

### 6.3.5 Näherungen für die Fermi-Integrale

Für die Berechnung thermodynamischer Größen sind die Fermi-Integrale von zentraler Bedeutung. Auch wenn sie numerisch sehr einfach berechenbar sind, erweisen sich analytische Näherungen mitunter als nützlich. Davon gibt es eine Vielzahl. Hier geben wir eine Variante an, die auf R. Zimmermann zurück geht und in Ref. [Kremp et al., 2005] reproduziert wurde. Mit dem modifizierten Entartungsparameter  $\tilde{\chi} = \chi/(2s + 1)$  findet man für das chemische Potential folgende Näherung

$$\beta\mu(n, T) = \begin{cases} \ln \tilde{\chi} + 0.3536\tilde{\chi} - 0.00495\tilde{\chi}^2 + 0.000125\tilde{\chi}^3, & \tilde{\chi} < 5.5 \\ 1.209\tilde{\chi}^{2/3} - 0.6803\tilde{\chi}^{-2/3} - 0.85\tilde{\chi}^{-2}, & \tilde{\chi} \geq 5.5 \end{cases}$$

### 6.3.6 Relativistische Fermionen. Fermienergie

Hier wollen wir die wichtigsten Trends kennenlernen, die sich aus relativistischen Geschwindigkeiten ergeben. Dabei werden wir annehmen, dass die Fermionen stark entartet sind, also  $\Theta \ll 1$ , so dass eine Grundzustandsbeschreibung ausreicht. Mit der relativistischen Energie-Dispersion

$$\epsilon^2 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4, \quad (6.33)$$

folgt für die Gesamtteilchenzahl im System, analog zum Vorgehen in Abschn. 6.3.3,

$$N = (2s + 1) \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi \int_0^{p_F} dp p^2 = g_s \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi \frac{p_F^3}{3},$$

und damit

$$\begin{aligned} E_F^2 &= p_F^2 c^2 + m_0^2 c^4 = \\ &= A n^{2/3} + m_0^2 c^4, \quad A \equiv \left[ \frac{3h^3 c^3}{4\pi g_s} \right]^{2/3}. \end{aligned} \quad (6.34)$$

Wir betrachten noch zwei Grenzfälle, die sich durch den Werte des Parameters

$$\delta \equiv \frac{A n^{2/3}}{m_0^2 c^4}$$

unterscheiden.

**I. Schwach relativistischer Fall,  $\delta \ll 1$ .** Es folgt aus Glg. (6.34)

$$\begin{aligned} E_F &= m_0 c^2 [1 + \delta]^{1/2} \approx m_0 c^2 \left[ 1 + \frac{1}{2}\delta - \frac{1}{8}\delta^2 + \dots \right] = \\ \Rightarrow E_F - m_0 c^2 &= \frac{A}{2 m_0 c^2} n^{2/3} - \frac{1}{8} \frac{A^2}{m_0^2 c^4} n^{4/3} + \dots, \end{aligned}$$

wobei der erste Term auf der rechten Seite genau der nichtrelativistische Grenzfall ist und der zweite die erste relativistische Korrektur.

**II. stark-relativistischer Fall,  $\delta \gg 1$ .** Hier folgt analog

$$\begin{aligned} E_F &= A^{1/2} n^{1/3} \left\{ 1 + \frac{1}{\delta} \approx \right\}^{1/2} A^{1/2} n^{1/3} \left\{ 1 + \frac{1}{2\delta} + \dots \right\} = \\ &= \hbar c \left( \frac{6\pi^2}{g_s} \right)^{1/3} \cdot n^{1/3} + \frac{m_0^2 c^3}{2\hbar} \left( \frac{g_s}{6\pi^2} \right)^{1/3} \cdot n^{-1/3} + \dots \end{aligned}$$

Der erste Term ist der ultrarelativistische Grenzfall und der zweite die erste Korrektur.

**Relativistische Zustandsdichte.** Neben der Fermi-Energie ist auch die Zustandsdichte eine wichtige Größe, da sie direkt experimentell zugänglich ist<sup>18</sup>. Das ist insbesondere bei wechselwirkenden Systemen wichtig, wo die Dispersion von der idealen abweicht und kein einfacher Zusammenhang zwischen Energie und Impuls existiert. Als Referenz ist dennoch die Zustandsdichte auch für das ideale relativistische Fermigas von Interesse. Aus der Dispersion (6.33) folgt

$$\begin{aligned} \epsilon d\epsilon &= c^2 p dp, \\ p &= \frac{1}{c} [\epsilon^2 - m_0^2 c^4]^{1/2}, \end{aligned}$$

und damit lässt sich die Impulsintegration in eine Energie-Integration überführen

$$\begin{aligned} N &= \mathcal{D}_0^R \int_{m_0 c^2}^{E_F} d\epsilon \epsilon [\epsilon^2 - m_0^2 c^4]^{1/2}, & \mathcal{D}_0^R &\equiv \frac{4\pi g_s V}{h^3 c^3}. \\ &= \int_{m_0 c^2}^{E_F} d\epsilon \mathcal{D}^R(\epsilon), & \mathcal{D}^R &\equiv \mathcal{D}_0^R \epsilon [\epsilon^2 - m_0^2 c^4]^{1/2}. \end{aligned}$$

Dies ist die relativistische Zustandsdichte. Die Zahl der für die Fermionen verfügbaren Zustände wächst also im Intervall  $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$  mit der dritten Potenz der Energie an – ein drastischer Unterschied zum nichtrelativistischen Fall, wo wir (in 3D) eine Skalierung mit  $\sqrt{\epsilon}$  gefunden hatten, vgl. Glg. (6.19).

### 6.3.7 Wechselwirkende Fermionen\*

Wir betrachten jetzt den Einfluss der Wechselwirkung zwischen den Teilchen auf die thermodynamischen Eigenschaften von Fermionen<sup>19</sup>. Als Beispiel betrachten wir das Elektronengas, wo die Wechselwirkung ihren Ursprung in der Ladung der Teilchen hat (Coulomb-Wechselwirkung). Die Beiträge der Coulomb-Wechselwirkung zur inneren Energie hatten wir bereits in Glg. (6.25) diskutiert: sie skalieren bei  $T = 0$  mit der Dichte wie  $1/r_s$ . Für kleine  $r_s$  ist eine Störungsentwicklung bezüglich  $r_s$  möglich. Das Resultat für die innere Energie pro Teilchen, in Einheiten von Ryd (13.6eV) lautet [Mahan, 2008]

$$\begin{aligned} \frac{U_0}{NRyd} &= \frac{U_{0\text{kin}}}{NRyd} + \frac{E_{0\text{XC}}}{NRyd}, \\ \frac{U_{0\text{kin}}}{NRyd} &= \frac{2.21}{r_s^2}, & \frac{E_{0\text{XC}}}{NRyd} &= -\frac{0.916}{r_s} + 0.0622 \ln r_s - 0.096 + \mathcal{O}(r_s). \end{aligned} \quad (6.35)$$

Der erste Term entspricht der kinetischen Energie<sup>20</sup>, während der zweite der führende Beitrag der Wechselwirkung ist – die Hartree-Fock-Energie. Die nächsten Terme werden bei größeren  $r_s$  relevant. Eine vollständige Parametrisierung der inneren Energie, die auch für  $r_s \gg 1$  gültig ist (Bereich der Elektronenflüssigkeit) gelang 1980 durch Quanten-Monte-Carlo-Simulation, die von D.M. Ceperley *et al.* entwickelt wurden [Ceperley and Alder, 1980]<sup>21</sup>

<sup>18</sup>z.B. in Photoemissions-Messungen

<sup>19</sup>zusätzliches Kapitel

<sup>20</sup>Aufgabe: berechnen Sie den Koeffizienten durch Vergleich mit der Grundzustandsenergie des idealen Fermigases.

<sup>21</sup>Diese Ergebnisse waren u.a. die Grundlage für den Erfolg der Dichtefunktionaltheorie, da sie zuverlässige Näherungen für die Austausch-Korrelationsenergie in lokaler Dichtenäherung (LDA) ermöglichten. Die Idee der LDA hatten wir bereits in Abschnitt 4.5.2 kennengelernt.

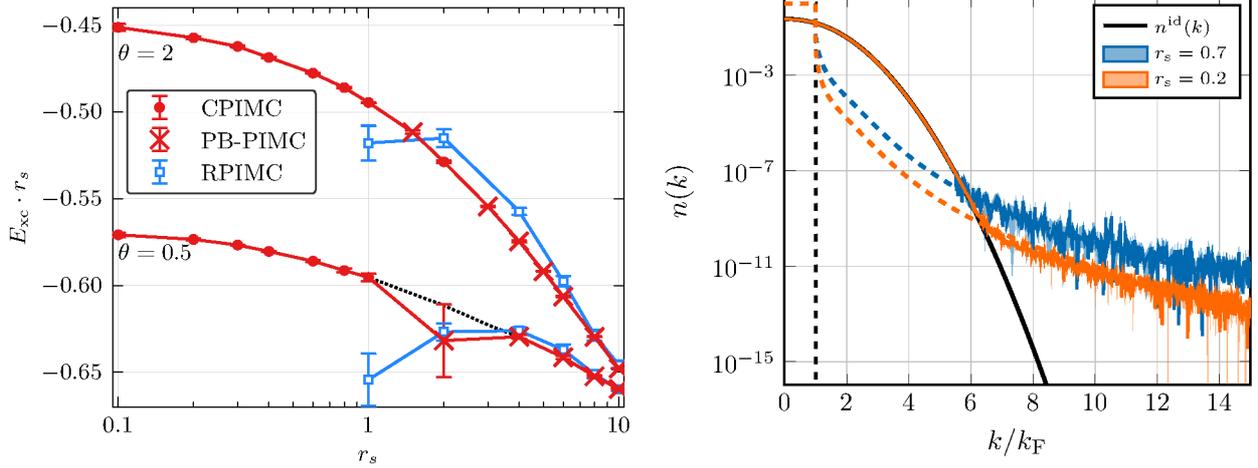


Abbildung 6.3: Homogenes Elektronengas bei endlichen Temperaturen. **Links:** Austausch-Korrelationsenergie pro Teilchen, multipliziert mit  $r_s$ , in Einheiten von Ryd für zwei Temperaturen. Im Limes  $r_s \rightarrow 0$  geht der Ausdruck gegen eine Konstante, wie im Grundzustand, s. Glg. (6.35). Aus Ref. [Groth et al., 2016]. **Rechts:** Impulsverteilung mit Wechselwirkung, für  $k_B T = 2E_F$  und zwei Dichten, bestimmt mit exakten CPIMC-Simulationen und verglichen mit dem idealen Fermigas bei  $T = 0$  (schwarz gestrichelt) und bei  $\Theta = 2$  (volle Linie). Die Simulationen zeigen einen algebraischen Abfall bei großen  $k$ :  $n(k) \sim k^{-8}$ , im Gegensatz zum exponentiellen Abfall der Fermifunktion. Aus Ref. [Hunger et al., 2021]. Weitere Details sind im Text erklärt.

Die Ausdehnung dieser Resultate auf endliche Temperaturen gelang mit Pfadintegral-Monte-Carlo (PIMC)-Simulationen in unserer Gruppe [Schoof et al., 2015, Groth et al., 2017], ein Überblick ist in Ref. [Dornheim et al., 2018] zu finden. Einige ausgewählte Resultate sind in Abb. 6.3 dargestellt. Das linke Bild zeigt die Austausch-Korrelationsenergie  $E_{XC}$  für zwei Temperaturen,  $\Theta = 0.5$  und  $\Theta = 2$ . Genau wie im Grundzustand, s. Glg. (6.35) ist sie negativ, und ihr Betrag wächst mit  $r_s$ , da die quantenmechanische Ausdehnung der Elektronen abnimmt. Der Betrag von  $E_{XC}$  nimmt mit steigender Temperatur ab, wegen der thermischen Vergrößerung der Wellenfunktionen, und ist damit deutlich geringer als im Grundzustand. Die Simulationsdaten wurden durch Kombination von zwei unabhängigen PIMC-Methoden erzielt: CPIMC (PIMC im Besetzungszahlbild) [Schoof et al., 2011] ist akkurat für kleine  $r_s$ , während PB-PIMC (permutation blocking PIMC) für große  $r_s$  funktioniert. Die blauen Symbole in Fig. 6.3 stammen von RPIMC (restricted PIMC)-Simulationen [Schoof et al., 2015] und sind deutlich ungenauer.

Das rechte Bild zeigt CPIMC-Simulationen für die Impulsverteilung,  $n(k; \Theta, r_s)$ , wechselwirkender Elektronen, verglichen mit dem Grundzustand (gestrichelte Linien). Im Gegensatz zum klassischen Gas mit Wechselwirkung, vgl. Abschnitt 5.2, wo die Impulsverteilung unabhängig von der Wechselwirkung ist (die ortsabhängigen Beiträge des Hamiltonians konnten einfach ausintegriert werden), liegt hier eine klare Abhängigkeit von der Coulomb-Wechselwirkung vor<sup>22</sup>: Bereits bei  $T = 0$  führt die Wechselwirkung zu einer deutlichen Abweichung vom idealen Gas (Stufenfunktion): die Besetzungen unter der Fermikante,  $k < k_F$  sind reduziert und darüber deutlich erhöht, und dieser Trend verstärkt sich mit der Kopplungsstärke  $r_s$ . Für endliche Temperaturen ist das Verhalten ähnlich, wie an den verrauschten Simulationskurven zu erkennen ist. Während die ideale Fermiverteilung für  $\Theta = 2$  rapide exponentiell abfällt (schwarze Linie), erstrecken sich die Kurven mit Wechselwirkung bis zu großen Impulsen. Hier ist der Abfall nicht

<sup>22</sup>Das liegt daran, dass orts- und impulsabhängige Beiträge zum Hamiltonian nicht kommutieren.

exponentiell sondern gemäß  $n(k) \sim k^{-8}$ , in Übereinstimmung mit analytischen Vorhersagen<sup>23</sup>. Die Existenz hochenergetischer Elektronen im wechselwirkenden Fermigas ist von großer praktischer Bedeutung, da diese durch Stöße zu Anregungsprozessen in Materie (Anregung oder Ionisation von Atomen und Molekülen) beitragen können.

## 6.4 Bosestatistik. Bose-Einstein-Kondensation. Suprafluidität

Wir kehren jetzt zurück zu den allgemeinen Formeln für Quantengase in Besetzungszahl-Darstellung, s. Abschnitt 6.2.3. Im Folgenden betrachten wir den Fall symmetrischer Wellenfunktionen und deren Konsequenzen für die möglichen Werte der Besetzungszahlen und für die daraus resultierenden thermodynamischen Eigenschaften.

### 6.4.1 Großkanonisches Potential für Bosonen. Boseverteilung

Wir betrachten in diesem Kapitel den Fall symmetrischer Zustände. Wenn wir – so wie vorher bei Fermionen in Abschnitt 6.3 – in Gleichung (6.4) wieder den Spezialfall  $j_l = j_k$  betrachten, ist der Zustand  $|\Psi'_j\rangle$  nicht nur physikalisch identisch zu  $|\Psi_j\rangle$ , sondern auch mathematisch - es tritt kein Vorzeichenwechsel auf. Das bedeutet, dass für Bosonen jedes Orbital mehrfach besetzt sein kann. Die bosonischen Besetzungszahlen unterliegen also keinerlei Einschränkungen (es gibt kein Pauliprinzip):

$$n_p = \{0, 1, \dots, N\}, \quad \forall p, \quad \text{System aus } N \text{ Bosonen}$$

Daraus ergibt sich sofort für die großkanonische Zustandssumme (6.9)

$$\begin{aligned} Z^G(T, V, \mu) &= \prod_p \zeta_p(T, V, \mu), \\ \zeta_p(T, V, \mu) &= \sum_{n_p=0}^{\infty} e^{\beta(\mu - \epsilon_p)n_p} = \begin{cases} \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_p)}}, & \epsilon_0 > \mu, \\ \infty, & \epsilon_0 \leq \mu, \end{cases} \end{aligned} \quad (6.36)$$

wobei für die Energie-Eigenwerte angenommen wurde  $0 \leq \epsilon_0 \leq \epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \dots$ . Mit dem Ergebnis (6.36) folgt für das Großkanonische Potential, aus Glg. (6.10)

$$\Omega(T, V, \mu) = k_B T \sum_p \ln [1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_p)}]. \quad (6.37)$$

Mit dem allgemeinen Ausdruck (6.12), sowie Formeln (6.36) und (6.37) finden wir sofort die mittleren Besetzungszahlen für ein Bosesystem:

$$\begin{aligned} n_p(T, \mu) &= k_B T \left. \frac{\partial \ln \zeta_p}{\partial \mu} \right|_T = -k_B T \beta (-1) \frac{e^{\beta(\mu - \epsilon_p)}}{1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_p)}} = \\ &= \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} - 1}, \quad \text{Bose-Einstein-Verteilung.} \end{aligned}$$

<sup>23</sup>s. Referenzen in [Hunger et al., 2021]. Die Potenz ist abhängig von der Paarwechselwirkung. So ergibt sich z.B. für fermionische Atome mit Kontakt wechselwirkung ein Abfall mit  $k^{-4}$ .

Das ist die Bose-Einstein-Verteilung, die beide bereits 1924 gefunden hatten<sup>24</sup>. Sie beschreibt die mittlere Besetzung des Orbitals  $|\phi_p\rangle$  und unterscheidet sich vom Resultat für Fermionen lediglich durch das Vorzeichen im Nenner<sup>25</sup>.

### 6.4.2 Vergleich von Fermi-, Bose- und Boltzmannstatistik (klassischer Limes). Entropie und Teilchenzahl-Fluktuationen

**Klassische Grenze und Quantenkorrekturen.** Wir stellen nun die Frage, wie sich der bekannte Grenzfall des klassischen Gases (die Maxwell-Boltzmann-Statistik),

$$n_p(T, \mu) \equiv e^{\beta(\mu - \epsilon_p)},$$

aus der Bose- oder Fermiverteilung gewinnen lässt und was die Bedingungen dafür sind. Dazu ziehen wir den klassischen Faktor aus der Bose- bzw. Fermiverteilung heraus [das obere (untere) Vorzeichen entspricht Bosonen (Fermionen)] und entwickeln anschließend den Nenner für den Fall  $|\mu - \epsilon_0|/\beta \gg 1$  und  $\epsilon_0 > \mu$ ,

$$\begin{aligned} n_p(T, \mu) &\equiv e^{\beta(\mu - \epsilon_p)} \frac{1}{1 \mp e^{\beta(\mu - \epsilon_p)}} = \\ &= e^{\beta(\mu - \epsilon_p)} \left\{ 1 \pm e^{\beta(\mu - \epsilon_p)} + \frac{1}{2} e^{2\beta(\mu - \epsilon_p)} \pm \dots \right\}, \end{aligned}$$

wobei der erste Term in der Klammer den klassischen Grenzfall darstellt und die anderen die Quantenkorrekturen.

**Allgemeine Formel für die Besetzungszahlen.** Die Fälle Boltzmann-, Fermi- und Bosestatistik lassen sich in einer Formel zusammenfassen:

$$n_p^a(T, \mu) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} + a}, \quad a = \begin{cases} 1, & \text{Fermi-Dirac,} \\ 0, & \text{Maxwell-Boltzmann,} \\ -1, & \text{Bose-Einstein,} \end{cases} \quad (6.38)$$

was für eine Reihe von analytischen Rechnungen vorteilhaft ist. Das zeigen wir im Folgenden für die Teilchenzahl-Fluktuationen und für die Entropie.

<sup>24</sup>Das erste Mal tauchte diese Verteilung bereits 1900 in Plancks Formel für die spektrale Energieverteilung des schwarzen Körpers auf, s. Abschn. 6.5.

<sup>25</sup>Allerdings unterscheiden sich die großkanonischen Potentiale und chemischen Potentiale beider Systeme gravierend.