

**Relativistische Effekte. Chandrasekhar-Grenze.** Da mit wachsender Dichte die Fermi-Energie immer weiter anwächst, erreicht sie schließlich Werte die vergleichbar mit der Ruhe-Energie der Elektronen,  $m_e c^2 \sim 0.5 \text{ MeV}$ , ist. Tatsächlich werden solche Dichten in kompakten Sternen erreicht. Das bedeutet, dass die Energiedispersion,  $E(p)$  nicht mehr  $p^2/2m$  ist, sondern durch den relativistischen Ausdruck ersetzt werden muss (s. Aufgaben). Im ultrarelativistischen Grenzfall ergibt sich  $E(p) \approx cp$ , und die Rechnung für die Fermienergie muss modifiziert werden,  $\int dp p^2 \rightarrow \int d\epsilon \epsilon^2$ . Man überzeugt sich leicht, dass dann  $E_F \sim n^{1/3}$  an die Stelle der nichtrelativistischen Skalierung tritt, s. dazu Abschn. 6.2.6. Dies ist aber dieselbe Dichteabhängigkeit wie die der attraktiven Gravitation, so dass die Stabilisierung gegen den Kollaps nur noch begrenzt möglich ist. Tatsächlich konnte S. Chandrasekhar<sup>14</sup> bereits 1929 berechnen, dass es eine kritische Masse gibt, oberhalb derer die Gravitation überwiegt und ein Stern nach Erlöschen der Fusionsprozesse (Weißer Zwerg) kollabiert – zu einem Neutronenstern oder Schwarzen Loch. Diese kritische Masse ist gegeben durch

$$M_{\text{cr}} = 1.45727 \left( \frac{2Z}{A} \right)^2 M_{\text{SONNE}},$$

wobei  $Z$  die Zahl der Protonen und  $A$  die Zahl der Nukleonen pro Elektron ist. Das Verhältnis  $Z/A$  variiert stark, in Abhängigkeit vom Charakter der Materie im Sterninneren und somit auch der Zahlenwert für  $M_{\text{cr}}$ .

- **Quantenkopplungs-Parameter im Elektronengas.** Der oben eingeführte dimensionslose Parameter (6.24) ist ein Maß dafür, wie nah die Eigenschaften eines Fermigas an denen des idealen Fermigas liegen. Der Parameter  $r_s$  übernimmt somit die Rolle des Quanten-Kopplungsparameters  $\Gamma_q$  in einem Fermigas bei  $T = 0$ , anstelle des klassischen Nichtidealitätsparameters  $\Gamma$ . Man zeigt leicht, dass tatsächlich<sup>15</sup>

$$\Gamma_q = \frac{|\langle U_{\text{int}} \rangle|}{\langle E_{\text{kin}} \rangle} \sim r_s,$$

wobei für die kinetische Energie die innere Energie (6.22) und für die Wechselwirkungsenergie die mittlere Coulombenergie, zweier Elektronen,  $U_{\text{int}} \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_e}$ , mit dem mittleren Teilchenabstand  $r_e$  einzusetzen ist.

Im Limes  $r_s \rightarrow 0$  ergibt sich das ideale Fermigas. Für die Leitungselektronen der meisten Metalle ist dagegen  $r_s \sim 2 \dots 5$ , d.h. diese Elektronen sind nichtideal und signifikant durch ihre Coulomb-Wechselwirkung beeinflusst. Diese Effekte untersuchen wir etwas genauer im Abschnitt 6.2.7.

## 6.2.4 Das Fermigas bei endlichen Temperaturen. Sommerfeld-Entwicklung

Wir wollen jetzt die Resultate für das ideale Fermigas auf den Fall endlicher Temperaturen ausdehnen. Dafür messen wir die Temperatur durch den dimensionslosen Entartungsparameter

$$\Theta \equiv \frac{k_B T}{E_F}.$$

Für  $\Theta \lesssim 0.1$  sind analytische Resultate möglich, die zuerst von Arnold Sommerfeld gefunden wurden, während für höhere Temperaturen i.d.R. Computersimulationen Verwendung finden.

<sup>14</sup>Dafür und für weitere Arbeiten erhielt er 1983 den Physik-Nobelpreis.

<sup>15</sup>Aufgabe: Man finde den Proportionalitätsfaktor.

Wir kehren zurück zum Resultat für Erwartungswerte bei endlichen Temperaturen, Glg. (6.18), in das Integrale über die Fermiverteilung multipliziert mit der Potenz  $\epsilon^k$  eingehen, was auf die *Fermi-Integrale* führt<sup>16</sup>

$$F_{\nu-1}(\beta, \mu) \equiv \int_0^{\infty} d\epsilon \epsilon^{\nu-1} \cdot n(\epsilon; \mu, \beta). \quad (6.26)$$

In der Regel tauchen halbzahlige Potenzen auf (in 3D), insbesondere für die Teilchenzahl ( $f \equiv \epsilon^0$ :  $\nu - 1 = \frac{1}{2}$ ), sowie für die Energie ( $f \equiv \epsilon^1$ :  $\nu - 1 = \frac{3}{2}$ ).

Wir integrieren (6.26) partiell und finden (der Term ohne Integral verschwindet)

$$F_{\nu-1}(\beta, \mu) = \frac{1}{\nu} \int_0^{\infty} d\epsilon \epsilon^{\nu} \left( -\frac{\partial n}{\partial \epsilon} \right). \quad (6.27)$$

Mit der Substitution  $x \equiv \beta(\epsilon - \mu)$  folgt

$$\begin{aligned} -\frac{\partial n}{\partial \epsilon} d\epsilon &= -\frac{\partial n}{\partial x} dx \equiv g(x) dx, \\ g(x) &= \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} = g(-x), \end{aligned}$$

folgt für das Integral (6.27)

$$\begin{aligned} F_{\nu-1} &= \frac{1}{\nu} \int_{-\beta\mu}^{\infty} dx g(x) [\mu + k_B T x]^{\nu} = \\ &= \frac{\mu^{\nu}}{\nu} \int_{-\beta\mu}^{\infty} dx g(x) \left[ 1 + \nu \frac{k_B T}{\mu} x + \frac{\nu(\nu-1)}{2} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^2 x^2 + \mathcal{O} \left[ \frac{k_B T}{\mu} \right]^3 \right], \end{aligned} \quad (6.28)$$

wobei wir in der zweiten Zeile die binomische Formel für  $\nu \in \mathbb{N}$  (bzw. Taylor-Entwicklung von  $[1+y]^{\nu}$  für alle  $\nu$ ) verwendet haben.

Wir werten dieses Integral jetzt im Grenzfall niedriger Temperaturen – die Referenz-Energie ist die Fermienergie – aus, also für  $\Theta \lesssim 0.1$ . Dann können wir folgende Vereinfachungen vornehmen:

1.  $\frac{k_B T}{\mu} \approx \frac{k_B T}{\mu_0} = \Theta$ , damit können wir den Ausdruck in den eckigen Klammern in (6.28) vereinfachen.
2.  $-\beta\mu \rightarrow -\frac{1}{\Theta} \rightarrow -\infty$ . Das verwenden wir für die untere Integrationsgrenze in Glg. (6.28).
3. Bei der Auswertung der Integralbeiträge in Glg. (6.28) fällt der Term  $\sim xg(x)$  weg, da der Integrand ungerade ist, und es verbleiben die Integrale mit geraden Potenzen,

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dx g(x) &= 1, \\ \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 g(x) &= \frac{\pi^2}{3}. \end{aligned}$$

<sup>16</sup>Wir verwenden einen verschobenen Index, da dies die Ableitung der Sommerfeld-Entwicklung erleichtert. Man beachte, dass unterschiedliche Definitionen der Integrale im Umlauf sind. Eine alternative Definition enthält noch eine Gamma-Funktion im Nenner:  $\tilde{F}_{\nu} \equiv F_{\nu}/\Gamma(\nu+1)$ .

Mit diesen Ergebnissen finden wir die *Sommerfeld-Entwicklung* für die Fermi-Integrale und für Erwartungswerte

$$\begin{aligned} F_{\nu-1}(\beta, \mu) &= \frac{\mu^\nu}{\nu} \left\{ 1 + \frac{\nu(\nu-1)}{6} \pi^2 \Theta^2 \right\} + \mathcal{O}(\Theta^4), \\ F_\nu(\beta, \mu) &= \frac{\mu^{\nu+1}}{\nu+1} \left\{ 1 + \frac{\nu(\nu+1)}{6} \pi^2 \Theta^2 \right\} + \mathcal{O}(\Theta^4), \\ \langle \epsilon^\nu \rangle_G(\beta, \mu) &= \mathcal{D}_0 F_{\nu+\frac{1}{2}}(\beta, \mu). \end{aligned}$$

Für die wichtigen Fälle der mittleren Teilchenzahl und der inneren Energie folgt daraus (mit Termen bis zur 2. Ordnung)

$$N(\beta, \mu) = \langle \epsilon^0 \rangle_G = \mathcal{D}_0 F_{\frac{1}{2}} = \mathcal{D}_0 \frac{2}{3} \mu^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \Theta^2 \right], \quad (6.29)$$

$$U(\beta, \mu) = \langle \epsilon^1 \rangle_G = \mathcal{D}_0 F_{\frac{3}{2}} = \mathcal{D}_0 \frac{2}{5} \mu^{5/2} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \Theta^2 \right], \quad (6.30)$$

wobei allerdings der Vorfaktor  $\mu$  noch eine Funktion der Temperatur ist. Diesen müssen wir noch durch  $\mu_0 = E_F$  und eine Korrektur der Ordnung  $\Theta^2$  ausdrücken:

- Aus Gleichung (6.29) finden wir das *chemische Potential* bei endlichen Temperaturen. Dazu eliminieren wir zunächst in (6.29) die Teilchenzahl unter der Annahme, dass  $N(T) \approx N(0) = \frac{2}{3} \mathcal{D}_0 E_F^{3/2}$  und lösen nach  $\mu(T)$  auf:

$$\mu(n, \Theta) = E_F(n) \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \Theta^2 \right]^{-2/3} \approx E_F(n) \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \Theta^2 \right]. \quad (6.31)$$

- Analog finden wir aus Glg. (6.30) die *innere Energie*, wobei wir im zweiten Schritt das chemische Potential durch (6.31) ausdrücken:

$$\begin{aligned} \frac{U(T, E_F)}{N} &= \frac{3}{5} \mu(T) \frac{1 + \frac{5\pi^2}{8} \Theta^2}{1 + \frac{\pi^2}{8} \Theta^2} \approx \\ &\approx \frac{3}{5} E_F(n) \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \Theta^2 \right] \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \Theta^2 \right] \left[ 1 - \frac{\pi^2}{8} \Theta^2 \right] \approx \\ &\approx \frac{3}{5} E_F(n) \left[ 1 + \frac{5}{12} \pi^2 \Theta^2 \right]. \end{aligned} \quad (6.32)$$

Damit haben wir die innere Energie des idealen Fermigas pro Teilchen bei endlichen Temperaturen ( $\Theta \lesssim 0.1$ ) gefunden. Sie wächst mit der Dichte,  $\sim n^{2/3}$ , wie im Grundzustand, und darüber hinaus  $\sim T^2$ , mit der Temperatur. Diese Dichte-Abhängigkeit ist ein wesentlicher Unterschied zum klassischen Gas, wo die Energie pro Teilchen nicht von der Dichte abhängt. Beim Fermigas ist dies eine Konsequenz des Pauliprinzipts, da jedes zusätzlich hinzugefügte Teilchen einen energetisch höheren Zustand einnehmen muss als die bereits vorhandenen.

- Aus Glg. (6.32) finden wir die *spezifische Wärme* bei konstantem Volumen:

$$\frac{1}{N} C_{VN} = \frac{1}{N} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V, N} = \frac{3}{5} \frac{5}{12} \pi^2 k_B \Theta = \frac{\pi^2}{4} k_B \Theta,$$

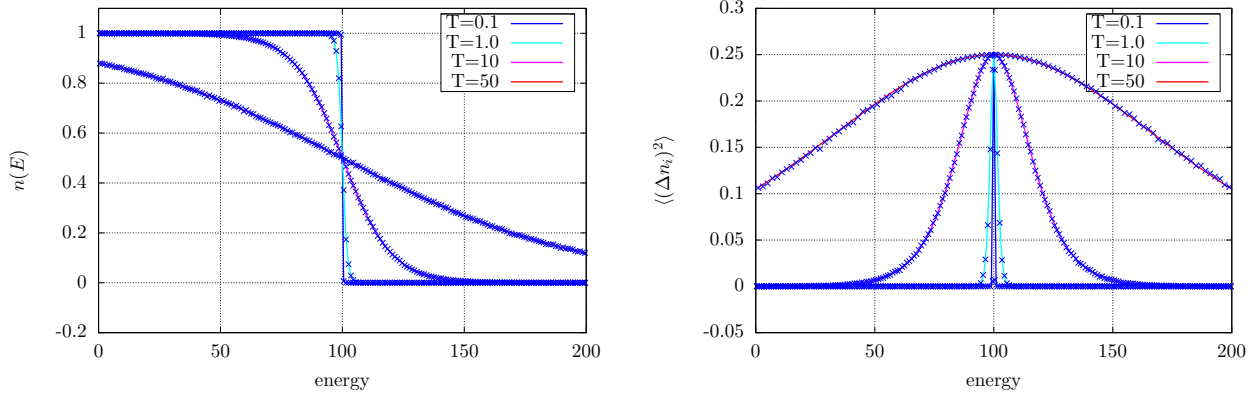


Abbildung 6.2: Mittlere Besetzungszahlen (links) und quadratische Fluktuationen der Besetzungszahlen (rechts) für vier Temperaturen. Die Linien sind analytische Ergebnisse, die Symbole Monte Carlo-Simulationen in der Besetzungszahl-Darstellung. Nichtwechselwirkende Fermionen in einem Oszillatorpotential. Temperatur und Energie in Einheiten von  $\hbar\omega$ . Graphik: F. Frohner.

die bei niedrigen Temperaturen sehr klein ist. Im Festkörper ist ihr Beitrag damit i.d.R. viel kleiner als der des Kristallgitters<sup>17</sup>. Im Limes  $T \rightarrow 0$  verschwindet die Wärmekapazität, in Übereinstimmung mit dem 3. Hauptsatz.

Der kleine Werte der elektronischen Wärmekapazität ist leicht zu verstehen.  $C$  ist ja verknüpft mit Fluktuationen der Energie<sup>18</sup>. Diese treten nur auf, wenn Elektronen zwischen verschiedenen Energien der Fermiverteilung Übergänge ausführen. Zustände, die voll besetzt sind ( $n_p = 1$ ), können nicht zu den Fluktuationen beitragen<sup>19</sup> Fluktuationen sind daher auf ein Energieintervall der Breite  $k_B T$  um die Fermienergie herum beschränkt.

- *Fluktuationen der Besetzungszahl* lassen sich analog zu  $\langle n_p \rangle$  berechnen (Aufgabe). Das Resultat ist im rechten Teil von Abb. 6.2 für vier Temperaturen geplottet. Im linken Teil sind die zugehörigen Besetzungszahlen gezeigt.

### 6.2.5 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

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

<sup>17</sup>Allerdings müssen für Anwendungen auf reale Festkörper Wechselwirkungs-Beiträge bei der Beschreibung der Elektronen berücksichtigt werden, s. Abschnitt 6.2.7.

<sup>18</sup>Aufgabe: man berechne diese.

<sup>19</sup>Diese Zustände sind als Endzustand für Übergänge blockiert, man spricht daher auch von “Pauli blocking”.

### 6.2.6 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. 6.2.3,

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

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

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

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>20</sup>. Das ist insbesondere bei wechselwirkenden Systemen wichtig, wo die Dispersion von der idealen abweicht und kein einfacher

<sup>20</sup>z.B. in Photoemissions-Messungen

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

$$\begin{aligned} N &= \mathcal{D}_0^R \int_{m_0 c^2}^{E_F} d\epsilon \epsilon [\epsilon^2 - m_0^2 c^4]^{1/2}, & \mathcal{D}_0^R &\equiv \frac{4\pi g_s V}{h^3 c^3}. \\ &= \int_{m_0 c^2}^{E_F} d\epsilon \mathcal{D}^R(\epsilon), & \mathcal{D}^R &\equiv \mathcal{D}_0^R \epsilon [\epsilon^2 - m_0^2 c^4]^{1/2}. \end{aligned} \quad (6.35)$$

Dies ist die relativistische Zustandsdichte. Die Zahl der für die Fermionen verfügbaren Zustände wächst also im Intervall  $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$  mit der zweiten 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).

Diese Resultate sind für eine ganze Reihe von Anwendungen relevant. Zum einen treten relativistische Effekte in einem Fermigas bei sehr hohen Dichten auf, für die  $mc^2 \leq E_F$  erfüllt ist. Für die Elektronen ist dies für  $n \gtrsim 10^{30} \text{cm}^{-3}$  erfüllt<sup>21</sup>. Beispiele dafür sind kompakte Sterne wie weiße Zwerge, aber auch Neutronensterne. Ein Überblick ist in Abb. 6.4 gegeben. Das zweite Beispiel für das Auftreten relativistischer Effekte sind zweidimensionale Festkörper, wie Kohlenstoff-Monolagen (Graphen). Auch hier liegt näherungsweise eine lineare Dispersion,  $\epsilon(k) \sim k$ , vor (in der Nähe des sog. Dirac-Punktes). Dies gilt sowohl für Leitungsband- als auch Valenzband-Elektronen, deren Bandextrema einander berühren (keine Bandlücke). Graphen hat eine Vielzahl interessanter, z.T. exotischer mechanischer, elektrischer und optischer Eigenschaften, die für die Nanoelektronik und Spintronik relevant sind<sup>22</sup>.

### 6.2.7 Wechselwirkende Fermionen\*

Wir betrachten jetzt den Einfluss der Wechselwirkung zwischen den Teilchen auf die thermodynamischen Eigenschaften von Fermionen<sup>23</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]

$$\begin{aligned} \frac{U_0}{NRyd} &= \frac{U_{0\text{kin}}}{NRyd} + \frac{E_{0\text{XC}}}{NRyd}, \\ \frac{U_{0\text{kin}}}{NRyd} &= \frac{2.21}{r_s^2}, & \frac{E_{0\text{XC}}}{NRyd} &= -\frac{0.916}{r_s} + 0.0622 \ln r_s - 0.096 + \mathcal{O}(r_s). \end{aligned} \quad (6.36)$$

Der erste Term entspricht der kinetischen Energie<sup>24</sup>, während der zweite der führende Beitrag der Wechselwirkung ist – die Hartree-Fock-Energie. Die nächsten Terme werden bei größeren

<sup>21</sup>Aufgabe: man berechne den genauen Wert für die Dichte für Elektronen und Protonen.

<sup>22</sup>Für die Entdeckung von Graphen erhielten A. Geim und K. Novoselov 2010 den Physik-Nobelpreis.

<sup>23</sup>zusätzliches Kapitel

<sup>24</sup>Aufgabe: berechnen Sie den Koeffizienten durch Vergleich mit der Grundzustandsenergie des idealen Fermigases.

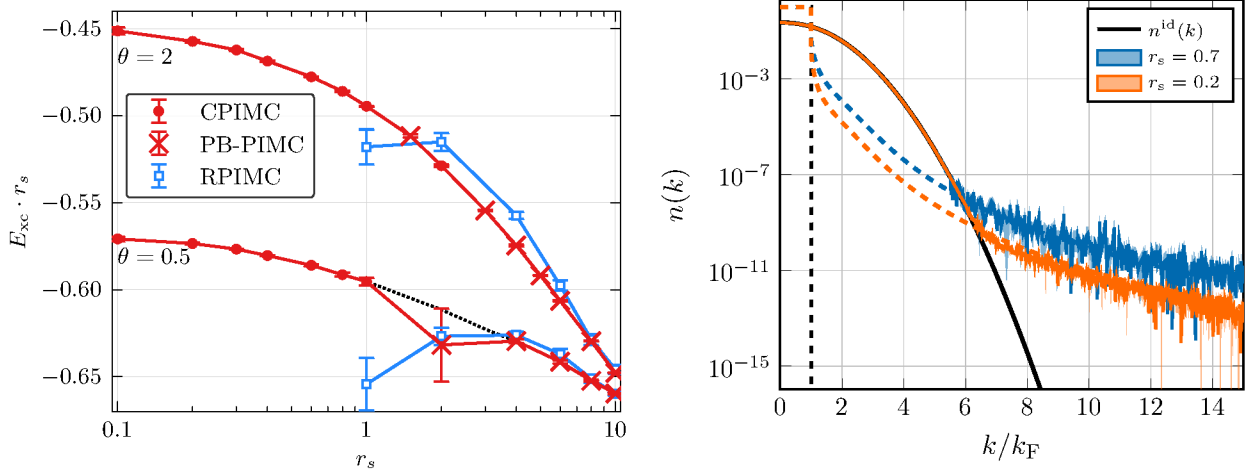


Abbildung 6.3: Homogenes Elektronengas bei endlichen Temperaturen. **Links:** Austausch-Korrelationsenergie pro Teilchen, multipliziert mit  $r_s$ , in Einheiten von Ryd für zwei Temperaturen. Im Limes  $r_s \rightarrow 0$  geht der Ausdruck gegen eine Konstante, wie im Grundzustand, s. Glg. (6.36). 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 Impulsen  $k$ :  $n(k) \sim k^{-8}$ , im Gegensatz zum exponentiellen Abfall der Fermifunktion. Aus Ref. [Hunger et al., 2021]. Weitere Details sind im Text erklärt.

$r_s$  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>25</sup>

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. (6.36) 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>26</sup>:

<sup>25</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.

<sup>26</sup>Das liegt daran, dass orts- und impulsabhängige Beiträge zum Hamiltonian nicht kommutieren.

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 exponentiell sondern gemäß  $n(k) \sim k^{-8}$ , in Übereinstimmung mit analytischen Vorhersagen<sup>27</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.

Abb. 6.4 gibt einen Überblick über die verschiedenen Phasen, die geladene Teilchen einnehmen können.

- Die Linie  $\chi = 1$  trennt klassisches (oberhalb) von quantenmechanischem Verhalten.

**Aufgabe:** Man zeichne die Werte für Dichte (bei  $T = 0$ ) sowie Temperatur ein, bei denen a) Elektronen und b) Protonen relativistische Effekte zeigen.

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

Wir kehren jetzt zurück zu den allgemeinen Formeln für Quantengase in Besetzungszahl-Darstellung, s. Abschnitt 6.1.3. Im Folgenden betrachten wir den Fall symmetrischer Wellenfunktionen und deren Konsequenzen für die möglichen Werte der Besetzungszahlen und für die daraus resultierenden thermodynamischen Eigenschaften.

### 6.3.1 Großkanonisches Potential für Bosonen. Boseverteilung

Wir betrachten in diesem Kapitel den Fall symmetrischer Zustände. Wenn wir – so wie vorher bei Fermionen in Abschnitt 6.2 – 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)

$$Z^G(T, V, \mu) = \prod_p \zeta_p(T, V, \mu),$$

$$\zeta_p(T, V, \mu) = \sum_{n_p=0}^{\infty} e^{\beta(\mu - \epsilon_p)n_p} = \begin{cases} \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_p)}}, & \epsilon_0 > \mu, \\ \infty, & \epsilon_0 \leq \mu, \end{cases} \quad (6.37)$$

wobei für die Energie-Eigenwerte angenommen wurde  $0 \leq \epsilon_0 \leq \epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \dots$ . Mit dem Ergebnis (6.37) folgt für das Großkanonische Potential, aus Glg. (6.10)

$$\Omega(T, V, \mu) = k_B T \sum_p \ln [1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_p)}]. \quad (6.38)$$

<sup>27</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,  $W(r) \propto \delta(r)$ , ein Abfall mit  $k^{-4}$ .

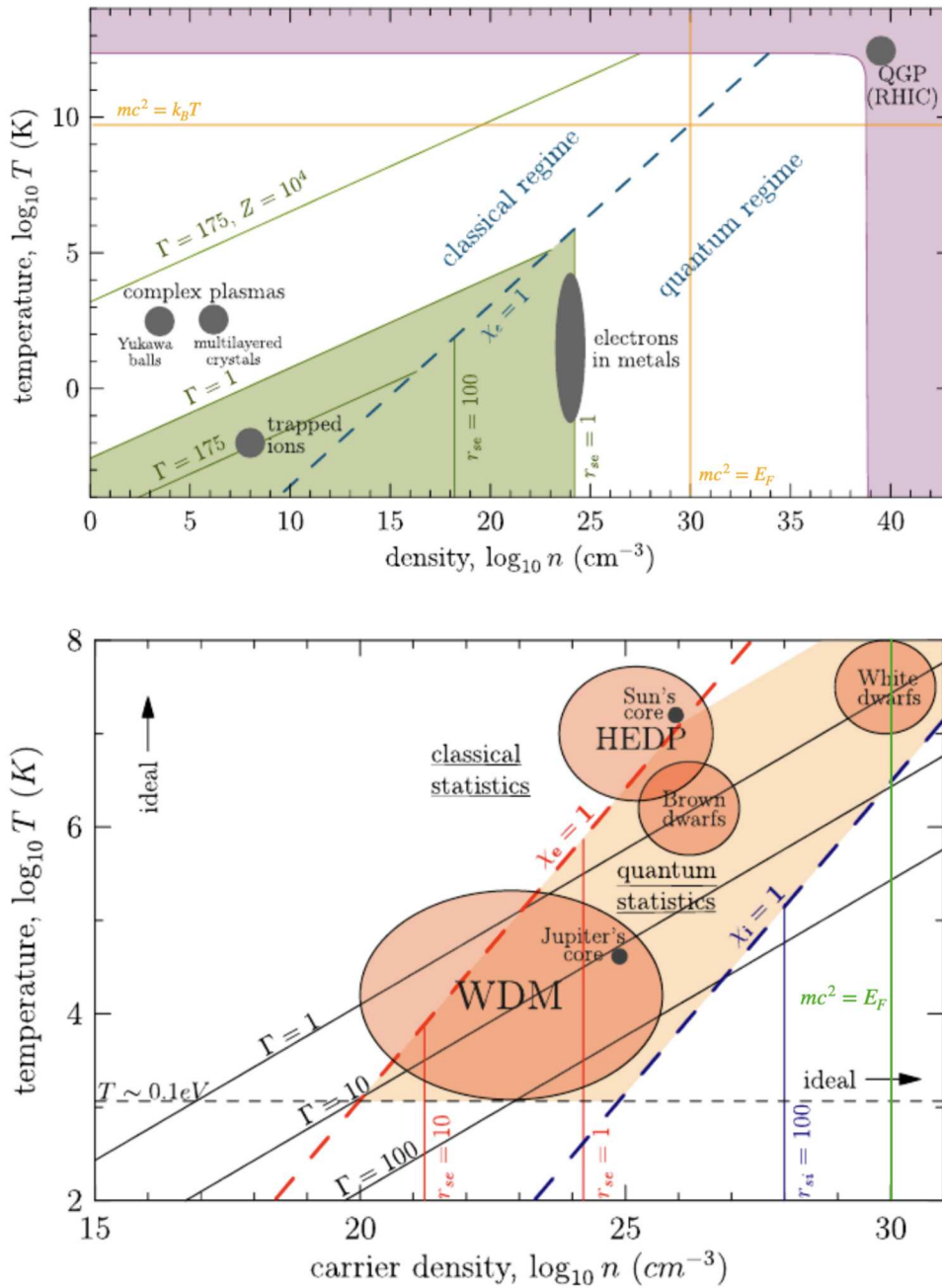


Abbildung 6.4: Phasendiagramm von Fermionen in der Dichte-Temperatur-Ebene mit Linien konstanter Werte der charakteristischen dimensionslosen Parameter. Oben: ausgedehnte Parameterbereich. Der grüne Bereich beschreibt starke Kopplung. Das pinke Band ist der Bereich des Quark-Gluon-Plasmas. Unten bezeichnen WDM Warm dense matter (“Warme Dichte Materie”) und HEDP High energy density physics. Die Linie  $mc^2 = E_F$  ( $k_B T = mc^2$ ) markiert den Einsatz von relativistischen Effekten bei Kompression (bei Erwärmung). Mehr Details, s. Text. Aus Ref. [Bonitz et al., 2010a]

Mit dem allgemeinen Ausdruck (6.12), sowie Formeln (6.37) und (6.38) finden wir sofort die mittleren Besetzungszahlen für ein Bosesystem, für  $\epsilon_p > \mu$ :

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

Das ist die Bose-Einstein-Verteilung, die beide bereits 1924 gefunden hatten<sup>28</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>29</sup>. Beide Verteilungen sind in Abb. 6.5 gegenübergestellt.

### 6.3.2 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:

$$n_p^a(T, \mu) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} + a}, \quad a = \begin{cases} 1, & \text{Fermi-Dirac,} \\ 0, & \text{Maxwell-Boltzmann,} \\ -1, & \text{Bose-Einstein,} \end{cases} \quad (6.39)$$

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

**Teilchenzahl-Fluktuationen.** Die Fluktuation der Besetzungszahlen berechnet sich wie üblich aus

$$\langle (\Delta n_p)^2 \rangle_G = \langle (n_p)^2 \rangle_G - (\langle n_p \rangle_G)^2. \quad (6.40)$$

Für die mittlere Besetzungszahl kennen wir das Ergebnis bereits; analog finden wir ein Resultat für das mittlere Quadrat

$$\begin{aligned} n_p &= k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \zeta_p, \\ \langle (n_p)^2 \rangle_G &= \frac{(k_B T)^2}{\zeta_p} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \zeta_p. \end{aligned}$$

<sup>28</sup>Das erste Mal tauchte diese Verteilung bereits 1900 in Plancks Formel für die spektrale Energieverteilung des schwarzen Körpers auf, s. Abschn. 6.4 und Ref. [Bonitz et al., 2026].

<sup>29</sup>Allerdings unterscheiden sich die großkanonischen Potentiale und chemischen Potentiale beider Systeme gravierend.

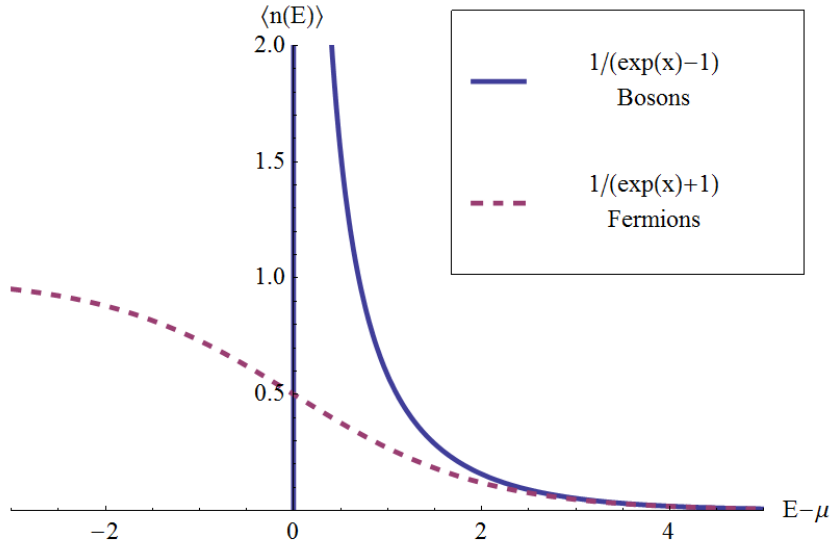


Abbildung 6.5: Mittlere Besetzungszahlen  $\langle n(\epsilon) \rangle$  als Funktion der Energie  $\epsilon - \mu$  für ideale Bosonen (Bose-Einstein-Statistik, obere Kurve) bzw. ideale Fermionen (Fermi-Dirac-Statistik, untere Kurve), bei konstanter Temperatur  $T > 0$ . Das chemische Potential  $\mu$  hängt von Temperatur und Dichte ab; im Bose-Fall ist es immer kleiner als die Energie und würde im Grenzfall der Bose-Einstein-Kondensation verschwinden; im Fermi-Fall dagegen ist es positiv (bei  $T = 0$  K entspricht es der Fermi-Energie). Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung,  $e^{-x}$ , liegt zwischen beiden und geht bei  $\epsilon = \mu$  durch 1. (Quelle: Wikipedia)

Daraus ergibt sich für die Differenz, Glg. (6.40),

$$\langle (\Delta n_p^a)^2 \rangle_G = (k_B T)^2 \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln \zeta_p = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} n_p^a = \frac{e^{\beta(\epsilon_p - \mu)}}{(e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} + a)^2}. \quad (6.41)$$

Schließlich finden wir die relativen Fluktuationen der Besetzungszahlen:

$$u_{n_p}^a \equiv \frac{\langle (\Delta n_p^a)^2 \rangle_G}{n_p^{a2}} = e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} = \frac{1}{n_p^a} - a. \quad (6.42)$$

Daraus folgt, dass die relativen Fluktuationen dort am größten sind, wo die Besetzungszahl niedrig ist. Darüber hinaus verdeutlicht der  $a$ -Term den Einfluss der Spin-Statistik: Die relativen Fluktuationen sind am geringsten für Fermionen und am größten für Bosonen:

$$u_{n_p}^{\text{FD}} < u_{n_p}^{\text{MB}} < u_{n_p}^{\text{BE}}.$$

Offensichtlich reduziert das Pauliprinzip die Fluktuationen, da es Anregungen aus Zuständen oberhalb der Fermikante nach unterhalb unterdrückt. Dagegen begünstigt die Bosestatistik Fluktuationen. Im Fall der Bosekondensation, vgl. Abschnitt 6.3.3, sind die relativen Fluktuationen allerdings vernachlässigbar im Kondensat (da  $n_{p=0} \gg 1$ ), hingegen signifikant in angeregten Zuständen, außerhalb des Kondensates, s. dazu auch die Aufgaben, Abschn. 6.5.

**Entropie von Quantengasen.** Wir berechnen jetzt die Entropie des idealen Bose- und Fermigases unter Verwendung des allgemeinen Ausdruckes (6.39). Im Großkanonischen Ensemble folgt die Entropie durch Differentiation des Großkanonischen Potentials  $\Omega$ . Interessanterweise stimmen die Ausdrücke für  $\Omega$  für Fermionen, Glg. (6.13) und Bosonen, Glg. (6.38) bis auf zwei Vorzeichen überein, so dass wir sie in einer Formel zusammenfassen können (dabei gilt  $a \neq 0$ )

$$\Omega^a(T, V, \mu) = -a k_B T \sum_p \ln [1 + a e^{\beta(\mu - \epsilon_p)}]. \quad (6.43)$$