

# 統計分布関数から物理量を求める手順

## 1. 全粒子数 $\Rightarrow \mu$ を決定

$$N = \sum_i f(E_i) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r}d\mathbf{p} = \int D(E) f(E) dE$$

## 2. 全エネルギーを計算

$$E = \sum_i E_i f(E_i) = \int E(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r}d\mathbf{p} = \int ED(E) f(E) dE$$

## 3a. 統計平均として物理量 $P$ を導出

$$P = \sum_i P_i f(E_i) = \int P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r}d\mathbf{p} = \int P(E) D(E) f(E) dE$$

## 3b. 分配関数 (状態和) の微分として物理量を導出

$$\text{平均エネルギー} \quad \frac{d}{d(1/k_B T)} \ln Z = - \sum \frac{E_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{Z} = -\langle E \rangle \quad (4.34)$$

$$\text{(平均) 粒子数 } \langle N \rangle \quad \frac{d}{dE_i} \ln Z = -\frac{1}{k_B T} \sum \exp(-E_i/k_B T) / Z = -\frac{1}{k_B T} \langle N \rangle$$

$$\text{(平均) 分極 } \langle \mu \rangle \quad \frac{d}{dB} \ln Z = \frac{1}{k_B T} \sum \mu_i \exp(+\mu_i B/k_B T) / Z = \frac{1}{k_B T} \langle \mu \rangle$$

## 3c. 自由エネルギーの微分として物理量を導出

$$\text{Helmholtzエネルギー } F = -Nk_B T \ln Z \quad (4.41)$$

$$\text{体積弾性率 } B_V: F = F_0 + (1/2)B_V (V/V_0)^2 \quad \longrightarrow \quad B_V = d^2 F / d(V/V_0)^2$$

# 有限温度での粒子数、エネルギー

Fermi-Dirac分布関数

$$f(e) = \frac{1}{\exp(\beta(e-\mu))+1}$$

状態密度関数

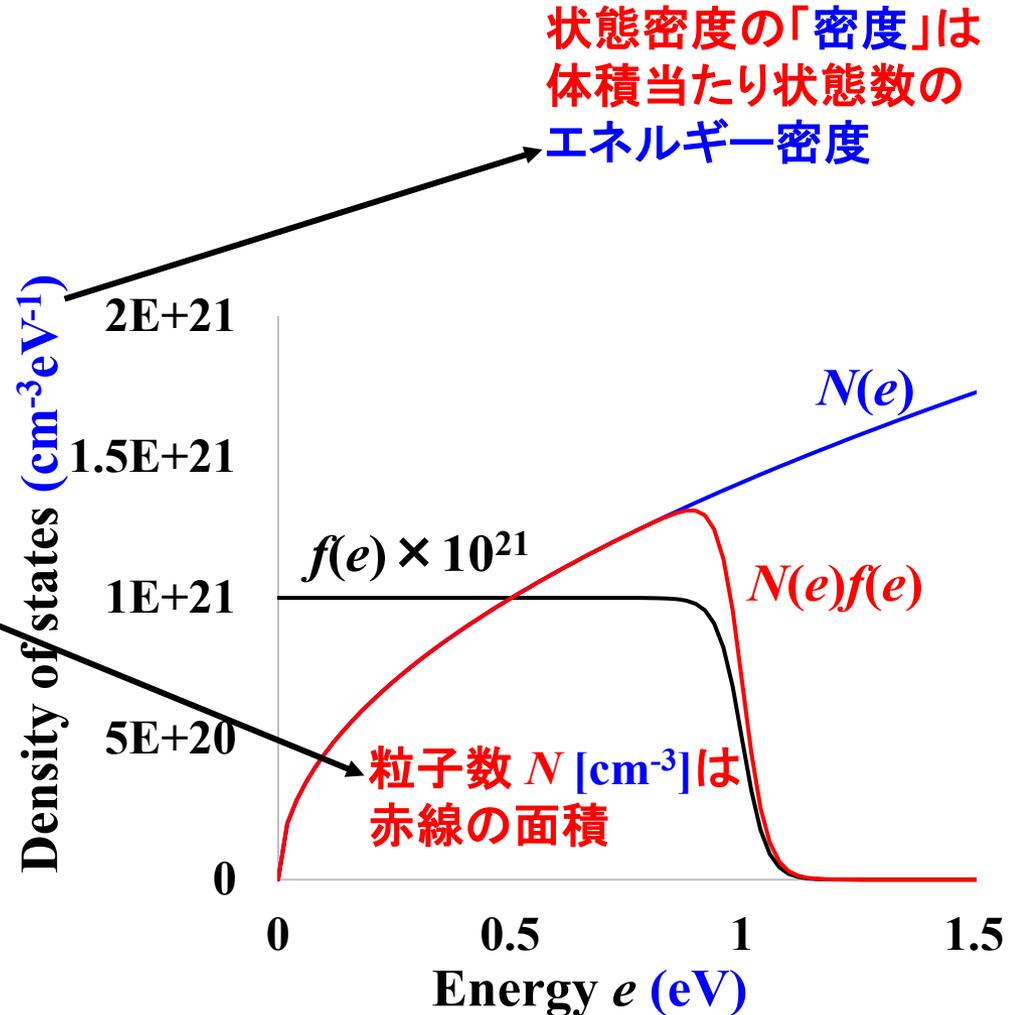
$$N(e) = (2S + 1)V \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{e}$$

伝導帯中の電子数

$$N = \int_0^{\infty} N(e)f(e) de$$

電子系の内部エネルギー

$$U = \int_0^{\infty} e(k)N(e)f(e) de$$



# 金属の電子密度の計算: 注意とプログラム

## 問題点: $N(e)f(e)$ の積分

- ・ 積分範囲が広い  $E = 0 \sim E_F + \alpha k_B T \sim$  数 eV (精度は  $\exp(-\alpha)$  程度)
  - ・ 精度が重要な領域は  $E_F$  近傍の  $\alpha k_B T \sim 0.1$  eV 程度
  - ・ 数値積分では、関数が急激に変化する領域 ( $E_F$  近傍) で被積分変数の分割幅  $\Delta E$  を細かく切る必要がある ( $\alpha k_B T$  を100分割、1 meV程度)  
=> 全積分領域  $E = 0 \sim E_F + \alpha k_B T$  で同じ  $\Delta E$  を使うのは効率が悪い
- => **積分区間を分割する** ( $0 \sim E_F - \alpha k_B T$  の区間は  $N(e)$  の解析積分を使っても良い)
- ・ **精度指定・精度保証のあるライブラリを使うのが望ましい**
- python の `integrate.quad()` 関数で、`epsrel`変数を指定する。**

プログラム: N-integration-metal.py

実行法: `python N-integration-metal.py 300 5.0`

温度300K、 $E_F = 5.0$  eVで、異なる領域について、300回同じ数値積分する時間を計測。

**精度 8桁 ( $\text{epsrel} = 1\text{e-}8$ )、 $\alpha = 6$ の場合:**

**積分範囲**                      **300回の計算時間**

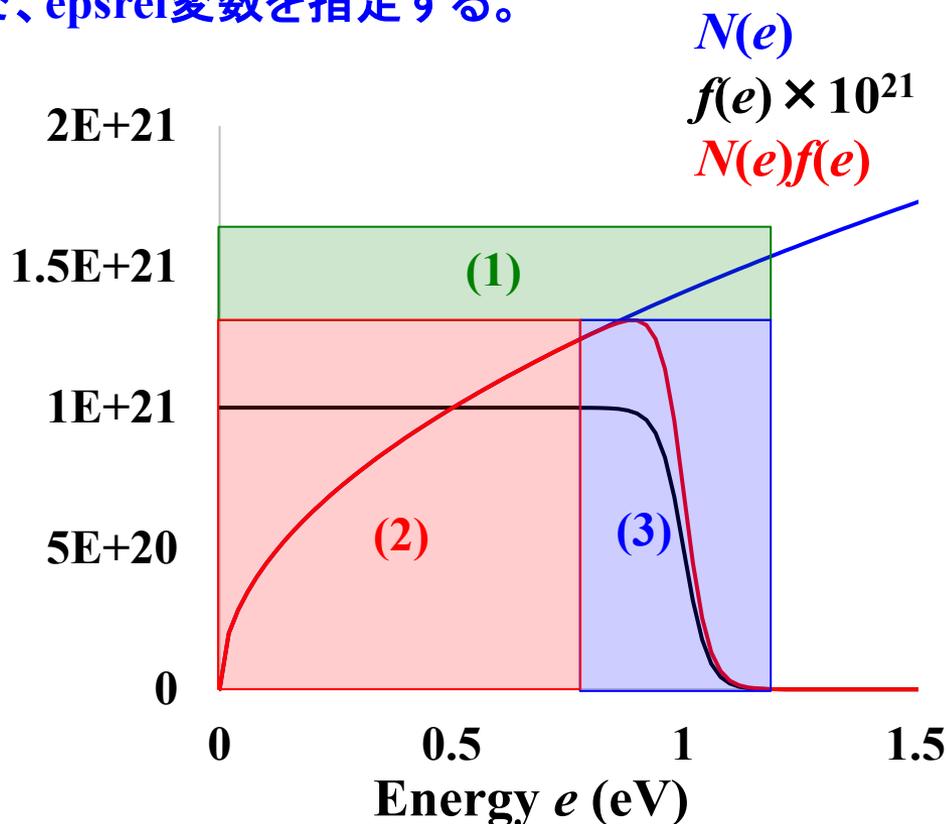
(1)  $0 \sim E_F + \alpha k_B T$                       **0.109 秒**

(2)  $0 \sim E_F - \alpha k_B T$                       **0.063 秒**

(3)  $E_F - \alpha k_B T \sim E_F + \alpha k_B T$                       **0.016 秒**

**分割して和を取るほうが30%ほど早い**

**(2) で解析積分を使えば、10倍速くなる**



# 金属の $E_F$ の温度依存性の計算: プログラム

方針: 有限温度  $T$  における  $N(e)f(e, E_F)$  を  $E = 0 \sim \infty$  (実際には  $E_F + \alpha k_B T$ ) で行い、電子密度  $N$  に等しくなる  $E_F(T)$  を求める。

$E_F(T)$  の初期値として 0K の  $E_F(0)$  を用いることで、Newton法でも安定して計算ができる。

近似式  $E_F(T) = E_F(0) - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 N'(E_F(0)) / N(E_F(0))$  と比較する。

プログラム: EF-T-metal.py

実行法: python EF-T-metal.py

$T$ (K)	$E_F$ (Newton法, eV)	$E_F$ (近似式, eV)
0	4.948988	4.948988
600	4.948554	4.948544
1200	4.947248	4.947211
1800	4.945069	4.944990
2400	4.942013	4.941880
3000	4.938075	4.937882
3600	4.933247	4.932994
4000	4.929529	4.929243

