

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

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

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

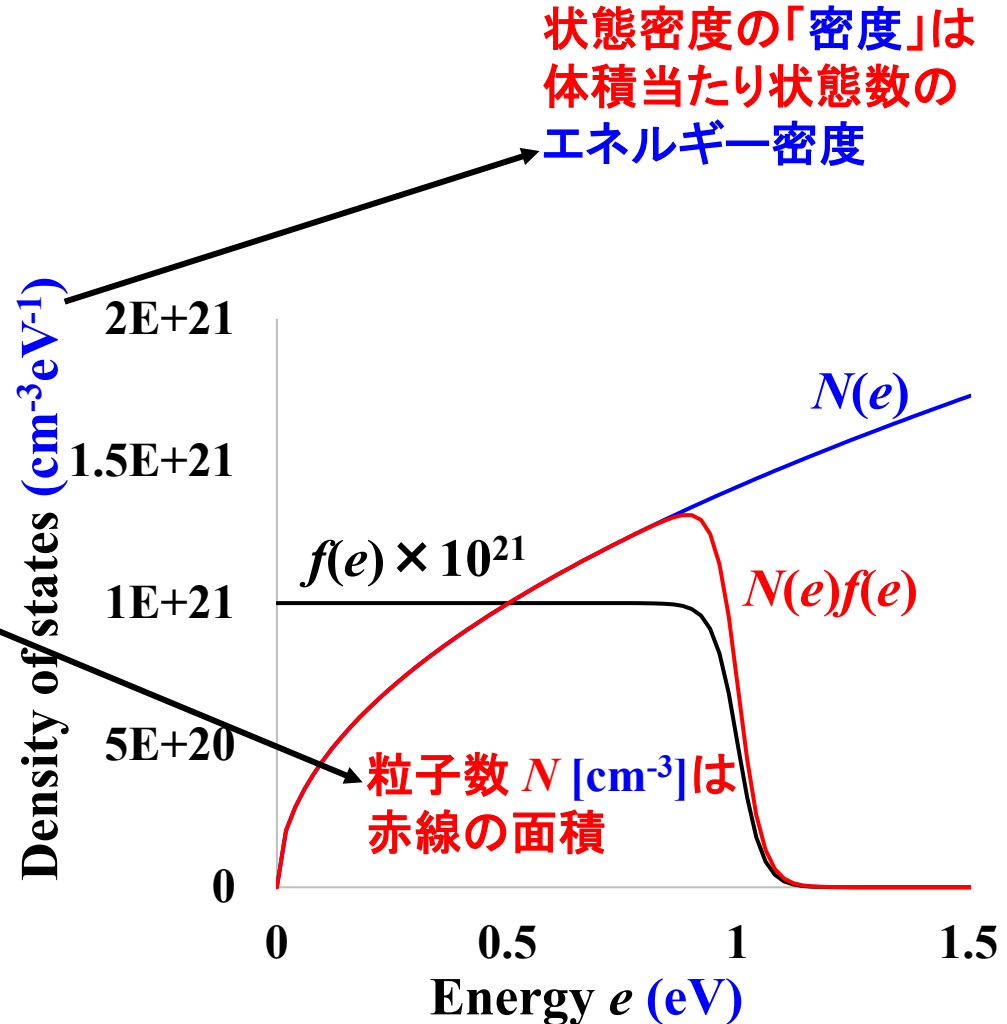
$$N(e) = (2S + 1)V \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{e}$$

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 ΔE 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 ΔE 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 (`epsrel = 1e-8`)、 $\alpha = 6$ の場合:

積分範囲 300回の計算時間

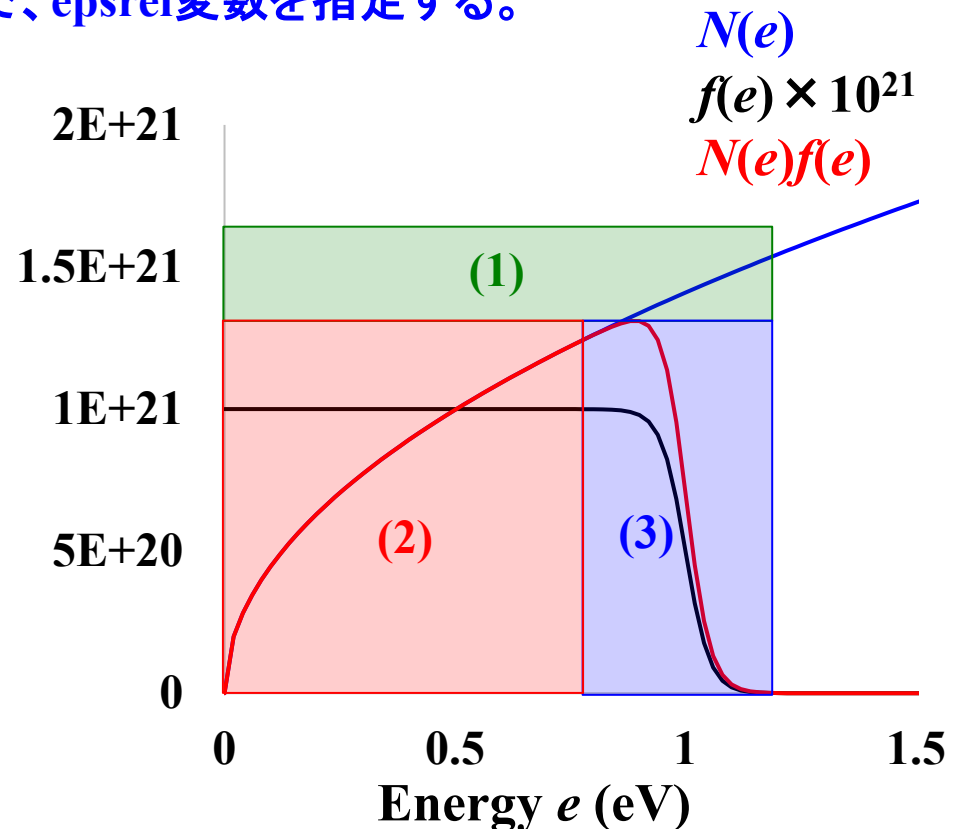
(1) $0 \sim E_F + \alpha k_B T$ 0.109 秒

(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

