

ETUDE DES PHENOMENES D'ECRAN ET DE POLARISATION DANS UN PLASMA QUANTIQUE PAR LA MÉTHODE DES GRAPHS DE MAYER

THÈSE N° 2587 (2002)

PRÉSENTÉE À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BASE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

DANS LE DOMAINE DE PHYSIQUE

PAR

Vincent BALLENEGGER

ingénieur physicien diplômé EPF
de nationalité suisse et originaire de Lausanne (VD)

acceptée sur proposition du jury:

Prof. Ph.-A. Martin, directeur de thèse
Dr A. Alastuey, rapporteur
Prof. L. Forro, rapporteur
Prof. G.-M. Graf, rapporteur
Prof. J.-P. Hansen, rapporteur

Lausanne, EPFL
2002

Résumé:

Cette thèse est dédiée à l'étude des effets d'écran et de polarisation dans un plasma quantique d'électrons et de protons, lorsque ce système est essentiellement un gaz dilué d'atomes d'hydrogène. Cette phase atomique est obtenue en considérant une limite couplée de basse densité et de basse température, dans laquelle la recombinaison des charges sous forme d'atomes est favorisée. Nous étudions la susceptibilité électrique de ce plasma à l'aide d'un développement en fugacités de cette fonction basé sur les séries diagrammatiques de Mayer. Ce développement — qui n'est pas perturbatif vis-à-vis de la charge électrique ni de la constante de Planck — permet de tenir compte systématiquement, à basse densité, de tous les phénomènes induits par les interactions coulombiennes, dont la formation d'états liés et les effets d'écran. Nous mettons en particulier en évidence un régime où la susceptibilité du plasma mesure l'effet d'écran diélectrique dû à la polarisabilité des atomes d'hydrogène.

Nous abordons également dans cette thèse la problématique des effets de bords qui interviennent dans la polarisation d'un corps diélectrique de taille finie, lorsque ce dernier est soumis à un champ électrique statique. Le corps diélectrique est modélisé par un fluide dipolaire classique confiné dans une certaine région, et nous calculons sa polarisation moyenne par la mécanique statistique. Nous montrons qu'en limite thermodynamique, cette polarisation vérifie bien la loi locale de l'électrostatique macroscopique, avec une constante diélectrique qui est une propriété de volume du fluide, indépendante de la forme du diélectrique.

Abstract:

This thesis is devoted to the study of screening and polarisation effects in a quantum plasma of electrons and protons, when the system is close to a dilute gas of hydrogen atoms. This atomic phase is obtained by considering a coupled low-density and low-temperature limit, in which the binding of charges into hydrogen atoms is favored. We study the electrical susceptibility of this plasma using a fugacity expansion of this function obtained from a resummed Mayer diagrammatic series. This expansion — which is non-perturbative with respect to electric charge and Planck's constant — allows to take into account systematically, at low densities, all phenomena induced by the Coulomb interactions, among which atomic and molecular binding and screening effects. We exhibit in particular a regime where the plasma's susceptibility measures the dielectric screening effect due to the polarisability of the hydrogen atoms.

We consider also in this thesis the problem of dealing with the boundary effect that occurs when a finite dielectric sample is polarized under the influence of a static electric field. We describe the dielectric material as a classical dipolar fluid confined to a certain region, and we calculate its mean polarisation using statistical mechanics. We show that in the thermodynamical limit, this polarisation satisfies the local dielectric law of macroscopic electrostatics, with a dielectric constant that is a bulk property, independent of the sample's shape.

Remerciements

Parvenu au terme de ces quatre années de thèse, je tiens à remercier un certain nombre de personnes qui ont contribué, de près ou de loin, au succès de cette entreprise.

J'exprime en premier ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, le professeur Philippe Martin, qui m'a proposé ce sujet de recherche passionnant et m'a guidé avec compétence dans ce travail, tout en me laissant une grande liberté. Par la clarté de ses explications, la pertinence de ses points de vue et son honnêteté intellectuelle sans faille, il a su me transmettre son goût pour une science exigeante et de qualité.

Je remercie également très chaleureusement le docteur Angel Alastuey, qui m'a invité à de nombreuses reprises à l'Ecole normale supérieure de Lyon. Son enthousiasme, son intuition physique remarquable et sa grande maîtrise de la diagrammatique de Mayer m'ont beaucoup aidé et stimulé dans ce travail.

Cette thèse a été effectuée à l'Institut de physique théorique, devenu récemment Institut de théorie des phénomènes physiques, et je remercie les professeurs Ch. Gruber et A. Baldereschi pour y avoir prolongé mon contrat d'engagement de quelques mois. Je remercie plus généralement tous les membres de cet institut pour l'ambiance sympathique qu'ils y font régner et toutes les discussions que nous avons pu avoir dans les bureaux, les couloirs, les salles de cours ou la cafétéria. Un grand merci en particulier à mes collègues et amis Sébastien Gyger, Mauro Mobilia, Jean-Luc Helfer, Laurent Klinger, Katarzyna Zuleta, Claude-Alain Piguet, Leonor Camporeale, Bernd Braunecker, Christian Ferrari, Sacha Friedli, Séverine Pache, et d'autres encore...

Mes derniers remerciements, mais non les moindres, sont pour mes parents et ma famille, qui m'ont soutenu et encouragé durant toutes ces années.

Table des matières

1	Introduction	1
2	Le plasma quantique: généralités	5
2.1	Définition du système et notations	5
2.2	Phénoménologie d'un plasma quantique	6
	– Paramètres physiques	6
	– Écran de Debye	6
	– États liés: énergies de liaison et polarisabilité	8
	– Phases atomique et moléculaire du plasma e-p	10
2.3	Description statistique	12
	– Fonction de partition	12
	– Fonctions de corrélation	13
	– Susceptibilité électrique	14
2.4	Quelques résultats exacts pour les états d'équilibre	16
	– Thermodynamique	16
	– Règles d'écran	19
	– Décroissance algébrique des corrélations	21
3	Introduction à la méthode des graphes de Mayer quantiques	23
3.1	Introduction	23
3.2	Équivalence avec un système classique	23
	– La formule magique dans l'approximation de Maxwell-Boltzmann	23
	– La formule magique dans le cas général	25
	– Preuve de la formule magique	27
	– Fonctions de corrélation	29
	– Fonction de réponse $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$	30
3.3	Graphes de Mayer quantiques	31
4	Graphes de Mayer quantiques et effets d'écran	35
4.1	Introduction	38
4.2	Quantum Mayer graphs	40
4.3	The effective potential ϕ	42
4.4	Low density behaviour of ϕ	48
4.5	Resummed diagrammatics	51
4.6	Applications	56
	– Sum rules in quantum plasmas	56
	– A simple approximation for the particle correlations	62

4.A	Proof of the inequality (4.55)	63
4.B	Proof of the bound (4.87)	64
4.C	Local integrability of V_{elec}^n	66
4.D	Particle and loop correlations	67
5	Écran diélectrique dans le plasma d'électrons et de protons	71
5.1	Introduction	77
5.2	The atomic limit	80
5.3	Elementary description of screening	83
5.4	The loop representation of $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$	88
5.5	The screened cluster expansion	93
5.6	Dielectric screening in the atomic limit	99
	– The mean field contribution	99
	– The atomic contribution	101
	– Higher order contributions	104
5.7	On the cross-over regime	109
5.A	Upper bounds on remainders	113
	– Neglecting screening effects in the atomic contribution	113
	– Neglecting excited and ionized states contributions	118
	– Proof of the lemmas	119
5.B	The dressed atomic contribution	123
6	Polarisation et constante diélectrique d'un fluide dipolaire confiné	129
6.1	Introduction	131
6.2	The unpolarized infinite system	133
6.3	The system in the presence of an external field	135
6.4	Microscopic foundation of the local dielectric law	140
6.5	Conclusion	145
6.A	Appendix	145
7	Conclusion et perspectives	147
A	Intégrales fonctionnelles gaussiennes	149
A.1	Définition d'un champ gaussien	149
A.2	Représentation de Feynman-Kac	150
A.3	Transformation de Sine-Gordon	152
B	Resommation des divergences coulombiennes	157

Chapitre 1

Introduction

Le terme de plasma, introduit en physique en 1923 par Langmuir et Tonks, caractérise un système dont les constituants sont *chargés* électriquement: électrons dans un conducteur, ions en solution aqueuse, gaz ionisé dans la couronne solaire, etc. À un niveau fondamental, même un état “neutre” de la matière, comme un gaz atomique, est en réalité constitué de particules microscopiques chargées (électrons et noyaux atomiques) liés par les forces électriques. La mécanique quantique décrit précisément les phénomènes de liaisons chimiques, et, par extension, toute matière peut ainsi en principe être considérée comme un état particulier d’un *plasma quantique*. Dans cette approche, la matière est représentée par un système composé d’un grand nombre de particules quantiques de différentes espèces, caractérisées par leur charge, leur masse et leur spin, interagissant via des forces de Coulomb¹.

Notre objectif dans cette thèse est d’adopter ce point de vue fondamental, la mécanique statistique d’un plasma quantique, pour étudier les *phénomènes d’écran et de polarisation diélectrique* dans un plasma composé d’électrons et de protons, lorsque ce système est dans une phase atomique diluée (gaz d’atomes d’hydrogène). Plusieurs effets physiques participent aux phénomènes d’écran. Il y a d’abord l’*effet d’écran collectif* dû aux charges libres (non liées). Cet effet, caractéristique aux plasmas, est une conséquence de la longue portée du potentiel de Coulomb qui fait que chaque charge attire autour d’elle un “nuage” de particules de charge opposée, qui a la propriété d’écranter *exactement* la charge de la particule à partir d’une certaine distance. À l’échelle du rayon de Bohr, la liaison chimique conduit à la formation d’entités neutres, tels que des atomes ou des molécules d’hydrogène. Finalement, la polarisation de ces états liés, sous l’influence d’un champ électrique, produit un effet d’écran bien connu dans la théorie des diélectriques. Cet écran diélectrique n’est que partiel, contrairement à l’écran de Debye, et l’on s’attend à ce qu’il soit caractérisé à basse densité par la constante diélectrique

$$\epsilon \simeq 1 + 4\pi\rho_a\alpha \tag{1.1}$$

où ρ_a est la densité d’atomes d’hydrogène et α la polarisabilité d’un atome. Le point central de cette thèse est de montrer, sans faire d’approximation ni de modélisation intermédiaire, que *la phase atomique du plasma d’électrons et de protons présente en effet un régime diélectrique dans lequel l’écran est caractérisé par la formule (1.1)*.

L’étude de la constante diélectrique d’un gaz à partir de la description fondamentale en terme de plasma quantique est intéressante pour plusieurs raisons. Elle donne notamment accès

¹La description des forces électriques au moyen d’une interaction instantanée de Coulomb est justifiée si la vitesse des particules reste petite devant celle de la lumière (domaine non relativiste).

à la zone de transition entre le régime d'écran parfait, associé aux plasmas, et le régime d'écran partiel associé aux diélectriques. Elle permet aussi de s'affranchir de certaines approximations à la base des théories microscopiques usuelles des diélectriques. Ces théories supposent en effet typiquement le système purement composé d'atomes (ou de molécules) *préformés*, leur faible probabilité de ionisation (ou de dissociation) étant entièrement négligée. Le rôle de la mécanique quantique est alors limité à fournir un modèle plus ou moins réaliste pour les propriétés de ces atomes et de leurs interactions mutuelles. Un modèle très simple consiste par exemple à décrire les atomes comme des sphères dures de polarisabilité α et portant un moment dipolaire permanent \mathbf{p} .² Des approches de type semi-classique ont aussi été proposées [49, 80, 44]. Dans ces travaux, les degrés de liberté internes des atomes sont traités de manière quantique, tandis que le mouvement du centre de masse des atomes est toujours décrit par la mécanique classique. Ces théories semiclassique ne sont toutefois pas entièrement satisfaisantes, car:

- La dichotomie entre un domaine classique et un domaine quantique n'est pas une approximation contrôlée.
- La mécanique statistique quantique des degrés de libertés internes des atomes est mal définie. La fonction de partition d'un atome dans le vide diverge en effet à cause de la longue portée du potentiel de Coulomb. Diverses manières de s'affranchir de ce problème ont été proposées, mais ces procédures de régularisation sont en partie arbitraires³.
- Le concept d'un système composé d'entités préformées (atomes, atomes ionisés, charges libres, etc.) s'accorde mal avec l'existence des états de Rydberg qui sont à la frontière entre un état lié et un état dissocié.

Ces défauts conceptuels ne peuvent être résolus qu'en adoptant l'approche basée sur la description du système en terme de plasma quantique. Les différents effets induits par le potentiel de Coulomb (liaison chimique, ionisation, effets d'écran, ...) sont alors tous traités de manière entièrement cohérente.

Développer une théorie exacte du phénomène de recombinaison des charges sous forme d'atomes ou de molécules dans un plasma est un problème difficile. Dans le cas d'un plasma composé d'électrons et des protons (plasma e-p), Saha a proposé en 1920 une équation pour décrire l'équilibre thermique de ionisation des atomes d'hydrogène (équilibre chimique $\text{H} \rightleftharpoons \text{e} + \text{p}$). Cette équation [voir (2.35)] néglige toutefois entièrement tous les effets dus aux interactions de Coulomb entre les particules, sauf pour la liaison chimique. Une description exacte du phénomène de recombinaison atomique a été établie en 1985 par Fefferman [35, 36]. Ce mathématicien démontre que dans une limite de basse température et de basse densité (la limite atomique), l'équation d'état du plasma e-p tend vers celle d'un gaz parfait d'atomes d'hydrogène. Ce théorème de la limite atomique a ensuite été généralisé, et sa démonstration simplifiée, par Conlon, Lieb et Yau [22] et Graf et Schenker [42]. Nous étudions dans cette thèse les phénomènes d'écran et de polarisation dans le plasma e-p en supposant le système au voisinage de cette limite atomique de Fefferman. La polarisation des atomes sera causée par une charge extérieure classique que nous immergeons dans le système pour sonder ses propriétés d'écran. À l'ordre linéaire, ces dernières sont décrites par la fonction de réponse (ou susceptibilité électrique) $\chi(\mathbf{r})$. Comme des charges libres (non liées) sont toujours présentes à toute température non nulle, la fonction de réponse

²Voir par exemple les articles de revue [81, 79]. Remarquons par ailleurs que nous étudierons une propriété relative aux effets de bords dans un tel modèle (avec $\alpha = 0$) au chapitre 6.

³Le lecteur peut trouver dans [51] une liste commentée de ces procédures de régularisation.

obéit à la règle d'écran

$$\int d\mathbf{r} \chi(\mathbf{r}) = -1 \quad (1.2)$$

qui stipule que le nuage d'écran induit autour de la charge classique porte en moyenne une charge totale qui lui est exactement opposée. Nous montrerons qu'en limite atomique, $\chi(\mathbf{r})$ décrit l'effet d'écran dû à la polarisation des atomes d'hydrogène, tout en vérifiant la règle d'écran (1.2). Nous définirons au chapitre 5 une limite précise dans laquelle on obtient la constante diélectrique (1.1) à l'ordre le plus bas dans la densité atomique. Ce résultat constituera, à notre connaissance, le premier calcul explicite et entièrement ab initio d'une constante diélectrique dans un système coulombien à température finie.

Il existe dans la littérature plusieurs formalismes plus ou moins bien adaptés à notre programme, à savoir le calcul de la fonction de réponse dans la limite atomique. Le plus connu est certainement la théorie de perturbation standard du problème à N -corps (voir par exemple [37]). Röpke et Der [72] ont proposé dans ce formalisme un calcul de $\chi(\mathbf{r})$ qui inclut une contribution associée à la polarisation des atomes d'hydrogène (voir chap. 5). Cette contribution est calculée en sommant une infinité de diagrammes de Feynman (dit diagrammes "en échelle") avec un nombre arbitraire de lignes d'interaction entre un proton et un électron, puis est ajoutée à la fonction diélectrique dans l'approximation RPA (random phase approximation). Röpke et Der ne résolvent donc pas entièrement notre problème, car leur calcul ne cherche pas à prendre en compte tous les effets d'écran dans le système jusqu'à un certain ordre donné⁴. Par sa nature même, le formalisme employé ne permet pas en fait de traiter commodément la formation d'atomes et de molécules et les effets des interactions entre ces états liés. La liaison chimique est un effet un phénomène non linéaire dans l'interaction, et n'admet pas une représentation simple dans ce formalisme qui est perturbatif vis-à-vis du paramètre de couplage (la charge).

La *méthode des potentiels effectifs* de Morita [68], non perturbative dans l'interaction électrique, a été utilisée pour le calcul du développement du viriel de l'équation d'état d'un plasma jusqu'à l'ordre ρ^2 [34, 51]. Elle revient à introduire un système équivalent classique de particules ponctuelles, interagissant via des potentiels effectifs à plusieurs corps qui incorporent tous les effets quantiques. Les propriétés générales de ce développement ne sont toutefois pas aisées à établir, car des potentiels à trois corps ou plus interviennent au delà de l'ordre ρ^2 , et l'effet de ces derniers ne peut pas être décrit dans le cadre de règles diagrammatiques simples.

La méthode des *graphes de Mayer quantiques* (ou formalisme des boucles) est en revanche bien adaptée à notre programme. Ce formalisme, dont l'origine remonte à Ginibre [40], a été développé et adapté au cas d'un plasma quantique par Alastuey et Perez [9, 8], Alastuey, Cornu et Perez [4], puis Cornu [23, 25]. Cette méthode est basée sur la correspondance, que l'on peut établir au moyen de l'intégration fonctionnelle, entre le plasma quantique et un système classique d'objets étendus, les boucles, interagissant via un potentiel à deux corps (semblable à une interaction électrostatique classique). Cette correspondance permet d'appliquer la technique standard des développements diagrammatiques de Mayer. Nous employons cette méthode dans cette thèse car elle présente plusieurs avantages: elle n'est pas perturbative vis-à-vis de la charge des particules (ni de leur statistique), elle s'exprime en terme de règles diagrammatiques simples, et elle est bien adaptée pour décrire la formation d'états liés et les phénomènes d'écran dus à la longue

⁴En 1979, ces auteurs n'avaient d'ailleurs pas à leur disposition le théorème de la limite atomique qui permet de contrôler dans une limite précise la formation d'états liés dans le système.

portée du potentiel de Coulomb.

Venons-en à la présentation de ce manuscrit de thèse. Les résultats originaux du travail de recherche sont présentés sous la forme de trois articles rédigés en anglais, déjà publiés ou en voie de publication. Ces articles correspondent aux chapitres 4, 5 et 6 de la thèse et sont à chaque fois précédés d'un court paragraphe introductif mentionnant les principaux résultats. Afin de faciliter la lecture de ces articles pour une personne non spécialiste du sujet, le chapitre 2 contient une introduction générale au domaine de la thèse (avec en particulier un rappel du théorème de la limite atomique et des règles d'écran) et le chapitre 3 une introduction au formalisme des boucles. Dans ce dernier chapitre, nous démontrons en détails la formule "magique" qui établit l'équivalence du plasma quantique avec un système classique de boucles.⁵ Nous suivons ici la démonstration très élégante esquissée dans l'article de revue de Brydges et Martin sur les systèmes coulombiens à basse densité [17]. Nous rappelons ensuite le développement en graphes de Mayer quantiques des fonctions de corrélation de boucles et de la susceptibilité électrique $\chi(\mathbf{r})$. Comme dans le cas d'un plasma classique, ces graphes divergent à cause de la longue portée du potentiel de Coulomb, et des resommations sont nécessaires.

Dans le premier article (chapitre 4), nous introduisons un schéma de resommation des divergences coulombiennes qui est légèrement différent de ceux utilisés précédemment dans la littérature [9, 23]. L'intérêt de notre resommation est de conduire à des graphes prototypes ne faisant intervenir qu'un seul potentiel effectif ϕ . Ce potentiel décrit une interaction effective entre les particules qui prend en compte les effets d'écran dus aux charges libres. À basse densité et à courte distance, ϕ ne diffère du potentiel de Coulomb "nu" entre boucles que par une constante, et ce potentiel sera par conséquent bien adapté pour traiter le problème de la formation d'états liés dans la limite atomique. Cet article contient une étude détaillée du potentiel ϕ à basse densité, suivie de quelques exemples d'applications (démonstration de règles d'écran, approximation à basse densité pour la fonction de corrélation de paire d'un plasma quantique).

Le deuxième article (chapitre 5) contient notre étude de la susceptibilité électrique du plasma e-p dans la limite atomique. Le résultat principal est le calcul ab initio de la constante diélectrique (1.1) en tenant compte de tous les effets induits par le potentiel de Coulomb. Le contrôle des graphes en limite atomique utilisera les propriétés du potentiel ϕ obtenues dans l'article précédent.

Le troisième article (chapitre 6) constitue un complément à la thèse. Il est consacré à l'étude d'un effet de bord dans un modèle classique de fluide dipolaire. Ce complément peut être lu indépendamment du reste de la thèse.

Nous concluons finalement dans le chapitre 7 avec les perspectives ouvertes par ce travail.

⁵Cette formule magique, et celles qui définissent une boucle, sont "parachutées" au début des articles. Le chapitre 3 donne la possibilité au lecteur d'élucider l'origine du formalisme des boucles sans devoir se référer aux articles originaux mentionnés dans la bibliographie.

Chapitre 2

Le plasma quantique: généralités

2.1 Définition du système et notations

Nous considérons un plasma quantique non relativiste composé de N particules ponctuelles quantiques chargées, de S espèces différentes, confinées dans une région simple Λ de \mathbb{R}^3 , à température inverse $\beta = (k_B T)^{-1}$. Chaque espèce de particule $\alpha \in \{1, \dots, S\}$ est caractérisée par sa masse m_α , sa charge e_α et son spin σ_α . Les N_α particules d'espèce $\alpha = 1, \dots, S$ obéissent à la statistique de Fermi ou de Bose, une espèce au moins devant être de nature fermionique pour assurer la stabilité du système.

Une configuration du plasma est spécifiée par la donnée des variables $\alpha_i, \mathbf{r}_i, \sigma_i^z$ pour chaque particule $i = 1, \dots, N$, où \mathbf{r}_i est la position de la particule et $\sigma_i^z \in \{-\sigma_{\alpha_i}, \dots, \sigma_{\alpha_i}\}$ la composante de son spin selon une direction fixée. L'énergie d'interaction entre deux particules i et j est donnée par le potentiel de Coulomb instantané

$$e_{\alpha_i} e_{\alpha_j} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \frac{e_{\alpha_i} e_{\alpha_j}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.1)$$

L'Hamiltonien de ce système, qui agit dans l'espace de Hilbert des fonctions d'ondes à N particules proprement symétrisées, s'écrit donc

$$\boxed{H_{\Lambda, N} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_{\alpha_i}} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N e_{\alpha_i} e_{\alpha_j} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \quad (2.2)$$

Par simplicité, nous étudierons principalement le plasma composé d'électrons et de protons (**plasma e-p**). L'indice α d'espèce est alors remplacé par la lettre e ou p. Ce système a la propriété particulière d'être symétrique de charge:

$$e_p = -e_e \equiv e. \quad (2.3)$$

Bien que fondamental, il convient de remarquer que l'Hamiltonien (2.2) néglige un certain nombre d'effets. Il ne prend pas en compte par exemple les forces magnétiques, la nature quantique du champ électromagnétique, les effets relativistes, etc.

On note que l'Hamiltonien (2.2) est indépendant des variables de spins des particules. Ces variables jouent néanmoins un rôle lors de la symétrisation ou de l'antisymétrisation de la fonction d'onde, conformément au principe de Pauli.

2.2 Phénoménologie d'un plasma quantique

2.2.1 Paramètres physiques

On peut définir plusieurs longueurs et paramètres sans dimension utiles pour caractériser un plasma quantique. La **distance moyenne** a_α entre particules d'espèce α est une grandeur classique qui est définie par la condition

$$\frac{4}{3}\pi a_\alpha^3 N_\alpha = V \quad \Longrightarrow \quad a_\alpha = \left(\frac{3}{4\pi\rho_\alpha}\right)^{1/3}, \quad \rho_\alpha \equiv \frac{N_\alpha}{V}. \quad (2.4)$$

La **longueur de Landau** est la distance de séparation entre deux charges e_α et e_γ pour laquelle l'énergie potentielle $|e_\alpha e_\gamma|/b_{\alpha\gamma}$ est égale à l'énergie thermique $k_B T$:

$$b_{\alpha\gamma} = \beta |e_\alpha e_\gamma|. \quad (2.5)$$

C'est une grandeur classique qui joue le rôle d'un rayon effectif d'interaction entre les charges. Finalement, la **longueur d'onde thermique de de Broglie**

$$\lambda_\alpha = \hbar \sqrt{\frac{\beta}{m_\alpha}} \quad (2.6)$$

est une longueur quantique qui mesure l'amplitude des fluctuations de position d'une particule libre d'énergie de l'ordre de $k_B T$.

Dans un plasma e-p globalement neutre ($\rho_e = \rho_p$), nous pouvons omettre l'indice α pour la distance moyenne a entre particules et la longueur de Landau devient $b = \beta e^2$. À partir de ces quelques longueurs, on peut définir deux paramètres sans dimension:

- Le rapport λ_α/a mesure le recouvrement des fonctions d'onde à la température T .
- Le paramètre de couplage Γ , défini par

$$\Gamma \equiv \frac{\beta |e^2|}{a}, \quad (2.7)$$

contrôle la compétition entre l'énergie cinétique d'origine thermique et l'énergie d'interaction électrostatique

À basse densité, ces deux paramètres seront beaucoup plus petit que 1. La condition $\lambda_\alpha/a \ll 1$ correspond en effet à un plasma faiblement dégénéré (effets quantiques faibles), et $\Gamma \ll 1$ à un plasma proche d'un gaz parfait (interactions coulombiennes faibles).

2.2.2 Écran de Debye

L'*effet d'écran de Debye* joue un rôle central dans les systèmes coulombiens classiques et quantiques. Du fait de l'interaction de Coulomb entre les charges du plasma, il est clair qu'une particule de charge donnée attire en son voisinage des particules de charge de signe opposé et repousse celles de même signe. À cause de la longue portée du potentiel de Coulomb, le "nuage" de particules attirées a la propriété remarquable d'écranter *exactement* la charge de la particule à partir d'une certaine distance (la longueur d'écran de Debye).

Rappelons le raisonnement de Debye et Hückel [31] qui montre que la longueur d'écran est donnée par

$$l_D \equiv (4\pi\beta \sum_\alpha e_\alpha^2 \rho_\alpha)^{-1/2} \quad (2.8)$$

dans un plasma classique (cette formule reste valable dans le cas d'un plasma quantique faiblement dégénéré). Supposons qu'une charge e_0 soit fixée à l'origine. Cette charge e_0 peut être une charge extérieure au système ou une charge du plasma spécifiée que l'on traite à part. Le potentiel électrostatique $\phi_{e_0}(\mathbf{r})$ au voisinage de la charge e_0 satisfait l'équation de Poisson

$$\Delta\phi_{e_0}(\mathbf{r}) = -4\pi[e_0\delta(\mathbf{r}) + c_{e_0}(\mathbf{r})], \quad c_{e_0}(\mathbf{r}) = \sum_{\gamma} e_{\gamma}\rho_{e_0}(\gamma, \mathbf{r}), \quad (2.9)$$

où $\rho_{e_0}(\gamma, \mathbf{r})$ est la densité de particules de type γ en \mathbf{r} lorsque la charge e_0 est présente à l'origine, et $c_{e_0}(\mathbf{r})$ la densité totale de charge associée. Debye et Hückel supposent que la densité de particules peut être approximée par la distribution de Boltzmann:

$$\rho_{e_0}(\gamma, \mathbf{r}) = \rho_{\gamma}e^{-\beta e_{\gamma}\phi_{e_0}(\mathbf{r})}, \quad (2.10)$$

où ρ_{γ} est la densité homogène loin de l'origine. En substituant (2.10) dans (2.9), nous obtenons l'équation de Poisson-Boltzmann

$$\Delta\phi_{e_0}(\mathbf{r}) = -4\pi e_0\delta(\mathbf{r}) - 4\pi \sum_{\gamma} e_{\gamma}\rho_{\gamma}e^{-\beta e_{\gamma}\phi_{e_0}(\mathbf{r})}. \quad (2.11)$$

Dans l'approximation linéaire, et en utilisant la neutralité $\sum_{\gamma} e_{\gamma}\rho_{\gamma} = 0$, nous obtenons l'équation de Debye-Hückel

$$(\Delta - \kappa^2)\phi_{e_0}(\mathbf{r}) = -4\pi e_0\delta(\mathbf{r}), \quad \kappa^2 \equiv 4\pi\beta \sum_{\gamma} e_{\gamma}^2\rho_{\gamma}. \quad (2.12)$$

Le potentiel $\phi_{e_0}(\mathbf{r})$ doit tendre vers zéro lorsque $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$ et vers le potentiel de Coulomb $e_0/|\mathbf{r}|$ lorsque $|\mathbf{r}| \rightarrow 0$. La solution physique de l'équation de Debye-Hückel est donc

$$\phi_{e_0}(\mathbf{r}) = e_0 \frac{e^{-\kappa|\mathbf{r}|}}{|\mathbf{r}|}. \quad (2.13)$$

Cette formule montre que le potentiel électrostatique $e_0V(\mathbf{r})$ créé par la charge e_0 est écranté exponentiellement dans le plasma sur une distance de l'ordre de $l_D = \kappa_D^{-1}$. De (2.9), (2.10) et (2.13), la densité de charge induite autour de e_0 (le nuage d'écran) est donné par

$$c_{e_0}(\mathbf{r}) = -\frac{\kappa^2 e_0}{4\pi} \frac{e^{-\kappa|\mathbf{r}|}}{|\mathbf{r}|}. \quad (2.14)$$

Il a la propriété d'écranter parfaitement la charge e_0 :

$$\int d\mathbf{r} c_{e_0}(\mathbf{r}) = -e_0. \quad (2.15)$$

Toutes les charges du plasma subissent cet effet d'écran, et le résultat (2.15) est connu sous le nom de *règle d'écran parfait interne* lorsque e_0 est une charge du système. Dans le cas d'un plasma quantique, cet effet d'écran a toujours lieu, mais le nuage d'écran décroît à grandes distances selon une loi de puissance, et non exponentiellement rapidement (voir §2.4.3).

Dans le langage de la théorie de la réponse linéaire, la fonction $c_{e_0}(\mathbf{r})$ est la "réponse" du plasma à la perturbation causée par la charge e_0 à l'origine. La fonction de réponse $\chi(\mathbf{r})$ est définie par

$$\chi(\mathbf{r}) \equiv \lim_{e_0 \rightarrow 0} \frac{c_{e_0}(\mathbf{r})}{e_0}. \quad (2.16)$$

Dans l'approximation de Debye-Hückel (2.14), cette fonction de réponse vaut, en transformée de Fourier,

$$\tilde{\chi}(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \chi(\mathbf{r}) \simeq -\frac{\kappa^2}{k^2 + \kappa^2}. \quad (2.17)$$

La propriété d'écran parfait (2.15) s'exprime alors par l'égalité

$$\lim_{k \rightarrow 0} \tilde{\chi}(\mathbf{k}) = -1 \quad (2.18)$$

Ce résultat est connu sous le nom de *règle d'écran externe: un plasma écrante parfaitement toute charge extérieure classique qui y est immergée*. Remarquons que par linéarité, une distribution de charge extérieure $c^{\text{ext}}(\mathbf{r})$ sera également parfaitement écrantée. Les règles d'écran (2.18) et (2.15), ainsi que d'autres règles analogues pour les fonctions de corrélation, peuvent être démontrés rigoureusement dans un plasma quantique (voir §2.4.2).

2.2.3 États liés: énergies de liaison et polarisabilité

Dans un plasma quantique, les charges sont susceptibles de se lier chimiquement sous l'effet de l'interaction de Coulomb (2.1) et de former des atomes ou des molécules. Les valeurs des énergies de liaison de ces états jouent un rôle important pour déterminer la composition chimique du plasma à l'équilibre thermodynamique.

Dans le cas d'un plasma e-p, l'état lié le plus simple est naturellement l'atome d'hydrogène, dont le spectre discret est donné par la série de Balmer

$$E_n = -\frac{e^2}{2a_B} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots, \quad \frac{e^2}{2a_B} \simeq 13.6 \text{ eV} \quad (2.19)$$

où $a_B = \hbar^2/me^2$ est le rayon de Bohr¹. Il n'existe pas de formules exactes pour les énergies de liaison des molécules composées de trois particules ou plus. Des méthodes approximatives (ou des mesures expérimentales) permettent néanmoins d'obtenir des valeurs approchées. Les énergies de liaison de l'état fondamental des molécules les plus simples sont:

Atome/molécule	Énergie de liaison [eV]
H	-13.6
H ⁻	-14.3
H ₂ ⁺	-16.2
H ₂	-31.7
H ₃ ⁺	-17.8

Si l'on applique un champ électrique sur un état lié, la structure interne de cet atome ou molécule est légèrement modifiée par un *effet de polarisation*: les électrons sont "tirés" d'un côté et les protons de l'autre. Cet effet est décrit par la polarisabilité de l'état lié, et nous rappelons ci-dessous le calcul de la polarisabilité de l'atome d'hydrogène.

Supposons qu'un atome d'hydrogène est placé dans un champ électrique uniforme. Grâce à l'homogénéité du champ, la variable du centre de masse (la position de l'atome) ne joue

¹Le rayon de Bohr peut être exprimé comme $a_B = \lambda_\alpha^2/b$ et n'est donc pas indépendant des longueurs définies au §2.2.1.

pas de rôle, et il suffit de considérer l'effet du champ sur la particule relative de masse $m = m_p m_e / (m_p + m_e)$. L'Hamiltonien relatif est

$$H = H_0 + H_{\text{int}}, \quad H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}|}, \quad H_{\text{int}} = e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}. \quad (2.20)$$

Appliquons la théorie de perturbation stationnaire de la mécanique quantique à un état appartenant un spectre discret de l'atome (bien que la perturbation ne soit pas bornée²). En fonction des états propres $|n\rangle$ de l'Hamiltonien non perturbé H_0 , les états perturbés sont donnés, au premier ordre de perturbation, par

$$|n\rangle_E \simeq |n\rangle - \sum_{n' \neq n}^* \frac{\langle n' | H_{\text{int}} | n \rangle}{E_{n'} - E_n} |n'\rangle. \quad (2.21)$$

La somme porte sur tous les états $|n'\rangle$ différents de $|n\rangle$, à l'exception de ceux pour lesquels $E_{n'} = E_n$ et $\langle n' | H_{\text{int}} | n \rangle = 0$ (d'où l'astérisque sur la somme). Notons que le second terme de (2.21) est petit si le champ électrique n'est pas trop intense:

$$\frac{\langle n' | e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r} | n \rangle}{E_{n'} - E_n} \ll 1 \quad \Rightarrow \quad E \ll \frac{e}{a_B^2} \approx 10^{10} \text{ V/m}. \quad (2.22)$$

Cette condition sur le champ électrique signifie simplement que la force exercée par le champ extérieur sur la particule relative doit être petite devant la force responsable de la liaison de l'atome. Le moment dipolaire de l'atome, défini par $\mathbf{p} = E \langle n | -e\mathbf{r} | n \rangle_E$, vaut, à l'ordre linéaire en E ,

$$\mathbf{p} = \langle n | -e\mathbf{r} | n \rangle + \overleftrightarrow{\alpha}_n \cdot \mathbf{E} \quad (2.23)$$

où

$$\overleftrightarrow{\alpha}_n = e^2 \sum_{n' \neq n}^* \frac{\mathbf{r}_{nn'} \mathbf{r}'_{n'n} + \mathbf{r}'_{n'n} \mathbf{r}_{nn'}}{E_{n'} - E_n}, \quad \mathbf{r}_{nn'} = \langle n | \mathbf{r} | n' \rangle \quad (2.24)$$

est le tenseur de polarisabilité de l'état $|n\rangle$. Dans le cas de l'atome d'hydrogène, il n'y a pas de moment dipolaire permanent: $\langle n | \mathbf{r} | n \rangle = 0$ par parité. De plus, par symétrie, le tenseur de polarisabilité se réduit à $\alpha_n \mathbb{1}$, où

$$\overleftrightarrow{\alpha}_n = \alpha_n \mathbb{1}, \quad \alpha_n = 2e^2 \sum_{n' \neq n}^* \frac{|\langle n | z | n' \rangle|^2}{E_{n'} - E_n}. \quad (2.25)$$

Dans le cas de l'atome d'hydrogène, la somme sur tous les états intermédiaires $n' \neq n$ peut être calculée explicitement, grâce à une méthode ingénieuse due à Dalgarno et Lewis [27]. Le résultat pour l'état fondamental $n = 0$ est

$$\alpha \equiv \alpha_0 = \frac{9}{2} a_B^3. \quad (2.26)$$

Au chapitre 5, nous verrons comment décrire l'effet d'écran diélectrique (1.1) dû à la polarisabilité des atomes d'hydrogène en partant des principes premiers de la mécanique statistique d'un plasma e-p. Dans la limite de densité et de température nulles, nous retrouverons bien la formule (2.25) pour la polarisabilité des états liés.

²Lorsque l'on enclenche la perturbation (2.20), le spectre devient continu et les états Stark sont en fait des résonances. La série de perturbation fournit toutefois correctement le décalage des niveaux d'énergie dû au champ électrique.

2.2.4 Phases atomique et moléculaire du plasma e-p

Selon la température et la densité, le plasma e-p peut se trouver dans différentes phases (voir fig. 2.1). À basse densité, trois phases sont possibles: un gaz d'hydrogène moléculaire (H_2), un gaz d'hydrogène atomique (H), ou un plasma e-p fortement ionisé. Lorsque la densité augmente, le gaz moléculaire devient un liquide, puis un solide (cristal d'hydrogène moléculaire). À très haute densité (distance entre particules a de l'ordre du rayon de Bohr), on s'attend à l'existence d'une phase d'hydrogène métallique (électrons entièrement délocalisés).

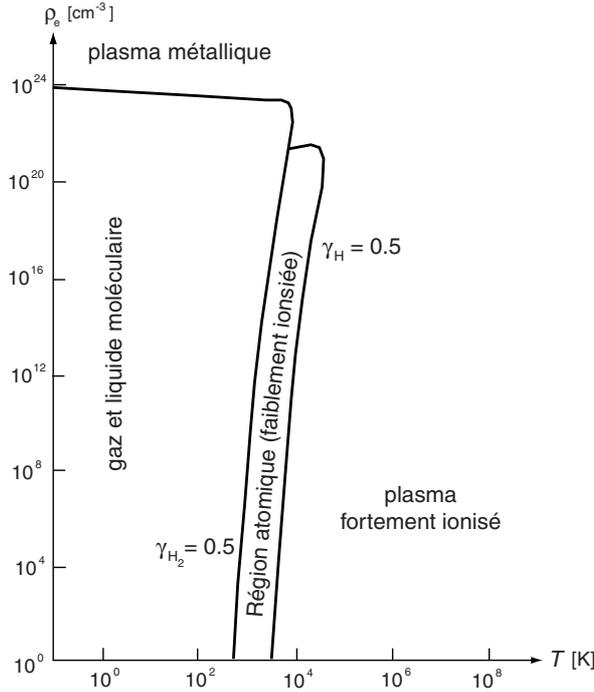


FIG. 2.1 – Diagramme de phase $\rho_e - T$ pour un plasma e-p, d'après [33].

Nous considérons dans ce paragraphe le plasma e-p dans le *régime de Saha*, qui correspond à la région de basse densité du diagramme de phase, où les charges s'associent ou se dissocient selon les réactions chimiques



Remarquons qu'abaisser la température favorise la formation d'états liés (gain d'énergie), tandis qu'abaisser la densité favorise la dissociation (gain d'entropie). Les lignes de coexistence entre les phases ionisée, atomique, et moléculaire peuvent être calculées, sous certaines hypothèses, à l'aide de la thermodynamique et des énergies de liaison de l'atome et de la molécule. À basse température, les atomes et les molécules d'hydrogène n'apparaissent essentiellement que dans leur état fondamental. En traitant ces états liés comme de nouvelles espèces de particules (approche chimique), nous pouvons introduire une densité ρ_H^{id} d'atomes, une densité $\rho_{H_2}^{\text{id}}$ de molécules, et des densités ρ_e^{id} et ρ_p^{id} d'électrons et de protons non liés chimiquement. On néglige dans ce calcul tous les effets du potentiel de Coulomb excepté pour les énergies de liaison. À basse densité, le système peut être traité comme un mélange de gaz parfaits, et les densités

idéales ρ_A^{id} ($A = e, p, H, H_2$) sont données par la formule

$$\rho_A^{\text{id}} = g_A \left(\frac{m_A}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\beta(E_A - \mu_A)} \quad (2.28)$$

où μ_A est le potentiel chimique des particules d'espèce A . Dans (2.28) g_A est le facteur de dégénérescence de l'état fondamental ($g_e = g_p = 2$, $g_H = g_{H_2} = 4$), m_A est la masse ($m_H = m_e + m_p$, $m_{H_2} = 2m_H$) et E_A est l'énergie de liaison de l'état fondamental ($E_e = E_p = 0$, E_H et E_{H_2} sont donnés à la page 8). À l'équilibre thermodynamique, les potentiels chimiques des différentes substances obéissent, d'après (2.27), aux relations

$$\mu_e + \mu_p = \mu_H \quad \text{et} \quad 2\mu_H = \mu_{H_2}. \quad (2.29)$$

La condition de neutralité $\rho_e^{\text{id}} = \rho_p^{\text{id}}$ détermine de plus la valeur de $\mu_e - \mu_p$. En introduisant les combinaisons

$$\mu = \frac{\mu_e + \mu_p}{2}, \quad \nu = \frac{\mu_e - \mu_p}{2} \quad (2.30)$$

la neutralité impose en effet

$$\nu = \frac{3}{4\beta} \ln \frac{m_p}{m_e}. \quad (2.31)$$

En utilisant les équations (2.28) à (2.31), les densités des différentes espèces de particules sont entièrement déterminée par la combinaison μ des potentiels chimiques et les énergies de liaison:

$$\rho_e^{\text{id}} = \rho_p^{\text{id}} = 2 \left(\frac{\sqrt{m_e m_p}}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} e^{\beta\mu} \quad (2.32)$$

$$\rho_H^{\text{id}} = 4 \left(\frac{m_H}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\beta(E_H - 2\mu)} \quad (2.33)$$

$$\rho_{H_2}^{\text{id}} = 4 \left(\frac{m_{H_2}}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\beta(E_{H_2} - 4\mu)}. \quad (2.34)$$

L'élimination du potentiel chimique μ dans ces équations donne les équations de Saha

$$\frac{\rho_H^{\text{id}}}{\rho_e^{\text{id}} \rho_p^{\text{id}}} = \left(\frac{2\pi\beta\hbar^2 m_H}{m_e m_p} \right)^{3/2} e^{-\beta E_H} \quad (2.35)$$

$$\frac{\rho_{H_2}^{\text{id}}}{(\rho_H^{\text{id}})^2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m_H} \right)^{3/2} e^{-\beta(E_{H_2} - 2E_H)} \quad (2.36)$$

Dans le diagramme de phase de la figure 2.1, ρ_e est la densité électronique totale et vaut $\rho_e = \rho_e^{\text{id}} + \rho_H^{\text{id}} + 2\rho_{H_2}^{\text{id}}$. Introduisons donc les rapports

$$\gamma_H \equiv \frac{\rho_H^{\text{id}}}{\rho_e} \quad \text{et} \quad \gamma_{H_2} \equiv \frac{2\rho_{H_2}^{\text{id}}}{\rho_e} \quad (2.37)$$

qui mesurent le degré d'association des électrons en atomes (γ_H) et en molécules d'hydrogène (γ_{H_2}). La courbe $\gamma_H = \frac{1}{2}$ correspond à la situation où 50% des électrons sont associés sous forme

d'atomes. D'après (2.35) et (2.36), ces courbes $\rho_e(\beta)$ sont données approximativement par

$$\gamma_{\text{H}} = \frac{1}{2} \quad \Longrightarrow \quad \rho_e(\beta) \simeq \frac{1}{8} \left(\frac{m_e m_p}{2\pi\beta\hbar^2 m_{\text{H}}} \right)^{3/2} e^{\beta E_{\text{H}}} \quad (2.38)$$

$$\gamma_{\text{H}_2} = \frac{1}{2} \quad \Longrightarrow \quad \rho_e(\beta) \simeq \frac{1}{8\sqrt{2}} \left(\frac{m_{\text{H}}}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} e^{\beta(E_{\text{H}_2} - 2E_{\text{H}})} \quad (2.39)$$

Ces courbes correspondent bien, à basse densité, aux lignes de séparation entre les régions ionisée, atomique et moléculaire indiquées sur le diagramme de phase.

Le raisonnement ci-dessus néglige entièrement les effets des interactions entre les particules, à part pour la formation d'atomes ou de molécules d'hydrogène dans leur état fondamental. Dans la fin de ce chapitre et dans les suivants, la formation d'atomes d'hydrogène dans le plasma (et leur polarisation éventuelle) sera en revanche décrite en tenant compte de manière cohérente de tous les effets induits par le potentiel de Coulomb. Remarquons que si l'on tenait compte dans le raisonnement précédent des états excités, le facteur $\exp[-\beta E_{\text{H}}]$ dans l'équation de Saha (2.35) devrait être remplacé par la fonction de partition interne:

$$Z_{\text{int}} = \sum_n e^{-\beta E_n}, \quad (2.40)$$

où la somme porte sur tous les états du spectre de l'atome d'hydrogène. Or, d'après les énergies (2.19) du spectre discret, il est clair que *la fonction de partition Z_{int} d'un atome d'hydrogène dans le vide diverge!* Ce problème est dû à la longue portée du potentiel de Coulomb, qui nécessite une attention particulière. Ce problème disparaît en fait lorsque l'on prend en compte correctement les effets des interactions entre les particules, et en particulier l'effet d'écran de Debye. À cause de ce phénomène d'écran collectif, le potentiel effectif ressenti par les particules est en effet à courte portée, et la mécanique statistique d'un plasma quantique est bien définie.

2.3 Description statistique

Dans cette section, nous rappelons les formules de base de la mécanique statistique quantique pour calculer les quantités qui nous intéressent, à savoir la fonction de partition, les fonctions de corrélation et la fonction de réponse $\chi(\mathbf{r})$. Nous travaillons dans l'ensemble grand-canonique pour éviter des complications liées à la contrainte d'un nombre fixé de particules.

2.3.1 Fonction de partition

La grande fonction de partition, à température inverse $\beta = 1/k_{\text{B}}T$ et potentiels chimiques $\{\mu_{\alpha}\}$, est par définition

$$\Xi_{\Lambda}(\beta, \{\mu_{\alpha}\}) = \sum_{\{N_{\alpha}\}} \text{Tr P} e^{-\beta(H_{\Lambda, N} - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} N_{\alpha})} \quad (2.41)$$

où $H_{\Lambda, N}$ est l'Hamiltonien (2.2) et la trace est prise sur l'espace des fonctions d'onde à N particules proprement symétrisée. L'opérateur

$$\text{P} \equiv \sum_{\text{p}=\text{p}_{\alpha_1} \dots \text{p}_{\alpha_S}} \left(\prod_{\alpha=1}^S \frac{\eta_{\alpha}^{\text{p}_{\alpha}}}{N_{\alpha}!} \right) \text{p} \quad (2.42)$$

est l'opérateur de projection sur les états symétriques ($\eta_\alpha = +1$) ou antisymétriques ($\eta_\alpha = -1$) des particules d'espèce α . La permutation p est une composition de permutations p_α des particules d'espèce α . En représentation de configuration, Ξ_Λ est donnée par

$$\Xi_\Lambda = \sum_{\{N_\alpha\}} \sum_P \left(\prod_{\alpha=1}^S \frac{\eta_\alpha^{p_\alpha} e^{\beta \mu_\alpha N_\alpha}}{N_\alpha!} \right) \int_\Lambda d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \sum_{\{\sigma_{\alpha_i}^z\}} \left\{ \left\{ \mathbf{r}_{p(i)}, \sigma_{\alpha_{p(i)}}^z \right\} \middle| e^{-\beta H_{\Lambda, N}} \middle| \left\{ \mathbf{r}_i, \sigma_{\alpha_i}^z \right\} \right\} \quad (2.43)$$

où $|\{\mathbf{r}_i, \sigma_{\alpha_i}^z\}\rangle = \bigotimes_{i=1}^N |\mathbf{r}_i, \sigma_{\alpha_i}^z\rangle$ est un produit d'états à une particule diagonalisant la composante de spin, le nombre quantique $\sigma_{\alpha_i}^z$ prenant les valeurs $-\sigma_\alpha, \dots, \sigma_\alpha$. La valeur moyenne d'une observable \hat{O} quelconque (\hat{O} dépend de la configuration $\{\mathbf{r}_i, \sigma_{\alpha_i}^z\}$ du système et doit commuter avec l'opérateur de permutation P) est donnée par

$$O_\Lambda \equiv \langle \hat{O} \rangle_\Lambda = \frac{1}{\Xi_\Lambda} \sum_{\{N_\alpha\}} \text{Tr} \left\{ P e^{-\beta [H_{\Lambda, N} - \sum_\alpha \mu_\alpha N_\alpha]} \hat{O} \right\}. \quad (2.44)$$

2.3.2 Fonctions de corrélation

La densité $\rho(\alpha, \mathbf{r})$ de particules d'espèce α en \mathbf{r} est la valeur moyenne de l'observable de **densité à un point**

$$\hat{\rho}(\alpha, \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta_{\alpha, \alpha_i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (2.45)$$

La densité à deux points

$$\rho_\Lambda(\alpha_a, \mathbf{r}_a, \alpha_b, \mathbf{r}_b) = \left\langle \sum_{i,j=1}^N \delta_{\alpha_a, \alpha_i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a) \delta_{\alpha_b, \alpha_j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_b) \right\rangle_\Lambda \quad (2.46)$$

mesure la probabilité jointe d'observer une particule d'espèce α_a en \mathbf{r}_a et une particule d'espèce α_b en \mathbf{r}_b , et ainsi de suite pour les densités à n points. Noter que la contribution des points coïncidents (les termes $i = j$) sont inclus dans la définition (2.46). Les fonctions de densités sans la contribution des points coïncidents seront notées $\rho_\Lambda^{(n, T)}(\alpha_1, \mathbf{r}_1, \dots, \alpha_n, \mathbf{r}_n)$. Nous adoptons de plus la convention d'omettre l'indice Λ pour signifier que la fonction est évaluée en limite thermodynamique $\Lambda \rightarrow \infty$. En tronquant les densités à n points selon la procédure habituelle, nous obtenons les **fonctions de corrélation** (ou fonctions de densité tronquées). La corrélation à deux points est par exemple

$$\rho_T(\alpha_1, \mathbf{r}_1, \alpha_2, \mathbf{r}_2) = \rho(\alpha_1, \mathbf{r}_1, \alpha_2, \mathbf{r}_2) - \rho(\alpha_1, \mathbf{r}_1) \rho(\alpha_2, \mathbf{r}_2). \quad (2.47)$$

En sommant $e_\alpha \rho(\alpha, \mathbf{r})$ sur les espèces de particules, nous obtenons la charge moyenne au point \mathbf{r} :

$$c_\Lambda(\mathbf{r}) \equiv \left\langle \sum_\alpha e_\alpha \hat{\rho}(\alpha, \mathbf{r}) \right\rangle_\Lambda = \left\langle \sum_{i=1}^N e_{\alpha_i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle_\Lambda. \quad (2.48)$$

Les fonctions de corrélation particule-charge et charge-charge s'obtiennent de même en sommant les fonctions de corrélation particule-particule avec les facteurs de charge e_α appropriés.

2.3.3 Susceptibilité électrique

La réponse d'un plasma à un champ électrique appliqué statique est décrite, à l'ordre linéaire, par la fonction diélectrique $\epsilon(\mathbf{k})$ ou la susceptibilité électrique (ou fonction de réponse) $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$. Nous rappelons dans cette section la relation entre ces deux fonctions et la formule fondamentale qui relie $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ à la fonction de corrélation de charge en temps imaginaire $S(\mathbf{r}, s)$.

Appliquons sur un plasma quantique (confiné dans un volume Λ) un champ électrique extérieur statique $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}) = -\nabla\phi(\mathbf{r})$. L'Hamiltonien $H_{\Lambda, N, \phi}$ du plasma en présence du champ électrique contient un terme supplémentaire par rapport à (2.2),

$$H_{\Lambda, N, \phi} = H_{\Lambda, N} + W, \quad W = \int_{\Lambda} d\mathbf{r}' \hat{c}(\mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}') \quad (2.49)$$

qui décrit l'interaction des charges avec le champ $\mathbf{E}_0(\mathbf{r})$. Calculons la densité de charge au point \mathbf{r}

$$c_{\Lambda, \phi}(\mathbf{r}) = \langle \hat{c}(\mathbf{r}) \rangle_{\Lambda, \phi}, \quad (2.50)$$

en présence du champ électrique au premier ordre dans la perturbation W . En utilisant le développement

$$e^{-\beta(H+\lambda W)} = e^{-\beta H} \left(\mathbb{1} + \sum_{n \geq 1} (-\lambda)^n \int_0^\beta ds_n \int_0^{s_n} ds_{n-1} \dots \int_0^{s_2} ds_1 W(s_n) \dots W(s_1) \right), \quad (2.51)$$

où $W(s) = e^{sH} W e^{-sH}$, nous obtenons à l'ordre linéaire

$$c_{\Lambda, \phi}^{\text{lin}}(\mathbf{r}) = \langle \hat{c}(\mathbf{r}) \rangle_{\Lambda} - \int_0^\beta ds \int_{\Lambda} d\mathbf{r}' \phi(\mathbf{r}') S_{\Lambda}(\mathbf{r}', s, \mathbf{r}) \quad (2.52)$$

où

$$S_{\Lambda}(\mathbf{r}', s, \mathbf{r}) \equiv \langle \hat{c}(\mathbf{r}', s) \hat{c}(\mathbf{r}) \rangle_{\Lambda} - \langle \hat{c}(\mathbf{r}', s) \rangle_{\Lambda} \langle \hat{c}(\mathbf{r}) \rangle_{\Lambda}, \quad (2.53)$$

et

$$\hat{c}(\mathbf{r}, s) = e^{sH_{\Lambda, N}} \hat{c}(\mathbf{r}) e^{-sH_{\Lambda, N}} \quad (2.54)$$

est l'**observable de charge "évoluée au temps imaginaire s "**. La troncature dans la fonction de corrélation (2.53) provient du développement en puissances de ϕ du facteur $1/\Xi_{\Lambda, N, \phi}$ dans (2.50). La valeur moyenne dans (2.52) est prise naturellement sur le système en l'absence de champ extérieur.

Afin d'éviter des complications liées à des effets de bord dans la formule (2.52), nous supposons le champ extérieur $\mathbf{E}_0(\mathbf{r})$ créé par une distribution de charge localisée (à support compact) $c^{\text{ext}}(\mathbf{r})$, et prenons la limite thermodynamique $\Lambda \rightarrow \infty$ à \mathbf{r} fixé. Le potentiel électrique $\phi(\mathbf{r})$ est alors donné par

$$\phi(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{c^{\text{ext}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.55)$$

et décroît comme $1/r$ à grande distance. Dans la limite $\Lambda \rightarrow \infty$, tous les effets de taille finie disparaissent dans (2.52). Par neutralité $\lim_{\Lambda \rightarrow \infty} \langle \hat{c}(\mathbf{r}) \rangle_{\Lambda} = 0$. Le système infiniment étendu étant

invariant sous les translations et les rotations (si la phase est fluide), la fonction de corrélation de charges en temps imaginaire

$$S(\mathbf{r}' - \mathbf{r}, s) = \lim_{\Lambda \rightarrow \infty} \langle \hat{c}(\mathbf{r}', s) \hat{c}(\mathbf{r}) \rangle_{\Lambda} \quad (2.56)$$

ne dépend que de $|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|$ en limite thermodynamique. Introduisons la transformée de Fourier du potentiel:

$$\tilde{\phi}(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \phi(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{k^2} \tilde{c}^{\text{ext}}(\mathbf{k}). \quad (2.57)$$

La charge induite (2.52) vaut, en utilisant le théorème de convolution,

$$\tilde{c}_{\phi}^{\text{lin.}}(\mathbf{k}) = -\frac{4\pi}{k^2} \int_0^{\beta} ds \tilde{c}^{\text{ext}}(\mathbf{k}) \tilde{S}(\mathbf{k}, s). \quad (2.58)$$

En réponse linéaire, la charge induite dans un plasma quantique s'exprime donc en terme de la fonction de corrélation de charges en temps imaginaire $S(\mathbf{r}, s) = \langle \hat{c}(\mathbf{r}, s) \hat{c}(\mathbf{0}) \rangle$, et non simplement en terme de la fonction de corrélation de charge statique $S(\mathbf{r}) = \langle \hat{c}(\mathbf{r}) \hat{c}(\mathbf{0}) \rangle$ comme c'est le cas dans un plasma classique. La fonction de réponse

$$\tilde{\chi}(\mathbf{k}) \equiv \frac{\tilde{c}_{\phi}^{\text{lin.}}(\mathbf{k})}{\tilde{c}^{\text{ext}}(\mathbf{k})}, \quad (2.59)$$

qui caractérise la réponse du plasma à la perturbation de charge $\tilde{c}^{\text{ext}}(\mathbf{k})$, est donc donnée, d'après (2.58), par la formule fondamentale

$$\boxed{\tilde{\chi}(\mathbf{k}) = -\frac{4\pi}{k^2} \int_0^{\beta} ds \tilde{S}(\mathbf{k}, s)} \quad (2.60)$$

La fonction $\chi(\mathbf{r})$ s'interprète comme la distribution de charge du nuage d'écran induit autour d'une charge test ponctuelle classique de 1 esu placée à l'origine. Comme $S(\mathbf{r}, s)$ ne dépend de \mathbf{r} que via $|\mathbf{r}|$, il est clair que la fonction de réponse $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ ne dépend que de la norme $|\mathbf{k}|$ du vecteur \mathbf{k} .

Lien entre $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ et la fonction diélectrique $\epsilon(\mathbf{k})$

Il est usuel de caractériser les propriétés électriques d'un plasma ou d'un diélectrique par sa **fonction diélectrique longitudinale** $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$, qui est définie comme le rapport de la composante longitudinale $D_L(\mathbf{k}, \omega)$ du champ de déplacement $\mathbf{D}(\mathbf{r}, t)$ sur la composante longitudinale $E_L(\mathbf{k}, \omega)$ du champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ dans la limite de champs faibles:

$$\epsilon(\mathbf{k}, \omega) = \lim_{E \rightarrow 0} \frac{D_L(\mathbf{k}, \omega)}{E_L(\mathbf{k}, \omega)}. \quad (2.61)$$

Supposons les champs statiques ($\omega = 0$), et cherchons la relation entre $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ et $\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon(\mathbf{k}, \omega = 0)$. La source du champ \mathbf{D} est la charge électrique extérieure

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}) = 4\pi c^{\text{ext}}(\mathbf{r}) \quad \Longrightarrow \quad D_L(\mathbf{k}) = \frac{4\pi}{ik} \tilde{c}^{\text{ext}}(\mathbf{k}), \quad (2.62)$$

tandis que la source du champ \mathbf{E} est la charge totale:

$$\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 4\pi c^{\text{tot}}(\mathbf{r}) \quad \Longrightarrow \quad E_L(\mathbf{k}) = \frac{4\pi}{ik} \tilde{c}^{\text{tot}}(\mathbf{k}). \quad (2.63)$$

Comme à l'ordre linéaire $\tilde{c}^{\text{tot}}(\mathbf{k}) = \tilde{c}^{\text{ext}}(\mathbf{k}) + \tilde{c}^{\text{ind. lin.}}(\mathbf{k})$, on trouve la relation

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \frac{\tilde{c}^{\text{ext}}(\mathbf{k})}{\tilde{c}^{\text{tot}}(\mathbf{k})} = \frac{1}{1 + \tilde{\chi}(\mathbf{k})}. \quad (2.64)$$

2.4 Quelques résultats exacts pour les états d'équilibre

Nous mentionnons dans cette section quelques résultats exacts concernant la thermodynamique et les fonctions de corrélation d'un plasma quantique. Par simplicité, nous ne les citons ici que dans le cas particulier d'un plasma e-p.

2.4.1 Thermodynamique

Stabilité de la matière

Dyson et Lenard [32] ont démontré que l'énergie E_{N_p, N_e} de l'état fondamental d'un plasma e-p est borné inférieurement par

$$\boxed{E_{N_p, N_e} \geq -C(N_p + N_e)} \quad (2.65)$$

où C est une constante positive. L'existence d'une borne inférieure proportionnelle au nombre de particules assure que l'énergie est extensive et que la matière n'implose pas sous l'effet des forces attractives, malgré la singularité en $1/r$ du potentiel de Coulomb. Une borne extensive n'est possible que si une espèce au moins de particules obéit à la statistique de Fermi-Dirac (comme les électrons). L'augmentation de l'énergie cinétique d'un gaz de Fermi libre comme $N_e^{5/3}$ est en effet un ingrédient essentiel de la preuve [53].

Il est intéressant de disposer d'une valeur de la constante C aussi petite que possible ($C \simeq 23$ Ry) dans la preuve de Lieb et Thirring [55]). On s'attend en effet à ce que l'affirmation suivante soit correcte: Il existe une constante positive B plus petite que $|E_H| = 1$ Ry telle que

$$E_{N_p, N_e} \geq -B(N_p + N_e - 1), \quad \forall(N_p, N_e) \neq (0, 0), (1, 1). \quad (2.66)$$

Pour tous les autres cas autres de l'atome d'hydrogène, la constante B devrait pouvoir être choisie strictement plus petite que $|E_H|$. Cette inégalité "forte" pour la stabilité de la matière est une conjecture encore non démontrée et qui sera admise à titre d'hypothèse dans le théorème de la limite atomique.

Existence de la limite thermodynamique

Soit $p_\Lambda(\mu_p, \mu_e, \beta)$ la pression grand-canonique du plasma e-p. Lieb et Lebowitz [54] ont démontré que dans la limite d'un volume infini

$$\boxed{\lim_{\Lambda \rightarrow \infty} p_\Lambda(\mu_p, \mu_e, \beta) = p(\mu, \beta)} \quad (2.67)$$

L'existence de cette limite montre que le système n'explose pas en dépit de la longue portée du potentiel de Coulomb. L'effet d'écran collectif et la neutralité locale du plasma sont des

ingrédients essentiels de la preuve. La pression $p(\mu, \beta)$ du système infiniment étendu ne dépend que de la combinaison $\mu = (\mu_p + \mu_e)/2$ des potentiels chimiques. Ceci montre que les densités loin des parois

$$\rho_\alpha = \frac{\partial}{\partial \mu_\alpha} p(\{\mu_\alpha\}, \beta) \quad (2.68)$$

ne dépendent pas de l'espèce α (électron ou proton) et donc que la neutralité locale

$$\boxed{\sum_{\alpha} e_{\alpha} \rho_{\alpha} = 0} \quad (2.69)$$

est satisfaite.

Remarque: Dans un plasma à plusieurs composantes, la neutralité (2.69) montre que sur les S densités $\{\rho_{\alpha}\}$, il n'y en a que $S - 1$ qui sont indépendantes (contrairement au cas d'un système avec des interactions à courte portée où toutes les densités peuvent être variées indépendamment). Des choix différents des potentiels chimiques $\{\mu_{\alpha}\}$ ne conduisent donc pas forcément à des densités différentes. En utilisant (2.68), nous voyons que la condition de neutralité est équivalente à

$$\frac{\partial}{\partial \nu} p(\{\mu_{\alpha} + \nu e_{\alpha}\}, \beta) = 0. \quad (2.70)$$

Posons $\boldsymbol{\mu} = (\mu_1, \dots, \mu_S)$, $\mathbf{e} = (e_1, \dots, e_S)$ et décomposons $\boldsymbol{\mu}$ en une composante parallèle et une composante perpendiculaire à \mathbf{e} :

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_{\perp} + \mu_{\parallel} \mathbf{e}, \quad \boldsymbol{\mu}_{\perp} \cdot \mathbf{e} = 0, \quad \mu_{\parallel} = \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{e} / |\mathbf{e}|^2 \quad (2.71)$$

L'équation (2.70) montre que la pression

$$p(\boldsymbol{\mu}, \beta) = p(\boldsymbol{\mu}_{\perp}, \beta) \quad (2.72)$$

ne dépend pas en limite thermodynamique de la composante de $\boldsymbol{\mu}$ parallèle à \mathbf{e} . Notons qu'il est naturel que $\boldsymbol{\mu}$ ne soit défini qu'à un vecteur colinéaire à \mathbf{e} près, car varier μ_{\parallel} revient à changer le potentiel électrostatique d'une constante, et l'état physique du plasma ne peut dépendre du choix de l'origine des énergies. Il est commode de lever la dégénérescence sur les potentiels chimiques en imposant sur les fugacités $z_{\alpha} = \exp[\beta \mu_{\alpha}]$ la condition dite de **pseudoneutralité**:

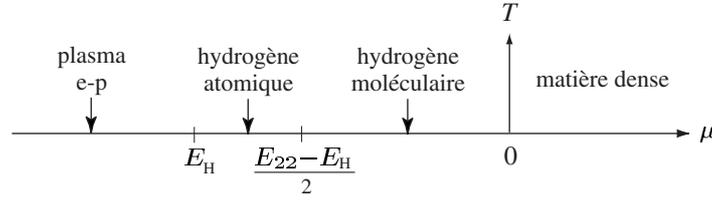
$$\sum_{\alpha} e_{\alpha} \rho_{\alpha}^{\text{id}} = 0, \quad \rho_{\alpha}^{\text{id}} = z_{\alpha} \frac{2\sigma_{\alpha} + 1}{(2\pi\lambda_{\alpha}^2)^{3/2}}. \quad (2.73)$$

L'intérêt de ce choix réside dans le fait que la neutralité (2.69) reste alors satisfaite même lorsque l'on néglige les interactions entre les particules du système. Il est clair que l'équation (2.73) a toujours une unique solution pour μ_{\parallel} , car le membre de gauche de (2.73) est une fonction strictement croissante de μ_{\parallel} variant de $-\infty$ à $+\infty$. Conformément à (2.31), la condition de pseudoneutralité impose dans le cas d'un plasma e-p la valeur $\mu_{\parallel} = 3 \ln(m_p/m_e)/4\beta$.

Théorème de la limite atomique et moléculaire

D'après le diagramme de phase de la figure 2.1 à la page 10, le plasma e-p peut se trouver à basse densité dans une phase ionisée, atomique ou moléculaire, selon la valeur de la température. Le théorème de la limite atomique, dû à Fefferman [35], est un résultat exact de physique mathématique sur la recombinaison des électrons et des protons en atomes d'hydrogène. Ce théorème affirme que l'équation d'état du plasma e-p tend vers celle d'un gaz parfait d'atomes d'hydrogène dans leur état fondamental dans une limite bien précise de basse densité et de basse température (la limite atomique).

Cette limite atomique, ou plus généralement moléculaire, correspond à fixer le potentiel chimique $\mu = (\mu_e + \mu_p)/2$ à une certaine valeur négative, et à faire tendre la température vers zéro ($\beta \rightarrow \infty$). D'après les équations (2.32), (2.33) et (2.34) pour les densités idéales de charges libres, d'atomes et de molécules d'hydrogène, on s'attend à ce que la nature chimique de la phase obtenue dans cette limite dépende de la valeur de $\mu < 0$ selon le diagramme suivant:



En effet,

- Si μ est suffisamment négatif ($-\infty < \mu < E_H$), la densité de charges libres $\rho_e^{\text{id}} + \rho_p^{\text{id}}$, qui est proportionnelle à $\exp[\beta\mu] \ll 1$, est exponentiellement plus grande que la densité atomique ($\rho_H^{\text{id}} \propto \exp[-\beta(E_H - 2\mu)]$) et que la densité moléculaire ($\rho_{H_2}^{\text{id}} \propto \exp[-\beta(E_{H_2} - 4\mu)]$). Dans la limite $\beta \rightarrow \infty$, on s'attend donc à ce que le plasma tende dans ces conditions vers un gaz parfait d'*hydrogène entièrement ionisé*, de pression $p(\mu, \beta) \simeq \rho_e^{\text{id}} + \rho_p^{\text{id}}$.

- Si μ est tel que

$$0 < E_H - 2\mu < -\mu \quad \text{et} \quad E_H - 2\mu < E_{H_2} - 4\mu, \quad (2.74)$$

c'est-à-dire que μ est dans l'intervalle $]E_H, (E_{H_2} - E_H)/2[$, la limite $\beta \rightarrow \infty$ devrait donner au contraire un gaz parfait d'*hydrogène atomique*. La deuxième condition assure en effet que $\rho_H^{\text{id}} \gg \rho_{H_2}^{\text{id}}$ et la première que $\rho_H^{\text{id}} \gg \rho_e^{\text{id}}$ et que la densité atomique est faible ($\rho_H^{\text{id}} \lambda_H^3 \ll 1$). Notons que cette phase atomique est possible grâce au fait que $(E_{H_2} - E_H)/2 > E_H$ (l'intervalle est non nul!).

- Dans le cas limite $\mu = E_H$, les densités ρ_e^{id} et ρ_p^{id} sont de même ordre. En faisant dépendre μ de β selon

$$\mu(\beta) = E_H + \frac{\lambda}{\beta} + o(\beta^{-1}) \quad (2.75)$$

pour un certain $\lambda \in \mathbb{R}$, le taux de ionisation $\rho_e^{\text{id}}/\rho_e$ tend dans la limite $\beta \rightarrow \infty$ vers une constante. Avec ce choix de $\mu(\beta)$, le plasma devrait donc tendre dans la limite $\beta \rightarrow \infty$ vers une phase d'équilibre de ionisation qui interpole entre la phase entièrement ionisée ($\lambda = -\infty$) et la phase purement atomique $\lambda = \infty$.

- Similairement, si μ est légèrement plus grand que $(E_{H_2} - E_H)/2$, on s'attend à obtenir un gaz parfait d'*hydrogène moléculaire*.

L'enjeu du théorème de la limite atomique et moléculaire consiste à montrer rigoureusement, en tenant compte de tous les effets des interactions (contrairement à la discussion ci-dessus), que dans la limite $\beta \rightarrow \infty$ à $\mu < 0$ fixé, l'équation d'état du plasma e-p tend vers celle d'un gaz parfait d'hydrogène moléculaire, atomique ou ionisé selon l'équilibre énergie-entropie défini par la valeur de μ . Pour la phase atomique, le théorème prend la forme suivante:

Théorème de la limite atomique *Si (2.66) est vrai, alors il existe un intervalle $]E_H, E_H + \Delta]$ (Δ dépend de B) tel que pour μ dans cet intervalle*

$$\beta p(\mu, \beta) = \rho_H^{\text{id}}(1 + \mathcal{O}(e^{-c\beta})), \quad \beta \rightarrow \infty, \quad c > 0. \quad (2.76)$$

Si μ est légèrement plus grand que E_H , il est donc démontré, modulo l'hypothèse (2.66), que la pression $p(\mu, \beta)$ est exponentiellement proche de celle d'un gaz parfait d'atomes d'hydrogène.

Le rôle de l'hypothèse (2.66) est aisé à comprendre. L'existence d'une constante B suffisamment petite pour la stabilité de la matière ($B_{\text{opt}} < B < |E_H|$, avec B_{opt} la valeur optimale) signifie en effet que dans l'intervalle $E_H < \mu < -B_{\text{opt}}$, on a les inégalités³

$$E_{N_p N_e} - \mu(N_p + N_e) > E_H - 2\mu > 0 \quad \forall (N_p, N_e) \neq (0, 0), (1, 1). \quad (2.77)$$

Ces inégalités sont la généralisation des conditions (2.74) sur μ à l'ensemble des états liés susceptibles de se former dans un plasma e-p. Remarquons que si un complexe est chargé ($N_p \neq N_e$), sa densité idéale

$$\rho_{N_p N_e}^{\text{id}} \propto \exp[-\beta(E_{N_p N_e} - \mu(N_p + N_e) + \nu(N_p - N_e))] \quad (2.78)$$

fait intervenir la différence $\nu = (\mu_e - \mu_p)/2$ des potentiels chimiques. Ce facteur supplémentaire ne joue pas de rôle dans les inégalités (2.77) car ν est de l'ordre de $1/\beta$ si l'on impose la pseudoneutralité (2.73). Les conditions (2.77) pour le potentiel chimique sont illustrées sur la figure 2.2. Dans cette figure, on a reporté, en fonction du nombre total de particules $N_p + N_e$, les énergies de liaison des états liés susceptibles de se former dans un plasma e-p. Considérons une droite de pente $\mu < 0$ passant par le point représentant l'atome d'hydrogène. Les inégalités (2.77) pour μ s'interprètent alors géométriquement comme la contrainte que cette droite ne doit pas intersecter l'enveloppe convexe des énergies de liaison (elle doit en particulier passer sous le point de la molécule H_2 , et sous le point d'un proton ou d'un électron libre). Les valeurs de μ qui conduisent à une phase moléculaire dans la limite $\beta \rightarrow \infty$ correspondent de même aux pentes des droites passant par le point de la molécule H_2 et qui n'interceptent pas l'enveloppe convexe. On remarque sur la figure que les énergies de liaison des ions H^- et H_2^+ sont trop faibles pour qu'il soit possible de satisfaire des inégalités (2.77) relative à un gaz parfait de ces substances.

2.4.2 Règles d'écran

À cause de la longue portée du potentiel de Coulomb, les fonctions de corrélation d'un plasma obéissent à des *règles de somme* qui traduisent la propriété remarquable des systèmes coulombiens d'écranter parfaitement les charges, qu'elles soient internes ou externe au système. La règle la plus simple est la neutralité locale en volume⁴

$$\sum_{\alpha} e_{\alpha} \rho_{\alpha} = 0. \quad (2.79)$$

³Poser $B = -\mu$ dans (2.66), et remarquer que $\mu > E_H \Rightarrow |\mu| > E_H - 2\mu$. La condition $E_H - 2\mu > 0$ provient de l'inégalité $B_{\text{opt}} > |E_H|/2$ qui suit des énergies de liaison du tableau de la page 8.

⁴Les éventuelles charges en excès se répartissent sur la surface de l'échantillon.

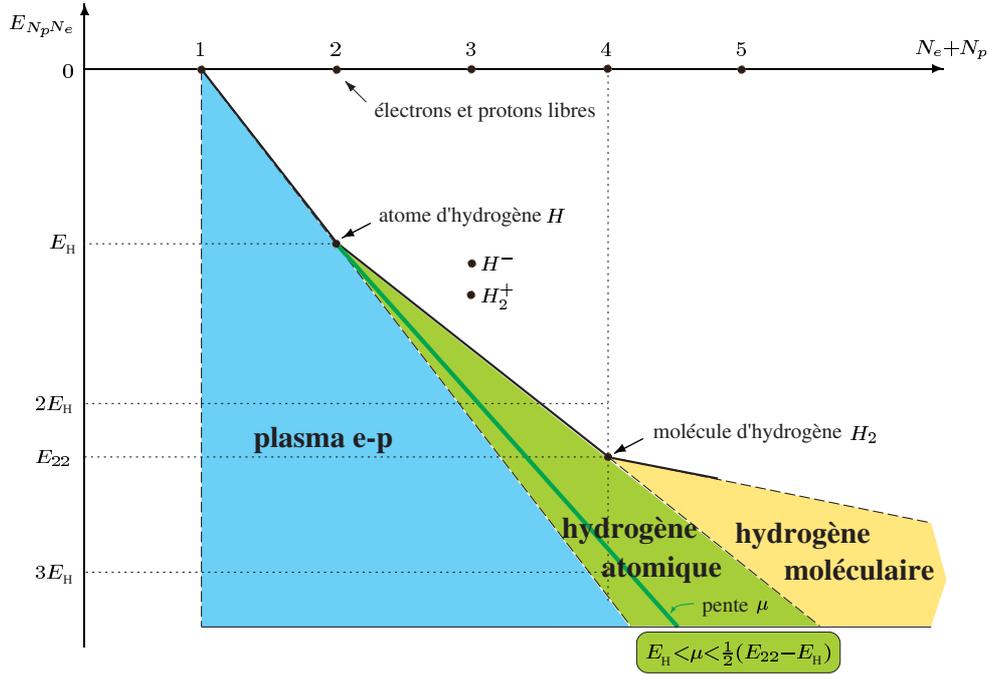


FIG. 2.2 – Illustration graphique des inégalités (2.77).

Règle d'écran interne

D'après (2.15), le nuage de polarisation induit autour d'une charge quelconque e_{α_1} du plasma est tel qu'il écranterait parfaitement cette charge. Ce phénomène d'écran se traduit au niveau de la fonction de corrélation à deux particules par la règle

$$\int d\mathbf{r} \sum_{\alpha} e_{\alpha} \rho_{\text{T}}(\alpha, \mathbf{r}, \alpha_1, \mathbf{r}_1) = -e_{\alpha_1}. \quad (2.80)$$

(Rappelons que la fonction $\rho_{\text{T}}(\alpha, \mathbf{r}, \alpha_1, \mathbf{r}_1)$ (2.47) contient la contribution des points coïncidents et qu'elle est évaluée dans la limite d'un volume infini). De manière plus générale, soit

$$\begin{aligned} \rho_{\text{T, c.p.}}(\alpha, \mathbf{r} | \alpha_1, \mathbf{r}_1, \dots, \alpha_n, \mathbf{r}_n) &\equiv \rho(\alpha, \mathbf{r}, \alpha_1, \mathbf{r}_1, \dots, \alpha_n, \mathbf{r}_n) \\ &- \rho(\alpha, \mathbf{r}) \rho(\alpha_1, \mathbf{r}_1, \dots, \alpha_n, \mathbf{r}_n) + \sum_{j=1}^n \delta_{\alpha, \alpha_j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \rho(\alpha_1, \mathbf{r}_1, \dots, \alpha_n, \mathbf{r}_n) \end{aligned} \quad (2.81)$$

la fonction de corrélation tronquée par rapport à n particules situées en $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n$. La fonction $\rho_{\text{T, c.p.}}$ est, après division par $\rho(\alpha_1, \mathbf{r}_1, \dots, \alpha_n, \mathbf{r}_n)$, l'excès de densité de particules d'espèce α en \mathbf{r} , lorsqu'il y a des particules d'espèces $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ situées en $\mathbf{r}_1 \neq \dots \neq \mathbf{r}_n$. Cette densité d'excès est telle qu'elle écranterait parfaitement la charge des n particules:

$$\boxed{\int d\mathbf{r} \sum_{\alpha} e_{\alpha} \rho_{\text{T, p.c.}}(\alpha, \mathbf{r} | \alpha_1, \mathbf{r}_1, \dots, \alpha_n, \mathbf{r}_n) = 0, \quad n = 1, 2, \dots} \quad (2.82)$$

Ces règles d'écran internes, pour n arbitraire, ont été démontrées par Alastuey et Martin [7].

Règle d'écran externe

Un plasma quantique écranter aussi parfaitement toute distribution de charge extérieure classique immergée dans le plasma. Cette règle d'écran externe se traduit par la condition

$$\boxed{\lim_{k \rightarrow 0} \tilde{\chi}(\mathbf{k}) = -1} \quad (2.83)$$

Ce résultat a été démontré par Martin et Oguey [62] sous quelques hypothèses de décroissance raisonnable des corrélations. Comme $\tilde{\chi}(\mathbf{k}) = \epsilon^{-1}(\mathbf{k}) - 1$, ce résultat est équivalent à la divergence de la fonction diélectrique $\epsilon(\mathbf{k})$ à $k = 0$, et *un plasma quantique à trois dimensions est donc formellement toujours conducteur*.

L'un des points forts du formalisme des graphes de Mayer quantique est de rendre compte de manière simple et performante des effets d'écran dans les plasmas quantiques. Vous verrez au chapitre 4 (§4.6.1) que les règles d'écran interne (2.82) et externe (2.83) peuvent aisément être démontrées à l'aide de ce formalisme, du moins de manière formelle (c'est-à-dire sans contrôler la convergence des séries de Mayer).

2.4.3 Décroissance algébrique des corrélations

L'argument de Debye et Hückel suggère que, dans un régime classique, le potentiel $e_0 V(\mathbf{r})$ créé par une charge e_0 du plasma doit être remplacé par le potentiel $\phi_{e_0}(\mathbf{r})$ (2.13) qui décroît exponentiellement rapidement. Un tel écran exponentiel de Debye a été démontré rigoureusement pour un plasma classique dilué par Brydges [15]. Comme suspecté par Brydges et Federbush [16], un tel écran exponentiel n'est toutefois plus vrai à strictement parler dans un plasma quantique. Les fluctuations de position des particules, dues à leur nature quantique, sont en effet à l'origine de forces multipolaires qui ne décroissent qu'algébriquement aux grandes distances [7]. Le comportement asymptotique des fonctions de corrélation a été calculé par Cornu, au moyen de la méthode des graphes de Mayer, pour un plasma quantique multicomposantes en l'absence [24] et en présence [25] d'un champ magnétique.

Pour un plasma e-p dans une phase fluide en l'absence de champs, la fonction de corrélation entre deux protons décroît asymptotiquement comme [24]

$$\rho_{\text{T}}(\mathbf{p}, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}, \mathbf{r}_2) \sim -\beta \frac{A(\beta, \mu)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^6}, \quad |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \rightarrow \infty, \quad (2.84)$$

avec, à basse densité ($\mu \rightarrow -\infty$ à β fixé),

$$A(\beta, \mu) \simeq -\rho_{\text{p}}^2 \frac{\hbar^4 \beta^4 e^4}{960} \left(\frac{1}{m_{\text{e}}} + \frac{1}{m_{\text{p}}} \right)^2. \quad (2.85)$$

En particulier, le potentiel effectif d'interaction entre deux protons dans le plasma est *attractif* aux très grandes distances! La fonction de corrélation particule-charge décroît asymptotiquement comme $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^{-8}$, en flagrante opposition avec l'écran exponentiel (2.14) trouvé dans l'approximation de Debye-Hückel. Finalement, la décroissance de la fonction de réponse $\chi(\mathbf{r})$ est donnée à basse densité par

$$\chi(\mathbf{r}) \sim \frac{1}{|\mathbf{r}|^8} \frac{\hbar^4 \beta^3 e^2}{32\pi} \left(\frac{1}{m_{\text{e}}} - \frac{1}{m_{\text{p}}} \right)^2, \quad |\mathbf{r}| \rightarrow \infty. \quad (2.86)$$

Chapitre 3

Introduction à la méthode des graphes de Mayer quantiques

3.1 Introduction

Nous démontrons dans ce chapitre le point central de la méthode des graphes de Mayer quantiques, à savoir la correspondance entre un problème de mécanique statistique *quantique* (système de particules en interaction via des forces à deux corps) et un problème de mécanique statistique *classique*, dans lequel les particules possèdent des degrés de liberté internes hérités de leur nature quantique. Cette correspondance, que l'on peut établir au moyen de la représentation de Feynman-Kac, est particulièrement intéressante car elle permet de s'affranchir de certaines difficultés de la mécanique quantique (non-commutativité des opérateurs, symétrisation de la fonction d'onde) en les absorbant dans une structure classique qui se prête à la technique des développements diagrammatiques de Mayer. Cette approche étant non perturbative vis-à-vis de la charge des particules et de la mécanique quantique, elle permet un traitement cohérent à température finie de tous les phénomènes présents dans un plasma quantique à basse densité: effets d'écran collectif, de diffraction (dus aux longueurs d'onde de de Broglie non nulles), d'échange, de recombinaison des charges sous forme d'atomes ou de molécules, de ionisation, etc. Ce formalisme a été employé par Alastuey et Perez [9, 8], et Alastuey, Cornu et Perez [4] pour calculer l'équation d'état d'un plasma multicomposantes jusqu'à l'ordre $\rho^{5/2}$ en densité. Cornu a ensuite obtenu ce développement, ainsi que le comportement asymptotique des corrélations, en présence d'un champ magnétique [25].

3.2 Équivalence avec un système classique

3.2.1 La formule magique dans l'approximation de Maxwell-Boltzmann

Par simplicité, nous considérons pour commencer la grande fonction de partition d'un plasma dans l'approximation de Maxwell-Boltzmann. Cette approximation revient à négliger les contributions d'échange dans (2.43), qui se réduit alors à

$$\Xi_{\Lambda}^{\text{MB}} = \sum_{\{N_{\alpha}\}} \left(\prod_{\alpha=1}^S \frac{(2\sigma_{\alpha} + 1)^{N_{\alpha}}}{N_{\alpha}!} e^{\beta\mu_{\alpha}N_{\alpha}} \right) \int_{\Lambda} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \langle \{\mathbf{r}_i\} | e^{-\beta H_{\Lambda,N}} | \{\mathbf{r}_i\} \rangle. \quad (3.1)$$

La formule “magique” affirme que la fonction de partition Ξ_Λ de tout système quantique (avec forces à deux corps) peut être mise sous la forme d’une fonction de partition *classique*. Cette équivalence entre le système quantique et un système classique est aisée à établir dans l’approximation de Maxwell-Boltzmann. Remplaçons en effet dans la formule (3.1)

$$\sum_{\{N_\alpha\}} \prod_{\alpha=1}^S \frac{1}{N_\alpha!} \quad \text{par} \quad \sum_N \frac{1}{N!} \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_N=1}^S \quad (3.2)$$

car la fonction que l’on somme ne dépend que des nombres $\{N_\alpha\}$ de particules d’espèce α . L’équivalence entre (3.1) et la fonction de partition d’un système classique est maintenant une conséquence directe de la formule de Feynman-Kac (rappelée dans l’annexe A). D’après (3.2) et (A.18), nous trouvons en effet

$$\begin{aligned} \Xi_\Lambda^{\text{MB}} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_N=1}^S & \left(\prod_{i=1}^N \frac{(2\sigma_{\alpha_i} + 1)e^{\beta\mu_{\alpha_i}}}{(2\pi\lambda_{\alpha_i}^2)^{3/2}} \int_\Lambda d\mathbf{r}_i \int D(\boldsymbol{\xi}_i) \right) \\ & \exp \left[-\beta \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N e_{\alpha_i} e_{\alpha_j} \int_0^1 ds V(\mathbf{r}_i + \lambda_{\alpha_i} \boldsymbol{\xi}_i(s) - \mathbf{r}_j - \lambda_{\alpha_j} \boldsymbol{\xi}_j(s)) \right] \end{aligned} \quad (3.3)$$

où $\lambda_\alpha = \hbar\sqrt{\beta/m_\alpha}$ est la longueur d’onde thermique de de Broglie et $\boldsymbol{\xi}(s)$ est un pont brownien de covariance (A.13). Le chemin aléatoire $\boldsymbol{\xi}(s)$ part de l’origine et retourne à l’origine en un temps unité: $\boldsymbol{\xi}(0) = \boldsymbol{\xi}(1) = \mathbf{0}$. Il doit rester à l’intérieur du volume Λ , mais nous n’écrivons pas cette contrainte explicitement, car elle disparaîtra trivialement dans la limite d’un volume infini. En introduisant les notations

$$\mathcal{F} = (\alpha, \mathbf{r}, \boldsymbol{\xi}(s)), \quad \int d\mathcal{F} = \sum_\alpha \int d\mathbf{r} \int D(\boldsymbol{\xi}) \quad (3.4)$$

$$z(\mathcal{F}) = \frac{(2\sigma_\alpha + 1)z_\alpha}{(2\pi\lambda_\alpha^2)^{3/2}}, \quad z_\alpha = e^{\beta\mu_\alpha} \quad (3.5)$$

$$V(\mathcal{F}_i, \mathcal{F}_j) = \int_0^1 ds V(\mathbf{r}_i + \lambda_{\alpha_i} \boldsymbol{\xi}_i(s) - \mathbf{r}_j + \lambda_{\alpha_j} \boldsymbol{\xi}_j(s)). \quad (3.6)$$

la fonction de partition Ξ_Λ^{MB} prend la forme classique

$$\Xi_\Lambda^{\text{MB}} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int d\mathcal{F}_1 \dots d\mathcal{F}_N z(\mathcal{F}_1) \dots z(\mathcal{F}_N) \exp \left[-\beta \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N e_{\alpha_i} e_{\alpha_j} V(\mathcal{F}_i, \mathcal{F}_j) \right]. \quad (3.7)$$

Le système quantique est donc équivalent, dans l’approximation de Maxwell-Boltzmann, à un système classique constitué de **boucles** \mathcal{F} caractérisées par leur espèce α , leur position \mathbf{r} et leur forme $\boldsymbol{\xi}(s)$ (voir fig. 3.1). Remarquons que le chemin brownien $\boldsymbol{\xi}(s)$, qui est lié aux fluctuations quantiques de position des particules, est interprété dans cette correspondance comme une variable supplémentaire (un degré de liberté interne) pour des particules classiques. Les boucles ont une activité $z(\mathcal{F})$ et interagissent via le potentiel à deux corps $V(\mathcal{F}_i, \mathcal{F}_j)$. L’expression de ce potentiel d’interaction montre que, de par leur nature quantique, les particules explorent le potentiel coulombien dans un domaine proportionnel à leur longueur d’onde thermique λ_α . La forme des boucles étant aléatoire, le système classique est analogue à un gas de particules chargées portant des multipoles fluctuants.

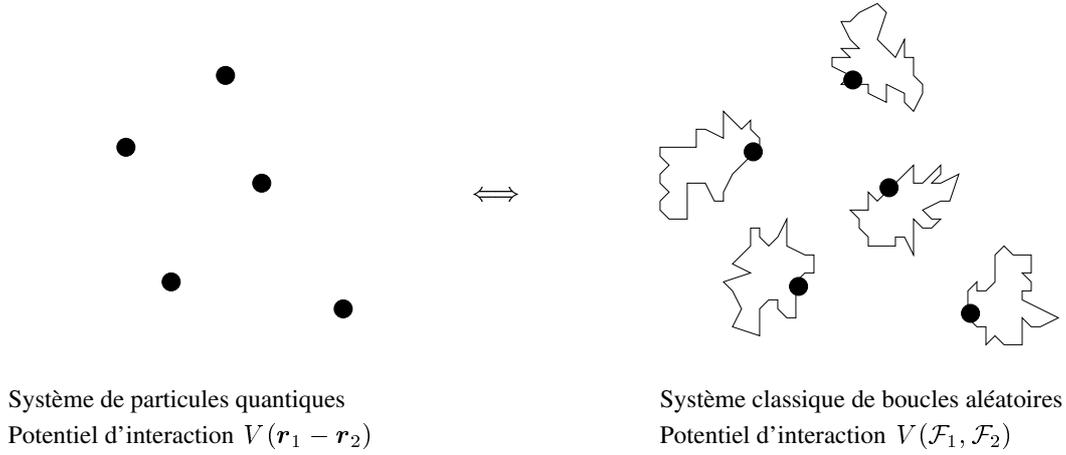


FIG. 3.1 – L'équivalence établie par la formule magique

Dans la limite classique $\hbar \rightarrow 0$, les boucles se réduisent à des points, et les termes d'interaction dans (3.7) s'identifient à une interaction de Coulomb classique pour des particules ponctuelles. Il est important de noter que l'interaction entre deux boucles (3.6), issue de la formule de Feynman-Kac, ne s'identifie avec l'interaction électrostatique usuelle

$$V_{\text{elec}}(\mathcal{F}_i, \mathcal{F}_j) = \int_0^1 ds_i \int_0^1 ds_j V(\mathbf{r}_i + \lambda_{\alpha_i} \boldsymbol{\xi}_i(s_i) - \mathbf{r}_j - \lambda_{\alpha_j} \boldsymbol{\xi}_j(s_j)) \quad (3.8)$$

dans laquelle chaque petit élément d'un filament linéique chargé $\boldsymbol{\xi}_i(s)$ interagirait avec tous les éléments d'un autre filament $\boldsymbol{\xi}_j(s)$.

3.2.2 La formule magique dans le cas général

Lorsque l'on applique dans le cas général la formule de Feynman-Kac sur la fonction de partition (2.43), il apparaît des termes d'échange, dus à l'opérateur de (anti)symétrisation P , qui font intervenir des chemins browniens ouverts partant d'une particule et aboutissant vers une autre particule de même espèce. Comme toute permutation peut être décomposée en produit de cycles, il est possible de regrouper les chemins ouverts en des chemins fermés plus grands qui passent par les positions des particules échangées dans un cycle (voir fig. 3.2). La double somme sur les configurations de particules $\sum_{\{N_\alpha\}}$ et sur leurs permutations \sum_p dans la fonction de partition peuvent alors être réarrangées en une somme sur tous les configurations possibles de boucles, une boucle pouvant contenir $q = 1, 2, \dots$ particules. Les facteurs combinatoires dans ce réarrangement sont tels que Ξ_Λ prend à nouveau la forme d'une fonction de partition classique pour un système de boucles, si l'on introduit une définition convenable de l'activité d'une boucle. Comme montré par Cornu [23], nous pouvons écrire la formule "magique"

$$\Xi_\Lambda = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int_{\Lambda} d\mathcal{L}_1 \dots d\mathcal{L}_N z(\mathcal{L}_1) \dots z(\mathcal{L}_N) e^{-\beta \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N e_{\alpha_i} e_{\alpha_j} V(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j)} \quad (3.9)$$

Dans cette formule, une boucle \mathcal{L} est caractérisée par son espèce α , le nombre de particules q qui la composent, et la forme d'un chemin brownien fermé $\mathbf{R}(s) = \mathbf{R} + \lambda_\alpha \mathbf{X}(s)$ parcouru en un

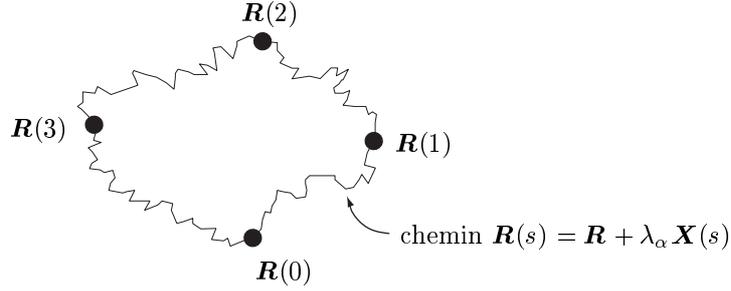


FIG. 3.2 – Représentation d’une boucle composée de $q = 4$ particules. Les chemins browniens ouverts sont regroupés en un seul chemin fermé $\mathbf{R}(s)$ paramétrisé par un “temps” s variant de 0 à q . Par construction, l’origine $\mathbf{R} = \mathbf{R}(0) = \mathbf{R}(q)$ de la boucle peut être choisi arbitrairement parmi les q positions des particules appartenant à la même boucle.

temps q :

$$\mathcal{L} = (\alpha, q, \mathbf{R}, \mathbf{X}(s)), \quad s \in [0, q], \quad \mathbf{X}(0) = \mathbf{X}(q) = \mathbf{0}. \quad (3.10)$$

Le potentiel d’interaction entre boucles est donné par

$$V(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j) = \int_0^{q_i} ds_i \int_0^{q_j} ds_j \tilde{\delta}(s_i - s_j) V(\mathbf{R}_i(s_i) - \mathbf{R}_j(s_j)). \quad (3.11)$$

Dans cette formule,

$$\tilde{\delta}(s) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{i2\pi ns} \quad (3.12)$$

est le peigne de Dirac ($\tilde{\delta}(s_1 - s_2)$ s’annule partout sauf pour $s_1 - s_2$ entier). La présence de cette fonction dans (3.11) assure que les particules interagissent au cours de leur “trajectoire” brownienne selon la “règle des temps égaux”, comme en (3.6). Intégrer sur une boucle signifie effectuer l’opération

$$\int d\mathcal{L} = \sum_{\alpha=1}^S \sum_{q=1}^{\infty} \int_{\Lambda} d\mathbf{R} \int D(\mathbf{X}) \quad (3.13)$$

où $D(\mathbf{X})$ est la mesure (normalisée) sur les ponts browniens parcourus en un temps q . Cette mesure gaussienne est entièrement définie par sa covariance

$$\int D(\mathbf{X}) X_{\mu}(s_1) X_{\nu}(s_2) = \delta_{\mu, \nu} \left[\min(s_1, s_2) - \frac{s_1 s_2}{q} \right]. \quad (3.14)$$

L’activité d’une boucle

$$z(\mathcal{L}) = \frac{\eta_{\alpha}^{q-1} (2\sigma_{\alpha} + 1) z_{\alpha}^q}{q (2\pi q \lambda_{\alpha}^2)^{3/2}} e^{-\beta U(\mathcal{L})}, \quad z_{\alpha} = e^{\beta \mu_{\alpha}} \quad (3.15)$$

incorpore les effets de la statistique, la dégénérescence de spin¹, et une énergie $U(\mathcal{L})$ d'interaction entre les particules de la même boucle:

$$U(\mathcal{L}) = \frac{e_\alpha^2}{2} \int_0^q ds_1 \int_0^q ds_2 (1 - \delta_{[s_1],[s_2]}) \tilde{\delta}(s_1 - s_2) V(\lambda_\alpha \mathbf{X}(s_1) - \lambda_\alpha \mathbf{X}(s_2)). \quad (3.16)$$

Le facteur $(1 - \delta_{[s_1],[s_2]})$, où $[s]$ est la valeur entière de s , évite de compter dans $U(\mathcal{L})$ une self-interaction pour les particules.

La représentation du système quantique en terme d'un système classique de boucles aléatoires reste donc valable lorsque l'on tient compte de la statistique quantiques des particules. Tous les effets induits par les statistiques quantiques sont incorporés dans le degré de liberté supplémentaire q associé aux boucles \mathcal{L} . Si l'on fixe la "longueur" des boucles à $q = 1$, on retrouve naturellement la formule (3.7). Pour $q \geq 2$, il convient de remarquer que l'activité $z(\mathcal{L})$ d'une boucle peut être négative: c'est le cas lorsqu'elle est composée d'un nombre pair de fermions ($\eta_\alpha = -1$ pour une espèce fermionique).

3.2.3 Preuve de la formule magique

Démontrons la formule magique (3.9), avec les expressions (3.15) et (3.11) de l'activité des boucles et de leurs interactions. Comme mentionné précédemment, la formule magique peut être prouvée en appliquant la formule de Feynman-Kac sur la fonction de partition, et en remplaçant la somme sur les permutations par une somme sur les structures de cycles. Un réarrangement, non trivial au niveau des facteurs combinatoires, permet ensuite de faire apparaître la fonction de partition classique (3.9) (voir [23] pour les détails).

Nous démontrons ici la formule magique en suivant une autre approche, proposée par Brydges et Martin [17]. Cette approche évite le problème de combinatoire un peu subtil lié à la réorganisation des termes, grâce à la transformation de Sine-Gordon (rappelée dans l'annexe A). Cette preuve est moins générale que la démonstration "combinatoire": elle requiert un potentiel d'interaction défini positif (ou défini négatif). Cette condition est toutefois satisfaite dans le cas d'un plasma, puisque le potentiel de Coulomb $V(\mathbf{r}) = 1/|\mathbf{r}|$ est défini positif, vu que sa transformée de Fourier vaut

$$\tilde{V}(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \frac{1}{|\mathbf{r}|} = \frac{4\pi}{|\mathbf{k}|^2}. \quad (3.17)$$

La transformation de Sine-Gordon fait intervenir le potentiel d'interaction évalué à l'origine, ce qui est une quantité infinie pour le potentiel de Coulomb. Nous remplaçons donc temporairement ce dernier par le potentiel régularisé à l'origine²

$$V_L(\mathbf{r}) \equiv \frac{1 - e^{|\mathbf{r}|/L}}{|\mathbf{r}|} \quad (3.18)$$

et prendrons la limite $L \rightarrow 0$ à la fin de la preuve.

La transformation de Sine-Gordon, permet de représenter la fonction de partition Ξ_Λ (2.41) comme une moyenne de fonction de partition idéales $\Xi_{\Lambda, \text{id}}[\phi]$ pour un système quantique de particules sans interaction soumises à un champ extérieur aléatoire. D'après (A.33), nous pouvons

¹Cette dégénérescence est donnée par $2\sigma_\alpha + 1$, car les particules dans une boucle doivent toutes avoir la même composante de spin $\sigma_i \in \{-\sigma_{\alpha_i}, \dots, \sigma_{\alpha_i}\}$. La partie spinorielle $\prod_{i=1}^N \langle s_{p(i)} | s_i \rangle$ dans l'élément de matrice (2.43) s'annule en effet si les composantes des spins des particules échangées dans un même cycle ne sont pas identiques.

² $V_L(\mathbf{r})$ est aussi défini positif, vu que $\tilde{V}(\mathbf{k}) = (4\pi)/(k^2 + L^4 k^4)$.

écrire

$$\Xi_\Lambda = \int \mathbf{D}^{[0,1]}(\phi) \Xi_{\Lambda, \text{id}}[-i\beta^{-\frac{1}{2}}\phi] \quad (3.19)$$

où

$$\Xi_{\Lambda, \text{id}}[\phi] = \sum_{\{N_\alpha\}} \text{Tr P } \mathcal{T} e^{-\beta \int_0^1 ds \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m_{\alpha_i}} \Delta_i + e_{\alpha_i} \phi(\mathbf{r}_i, s) - \mu_{\alpha_i} + \frac{1}{2} e_{\alpha_i}^2 V_L(\mathbf{0}) \right]}. \quad (3.20)$$

est la fonction de partition d'un système de particules idéales (sans interaction) de potentiel chimiques $\mu'_\alpha = \mu_\alpha - \frac{1}{2} e_\alpha^2 V_L(\mathbf{0})$ dans un champ extérieur dépendant du "temps" $\phi(\mathbf{r}, s)$, $0 \leq s \leq 1$. Le champ extérieur est distribué selon la mesure gaussienne $\mathbf{D}^{[0,1]}(\phi)$, qui est entièrement définie par sa covariance (A.31): les fluctuations du champ ϕ sont reliées au potentiel d'interaction $V_L(\mathbf{r})$. La fonction de partition idéale (3.20) peut être calculée formellement et vaut, selon (A.38),

$$\Xi_{\Lambda, \text{id}}[\phi] = \exp \left[\sum_{\alpha=1}^S \sum_{q=1}^{\infty} \frac{\eta_\alpha^{q-1} e^{q\beta[\mu_\alpha - \frac{1}{2} e_\alpha^2 V_L(\mathbf{0})]} (2\sigma_\alpha + 1)}{q} \text{Tr } \mathcal{T} e^{-\beta \int_0^q ds \left[-\frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \Delta + e_\alpha \phi(\mathbf{r}, s) \right]} \right] \quad (3.21)$$

où $\phi(\mathbf{r}, s)$ est étendu périodiquement en s avec période unité. Représentons la trace de l'exponentielle ordonnée dans le temps selon la formule de Feynman-Kac:

$$\text{Tr} \dots = \int d\mathbf{R} \int \mathbf{D}(\mathbf{X}) \frac{1}{(2\pi q \lambda_\alpha^2)^{3/2}} e^{-\beta \int_0^q ds e_\alpha \phi(\mathbf{R}(s), s)}, \quad \lambda_\alpha = \hbar \sqrt{\frac{\beta}{m_\alpha}}, \quad (3.22)$$

où $\mathbf{R}(s) = \mathbf{R} + \lambda_\alpha \mathbf{X}(s)$ est un chemin brownien partant et revenant en \mathbf{R} en un temps q . La mesure gaussienne (normalisée) $\mathbf{D}(\mathbf{X})$ sur les *paths browniens* $\mathbf{X}(s)$, $0 \leq s \leq q$, est caractérisée par la covariance (3.14). D'après (3.19), (3.21) et (3.22), la fonction de partition Ξ_Λ vaut

$$\Xi_\Lambda = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\prod_{i=1}^N \sum_{\alpha_i=1}^S \sum_{q_i=1}^{\infty} \frac{\eta_{\alpha_i}^{q_i-1} (2\sigma_{\alpha_i} + 1)}{q_i (2\pi q_i \lambda_{\alpha_i}^2)^{3/2}} e^{\beta q_i [\mu_{\alpha_i} - \frac{1}{2} e_{\alpha_i}^2 V_L(\mathbf{0})]} \int d\mathbf{R}_i \int \mathbf{D}(\mathbf{X}_i) \right) \int \mathbf{D}^{[0,1]}(\phi) e^{\frac{i}{\sqrt{\beta}} \sum_{i=1}^N \int_0^{q_i} ds e_{\alpha_i} \phi(\mathbf{R}_i(s), s)} \quad (3.23)$$

Pour effectuer l'intégration fonctionnelle sur le champ ϕ , il faut remplacer la fonction de Dirac $\delta(s_1 - s_2)$ dans la covariance (A.31) par le peigne de Dirac $\tilde{\delta}(s_1 - s_2)$, car $\phi(\mathbf{r}, s)$ a été étendu périodiquement en s avec période unité. De cette covariance et (A.6), la moyenne sur ϕ donne

$$\int \mathbf{D}^{[0,1]}(\phi) e^{\frac{i}{\sqrt{\beta}} \sum_{i=1}^N \int_0^{q_i} ds e_{\alpha_i} \phi(\mathbf{R}_i(s), s)} = e^{-\beta \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int_0^{q_i} ds_i \int_0^{q_j} ds_j \tilde{\delta}(s_i - s_j) e_{\alpha_i} e_{\alpha_j} V_L(\mathbf{R}_i(s_i) - \mathbf{R}_j(s_j))} \quad (3.24)$$

et reconstruit comme attendu des facteurs d'interactions à deux corps. Les équations (3.23) et (3.24) montrent que Ξ_Λ peut être écrit sous la forme d'une fonction de partition classique pour un système de boucles $\mathcal{L} = (\alpha, q, \mathbf{R}, \mathbf{X})$ avec potentiel d'interaction entre boucles $V(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j)$ (3.11). Les termes de self-énergies ($i = j$) dans (3.24) peuvent être décomposés en un terme $U(\mathcal{L})$ (3.16) de self-énergie de boucle (qui correspond aux énergies d'interaction des particules au sein de la même boucle), et un terme de self-énergie pour les q particules de la

boucle: $-\beta q \frac{1}{2} e_{\alpha_i} V_L(\mathbf{0})$. Avec cette décomposition, les facteurs de self-énergies des particules disparaissent dans (3.23), et cette formule s'identifie à la formule magique (3.9) si l'on introduit la définition (3.15) de l'activité $z(\mathcal{L})$ d'une boucle et la notation $d\mathcal{L}$ (3.13). Cette preuve de la formule magique, établie pour le potentiel d'interaction régularisé à l'origine $V_L(\mathbf{r})$, couvre également le cas du potentiel de Coulomb $V(\mathbf{r}) = 1/|\mathbf{r}|$ qui s'obtient simplement en prenant la limite $L \rightarrow 0$.

3.2.4 Fonctions de corrélation

Tout comme la fonction de partition, les fonctions de corrélation de particules $\rho_\Lambda(\alpha_1, \mathbf{r}_1, \dots, \alpha_n, \mathbf{r}_n)$ admettent une représentation classique dans le système de boucles. Cette représentation peut s'obtenir en procédant comme au paragraphe précédent ou, plus simplement, en la déduisant des fonctions de corrélation de boucles (qui sont définies à partir de Ξ_Λ (3.9) de manière habituelle) en utilisant le fait qu'une boucle \mathcal{L} est constituée de q particules.

Définissons la "fonction" $\delta(\mathcal{L}, \mathcal{L}_i)$ qui identifie la boucle \mathcal{L}_i à la boucle \mathcal{L}

$$\delta(\mathcal{L}, \mathcal{L}_i) = \delta_{\alpha, \alpha_i} \delta_{q, q_i} \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_i) \delta(\mathbf{X}, \mathbf{X}_i) \quad (3.25)$$

et l'observable de densité de boucles par $\hat{\rho}(\mathcal{L}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathcal{L}, \mathcal{L}_i)$. Les **fonctions de densité à n boucles**, points coïncidents inclus³, sont alors

$$\rho_\Lambda(\mathcal{L}_1, \dots, \mathcal{L}_n) = \langle \hat{\rho}(\mathcal{L}_1) \dots \hat{\rho}(\mathcal{L}_n) \rangle_{\Lambda, \text{boucles}}, \quad (3.26)$$

où la valeur moyenne est prise sur le système de boucles:

$$\langle \dots \rangle_{\Lambda, \text{boucles}} \equiv \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\prod_{i=1}^N \int d\mathcal{L}_i z(\mathcal{L}_i) \right) e^{-\beta \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N V(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j)} \dots \quad (3.27)$$

La correspondance entre les corrélations de particules et les corrélations de boucles s'obtient en utilisant le fait qu'une boucle $\mathcal{L} = (\alpha, q, \mathbf{R}, \mathbf{X})$ correspond à un groupe de q particules d'espèce α situées en $\mathbf{r}^{(k)} = \mathbf{R} + \lambda_\alpha \mathbf{X}(k-1)$, $k = 1, \dots, q$ (voir fig. 3.2).

La densité $\rho(\alpha, \mathbf{r})$ de particules d'espèce α en \mathbf{r} s'exprime donc en terme de la densité de boucles $\rho(\mathcal{L})$ en considérant toutes les longueurs de boucles possibles:

$$\rho(\alpha, \mathbf{r}) = \sum_{q=1}^{\infty} q \int D(\mathbf{X}) \rho(\mathcal{L}). \quad (3.28)$$

On obtient le facteur q dans (3.28) en remarquant que la particule en \mathbf{r} peut être l'une quelconque des q particules de la boucle (pas nécessairement celle à l'origine), et en utilisant le fait que l'origine \mathbf{R} de la boucle peut être placée à notre guise sur l'une des q positions $\mathbf{r}^{(k)}$. Ce même raisonnement peut être appliqué aux corrélations à plusieurs particules et l'on trouve dans le cas $n \geq 2$ (voir l'appendice D à la page 66):

$$\begin{aligned} \rho_{\Gamma}(\alpha_1, \mathbf{r}_1, \alpha_2, \mathbf{r}_2) &= \sum_{q_1, q_2=1}^{\infty} q_1 q_2 \int D(\mathbf{X}_1) \int D(\mathbf{X}_2) \rho_{\Lambda}^{(2, \Gamma)}(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2) \\ &\quad + \delta_{\alpha_1, \alpha_2} \sum_{q_2=1}^{\infty} q_2 \sum_{k=1}^{q_2} \int D(\mathbf{X}_2) \delta(\mathbf{r}_2^{(k)} - \mathbf{r}_1) \rho(\mathcal{L}_2). \end{aligned} \quad (3.29)$$

³On note par $\rho_{\Lambda}^{(n, \Gamma)}(\mathcal{L}_1, \dots, \mathcal{L}_n)$ les fonctions de corrélation sans la contribution des points coïncidents.

La fonction de corrélation à deux particules est donc reliée non seulement à la fonction de corrélation à deux boucles (sans les points coïncidents), mais aussi à la densité de boucles $\rho(\mathcal{L})$ car les deux particules peuvent faire partie de la même boucle. Le deuxième terme de (3.29) correspond précisément à ces configurations (lorsque $q_2 \geq 2$), et contient également la contribution $\delta_{\alpha_1, \alpha_2} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \rho(\alpha_1, \mathbf{r}_1)$ des points coïncidents lorsque $q_2 = 1$.

3.2.5 Fonction de réponse $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$

Dans le monde des boucles, la fonction de réponse $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ du plasma à un champ électrique extérieur, définie en (2.59), s'exprime très simplement en terme de la fonction de corrélation à deux boucles $\rho_{\text{T}}(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2)$. La manière la plus simple⁴ pour trouver l'expression équivalente classique de $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ consiste à ajouter dans la formule magique (3.9) un facteur $\exp[-\beta \hat{h}^{\text{ext}}]$, où

$$\hat{h}^{\text{ext}} = \sum_{i=1}^N e_{\alpha_i} \int_0^{q_i} ds \phi(\mathbf{R}_i(s)) = \int d\mathcal{L}' e_{\alpha'} \hat{\rho}(\mathcal{L}') \int_0^{q'} ds \phi(\mathbf{R}'(s)). \quad (3.30)$$

est l'interaction des boucles avec le potentiel électrique extérieur $\phi(\mathbf{r})$. La charge induite dans le système en présence de ce potentiel est par définition

$$c_{\phi}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} e_{\alpha} \langle \hat{\rho}(\alpha, \mathbf{r}) \rangle_{\phi} \quad (3.31)$$

où la valeur moyenne est calculée avec la fonction de partition $\Xi_{\Lambda, \phi}$ contenant le facteur d'interaction (3.30). Conformément à (3.28), cette densité de charge induite est reliée à la densité de boucle induite par

$$c_{\phi}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} e_{\alpha} \sum_q q \int D(\mathbf{X}) \rho_{\phi}(\mathcal{L}) \quad (3.32)$$

où $\rho_{\phi}(\mathcal{L}) = \langle \hat{\rho}(\mathcal{L}) \rangle_{\phi}$ et où la boucle \mathcal{L} est située en $\mathbf{R} = \mathbf{r}$. En réponse linéaire

$$\rho^{\text{lin.}}(\mathbf{r}) = -\beta \left[\langle \hat{\rho}(\mathcal{L}) \hat{h}^{\text{ext}} \rangle - \langle \hat{\rho}(\mathcal{L}) \rangle \langle \hat{h}^{\text{ext}} \rangle \right] \quad (3.33)$$

$$= -\beta \int d\mathcal{L}' e_{\alpha'} \int_0^{q'} ds' \phi(\mathbf{R}'(s')) \rho_{\text{T}}(\mathcal{L}, \mathcal{L}'). \quad (3.34)$$

Il est commode de noter les variables internes des boucles par la lettre χ :

$$\mathcal{L} = (\mathbf{R}, \chi) \quad \chi = (\alpha, q, \mathbf{X}), \quad \int d\chi = \sum_{\alpha} \sum_q \int D(\mathbf{X}). \quad (3.35)$$

Cette notation permet d'expliciter le fait qu'en limite thermodynamique,

$$\rho_{\text{T}}(\mathcal{L}, \mathcal{L}') = \rho_{\text{T}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}', \chi, \chi') \quad (3.36)$$

est une fonction de la différence des positions $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$. En utilisant le théorème de convolution et la transformée de Fourier (2.57)

$$\int e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}' \phi(\mathbf{r}' + \lambda' \mathbf{X}'(s')) = e^{i\mathbf{k} \cdot \lambda_{\alpha'} \mathbf{X}'(s')} \frac{4\pi}{k^2} \tilde{c}^{\text{ext}}(\mathbf{k}), \quad (3.37)$$

⁴Une autre manière d'arriver à la formule (3.38) serait de partir du résultat de réponse linéaire *quantique* (2.60) et d'exprimer ensuite $\tilde{S}(\mathbf{k}, s)$ dans le langage des boucles au moyen de calculs semblables à ceux effectués lors de la démonstration de la formule magique.

on obtient pour la fonction de réponse (2.59):

$$\tilde{\chi}(\mathbf{k}) = -\frac{4\pi\beta}{k^2} \sum_{\alpha,\alpha'} e_\alpha e_{\alpha'} \sum_{q,q'} q \int_0^{q'} ds' \int D(\mathbf{X}) \int D(\mathbf{X}') e^{i\mathbf{k}\cdot\lambda_{\alpha'}\mathbf{X}'(s')} \tilde{\rho}_T(\mathbf{k}, \chi, \chi') \quad (3.38)$$

Cette expression, obtenue en premier par Cornu [23], est notre point de départ pour étudier les phénomènes d'écran et de polarisation dans le plasma quantique. La formule (3.38) a la propriété remarquable de relier la fonction de réponse $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$, qui est un objet compliqué dans le système quantique⁵, à une simple fonction de corrélation *statique* dans le système de boucles. Grâce à la nature classique du système de boucles, cette fonction de corrélation peut de plus être étudiée en utilisant la technique des développements diagrammatiques de Mayer.

3.3 Graphes de Mayer quantiques

La représentation du plasma quantique en terme du système classique de boucles permet d'utiliser la technique standard des développements diagrammatiques de Mayer. Les fonctions de corrélation de boucles peuvent ainsi être représentées par leur série de Mayer en activité, ou en densité⁶. Ces **graphes de Mayer quantiques** sont *la généralisation naturelle au cas quantique des séries de Mayer utilisée couramment en mécanique statistique classique*. La nouveauté introduite dans les graphes par la mécanique quantique n'est "que" les variables internes supplémentaires q et \mathbf{X} associées aux boucles, ainsi que la forme particulière du potentiel d'interaction entre boucles $V(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j)$ qui est héritée de la représentation de Feynman-Kac.

Développements diagrammatiques en activité

Conformément aux règles standard des développements de Mayer (voir par exemple [43]), la densité de boucles admet la représentation

$$\rho(\mathcal{L}) = \sum_{G_1} \frac{1}{S_{G_1}} \int \prod_{n=1}^N d\mathcal{L}_n z(\mathcal{L}_n) \left[\prod f \right]_{G_1}. \quad (3.39)$$

Dans cette formule, la somme porte sur tous les graphes connexes, non numérotés et topologiquement distincts G_1 qui ont un point racine \mathcal{L} et $N = 0, 1, 2, \dots$ points internes de poids statistique $z(\mathcal{L})$. À chaque lien entre deux boucles $(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j)$, on associe le facteur de Mayer suivant, appelé lien f ,

$$f(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j) = e^{-\beta_{ij}V(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j)} - 1, \quad \beta_{ij} = \beta e_{\alpha_i} e_{\alpha_j}, \quad (3.40)$$

et $[\prod f]_{G_1}$ est le produit de tous les liens f de Mayer dans le diagramme G_1 . Le facteur de symétrie S_{G_1} est le nombre de permutations des points internes \mathcal{L}_n qui laissent ce produit invariant. Graphiquement, les premiers graphes du développement (3.39) sont

$$\rho(\mathcal{L}) = \circ + \circ \text{---} \bullet + \begin{array}{c} \bullet \\ / \quad \backslash \\ \circ \quad \bullet \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \\ / \quad \backslash \\ \bullet \quad \bullet \\ / \quad \backslash \\ \circ \quad \bullet \end{array} + \dots \quad (3.41)$$

⁵ $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ est relié par (2.60) à une intégrale sur une fonction de corrélation évoluée en temps imaginaire.

⁶Il est important de remarquer que les graphes dans ces séries sont fonction de l'activité de boucle $z(\mathcal{L})$ (ou de la densité de boucles $\rho(\mathcal{L})$), eux-mêmes fonctions des fugacités $\{z_\alpha\}$. Pour obtenir les développements en fonction des densités physiques $\{\rho_\alpha\}$, il faudra utiliser (3.28), et la condition de pseudoneutralité (2.73) pour lever la dégénérescence sur les fugacités.

Dans ces diagrammes, les traits noirs épais correspondent aux liens f de Mayer et les boucles sont représentées par un point noir ou un point blanc, selon qu'une intégrale sur les variables de boucles $\int d\mathcal{L}$ doit être effectuée ou non. Notons que les liens f ne sont pas orientés:

$$f(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j) = f(\mathcal{L}_j, \mathcal{L}_i). \quad (3.42)$$

La fonction de corrélation à deux boucles $\rho^{(2,T)}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$ possède un développement de Mayer en activité similaire à (3.39):

$$\rho^{(2,T)}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) = \sum_{G_2} \frac{1}{S_{G_2}} \int \prod_{n=1}^N d\mathcal{L}_n z(\mathcal{L}_n) \left[\prod f \right]_{G_2}. \quad (3.43)$$

Les diagrammes G_2 sont définis comme les diagrammes G_1 , à ceci près qu'ils ont deux points racines \mathcal{L}_a et \mathcal{L}_b .

Resommation des divergences coulombiennes

Aux grandes distances, le lien de Mayer $f(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j)$ hérite de la lente décroissance du potentiel de Coulomb:

$$f(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j) \sim -\beta_{ij} V(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j) \sim -\beta_{ij} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j| \rightarrow \infty. \quad (3.44)$$

Les graphes de Mayer divergent donc presque tous en limite thermodynamique, car les liens f ne sont pas intégrables. Malgré cette divergence individuelle des graphes, leur somme tend, dans la limite $\Lambda \rightarrow \infty$, vers une valeur bien définie, qui n'est autre que la valeur en limite thermodynamique de la quantité que l'on développe en série⁷. Aussi, comme il est courant de le faire pour des physiciens, nous allons nous affranchir des divergences dans ces séries en réarrangeant les termes et en effectuant des resommations partielles, de manière à faire apparaître des quantités finies en limite thermodynamique.⁸

La resommation des divergences coulombiennes est bien connue dans le cas d'un plasma classique [65, 1]. Elle conduit à une version "renormalisée" de la diagrammatique, dans laquelle les graphes de Mayer "resommés" font intervenir des particules interagissant via un potentiel effectif ϕ prenant en compte des effets à n corps (collectifs) dans le système. Cette procédure de renormalisation revient à incorporer de manière systématique dans la théorie l'effet d'écran dû à la longue portée de l'interaction coulombienne (présence de nuages de polarisation autour des charges du système).

Il est naturel d'appliquer exactement la même stratégie de resommation des divergences coulombiennes dans les graphes de Mayer quantiques. Il y a alors toutefois plusieurs définitions

⁷Ici les corrélations de boucles, mais nous aurions aussi pu développer la pression, dont nous savons par (2.67) qu'elle possède une limite thermodynamique.

⁸Remarquons que cette manière de procéder n'est naturellement pas rigoureuse du point de vue des mathématiques. Il est en effet bien connu qu'en réarrangeant les termes et en effectuant des sommes partielles dans une série qui n'est pas absolument convergente, nous pouvons obtenir des résultats arbitraires. Nous ne pouvons dès lors qu'espérer que nos séries resommées décrivent correctement la physique du système. Comme le dit Anderson [10], "*The mere fact that a result can be derived from [renormalized] cluster theory implies nothing about whether the result is rigorously correct, accurate, useful, or even meaningful. Such a result should be regarded merely as a working hypothesis to be tested by comparison with experiment or a theorem to be proved in more rigorous ways. Our confidence in the use of these mathematically improper methods is increased, however, by the fact that many accurate and useful theories of fluids have been derived using them.*"

possibles d'un potentiel effectif, selon qu'il inclut ou non des interactions multipolaires (dues aux chemins browniens $\lambda\mathbf{X}(s)$) et des effets dus à la statistique quantique (boucles avec $q \geq 2$).

Dans [23], Cornu a introduit une méthode de resommation des divergences coulombiennes basée sur une décomposition multipolaire du potentiel d'interaction entre boucles [voir (4.99)]. Cette méthode conduit à des graphes resommés faisant intervenir plusieurs liens (F_{cc} , F_{cm} , F_{mc} et F_R), qui décrivent des interactions effectives entre monopoles ou multipoles des boucles. Les graphes issus de cette resommation sont malheureusement mal adaptés, à cause des multiples sortes de liens, à l'évaluation de quantités (pression, fonction de réponse, ...) dans la limite atomique (voir chapitre 5). Pour résoudre cette difficulté, nous introduisons une resommation des divergences coulombiennes qui ne se base pas sur une décomposition multipolaire du potentiel entre boucles, et qui conduit à des graphes de Mayer resommés obéissant à des règles diagrammatiques très simples ne faisant intervenir qu'un seul potentiel effectif ϕ . Ce point, ainsi que l'étude détaillée du potentiel effectif à basse densité, est l'objet principal du chapitre suivant.

Chapitre 4

Graphes de Mayer quantiques et effets d'écran

Remarque: Le contenu de ce chapitre est en majeure partie dans l'article “*Quantum Mayer graphs for Coulomb systems and the analog of the Debye potential*”, reproduit ci-après.

Aperçu du contenu de l'article

Nous introduisons dans cet article une nouvelle manière de resommer les divergences coulombiennes dans les graphes de Mayer quantiques. La resommation proposée a la propriété remarquable de ne faire intervenir qu'un seul potentiel effectif ϕ , qui peut être interprété comme l'analogie quantique du potentiel de Debye.

Le **potentiel effectif** ϕ est défini comme dans le cas d'un plasma classique, c'est-à-dire par la somme des graphes en chaînes

$$-\beta_{ij}\phi(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j) \equiv \circ \text{---} \circ + \circ \text{---} \bullet \text{---} \circ + \circ \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \circ + \dots \quad (4.1)$$

où le trait “fin” entre deux boucles représente la partie linéaire $-\beta_{ij}V(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j)$ du lien de Mayer f (3.40). Dans (4.1), chaque point noir a comme poids statistique l'activité de boucles $z(\mathcal{L})$ (3.15) qui contient le facteur de self-énergie coulombienne (3.16). L'intégration fonctionnelle sur les formes des boucles intermédiaires ne peut donc pas être calculée analytiquement, et ϕ est un objet compliqué. En revanche, avec la définition (4.1), les divergences coulombiennes peuvent être resommées formellement comme dans le cas d'un plasma classique¹, et les graphes “prototypes” (resommés) obéissent à des règles diagrammatiques très simples, qui ne font intervenir que deux liens

$$F_C(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j) = -\beta_{ij}\phi(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j) \quad \text{et} \quad F_R(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j) = e^{-\beta_{ij}\phi(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j)} - 1 + \beta_{ij}\phi(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j) \quad (4.2)$$

et des règles de convolution interdite (voir §4.5.1). Cette diagrammatique est utile car ϕ peut être calculé relativement explicitement, grâce à une propriété d'invariance dans le temps de la mesure sur les ponts browniens. Nous montrons que la transformée de Fourier de $\phi(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) = \phi(\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b, \chi_a, \chi_b)$ vaut (section 4.3)

$$\tilde{\phi}(\mathbf{k}, \chi_a, \chi_b) = \int_0^{q_a} ds_a \int_0^{q_b} ds_b e^{i\mathbf{k} \cdot [\lambda_a \mathbf{X}_a(s_a) - \lambda_b \mathbf{X}_b(s_b)]} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{4\pi}{k^2 + \kappa^2(k, n)} e^{2i\pi n(s_a - s_b)} \quad (4.3)$$

¹Voir l'annexe B page 157 pour une présentation détaillée de la resommation.

où

$$\kappa^2(k, n) \equiv 4\pi\beta \sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 \sum_q q \int_0^q ds \int D(\mathbf{X}) z(\chi) e^{i\mathbf{k} \cdot \lambda_{\alpha} \mathbf{X}(s)} e^{2i\pi n s}. \quad (4.4)$$

Le potentiel ϕ décrit l'interaction effective que ressentent les boucles, et qui diffère de l'interaction "directe" de Coulomb (3.11) par la prise en compte de l'effet d'écran collectif dû aux charges libres (non liées). Remarquons que si l'on néglige la fonction $\kappa^2(k, n)$ dans (4.3), ϕ se réduit au potentiel de Coulomb. Cette fonction $\kappa^2(k, n)$ décrit l'écran de l'interaction aux différentes longueurs, et inclut des contributions provenant de la statistique quantique des particules. La notation $\kappa^2(k, n)$ comme carré est justifiée par le fait (non trivial à établir, cf. §4.3.2) que (4.4) est une fonction positive à basse densité pour tout k et n .

La formule (4.3) permet d'étudier précisément le comportement du potentiel effectif à basse densité. Dans un plasma faiblement dégénéré ($\lambda_{\alpha} \ll a$) et faiblement couplé ($\Gamma \ll 1$), nous montrons en particulier que (section 4.4):

$$(i) \quad \phi(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) \simeq V(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) - q_a q_b \kappa_{\text{D}}, \quad r \ll \kappa_{\text{D}}^{-1} \quad (4.5)$$

$$(ii) \quad \phi(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) \simeq q_a q_b \frac{e^{-\kappa_{\text{D}} r}}{r}, \quad r \sim \kappa_{\text{D}}^{-1} \quad (4.6)$$

$$(iii) \quad \phi(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) \text{ est dipolaire } (\sim r^{-3}) \text{ pour } r \rightarrow \infty, \quad (4.7)$$

où $r = |\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|$ et κ_{D} est l'inverse de la longueur d'écran de Debye (2.8) à basse densité:

$$\kappa_{\text{D}}^2 = 4\pi\beta \sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 \frac{(2\sigma_{\alpha} + 1)z_{\alpha}}{(2\pi\lambda_{\alpha}^2)^{3/2}}. \quad (4.8)$$

Le potentiel effectif ϕ incorpore en conséquence dans une seule fonction les phénomènes collectifs de base qui écrantent les interactions entre les charges quantiques (les boucles) pour toutes les distances relatives. À courte distance ($r \ll \kappa_{\text{D}}^{-1}$), ϕ ne diffère de l'interaction coulombienne entre boucles que par une constante. Sous des conditions appropriées, ce potentiel est donc susceptible de conduire à la formation d'états liés dans le système. Aux distances intermédiaires ($r \sim \kappa_{\text{D}}^{-1}$), ϕ se réduit au potentiel classique de Debye, comme attendu. À grande distance, ϕ décroît comme un potentiel dipolaire. Nous retrouvons ici la source de la décroissance algébrique des fonctions de corrélation aux grandes distances mentionnées au §2.4.3. Cette décroissance dipolaire ϕ est due au fait que les interactions multipolaires (liées aux chemins aléatoires $\lambda \mathbf{X}(s)$) ne sont que partiellement écrantées dans le système. Nous terminons l'analyse du potentiel ϕ en démontrant deux bornes supérieures [voir (4.86) et (4.87)] pour $|\phi(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) - V(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)|$, c'est-à-dire pour la partie de ϕ dépendant de la densité. Ces bornes seront utilisées dans l'article suivant pour contrôler le comportement de certains graphes en limite atomique.

L'article se termine par une série d'applications qui illustrent l'utilité de la diagrammatique resommée en terme du potentiel effectif (4.1) pour décrire les effets d'écran dans le plasma quantique. La première application (§4.6.1) concerne la *preuve de règles d'écran* comme (2.79) et (2.82). Ces règles peuvent être démontrées en utilisant un argument diagrammatique simple d'habillage des points racines, qui permet de tirer parti d'une propriété d'écran parfait satisfaite par le potentiel ϕ . Cet argument a été utilisé en premier par Cornu pour prouver (2.82) dans le cas $n = 1$ [23]. Il prend une forme bien plus simple dans notre diagrammatique resommée en terme du potentiel (4.1). Ceci nous permet de démontrer (2.82) pour $n = 2$ (les cas $n \geq 2$ se traitant de manière similaire) et aussi d'interpréter l'absence de règle de somme dipolaire dans

un plasma quantique multicomposantes comme une conséquence des fluctuations de positions des particules (représentées dans notre formalisme par les chemins aléatoires $\lambda\mathbf{X}(s)$).²

La deuxième application proposée (§4.6.2) consiste en *une approximation simple pour la fonction de corrélation à deux particules dans un plasma quantique*. Cette approximation est obtenue en ne gardant que les premiers termes du développement diagrammatique resommé de cette fonction. Elle vérifie la règle d'écran (2.80) et décrit bien, à basse densité, tous les effets induits par le potentiel de Coulomb aux différentes longueurs: recombinaison atomique à courte distance, écran exponentiel de Debye aux distances intermédiaires et décroissance asymptotique en $1/r^6$.

²La règle d'écran parfait (2.83) pour la fonction de réponse $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ sera démontrée sur la base du même raisonnement à la page 73.

Quantum Mayer graphs for Coulomb systems and the analog of the Debye potential

V. Ballenegger, Ph. A. Martin and A. Alastuey

J. Stat. Phys **108**:169-211 (2002)

Abstract

Within the Feynman-Kac path integral representation, the equilibrium quantities of a quantum plasma can be represented by Mayer graphs. The well known Coulomb divergences that appear in these series are eliminated by partial resummations. In this paper, we propose a resummation scheme based on the introduction of a single effective potential ϕ that is the quantum analog of the Debye potential. A low density analysis of ϕ shows that it reduces, at short distances, to the bare Coulomb interaction between the charges (which is able to lead to bound states). At scale of the order of the Debye screening length κ_D^{-1} , ϕ approaches the classical Debye potential and, at large distances, it decays as a dipolar potential (this large distance behaviour is due to the quantum nature of the particles). The prototype graphs that result from the resummation obey the same diagrammatical rules as the classical graphs of the Abe-Meeron series. We give several applications that show the usefulness of ϕ to account for Coulombic effects at all distances in a coherent way.

Keywords: Quantum plasma, Mayer graphs, Debye potential, screening.

4.1 Introduction

A non relativistic quantum plasma in thermal equilibrium shows a variety of phenomena, atomic and molecular recombination, ionization, collective screening, all of them originating from the basic Coulomb potential between point charges. A clear distinction and classification of these effects is only possible at low density, but even in this regime, it is a non elementary task to describe all consequences stemming from the sole Coulomb potential in a coherent way.

The formalism of quantum Mayer graphs is particularly well suited to this program. Quantum Mayer graphs arise when the Gibbs statistical weight is expressed in terms of the Feynman-Kac path integral and is suitably reorganized to take into account the quantum statistics. According to this description, the quantum Coulomb gas is mapped into a certain classical-like gas of charged loops that carry fluctuating multipoles [40]. Then, the familiar Mayer expansion methods can be applied to this classical gas of loops. The resulting Mayer graphs are defined within the usual classical rules. All the quantum mechanical aspects are embodied into a generalized definition of phase space and of the corresponding Mayer bonds and weights at vertices.

This quantum Mayer diagrammatic is well suited for the low density regime since the small parameter is the activity or the density, and not the coupling constant (the electric charge). This

is to be contrasted with the standard Feynman perturbation theory of the many-body problem (see, e.g., [37]) that has been applied to the high-temperature regime [29, 28], and also to the high-density limit at zero temperature [67]. In both cases, the Coulomb interactions can indeed be treated as small perturbations. At finite temperature, non-perturbative effects are essential. In this regime, the effective-potential method [68] can be used. This first principles approach amounts to introduce an equivalent classical system of point particles with many-body potentials that incorporate all quantum effects. It has been applied to the calculation of low-density expansions up to order ρ^2 [34, 51] (and to the evaluation of the diffraction term of order $\rho^{5/2}$ [47]). However, general properties of this expansion remain quite hard to derive in this framework. Indeed, if only two-body potentials intervene at order ρ^2 , many-body potentials appear at higher orders, the effects of which cannot be accounted for within simple diagrammatical techniques. The present formalism based on loops Mayer graphs, avoids this drawback. It proves to be particularly efficient in dealing simultaneously with the collective screening effects and the quantum mechanics of small clusters of charges. Various applications have already been presented: derivation of the equation of state of a multicomponent plasma up to order $\rho^{5/2}$ in the density [9, 4], characterization of the asymptotic behaviour of the particle and charge correlations [23, 24], magnetized plasma [25].

In all cases the central point is to build, by partial resummations, an integrable effective screened potential (in the same way as the classical Debye-Hückel potential arises from the chain graphs summation) that has a shorter range than the bare Coulomb potential. In quantum mechanics, there are several ways to define such an effective potential, depending on whether it includes or not multipolar interactions and quantum statistics. A proper choice of the effective potential may be dictated by the physical situation at hand and the convenience of the calculation, and several possibilities have been considered in the above mentioned works. In this paper, we establish the properties of the most compact form of the effective potential, including multipolar interactions and quantum statistics.

In section 2, we recall the basic rules for quantum Mayer graphs, as formulated in [17]. The effective potential ϕ is defined in section 3; it is calculated with the help of a very useful lemma on Brownian bridge integrals.

Section 4 is devoted to a low density analysis of ϕ . At short distances, ϕ behaves as the bare Coulomb potential: this is the part that will control the quantum mechanical binding. At distances of the order of the classical Debye screening length, its behaviour is similar to the usual exponentially decaying Debye-Hückel potential induced by collective screening effects. At still larger distances, the effective potential displays an algebraic decay typical for unscreened multipolar interactions. These interactions are associated to the intrinsic quantum fluctuations of the charges. The dominant term in the algebraic tail of ϕ is related to a dipolar potential, and it is responsible for the non exponential decay of equilibrium particle and charge correlation functions.

In section 5, we recall the diagrammatic rules for the so-called prototype graphs that arise when the Coulomb potential is replaced by the effective potential. The rules are simple: they involve only two bonds and are identical to those occurring in the Abe-Meeron series for the classical plasma [65, 1]. We consider resummations both in activity and density expansions and make the link between our resummed series and that introduced in earlier works. In this formalism (as well as in [23] and subsequent papers) the value of a graph results of unbounded summations on particle numbers (since the number of particles in a loop is not fixed). Regarding the finiteness of a prototype graph, one can assert that spatial integrations are convergent because of the introduction of the screened potential, but convergence of infinite sums on particle

numbers cannot be guaranteed in general (see discussion in section 5.4). A prototype graph must hence be understood as a convenient compact notation for the set of all graphs with the same structure but different particle numbers in the loops (all graphs with a given number of particles are finite).

In the last section, we present several applications of the formalism that illustrate the crucial role of ϕ for a coherent description of all Coulombic phenomena. First, we revisit the derivation of various sum rules in the quantum plasma. With the prototype graphs introduced in this paper, the quantum sum rules are formally proved as the classical ones: they are direct consequences of the screening embodied in the effective potential ϕ . We also argue that the dipolar sum rule for two fixed particles of different species should not hold because of the quantum fluctuations that are properly accounted for by ϕ . Eventually, we propose a simple approximation for the particle correlations by retaining the first graphs in the diagrammatic series. This approximate form does satisfy the charge sum rule, and it does incorporate all the physical mechanisms that control short and large distance behaviours.

4.2 Quantum Mayer graphs

We consider \mathcal{S} species of point quantum charges e_α with masses m_α and spin σ_α , $\alpha = 1, \dots, \mathcal{S}$, obeying Fermi or Bose statistics (with at least one fermionic species). The charges interact by the Coulomb potential $e_\alpha e_{\alpha'} V(\mathbf{r}) = e_\alpha e_{\alpha'} / |\mathbf{r}|$. In the grand canonical ensemble, each type of charge has a chemical potential μ_α or fugacity $z_\alpha = \exp[\beta\mu_\alpha]$ with β the inverse temperature. Quantum Mayer graphs arise when the Gibbs statistical weight is expressed in terms of the Feynman-Kac path integral in which quantum fluctuations are represented by Brownian trajectories. The open trajectories associated to exchange contributions are reorganized into larger closed “loops” containing several particles. The result is that the grand partition function of the quantum gas can still be written in a classical-like form as (the so-called magic formula)

$$\Xi_\Lambda = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \int \prod_{i=1}^n d\mathcal{L}_i z(\mathcal{L}_i) \exp(-\beta U(\mathcal{L}_1, \dots, \mathcal{L}_n)) \quad (4.9)$$

if a suitable definition of the phase space integration and of the interaction are introduced. This formula has been derived and applied to the Coulomb system by Cornu in [23]. Here we follow the notations and definitions given in the review [17]. An element \mathcal{L} of phase space, called a loop,

$$\mathcal{L} = (\mathbf{R}, \alpha, q, \mathbf{X}(s), 0 \leq s \leq q) = (\mathbf{R}, \chi) \quad (4.10)$$

is specified by its position \mathbf{R} in space, the particle species α , the number of particles q in the loop, and its shape $\mathbf{X}(s)$. The q particles that belong to the loop are located at positions

$$\mathbf{r}^{(k)} = \mathbf{R} + \lambda_\alpha \mathbf{X}(k-1), \quad k = 1, \dots, q, \quad (4.11)$$

where

$$\lambda_\alpha = \hbar \sqrt{\frac{\beta}{m_\alpha}} \quad (4.12)$$

is the de Broglie thermal wavelength of the particle of type α . The path $\mathbf{R} + \lambda_\alpha \mathbf{X}(k-1+s)$, $s \in [0, 1]$, is the trajectory of the k^{th} particle. It is constrained to stay inside the volume Λ of

the system, but we do not write this constraint explicitly since it will be trivially removed in the infinite volume limit $\Lambda \rightarrow \infty$. The collective variable

$$\chi = (\alpha, q, \mathbf{X}(\cdot)) \quad (4.13)$$

denotes all the internal parameters that describe the constitution of the loop. The loop can be viewed as an extended object at \mathbf{R} that has internal degree of freedom χ .

The shape of the loop $\mathbf{X}(s)$ is a Brownian bridge (a closed Brownian path), parametrized by the “time” s running in the “time interval” $[0, q]$ with $\mathbf{X}(0) = \mathbf{X}(q) = 0$. It is distributed according to the normalized Gaussian measure $D(\mathbf{X})$, with covariance

$$\int D(\mathbf{X}) X_\mu(s_1) X_\nu(s_2) = \delta_{\mu,\nu} q \left[\min\left(\frac{s_1}{q}, \frac{s_2}{q}\right) - \frac{s_1 s_2}{q^2} \right]. \quad (4.14)$$

The paths $\mathbf{X}(s)$ are extended for convenience to a q -periodic function for all s . Integration on phase space means integration over space and summation over all internal degrees of freedom of the loop

$$\int d\mathcal{L} \cdots = \int d\mathbf{R} \sum_{\alpha=1}^S \sum_{q=1}^{\infty} \int D(\mathbf{X}) \cdots = \int d\mathbf{R} \int d\chi \cdots \quad (4.15)$$

The interaction energy of n loops is the sum of two-loop potentials

$$U(\mathcal{L}_1, \dots, \mathcal{L}_n) = \sum_{1=i<j}^n e_{\alpha_i} e_{\alpha_j} V(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j) \quad (4.16)$$

with the potential between two different loops

$$V(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j) = \int_0^{q_1} ds_1 \int_0^{q_2} ds_2 \tilde{\delta}(s_1 - s_2) V(\mathbf{R}_i + \lambda_{\alpha_i} \mathbf{X}_i(s_1) - \mathbf{R}_j - \lambda_{\alpha_j} \mathbf{X}_j(s_2)) \quad (4.17)$$

In (4.17),

$$\tilde{\delta}(s) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{2i\pi n s} \quad (4.18)$$

is the Dirac comb ($\tilde{\delta}(s_1 - s_2)$ does not vanish only for $(s_1 - s_2)$ integer). The “equal time” condition $\tilde{\delta}(s_1 - s_2)$ naturally appears in the Feynman-Kac path integral; it can be seen as the manifestation of the quantum nature of the particles. When it is omitted, (4.17) becomes identical to the pure electrostatic potential between two charged wires of shapes $\mathbf{X}_1(s)$ and $\mathbf{X}_2(s)$:

$$V_{\text{elec}}(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j) = \int_0^{q_1} ds_1 \int_0^{q_2} ds_2 V(\mathbf{R}_1 + \lambda_{\alpha_1} \mathbf{X}_1(s_1) - \mathbf{R}_2 - \lambda_{\alpha_2} \mathbf{X}_2(s_2)) \quad (4.19)$$

To make the spatial dependence explicit, we also write

$$V(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j) = V(\mathbf{R}_{ij}, \chi_i, \chi_j), \quad \mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j. \quad (4.20)$$

In (4.9), the activity $z(\mathcal{L}) = z(\chi)$ of a loop

$$z(\mathcal{L}) = (2\sigma_\alpha + 1) \frac{(\eta_\alpha)^{q-1}}{q} \frac{z_\alpha^q}{(2\pi q \lambda_\alpha^2)^{3/2}} \exp(-\beta U(\mathcal{L})), \quad z_\alpha = e^{\beta \mu_\alpha} \quad (4.21)$$

incorporates the effects of quantum statistics ($\eta_\alpha = 1$ for bosons and $\eta_\alpha = -1$ for fermions), the spin degeneracy as well as the internal interaction $U(\mathcal{L}) = U(\chi)$ of the particles in the same loop with

$$U(\mathcal{L}) = \frac{e_\alpha^2}{2} \int_0^q ds_1 \int_0^q ds_2 (1 - \delta_{[s_1],[s_2]}) \tilde{\delta}(s_1 - s_2) V(\lambda_\alpha(\mathbf{X}(s_1) - \mathbf{X}(s_2))). \quad (4.22)$$

Here $[s] =$ integer part of s and the term with the Kronecker symbol $\delta_{[s_1],[s_2]}$ subtracts out the self-energies of the particles. Notice that $z(\chi)$ may take negative values for fermions, but since all the interactions between the particles that belong to the same loop are repulsive, one has the bound

$$|z(\chi)| \leq \frac{(2\sigma_\alpha + 1)}{q} \frac{z_\alpha^q}{(2\pi q \lambda_\alpha^2)^{3/2}}. \quad (4.23)$$

The above rules define the statistical mechanics of the system of charged loops. Notice that loops with arbitrary shapes carry multipoles of all orders, and all possible shapes are randomly distributed. Because of the structure of the partition function (4.9) and of the interaction energy (4.16), the classical technique of Mayer expansions clearly applies to this system. The bonds are

$$f(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j) = \exp(-\beta e_{\alpha_i} e_{\alpha_j} V(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j)) - 1 \quad (4.24)$$

the weights at vertices are $z(\mathcal{L}_i)$, and the integration upon the vertices variables \mathcal{L}_i have to be performed according to (4.15). For instance, the loop density $\rho(\mathcal{L})$ is represented by the activity expansion (see for example [43])

$$\rho(\mathcal{L}) = \sum_{\mathbf{G}} \frac{1}{S_{\mathbf{G}}} \int \prod_{n=1}^N d\mathcal{L}_n z(\mathcal{L}_n) \left[\prod f \right]_{\mathbf{G}} \quad (4.25)$$

where the sum runs over all unlabelled topologically different connected diagrams \mathbf{G} with one root point \mathcal{L} and $N = 0, 1, \dots$ internal points (by convention, the term $N = 0$ is $z(\mathcal{L})$). The symmetry factor $S_{\mathbf{G}}$ is the number of permutations of the internal points \mathcal{L}_n that leave the integrand invariant.

At large distance (namely $|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2| \gg \lambda_{\alpha_1}$ and λ_{α_2}), the interaction (4.17) behaves as the Coulomb potential between two point charges $q_1 e_{\alpha_1}$ and $q_2 e_{\alpha_2}$

$$e_{\alpha_1} e_{\alpha_2} V(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2) \sim \frac{q_1 e_{\alpha_1} q_2 e_{\alpha_2}}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|}, \quad (4.26)$$

so that the bonds $f(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j)$ are not integrable and resummations are needed.

4.3 The effective potential ϕ

4.3.1 Definition and formal calculation of ϕ

We consider the linear part

$$f_{\mathbf{C}}(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j) = -\beta_{ij} V(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j) \equiv \text{O} \text{---} \text{O} \quad (4.27)$$

of the bond (4.24) with the abbreviation $\beta_{ij} = \beta e_{\alpha_i} e_{\alpha_j}$. Similarly to what Abe and Meeron did for classical particles, we define the effective potential $\phi(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$ between two loops \mathcal{L}_a and \mathcal{L}_b as the sum of all the chain graphs with the linearized bond (4.27):

$$-\beta_{ab} \phi(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) \equiv \text{O} \text{---} \text{O} + \text{O} \text{---} \bullet \text{---} \text{O} + \text{O} \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \text{O} + \dots \quad (4.28)$$

This definition of $\phi(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$ differs from the one used in previous works by the fact that it includes both quantum statistics and multipolar interactions. In [26], $\phi(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$ is calculated in the Maxwell-Boltzmann approximation, retaining only loops with $q = 1$. In [23] (and subsequent works), a multipolar decomposition of the loop interaction is performed, and only chains of monopolar interactions are summed. In spite of its complexity, the summation on chain graphs (4.28) can be performed in an uniform system.

We decompose $\phi(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$ into

$$\phi(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) = V(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) + \phi_{\text{ch}}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) \quad (4.29)$$

with $-\beta_{ab}\phi_{\text{ch}}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$ the sum of all chains having at least an intermediate black point. According to the rules of section 2, the N^{th} order term of $\phi_{\text{ch}}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$ (with N black points and $N+1$ bonds) is

$$\begin{aligned} \phi_{\text{ch}}^{(N)}(\mathbf{R}_{ab}, \chi_a, \chi_b) &= (-\beta)^N \int d\mathcal{L}_1 \dots d\mathcal{L}_N z(\mathcal{L}_1) \dots z(\mathcal{L}_N) \\ &\quad e_{\alpha_1} V(\mathbf{R}_{a1}, \chi_a, \chi_1) e_{\alpha_1} e_{\alpha_2} V(\mathbf{R}_{12}, \chi_1, \chi_2) e_{\alpha_2} \dots e_{\alpha_N} V(\mathbf{R}_{Nb}, \chi_N, \chi_b). \end{aligned} \quad (4.30)$$

We introduce the Fourier transform of the loop potential

$$\tilde{V}(\mathbf{k}, \chi_1, \chi_2) = \int d\mathbf{R} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} V(\mathbf{R}, \chi_1, \chi_2) \quad (4.31)$$

$$= \tilde{V}(\mathbf{k}) \int_0^{q_1} ds_1 \int_0^{q_2} ds_2 \delta(s_1 - s_2) e^{i\mathbf{k}\cdot[\lambda_{\alpha_1}\mathbf{X}_1(s_1) - \lambda_{\alpha_2}\mathbf{X}_2(s_2)]} \quad (4.32)$$

and this is further decomposed with the help of (4.18) into

$$\tilde{V}(\mathbf{k}, \chi_1, \chi_2) = \tilde{V}(\mathbf{k}) \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n(\mathbf{k}, \chi_1) c_n^*(\mathbf{k}, \chi_2) \quad (4.33)$$

where $\tilde{V}(\mathbf{k}) = 4\pi/|\mathbf{k}|^2$ and

$$c_n(\mathbf{k}, \chi) \equiv \int_0^q ds e^{2i\pi ns} e^{i\mathbf{k}\cdot\lambda_{\alpha}\mathbf{X}(s)}. \quad (4.34)$$

Hence, using the invariance of $z(\mathcal{L}) = z(\chi)$ under translations, the convolution theorem gives for the N^{th} order term, in the Fourier representation,

$$\begin{aligned} \tilde{\phi}_{\text{ch}}^{(N)}(\mathbf{k}, \chi_a, \chi_b) &= -(-\tilde{V}(\mathbf{k}))^{N+1} \times \\ &\quad \times \sum_{n_1, \dots, n_{N+1}} g_{n_1 n_2}(k) g_{n_2 n_3}(k) \dots g_{n_N n_{N+1}}(k) c_{n_1}(\mathbf{k}, \chi_a) c_{n_{N+1}}^*(\mathbf{k}, \chi_b) \end{aligned} \quad (4.35)$$

where

$$g_{n_1 n_2}(k) \equiv \beta \int d\chi e_{\alpha}^2 z(\chi) c_{n_1}^*(\mathbf{k}, \chi) c_{n_2}(\mathbf{k}, \chi) \quad (4.36)$$

includes the integration on the internal variables of the loop at a black point. The integral (4.36) is simplified by the application of the following lemma on a change of variable in a Brownian integral.

Lemma For any $u \in \mathbb{R}$, the Gaussian measure $D(\mathbf{X})$ is invariant under

$$\mathbf{X}(s) \rightarrow \mathbf{X}(s+u) - \mathbf{X}(u). \quad (4.37)$$

Hence for any functional $G(\mathbf{X}(\cdot))$, one has

$$\int D(\mathbf{X})G(\mathbf{X}(\cdot)) = \int D(\mathbf{X})G(\mathbf{X}(\cdot+u) - \mathbf{X}(u)). \quad (4.38)$$

The proof proceeds by an explicit verification that the covariance (4.14) is left invariant under (4.37) (see [57], lemma 2).

We recall that the path $\mathbf{X}(s)$ is extended to a q -periodic function for all $s \in \mathbb{R}$. If we replace the factor $(1 - \delta_{[s_1],[s_2]})$ in (4.22) by the periodic expression $(1 - \delta_{[s_1 \bmod q],[s_2 \bmod q]})$, the invariance of $U(\chi)$ and $z(\chi)$ under the transformation (4.37) is obvious, since the integrand in (4.22) is q -periodic in both s_1 and s_2 . The part of (4.36) that involves the Brownian integral reduces therefore to, according to (4.34),

$$\begin{aligned} & \int_0^q ds_1 \int_0^q ds_2 \int D(\mathbf{X})z(\chi) e^{-i\mathbf{k} \cdot \lambda_\alpha [\mathbf{X}(s_1) - \mathbf{X}(s_2)]} e^{-2i\pi n_1 s_1} e^{2i\pi n_2 s_2} \\ &= \int_0^q ds_1 \int_0^q ds_2 \int D(\mathbf{X})z(\chi) e^{i\mathbf{k} \cdot \lambda_\alpha \mathbf{X}(s_2 - s_1)} e^{-2i\pi n_1 s_1} e^{2i\pi n_2 s_2} \\ &= q \delta_{n_1, n_2} \int_0^q ds \int D(\mathbf{X})z(\chi) e^{i\mathbf{k} \cdot \lambda_\alpha \mathbf{X}(s)} e^{2i\pi n_2 s} \end{aligned} \quad (4.39)$$

The second line results of the application of (4.38) with $u = -s_1$. Hence $g_{n_1 n_2}(k)$ is diagonal in the frequency indices, and we can write

$$g_{n_1 n_2}(k) = \frac{1}{4\pi} \delta_{n_1, n_2} \kappa^2(k, n_1), \quad (4.40)$$

with

$$\kappa^2(k, n) \equiv 4\pi\beta \sum_\alpha e_\alpha^2 \sum_q q \int_0^q ds \int D(\mathbf{X})z(\chi) e^{i\mathbf{k} \cdot \lambda_\alpha \mathbf{X}(s)} e^{2i\pi n s}. \quad (4.41)$$

Thus N frequency summations in (4.35) are readily performed

$$\begin{aligned} \phi_{\text{ch}}^{(N)}(\mathbf{k}, \chi_a, \chi_b) &= \int_0^{q_a} ds_a \int_0^{q_b} ds_b e^{i\mathbf{k} \cdot [\lambda_a \mathbf{X}_a(s_a) - \lambda_b \mathbf{X}_b(s_b)]} \\ &\quad \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{4\pi}{k^2} \left(-\frac{\kappa^2(k, n)}{k^2} \right)^N e^{2i\pi n(s_a - s_b)}. \end{aligned} \quad (4.42)$$

Summing (4.42) on $N \geq 1$ leads eventually to the expression of the chain potential:

$$\begin{aligned} \tilde{\phi}_{\text{ch}}(\mathbf{k}, \chi_a, \chi_b) &= \int_0^{q_a} ds_a \int_0^{q_b} ds_b e^{i\mathbf{k} \cdot [\lambda_a \mathbf{X}_a(s_a) - \lambda_b \mathbf{X}_b(s_b)]} \times \\ &\quad \times \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{-4\pi\kappa^2(k, n)}{k^2[k^2 + \kappa^2(k, n)]} e^{2i\pi n(s_a - s_b)}. \end{aligned} \quad (4.43)$$

The effective potential is obtained by adding $\tilde{V}(\mathbf{k}, \chi_a, \chi_b)$ to (4.43). Thus, according to (4.32),

$$\begin{aligned} \tilde{\phi}(\mathbf{k}, \chi_a, \chi_b) &= \int_0^{q_a} ds_a \int_0^{q_b} ds_b e^{i\mathbf{k} \cdot [\lambda_a \mathbf{X}_a(s_a) - \lambda_b \mathbf{X}_b(s_b)]} \times \\ &\quad \times \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{4\pi}{k^2 + \kappa^2(k, n)} e^{2i\pi n(s_a - s_b)}. \end{aligned} \quad (4.44)$$

The expression (4.44) is our main formula and generalizes the effective potential of [26] to any quantum statistics. We establish in the next section the convergence of the sum over n and show that ϕ is a smooth function of its arguments.

We note that, if the sum of chains (4.28) is calculated with the classical electrostatic interaction (4.19) instead of the loop interaction (4.17), the result for the effective potential is just the term $n = 0$ of (4.44). This part $\phi^{n=0}$ decays faster than any inverse power of \mathbf{r} (see section 3.2), as it is expected for a classical Coulomb gas. The part $\phi^{n \neq 0}$ associated to the non-zero frequency terms in (4.44) embody purely quantum effects that arise from the difference between the loop interaction (4.17) and the electrostatic interaction (4.19).

4.3.2 Finiteness and regularity of ϕ

In order to show that $\tilde{\phi}(\mathbf{k}, \chi_a, \chi_b)$ is a well defined continuous function at low density (for $\mathbf{k} \neq \mathbf{0}$), we start by studying the ‘‘screening coefficients’’ $\kappa^2(k, n)$. Using (4.39), they are given by

$$\kappa^2(k, n) = 4\pi\beta \sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 \sum_q \int D(\mathbf{X}) z(\chi) \left| \int_0^q ds e^{i\mathbf{k} \cdot \lambda_{\alpha} \mathbf{X}(s)} e^{2i\pi n s} \right|^2. \quad (4.45)$$

When z_{α} is less than one, the series is convergent. Indeed, using the bound (4.23) and $|\int_0^q ds \exp[i\mathbf{k} \cdot \lambda_{\alpha} \mathbf{X}(s)] \exp[2i\pi n s]| \leq q$,

$$|\kappa^2(k, n)| \leq 4\pi\beta \sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 \frac{(2\sigma_{\alpha} + 1)}{(2\pi\lambda_{\alpha}^2)^{3/2}} \sum_{q=1}^{\infty} \frac{z_{\alpha}^q}{\sqrt{q}} < \infty, \quad z_{\alpha} < 1 \quad (4.46)$$

for all k and n . The term $q = 1$ in the above sum is nothing but the inverse of the square of the classical screening length λ_D :

$$\kappa_D^2 = 4\pi\beta \sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 \frac{(2\sigma_{\alpha} + 1)z_{\alpha}}{(2\pi\lambda_{\alpha}^2)^{3/2}} = \lambda_D^{-2}. \quad (4.47)$$

We deduce hence from (4.46) the uniform estimate

$$|\kappa^2(k, n)| \leq \kappa_D^2 [1 + \mathcal{O}(z)], \quad (4.48)$$

where $z = \sup_{\alpha} z_{\alpha}$. In the special case $k = 0$ and $n = 0$, we have moreover the equality

$$\kappa^2(0, 0) = \kappa_D^2 [1 + \mathcal{O}(z)]. \quad (4.49)$$

The notation $\kappa^2(k, n)$ as squares is justified by the properties

$$\kappa^2(k, 0) > 0, \quad k \geq 0, \quad (4.50)$$

and

$$\kappa^2(k, n) > 0, \quad k > 0, \quad n \neq 0, \quad (4.51)$$

if z is sufficiently small (notice that $\kappa^2(0, n) = 0$, $n \neq 0$). This positivity property is not trivial since for fermions $z(\chi)$ may be negative if q is greater than one (in the Maxwell-Boltzmann approximation, only loops with $q = 1$ are retained and $\kappa_{\text{MB}}^2(k, n)$ is manifestly positive). For a bosonic species, the terms in (4.45) are clearly positive, so it is sufficient to consider a fermionic species α . The idea is to single out the term $q = 1$ in (4.45) and show that it dominates all the others at low density. For a one particle loop, $z(\chi)$ reduces to $(2\sigma_\alpha + 1)z_\alpha(2\pi\lambda_\alpha^2)^{-3/2}$; for a q -particle loop, $q \geq 2$, $z(\chi) \geq -(2\sigma_\alpha + 1)q^{-1}z_\alpha^q(2\pi q\lambda_\alpha^2)^{-3/2}$ by (4.23). Hence the q -sum in (4.45) for a fermionic species α is minorized by

$$\frac{(2\sigma_\alpha + 1)}{(2\pi\lambda_\alpha^2)^{3/2}} \left[z_\alpha u_1(k, n) - \sum_{q=2}^{\infty} \frac{z_\alpha^q}{\sqrt{q}} u_q(k, n) \right] \quad (4.52)$$

with

$$u_q(k, n) = \int_0^1 ds e^{2i\pi nqs} e^{-\frac{1}{2}k^2\lambda_\alpha^2qs(1-s)} \geq 0. \quad (4.53)$$

The quantity (4.53) results of the calculation of the functional integral

$$\begin{aligned} \int D(\mathbf{X}) \left| \int_0^q ds e^{i\mathbf{k}\cdot\lambda_\alpha\mathbf{X}(s)} e^{2i\pi ns} \right|^2 &= q \int_0^q ds e^{2i\pi ns} \int D(\mathbf{X}) e^{i\mathbf{k}\cdot\lambda_\alpha\mathbf{X}(s)} \\ &= q^2 u_q(k, n) \end{aligned} \quad (4.54)$$

where we have used that $D(\mathbf{X})$ is a Gaussian measure with the covariance (4.14), and changed s into qs in the time integral. One has clearly $u_q(k, 0) \leq u_1(k, 0)$, so that (4.52) is positive if $n = 0$ for z_α sufficiently small. This proves (4.50). For $n \neq 0$, we show in appendix A that there exists a positive constant C such that for all $q = 1, 2, \dots$,

$$u_q(k, n) \leq C q^{3/2} u_1(k, n), \quad n \neq 0. \quad (4.55)$$

For z_α sufficiently small, (4.52) is therefore also positive for $n \neq 0$ (if $k > 0$) and (4.51) is proved.

In the chain potential (4.43), the sum over n is absolutely convergent. Indeed, using the positivity of $\kappa^2(k, n)$ at low density and (4.18), it is sufficient to find an upper bound for

$$\sum_n \kappa^2(k, n) = 4\pi\beta \int d\chi e_\alpha^2 z(\chi) q \int_0^q ds e^{i\mathbf{k}\cdot\lambda_\alpha\mathbf{X}(s)} \bar{\delta}(s). \quad (4.56)$$

Using (4.23) and $|\sum_{m=1}^q \exp[i\mathbf{k}\cdot\lambda_\alpha\mathbf{X}(m-1)]| \leq q$, we recover the convergent series (4.46), from which we deduce the upper bound

$$\sum_n \kappa^2(k, n) \leq \kappa_D^2 [1 + \mathcal{O}(z)]. \quad (4.57)$$

The sum over n therefore converges and the effective potential $\phi = V + \phi_{\text{ch}}$ is hence a well defined continuous function of \mathbf{k} for $\mathbf{k} \neq \mathbf{0}$ at low density.

We mention another proof of the convergence of $\sum_n \kappa^2(k, n)$, which is based on a bound for the decay of $\kappa^2(k, n)$ for large n . From (4.45), (4.23) and (4.54), we have

$$\kappa^2(k, n) \leq 4\pi\beta \sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 \frac{(2\sigma_{\alpha} + 1)z_{\alpha}}{(2\pi\lambda_{\alpha}^2)^{3/2}} \sum_{q=1}^{\infty} \frac{z_{\alpha}^{q-1}}{\sqrt{q}} u_q(k, n). \quad (4.58)$$

Two integrations by parts of the factor $\exp[i2\pi nqs]$ in (4.53) show that

$$u_q(k, n) \leq \frac{1}{n^2} k^2 \lambda^2 (1 + k^2 \lambda^2), \quad n \neq 0. \quad (4.59)$$

with $\lambda = \sup_{\alpha} \lambda_{\alpha}$. Inserting this bound in (4.58) gives

$$\kappa^2(k, n) \leq \frac{\kappa_{\text{D}}^2}{n^2} C(z) k^2 \lambda^2 (1 + k^2 \lambda^2), \quad n \neq 0, \quad (4.60)$$

where $C(z)$ is a finite function of z if $z < 1$. The decay of $\kappa^2(k, n)$ for large n is therefore fast enough to ensure the convergence of $\sum_n \kappa^2(k, n)$.

4.3.3 Large distance decay of ϕ

The asymptotic behaviour of $\phi(\mathbf{r}, \chi_a, \chi_b)$ as $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$ is very similar to that of ϕ^{MB} (the Maxwell-Boltzmann approximation of ϕ) obtained in [26]. It is determined by the possible non analytic part of $\tilde{\phi}(\mathbf{k}, \chi_a, \chi_b)$ as $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}$.

We determine first the small k behaviour of the ‘‘screening coefficients’’ $\kappa^2(k, n)$. By expanding in a Taylor series $\exp[i\mathbf{k} \cdot \lambda_{\alpha} \mathbf{X}(s)]$ in (4.45), we find

$$\kappa^2(k, n) = \kappa^2 \delta_{n,0} + \gamma_n k^2 + \mathcal{O}(\kappa_{\text{D}}^2 \lambda^4 k^4) \quad (4.61)$$

with

$$\kappa^2 \equiv 4\pi\beta \int d\chi e_{\alpha}^2 q^2 z(\chi) \quad (4.62)$$

and

$$\gamma_n \equiv \frac{4\pi\beta}{3} \int d\chi e_{\alpha}^2 \lambda_{\alpha}^2 z(\chi) \left| \int_0^q ds \mathbf{X}^2(s) e^{i2\pi ns} \right|^2 = \mathcal{O}\left(\frac{\kappa_{\text{D}}^2 \lambda^2}{n^2}\right). \quad (4.63)$$

In writing (4.63), we have taken into account that the measure $D(\mathbf{X})$ and $z(\chi)$ are invariant under space inversion and rotations. The estimate $1/n^2$ follows from (4.23) and direct evaluation of the functional integral (and the time integration over s) with the covariance (4.14). The estimate for the remainder in (4.61) is obtained by writing the latter, using (4.41), as

$$\begin{aligned} \kappa^2(k, n) - \kappa^2 \delta_{n,0} - \gamma_n k^2 &= 4\pi\beta \int d\chi e_{\alpha}^2 q \int_0^q ds z(\chi) \\ &\quad \left(e^{i\mathbf{k} \cdot \lambda_{\alpha} \mathbf{X}(s)} - \sum_{m=0}^3 \frac{1}{m!} (i\mathbf{k} \cdot \lambda_{\alpha} \mathbf{X}(s))^m \right) e^{i2\pi ns}, \end{aligned} \quad (4.64)$$

where odd terms in $\mathbf{X}(s)$ have been freely subtracted, and by using the bounds $|\exp[ix] - \sum_{m=0}^3 (ix)^m/m!| \leq C|x|^4$ and (4.23).

The zero frequency coefficient $\kappa^2(k, 0)$ does not vanish at $k = 0$, contrary to the non-zero frequency terms. We split therefore the effective potential into

$$\tilde{\phi}(\mathbf{k}, \chi_a, \chi_b) = \tilde{\phi}^{n=0}(\mathbf{k}, \chi_a, \chi_b) + \tilde{\phi}^{n \neq 0}(\mathbf{k}, \chi_a, \chi_b), \quad (4.65)$$

where

$$\tilde{\phi}^{n=0}(\mathbf{k}, \chi_a, \chi_b) = \int_0^{q_a} d\tau_a \int_0^{q_b} d\tau_b e^{i\mathbf{k}[\lambda_a \mathbf{X}_a(\tau_a) - \lambda_b \mathbf{X}_b(\tau_b)]} \frac{4\pi}{k^2 + \kappa^2(k, 0)} \quad (4.66)$$

$$\tilde{\phi}^{n \neq 0}(\mathbf{k}, \chi_a, \chi_b) = \int_0^{q_a} d\tau_a \int_0^{q_b} d\tau_b e^{i\mathbf{k}[\lambda_a \mathbf{X}_a(\tau_a) - \lambda_b \mathbf{X}_b(\tau_b)]} \sum_{n \neq 0} \frac{4\pi}{k^2 + \kappa^2(k, n)} e^{2i\pi n(\tau_a - \tau_b)} \quad (4.67)$$

Since all moments of the Gaussian measure $D(\mathbf{X})$ are finite, $\kappa^2(k, n)$ has a Taylor expansion in \mathbf{k} at arbitrary order and is hence an infinitely differentiable function of \mathbf{k} . Using (4.61) and (4.50), $\tilde{\phi}^{n=0}(\mathbf{k}, \chi_a, \chi_b)$ is also an infinitely differentiable function of \mathbf{k} implying that its Fourier transform decays faster than any inverse power of \mathbf{r} . Recalling (4.49), the zero frequency part $\phi^{n=0}$ describes collective screening effects with an inverse length κ^{-1} that is asymptotic to the classical Debye screening length κ_D^{-1} as $z \rightarrow 0$.

The part $\phi^{n \neq 0}$ is not exponentially screened because of the different small k behaviour $\kappa^2(k, n) \sim \gamma_n k^2$ for $n \neq 0$. Taking into account $\int_0^q d\tau \exp[2i\pi n\tau] = 0$ and (4.61), the leading term of (4.67) as $k \rightarrow 0$ is

$$\phi^{n \neq 0}(\mathbf{k}, \chi_a, \chi_b) \underset{k \rightarrow 0}{\sim} \int_0^{q_a} d\tau_a \int_0^{q_b} d\tau_b h(\tau_a - \tau_b) \frac{(\mathbf{k} \cdot \lambda_a \mathbf{X}_a(\tau_a))(\mathbf{k} \cdot \lambda_b \mathbf{X}_b(\tau_b))}{k^2}, \quad (4.68)$$

where $h(\tau) = \sum_{n \neq 0} \frac{e^{2i\pi n\tau}}{1 + \gamma_n}$. Hence $\phi(\mathbf{r}, \chi_a, \chi_b)$ decays as a dipolar potential

$$\phi(\mathbf{r}, \chi_a, \chi_b) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} - \int_0^{q_a} d\tau_a \int_0^{q_b} d\tau_b h(\tau_a - \tau_b) (\lambda_a \mathbf{X}_a(\tau_a) \cdot \nabla) (\lambda_b \mathbf{X}_b(\tau_b) \cdot \nabla) \frac{1}{r}. \quad (4.69)$$

This unscreened dipolar tail is responsible for the algebraic decay of particles and charge correlations in the quantum Coulomb gas [7, 23].

4.4 Low density behaviour of ϕ

We consider in this section a low density limit that corresponds to a regime of low degeneracy ($\lambda_\alpha \ll a$, a : mean inter-particle distance) and low coupling ($\Gamma \equiv \beta e^2/a \ll 1$). In this regime,

$$z \ll 1 \quad \text{and} \quad \kappa_D \lambda \ll 1. \quad (4.70)$$

The first low density deviations of $\phi(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$ from the Coulomb potential $V(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$ are of order κ_D , and can conveniently be obtained from the formula (4.44). All contributions to ϕ that are $\kappa_D \mathcal{O}(z)$ or $\kappa_D \mathcal{O}(\kappa_D \lambda)$ will be neglected (see the end result (4.79)).

We decompose again ϕ according to (4.65) and consider first the inverse Fourier transform of the zero frequency part $\phi^{n=0}$:

$$\phi^{n=0}(\mathbf{r}, \chi_a, \chi_b) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \int_0^{q_a} d\tau_a \int_0^{q_b} d\tau_b e^{i\mathbf{k}[\mathbf{r} + \lambda_a \mathbf{X}_a(\tau_a) - \lambda_b \mathbf{X}_b(\tau_b)]} \times \frac{4\pi}{k^2 + \kappa^2(k, 0)}. \quad (4.71)$$

We rewrite the fraction $4\pi/[k^2 + \kappa^2(k, 0)]$ as

$$\frac{4\pi}{k^2 + \kappa_D^2} + \frac{4\pi}{k^2 + \kappa_D^2} \frac{\kappa_D^2 - \kappa^2(k, 0)}{k^2 + \kappa^2(k, 0)}. \quad (4.72)$$

The first term, once inverse Fourier transformed in (4.71), gives the classical screened Debye potential between loops:

$$\phi_D(\mathbf{r}, \chi_a, \chi_b) = \int_0^{q_a} d\tau_a \int_0^{q_b} d\tau_b \frac{e^{-\kappa_D |\mathbf{r} + \lambda_a \mathbf{X}_a(\tau_a) - \lambda_b \mathbf{X}_b(\tau_b)|}}{|\mathbf{r} + \lambda_a \mathbf{X}_a(\tau_a) - \lambda_b \mathbf{X}_b(\tau_b)|}. \quad (4.73)$$

The contribution of the second term of (4.72) is $\kappa_D[\mathcal{O}(z) + \mathcal{O}(\kappa_D \lambda)]$. Indeed, inserting absolute values in (4.71) and using the positivity (4.50), we can majorize this contribution by

$$\frac{4\pi q_a q_b}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \frac{1}{k^2 + \kappa_D^2} \frac{|\kappa_D^2 - \kappa^2(k, 0)|}{k^2}. \quad (4.74)$$

We split the integral over \mathbf{k} into the regions: $|\mathbf{k}| < \lambda^{-1}$ and $|\mathbf{k}| > \lambda^{-1}$. From the bound (4.48), the integral over the region $|\mathbf{k}| > \lambda^{-1}$ is $\kappa_D \mathcal{O}(\kappa_D \lambda)$. To control the small k behaviour of the integrand, we write

$$|\kappa_D^2 - \kappa^2(k, 0)| \leq |\kappa_D^2 - \kappa^2| + |\kappa^2 - \kappa^2(k, 0)|. \quad (4.75)$$

From (4.49), the contribution of the first term of (4.75) to $\phi^{n=0}$ is $\kappa_D \mathcal{O}(z)$, as seen after introducing the change of variables $\mathbf{k} = \kappa_D \mathbf{q}$. The estimate

$$\frac{\kappa^2(k, 0) - \kappa^2}{k^2} = 4\pi\beta \int d\chi q \int_0^q ds e_\alpha^2 z(\chi) \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \lambda_\alpha \mathbf{X}(s)} - 1}{k^2} = \mathcal{O}(\kappa_D^2 \lambda^2) \quad (4.76)$$

that follows from the invariance of $D(\mathbf{X})$ and $z(\chi)$ under space inversion together with the majorations (4.23) and $|\exp[ix] - 1 - ix| \leq Cx^2$, shows that the second term of (4.75) gives a contribution $\kappa_D \mathcal{O}(\kappa_D \lambda)$ to ϕ .

We consider now the non-zero frequency part $\phi^{n \neq 0}$. The fraction $4\pi/[k^2 + \kappa^2(k, n)]$ in (4.67) is rewritten as

$$\frac{4\pi}{k^2} - \frac{4\pi}{k^2} \frac{\kappa^2(k, n)}{k^2 + \kappa^2(k, n)}. \quad (4.77)$$

When inserted in (4.67) and inverse Fourier transformed, the first term of (4.77) gives $V - V_{\text{elec}}$, where V_{elec} is the electrostatic potential between loops (4.19). To estimate the contribution to ϕ of the second term of (4.77), we split as before the \mathbf{k} integral into the regions $|\mathbf{k}| > \lambda^{-1}$ and $|\mathbf{k}| < \lambda^{-1}$ and introduce the majoration (using the positivity (4.51))

$$\sum_{n \neq 0} \frac{\kappa^2(k, n)}{k^2 + \kappa^2(k, n)} \leq \frac{1}{k^2} \sum_{n \neq 0} \kappa^2(k, n). \quad (4.78)$$

The bound (4.57) shows that the integral over the region $|\mathbf{k}| > \lambda^{-1}$ is $\kappa_D \mathcal{O}(\kappa_D \lambda)$. Using (4.60), the integral over the complementary region is also $\kappa_D \mathcal{O}(\kappa_D \lambda)$.

Collecting the above results, we obtain the low density asymptotic behaviour of the effective potential

$$\phi(\mathbf{r}, \chi_a, \chi_b) = V(\mathbf{r}, \chi_a, \chi_b) + \phi_D(\mathbf{r}, \chi_a, \chi_b) - V_{\text{elec}}(\mathbf{r}, \chi_a, \chi_b) + \kappa_D[\mathcal{O}(z) + \mathcal{O}(\kappa_D \lambda)] \quad (4.79)$$

where the estimate for the remainder is uniform with respect to \mathbf{r} . This expression allows to derive the following various behaviours of ϕ that depend on the scale of $|\mathbf{r}|$.

a) **Short distance behaviour**

If $r \ll \kappa_D^{-1}$, the exponential in ϕ_D can be linearized and (4.79) becomes

$$\phi(\mathbf{r}, \chi_a, \chi_b) = V(\mathbf{r}, \chi_a, \chi_b) - q_a q_b \kappa_D + \kappa_D [\mathcal{O}(z) + \mathcal{O}(\kappa_D \lambda)], \quad r, \lambda_\alpha \ll \kappa_D^{-1}. \quad (4.80)$$

The effective potential differs at short distance from the bare Coulomb potential only by a constant shift at lowest order. The next corrections will depend on the positions and shapes of the loops.

b) **Classical screening at scale $r \sim \kappa_D^{-1}$**

On the scale $r \sim \kappa_D^{-1}$, the term $V - V_{\text{elec}}$ in (4.79) behaves as λ^2/r^3 , as can be seen by introducing the multipolar expansion

$$\begin{aligned} \frac{1}{|\mathbf{r} + \lambda_a \mathbf{X}_a(\tau_a) - \lambda_b \mathbf{X}_b(\tau_b)|} &= \frac{1}{|\mathbf{r}|} + [\lambda_a \mathbf{X}_a(\tau_a) - \lambda_b \mathbf{X}_b(\tau_b)] \cdot \nabla \frac{1}{|\mathbf{r}|} + \\ &+ \frac{1}{2} ([\lambda_a \mathbf{X}_a(\tau_a) - \lambda_b \mathbf{X}_b(\tau_b)] \cdot \nabla)^2 \frac{1}{|\mathbf{r}|} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{|\mathbf{r}|^4}\right). \end{aligned} \quad (4.81)$$

The term ϕ_D behaves on the other hand as $\exp[-\kappa_D r]/r$. At distances $r \sim \kappa_D^{-1}$, $V - V_{\text{elec}}$ is hence smaller than ϕ_D by a factor $\kappa_D^2 \lambda^2$, so that

$$\phi(\mathbf{r}, \chi_a, \chi_b) = q_a q_b \frac{e^{-\kappa_D r}}{r} + \kappa_D [\mathcal{O}(z) + \mathcal{O}(\kappa_D \lambda)], \quad r \sim \kappa_D^{-1}. \quad (4.82)$$

On this scale, the effective potential reduces to the standard Debye potential that describes the classical collective screening effects.

c) **Large distance behaviour**

The large distance behaviour of ϕ has already been obtained non perturbatively in section 4.3.3. It is given by the dipolar tail (4.69) that involves the function $h(\tau_a - \tau_b)$. Notice that this function reduces at low density to $\delta(\tau_a - \tau_b) - 1$ since $\gamma_n = \mathcal{O}(\kappa_D^2 \lambda^2)$. In the zero density limit, this tail corresponds to the asymptotic behaviour $r \rightarrow \infty$ of $V - V_{\text{elec}}$.

The previous results are interpreted as follows. Since $\kappa_D^{-1} \gg \lambda_\alpha$, the particles can be treated classically at relative distances $r \sim \kappa_D^{-1}$. Therefore, the screened potential is expected to behave as its classical counterpart for such distances. In other words, in the chain summation (4.28), the leading contributions arise from configurations such that all loop potentials can be replaced by the Coulomb potential (4.26). Only loops with $q = 1$ are retained since $z_\alpha \ll 1$. Then, ϕ does reduce to its Debye classical expression (4.82) where the classical screening length κ_D^{-1} appears because the system is weakly degenerate.

The result (4.80) can be recovered with similar arguments. By definition, the effective potential satisfies

$$\phi(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) = V(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) - \beta \int d\mathcal{L}_1 z(\mathcal{L}_1) e_{\alpha_1}^2 V(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_1) \phi(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_b). \quad (4.83)$$

If $|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|$ and λ_α are much smaller than κ_D^{-1} , the leading contribution to the convolution $V \star \phi$ arises, at low density, from the regions where the loop \mathcal{L}_1 is far enough from the loops \mathcal{L}_a and

\mathcal{L}_b so that $V(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_1) \simeq q_a q_1 / |\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_1|$ and $\phi(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_b) \simeq q_1 q_b \exp[-\kappa_D |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_b|] / |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_b|$. The contribution of these regions to the convolution is

$$\int d\mathbf{r}_1 \frac{1}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_1|} \frac{e^{-\kappa_D |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_b|}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_b|} \simeq \frac{4\pi}{\kappa_D}, \quad |\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b| \ll \kappa_D^{-1}. \quad (4.84)$$

The expression (4.84) is indeed the leading contribution, since it grows like κ_D^{-1} while the contribution from the region close to the loops \mathcal{L}_a and \mathcal{L}_b remains finite in the zero density limit. Inserting (4.84) into (4.83) and retaining only the term $q_1 = 1$, we recover the low density result (4.80) at short distances.

The effective potential defined in (4.28) incorporates into a single function all the basic collective phenomena that screen the interactions of quantum charges (loops) at short, intermediate and long distance. It will serve in section 5 as the basic object in the resummed Mayer diagrammatics, which involves graphs with bonds defined in terms of ϕ rather than V .

We mention that the above low density analysis of ϕ allows to derive useful upper bounds on $\phi_{\text{ch}} = \phi - V$ that are uniform in the loop variables. The contribution $\phi_D - V_{\text{elec}}$ in (4.79) can indeed be majorized uniformly in $\mathbf{r}, \chi_a, \chi_b$ by

$$\frac{4\pi q_a q_b}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \frac{\kappa_D^2}{k^2(k^2 + \kappa_D^2)} = q_a q_b \mathcal{O}(\kappa_D). \quad (4.85)$$

The estimate $\mathcal{O}(\kappa_D)$ follows from the change of variables $\mathbf{k} = \kappa_D \mathbf{q}$. At low density, there exists therefore a constant C independent of the loop variables such that

$$|\phi_{\text{ch}}(\mathbf{r}, \chi_a, \chi_b)| \leq C q_a q_b \kappa_D. \quad (4.86)$$

The bound (4.86) does not capture the decay of ϕ_{ch} with distance. Since $\phi \sim 1/r^3$, $\phi_{\text{ch}}(\mathbf{r}, \chi_a, \chi_b) = \phi(\mathbf{r}, \chi_a, \chi_b) - V(\mathbf{r}, \chi_a, \chi_b)$ decreases as (minus) the Coulomb potential itself. In fact, one can show that ϕ_{ch} is majorized at low density by the electrostatic potential (4.19):

$$|\phi_{\text{ch}}(\mathbf{r}, \chi_a, \chi_b)| \leq C V_{\text{elec}}(\mathbf{r}, \chi_a, \chi_b) \quad (4.87)$$

where the constant C is independent of the distance \mathbf{r} and the loop arguments χ_a, χ_b . The proof of this statement can be found in appendix B.

4.5 Resummed diagrammatics

4.5.1 Prototype graphs in activity

As pointed out after (4.25), every Mayer graph diverges because of the long range of the bond f . Just as in the classical Coulomb gas, systematic resummations can be performed to obtain so-called prototype graphs where the Coulomb potential is replaced by an integrable effective potential. The precise form of the effective potential depends on the chosen decomposition of the bond f into a long range and a short range part. Several decompositions have already been considered in the literature and the resulting diagrammatic rules were studied in details [4, 23]. The starting point of the resummation leading to the effective potential ϕ studied in the previous section is the decomposition

$$f(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j) = -\beta_{ij} V(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j) + \frac{1}{2} \beta_{ij}^2 V^2(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j) + f_{\text{T}}(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j), \quad (4.88)$$

which defines the truncated bond $f_T(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j)$. We mention only the main steps of the resummation procedure, skipping all the technical details, since they are almost identical to those occurring in the above mentioned works³. The replacement of each Mayer bond by its decomposition (4.88) provides new graphs built with three kinds of bonds: $-\beta V$, $\frac{1}{2}\beta^2 V^2$ and f_T . Points in these diagrams that are either intermediate points in a convolution of two bonds $-\beta V$, or connected only by the single bond $\frac{1}{2}\beta^2 V^2$, are called Coulomb points. The prototype graphs are then obtained by integrating over all Coulomb points. By a combinatoric formula [4], the set of Mayer graphs is transformed into a new set of prototype graphs, obeying the following rules. The bonds can be either

$$F_C(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) = -\beta_{ab}\phi(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b), \quad (4.89)$$

where $\phi(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$ is the effective potential (4.44), or

$$F_R(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) = e^{F_C(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)} - 1 - F_C(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b). \quad (4.90)$$

The points in the prototype graphs have two kinds of weight $\omega(\mathcal{L})$:

$$\omega(\mathcal{L}) = \begin{cases} z(\mathcal{L}) & \text{(bare loop)} \\ z(\mathcal{L})(e^{I(\mathcal{L})} - 1) & \text{(dressed loop)}. \end{cases} \quad (4.91)$$

In (4.91), $I(\mathcal{L})$ is the sum of all rings and reduces to

$$I(\mathcal{L}) = -\frac{1}{2}\beta e_\alpha^2 \phi_{\text{ch}}(\mathbf{0}, \chi, \chi). \quad (4.92)$$

The bound (4.86) shows that this quantity is finite. The prototype graphs obey the usual topological rules of Mayer graphs, with two additional rules to prevent double counting:

- The convolution of two bonds F_C with an intermediate bare loop is forbidden.
- A bond F_R that would be the only link between a bare loop and the rest of the diagram is forbidden and must be replaced by the bond $F_R^* = F_R - \frac{1}{2}F_C^2$.

The symmetry factor $S_{\mathbb{G}}$ attached to a prototype graph \mathbb{G} is defined as usual: it is the number of permutations of the loops that leave the integrand (the product of the bonds and the weights) invariant. The resummed series representing the loop density $\rho(\mathcal{L})$ is eventually written as (compare with (4.25))

$$\rho(\mathcal{L}) = \sum_{\mathbb{G}} \frac{1}{S_{\mathbb{G}}} \int \prod_{n=1}^N d\mathcal{L}_n \omega(\mathcal{L}_n) \left[\prod_{F_C, F_R, F_R^*} F \right]_{\mathbb{G}} \quad (4.93)$$

where the sum runs over all unlabelled topologically different prototype graphs \mathbb{G} with one root point \mathcal{L} , and ω and F denote the various kinds of weights and bonds. The loop correlations $\rho(\mathcal{L}_1, \dots, \mathcal{L}_n)$ admit Mayer diagrammatic representations similar to (4.25), but where the graphs have n root points $\mathcal{L}_1, \dots, \mathcal{L}_n$.

4.5.2 Prototype graphs in density

The principle of topological reduction allows to write the Mayer expansions of the loop correlations $\rho(\mathcal{L}_1, \dots, \mathcal{L}_n)$ in terms of graphs with points carrying the weight $\rho(\mathcal{L})$ rather than $z(\mathcal{L})$.

³Voir l'annexe B pour une présentation plus détaillée de la procédure de resommation.

Topologically, the graphs in density differ from the graphs in activity only by the absence of articulation points⁴ (and the different weight attached to the points). The Coulomb divergences in the density Mayer graphs can be removed by a slightly modified version of the resummation procedure described above.

We calculate first the effective potential ϕ_ρ resummed in density. As before, ϕ_ρ is defined as the sum of the chain graphs (4.28), but where the intermediate loops carry the weight $\rho(\mathcal{L})$. Let us denote by $\mathcal{L}^{[u]} = (\alpha, q, \mathbf{R} + \lambda_\alpha \mathbf{X}(u), \mathbf{X}(\cdot + u) - \mathbf{X}(u))$, $u \in \mathbb{R}$, the loop \mathcal{L} with the origin set at $\mathbf{R} + \lambda_\alpha \mathbf{X}(u)$ instead of \mathbf{R} ($\mathcal{L}^{[u]}$ describes indeed the same path $\mathbf{R} + \lambda_\alpha \mathbf{X}(\cdot)$ as \mathcal{L} but with the time parameter shifted by u). The loop density $\rho(\mathcal{L})$ satisfies then

$$\rho(\mathcal{L}^{[u]}) = \rho(\mathcal{L}), \quad \forall u \in \mathbb{R}. \quad (4.94)$$

To prove (4.94), recall that, by definition,

$$\rho(\mathcal{L}_1^{[u]}) = \frac{1}{\Xi_\Lambda} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n-1)!} \int d\mathcal{L}_2 \dots d\mathcal{L}_n z(\mathcal{L}_1^{[u]}) z(\mathcal{L}_2) \dots z(\mathcal{L}_n) \exp[-\beta U(\mathcal{L}_1^{[u]}, \mathcal{L}_2, \dots, \mathcal{L}_n)], \quad (4.95)$$

Introducing the change of variables $\mathbf{R}_i \rightarrow \mathbf{R}_i + \lambda_\alpha \mathbf{X}_i(u)$, $i = 2, \dots, N$ and using the invariance (4.38) on the measures $D(\mathbf{X}_2), \dots, D(\mathbf{X}_n)$, we find

$$\rho(\mathcal{L}_1^{[u]}) = \frac{1}{\Xi_\Lambda} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n-1)!} \int d\mathcal{L}_2 \dots d\mathcal{L}_n z(\mathcal{L}_1^{[u]}) \dots z(\mathcal{L}_n^{[u]}) \exp[-\beta U(\mathcal{L}_1^{[u]}, \dots, \mathcal{L}_n^{[u]})]. \quad (4.96)$$

We obtain (4.94) by noting that $U(\mathcal{L}_1^{[u]}, \dots, \mathcal{L}_n^{[u]}) = U(\mathcal{L}_1, \dots, \mathcal{L}_n)$ from (4.16) and (4.17) and that $z(\mathcal{L}^{[u]}) = z(\mathcal{L})$ from (4.21) and (4.22)

Using (4.94), the loop density $\rho(\chi)$ of a homogeneous system is thus invariant under (4.37), just as $z(\chi)$. This allows one to calculate ϕ_ρ exactly in the same way as the potential ϕ resummed in activity. We find therefore

$$\begin{aligned} \tilde{\phi}_\rho(\mathbf{k}, \chi_a, \chi_b) &= \int_0^{q_a} ds_a \int_0^{q_b} ds_b e^{i\mathbf{k} \cdot [\lambda_a \mathbf{X}_a(s_a) - \lambda_b \mathbf{X}_b(s_b)]} \times \\ &\times \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{4\pi}{k^2 + \kappa_\rho^2(k, n)} e^{2i\pi n(s_a - s_b)}. \end{aligned} \quad (4.97)$$

with the screening coefficients

$$\kappa_\rho^2(k, n) \equiv 4\pi\beta \sum_\alpha e_\alpha^2 \sum_q \int_0^q ds \int D(\mathbf{X}) \rho(\chi) e^{i\mathbf{k} \cdot \lambda_\alpha \mathbf{X}(s)} e^{2i\pi n s}. \quad (4.98)$$

Here, we must be aware that $\rho(\mathcal{L})$ is only known through its low-fugacity expansion (4.93). However, at sufficiently low fugacities, it is expected that $\rho(\mathcal{L})$ is close to $z(\mathcal{L})$, and consequently the properties of $\kappa_\rho^2(k, n)$ should be analogous to that of $\kappa^2(k, n)$. In particular, the positivity

⁴An articulation point is a point such that when it is suppressed, the graph breaks into two (or more) parts, at least one of them containing no root point.

property $\kappa_\rho^2(0,0) > 0$ must hold because the polarization cloud around a specified charge e_α of the system must have the sign opposite to e_α (see [23] or the review [17]).

In the resummation scheme in density, it is not necessary anymore (because of the absence of articulation points) to add and subtract the term $\frac{1}{2}\beta^2 V^2$ in the decomposition (4.88) and there is only one type of weight, namely $\rho(\mathcal{L})$. As in the activity expansion, the resummation generates two kinds of bonds: the bond issued from the chain summation $-\beta\phi_\rho$, and the bond $\exp[-\beta\phi_\rho] - 1 + \beta\phi_\rho$. The prototype graphs in density obey topological rules identical to those of the Mayer graphs, with a single exception that prevents double counting: the convolution of two bonds $-\beta\phi_\rho$ is forbidden.

4.5.3 Link with the “multipole” prototype graphs

The prototype graphs (in activity or density) obtained by the above resummation schemes are particularly convenient, because they obey diagrammatic rules that are the same as the classical rules first derived by Meeron. In particular, only two resummed bonds are present, as compared to the four bonds (F_{cc} , F_{cm} , F_{mc} and F_R) of the “multipole” diagrammatics [23]. The link between these two resummations can be made explicit by introducing in every bond of (4.28) the multipole decomposition of the loop potential:

$$V(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2) = V_{cc}(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2) + V_{cm}(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2) + V_{mc}(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2) + V_{mm}(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2) \quad (4.99)$$

where

$$V_{cc} = q_1 q_2 V(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) \quad (4.100)$$

$$V_{cm} = q_1 \int_0^{q_2} ds_2 \left(V(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2 - \lambda_{\alpha_2} \mathbf{X}_2(s_2)) - V(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) \right) \quad (4.101)$$

$$V_{mc} = q_2 \int_0^{q_1} ds_1 \left(V(\mathbf{R}_1 + \lambda_{\alpha_1} \mathbf{X}_1(s_1) - \mathbf{R}_2) - V(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) \right) \quad (4.102)$$

$$V_{mm} = \int_0^{q_1} ds_1 \int_0^{q_2} ds_2 \tilde{\delta}(s_1 - s_2) V(\mathbf{R}_1 + \lambda_{\alpha_1} \mathbf{X}_1(s_1) - \mathbf{R}_2 - \lambda_{\alpha_2} \mathbf{X}_2(s_2)) \quad (4.103)$$

$$-V_{cc} - V_{cm} - V_{mc}.$$

In the prototype graphs defined in [23], the bond F_{cc} is the sum of the chains of monopole-monopole interactions V_{cc} . The bond $F_{cm}(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2)$ corresponds to the sum of all chains made of monopole interactions for the intermediate loops and a monopole-multipole interaction $V_{cm}(\bullet, \mathcal{L}_2)$ for the end loop \mathcal{L}_2 . F_{mc} is the same as F_{cm} with the arguments interchanged and the bond F_{mm} results from the sum of the chains of monopole interactions with monopole-multipole interactions at both end points. From these definitions, we see that the bond F_C in our prototype graphs corresponds to an infinite sum of chain graphs of [23] of arbitrary length, made with bonds⁵ F_{cc} , F_{cm} , F_{mc} and F_{mm} .

4.5.4 On the integrability of the prototype graphs

There are some important comments to be made about the finiteness of the prototype graphs. First of all, we recall that the divergence of the Coulomb potential $V(\mathbf{r})$ at the origin does not lead to singularities in the quantum Mayer graphs. Indeed, point charges with opposite sign

⁵In [23], the bond F_{mm} does not appear in fact by itself, but is part of the bond $F_R = (F_R - F_{mm}) + F_{mm}$.

do not collapse in quantum mechanics, and no ad-hoc short-ranged regularization is needed. Mathematically, these Coulomb divergences are smoothed out by the functional integrations over the shapes of the loops. For example, the expression

$$\int D(\mathbf{X}) \exp \left[\beta e^2 \int_0^q ds \frac{1}{|\mathbf{r} + \lambda \mathbf{X}(s)|} \right] < C \quad (4.104)$$

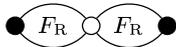
is bounded uniformly in \mathbf{r} . This follows directly from the finiteness of the matrix element $\langle \mathbf{r} | \exp[-\beta q \mathbf{H}] | \mathbf{r} \rangle$ for the hydrogen Hamiltonian $\mathbf{H} = \mathbf{p}^2/2m - e^2/|\mathbf{r}|$. As a corollary, for all \mathbf{r} ,

$$\int D(\mathbf{X}) \left(\int_0^q ds \frac{1}{|\mathbf{r} + \lambda \mathbf{X}(s)|} \right)^m < C, \quad m = 1, 2, \dots \quad (4.105)$$

thus any power of the Coulomb potential is integrable (at short distances) in the Mayer graphs. In the prototype graphs, we are lead to calculate functional integrals over powers of V and ϕ_{ch} . The local integrability of ϕ_{ch} will follow from that of V_{elec} by the bound (4.87). Notice that the functional integrals over V_{elec} do not have simple quantum mechanical matrix elements equivalents. However, they are finite as proved in appendix C.

In the thermodynamic limit, for the infinitely extended system, there are two potentially dangerous unbounded parameters in the loop variables (4.10), namely the \mathbf{R} -integration extends over the whole space and the q -summation extends over loops with unlimited numbers of particles⁶. Both can lead to divergences.

The present formalism of prototype graphs is devised to cure the divergences arising from the long range of the Coulomb potential in such a way that prototype graphs are now finite as far as spatial integrations are concerned. In view of (4.69), $F_C(a, b)$ is at the border of integrability, like in a dipole gas, and $F_R(a, b) \sim |\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|^{-6}$ is integrable at large distances. Integrations on the variables of a loop connected by a single bond F_C are finite if integration on the shape of the loop is performed first. This is argued in more details in [23]. However the convergence of q -summations is not guaranteed in this formalism. Indeed, the charges in a given graph are distributed into loops and interact according to the bonds (product of F_C and F_R) and to the self energy factors $\exp[-\beta U(\mathcal{L})]$. This set of interactions does not contain in general all the necessary mutual interactions between the charges to ensure stability of the system when the number of particles in the loops becomes very large. For example, the graph



presents an excess of Coulomb binding energy when the black and white loops carry charges of opposite sign because of the absence of repulsive interaction between the two black loops. The point is that individual prototype graphs, which are made of interacting loops, are not in one to one correspondence with physical processes that involve clusters of charges with all mutual interactions included. A prototype graph must hence be understood as a convenient compact notation for the set of all graphs having the same structure as the prototype graph but in which the points are loops with specified particle species α and number of particles q .

The “compact” notation for prototype graphs is especially useful if one wishes to derive exact relations between physical quantities (such as in the applications presented in section 6).

⁶The integration on the shape of the loop is not dangerous because the measure $D(\mathbf{X})$ has a Gaussian small weight for large loops.

Obtaining such relations requires dealing with *all* graphs together in a compact way, including the effects of quantum statistics: the present formalism is particularly efficient in this respect. If wished, infinite particle summations occurring in intermediate steps can be made finite by introducing a cut-off $q \leq Q < \infty$ which can be removed when the initial and end points of the calculation represent well defined quantities.

If the formalism is used to derive explicit forms of low density expansions, such as a virial expansion for a plasma in an ionized or recombined phase, the resummed diagrammatic series must be understood to consist of prototype graphs with loops having a fixed number of particles. Then, at a given order in density, only a finite number of such graphs need to be retained. This is the point of view adopted in [23, 25] to establish the low density equation of state. To go beyond the plasma phase and to derive equation of states for atomic and molecular gases, it will be convenient to introduce another resummation scheme (the screened virial expansion) where charges are not basically reorganized into loops but into clusters of finitely many nuclei and electrons that have the full set of pair interactions between them. This is the subject of a companion paper in preparation [3].

4.6 Applications

4.6.1 Sum rules in quantum plasmas

The equilibrium correlations of a plasma obey sum rules that express the screening of the system's internal charges, as well as that of any external classical charge distribution [60]. In this last section, we retrieve such sum rules for the quantum multicomponent plasma using the prototype graphs defined in section 5. The resummation in terms of a single effective potential proves to be particularly efficient for this purpose. It allows us to prove the quantum sum rules via a simple extension of the method used in the classical case. This diagrammatical method was apparently first devised by F. Cornu [23, 25]. In order to connect the screening properties of loops to those of particles, it is necessary to establish the relations between the *particle* correlations $\rho(\alpha_1, \mathbf{r}_1, \dots, \alpha_n, \mathbf{r}_n)$ and the *loop* correlations $\rho(\mathcal{L}_1, \dots, \mathcal{L}_n)$. The relations for the one and the two-point functions are found in [23]. In appendix D, we introduce an efficient way to derive the connexion between loop and particle correlations of higher order that is based on the invariance (4.38) of the measure $D(\mathbf{X})$.

The simplest sum rule is the local neutrality equation

$$\sum_{\alpha} e_{\alpha} \rho_{\alpha}(\mathbf{r}) = 0. \quad (4.107)$$

We will also derive the charge sum rules

$$\int d\mathbf{r} \sum_{\alpha} e_{\alpha} \rho_{\text{T, c.p.}}(\alpha, \mathbf{r} | \alpha_1, \mathbf{r}_1, \dots, \alpha_n, \mathbf{r}_n) = 0 \quad (4.108)$$

for $n = 1$ and 2 . The notation $\rho_{\text{T, c.p.}}$ means that the correlation function is truncated with respect to the n particles located at $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n$, and that the contribution of coincident particles is included, namely

$$\begin{aligned} \rho_{\text{T, c.p.}}(\alpha, \mathbf{r} | \alpha_1, \mathbf{r}_1, \dots, \alpha_n, \mathbf{r}_n) &= \rho(\alpha, \mathbf{r}, \alpha_1, \mathbf{r}_1, \dots, \alpha_n, \mathbf{r}_n) \\ &- \rho(\alpha, \mathbf{r}) \rho(\alpha_1, \mathbf{r}_1, \dots, \alpha_n, \mathbf{r}_n) + \sum_{j=1}^n \delta_{\alpha, \alpha_j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \rho(\alpha_1, \mathbf{r}_1, \dots, \alpha_n, \mathbf{r}_n) \end{aligned} \quad (4.109)$$

The function $\rho_{T, c.p.}$ is, after division by $\rho(\alpha_1, \mathbf{r}_1, \dots, \alpha_n, \mathbf{r}_n)$, the excess particle density of species α at \mathbf{r} when there are particles of species $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ located at $\mathbf{r}_1 \neq \dots \neq \mathbf{r}_n$. The full set of charge sum rules (4.108) for arbitrary n is expected to hold in the one and multi-component quantum plasmas: they directly follow from the structure of the equation of motion for imaginary time Green's functions (section III and V of [7]). Another derivation has been proposed in [61] based on the Bogoliubov hierarchy equations for reduced density matrices. The latter derivation is based on a priori assumptions on the clustering rate of these reduced density matrices that also involve their off-diagonal parts. We will see that the charge sum rules (4.108) are direct consequences of sum rules obeyed by the *loop* correlations that can easily be derived (at least formally) from their diagrammatic series.

At low densities, the classical plasma obeys multipolar sum rules stating that the multipoles generated by any configuration of internal charges are exactly compensated on average by those of the corresponding screening cloud. The simplest relation is the classical dipolar sum rule

$$\int d\mathbf{r} \sum_{\alpha} e_{\alpha} \mathbf{r} \rho_{T, c.p.}^{\text{classical}}(\alpha, \mathbf{r} | \alpha_1, \mathbf{r}_1, \alpha_2, \mathbf{r}_2) = \mathbf{0}. \quad (4.110)$$

If the charges are quantum mechanical, this relation still holds for the homogeneous one component plasma, a consequence of the special fact that in this system the total current operator is proportional to the total momentum operator, which is a constant of the motion (section III of [7]). For a multicomponent quantum plasma, we will argue, on the basis of the resummed diagrammatic series, that the dipolar sum rule (4.110) for different species cannot hold because of the quantum fluctuations of individual charges. The fate of higher order multipolar sum rules is similar for both the one and multi-component quantum plasmas: they are no longer valid as it can be seen from the Wigner-Kirkwood semi-classical expansion [7].

Local neutrality

It is shown in appendix D that $\rho(\alpha, \mathbf{r})$ is given by (4.174). The average charge density hence becomes

$$\sum_{\alpha} e_{\alpha} \rho(\alpha, \mathbf{r}) = \int d\chi e_{\alpha} q \rho(\mathcal{L}). \quad (4.111)$$

We derive the neutrality relation (4.107) by using the resummed diagrammatic series in activity of $\rho(\mathcal{L})$. Let us call \mathcal{L} a Coulomb root point in a prototype graph of this series if \mathcal{L} is a bare loop (see (4.91)) and is linked to the rest of the diagram by exactly one bond F_C , and split the density of loops accordingly:

$$\rho(\mathcal{L}) = \rho^c(\mathcal{L}) + \rho^{\text{nc}}(\mathcal{L}) \quad (4.112)$$

where $\rho^c(\mathcal{L})$ ($\rho^{\text{nc}}(\mathcal{L})$) is the sum of the \mathbb{G} -diagrams where \mathcal{L} is (is not) a Coulomb point. Because convolutions of Coulomb points are forbidden in prototype graphs, this definition implies immediately the integral equation

$$\rho^c(\mathcal{L}) = \int d\mathcal{L}_1 z(\mathcal{L}) F_C(\mathcal{L}, \mathcal{L}_1) \rho^{\text{nc}}(\mathcal{L}_1) \quad (4.113)$$

and thus

$$\rho(\mathcal{L}) = \int d\mathcal{L}_1 H(\mathcal{L} | \mathcal{L}_1) \rho^{\text{nc}}(\mathcal{L}_1) \quad (4.114)$$

with

$$H(\mathcal{L}|\mathcal{L}_1) \equiv \delta(\mathcal{L}, \mathcal{L}_1) + z(\mathcal{L})F_C(\mathcal{L}, \mathcal{L}_1). \quad (4.115)$$

The formula (4.114) can be represented graphically by

$$\rho(\mathcal{L}) = \text{O} \leftarrow \text{---} \text{---} \text{---} \bullet \rho^{\text{nc}}(\mathcal{L}_1) \quad (4.116)$$

where the bond represents the function $H(\mathcal{L}|\mathcal{L}_1)$. The proofs of the sum rules will all rely on such “dressing” of the root points with the bond H .

For a homogeneous system, $H(\mathcal{L}|\mathcal{L}_1) = H(\mathbf{R} - \mathbf{R}_1; \chi|\chi_1)$ and $\rho^{\text{nc}}(\mathcal{L}_1) = \rho^{\text{nc}}(\chi_1)$. The average charge density therefore reads, from (4.111) and (4.114),

$$\sum_{\alpha} e_{\alpha} \rho_{\alpha} = \lim_{k \rightarrow 0} \int d\chi \int d\chi_1 e_{\alpha} q H(\mathbf{k}; \chi|\chi_1) \rho^{\text{nc}}(\chi_1). \quad (4.117)$$

The Fourier transform of the bond H , and its small k behaviour, can be evaluated from the analysis of ϕ of section 3. We find that it satisfies

$$\int d\chi e_{\alpha} q H(\mathbf{k}, \chi|\chi') = e_{\alpha'} \left[\sum_n \frac{k^2}{k^2 + \kappa^2(k, n)} \int_0^{q'} ds' e^{-i\mathbf{k} \cdot \lambda_{\alpha'} \mathbf{X}'(s')} e^{i2\pi n s'} - \sum_{k=2}^{q'} (e^{-i\mathbf{k} \cdot \lambda_{\alpha'} \mathbf{X}'(k-1)} - 1) \right] = \mathcal{O}(k). \quad (4.118)$$

The integral in (4.117) therefore vanishes in the limit $k \rightarrow 0$ and the local neutrality is proved.

To obtain (4.118), we write the Fourier transform of the bond H using the explicit form (4.44) of $\tilde{\phi}(\mathbf{k}, \chi, \chi')$:

$$\tilde{H}(\mathbf{k}; \chi|\chi') = \delta(\chi, \chi') + z(\chi)(-\beta) e_{\alpha} e_{\alpha'} \int_0^q ds \int_0^{q'} ds' e^{i\mathbf{k} \cdot [\lambda_{\alpha} \mathbf{X}(s) - \lambda_{\alpha'} \mathbf{X}'(s')]} \sum_n \frac{4\pi}{k^2 + \kappa^2(k, n)} e^{i2\pi n(s-s')}. \quad (4.119)$$

From the definition (4.41) of $\kappa^2(k, n)$, one has

$$\int d\chi e_{\alpha} q \tilde{H}(\mathbf{k}; \chi|\chi') = e_{\alpha'} \left\{ q' - \sum_n \left(\frac{\kappa^2(k, n)}{k^2 + \kappa^2(k, n)} \right) \int_0^{q'} ds' e^{-i\mathbf{k} \cdot \lambda_{\alpha'} \mathbf{X}'(s')} e^{-i2\pi n s'} \right\}. \quad (4.120)$$

Adding and subtracting 1 in the parenthesis, the rhs of (4.120) becomes

$$e_{\alpha'} \left\{ q' + \sum_n \frac{k^2}{k^2 + \kappa^2(k, n)} \int_0^{q'} ds' e^{-i\mathbf{k} \cdot \lambda_{\alpha'} \mathbf{X}'(s')} e^{i2\pi n s'} - \sum_{k=1}^{q'} e^{-i\mathbf{k} \cdot \lambda_{\alpha'} \mathbf{X}'(k-1)} \right\}, \quad (4.121)$$

which is equivalent to (4.118). The small k behaviour $\mathcal{O}(k)$ follows from (4.61).

Charge sum rule

We prove in this section the charge sum rule (4.108) for $n = 1$ and 2. (The case $n = 1$ has already been derived in the “multipole” resummation scheme by F. Cornu [23]).

The relations between the particle correlations and the loop correlations are given in appendix D. From (4.180), the charge sum rule (4.108) for $n = 1$ becomes

$$\int d\mathcal{L} e_{\alpha} q \sum_{q_1} q_1 \int D(\mathbf{X}_1) \rho_{\text{T, c.p.}}(\mathcal{L}|\mathcal{L}_1) = 0 \quad (4.122)$$

and for $n = 2$, from (4.181) and (4.38),

$$\begin{aligned} \int d\mathcal{L} e_{\alpha} q \left[\sum_{q_1, q_2} q_1 q_2 \int D(\mathbf{X}_1) \int D(\mathbf{X}_2) \rho_{\text{T, c.p.}}(\mathcal{L}|\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2) \right. \\ \left. + \delta_{\alpha_1, \alpha_2} \sum_{q_1} \int D(\mathbf{X}_1) \sum_{k=2}^{q_1} \delta(\mathbf{r}_1^{(k)} - \mathbf{r}_2) \rho_{\text{T, c.p.}}(\mathcal{L}|\mathcal{L}_1) \right] = 0, \quad (4.123) \end{aligned}$$

In these formulae, the excess loop densities $\rho_{\text{T, c.p.}}(\mathcal{L}|\mathcal{L}_1, \dots, \mathcal{L}_n)$ are defined in the same way as (4.109).

For convenience, we use from now on the prototype graphs in density rather than in activity. We omit however to write the index ρ in the effective potential (4.97) for the sake of notational simplicity. Thus $F_C(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) = -\beta_{ab}\phi(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$ involves the effective potential (4.97) and the definition of the bond H is modified according to

$$H(\mathcal{L}|\mathcal{L}') \equiv \delta(\mathcal{L}, \mathcal{L}') + \rho(\mathcal{L})F_C(\mathcal{L}, \mathcal{L}'). \quad (4.124)$$

With these new definitions, it is remarkable that the property (4.118) still holds without any change. This is due to the similarity between the formulae (4.97) and (4.44) for the effective potentials, and the formulae (4.98) and (4.41) for the screening coefficients. Since the truncation in the loop correlations $\rho_{\text{T, c.p.}}(\mathcal{L}|\mathcal{L}_1, \dots, \mathcal{L}_n)$ is made only with respect to the group of loops $\mathcal{L}_1, \dots, \mathcal{L}_n$, the diagrammatic expansions of these functions involve graphs in which the root loop \mathcal{L} is connected to at least one of the loops $\mathcal{L}_1, \dots, \mathcal{L}_n$ (apart from this, these n loops may be disconnected). Just as the local neutrality, the charge sum rules can be proved by “dressing” with the bond H the root point \mathcal{L} . We define therefore the function $\rho^c(\mathcal{L}|\mathcal{L}_1, \dots, \mathcal{L}_n)$ ($\rho^{\text{nc}}(\mathcal{L}|\mathcal{L}_1, \dots, \mathcal{L}_n)$) as the sum of the graphs where \mathcal{L} is (is not) coulombic. As before, \mathcal{L} is a Coulomb root point if it is linked by exactly one bond F_C to the rest of the diagram. The proof of the sum rules proceeds now by following the derivation of the equivalent classical sum rules.

Case $n = 1$ Using the above definitions, we split $\rho_{\text{T, c.p.}}(\mathcal{L}|\mathcal{L}_1)$ according to

$$\rho_{\text{T, c.p.}}(\mathcal{L}|\mathcal{L}_1) = \rho_{\text{T}}^c(\mathcal{L}|\mathcal{L}_1) + \rho_{\text{T}}^{\text{nc}}(\mathcal{L}|\mathcal{L}_1) + \delta(\mathcal{L}, \mathcal{L}_1)\rho(\mathcal{L}_1). \quad (4.125)$$

Since $\rho_{\text{T}}^c(\mathcal{L}|\mathcal{L}_1)$ satisfies the integral equation

$$\rho_{\text{T}}^c(\mathcal{L}|\mathcal{L}_1) = \rho(\mathcal{L})F_C(\mathcal{L}, \mathcal{L}_1)\rho(\mathcal{L}_1) + \rho(\mathcal{L}) \int d\mathcal{L}' F_C(\mathcal{L}, \mathcal{L}') \rho_{\text{T}}^{\text{nc}}(\mathcal{L}'|\mathcal{L}_1), \quad (4.126)$$

we have the dressing relation

$$\rho_{\text{T, c.p.}}(\mathcal{L}|\mathcal{L}_1) = \rho(\mathcal{L}_1)H(\mathcal{L}|\mathcal{L}_1) + \int d\mathcal{L}' H(\mathcal{L}|\mathcal{L}') \rho_{\text{T}}^{\text{nc}}(\mathcal{L}'|\mathcal{L}_1). \quad (4.127)$$

Graphically, (4.127) can be represented by

$$\rho_{\text{T,c.p.}}(\mathcal{L}|\mathcal{L}_1) = \text{Diagram 1} + \text{Diagram 2} \quad (4.128)$$

In the above diagram, all points have weight unity, unless stated otherwise (like $\rho(\mathcal{L}_1)$). The “narrow part” of the asymmetric bond $\rho_{\text{T}}^{\text{nc}}$ is associated to the non coulombic loop. In Fourier representation, the convolution on the intermediate loop \mathcal{L}' in (4.127) becomes a product:

$$\tilde{\rho}_{\text{T,c.p.}}(\mathbf{k}, \chi|\chi_1) = \rho(\chi_1)\tilde{H}(\mathbf{k}, \chi|\chi_1) + \int d\chi' \tilde{H}(\mathbf{k}, \chi|\chi')\tilde{\rho}_{\text{T}}^{\text{nc}}(\mathbf{k}, \chi'|\chi_1). \quad (4.129)$$

To obtain the sum rule (4.122), we perform the integral $\int d\chi e_{\alpha}q \sum_{q_1} q_1 \int D(\mathbf{X}_1)$ over this expression and take the limit $k \rightarrow 0$. This limit is zero by the property (4.118) and hence the sum rule is proved.

Notice that we can infer from (4.129) a relation stronger than (4.122), namely that

$$\lim_{k \rightarrow 0} \int d\chi e_{\alpha}q \tilde{\rho}_{\text{T,c.p.}}(\mathbf{k}, \chi|\chi_1) = 0, \quad (4.130)$$

or, singling out the contribution of coincident points,

$$\int d\mathbf{r} \int d\chi \frac{\rho_{\text{T}}(\mathbf{r}, \chi|\chi_1)}{\rho(\chi_1)} = -e_{\alpha_1}q_1, \quad \forall \chi_1. \quad (4.131)$$

This is a charge sum rule for the system of loops. It states that *the cloud of loops induced around a fixed loop \mathcal{L}_1 of the system carries a total charge exactly opposite to that of the loop \mathcal{L}_1* . The quantum charge sum rule (4.108) for $n = 1$ is hence a direct consequence of the sum rule (4.131) obeyed by the system of loops.

Case $n = 2$ The second term of (4.123) is zero by the sum rule (4.131), so we only have to consider

$$\int d\mathcal{L} e_{\alpha}q \sum_{q_1, q_2} q_1 q_2 \int D(\mathbf{X}_1) \int D(\mathbf{X}_2) \rho_{\text{T,c.p.}}(\mathcal{L}|\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2). \quad (4.132)$$

The truncated correlation $\rho_{\text{T,c.p.}}(\mathcal{L}|\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2)$ satisfies the integral equation

$$\begin{aligned} \rho_{\text{T,c.p.}}(\mathcal{L}|\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2) = & \int d\mathcal{L}' H(\mathcal{L}|\mathcal{L}') \rho_{\text{T}}^{\text{nc}}(\mathcal{L}'|\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2) \\ & + H(\mathcal{L}|\mathcal{L}_1) \rho(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2) + H(\mathcal{L}|\mathcal{L}_2) \rho(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2), \end{aligned} \quad (4.133)$$

where the last two terms take into account the contribution of the coincident points and the situations where \mathcal{L} is connected with a single bond F_{C} directly to the loops \mathcal{L}_1 and \mathcal{L}_2 . Graphically, this dressing relation is

$$\rho_{\text{T,c.p.}}(\mathcal{L}|\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2) = \text{Diagram 1} + \text{Diagram 2} + \text{Diagram 3} \quad (4.134)$$

Taking the Fourier transform of $\rho_{\text{T, c.p.}}(\mathbf{r}, \chi | \mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2)$ with respect to \mathbf{r} , we find

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_{\text{T, c.p.}}(\mathbf{k}, \chi | \mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2) &= \int d\chi' \tilde{H}(\mathbf{k}; \chi | \chi') \tilde{\rho}_{\text{T}}^{\text{nc}}(\mathbf{k}, \chi' | \mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2) \\ &\quad + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_1} \tilde{H}(\mathbf{k}; \chi | \chi_1) \rho(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2) + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_2} \tilde{H}(\mathbf{k}; \chi | \chi_2) \rho(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2). \end{aligned} \quad (4.135)$$

Performing $\int d\chi e_{\alpha} q$ over this expression, we see from (4.118) that this integral vanishes in the limit $k \rightarrow 0$, so that the sum rule (4.108) for $n = 2$ is established. The charge sum rules for $n \geq 3$ can in principle be proved by the same method, but the formulae become rapidly very lengthy.

Dipolar sum rule

In this section, we argue that the dipolar sum rule does not hold in general in quantum plasmas, because of the quantum fluctuations of the charges. The breakdown of this sum rule can already be suspected from the screening formula (4.118). The expression (4.118) has indeed a non vanishing term of order \mathbf{k} and this term is related to the dipole moment of the screening cloud induced around a fixed loop χ .

We consider a weakly degenerate multicomponent plasma and work in the Maxwell-Boltzmann approximation. All exchange contributions are neglected, and hence only loops with $q = 1$ remain (all q -sums are restricted from now on to the terms $q = 1$). Using the formula (4.181) for $\rho_{\text{T, c.p.}}(\alpha_1, \mathbf{r}_1 | \alpha_2, \mathbf{r}_2, \alpha_3, \mathbf{r}_3)$, the total dipole moment reads

$$\int d\mathcal{L}_1 e_{\alpha_1} \mathbf{r}_1 \int D(\mathbf{X}_2) \int D(\mathbf{X}_3) \rho_{\text{T, c.p.}}(\mathbf{r}_1, \chi_1 | \mathcal{L}_2, \mathcal{L}_3). \quad (4.136)$$

This dipole moment is most easily calculated from the term linear in \mathbf{k} in the Fourier transform

$$\int d\chi_1 e_{\alpha_1} \int D(\mathbf{X}_2) \int D(\mathbf{X}_3) \tilde{\rho}_{\text{T, c.p.}}(\mathbf{k}, \chi_1 | \mathcal{L}_2, \mathcal{L}_3) \quad (4.137)$$

and we recall that the truncated loop correlation obey the dressing relation (4.135). At low density ($\Gamma = \beta e^2 / a \ll 1$, a : mean inter-particle distance), the first term of (4.135) can be neglected because it is smaller than the others by a factor $\Gamma^{3/2}$. After calculating $\int d\chi_1 \tilde{H}(\mathbf{k}, \chi_1 | \chi_i)$, $i = 2, 3$ with the help of (4.118), (4.137) becomes

$$\begin{aligned} \int D(\mathbf{X}_2) \int D(\mathbf{X}_3) \sum_n \frac{k^2}{k^2 + \kappa^2(k, n)} \int_0^1 ds [e_{\alpha_2} e^{-i\mathbf{k} \cdot \lambda_2 \mathbf{X}_2(s)} + e_{\alpha_3} e^{-i\mathbf{k} \cdot \lambda_3 \mathbf{X}_3(s)}] \\ e^{i2\pi ns} \rho(\mathcal{L}_2, \mathcal{L}_3). \end{aligned} \quad (4.138)$$

In the limit $k \rightarrow 0$, this expression vanishes and we recover the charge sum rule (4.108) for two fixed particles. Extracting the terms linear in \mathbf{k} , the dipole moment is found to be, at low density,

$$\int D(\mathbf{X}_2) \int D(\mathbf{X}_3) \int_0^1 ds h(s) [\lambda_{\alpha_2} e_{\alpha_2} \mathbf{X}_2(s) + \lambda_{\alpha_3} e_{\alpha_3} \mathbf{X}_3(s)] \rho(\mathcal{L}_2, \mathcal{L}_3), \quad (4.139)$$

where $h(s) \simeq \delta(s) - 1$ was defined in (4.69). Using $\rho(\mathcal{L}_2, \mathcal{L}_3) = \rho(\mathcal{L}_3, \mathcal{L}_2)$, the invariance of this correlation function under space inversion [$\rho(\mathbf{r}; \alpha_2, \mathbf{X}_2; \alpha_3, \mathbf{X}_3) = \rho(-\mathbf{r}; \alpha_2, -\mathbf{X}_2; \alpha_3, -\mathbf{X}_3)$] and

the rotational invariance of the measure $D(\mathbf{X})$, (4.139) can be rewritten as

$$\int D(\mathbf{X}_2) \int D(\mathbf{X}_3) \int_0^1 ds h(s) \mathbf{X}_2(s) \left[e_{\alpha_2} \lambda_{\alpha_2} \rho(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3; \alpha_2, \mathbf{X}_2; \alpha_3, \mathbf{X}_3) + e_{\alpha_3} \lambda_{\alpha_3} \rho(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3; \alpha_3, -\mathbf{X}_2; \alpha_2, \mathbf{X}_3) \right]. \quad (4.140)$$

If $\alpha_2 = \alpha_3$, the expression in brackets is even in \mathbf{X}_2 and thus $\int D(\mathbf{X}_2)$ vanishes by parity. In the general case $\alpha_2 \neq \alpha_3$, this symmetry no longer holds and the dipolar sum rule is expected to break down.

4.6.2 A simple approximation for the particle correlations

At low densities, the diagrammatic series provide simple approximations for the particle correlations by retaining only the first graphs. A possible one, that preserves the charge sum rules, is, for the loop correlations,

$$\rho_T(\mathcal{L}_1 | \mathcal{L}_2) = \text{Diagram (a)} + \text{Diagram (b)} \quad (4.141)$$

From (4.178), the corresponding particle correlations $\rho_T(\alpha_1, \mathbf{r}_1 | \alpha_2, \mathbf{r}_2)$ are obtained by inserting (4.141) into

$$\rho_T(\alpha_1, \mathbf{r}_1 | \alpha_2, \mathbf{r}_2) = \sum_{q_1, q_2} q_1 q_2 \int D(\mathbf{X}_1) \int D(\mathbf{X}_2) \rho_T(\mathcal{L}_1 | \mathcal{L}_2) + \delta_{\alpha_1, \alpha_2} \sum_{q_2} q_2 \sum_{k=2}^{q_2} \int D(\mathbf{X}_2) \delta(\mathbf{r}_2^{(k)} - \mathbf{r}_1) \rho(\mathcal{L}_2). \quad (4.142)$$

In (4.141), we notice that the first term is nothing but the loop correlations in the mean-field (Debye-like) approximation. By virtue of (4.118), we see that the charge sum rule is already satisfied within this approximation. The next term in (4.141) also obeys to this sum rule because the bond F_R is dressed with H : the charge sum rule is there enforced as a consequence of (4.118) that accounts for the basic screening mechanisms in the system of loops.

The degeneracy effects are expected to be weak at low densities. Thus, it is legitimate to keep only the contributions of loops with $q = 1$ in the above approximation. It is clear that the second term of (4.142), which is due to exchange effects, no longer contributes to $\rho_T^{\text{MB}}(\alpha_1, \mathbf{r}_1 | \alpha_2, \mathbf{r}_2)$. Inserting the decomposition (4.124) into (4.141), we find

$$\rho_T^{\text{MB}}(\alpha_1, \mathbf{r}_1 | \alpha_2, \mathbf{r}_2) = \int D(\mathbf{X}_1) \int D(\mathbf{X}_2) \left\{ \text{Diagram (a)} + \text{Diagram (b)} + \text{Diagram (c)} + \text{Diagram (d)} \right\} \quad (4.143)$$

In (4.143), all densities $\rho(\mathcal{L}_i)$ have been replaced by $z(\mathcal{L}_i) = (2\sigma_\alpha + 1)z_\alpha / (2\pi\lambda_\alpha^2)^{3/2}$. The bond in the graph (a) is the Mayer bond $\exp(-\beta\phi^{\text{MB}}) - 1$, where the Maxwell-Boltzmann version ϕ^{MB} of ϕ is given by (4.97) with $\kappa_\rho^2(k, n)$ taking the value

$$4\pi\beta \sum_\alpha e_\alpha^2 \frac{(2\sigma_\alpha + 1)z_\alpha}{(2\pi\lambda_\alpha^2)^{3/2}} \int_0^1 ds e^{-\frac{1}{2}k^2\lambda_\alpha^2 s(1-s)} e^{i2\pi ns}. \quad (4.144)$$

The bonds F_C and F_R in the graphs (b), (c) and (d) are of course also evaluated with the effective potential ϕ^{MB} . We stress that (4.143) still satisfies the charge sum rule, since both the dressed structure of (4.141) and the property (4.118) are conserved within the Maxwell-Boltzmann description.

The properties of ϕ^{MB} , identical to those of ϕ , enforce the approximation (4.143) to reproduce the exact behaviours at short and large distances. When $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \rightarrow 0$, ϕ^{MB} behaves as V , and the first term in (4.143) is, at lowest order,

$$\frac{(2\sigma_{\alpha_1} + 1)z_{\alpha_1}}{(2\pi\lambda_{\alpha_1}^2)^{3/2}} \frac{(2\sigma_{\alpha_2} + 1)z_{\alpha_2}}{(2\pi\lambda_{\alpha_2}^2)^{3/2}} \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | e^{-\beta H_{\alpha_1, \alpha_2}} - e^{-\beta H_{\alpha_1}} e^{-\beta H_{\alpha_2}} | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \rangle \quad (4.145)$$

where $H_\alpha = \mathbf{p}^2/2m_\alpha$ is the Hamiltonian of a free particle and H_{α_1, α_2} is the Hamiltonian of two quantum particles interacting via the Coulomb potential. The next terms in (4.143) provide small contributions compared to (4.145), which is indeed the expected form of the pair correlations at low densities. It is obvious that (4.145) incorporates non-perturbative effects with respect to interactions and quantum mechanics. In particular, if $\alpha_1 = e$ and $\alpha_2 = p$, (4.145) involves contributions of the hydrogen atom that results from the quantum mechanical binding of one electron and one proton.

At intermediate distances $r \sim \kappa_D^{-1}$, $\phi^{\text{MB}}(\mathbf{r}, \chi_1, \chi_2) \sim \exp[-\kappa_D r]/r$, and (4.143) becomes

$$\rho_T(\alpha_1, \mathbf{r}_1 | \alpha_2, \mathbf{r}_2) \simeq -\beta e_{\alpha_1} e_{\alpha_2} \frac{e^{-\beta|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \sim \kappa_D^{-1}, \quad (4.146)$$

that entirely arises from the graph (a) of (4.143) with linearized bond $-\beta_{12}\phi^{\text{MB}}(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2)$. We recover the familiar classical Debye-Hückel formula which is indeed valid for distances $r \sim \kappa_D^{-1}$ since the size λ_α of quantum fluctuations of the particles is much smaller than κ_D^{-1} .

At very large distances, $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \rightarrow \infty$, ϕ^{MB} behaves as a dipolar potential

$$-\int_0^1 d\tau_a \int_0^1 d\tau_b (\delta(\tau_a - \tau_b) - 1) (\lambda_a \mathbf{X}_a(\tau_a) \cdot \nabla) (\lambda_b \mathbf{X}_b(\tau_b) \cdot \nabla) \frac{1}{|\mathbf{r}|}. \quad (4.147)$$

The linear contribution of ϕ^{MB} to (4.143) vanishes after the functional integrations for parity reasons. The square of (4.147) provides in all the terms (a)-(d) of (4.143) $1/r^6$ contributions, the sum of which does coincide with the low-density algebraic $1/r^6$ -tail of the correlations [23].

Notice that the simplest mean-field approximation, described by the first term in (4.141), neither captures the local structure nor the large-distance behaviour. Indeed, non perturbative effects (such as binding) are crucial at short-distances. Moreover, because of rotational symmetry, the contributions of this first term, linear in ϕ , are short-ranged while the $1/r^6$ -tails arise from the fluctuations of ϕ , that is ϕ^2 . According to the above considerations, (4.143) should be a quite accurate approximation at low densities. Numerical calculations, and comparisons to quantum Monte Carlo results, are postponed to a next paper.

4.A Proof of the inequality (4.55)

The function $u_q(k, n)$ defined in (4.53) can be expressed as $(\lambda_\alpha^2/2\pi)^{3/2}$ times the integral

$$v_q(k, n) = q^{3/2} \int d\mathbf{p} e^{-\beta q E_{\mathbf{p}}} \int_0^1 ds e^{-\beta q s (E_{\mathbf{p}+\mathbf{k}} - E_{\mathbf{p}})} e^{i2\pi n q s}, \quad (4.148)$$

where $E_{\mathbf{p}} = \hbar^2 \mathbf{p}^2 / 2m_\alpha$. The “time” integration over s can be carried out explicitly. The result is, using the fact that q and $n \neq 0$ are integers and keeping only the real value since $u_q(k, n) \geq 0$ (see (4.53)),

$$v_q(k, n) = q^{3/2} \int d\mathbf{p} (e^{-\beta q E_{\mathbf{p}}} - e^{-\beta q E_{\mathbf{p}+\mathbf{k}}}) \frac{\beta q (E_{\mathbf{p}+\mathbf{k}} - E_{\mathbf{p}})}{(2\pi n q)^2 + \beta^2 q^2 (E_{\mathbf{p}+\mathbf{k}} - E_{\mathbf{p}})^2}. \quad (4.149)$$

Introducing the change of variable $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - \mathbf{k}/2$, the integrand becomes

$$v_q(k, n) = 4\sqrt{q} \int d\mathbf{p} \frac{e^{-\beta q (E_{\mathbf{p}} + E_{\mathbf{k}/2})} \sinh(q \frac{\beta \hbar^2}{2m_\alpha} |\mathbf{p} \cdot \mathbf{k}|)}{(2\pi n)^2 + \beta^2 (E_{\mathbf{p}+\frac{\mathbf{k}}{2}} - E_{\mathbf{p}-\frac{\mathbf{k}}{2}})^2} \frac{\beta \hbar^2}{2m_\alpha} |\mathbf{p} \cdot \mathbf{k}|, \quad (4.150)$$

where the absolute values were freely introduced since $x \sinh(x)$ is an even function of x . Notice that the integrand in (4.150) is non-negative function. To compare $v_q(k, n)$ with $v_1(k, n)$, we rewrite (4.150) as

$$v_q(k, n) = 4\sqrt{q} \int d\mathbf{p} \frac{e^{-\beta (E_{\mathbf{p}} + E_{\mathbf{k}/2})} \sinh(\frac{\beta \hbar^2}{2m_\alpha} |\mathbf{p} \cdot \mathbf{k}|)}{(2\pi n)^2 + \beta^2 (E_{\mathbf{p}+\frac{\mathbf{k}}{2}} - E_{\mathbf{p}-\frac{\mathbf{k}}{2}})^2} \frac{\beta \hbar^2}{2m_\alpha} |\mathbf{p} \cdot \mathbf{k}| \times \left[\frac{e^{-(q-1) \frac{\beta \hbar^2}{2m_\alpha} (\mathbf{p}^2 + \frac{\mathbf{k}^2}{4})} \sinh(q \frac{\beta \hbar^2}{2m_\alpha} |\mathbf{p} \cdot \mathbf{k}|)}{\sinh(\frac{\beta \hbar^2}{2m_\alpha} |\mathbf{p} \cdot \mathbf{k}|)} \right]. \quad (4.151)$$

Using $\mathbf{p}^2 + \mathbf{k}^2/4 \geq |\mathbf{p} \cdot \mathbf{k}|$, the expression in brackets is majorized by

$$r_q(x) \equiv e^{-(q-1)x} \frac{\sinh(qx)}{\sinh(x)}, \quad x = \frac{\beta \hbar^2}{2m_\alpha} |\mathbf{p} \cdot \mathbf{k}| \geq 0. \quad (4.152)$$

An analysis of the function $r_q(x)$ shows that there exists a constant $C > 0$ such that $r_q(x) \leq Cq$ uniformly in $x \geq 0$ and $q \geq 1$. Inserting this majoration in (4.151) gives

$$v_q(k, n) \leq Cq^{3/2} v_q(k, n), \quad (4.153)$$

which is equivalent to the assertion (4.55).

4.B Proof of the bound (4.87)

The inverse Fourier transform of (4.43) is

$$\tilde{\phi}_{\text{ch}}(\mathbf{r}, \chi_a, \chi_b) = \int_0^{q_a} ds_a \int_0^{q_b} ds_b G(\mathbf{r} + \lambda_a \mathbf{X}_a(s_a) - \lambda_b \mathbf{X}_b(s_b), s_a - s_b) \quad (4.154)$$

where

$$G(\mathbf{r}, s) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \sum_n \frac{-4\pi \kappa^2(k, n)}{k^2 [k^2 + \kappa^2(k, n)]} e^{2i\pi n s} \quad (4.155)$$

$$= \frac{1}{r} \left(-\frac{2}{\pi} \int_0^\infty dk \frac{\sin(kr)}{k} \sum_n \frac{\kappa^2(k, n)}{k^2 + \kappa^2(k, n)} e^{2i\pi n s} \right) \quad (4.156)$$

Proving (4.87) amounts to show that the expression in braces is bounded uniformly in $|\mathbf{r}|$ and s at low density. We split the k integral according to $G(\mathbf{r}, s) = -2/(\pi r)[G_{\text{SR}}(r, s) + G_{\text{LR}}(r, s)]$ where

$$G_{\text{SR}}(r, s) = \int_0^{\kappa_{\text{D}}} dk \frac{\sin(kr)}{k} H(k, s), \quad G_{\text{LR}}(r, s) = \int_{\kappa_{\text{D}}}^{\infty} dk \frac{\sin(kr)}{k} H(k, s) \quad (4.157)$$

and

$$H(k, s) = \sum_n \frac{\kappa^2(k, n)}{k^2 + \kappa^2(k, n)} e^{2i\pi ns}. \quad (4.158)$$

From (4.57) and the positivity $\kappa^2(k, n) \geq 0$, $|H(k, s)|$ is bounded at low density by $\kappa_{\text{D}}^2[1 + \mathcal{O}(z)]/k^2$. Hence, using $|\sin(kr)| \leq 1$, we obtain the uniform bound $|G_{\text{LR}}(r, s)| \leq [1 + \mathcal{O}(z)]/2$. Regarding $G_{\text{SR}}(r, s)$, more care has to be exercised because we have to take profit of the oscillations of the function $\sin(kr)$. Notice that, from (4.51) and (4.60),

$$|H(k, s)| \leq 1 + \sum_{n \neq 0} \frac{\kappa^2(k, n)}{k^2 + \kappa^2(k, n)} = 1 + \mathcal{O}(\kappa_{\text{D}}^2 \lambda^2), \quad k < \lambda^{-1}. \quad (4.159)$$

The function $H(k, s)$ is therefore bounded uniformly in s and k in the short range region $k \leq \kappa_{\text{D}} \ll \lambda^{-1}$. Introducing $H_{\text{T}}(k, s) = H(k, s) - H(0, s)$, the short range part $G_{\text{SR}}(r, s)$ is given by

$$G_{\text{SR}}(r, s) = H(0, s) \int_0^{\kappa_{\text{D}}} dk \frac{\sin(kr)}{k} + \int_0^{\kappa_{\text{D}}} dk \frac{\sin(kr)}{k} H_{\text{T}}(k, s). \quad (4.160)$$

Since $H(0, s)$ is bounded uniformly in s and the integral $\int_0^{\kappa_{\text{D}}} dk \sin(kr)/k = \text{Si}(\kappa_{\text{D}} r)$ is bounded uniformly in r , it remains only to consider the second term of (4.160). Using $|\sin(kr)| \leq 1$, the latter term is smaller or equal to

$$\int_0^1 dp \frac{|H_{\text{T}}(\kappa_{\text{D}} p, s)|}{p}. \quad (4.161)$$

An analysis of the function

$$H_{\text{T}}(k, s) = \frac{k^2}{k^2 + \kappa^2(k, 0)} + \sum_{n \neq 0} \left(\frac{\kappa^2(k, n)}{k^2 + \kappa^2(k, n)} - \frac{\gamma_n}{1 + \gamma_n} \right) e^{i2\pi ns}, \quad (4.162)$$

where we used (4.61), shows that the integral (4.161) is finite. Indeed, using the positivity $\gamma_n > 0$, which follows from (4.51), $|H_{\text{T}}(k, s)|$ can be bounded by

$$|H_{\text{T}}(k, s)| \leq \frac{k^2}{\kappa^2(k, 0)} + \frac{1}{k^2} \sum_{n \neq 0} |\kappa^2(k, n) - \gamma_n k^2|. \quad (4.163)$$

The term $k^2/\kappa^2(k, 0)$ gives a finite contribution to the integral (4.161). According to (4.60) and (4.63), we have

$$|\kappa^2(k, n) - \gamma_n k^2| = \mathcal{O}\left(\frac{k^2}{n^2}\right). \quad (4.164)$$

This bound can be combined with the estimate of the remainder in (4.61) to yield

$$|\kappa^2(k, n) - \gamma_n k^2| = \mathcal{O}\left(\left(\frac{k^2}{n^2}\right)^{\alpha_1} (k^4 \lambda^2)^{\alpha_2}\right), \quad n \neq 0, \quad (4.165)$$

where $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$. Choosing $\alpha_1 = 3/4$, we see that the contribution of the second term in (4.163) to (4.161) is finite, since both the summation over n and the p integral converge. The proof of (4.87) is hence completed.

4.C Local integrability of V_{elec}^n

In this appendix, we prove that any power of the electrostatic potential (4.19) is locally integrable:

$$\int D(\mathbf{X}_a) \int D(\mathbf{X}_b) \left(\int_0^{q_a} d\tau_a \int_0^{q_b} d\tau_b \frac{1}{|\mathbf{r} + \lambda_a \mathbf{X}_a(\tau_a) - \lambda_b \mathbf{X}_b(\tau_b)|} \right)^n < C \quad (4.166)$$

uniformly in \mathbf{r} and $n = 1, 2, \dots$

The integral (4.166) can be evaluated using the covariance (4.14). We find

$$\begin{aligned} & \int D(\mathbf{X}_a) \int D(\mathbf{X}_b) \left(\frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{q_a} d\tau_a \int_0^{q_b} d\tau_b \int d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r} + \lambda_a \mathbf{X}_a(\tau_a) - \lambda_b \mathbf{X}_b(\tau_b)]} \frac{4\pi}{k^2} \right)^n \\ &= \int \left(\prod_{i=1}^n d\mathbf{k}_i \frac{4\pi}{|\mathbf{k}_i|^2} \frac{e^{-i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}}{(2\pi)^3} \right) \int_0^{q_a} d\tau_1 \dots d\tau_n \int D(\mathbf{X}_a) e^{-i\lambda_a \sum_m \mathbf{k}_m \cdot \mathbf{X}_a(\tau_m)} \\ & \quad \int_0^{q_b} d\tau'_1 \dots d\tau'_n \int D(\mathbf{X}_b) e^{i\lambda_b \sum_m \mathbf{k}_m \cdot \mathbf{X}_b(\tau'_m)} \quad (4.168) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \int \left(\prod_{i=1}^n d\mathbf{k}_i \frac{4\pi}{|\mathbf{k}_i|^2} \frac{e^{-i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}}{(2\pi)^3} \right) \left(\int_0^{q_a} d\tau_1 \dots d\tau_n e^{-\frac{1}{2}\lambda_a^2 \sum_{i,j=1}^n \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{k}_j \text{cov}(\tau_i, \tau_j)} \right) \\ & \quad \left(\int_0^{q_b} d\tau'_1 \dots d\tau'_n e^{-\frac{1}{2}\lambda_b^2 \sum_{i,j=1}^n \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{k}_j \text{cov}(\tau'_i, \tau'_j)} \right) \quad (4.169) \end{aligned}$$

Using $\exp[-\frac{1}{2}\lambda_b^2 \sum_{i,j=1}^n \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{k}_j \text{cov}(\tau'_i, \tau'_j)] \leq 1$, we obtain the upper bound

$$\begin{aligned} (4.166) &\leq q_b^n \int \left(\prod_{i=1}^n d\mathbf{k}_i \frac{4\pi}{|\mathbf{k}_i|^2} \frac{1}{(2\pi)^3} \right) \int_0^{q_a} d\tau_1 \dots d\tau_n e^{-\frac{1}{2}\lambda_a^2 \sum_{i,j=1}^n \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{k}_j \text{cov}(\tau_i, \tau_j)} \\ &\leq q_b^n \int D(\mathbf{X}_a) \left(\int_0^{q_a} ds \frac{1}{|\lambda_a \mathbf{X}_a(s)|} \right)^n. \quad (4.170) \end{aligned}$$

The finiteness of (4.166) follows hence from that of (4.105).

4.D Particle and loop correlations

In this appendix, we establish the relations between the loop correlations $\rho(\mathcal{L}_1, \dots, \mathcal{L}_n)$ and the particle correlations $\rho(\alpha_1, \mathbf{r}_1, \dots, \alpha_n, \mathbf{r}_n)$ using a systematic procedure based on the invariance (4.38) of the measure $D(\mathbf{X})$. Since loops themselves involve several particles, we have to distinguish between particles belonging to the same loop and to different loops. We illustrate the method in the simple cases of the particle density $\rho(\alpha, \mathbf{r})$ and of the two-particle correlations $\rho(\alpha_1, \mathbf{r}_1, \alpha_2, \mathbf{r}_2)$, and state the result for the three-point function.

For a configuration of particles distributed in a set of loops $\{\mathcal{L}_i\}$, we can write the particle density observable $\hat{\rho}(\alpha, \mathbf{r})$ as a summation on the loop index i

$$\hat{\rho}(\alpha, \mathbf{r}) = \sum_i \delta_{\alpha_i, \alpha} \sum_{k=1}^{q_i} \delta(\mathbf{r}_i^{(k)} - \mathbf{r}) \quad (4.171)$$

where, according to (4.11), $\mathbf{r}_i^{(k)} = \mathbf{R}_i + \lambda_{\alpha_i} \mathbf{X}_i(k-1)$, $k = 1, \dots, q_i$, are the positions of the particles belonging to the loop i . Taking the average of $\hat{\rho}(\alpha, \mathbf{r})$ on the ensemble of loops gives the particle density at \mathbf{r} :

$$\rho(\alpha, \mathbf{r}) = \sum_q \int D(\mathbf{X}) \sum_{k=1}^q \rho(\alpha, q, \mathbf{r} - \lambda_{\alpha} \mathbf{X}(k-1), \mathbf{X}). \quad (4.172)$$

The main point relies in the simplification of formulae like (4.172). In the present case, we need only to recall the invariance property (4.94) of $\rho(\mathcal{L})$. For the integer value $u = k-1$, (4.94) state that the loop density is invariant under a reassignment of the origin of the loop \mathcal{L} on its k^{th} particle:

$$\rho(\mathcal{L}) = \rho(\mathcal{L}^{[k-1]}) = \rho(\alpha, q, \mathbf{r}^{(k)}, \mathbf{X}(\cdot + k - 1) - \mathbf{X}(k-1)), \quad k = 1, \dots, q. \quad (4.173)$$

Inserting (4.173) in (4.172) and using (4.38), we recover the result

$$\rho(\alpha, \mathbf{r}) = \sum_q q \int D(\mathbf{X}) \rho(\alpha, q, \mathbf{r}, \mathbf{X}). \quad (4.174)$$

The two-point function $\rho(\alpha_1, \mathbf{r}_1, \alpha_2, \mathbf{r}_2)$ is given in the ensemble of loops by the average

$$\begin{aligned} \rho(\alpha_1, \mathbf{r}_1, \alpha_2, \mathbf{r}_2) = \left\langle \sum_{i \neq j} \delta_{\alpha_i, \alpha_1} \delta_{\alpha_j, \alpha_2} \sum_{k=1}^{q_i} \sum_{k'=1}^{q_j} \delta(\mathbf{r}_i^{(k)} - \mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_j^{(k')} - \mathbf{r}_2) \right. \\ \left. + \delta_{\alpha_1, \alpha_2} \sum_i \delta_{\alpha_i, \alpha_1} \sum_{\substack{k, k'=1 \\ k \neq k'}}^{q_i} \delta(\mathbf{r}_i^{(k)} - \mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_i^{(k')} - \mathbf{r}_2) \right\rangle_{\text{loops}} \end{aligned} \quad (4.175)$$

The first contribution in (4.175) refers to particles in different loops and the second contribution to particles within the same loop. In terms of the loop correlations, (4.175) becomes,

$$\begin{aligned} \rho(\alpha_1, \mathbf{r}_1, \alpha_2, \mathbf{r}_2) = \sum_{q_1, q_2} \int D(\mathbf{X}_1) D(\mathbf{X}_2) \sum_{k=1}^{q_1} \sum_{k'=1}^{q_2} \\ \rho(\alpha_1, q_1, \mathbf{r}_1 - \lambda_1 \mathbf{X}_1(k-1), \mathbf{X}_1; \alpha_2, q_2, \mathbf{r}_2 - \lambda_2 \mathbf{X}_2(k'-1), \mathbf{X}_2) + \\ + \delta_{\alpha_1, \alpha_2} \sum_{q_2} \int D(\mathbf{X}_2) \sum_{\substack{k, k'=1 \\ k \neq k'}}^{q_2} \delta(\mathbf{r}_1 - \lambda_2 \mathbf{X}_2(k-1) - \mathbf{r}_2 + \lambda_2 \mathbf{X}_2(k'-1)) \\ \rho(\alpha_2, q_2, \mathbf{r}_2 - \lambda_2 \mathbf{X}_2(k-1), \mathbf{X}_2). \end{aligned} \quad (4.176)$$

To simplify this formula, one uses the fact that the n -point correlations $\rho(\mathcal{L}_1, \dots, \mathcal{L}_n)$ are invariant under changing the origin of any loop \mathcal{L}_i on another particle within the same loop:

$$\rho(\mathcal{L}_1, \dots, \mathcal{L}_i, \dots, \mathcal{L}_n) = \rho(\mathcal{L}_1, \dots, \mathcal{L}_i^{[k-1]}, \dots, \mathcal{L}_n), \quad k = 1, \dots, q_i. \quad (4.177)$$

This invariance follows from the special forms of (4.21), (4.22) and (4.17) which are insensitive to the choice of the origin. Inserting (4.177) in (4.176) and using the invariance (4.38) of the

measure $D(\mathbf{X})$, we find

$$\begin{aligned} \rho(\alpha_1, \mathbf{r}_1, \alpha_2, \mathbf{r}_2) = & \sum_{q_1, q_2} q_1 q_2 \int D(\mathbf{X}_1) D(\mathbf{X}_2) \rho(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2) + \\ & \delta_{\alpha_1, \alpha_2} \sum_{q_2} q_2 \sum_{k=2}^{q_2} \int D(\mathbf{X}_2) \delta(\mathbf{r}_2^{(k)} - \mathbf{r}_1) \rho(\mathcal{L}_2), \end{aligned} \quad (4.178)$$

where the loops \mathcal{L}_1 and \mathcal{L}_2 are located at \mathbf{r}_1 and \mathbf{r}_2 . For the three-particle correlations, we find similarly

$$\begin{aligned} \rho(\alpha_1, \mathbf{r}_1, \alpha_2, \mathbf{r}_2, \alpha_3, \mathbf{r}_3) = & \sum_{q_1, q_2, q_3} q_1 q_2 q_3 \int D(\mathbf{X}_1) D(\mathbf{X}_2) D(\mathbf{X}_3) \rho(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2, \mathcal{L}_3) \\ & + \delta_{\alpha_1, \alpha_3} \sum_{q_2} q_2 \sum_{q_3} q_3 \sum_{k=2}^{q_3} \int D(\mathbf{X}_2) D(\mathbf{X}_3) \delta(\mathbf{r}_3^{(k)} - \mathbf{r}_1) \rho(\mathcal{L}_2, \mathcal{L}_3) \\ & + \delta_{\alpha_1, \alpha_2} \sum_{q_3} q_3 \sum_{q_2} q_2 \sum_{k=2}^{q_2} \int D(\mathbf{X}_2) D(\mathbf{X}_3) \delta(\mathbf{r}_2^{(k)} - \mathbf{r}_1) \rho(\mathcal{L}_2, \mathcal{L}_3) \\ & + \delta_{\alpha_2, \alpha_3} \sum_{q_1} q_1 \sum_{q_2} q_2 \sum_{k=2}^{q_2} \int D(\mathbf{X}_1) D(\mathbf{X}_2) \delta(\mathbf{r}_2^{(k)} - \mathbf{r}_3) \rho(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2) \\ & + \delta_{\alpha_1, \alpha_2} \delta_{\alpha_2, \alpha_3} \sum_{q_1} q_1 \sum_{\substack{k, k' \geq 2 \\ k \neq k'}}^{q_1} \int D(\mathbf{X}_1) \delta(\mathbf{r}_1^{(k)} - \mathbf{r}_2) \delta(\mathbf{r}_1^{(k')} - \mathbf{r}_3) \rho(\mathcal{L}_1) \end{aligned} \quad (4.179)$$

All terms except the first one come from exchange: the last term corresponds to all particles in the same loop whereas in the three others only two particles are in the same loop. The above formulae are also valid in a non translationally invariant system.

The charge sum rules (4.108) involve the excess particle densities (4.109) that include coincident points. These densities are easily obtained from the above results. For $n = 1$, the excess particle density reads

$$\begin{aligned} \rho_{\text{T, c.p.}}(\alpha_1, \mathbf{r}_1 | \alpha_2, \mathbf{r}_2) = & \sum_{q_1, q_2} q_1 q_2 \int D(\mathbf{X}_1) D(\mathbf{X}_2) \rho_{\text{T}}(\mathcal{L}_1 | \mathcal{L}_2) \\ & + \delta_{\alpha_1, \alpha_2} \sum_{q_2} q_2 \sum_{k=1}^{q_2} \int D(\mathbf{X}_2) \delta(\mathbf{r}_2^{(k)} - \mathbf{r}_1) \rho(\mathcal{L}_2). \end{aligned} \quad (4.180)$$

Notice that the truncation in $\rho_{\text{T}}(\mathcal{L}_1 | \mathcal{L}_2) = \rho(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2) - \rho(\mathcal{L}_1) \rho(\mathcal{L}_2)$ originates from the second term in the rhs of (4.109) when (4.174) is used, and that the contribution of coincident points

gives the term $k = 1$ of the sum in (4.180). For $n = 2$, we find similarly

$$\begin{aligned}
\rho_{\text{T, c.p.}}(\alpha_1, \mathbf{r}_1 | \alpha_2, \mathbf{r}_2, \alpha_3, \mathbf{r}_3) &= \sum_{q_1, q_2, q_3} q_1 q_2 q_3 \int \text{D}(\mathbf{X}_1) \text{D}(\mathbf{X}_2) \text{D}(\mathbf{X}_3) \rho_{\text{T}}(\mathcal{L}_1 | \mathcal{L}_2, \mathcal{L}_3) \\
&+ \delta_{\alpha_1, \alpha_3} \sum_{q_2, q_3} q_2 q_3 \sum_{k=1}^{q_3} \int \text{D}(\mathbf{X}_2) \text{D}(\mathbf{X}_3) \delta(\mathbf{r}_3^{(k)} - \mathbf{r}_1) \rho(\mathcal{L}_2, \mathcal{L}_3) \\
&+ \delta_{\alpha_1, \alpha_2} \sum_{q_2, q_3} q_2 q_3 \sum_{k=1}^{q_2} \int \text{D}(\mathbf{X}_2) \text{D}(\mathbf{X}_3) \delta(\mathbf{r}_2^{(k)} - \mathbf{r}_1) \rho(\mathcal{L}_2, \mathcal{L}_3) \\
&+ \delta_{\alpha_2, \alpha_3} \sum_{q_1, q_2} q_1 q_2 \sum_{k=2}^{q_2} \int \text{D}(\mathbf{X}_1) \text{D}(\mathbf{X}_2) \delta(\mathbf{r}_2^{(k)} - \mathbf{r}_3) \rho_{\text{T}}(\mathcal{L}_1 | \mathcal{L}_2) \\
&+ \delta_{\alpha_1, \alpha_2} \delta_{\alpha_2, \alpha_3} \sum_{q_1} q_1 \sum_{\substack{k, k'=1 \\ k \neq k'}}^{q_1} \int \text{D}(\mathbf{X}_1) \delta(\mathbf{r}_1^{(k)} - \mathbf{r}_2) \delta(\mathbf{r}_1^{(k')} - \mathbf{r}_3) \rho(\mathcal{L}_1). \quad (4.181)
\end{aligned}$$

The truncations in $\rho_{\text{T}}(\mathcal{L}_1 | \mathcal{L}_2, \mathcal{L}_3) = \rho(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2, \mathcal{L}_3) - \rho(\mathcal{L}_1) \rho(\mathcal{L}_2, \mathcal{L}_3)$ and in $\rho_{\text{T}}(\mathcal{L}_1 | \mathcal{L}_2)$ come, as before, from the second term of (4.109) after substitution of (4.178). The contribution of coincident points gives the terms $k = 1$ in the second and third line of (4.181) and, after a minor rewriting of the exchange contribution in (4.178), the terms $k = 1, k' \geq 2$ and $k' = 1, k \geq 2$ in the last line of (4.181).

Chapitre 5

Écran diélectrique dans le plasma d'électrons et de protons

Remarque: Le contenu de ce chapitre est en majeure partie dans l'article "*The hydrogen plasma in the atomic limit: from perfect to dielectric screening*", reproduit ci-après.

Aperçu du contenu de l'article

Nous étudions dans cet article la susceptibilité électrique $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ (2.60) du plasma d'électrons et de protons, lorsque ce système est au voisinage de la limite atomique de Fefferman (limite $\beta \rightarrow \infty$ avec μ fixé légèrement au dessus de l'énergie de liaison E_a d'un atome d'hydrogène, voir section 2.4). Nous utilisons pour cela la représentation de cette fonction en terme des graphes de Mayer quantiques introduits au chapitre 4. Nous avons vu que les effets d'écran ioniques dus aux charges libres (non liées) sont bien pris en compte dans ce développement diagrammatique par le potentiel effectif (4.1) introduit par la resommation des divergences coulombiennes. L'objectif de cet article est de montrer qu'en évaluant les graphes dans la limite atomique, nous obtenons une description ab initio du phénomène d'écran diélectrique dû à la polarisabilité des atomes d'hydrogène. Dans cette approche, tous les effets induits par les interactions de Coulomb sont traités au même niveau. En particulier, la formation d'états liés et les interactions effectives entre charges libres, atomes et molécules ne sont pas postulées, mais déduite à partir de l'Hamiltonien du plasma quantique.

L'article commence par une introduction pour situer précisément le problème considéré (section 5.1) et la limite atomique est ensuite rappelée dans la section 5.2.¹ Nous déterminons dans la section 5.3, sur la base d'une description élémentaire des phénomènes d'écran, les valeurs de $|\mathbf{k}|$ pour lesquelles la fonction de réponse $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ décrit l'écran diélectrique dû à la polarisabilité des atomes d'hydrogène. Nous trouvons que ceci doit avoir lieu dans la fenêtre $\lambda_I^{-1} \ll k \ll \lambda_a^{-1}$. Le vecteur d'onde doit en effet être d'une part suffisamment grand pour que l'écran dû aux charges libres soit négligeable (λ_I est la longueur de "cross-over" entre l'écran ionique et l'écran diélectrique définie par la condition (5.73)) et d'autre part suffisamment petit pour que le champ électrique soit perçu comme uniforme par les atomes (λ_a est la longueur d'onde thermique de de Broglie d'un atome). Le point central de l'article consiste en fait à établir le résultat suivant

¹Le lecteur connaissant le théorème de la limite atomique peut sans autre se dispenser de lire cette section jusqu'à l'équation (5.46).

qui caractérise un régime d'écran diélectrique dans le plasma e-p: Soit $\mu \in]E_a, E_a + \Delta]$ dans l'intervalle où la phase atomique se forme et soit \mathbf{k}_β une séquence de vecteurs d'onde tendant vers $\mathbf{0}$ lorsque $\beta \rightarrow \infty$, avec $k\lambda_a \rightarrow 0$ et $k\lambda_I \rightarrow \infty$. Alors

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \frac{\tilde{\chi}(\mathbf{k}_\beta)}{\rho_a^{\text{id}}} = -4\pi\alpha \quad (5.1)$$

où ρ_a^{id} est la densité d'un gaz parfait d'atomes d'hydrogène (2.33) et $\alpha = \frac{9}{2}a_B^3$ est la polarisabilité d'un atome dans son état fondamental. Ce résultat sera établi à partir d'une analyse terme à terme de la série diagrammatique de Mayer représentant $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$, sans contrôle de la convergence de la série.²

Les graphes prototypes du développement de $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ fournissant la valeur $-4\pi\rho_a^{\text{id}}\alpha$ dans (5.1) sont faciles à identifier. Ils sont formés de deux points représentant un électron et un proton reliés par un lien $F_R = e^{-\beta\phi} - 1 + \beta\phi$ (voir l'équation (5.168) et la note 8 associée). Après intégration sur la forme des boucles, le terme exponentiel dans le lien F_R conduit en effet dans la limite atomique à un facteur de Gibbs $e^{-\beta E_a}$, où E_a est l'énergie de liaison de l'atome d'hydrogène. Ce facteur, associé à ceux provenant de l'activité du proton et de l'électron, vient former la densité atomique $\rho_a^{\text{id}} \propto e^{-\beta(E_a - 2\mu)}$ [cf. (2.33)]. Le calcul rigoureux de la valeur de ces graphes en limite atomique n'est pas trivial (section 5.6). Il nécessite un contrôle précis du rôle joué par plusieurs effets:

- *Effets d'écran ioniques* La liaison F_R incorpore des effets d'écran ioniques qui assurent que cette liaison est intégrable (à densité finie). Dans la limite (5.1), la densité tend vers zéro, et le potentiel effectif $\phi(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$ tend vers le potentiel de Coulomb $V(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$ qui n'est pas intégrable. On ne peut donc pas remplacer trivialement ϕ par V pour évaluer les graphes dans la limite (5.1). Les effets d'écran assurent néanmoins que la valeur des graphes reste finie lorsque la densité tend vers zéro. Nous montrons ce point en détails dans la section 5.A.1, en utilisant les bornes (4.86) et (4.87) pour $|\phi - V|$ établies dans l'article précédent.
- *États liés et ionisés de l'atome* Lorsque la densité tend vers zéro, il apparaît dans ces graphes des contributions associées à tous les états du spectre discret et continu d'un atome d'hydrogène dans le vide. Nous montrons que les contributions associées à l'état fondamental donnent la valeur $-4\pi\alpha$ dans la limite (5.1), tandis que celles associées aux états excités et ionisés de l'atome ne donnent aucune contribution lorsque $\beta \rightarrow \infty$. Ce point est démontré en étudiant les traces d'opérateurs que l'on obtient en appliquant à rebours la formule de Feynman-Kac.³
- *Neutralité de l'atome* La neutralité de l'atome d'hydrogène intervient finalement pour assurer que le préfacteur en $1/k^2$ dans (3.38) ne crée pas de divergence dans la limite (5.1), bien que $k \rightarrow 0$.

Pour établir complètement le résultat (5.1), il devons montrer que la contribution des autres graphes tend vers zéro lorsque $\beta \rightarrow \infty$ si μ est dans l'intervalle $]E_a, E_a + \Delta]$. Le développement de $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ en graphes prototypes est toutefois mal adapté pour traiter ce problème, car un graphe

²Si nous ne démontrons pas une borne supérieure rigoureuse en $\mathcal{O}(e^{-c\beta})$ pour les déviations par rapport à un gaz parfait d'atomes d'hydrogène, comme dans le théorème de la limite atomique (2.76), notre approche basée sur un développement diagrammatique nous fournit en revanche des formules explicites pour les termes contenus dans ce $\mathcal{O}(e^{-c\beta})$.

³La représentation des graphes en intégrale fonctionnelle est en effet mal adaptée pour étudier leur comportement dans la limite $\beta \rightarrow \infty$ lorsque des états liés se forment, car les énergies de liaison n'y apparaissent pas de manière simple.

donné ne fait pas intervenir en général des facteurs de Gibbs associé à des groupes de N_p protons et N_e électrons avec toutes les interactions mutuelles (voir section 5.5). Les graphes prototypes issus du formalisme des boucles ne sont donc pas en correspondance directe avec les densités atomique ou moléculaires idéales $\rho_{N_p N_e}^{\text{id}} \propto e^{-\beta(E_{N_p N_e} - \mu(N_p + N_e))}$ (2.78) qui interviennent dans la limite atomique. Une réorganisation systématique de la série diagrammatique, due à A. Alastuey, permet de s'affranchir de ce problème et d'introduire des graphes dans lesquels les points représentent des "clusters" de N_p protons et N_e électrons avec toutes les interactions mutuelles et la statistique quantique appropriée. Après intégration sur les boucles, l'activité de ces clusters est proportionnelle dans la limite atomique au facteur de Gibbs $e^{-\beta(E_{N_p N_e} - \mu(N_p + N_e))}$. Ces graphes permettent ainsi de contrôler les contributions associées à la présence d'états liés autre que l'atome d'hydrogène (H^- , H_2 , H_2^+ , ...). Les règles diagrammatiques définissant les graphes en "clusters de particules" sont introduites dans la section 5.5. *Ce nouveau développement diagrammatique correspond en fait à une généralisation naturelle pour un système avec des forces à longue portée du développement en clusters habituel de la mécanique statistique quantique.* Ce point est mis en évidence après l'article, à la page 125, en considérant le cas d'un système avec une seule espèce de particules et des forces à courte portée (la contribution d'un cluster à N particules s'identifie alors avec le terme d'ordre z^N dans le développement en clusters habituel).

Dans la dernière section de l'article, nous considérons la région où $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ interpole entre l'écran ionique et l'écran diélectrique. Nous proposons une approximation pour la fonction de réponse en retenant les "premiers" graphes du développement en clusters de $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ et comparons cette approximation avec celle obtenue par Röpke et Der [72] dans le cadre de la théorie de perturbation du problème à n -corps. Les graphes retenus dans notre approximation doivent naturellement être compatibles avec la règle d'écran parfait

$$\lim_{k \rightarrow 0} \tilde{\chi}(\mathbf{k}) = -1. \quad (5.2)$$

Pour satisfaire cette contrainte, il suffit de considérer les différentes possibilités "d'habillage" des points racines par des liens $-\beta\phi$, comme nous l'avons vu lors de la démonstration des règles de somme pour les fonctions de corrélation (§4.6.1). Nous donnons ci-dessous une preuve de la règle d'écran parfait (5.2) en procédant à ces habillages dans les graphes prototypes du développement de Mayer en activités de la fonction de réponse.⁴ Les habillages des graphes en clusters de particules que nous utiliserons dans la section 5.7 seront tout à fait similaires.

Preuve de la règle d'écran parfait

Dans le système de boucles, la susceptibilité $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ est donnée, conformément à (3.38), par l'expression

$$\tilde{\chi}(\mathbf{k}) = -\frac{4\pi\beta}{k^2} \int d\mathbf{R}_a \int d\chi_a \int d\chi_b e_{\alpha_a} e_{\alpha_b} q_a \int_0^{q_b} d\tau_b e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_a} e^{i\mathbf{k}\cdot\lambda_{\alpha_b} \mathbf{X}_b(\tau_b)} \rho_{\text{T}}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b), \quad (5.3)$$

où nous utilisons la notation (3.35) et

$$\rho_{\text{T}}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) = \rho(\mathcal{L}_a) \delta(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) + \rho^{(2, \text{T})}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b). \quad (5.4)$$

⁴Cette preuve est une version simplifiée de la démonstration donnée par Cornu [23], qui est formulée dans le langage des graphes prototypes "en multipôles".

est la fonction de corrélation de boucles tronquée avec points coïncidents. D'après les règles énoncées au §4.5.2, le développement diagrammatique de $\rho_T(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$ contient entre autres les deux graphes

$$\overset{z}{\circ} \delta(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) \quad \text{et} \quad \overset{z}{\circ} \text{---} \text{---} \overset{z}{\circ} \equiv z(\mathcal{L}_a)z(\mathcal{L}_b)(-\beta e_{\alpha_a} e_{\alpha_b} \phi(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)) \quad (5.5)$$

(le premier graphe provient du développement de $\rho(\mathcal{L})$ et le second de celui de $\rho^{(2,T)}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$). Par souci de précision, nous avons explicitement indiqué dans (5.5) que le poids statistiques des points est l'activité $z(\mathcal{L}) = z(\chi)$, la dénomination a et b des deux boucles racines \mathcal{L}_a et \mathcal{L}_b ayant en revanche été omise. En terme du lien

$$H(\mathcal{L}_a | \mathcal{L}_b) \equiv \delta(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) + z(\mathcal{L}_a)F_C(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) \quad (5.6)$$

[voir (4.115)], la somme des deux graphes (5.5) vaut $z(\mathcal{L}_a)H(\mathcal{L}_b | \mathcal{L}_a)$. Calculons leur contribution à la fonction de réponse $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$. Pour cela, nous devons évaluer

$$\int d\chi_b \int_0^{q_b} d\tau_b e_{\alpha_b} e^{i\mathbf{k} \cdot \lambda_b \mathbf{X}_b(\tau_b)} \tilde{H}(-\mathbf{k}; \chi_b | \chi_a) \quad (5.7)$$

où $\tilde{H}(\mathbf{k}; \chi_a | \chi_b)$ est la transformée de Fourier du lien $H(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) = H(\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b; \chi_a | \chi_b)$. D'après (4.119), nous trouvons

$$(5.7) = e_{\alpha_a} \int_0^{q_a} d\tau e^{i\mathbf{k} \cdot \lambda_a \mathbf{X}_a(\tau)} \left(1 - \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{4\pi\beta}{k^2 + \kappa^2(k, n)} e^{-i2\pi n\tau} \sum_{\alpha_b=1}^S \sum_{q_b=1}^{\infty} \times \right. \\ \left. \times \int D(\mathbf{X}_b) e_{\alpha_b}^2 z(\mathcal{L}_b) \int_0^{q_b} ds_b \int_0^{q_b} d\tau_b e^{i\mathbf{k} \cdot \lambda_b [\mathbf{X}_b(\tau_b) - \mathbf{X}_b(s_b)]} e^{i2\pi n s_b} \right). \quad (5.8)$$

La formule (4.34) montre que seul le terme $n = 0$ est non nul:

$$(5.7) = e_{\alpha_a} \int_0^{q_a} d\tau e^{i\mathbf{k} \cdot \lambda_a \mathbf{X}_a(\tau)} \left(1 - \frac{4\pi\beta}{k^2 + \kappa^2(k, 0)} \int d\chi e_{\alpha_b}^2 z(\chi_b) \int_0^{q_b} ds_b e^{i\mathbf{k} \cdot \lambda_b \mathbf{X}_b(s_b)} \right), \quad (5.9)$$

et nous avons donc, en utilisant (4.4):

$$\int d\chi_b \int_0^{q_b} ds e_{\alpha_b} e^{i\mathbf{k} \cdot \lambda_b \mathbf{X}_b(s)} \tilde{H}(-\mathbf{k}; \chi_b | \chi_a) = e_{\alpha_a} \int_0^{q_a} ds e^{i\mathbf{k} \cdot \lambda_a \mathbf{X}_a(s)} \frac{k^2}{k^2 + \kappa^2(k, 0)}. \quad (5.10)$$

La contribution à la fonction de réponse (5.3) des deux graphes (5.5) vaut en conséquence

$$-\frac{\kappa^2(k, 0)}{k^2 + \kappa^2(k, 0)} = -1 + \mathcal{O}(k^2). \quad (5.11)$$

Pour écrire ce développement aux petits \mathbf{k} , nous avons supposé la densité suffisamment faible de sorte que $\kappa^2(k, 0)$ soit positif (voir (4.50)). *Les deux graphes (5.5) saturent donc à eux seuls la règle d'écran (5.2).*

Il reste à démontrer que l'ensemble des autres graphes du développement de $\rho_T(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$ ne contribue pas à la fonction de réponse dans la limite $k \rightarrow 0$. Décomposons pour cela la densité de boucles $\rho(\mathcal{L})$ selon

$$\rho(\mathcal{L}) = z(\mathcal{L}) + \Delta\rho(\mathcal{L}). \quad (5.12)$$

Introduisons de plus la terminologie suivante: un point racine \mathcal{L} dans les graphes prototypes de la fonction de corrélation $\rho^{(2,T)}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$ est appelé un **point racine coulombien** s'il est nu [a un poids statistique $z(\mathcal{L})$] et s'il est relié au reste du graphe par un unique lien F_C . Cette définition permet de décomposer la fonction $\rho^{(2,T)}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$ de la manière suivante:

$$\rho^{(2,T)}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) = \rho_T^{\text{nn}}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) + \rho_T^{\text{nc}}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) + \rho_T^{\text{cn}}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) + \rho_T^{\text{cc}}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) \quad (5.13)$$

où $\rho_T^{\text{nn}}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$ est la somme des graphes prototypes où \mathcal{L}_a et \mathcal{L}_b ne sont pas des points racines coulombiens, $\rho_T^{\text{nc}}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$ la somme des graphes où \mathcal{L}_a n'est pas coulombien et \mathcal{L}_b est coulombien, etc. Ces définitions, et les règles topologiques pour les graphes prototypes, impliquent que ρ_T^{nc} , ρ_T^{cn} et ρ_T^{cc} s'obtiennent à partir de $\rho_T^{\text{nn}}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$ et de $\Delta\rho(\mathcal{L})$ de la manière suivante:

$$\rho_T^{\text{cn}}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) = \overset{z}{\circ} \text{---} \overset{\Delta\rho}{\circ} + \overset{z}{\circ} \text{---} \bullet \text{---} \rho_T^{\text{nn}} \quad (5.14)$$

$$\rho_T^{\text{nc}}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) = \overset{\Delta\rho}{\circ} \text{---} \overset{z}{\circ} + \rho_T^{\text{nn}} \bullet \text{---} \overset{z}{\circ} \quad (5.15)$$

$$\rho_T^{\text{cc}}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) = \overset{z}{\circ} \text{---} \overset{z}{\circ} + \overset{z}{\circ} \text{---} \overset{\Delta\rho}{\bullet} \text{---} \overset{z}{\circ} + \overset{z}{\circ} \text{---} \bullet \text{---} \rho_T^{\text{nn}} \bullet \text{---} \overset{z}{\circ} \quad (5.16)$$

Dans ces graphes, une ligne ondulée représente le lien F_C et le poids statistique des points y est spécifié. Notons que les points reliés par un lien ρ_T^{nn} ont un poids statistique unité, car leur poids est incorporé dans la définition du lien ρ_T^{nn} . Les équations précédentes nous permettent d'écrire la fonction $\rho_T(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$ comme la somme

$$\begin{aligned} \rho_T(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) = & \overset{z}{\circ} \delta(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) + \overset{\Delta\rho}{\circ} \delta(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) + \rho_T^{\text{nn}} \\ & + \overset{z}{\circ} \text{---} \overset{z}{\circ} + \overset{z}{\circ} \text{---} \overset{\Delta\rho}{\circ} \\ & + \overset{\Delta\rho}{\circ} \text{---} \overset{z}{\circ} + \overset{z}{\circ} \text{---} \bullet \text{---} \rho_T^{\text{nn}} \\ & + \overset{z}{\circ} \text{---} \overset{\Delta\rho}{\bullet} \text{---} \overset{z}{\circ} + \rho_T^{\text{nn}} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \overset{z}{\circ} \\ & + \overset{z}{\circ} \text{---} \bullet \text{---} \rho_T^{\text{nn}} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \overset{z}{\circ} \end{aligned} \quad (5.17)$$

Noter l'apparition dans cette formule des deux graphes (5.5). Avec la représentation graphique (4.116) du lien H , cette équation peut être écrite sous la forme compacte

$$\rho_T(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) = \overset{z}{\circ} \text{---} \blacktriangleright + \circ \text{---} \overset{\Delta\rho}{\bullet} \text{---} \blacktriangleright + \circ \text{---} \bullet \text{---} \rho_T^{\text{nn}} \bullet \text{---} \blacktriangleright \quad (5.18)$$

En transformée de Fourier, les intégrales de convolution sur les positions des points noirs deviennent de simples produits algébriques, si bien que

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_T(\mathbf{k}, \chi_a, \chi_b) = & z(\mathcal{L}_a) \tilde{H}(-\mathbf{k}; \chi_b | \chi_a) + \\ & + \int d\chi_1 \int d\chi_2 \tilde{H}(\mathbf{k}; \chi_a | \chi_1) \tilde{\rho}_{T,\text{p.c.}}^{\text{nn}}(\mathbf{k}, \chi_1, \chi_2) \tilde{H}(-\mathbf{k}; \chi_b | \chi_2), \end{aligned} \quad (5.19)$$

où

$$\tilde{\rho}_{T,\text{p.c.}}^{\text{nn}}(\mathbf{k}, \chi_1, \chi_2) \equiv \Delta\rho(\chi_1) \delta(\chi_1, \chi_2) + \tilde{\rho}_T^{\text{nn}}(\mathbf{k}, \chi_1, \chi_2). \quad (5.20)$$

D'après (4.118) et (5.10), nous trouvons finalement que

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}(\mathbf{k}) = & -\frac{\kappa^2(k, 0)}{k^2 + \kappa^2(k, 0)} - \frac{4\pi\beta}{k^2} \int d\chi_1 \int d\chi_2 \int_0^{q_2} d\tau_2 e_{\alpha_1} e_{\alpha_2} e^{i\mathbf{k}\cdot\lambda_2 \mathbf{X}_2(\tau_2)} \tilde{\rho}_{\text{T,p.c.}}^{\text{nn}}(\mathbf{k}, \chi_1, \chi_2) \times \\ & \times \frac{k^2}{k^2 + \kappa^2(k, 0)} \left(\sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{k^2}{k^2 + \kappa^2(k, n)} \int_0^{q_1} d\tau_1 e^{-i\mathbf{k}\cdot\lambda_1 \mathbf{X}_1(\tau_1)} e^{i2\pi n \tau_1} - \sum_{m=1}^{q_1} (e^{-i\mathbf{k}\cdot\lambda_1 \mathbf{X}_1(m-1)} - 1) \right). \end{aligned} \quad (5.21)$$

Le premier terme de cette équation correspond à la contribution des deux graphes (5.5) et tend vers -1 dans la limite $k \rightarrow 0$. Comme (4.118) est $\mathcal{O}(k)$, (5.10) est $\mathcal{O}(k^2)$ et $\tilde{\rho}_{\text{T,p.c.}}^{\text{nn}}(\mathbf{k}, \chi_1, \chi_2)$ est d'ordre 0 en \mathbf{k} , le deuxième terme de (5.21) s'annule dans la limite $k \rightarrow 0$. Ceci démontre à basse densité la règle d'écran parfait (5.2).

The hydrogen plasma in the atomic limit: from perfect to dielectric screening

V. Ballenegger and Ph. A. Martin

Article en préparation pour la revue *Journal of Statistical Physics*

5.1 Introduction

Screening in a non-relativistic nucleo-electronic plasma is one of the most important consequence of the long range of the Coulomb force. For quantum mechanical point charges, there is a number of physical effects that can participate to the screening mechanisms. First, there is a collective screening phenomenon which leads to the formation of neutralizing polarization clouds (as in the classical plasma). The clouds are made of unbound (ionized) charges, and are always present at any non zero temperature. The spatial extension of such clouds is of the order, say, of the Debye-Hückel screening length. On the scale of the Bohr radius, chemical binding may lead to the formation of neutral atoms or molecules. Finally, in a partially recombined plasma, there exists also a dielectric screening due to the polarization of atomic dipoles and molecules.

In usual theories, these different phenomena lead to different ways of modelling the system, each of them having its own range of validity. In a conducting phase, the ionic screening due to the unbound charges may be taken into account by replacing in calculations the bare Coulomb potential by a mean field potential obtained within the Debye-Hückel or Random Phase Approximation. If one is interested in a dielectric phase, it is often appropriate to neglect ionic screening and to separate the problem into two parts. The role of quantum mechanics is limited to an a priori calculation of the polarizability of a single atom, and then the problem is treated in the framework of classical statistical mechanics of preformed dipoles, characterized by these quantum mechanical atomic data. It is nevertheless true that all these effects have a single common origin, the Coulomb interaction. All of them should stem in a consistent way from the basic N -body Hamiltonian

$$H = \sum_{j=1}^N \frac{|\mathbf{p}_j|^2}{2m_{\alpha_j}} + \sum_{i<j}^N \frac{e_{\alpha_i} e_{\alpha_j}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (5.22)$$

describing the Coulomb interaction of N quantum particles (point nuclei and electrons) of species $\alpha = 1, 2, \dots$ with charges e_{α} and masses m_{α} . Such a fundamental attitude is legitimate not only as a matter of principle, but also because of the need to have a coherent scheme for understanding the interplay and relative importance of these effects.

In this paper, we present a detailed study of the response function $\chi(\mathbf{r})$ of a quantum plasma

to a classical localized external charge density $c_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Its Fourier transform

$$\tilde{\chi}(\mathbf{k}) = \frac{\tilde{c}_{\text{ind}}(\mathbf{k})}{\tilde{c}_{\text{ext}}(\mathbf{k})} \quad (5.23)$$

is defined as the ratio, to linear order, of the induced charge $\tilde{c}_{\text{ind}}(\mathbf{k})$ in the plasma to the external charge $\tilde{c}_{\text{ext}}(\mathbf{k})$ at wave length \mathbf{k} . It is related to the dielectric function $\epsilon(\mathbf{k})$ by

$$\tilde{\chi}(\mathbf{k}) = \epsilon^{-1}(\mathbf{k}) - 1 \quad (5.24)$$

so that purely metallic behavior ($\epsilon(0) = \infty$) is characterized by the perfect screening relation

$$\lim_{k \rightarrow 0} \tilde{\chi}(\mathbf{k}) = -1 \quad (5.25)$$

The response function can be expressed in terms of the charge fluctuations in the plasma by⁵ [60]

$$\tilde{\chi}(\mathbf{k}) = -\frac{4\pi}{|\mathbf{k}|^2} \int_0^\beta d\tau S(\mathbf{k}, \tau). \quad (5.26)$$

In (5.26), $S(\mathbf{k}, \tau)$ is the imaginary time displaced charge charge correlation function (the charge structure factor of the quantum plasma at imaginary time τ), and $\beta = (k_B T)^{-1}$ is the inverse temperature. These formulae hold in a fluid phase and it will be assumed throughout this paper that the system is spatially uniform. The relation (5.25) together with (5.26) is the quantum analog of the Stillinger-Lovett perfect screening condition for a classical plasma.

In a mean field treatment, the low wave number behavior of $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ can be represented by the Debye-Hückel type formula

$$\tilde{\chi}(\mathbf{k}) \simeq \frac{-\kappa^2}{k^2 + \kappa^2}, \quad (5.27)$$

where $\kappa^{-1} = \lambda_D$ is the Debye length. In an uniform state of the quantum system, it turns out that the relation (5.25) is always true at any non-zero temperature. This result can be obtained from an analysis of the constraints imposed by the hierarchy equations for imaginary time Green's functions [62, 7]. It can as well be derived in the formalism of charged loops (section 4) using various schemes for summing Mayer graphs [25]. Hence, an infinitely extended quantum plasma is *formally* always conducting, even in a phase composed mainly of neutral entities (atoms, molecules). This is due to the tiny amount of free charges that are present by thermal ionization.

The main question we adress in this paper is: *under what conditions does the system of quantum charges exhibit a dielectric behavior?* To keep the discussion reasonably simple, we restrict it to the electron-proton (e-p) system with N_p protons, N_e electrons and Hamiltonian $H_{N_p N_e}$. If electrons and protons recombine into a dilute gas of hydrogen atoms with density ρ_{at} , one expects, at an elementary level, the system to be characterized by a dielectric constant

$$\epsilon \simeq 1 + 4\pi\rho_{\text{at}}\alpha \quad (5.28)$$

where α is the polarizability of the atom. In order to establish such a result starting from the many-body Hamiltonian $H_{N_p N_e}$, it is necessary to give a precise meaning to the recombination of protons and electrons into hydrogen atoms. This is formulated in the so-called atomic limit

⁵Voir §2.3.3

described in section 2. In this limit one lets the temperature and the density tend to zero in a coupled way. Low temperature favors binding over ionization, whereas low density, by increasing the available phase space, favors dissociation. The rate at which the density is reduced as $T \rightarrow 0$ determines an entropy-energy balance that selects the formation of certain chemical species. If this rate is within a certain range, hydrogen atoms are formed, and it can rigorously be shown that the equation of state becomes asymptotic to that of an ideal gas of hydrogen atoms [35, 36, 22]. The same result can be recovered by a diagrammatic analysis of the equation of state [5].

In order to put the issues in proper perspective, we give in section 3 a naive but mathematically ill defined derivation of (5.28), disregarding all collective screening effects tied with the long range of the Coulomb potential. This also enables us to specify the range of wave numbers \mathbf{k} for which (5.28) is expected to hold: in view of (5.25) \mathbf{k} should not be too small to avoid the perfect screening regime, but also not too large so that the atom experiences an uniform perturbation on the scale of the extension of its center of mass wave packet (see (5.76)).

The rest of the paper is devoted to an exact derivation of (5.28) in the atomic limit by means of the technique of quantum Mayer graphs. The derivation is exact in the sense that it does not involve any intermediate model or approximation. In particular the many-body problem is fully taken into account and the existence of preformed atoms is not assumed. However the derivation remains formal to the extent that results are established for each individual graph, without control of the convergence of the diagrammatic series.

In section 4 we briefly recall the loop representation of the Coulomb gas. This formalism arises from the Feynman-Kac path integral representation of the quantum mechanical Gibbs factor. Charges of the same type and same statistics are grouped according to a permutation cycle of length q ($q = 1, 2, \dots$) into a random path (a Brownian path) called a q -loop (for a review and references, see [17]). In terms of loops, the statistical averages are performed according to the same rules as in classical statistical mechanics. As a consequence the powerful method of Mayer graphs is available in the space of loops. Thus an ensemble of point quantum mechanical charges becomes isomorphic to a classical-like system of fluctuating multipoles. Two points can then conveniently be made at this stage. First, the divergences due to the long range of the Coulomb potential can be cured by the introduction, via partial resummations, of an effective screened potential (which is the quantum analog of the usual Debye potential). The properties of this potential are studied in details in a companion paper [14]. Moreover the formalism offers the possibility of an easy derivation of the response function since the rules of classical linear response apply. In particular, in the language of charged loops, the perfect screening relation (5.25) takes the same form as the Stillinger-Lovett rule for a classical system of structured ions (see (5.115)).

On the other hand, the loop formalism is not well suited to the study of the atomic limit. The reason is that an element of the space of loops consists into a number of charges of the same species, therefore not capable to bind. By a diagrammatical reorganization, the loop expansion can be converted into the *screened virial expansion* (section 5). The details of this reorganization are presented in [5]. In the latter expansion, the basic elements are all possible clusters of positive and negative charges, thus candidates for atomic or molecular recombination. Let us just mention that for a system of particles interacting via a short range potential, this expansion exactly coincides with the usual quantum mechanical virial expansion. In the Coulomb case, the expansion undergoes a number of modifications because of the necessity to deal with the effective screened potential.

At this point, we have in hand the necessary tools to investigate the response function in

the atomic limit. In section 6, we select and study the leading graphs yielding the dielectric response. There are essentially two aspects to be controlled. As the density goes to zero, the screened potential reduces to the (non integrable) bare Coulomb potential. One must make sure that this does not create any divergence in the atomic limit. Secondly, one must control that all effects due to excited states and ionized states of the hydrogen atom become negligible when the temperature vanishes. We find it worth to give a thorough mathematical analysis of these points. Technical parts of the proofs are relegated in appendix A. We check then (§5.6.3) that all the other graphs involving clusters of more than two particles do not contribute in the limit. For this we rely on the general analysis presented in [5]. Finally, section 7 is devoted to a discussion of the response function in the wave number region that interpolate between perfect and dielectric screening.

5.2 The atomic limit

The notion of atom or molecule in the many-body problem can only receive a precise meaning in an asymptotic sense. The temperature must tend to zero to give a predominant weight to bound states over ionized states and the density ρ should be small enough ($\rho^{-1/3} \gg a_B$, the Bohr radius), to have spatially non overlapping atoms. To formulate the atomic limit, we introduce first the grand canonical densities of three independent species, the electrons (e), the protons (p) and the hydrogen atoms (a) in their ground state,

$$\rho_j^{\text{id}} = d_j \left(\frac{m_j}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} \exp(-\beta(E_j - \mu_j)), \quad j = e, p, a \quad (5.29)$$

where μ_j are the respective chemical potentials, $m_a = m_e + m_p$, $E_e = E_p = 0$, $E_a < 0$ is the ground state energy of the hydrogen atom, and d_j is the spin degeneracy ($d_a = 4$, $d_e = d_p = 2$). Here all the effects of the Coulomb interaction are disregarded except for binding energy $|E_a|$ of the atom.

The law of chemical equilibrium for the dissociation reaction $e + p \leftrightarrow a$ requires

$$\mu_a = \mu_e + \mu_p \quad (5.30)$$

and one also must have charge neutrality

$$\rho_e^{\text{id}} = \rho_p^{\text{id}}. \quad (5.31)$$

Introducing the combinations

$$\mu = \frac{\mu_e + \mu_p}{2}, \quad \nu = \frac{\mu_e - \mu_p}{2} \quad (5.32)$$

it is easily seen that the neutrality condition imposes the choice

$$\nu = \nu(\beta) = \frac{3}{4\beta} \ln \frac{m_p}{m_e} = \mathcal{O}(\beta^{-1}). \quad (5.33)$$

Hence (5.29) becomes

$$\rho_e^{\text{id}} = \rho_p^{\text{id}} = 2 \left(\frac{\sqrt{m_e m_p}}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} e^{\beta\mu} \quad (5.34)$$

$$\rho_a^{\text{id}} = \frac{4}{(2\pi\lambda_a^2)^{3/2}} e^{-\beta(E_a - 2\mu)} \quad (5.35)$$

with

$$\lambda_a = \hbar \sqrt{\frac{\beta}{m_a}}, \quad m_a = m_e + m_p \quad (5.36)$$

the thermal de Broglie length of the atom. The ideal density of an atom, molecule or ion with N_p protons and N_e electrons and ground state energy $E_{N_p N_e}$ is of the form

$$\rho_{N_p N_e}^{\text{id}} = \frac{d_{N_p N_e}}{(2\pi\lambda_{N_p N_e}^2)^{3/2}} \exp[-\beta(E_{N_p N_e} - \mu(N_e + N_p) + \mathcal{O}(\beta^{-1}))] \quad (5.37)$$

where we used the fact that $\mu_e N_e + \mu_p N_p = \mu(N_e + N_p) + \nu(N_e - N_p)$ and (5.33) has been taken into account. $\lambda_{N_p N_e}$ is the corresponding thermal length and $d_{N_p N_e}$ the degeneracy factor.

The situation where the atomic density dominates all other ionic or molecular densities at low temperature is characterized by

$$\rho_a^{\text{id}} \gg \rho_{N_p N_e}^{\text{id}}, \quad \beta \rightarrow \infty. \quad (5.38)$$

More generally, we require that the probability of occurrence of hydrogen atoms dominates that of all possible other configurations of protons and electrons. This will happen if there exists a range I of chemical potential μ such that all the inequalities

$$0 < E_a - 2\mu < E_{N_p N_e} - \mu(N_e + N_p), \quad (N_e, N_p) \neq (0, 0), (1, 1) \quad (5.39)$$

can be simultaneously satisfied, where $E_{N_p N_e}$ is the infimum of the spectrum of $H_{N_p N_e}$. The range I (if any) is located above E_a since setting $(N_e, N_p) = (1, 0)$ (single electron) in (5.39) gives $\mu > E_a$. Moreover setting $(N_e, N_p) = (2, 2)$ (hydrogen molecule) implies $\mu < \frac{1}{2}(E_{22} - E_a)$. Note that $E_a < \frac{1}{2}(E_{22} - E_a)$ since the binding energy $|E_{22} - 2E_a|$ gained by the formation of a hydrogen molecule is less than the binding energy of the hydrogen atom himself, a well known fact. These two cases do not exhaust all the constraints imposed by the inequalities (5.39). From now on we make the plausible, but yet unproven, hypothesis that there exists an interval $I =]E_a, E_a + \Delta]$, $\Delta > 0$, such that (5.39) holds when $\mu \in I$.

It is worthwhile to note that the validity of this hypothesis is equivalent to the possibility to find an optimal constant for the stability of matter estimate that we write here in the form

$$H_{N_p N_e} \geq -B(N_e + N_p - 1), \quad (N_e, N_p) \neq (0, 0), (1, 1) \quad (5.40)$$

for some positive constant B . It is conjectured (but not proven) that there exists a stability constant B strictly less than $|E_a|$ for all cases except of course for the hydrogen atom itself. It is then easily checked that the hypothesis $B < |E_a|$, $(N_e, N_p) \neq (0, 0), (1, 1)$ in (5.40) is equivalent to the possibility of finding the non void interval I such that all the inequalities (5.39) are satisfied, $\mu \in I$, hence assuring the existence of the atomic phase.

Under this condition, it has been proven that [35, 22]

$$p(\beta, \mu) = \rho_a^{\text{id}}(1 + \mathcal{O}(e^{-c\beta})), \quad \mu \in I, \quad \beta \rightarrow \infty \quad (5.41)$$

namely that the grand canonical pressure $p(\beta, \mu)$ verifies the equation of state of a perfect gas of hydrogen atoms of density ρ_a^{id} up to an exponentially small correction in β . This is the situation we will consider in this paper and is referred to as the atomic limit $\mu \in I$, $\beta \rightarrow \infty$.

When $\mu < E_a$, the electronic and protonic densities (5.35) become exponentially larger than the atomic density and the equation of state of the e-p system become asymptotic to that of a plasma of free charges

$$p(\beta, \mu) = (\rho_e^{\text{id}} + \rho_p^{\text{id}})(1 + \mathcal{O}(e^{-c\beta})) \quad (5.42)$$

At the borderline $\mu = E_a$, ρ_e^{id} and ρ_a^{id} are of the same order and one obtains the equilibrium ionization phases [58] with equation of state

$$p(\beta, \mu) = (\rho_e^{\text{id}} + \rho_p^{\text{id}} + \rho_a^{\text{id}})(1 + \mathcal{O}(e^{-c\beta})) \quad (5.43)$$

Setting

$$\mu = \mu(\beta) = E_a + \beta^{-1} \ln w + o(\beta^{-1}), \quad (5.44)$$

these phases can conveniently be labelled by the parameter $w \geq 0$. This parameter is related by

$$\gamma = \left[\left(\frac{m_e + m_p}{\sqrt{m_e m_p}} \right)^{3/2} w + 1 \right]^{-1} \quad (5.45)$$

to the usual Saha coefficient γ for the degree of ionisation, which is defined as the fraction of free electrons

$$\gamma = \frac{\rho_e^{\text{id}}}{\rho_e^{\text{id}} + \rho_a^{\text{id}}}, \quad 0 \leq \gamma \leq 1. \quad (5.46)$$

In general, collective screening effects can be provided not only by free electrons and protons, but also by all types of more complex ions that have appreciable densities for given values of the temperature and the chemical potential. In this paper, we study the interplay between dielectric and ionic screening in the situation when the latter is predominantly due to unbound electrons and protons. This will certainly be the case if μ is chosen sufficiently close to E_a , in a possibly smaller interval $I_\delta =]E_a, E_a + \delta] \subset I_\Delta$ so that

$$0 < E_a - 2\mu < -\mu < E_{N_p N_e} - \mu(N_p + N_e) \quad \mu \in I_\delta \quad (5.47)$$

holds for all $(N_p, N_e) \neq (0, 0), (1, 0), (0, 1), (1, 1)$. We consider hence an atomic phase under the conditions that the most probable entities in the system are, after hydrogen atoms, ionized electrons and protons, namely

$$\rho_a^{\text{id}} \gg \rho_e^{\text{id}} = \rho_p^{\text{id}} \gg \rho_{N_p N_e}^{\text{id}}, \quad (N_p, N_e) \neq (0, 0), (1, 0), (0, 1), (1, 1). \quad (5.48)$$

In the quantum Mayer graphs expansion, the collective screening effects are embodied into the effective screened potential obtained by chain resummations (see section 5.4). Under the conditions just described, we take as intermediate chain points those corresponding to individual electrons and protons. Then the resulting screening length κ^{-1} in (5.27) will only involve the densities of free charges (5.34). If it turns out, in an other regime, that collective screening effects would mainly arise from other types of ions, one should envisage another construction of the effective potential.

5.3 Elementary description of screening

In this section, we describe, in an elementary (and non-rigorous) manner, the screening of a classical external charge by an e-p plasma in the atomic limit. This heuristic description is intended to serve as a gentle introduction to the calculation of the next sections, in which the response function is studied in full generality.

In the atomic limit, the e-p plasma approaches an ideal gas of hydrogen atoms of density ρ_a^{id} . Under the influence of an external charge, the hydrogen atoms get polarized and screen partially the external charge. At low temperature and low density, one expects this effect to be described, at leading order, by the dielectric constant (5.28). According to (5.24) and at linear order in ρ_a^{id} , the system's response function should therefore approach

$$\tilde{\chi}(\mathbf{k}) \simeq -4\pi\rho_a^{\text{id}}\alpha \quad (5.49)$$

in an appropriate range of wave numbers.

In view of (5.26), let us make a straightforward low activity expansion of the imaginary time displaced charge charge correlation function $S(\mathbf{k}, s)$. This correlation is defined by

$$S(\mathbf{k}, s) = \langle \tilde{c}(\mathbf{k}, s)c(\mathbf{0}) \rangle \quad (5.50)$$

where $\langle \dots \rangle$ is the grand canonical average. For a N particle system evolving with the Hamiltonian H_N

$$c_N(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N e_{\alpha_i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (5.51)$$

is the microscopic charge density operator, and

$$\tilde{c}_N(\mathbf{k}, s) = e^{sH_N} \left(\sum_{i=1}^N e_{\alpha_i} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} \right) e^{-sH_N} \quad (5.52)$$

is its Fourier transform at imaginary time s . In general, if A_N are N -particle observables, the first terms of the low fugacity expansion of the grand-canonical average of A , with

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \text{Tr} \left\{ A_N e^{-\beta H_N} \right\}, \quad \Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \text{Tr} e^{-\beta H_N} \quad (5.53)$$

are

$$\langle A \rangle = z \text{Tr} A_1 e^{-\beta H_1} + z^2 \left[\frac{1}{2} \text{Tr} A_2 e^{-\beta H_2} - (\text{Tr} A_1 e^{-\beta H_1}) (\text{Tr} e^{-\beta H_1}) \right] + \mathcal{O}(z^3) \quad (5.54)$$

In the e-p system, the one-particle and two-particles Hamiltonians are

$$H_\alpha = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_\alpha}, \quad \alpha = e, p \quad (5.55)$$

$$H_{\alpha_1 \alpha_2} = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_{\alpha_1}} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_{\alpha_2}} + e_{\alpha_1} e_{\alpha_2} V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \quad (5.56)$$

It is understood in (5.54) that the traces include a summation on the particle species and are carried out on properly antisymmetrized electronic and protonic quantum states.

We apply (5.54) to (5.50) and are interested in extracting from it the contribution proportional to ρ_a^{id} (see (5.35)), which comprises the factor $\exp[-\beta E_a]$ where E_a is the ground state energy of the hydrogen atom. Such a contribution must come from the second term of (5.54), the only one involving the two particle Hamiltonian. This contribution is then

$$\frac{1}{2} \sum_{\alpha_1, \alpha_2} z_{\alpha_1} z_{\alpha_2} \sum_{\sigma_1^z, \sigma_2^z} \text{Tr} e^{-\beta H_{\alpha_1 \alpha_2}} \tilde{c}_2(\mathbf{k}, s) c_2(\mathbf{0}) \quad (5.57)$$

where we have made the sum over species and spin explicit and the trace is now purely configurational ($z_\alpha = \exp[\beta \mu_\alpha]$ is the fugacity of the particles of species α). Moreover, only the part of (5.57) pertaining to an electron-proton pair with Hamiltonian H_{ep} will involve the factor $\exp[-\beta E_a]$. So keeping only the terms $\alpha_1 \neq \alpha_2$ in (5.57) gives with (5.51), (5.52) and $\mu_e + \mu_p = 2\mu$

$$4e^{2\beta\mu} e^2 \text{Tr} \left\{ e^{-(\beta-s)H_{\text{ep}}} (e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_p} - e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_e}) e^{-sH_{\text{ep}}} (\delta(\mathbf{r}_p) - \delta(\mathbf{r}_e)) \right\}. \quad (5.58)$$

We now proceed to the evaluation of this trace, going to the center of mass variables. Since

$$H_{\text{ep}} = \frac{\mathbf{p}_e^2}{2m_e} + \frac{\mathbf{p}_p^2}{2m_p} - e^2 V(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_p) \quad (5.59)$$

separates into a center of mass Hamiltonian $H_{\text{CM}} = \mathbf{P}^2/2M$ and a relative Hamiltonian $H = \mathbf{p}^2/2m - e^2/|\mathbf{r}|$, its eigenstates are of the form $|\mathbf{p}, n\rangle = |\mathbf{p}\rangle \otimes |n\rangle$, with eigenvalue $E_p + E_n$, where

$$H_{\text{CM}} |\mathbf{p}\rangle = E_p |\mathbf{p}\rangle \quad \text{and} \quad H |n\rangle = E_n |n\rangle \quad (5.60)$$

(n is a generic index for the eigenstates (including the ionized states), $n = 0$ being the ground state). This allows one to write the e-p contribution to $\tilde{S}(\mathbf{k}, s)$ as

$$4e^{2\beta\mu} e^2 \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{p}' \sum_{n, n' \geq 0} e^{-(\beta-s)[E_p + E_n]} e^{-s[E_{p'} + E_{n'}]} \langle \mathbf{p}, n | e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_p} - e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_e} | \mathbf{p}', n' \rangle \langle \mathbf{p}', n' | \delta(\mathbf{r}_p) - \delta(\mathbf{r}_e) | \mathbf{p}, n \rangle \quad (5.61)$$

where $\mathbf{r}_p = \mathbf{R} - \frac{m_e}{M}\mathbf{r}$ and $\mathbf{r}_e = \mathbf{R} + \frac{m_p}{M}\mathbf{r}$ are the quantum operators associated to the position of the proton and of the electron. The eigenstates of H_{CM} are of course plane waves $\langle \mathbf{R} | \mathbf{p} \rangle = (2\pi)^{-3/2} \exp[i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}]$ with energy $E_p = \hbar^2 \mathbf{p}^2 / 2M$. The matrix elements in (5.61) are therefore equal to

$$\langle \mathbf{p}, n | e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_p} - e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_e} | \mathbf{p}', n' \rangle = \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p} - \mathbf{k}) A_{nn'}(\mathbf{k}) \quad (5.62)$$

$$\langle \mathbf{p}' = \mathbf{p} + \mathbf{k}, n' | \delta(\mathbf{r}_p) - \delta(\mathbf{r}_e) | \mathbf{p}, n \rangle = \frac{1}{(2\pi)^3} A_{n'n}(-\mathbf{k}) \quad (5.63)$$

where we have defined

$$A_{nn'}(\mathbf{k}) = \langle n | e^{i\mathbf{k}\cdot\frac{m_e}{M}\mathbf{r}} - e^{-i\mathbf{k}\cdot\frac{m_p}{M}\mathbf{r}} | n' \rangle. \quad (5.64)$$

From the above matrix elements, the e-p contribution to $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ becomes

$$\tilde{\chi}_{\text{ep}}(\mathbf{k}) \equiv -\frac{4\pi e^2}{k^2} 4e^{2\beta\mu} \int_0^\beta d\tau f_{\tau/\beta}(\mathbf{k}) \sum_{n, n' \geq 0} e^{-(\beta-\tau)E_n} e^{-\tau E_{n'}} |A_{nn'}(\mathbf{k})|^2. \quad (5.65)$$

where

$$f_s(\mathbf{k}) \equiv \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{p} e^{-\beta(1-s)E_{\mathbf{p}}} e^{-\beta s E_{\mathbf{p}+\mathbf{k}}}. \quad (5.66)$$

The Gaussian integral in $f_s(\mathbf{k})$ can be calculated with the result

$$f_s(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi\lambda_a^2)^{3/2}} e^{-\beta E_{\mathbf{k}} s(1-s)} = \frac{1}{(2\pi\lambda_a^2)^{3/2}} e^{-\frac{1}{2}k^2\lambda_a^2 s(1-s)} \quad (5.67)$$

where λ_a is the thermal wave length of the atom (5.36). In the atomic limit, β is very large and the dominant terms in (5.65) are those with $n = 0$ or $n' = 0$, because they contain the exponentially growing factor $\exp[-\beta E_0]$, which is much greater than $\exp[-\beta E_n]$ if $n > 0$ ($E_0 = E_a$). Keeping only these ground state terms and factoring out the atomic density (5.35), we find that the hydrogen atoms give the dominant contribution

$$\tilde{\chi}_{\text{ep}}(\mathbf{k}) \simeq -4\pi\rho_a^{\text{id}}\alpha_{\beta}(\mathbf{k}), \quad \beta \rightarrow \infty, \quad (5.68)$$

to the response function, where

$$\alpha_{\beta}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{k^2} \int_0^{\beta} d\tau e^{-\frac{1}{2}k^2\lambda_a^2\frac{\tau}{\beta}(1-\frac{\tau}{\beta})} \sum_{\substack{n, n' \geq 0 \\ n, n' = 0}} e^{-\beta(E_n - E_0)} e^{-\tau(E_{n'} - E_n)} |A_{nn'}(\mathbf{k})|^2. \quad (5.69)$$

The quantity $\alpha_{\beta}(\mathbf{k})$ can be interpreted as the polarizability of a hydrogen atom at inverse temperature $\beta \gg (E_1 - E_0)^{-1}$ in an external electric field varying on the scale k^{-1} . Let us discuss briefly the result (5.69) for $\alpha_{\beta}(\mathbf{k})$, before commenting on the method used to derive it.

When $k \rightarrow 0$, the external perturbation becomes uniform on larger and larger distances, so that one expects to recover the polarizability α of a hydrogen atom in an uniform electric field. For this, it is necessary to have the perturbation uniform on the scale of the dispersion of the center of mass distribution, namely $k \ll \lambda_a^{-1}$. If it is the case, the factor $\exp[-\frac{1}{2}k^2\lambda_a^2\frac{\tau}{\beta}(1-\frac{\tau}{\beta})]$ in (5.69) can be approximated by one and the τ -integral in (5.69) is easily evaluated:

$$\alpha_{\beta}(\mathbf{k}) \simeq \frac{2e^2}{k^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1 - e^{-\beta(E_n - E_0)}}{E_n - E_0} |A_{0n}(\mathbf{k})|^2, \quad k\lambda_a \ll 1. \quad (5.70)$$

In obtaining (5.70), we used the symmetry properties of the matrix element: $A_{nn'}(\mathbf{k}) = A_{n'n}(-\mathbf{k})$ and $|A_{nn'}(\mathbf{k})|^2 = |A_{nn'}(-\mathbf{k})|^2$ (this follows from the fact that H commutes with the parity operation). Moreover, for β large, λ_a is much greater than the Bohr radius, and hence $k \ll \lambda_a^{-1} \ll a_B^{-1}$, so that one can make the dipole approximation

$$|A_{0n}(\mathbf{k})|^2 \simeq k^2 |\langle 0 | \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{r} | n \rangle|^2, \quad k \ll a_B^{-1}. \quad (5.71)$$

Notice that $\langle 0 | \mathbf{r} | 0 \rangle = 0$ by parity. For $k \ll \lambda_a^{-1}$ and $\beta \gg (E_1 - E_0)^{-1}$, $\alpha_{\beta}(\mathbf{k})$ reduces therefore indeed to the ground state polarizability of a hydrogen atom in an uniform electric field [52]:

$$\alpha_{\beta}(\mathbf{k}) \simeq \alpha = 2e^2 \sum_{n \geq 1} \frac{|\langle 0 | \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{r} | n \rangle|^2}{E_n - E_0} = \frac{9}{2} a_B^3, \quad k \ll \lambda_a^{-1} \ll a_B^{-1}. \quad (5.72)$$

(The term $n = 0$ in (5.70) is of order $\beta e^2 (ka_B)^4 / k^2 = a_B^3 (k\beta e^2)(ka_B)$ and can be neglected when $k \ll \lambda_a^{-1}$.) This will give the anticipated form (5.49) of the response function provided that k is not in a range where perfect screening (5.25) is prevailing. In view of (5.27), we must require

$$\frac{\kappa^2}{k^2 + \kappa^2} \ll 4\pi\rho_a^{\text{id}}\alpha, \quad (5.73)$$

or, equivalently,

$$k^2 \gg \frac{\beta e^2 \rho_e^{\text{id}}}{\alpha \rho_a^{\text{id}}} \equiv \lambda_I^{-2}. \quad (5.74)$$

In (5.73),

$$\kappa = \sqrt{8\pi\beta e^2 \rho_e^{\text{id}}} \quad (5.75)$$

is the usual inverse Debye length for an e-p plasma and Eq. (5.74) defines a length λ_I which is the border-line scale below which ionic screening starts taking place.

Summarizing the discussion, we expect that in the vicinity of the atomic limit, the response function of the e-p system should be essentially constant and equal to the value (5.49) in the range

$$\lambda_I^{-1} \ll k \ll \lambda_a^{-1}. \quad (5.76)$$

This region corresponds to the dielectric behavior of the e-p system in its atomic phase. As k is further decreased, ionic screening will predominate, and $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ interpolates between the values $-4\pi\rho_a^{\text{id}}\alpha$ and -1 . Notice finally that $\tilde{\chi}(\mathbf{k}) \rightarrow 0$ as $k \rightarrow \infty$ since atoms cannot be polarized under the effect of an electric field with infinitely fast spatial oscillations.

The cross-over length λ_I between dielectric and ionic screening was derived in an infinitely extended state of the e-p system. The same length can also be obtained by considering the screening of a point external charge e_0 immersed in a spherical sample of radius L . We assume L much smaller than the Debye screening length ($L \ll \kappa^{-1}$). The charge density of free charges induced around e_0 is given in the Debye-Hückel approximation by⁶ $c_{\text{free}}(\mathbf{r}) = -e_0\kappa^2 \exp(-\kappa r)/(4\pi r)$. The screening provided by the free charges is hence

$$\int_{|\mathbf{r}| < L} d\mathbf{r} c_{\text{free}}(\mathbf{r}) = -e_0 \int_0^{\kappa L} du u e^{-u} \simeq -e_0 \frac{1}{2} (\kappa L)^2. \quad (5.77)$$

Comparing with the induced charge due to polarisation $-4\pi\rho_a^{\text{id}}\alpha e_0$, the sample is indeed expected to display a dielectric behavior if $L^2 \ll 8\pi\rho_a^{\text{id}}\alpha/\kappa^2 = \lambda_I^2$, in agreement with the cross-over distance defined in (5.74).

The present elementary description of screening shows that the dielectric regime of the response function is formally characterized by

$$\lim_{\substack{\beta \rightarrow \infty \\ k \rightarrow 0}} \frac{\tilde{\chi}(\mathbf{k})}{\rho_a^{\text{id}}} \rightarrow -4\pi\alpha, \quad k\lambda_a \rightarrow 0, \quad k\lambda_I \rightarrow \infty, \quad \mu \in I. \quad (5.78)$$

⁶Voir (2.14)

This should be contrasted with a strict zero temperature limit at fixed \mathbf{k} . If one takes the limit $\beta \rightarrow \infty$ of $\alpha_\beta(\mathbf{k})$ at fixed \mathbf{k} (let $s = \tau/\beta$ in (5.69) and note that $\frac{1}{2}k^2\lambda_a^2 = \beta E_{\mathbf{k}}$), a Dirac delta function appears:

$$\begin{aligned} \lim_{\beta \rightarrow \infty} \beta e^{-\beta[E_n - E_0 + s(E_{n'} - E_n - E_{\mathbf{k}}) - E_{\mathbf{k}}s^2]} &= 2\delta(E_n - E_0 + s(E_{n'} - E_n - E_{\mathbf{k}}) - E_{\mathbf{k}}s^2) \\ &= \frac{2\delta_{n,0}}{E_{\mathbf{k}} + E_{n'} - E_0}\delta(s) + \frac{2\delta_{n',0}}{E_{\mathbf{k}} + E_n - E_0}\delta(s-1), \quad \mathbf{n} \cdot \mathbf{n}' = 0. \end{aligned} \quad (5.79)$$

Using $\int_0^1 ds \delta(s) = 1/2$ and the symmetry properties of the matrix element $|A_{0n}(\mathbf{k})|$, we find

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \alpha_\beta(\mathbf{k}) = \frac{2e^2}{k^2} \sum_{n \geq 0} \frac{|A_{0n}(\mathbf{k})|^2}{E_{\mathbf{k}} + E_n - E_0} = \alpha_\infty(\mathbf{k}). \quad (5.80)$$

If we now let $k \rightarrow 0$ in (5.80), we obtain

$$\lim_{k \rightarrow 0} \alpha_\infty(\mathbf{k}) = \alpha + \frac{e^2(m_p^2 - m_e^2)^2}{9\hbar^2 M^3} |\langle 0 | \mathbf{r}^2 | 0 \rangle|^2 \quad (5.81)$$

which is obviously different from (5.72). The result (5.81) can also be obtained from a direct calculation in the ground state of H_{ep} (5.59). The additional contribution in (5.81) has its origin in the coupling of the center of mass of the atom with the external electric field. This contribution does not vanish in the limit $k \rightarrow 0$, because the external field does not appear to be uniform (even when k is very small) to the atoms, the latter being entirely delocalized at zero temperature (here $k^{-1} \ll \lambda_a = \infty$).

We comment now on the above calculation of $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$: in fact all steps of this calculation are ill-defined, except for the final result (5.68) and (5.69). First of all, since $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ represents the response to an external charge density localized in the bulk, the infinite volume limit should be taken first to disregard all boundary effects. But for a non-integrable potential, all virial coefficients of the series (5.54) (except for the first one) diverge in the thermodynamic limit. The first term in (5.54) gives the contribution

$$-\frac{4\pi\beta}{k^2} \sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 z_{\alpha} (2\sigma_{\alpha} + 1) \int_0^1 ds \langle \mathbf{0} | e^{sH_{\alpha}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-sH_{\alpha}} | \mathbf{0} \rangle = -\frac{\kappa^2(k)}{k^2} \quad (5.82)$$

to the response function, where we defined the function

$$\kappa^2(k) \equiv 4\pi\beta \sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 \frac{(2\sigma_{\alpha} + 1)z_{\alpha}}{(2\pi\lambda_{\alpha}^2)^{3/2}} \int_0^1 ds e^{-\frac{1}{2}k^2\lambda_{\alpha}^2 s(1-s)}, \quad \lambda_{\alpha} = \hbar \sqrt{\frac{\beta}{m_{\alpha}}}. \quad (5.83)$$

Notice that $\kappa^2(k)$ reduces at $k = 0$ to κ^2 (see (5.75)), using the definitions (5.29) of the ideal densities and the neutrality condition (5.31). Hence, when $k\lambda_{\alpha} \ll 1$, $\kappa^2(k) \simeq \kappa^2$, and (5.82) is essentially identical to (5.27) as long as $k \gg \kappa$. However, since (5.82) diverges when $k \rightarrow 0$, while $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ goes to -1 in this limit, there must obviously exist some other contributions, coming from n -body states in the series (5.54), which cannot be neglected even at low density. Physically, these many-body contributions are associated to a collective effect in the system: the screening of the Coulomb interaction by “screening clouds” of particles appearing around the charges. This effect must be taken into account systematically in order to cure the problem of the Coulomb divergences in (5.54).

Furthermore, besides the collective screening effects, we have not dealt with the more complex entities (e. g. the hydrogen molecule) that can be formed by chemical binding. In view of (5.38) and (5.39), such entities should not contribute to the dielectric response in the regime defined by the condition (5.76) in the atomic limit. Finally, one should check that in this limit, excited and ionized states of the hydrogen atom do not contribute either. The main goal of the following sections is to provide a calculation algorithm which is free from these difficulties.

5.4 The loop representation of $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$

We recall in this section the loop representation of the response function $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$. The heart of the loop representation is the fact that the grand partition function Ξ_Λ of the quantum plasma can be written in a classical form, by using the Feynman-Kac path integral formula and collecting permutations with the same cycle structures [40, 23]:

$$\Xi_\Lambda = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \prod_{i=1}^N d\mathcal{L}_i z(\mathcal{L}_i) e^{-\beta U(\mathcal{L}_1, \dots, \mathcal{L}_N)}. \quad (5.84)$$

This so-called magic formula relies on the following definitions. The element of phase space \mathcal{L} , called a loop,

$$\mathcal{L} = (a, q, \{\mathbf{r}_k\}_{k=1}^q, \{\boldsymbol{\xi}_k\}_{k=1}^q) \quad (5.85)$$

is specified by its species α , its number of particles q , the positions $\{\mathbf{r}_k\}$ of the particles and a collection of paths

$$\mathbf{r}_{k,k+1}(s) = (1-s)\mathbf{r}_k + s\mathbf{r}_{k+1} + \lambda_\alpha \boldsymbol{\xi}_k(s), \quad s \in [0, 1], \quad (5.86)$$

going from one particle to the next one ($\mathbf{r}_{q+1} = \mathbf{r}_1$). Here $\boldsymbol{\xi}_k(s)$ is a Brownian bridge subjected to the constraint $\boldsymbol{\xi}_k(0) = \boldsymbol{\xi}_k(1) = \mathbf{0}$ and $\lambda_\alpha = \hbar\sqrt{\beta/m_\alpha}$ is the de Broglie thermal wave length. The $\boldsymbol{\xi}_k(s)$ are distributed according to the normalized Gaussian measure $D(\boldsymbol{\xi})$ with covariance

$$\int D(\boldsymbol{\xi}) \xi_\mu(s) \xi_\nu(t) = \delta_{\mu,\nu} (\min(s, t) - st). \quad (5.87)$$

It is convenient to unite the paths into a single closed path $\mathbf{R}(s)$ parametrized by a time parameter s running from 0 to q . Choosing the origin of this path on the particle \mathbf{r}_1 , we write

$$\mathbf{R}(s) = \mathbf{r}_{k,k+1}(\tilde{s}), \quad k = [s] + 1, \quad 0 \leq s \leq q \quad (5.88)$$

where $[s]$ is the integer part of s and $\tilde{s} = s - [s]$ its fractional part. Writing furthermore

$$\mathbf{R}(s) = \mathbf{R} + \lambda_\alpha \mathbf{X}(s), \quad \mathbf{X}(0) = \mathbf{X}(q) = \mathbf{0}, \quad (5.89)$$

we can specify a loop by using the variables $(\alpha, q, \mathbf{R}, \mathbf{X})$. \mathbf{R} is the position of the loop and $\mathbf{X}(s)$ its shape. The particles are then located at

$$\mathbf{r}_k = \mathbf{R} + \lambda_\alpha \mathbf{X}_k, \quad \mathbf{X}_k = \mathbf{X}(k-1), \quad k = 1, \dots, q. \quad (5.90)$$

The path $\mathbf{X}(s)$ is also a dimensionless Brownian bridge that starts and returns to the origin within the time q . Its Gaussian measure $D(\mathbf{X})$ is the composition of that of the q open paths (5.86) that constitute the loop (with an additional normalizing factor $(2\pi q)^{3/2}$):

$$D(\mathbf{X}) = (2\pi q)^{3/2} \prod_{k=1}^q \frac{e^{-\frac{1}{2\lambda_\alpha^2}(\mathbf{X}_{k+1} - \mathbf{X}_k)^2}}{(2\pi)^{3/2}} d\mathbf{X}_2 \dots d\mathbf{X}_q D(\boldsymbol{\xi}_1) \dots D(\boldsymbol{\xi}_q). \quad (5.91)$$

The phase space integration

$$\int d\mathcal{L} = \int d\mathbf{R} \sum_{\alpha=1}^{\mathcal{S}} \sum_{q=1}^{\infty} \int D(\mathbf{X}) \quad (5.92)$$

comprises the discrete summations over α and q and the integrations over the position \mathbf{R} and shape \mathbf{X} of the loop. The interaction energy of N loops is the sum of two-body interaction potentials

$$U(\mathcal{L}_1, \dots, \mathcal{L}_N) = \sum_{1 \leq i < j}^N e_{\alpha_i} e_{\alpha_j} V(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j) \quad (5.93)$$

with the interaction between two different loops

$$V(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j) = \int_0^{q_i} ds \int_0^{q_j} dt \tilde{\delta}(s-t) V(\mathbf{R}_i(s) - \mathbf{R}_j(t)). \quad (5.94)$$

$V(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j)$ is the sum of the interactions between the particles in the loop \mathcal{L}_i and the particles in the loop \mathcal{L}_j ($\tilde{\delta}(s)$ is the Dirac comb of period one). To make the spatial dependence explicit, we introduce the notation

$$V(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j) = V(\mathbf{R}_{ij}, \chi_i, \chi_j), \quad \mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j, \quad (5.95)$$

where $\chi = (\alpha, q, \mathbf{X})$ regroups the parameters describing the constitution of the loop. Eventually, the activity of a loop reads

$$z(\mathcal{L}) = (-1)^{q-1} \frac{(2\sigma_\alpha + 1)}{q} \frac{z_\alpha^q}{(2\pi q \lambda_\alpha^2)^{3/2}} e^{-\beta U(\mathcal{L})}, \quad z_\alpha = e^{\beta \mu_\alpha} \quad (5.96)$$

where

$$U(\mathcal{L}) = \frac{e_\alpha^2}{2} \int_0^q ds_1 \int_0^q ds_2 (1 - \delta_{[s_1], [s_2]}) \tilde{\delta}(s_1 - s_2) V(\mathbf{R}(s_1) - \mathbf{R}(s_2)) \quad (5.97)$$

is the sum of the mutual interactions of the particles in the loop (the factor $(1 - \delta_{[s_1], [s_2]})$ excludes the self-energies of the q particles). The above rules define the statistical mechanics of the system of charged loops, which we call the loop representation of the quantum plasma. Note that the interaction potential (5.94) inherited from the Feynman-Kac formula is not equal to the electrostatic interaction between two classical charged wires, which would be

$$V_{\text{elec}}(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j) = \int_0^{q_i} ds \int_0^{q_j} dt V(\mathbf{R}_i(s) - \mathbf{R}_j(t)) \quad (5.98)$$

Although the formalism of loops has a classical structure, the difference between $V(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j)$ (5.94) and $V_{\text{elec}}(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j)$ is responsible for the absence of exponential screening in the quantum plasma [7]. This difference is the occurrence of the equal time $\tilde{\delta}(s-t)$ condition which characterizes the quantum mechanical aspect of the interaction (5.94).

In the loop representation, one can define the loop correlation functions according to the usual definitions. Introducing the loop density $\hat{\rho}(\mathcal{L}) = \sum_i \delta(\mathcal{L}, \mathcal{L}_i)$, the average loop density and the loop density fluctuations are

$$\rho(\mathcal{L}) = \langle \hat{\rho}(\mathcal{L}) \rangle, \quad \rho_{\text{T}}(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2) = \langle \hat{\rho}(\mathcal{L}_1) \hat{\rho}(\mathcal{L}_2) \rangle - \langle \hat{\rho}(\mathcal{L}_1) \rangle \langle \hat{\rho}(\mathcal{L}_2) \rangle, \quad (5.99)$$

where the average is taken with respect to the statistical ensemble of loops defined in (5.84), and coincident points are included in $\rho_T(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$. It is appropriate to recall that the charge sum rule holds in the system of loops [14]

$$\int d\mathbf{r} \int d\chi_a q_a e_{\alpha_a} \rho_T(\mathbf{r}, \chi_a, \chi_b) = 0. \quad (5.100)$$

Any fixed loop of charge $q_b e_{\alpha_b}$ is surrounded by a cloud of loops of opposite total average charge.

When a localized external charge $c_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ is immersed in the plasma, the corresponding induced charge density $c_{\text{ind}}(\mathbf{r})$ can be calculated, within the formalism of loops, according to the rules of classical linear response theory. The external potential

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{c_{\text{ext}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (5.101)$$

due to $c_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ is represented in the system of loops by

$$V_{\text{ext}}(\mathcal{L}) = \int_0^q ds V_{\text{ext}}(\mathbf{R} + \lambda_\alpha \mathbf{X}(s)). \quad (5.102)$$

It gives rise to an interaction energy

$$U_{\text{ext}} = \int d\mathcal{L} e_\alpha \hat{\rho}(\mathcal{L}) V_{\text{ext}}(\mathcal{L}) \quad (5.103)$$

which has to be added to the pair interaction of loops U in (5.84). Then the response of the loop density $\rho_{\text{ind}}(\mathcal{L})$ in presence of the external potential (5.102) is given at linear order by the standard formula

$$\rho_{\text{ind}}(\mathcal{L}) = -\beta \int d\mathcal{L}' e_{\alpha'} V_{\text{ext}}(\mathcal{L}') \rho_T(\mathcal{L}, \mathcal{L}') \quad (5.104)$$

with

$$\rho_T(\mathcal{L}, \mathcal{L}') = \rho(\mathcal{L}, \mathcal{L}') - \rho(\mathcal{L})\rho(\mathcal{L}') \quad (5.105)$$

the truncated loop-loop density fluctuations. To form the induced charge density at \mathbf{r} , one has to integrate $\rho_{\text{ind}}(\mathcal{L})$ on the shape of the loop and take into account that a loop carries total charge $e_\alpha q$:

$$c_{\text{ind}}(\mathbf{r}) = -\beta \int d\mathbf{R}' \int d\chi \int d\chi' e_\alpha q e_{\alpha'} \int_0^{q'} ds V_{\text{ext}}(\mathbf{R}' + \lambda_{\alpha'} \mathbf{X}'(s)) \rho_T(\mathbf{r}, \chi, \mathbf{R}', \chi'). \quad (5.106)$$

The final expression for the dimensionless response function (5.23) follows after Fourier transformation of (5.106), taking (5.101) into account,

$$\tilde{\chi}(\mathbf{k}) = -\frac{4\pi\beta}{k^2} \int d\chi_a \int d\chi_b e_{\alpha_a} q_a e_{\alpha_b} \int_0^{q_b} d\tau_b e^{i\mathbf{k} \cdot \lambda_b \mathbf{X}_b(\tau_b)} \tilde{\rho}_T(\mathbf{k}, \chi_a, \chi_b). \quad (5.107)$$

Here $\tilde{\rho}_T(\mathbf{k}, \chi_a, \chi_b)$ is the Fourier transform of the translation invariant truncated loop-loop density fluctuation $\rho_T(\mathbf{r}, \chi_a, \chi_b)$. The formula (5.107) has first been derived by Cornu [23].

There is an interesting interpretation of the perfect screening relation (5.25) in terms of the statistical mechanics of random charged loops. We split $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ into two parts

$$\tilde{\chi}(\mathbf{k}) = -\frac{4\pi\beta}{k^2}(\tilde{S}^{\text{loop}}(\mathbf{k}) + \tilde{M}^{\text{loop}}(\mathbf{k})) \quad (5.108)$$

where

$$\tilde{S}^{\text{loop}}(\mathbf{k}) = \int d\chi_a \int d\chi_b e_{\alpha_a} q_a e_{\alpha_b} q_b \tilde{\rho}_{\text{T}}(\mathbf{k}, \chi_a, \chi_b) \quad (5.109)$$

is the Fourier transform of the charge-charge correlation of loops and

$$\tilde{M}^{\text{loop}}(\mathbf{k}) = \int d\chi_a d\chi_b e_{\alpha_a} q_a e_{\alpha_b} \int_0^{q_b} d\tau (e^{i\mathbf{k}\cdot\lambda_{\alpha_b}\mathbf{X}_b(\tau)} - 1) \tilde{\rho}_{\text{T}}(\mathbf{k}, \chi_a, \chi_b) \quad (5.110)$$

comprises the multipolar contributions of the loops to $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$. Because of the charge sum rule (5.100) together with rotational invariance, both $\tilde{S}^{\text{loop}}(\mathbf{k})$ and $\tilde{M}^{\text{loop}}(\mathbf{k})$ have to be $\mathcal{O}(|\mathbf{k}|^2)$ as $k \rightarrow 0$. The rotational symmetry forces these $|\mathbf{k}|^2$ terms to take the form

$$\tilde{S}^{\text{loop}}(\mathbf{k}) \sim |\mathbf{k}|^2 \frac{1}{6} \int d\mathbf{r} |\mathbf{r}|^2 S^{\text{loop}}(\mathbf{r}), \quad k \rightarrow 0 \quad (5.111)$$

and

$$\begin{aligned} \tilde{M}^{\text{loop}}(\mathbf{k}) &\sim i \int d\chi_a d\chi_b e_{\alpha_a} q_a (\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}(\chi_b)) (\mathbf{k} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \tilde{\rho}(\mathbf{k}, \chi_a, \chi_b)) \Big|_{k=0} \\ &= \frac{|\mathbf{k}|^2}{3} \int d\mathbf{r} \mathbf{r} \cdot \mathbf{P}^{\text{loop}}(\mathbf{r}) = -\frac{|\mathbf{k}|^2}{6} \int d\mathbf{r} |\mathbf{r}|^2 \nabla \cdot \mathbf{P}^{\text{loop}}(\mathbf{r}), \quad k \rightarrow 0. \end{aligned} \quad (5.112)$$

In (5.112), we have defined the dipole of a loop by

$$\mathbf{d}(\chi) = e_{\alpha} q \lambda_{\alpha} \int_0^q d\tau \mathbf{X}(\tau) \quad (5.113)$$

and introduced the polarization vector

$$\mathbf{P}^{\text{loop}}(\mathbf{r}) = \int d\chi_a d\chi_b e_{\alpha_a} q_a \mathbf{d}(\chi_b) \rho(\mathbf{r}, \chi_a, \chi_b). \quad (5.114)$$

as equal to the charge-dipole correlation of loops. With these definitions, the perfect screening relation written in terms of charge-charge and charge-dipole correlation of loops takes the classical form of the second moment Stillinger-Lovett condition, namely

$$\frac{4\pi\beta}{6} \int d\mathbf{r} |\mathbf{r}|^2 (S^{\text{loop}}(\mathbf{r}) - \nabla \cdot \mathbf{P}^{\text{loop}}(\mathbf{r})) = -1. \quad (5.115)$$

The same relation holds in classical models of structured ions where both the charge density and the polarization charge $-\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r})$ participate to the constitution of the screening cloud [63].

Loop Mayer graphs The loop formalism leads itself naturally to the introduction of Mayer graphs on the space of loops. A vertex receives the weight $z(\mathcal{L})$ (5.96) and a bond the factor $\exp[-\beta_{ij}V(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j)] - 1$, with $\beta_{ij} = \beta e_{\alpha_i} e_{\alpha_j}$. Since the loop pair potential (5.94) behaves as the Coulomb potential $q_i e_{\alpha_i} q_j e_{\alpha_j} / |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ itself, the bonds are not integrable at large distances, and partial resummations are needed. The effective screened potential $\phi(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) = \phi(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b, \chi_a, \chi_b)$ is defined as the sum of chains

$$-\beta_{ij}\phi(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j) \equiv \text{○} \text{---} \text{○} + \text{○} \text{---} \bullet \text{---} \text{○} + \text{○} \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \text{○} + \dots \quad (5.116)$$

where the bond is the linear part $-\beta_{ij}V(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j)$ of the Mayer bond and the intermediate (black) loops contain only one particle. The properties of this potential can immediately be deduced from those of the effective potential studied in details in [14]. We list here merely its principal properties, and the diagrammatic rules for the prototype graphs that result from the chain summations. It is remarkable that the Fourier transform $\phi(\mathbf{k}, \chi_a, \chi_b) = \int d\mathbf{r} \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] \phi(\mathbf{r}, \chi_a, \chi_b)$ can be calculated in closed form:

$$\begin{aligned} \tilde{\phi}(\mathbf{k}, \chi_a, \chi_b) &= \int_0^{q_a} ds_a \int_0^{q_b} ds_b e^{i\mathbf{k} \cdot [\lambda_a \mathbf{X}_a(s_a) - \lambda_b \mathbf{X}_b(s_b)]} \times \\ &\quad \times \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{4\pi}{k^2 + \kappa^2(k, n)} e^{-i2\pi n(s_a - s_b)} \end{aligned} \quad (5.117)$$

where the screening factor for frequency n is

$$\kappa^2(k, n) = 4\pi\beta \sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 \frac{(2\sigma_{\alpha} + 1)z_{\alpha}}{(2\pi\lambda_{\alpha}^2)^{3/2}} \int_0^1 ds \int D(\boldsymbol{\xi}) e^{i\mathbf{k} \cdot \lambda_{\alpha} \boldsymbol{\xi}(s)} e^{i2\pi ns} \quad (5.118)$$

$$= 4\pi\beta \sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 \frac{(2\sigma_{\alpha} + 1)z_{\alpha}}{(2\pi\lambda_{\alpha}^2)^{3/2}} \int_0^1 ds e^{-\frac{1}{2}k^2\lambda_{\alpha}^2 s(1-s)} e^{i2\pi ns} > 0, \quad (5.119)$$

where the functional integral is evaluated with the help of (5.87). Notice that the zero frequency term $\kappa^2(k, n=0) = \kappa^2(k)$ is identical to (5.83).

We define

$$\phi_{\text{ch}}(\mathbf{r}, \chi_a, \chi_b) = \phi(\mathbf{r}, \chi_a, \chi_b) - V(\mathbf{r}, \chi_a, \chi_b) \quad (5.120)$$

as the sum of chains having at least one intermediate point. It contains the non vanishing density effects, and is therefore expected to be negligible at low density. It is indeed proven in [14] that at sufficiently small fugacities

$$|\phi_{\text{ch}}(\mathbf{r}, \chi_a, \chi_b)| \leq C q_a q_b \kappa, \quad (5.121)$$

where C is a constant independent of the loop variables. In the atomic limit, the effective potential $\phi(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$ is therefore uniformly exponentially close (since $\kappa \sim \sqrt{z_{\alpha}}$) to the bare Coulomb potential $V(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$. According to the analysis made in [14], the effective potential ϕ reduces, at low density and for distances $|\mathbf{r}| \ll \kappa^{-1}$, to the bare Coulomb potential $V(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$. At distances $|\mathbf{r}| \sim \kappa^{-1}$, ϕ approaches the standard Debye potential $q_a q_b \exp[-\kappa r]/r$ that describes the classical collective screening effects. At longer distances, it has an $1/r^3$ algebraic tail corresponding to dipole-dipole interactions between the loops (this tail is responsible for the algebraic decays of the correlations in the quantum plasma).

Once all chain summations (4.1) are performed in the Mayer graphs, the resulting prototype graphs obey the following diagrammatic rules (see [14]). The bonds can be either

$$F_C(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) = -\beta_{ab}\phi(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) \quad (5.122)$$

or

$$F_R(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) = e^{F_C(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)} - 1 - F_C(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b). \quad (5.123)$$

The points have also two kinds of weight $\omega(\mathcal{L})$:

$$\omega(\mathcal{L}) = \begin{cases} z(\mathcal{L}) & \text{(bare loop)} \\ z(\mathcal{L})(e^{I(\mathcal{L})} - 1) & \text{(dressed loop)} \end{cases} \quad (5.124)$$

where the “renormalising” factor $\exp[-\beta I(\mathcal{L})]$, associated to the sum of rings, is

$$I(\mathcal{L}) = -\frac{1}{2}\beta e_\alpha^2 \phi_{\text{ch}}(\mathbf{0}, \chi, \chi). \quad (5.125)$$

With these definitions of bonds and weights, the prototype graphs obey the usual rules of Mayer graphs, with two additional rules to prevent double counting:

- The convolution of two bonds F_C with an intermediate bare loop containing only one particle is forbidden.
- A bond F_R that would be the only link between a bare loop containing only one particle and the rest of the diagram is forbidden and must be replaced by the bond $F_R^* = F_R - \frac{1}{2}F_C^2$.

Like in a system of classical dipoles, the bond $F_C(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$ is at the borderline of integrability. The prototype graphs are integrable at large distances provided that the integrations on the internal variables of the loops (the shape $\mathbf{X}(s)$) are performed first.

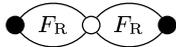
5.5 The screened cluster expansion

The loop expansion, in the form given in the previous section, is not adapted to the evaluation of quantities in the atomic limit, in which the ideal densities (section 5.2)

$$\rho_{N_p N_e}^{\text{id}} \propto e^{-\beta(E_{N_p N_e} - \mu(N_p + N_e))} \ll 1 \quad (5.126)$$

are the small parameters. Indeed, a loop is a group of q particles of the same species, whose pair-wise interactions (included in the loop-activity (5.96)) are all purely repulsive. Attractive interactions are described in the graphs by bonds connecting electronic and protonic loops, but a given graph does not in general include the total set of pair-wise interactions that would be necessary to form bound states between electrons and protons⁷. Individual loop-Mayer graphs are therefore not in direct correspondence with the ideal atomic or molecular densities occurring

⁷For example, the graph in the loop expansion of $\rho(\mathcal{L})$



involves a term with the Boltzmann factor $\exp[-\beta\phi(\mathcal{L}, \mathcal{L}_1)] \exp[-\beta\phi(\mathcal{L}, \mathcal{L}_2)]$, which does not include the interactions between the particles in the loop \mathcal{L}_1 and the particles in the loop \mathcal{L}_2 . Because of this missing interaction, the above graph will not be proportional to $\exp[-\beta(E_{N_p N_e} - \mu(N_p + N_e))]$ when $\beta \rightarrow \infty$ (with N_p, N_e the total number of protons and electrons in the graph and $E_{N_p N_e}$ the infimum of the spectrum of $\mathbb{H}_{N_p N_e}$).

in the atomic limit. For this reason, it is convenient to reorganize the loop-Mayer diagrams into graphs involving clusters of protons and electrons, together with all their mutual interactions and proper statistics, in such a way that the new effective activities approach the ideal densities in the atomic limit. This reorganization, called the screened cluster expansion, is worked out in details in [5], and we state here only the final diagrammatic rules. This expansion is the usual quantum cluster expansion, suitably generalized to take into account the screening due to the long range of the Coulomb potential⁸.

The activities of the points in the screened cluster expansion will be formulated in terms of *screened truncated* cluster functions. We recall first the definition of the classical cluster functions, as given in textbooks (see for example [46]). The grand partition function ζ_Λ of a system of N identical classical particles of activity $z/(2\pi\lambda^2)^{3/2}$ and interacting via a two-body potential $v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = v_{ij}$ has the form

$$\zeta_\Lambda = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{z}{(2\pi\lambda^2)^{3/2}} \right)^N \int_{\Lambda} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N B(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (5.128)$$

where

$$B(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \exp \left[-\frac{\beta}{2} \sum_{i \neq j=1}^N v_{ij} \right]. \quad (5.129)$$

The fugacity expansion of the pressure $\beta p = \ln[\zeta_\Lambda]/|\Lambda|$ is

$$\beta p = \frac{1}{|\Lambda|} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{z}{(2\pi\lambda^2)^{3/2}} \right)^n \int_{\Lambda} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n W(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (5.130)$$

where $W(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ is by definition the n^{th} cluster function. These functions are related to the B 's via the "truncation" formulae:

$$W(1) = B(1) \quad (5.131)$$

$$W(1, 2) = B(1, 2) - B(1)B(2) \quad (5.132)$$

$$W(1, 2, 3) = B(1, 2, 3) - B(1, 2)B(3) - B(1, 3)B(2) - B(2, 3)B(1) + 2B(1)B(2)B(3) \quad (5.133)$$

where we denoted in abbreviation the coordinates $\{\mathbf{r}_i\}$ by i . For the two-body potential v_{ij} , the first few classical cluster functions are therefore, using (5.129),

$$W_v(1) = 1 \quad (5.134)$$

$$W_v(1, 2) = e^{-\beta v_{12}} - 1 \quad (5.135)$$

$$W_v(1, 2, 3) = e^{-\beta[v_{12}+v_{13}+v_{23}]} - e^{-\beta v_{12}} - e^{-\beta v_{13}} - e^{-\beta v_{23}} + 2 \quad (5.136)$$

⋮

⁸À ce jour, la rédaction de l'article [5] n'est pas encore entièrement terminée. Les résultats mentionnés ici sont issus de discussions privées entre l'auteur et A. Alastuey. On peut mentionner que certains éléments dans la forme que prennent ces résultats ont été proposés par l'auteur, comme la troncation systématique par le lien (5.137) et le choix du potentiel effectif (5.116) au lieu de (4.1). À la page 125, le lecteur trouvera une justification partielle des règles diagrammatiques énoncées dans cette section.

Notice that the functions $W_v(1, \dots, N)$ involve Boltzmann factors for subsets of particles, chosen among $\{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}$, with all the pair-wise interactions within each subset. In terms of their diagrammatical expansion, the cluster functions $W_v(1, \dots, N)$ are given by the sum of all simple Mayer graphs with N root points of weight 1, no internal points, and bonds $F(i, j) = \exp(-\beta v_{ij}) - 1$. We come now back to the system of quantum point charges with partition function (5.84). By definition, the *screened* cluster function $W_\phi(\mathcal{L}_1, \dots, \mathcal{L}_N)$ of N interacting loops is the above classical cluster function evaluated for the two-body effective loop potential $\phi(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j)$. Although $\phi(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j)$ is dipolar as $|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j| \rightarrow \infty$, it tends to the Coulomb potential $V(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j)$ in the zero density limit (see (5.121)), and the cluster functions $W_\phi(\mathcal{L}_1, \dots, \mathcal{L}_N)$ are not integrable in the atomic limit. In order to deal with finite spatial integrals in this limit, one introduces the *truncated* screened cluster functions $W_\phi^T(\mathcal{L}_1, \dots, \mathcal{L}_N)$ defined as the sum of all simple Mayer graphs with N root points of weight 1 and connected by bonds

$$F_\phi^T(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2) \equiv e^{-\beta_{12}\phi(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2)} - 1 + \beta_{12}\phi(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2) - \frac{1}{2}(\beta_{12}\phi(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2))^2 + \frac{1}{6}(\beta_{12}\phi(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2))^3 \quad (5.137)$$

$-\beta\phi$, $(\beta\phi)^2/2!$ or $-(\beta\phi)^3/3!$ such that the graph remains integrable when ϕ is replaced by V . For example, the two first truncated screened cluster functions are $W_\phi^T(\mathcal{L}) = 1$ and

$$W_\phi^T(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2) = F_\phi^T(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2) \quad (5.138)$$

since $F_\phi^T \rightarrow F_V^T$ is integrable at zero density.

We can now define the diagrammatic rules associated to the screened cluster (SC) expansion of the loop density $\rho(\mathcal{L})$ and the loop correlation $\rho_T(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$. The SC graphs have the same structure as usual Mayer graphs, with the following definitions of points and bonds.

Vertices In a graph of the screened cluster expansion, the vertices are made of clusters of particles containing N_p protons and N_e electrons ($N_p + N_e \geq 1$). The i^{th} cluster is denoted by $\mathcal{C}^{(i)}$, or $\mathcal{C}_{N_p N_e}^{(i)}$. The definition of the weight of a cluster involves all possible partitions of the N_p and N_e particles into sets of protonic and electronic loops. Let

$$Q_\alpha = [q_1, \dots, q_{L_\alpha}], \quad \sum_{i=1}^{L_\alpha} q_i = N_\alpha \quad (5.139)$$

be a partition of N_α into L_α subsets of q_k particles, $k = 1, \dots, L_\alpha$, with $q_1 \geq q_2 \geq \dots \geq q_{L_\alpha}$. Here L_α runs from 1 to N_α . To the partition Q_α with L_α subsets corresponds a set of L_α loops:

$$\mathcal{E}_{Q_\alpha} = \{\mathcal{L}^{(k)}\}_{k=1, \dots, L_\alpha} \quad (5.140)$$

where the k^{th} loop $\mathcal{L}^{(k)}$ contains q_k particles. A partition Q_α can be represented by a Young diagram (see for example [66]). The partitions of $N_\alpha = 3$, and the associated set of loops, are shown in fig. 5.1.

For N_p protons and N_e electrons, we consider all the pairs of partitions $Q = Q_p \times Q_e$ and the associated set of loops

$$\mathcal{E}_Q = \mathcal{E}_{Q_p} \cup \mathcal{E}_{Q_e} = \{\mathcal{L}^{(k)}\}_{k=1}^L, \quad L = L_p + L_e \quad (5.141)$$

We define the function $\mathfrak{z}(\mathcal{E}_Q)$ as the product of the renormalized activities of the loops in the set:

$$\mathfrak{z}(\mathcal{E}_Q) = \prod_{k=1}^L z(\mathcal{L}^{(k)}) e^{I(\mathcal{L}^{(k)})} \quad (5.142)$$

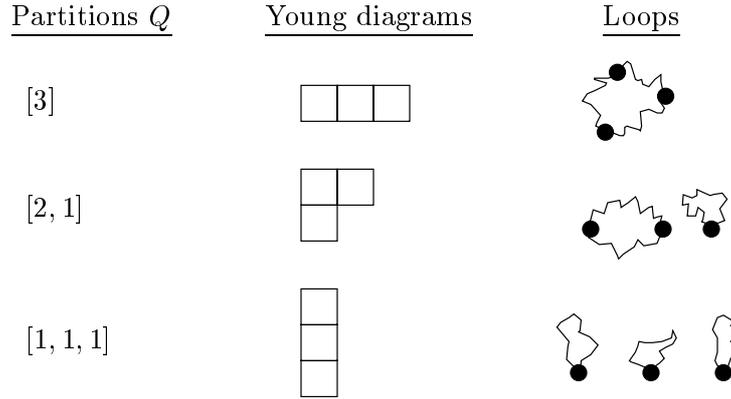


FIG. 5.1 – The 3 partitions Q of $N = 3$ particles. A given partition $Q = [q_1, \dots, q_L]$ is represented by a diagram made up of N squares (representing the particles) arranged in L lines placed one above the other, the first line having q_1 squares, the second q_2 squares, ... , the last line q_L squares ($q_1 \geq q_2 \geq \dots \geq q_L$).

and let

$$c_Q = \prod_{\alpha} \left(\prod_{k=1}^{N_{\alpha}} \frac{1}{n_{\alpha}(k)!} \right) \quad (5.143)$$

where $n_{\alpha}(k)$ is the number of loops containing k particles of species α in the partition Q . The weight of a black point, or equivalently the activity of a black cluster, is defined as⁹

$$Z(\mathcal{C}) = \sum_Q c_Q \mathfrak{z}(\mathcal{E}_Q) W_{\phi}^T(\mathcal{E}_Q) \quad (5.144)$$

where the sum runs over all the partitions $Q = Q_p \times Q_e$ of the N_p protons and the N_e electrons of the cluster \mathcal{C} , and $W_{\phi}^T(\mathcal{E}_Q) = W_{\phi}^T(\mathcal{L}^{(1)}, \dots, \mathcal{L}^{(L)})$. As is obvious from (5.144), a point in a SC graph should be understood as representing a sum of contributions, each contribution depending on the set of variables \mathcal{E}_Q of the loops associated to the partition Q . As in the Mayer graphs, the variables of the black points are integrated over. This integration, which we denote by $\int d\mathcal{C}$, must here be performed term by term, by integrating over the positions $\int d\mathbf{R}_1 \dots d\mathbf{R}_L$ and shapes $\int D(\mathbf{X}_1) \dots D(\mathbf{X}_L)$ of the loops in the set \mathcal{E}_Q associated to the considered partition.

Bonds Two vertices $\mathcal{C}^{(i)}$ and $\mathcal{C}^{(j)}$ can be linked by the bond $-\beta\Phi$, $\frac{1}{2}(-\beta\Phi)^2$ or $\frac{1}{6}(-\beta\Phi)^3$. The interaction $-\beta\Phi(\mathcal{C}^{(i)}, \mathcal{C}^{(j)})$ between two clusters is defined term by term, for a given partition $Q^{(i)}$ of the cluster $\mathcal{C}^{(i)}$ and a partition $Q^{(j)}$ of the cluster $\mathcal{C}^{(j)}$. It is the sum of the effective interactions between the loops $\mathcal{E}_{Q^{(i)}}$ and $\mathcal{E}_{Q^{(j)}}$ of the two partitions:

$$-\beta\Phi(\mathcal{E}_{Q^{(i)}}, \mathcal{E}_{Q^{(j)}}) = \sum_{\substack{\mathcal{L} \in \mathcal{E}_{Q^{(i)}} \\ \mathcal{L}' \in \mathcal{E}_{Q^{(j)}}}} -\beta e_{\alpha} e_{\alpha'} \phi(\mathcal{L}, \mathcal{L}'). \quad (5.145)$$

For example, the “product”

$$Z(\mathcal{C}^{(i)})Z(\mathcal{C}^{(j)})(-\beta\Phi(\mathcal{C}^{(i)}, \mathcal{C}^{(j)})) \quad (5.146)$$

⁹Voir le commentaire à la page 125 sur cette définition du poids d'un cluster.

represents the expression

$$\sum_{Q^{(i)}} c_{Q^{(i)}} \mathfrak{z}(\mathcal{E}_{Q^{(i)}}) W_\phi^T(\mathcal{E}_{Q^{(i)}}) \sum_{Q^{(j)}} c_{Q^{(j)}} \mathfrak{z}(\mathcal{E}_{Q^{(j)}}) W_\phi^T(\mathcal{E}_{Q^{(j)}}) \sum_{\substack{\mathcal{L} \in \mathcal{E}_{Q^{(i)}} \\ \mathcal{L}' \in \mathcal{E}_{Q^{(j)}}}} (-\beta) e_\alpha e_{\alpha'} \phi(\mathcal{L}, \mathcal{L}'). \quad (5.147)$$

The screened cluster expansion involves only those graphs for which the integrations on the relative positions of the clusters become non integrable when ϕ is replaced by V in (5.145).

Special rules In two cases, the weight (5.144) of a *black* cluster must be modified to avoid double counting:

- (i) If \mathcal{C} is an intermediate cluster in a convolution $(-\beta\Phi) \star (-\beta\Phi)$ and contains only a single electron or proton (represented by a loop \mathcal{L} with $q = 1$), then its weight is

$$Z^*(\mathcal{C}) = \mathfrak{z}(\mathcal{L}) - z(\mathcal{L}) = z(\mathcal{L})(e^{I(\mathcal{L})} - 1) \quad (5.148)$$

instead of $Z(\mathcal{C}) = \mathfrak{z}(\mathcal{L})$.

- (ii) If \mathcal{C} is a cluster connected to the rest of the graph by a single bond $\frac{1}{2}(\beta\Phi)^2$ and contains only a single electron or proton, then its weight is again (5.148).

Root points A point corresponding to a cluster \mathcal{C} where the associated loop variables \mathcal{E}_Q are not integrated over is a root point (or a white point). The weight to be attached to a root point depends on the physical quantity to be computed. Consider a quantity expressed in terms of the loop density by

$$F = \int d\mathcal{L} F(\mathcal{L}) \rho(\mathcal{L}). \quad (5.149)$$

(For instance, $F(\mathcal{L}) = q\delta(\mathbf{R} - \mathbf{r})$ for the particle density at \mathbf{r}). As shown in [5], the SC expansion of $\rho(\mathcal{L})$ consists of all connected SC graphs with $N = 0, 1, \dots$ internal (black) points $\mathcal{C}^{(i)}$ and one root point \mathcal{C} . The clusters can all contain an arbitrary number of protons and electrons and are connected by bonds $-\beta\Phi$, $\frac{1}{2}(\beta\Phi)^2$, $\frac{1}{6}(-\beta\Phi)^3$ (in such a way that the integrations on the positions of the black clusters become not integrable when ϕ is replaced by V). The activity of a black cluster is given by (5.144), and the contribution of the root cluster \mathcal{C} to $\rho(\mathcal{L})$ is obtained by selecting in its activity all the contributions with one of the loops in \mathcal{E}_Q equal to \mathcal{L} , and integrating over all the other loops. The weight associated to the root cluster in the expansion of $\rho(\mathcal{L})$ is thus¹⁰

$$Z(\mathcal{L}, \mathcal{C}) = \sum_Q c_Q \mathfrak{z}(\mathcal{E}_Q) W_\phi^T(\mathcal{E}_Q) \sum_{k=1}^L \delta(\mathcal{L}, \mathcal{L}^{(k)}), \quad \mathcal{L}^{(k)} \in \mathcal{E}_Q, \quad (5.150)$$

where an integration over all the positions and shapes of the loops in the cluster \mathcal{C} must be performed. It follows that the weight of a white point \mathcal{C} in the SC expansion of the quantity (5.149) is

$$F_{\mathcal{C}} = \sum_Q \sum_{k=1}^L F(\mathcal{L}^{(k)}) c_Q \mathfrak{z}(\mathcal{E}_Q) W_\phi^T(\mathcal{E}_Q). \quad (5.151)$$

¹⁰ $Z(\mathcal{L}, \mathcal{C}) = 0$ if there are no loop equal to \mathcal{L} in the set \mathcal{E}_Q .

This can be generalized to a quantity expressed in terms of the two loops density (as the susceptibility $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$)

$$H = \int d\mathcal{L}_a \int d\mathcal{L}_b H(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) \rho_{\text{T}}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b). \quad (5.152)$$

The SC expansion of $\rho_{\text{T}}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$ consists of all SC graphs with two root points $\mathcal{C}^{(a)}$ and $\mathcal{C}^{(b)}$, one containing the loop \mathcal{L}_a and the other the loop \mathcal{L}_b , and in all SC graphs with one root point \mathcal{C} containing both loops \mathcal{L}_a and \mathcal{L}_b . In a graph with a single root point \mathcal{C} , the weight to be associated to the root cluster is

$$Z(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b, \mathcal{C}) = \sum_Q \sum_{i,j=1}^L \delta(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}^{(i)}) \delta(\mathcal{L}_b, \mathcal{L}^{(j)}) c_Q \mathfrak{z}(\mathcal{E}_Q) W_{\phi}^{\text{T}}(\mathcal{E}_Q) \quad (5.153)$$

for obtaining its contribution to $\rho_{\text{T}}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$, and

$$H_{\mathcal{C}} = \sum_Q \sum_{i,j=1}^L H(\mathcal{L}^{(i)}, \mathcal{L}^{(j)}) c_Q \mathfrak{z}(\mathcal{E}_Q) W_{\phi}^{\text{T}}(\mathcal{E}_Q), \quad \mathcal{L}^{(i)}, \mathcal{L}^{(j)} \in \mathcal{E}_Q \quad (5.154)$$

for its contribution to the quantity H . The terms with $i = j$ in (5.153) and (5.154) correspond to the contribution of coincident points $\delta(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) \rho(\mathcal{L}_a)$, which is included in the function $\rho_{\text{T}}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$. In the SC graphs of $\rho_{\text{T}}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$ with two root points, these root points $\mathcal{C}^{(a)}$ and $\mathcal{C}^{(b)}$ receive the activity weights $Z(\mathcal{L}_a, \mathcal{C}^{(a)})$ and $Z(\mathcal{L}_b, \mathcal{C}^{(b)})$ defined in (5.150). For the quantity H (see (5.152)), the weight associated to the two white clusters is

$$H_{\mathcal{C}^{(a)}, \mathcal{C}^{(b)}} = \sum_{Q_a} \sum_{i=1}^{L_a} \sum_{Q_b} \sum_{j=1}^{L_b} H(\mathcal{L}^{(i)}, \mathcal{L}^{(j)}) c_{Q_a} \mathfrak{z}(\mathcal{E}_{Q_a}) W_{\phi}^{\text{T}}(\mathcal{E}_{Q_a}) c_{Q_b} \mathfrak{z}(\mathcal{E}_{Q_b}) W_{\phi}^{\text{T}}(\mathcal{E}_{Q_b}), \quad (5.155)$$

$\mathcal{L}^{(i)} \in \mathcal{E}_{Q_a}, \mathcal{L}^{(j)} \in \mathcal{E}_{Q_b}$. We stress that in the SC graphs, all points (black and white) must be integrated over, taking into account the special weights of white points (5.151), (5.154) or (5.155), depending on the quantity to be computed.

Symmetry factor Given the above definitions of bonds and vertices, the SC graphs obey the usual rules of Mayer graphs. In particular, a graph G has an associated symmetry factor S_G defined as the number of permutations of the black clusters that leave the integrand invariant, with the restriction that only permutations of black clusters $C_{N_p N_e}$ with the same number of electrons and protons are taken into account. The value of an unlabelled graph G is $1/S_G$ times the value of the expression represented by the graph when the clusters are numbered at random.

To summarize, the density of loop $\rho(\mathcal{L})$ is given by the sum of all unlabelled topologically different connected simple graphs made with one cluster \mathcal{C} of weight (5.150), $N = 0, 1, \dots$ black clusters $\mathcal{C}^{(1)}, \dots, \mathcal{C}^{(N)}$ of weight (5.144) [and in some cases (5.148)], and bonds $-\beta\Phi, \frac{1}{2}(-\beta\Phi)^2, \frac{1}{6}(-\beta\Phi)^3$ such that the integrations on the relative positions of the clusters diverge when ϕ is replaced by V . The graphs of the SC expansion of $\rho_{\text{T}}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$ obey to the same rules, but contain either one root point \mathcal{C} of weight $Z(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b, \mathcal{C})$, or two root points $\mathcal{C}^{(a)}, \mathcal{C}^{(b)}$ of weights $Z(\mathcal{L}_a, \mathcal{C}^{(a)})$ and $Z(\mathcal{L}_b, \mathcal{C}^{(b)})$.

5.6 Dielectric screening in the atomic limit

We proceed now to the evaluation $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ at leading order in the atomic limit, assuming k in the dielectric range (5.76). The end result of this section will be a formal proof of the dielectric response (5.78) of the system.

We recall from (5.107) that $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ is given in the loop representation by

$$\tilde{\chi}(\mathbf{k}) = -\frac{4\pi\beta}{k^2} \int d\mathcal{L}_a d\mathcal{L}_b e_{\alpha_a} q_a e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_a} e_{\alpha_b} \int_0^{q_b} d\tau_b e^{i\mathbf{k}\cdot\lambda_b \mathbf{X}_b(\tau_b)} \delta(\mathbf{R}_b) \rho_{\Gamma}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b). \quad (5.156)$$

According to the rules presented in the previous section, the SC graphs of $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ have either two root clusters $\mathcal{C}^{(a)}$ and $\mathcal{C}^{(b)}$ with weights

$$Z_{\mathcal{C}^{(a)}} \equiv \sum_Q \sum_{i=1}^L e_{\alpha_i} q_i e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} c_Q \mathfrak{z}(\mathcal{E}_Q) W_{\phi}^{\Gamma}(\mathcal{E}_Q) \quad (5.157)$$

$$Z_{\mathcal{C}^{(b)}} \equiv -\frac{4\pi\beta}{k^2} \sum_Q \sum_{j=1}^L e_{\alpha_j} \int_0^{q_j} ds e^{i\mathbf{k}\cdot\lambda_j \mathbf{X}_j(s)} \delta(\mathbf{R}_j) c_Q \mathfrak{z}(\mathcal{E}_Q) W_{\phi}^{\Gamma}(\mathcal{E}_Q) \quad (5.158)$$

or one root cluster \mathcal{C} with weight

$$Z_{\mathcal{C}} \equiv -\frac{4\pi\beta}{k^2} \sum_Q \sum_{i,j=1}^L e_{\alpha_i} q_i e_{\alpha_j} \int_0^{q_j} ds e^{i\mathbf{k}\cdot\lambda_j \mathbf{X}_j(s)} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} \delta(\mathbf{R}_j) c_Q \mathfrak{z}(\mathcal{E}_Q) W_{\phi}^{\Gamma}(\mathcal{E}_Q). \quad (5.159)$$

In writing (5.157) and (5.158), we used the fact that the response function is of the form (5.152) with a factored function $H(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$. It is natural to classify the SC graphs according to their total number of particles. Let $G_{N_p N_e}$ be the sum of all SC diagrams involving exactly N_p protons and N_e electrons. The graphs contributing to G_{10} , G_{01} and G_{11} are drawn in fig. 5.2.

5.6.1 The mean field contribution

We start by calculating the simplest contributions to $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$, namely that of isolated protons and electrons (graphs G_{10} and G_{01}). The mean field result (5.27) will then be obtained by adding a few more graphs. The contribution of the graphs G_{10} and G_{01} describing free electrons and protons is, according to (5.159),

$$-\frac{4\pi\beta}{k^2} \sum_{\alpha=e,p} e_{\alpha}^2 \int D(\boldsymbol{\xi}) \int_0^1 ds e^{i\mathbf{k}\cdot\lambda_{\alpha} \boldsymbol{\xi}(s)} \mathfrak{z}(\mathcal{L}), \quad \mathcal{L} = (\mathbf{0}, \alpha, q = 1, \boldsymbol{\xi}). \quad (5.160)$$

At leading order in the atomic limit, we can replace the renormalized activity $\mathfrak{z}(\mathcal{L})$ by the bare activity $z(\mathcal{L})$, because (5.121) implies

$$e^{I(\mathcal{L})} = 1 + \mathcal{O}(\beta e^2 \kappa). \quad (5.161)$$

Here $q = 1$, so (5.96) reduces to $2z_{\alpha}/(2\pi\lambda_{\alpha}^2)^{3/2}$ and, using (5.118), the contribution (5.160) of the two first graphs is

$$-\frac{\kappa^2(k)}{k^2}. \quad (5.162)$$

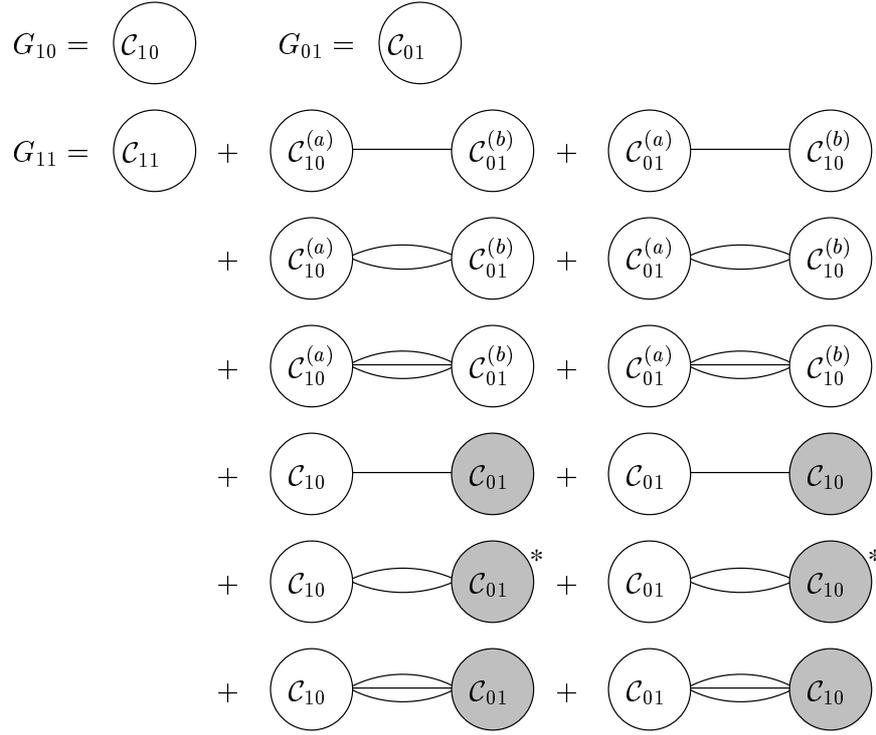


FIG. 5.2 – The first few graphs of the screened cluster (SC) expansion of the response function $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$. The clusters with an asterisk have the special weight (5.148).

Eq. (5.162) is identical to the first term (5.82) of the “naïve” (unscreened) virial expansion, and corresponds to the expected contribution of free charges to the response function.

The mean field (or Debye-Hückel) result (5.27) is obtained by adding to (5.162) the contributions of the following graphs:

$$\begin{aligned}
 & \left(\mathcal{C}_{10}^{(a)} \text{---} \mathcal{C}_{01}^{(b)} \right) + \left(\mathcal{C}_{01}^{(a)} \text{---} \mathcal{C}_{10}^{(b)} \right) \\
 + & \left(\mathcal{C}_{10}^{(a)} \text{---} \mathcal{C}_{10}^{(b)} \right) + \left(\mathcal{C}_{01}^{(a)} \text{---} \mathcal{C}_{01}^{(b)} \right)
 \end{aligned} \tag{5.163}$$

At leading order, they give the following contribution¹¹ to $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$:

$$\begin{aligned}
 - \frac{4\pi\beta}{k^2} \sum_{\substack{\alpha_a=e,p \\ \alpha_b=e,p}} e_{\alpha_a} e_{\alpha_b} \int D(\boldsymbol{\xi}_a) \int D(\boldsymbol{\xi}_b) \int_0^1 d\tau e^{i\mathbf{k}\cdot\lambda_b \boldsymbol{\xi}_b(\tau)} z(\mathcal{L}_a) z(\mathcal{L}_b) \\
 (-\beta e_{\alpha_a} e_{\alpha_b}) \tilde{\phi}(\mathbf{k}, \chi_a, \chi_b).
 \end{aligned} \tag{5.164}$$

Using (5.117), (5.83) and

$$\int_0^1 d\tau \int_0^1 ds e^{i2\pi n s} \int D(\boldsymbol{\xi}) z(\mathcal{L}) e^{i\mathbf{k}\cdot\lambda[\boldsymbol{\xi}(\tau)-\boldsymbol{\xi}(s)]} = \delta_{n,0} \int_0^1 d\tau \int D(\boldsymbol{\xi}) z(\mathcal{L}) e^{i\mathbf{k}\cdot\lambda \boldsymbol{\xi}(\tau)}, \tag{5.165}$$

¹¹Remarquer que (5.163) correspond, dans la diagrammatique des graphes prototypes, à la contribution du second graphe de (5.5) lorsque chacune des boucles racines \mathcal{L}_a et \mathcal{L}_b ne contient qu'un seul électron ou proton.

which follows from the periodicity of $\boldsymbol{\xi}(s)$ and of $\exp[i2\pi n\tau]$, the contribution (5.164) is easily evaluated, and gives, when added to (5.162),

$$\tilde{\chi}_{\text{MF}}(\mathbf{k}) \equiv -\frac{\kappa^2(k)}{k^2} + \frac{\kappa^4(k)}{k^2[k^2 + \kappa^2(k)]} = -\frac{\kappa^2(k)}{k^2 + \kappa^2(k)}. \quad (5.166)$$

When $k\lambda_\alpha \ll 1$, $\kappa^2(k) \simeq \kappa^2$ and the result (5.166) agrees with the Debye-Hückel formula (5.27). Since (5.166) saturates the perfect screening relation (5.25), the sum of all other contributions to $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ must vanish at $\mathbf{k} = \mathbf{0}$.

5.6.2 The atomic contribution

The dielectric screening effect (5.68) is expected to be contained in the graph \mathcal{C}_{11} , which corresponds to an interacting electron-proton pair (H atom). We calculate here the contribution of this graph, with a precise mathematical control on its asymptotic value in the atomic limit. The cluster \mathcal{C}_{11} involves only one partition made of an electronic loop $\mathcal{L}_e = (e, 1, \mathbf{r}_e, \boldsymbol{\xi}_e)$ and a protonic loop $\mathcal{L}_p = (p, 1, \mathbf{r}_p, \boldsymbol{\xi}_p)$. From (5.159), its contribution reads¹²

$$-\frac{4\pi\beta}{k^2} \int d\mathbf{r}_e \int d\mathbf{r}_p \int D(\boldsymbol{\xi}_e) \int D(\boldsymbol{\xi}_p) \sum_{\substack{i=e,p \\ j=e,p}} e_i e_j \int_0^1 ds e^{i\mathbf{k}\cdot\lambda_j \boldsymbol{\xi}_j(s)} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} \delta(\mathbf{r}_j) \mathfrak{z}(\mathcal{L}_e) \mathfrak{z}(\mathcal{L}_p) W_\phi^{\text{T}}(\mathcal{L}_e, \mathcal{L}_p). \quad (5.168)$$

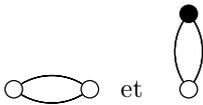
Using the translation invariance $W_\phi^{\text{T}}(\mathcal{L}_e, \mathcal{L}_p) = W_\phi^{\text{T}}(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_p, \chi_e, \chi_p)$ and introducing the change of variables $\mathbf{r}_p \rightarrow -\mathbf{r}$, we can rewrite (5.168) as

$$-\frac{4\pi\beta e^2}{k^2} \int d\mathbf{r} \int D(\boldsymbol{\xi}_e) \int D(\boldsymbol{\xi}_p) \int_0^1 ds \frac{2z_e}{(2\pi\lambda_e^2)^{3/2}} \frac{2z_p}{(2\pi\lambda_p^2)^{3/2}} e^{I(\mathcal{L}_e)} e^{I(\mathcal{L}_p)} \left(e^{i\mathbf{k}\cdot\lambda_e \boldsymbol{\xi}_e(s)} + e^{i\mathbf{k}\cdot\lambda_p \boldsymbol{\xi}_p(s)} - e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\cdot\lambda_p \boldsymbol{\xi}_p(s)} - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\cdot\lambda_e \boldsymbol{\xi}_e(s)} \right) W_\phi^{\text{T}}(\mathbf{r}, \chi_e, \chi_p). \quad (5.169)$$

In the atomic limit, the renormalizing factors $\exp[-\beta I(\mathcal{L})]$ tend to 1 (see (5.161)), and the effective potential ϕ , which enters the virial coefficient W_ϕ^{T} , tends to the bare Coulomb potential $V(\mathbf{r}, \chi_a, \chi_b)$ (see (5.121)). Recall that, by construction, the truncation in the virial coefficient W_ϕ^{T} is such that W_ϕ^{T} remains integrable when ϕ is replaced by V (see (5.137)). The integral in (5.169) is hence finite for any \mathbf{k} , but since it is divided by k^2 and $k \rightarrow 0$ in the dielectric limit defined in (5.78), it is important to note that the integral behaves at small k as k^2 times

$$\int d\mathbf{r} \int D(\boldsymbol{\xi}_e) \int D(\boldsymbol{\xi}_p) (\hat{\mathbf{k}} \cdot e\mathbf{r}) \cdot (\hat{\mathbf{k}} \cdot e[\mathbf{r} + \lambda_e \boldsymbol{\xi}_e(s) - \lambda_p \boldsymbol{\xi}_p(s)]) W_\phi^{\text{T}}(\mathbf{r}, \chi_e, \chi_p). \quad (5.170)$$

¹²Dans le langage des graphes prototypes, (5.168) correspond à la contribution des deux diagrammes



du développement de $\rho_{\text{T}}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) = \rho^{(2,\text{T})}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) + \rho(\mathcal{L}_a)\delta(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$ lorsque les deux boucles \mathcal{L}_a et \mathcal{L}_b ne contiennent chacune qu'une particule et forment une paire $(\alpha_a, \alpha_b) = (p,e), (e,p)$.

Since the integrand in the above expression becomes non integrable at zero density (it decays as $1/r^2$ when ϕ is replaced by V), it is necessary to further truncate W_ϕ^T by introducing the decomposition

$$W_\phi^T(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) = W_\phi^{\text{TT}}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) + \frac{1}{4!} (-\beta_{ab}\phi(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b))^4 + \frac{1}{5!} (-\beta_{ab}\phi(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b))^5, \quad (5.171)$$

which defines $W_\phi^{\text{TT}}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$. From (5.138), W_ϕ^{TT} is simply the bond (5.137) truncated up to order ϕ^5 . Now $W_V^{\text{TT}}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$ decays as $|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|^{-6}$, so that second moments are finite. The terms ϕ^4 and ϕ^5 give a negligible contribution in the atomic limit, as compared to the free charges contribution (see next section). After a little algebra, the difference between W_ϕ^{TT} and W_V^{TT} is found to be

$$W_\phi^{\text{TT}}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) = W_V^{\text{TT}}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) + R_1 + R_2 + R_3, \quad (5.172)$$

where the remaining terms R_i are

$$R_1(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) = (e^{-\beta_{ab}\phi_{\text{ch}}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)} - 1)W_V^{\text{TT}}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) \quad (5.173)$$

$$R_2(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) = \sum_{\substack{n, m=0 \\ n+m \geq 6}}^5 \frac{1}{n!} \frac{1}{m!} (-\beta_{ab}\phi_{\text{ch}}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b))^n (-\beta_{ab}V(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b))^m \quad (5.174)$$

$$R_3(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) = \sum_{n=6}^{\infty} \frac{1}{n!} (-\beta_{ab}\phi_{\text{ch}}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b))^n \sum_{m=0}^5 (-\beta_{ab}V(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b))^m. \quad (5.175)$$

We define $\tilde{\chi}_{\text{at}}(\mathbf{k})$ as (5.169) with bare activities and W_ϕ^T replaced by W_V^{TT} :

$$\tilde{\chi}_{\text{at}}(\mathbf{k}) \equiv -\frac{4\pi\beta e^2}{k^2} \int d\mathbf{r} \int D(\boldsymbol{\xi}_e) \int D(\boldsymbol{\xi}_p) \int_0^1 ds \frac{2z_e}{(2\pi\lambda_e^2)^{3/2}} \frac{2z_p}{(2\pi\lambda_p^2)^{3/2}} W_V^{\text{TT}}(\mathbf{r}, \chi_e, \chi_p) \left(e^{i\mathbf{k}\cdot\lambda_e\boldsymbol{\xi}_e(s)} + e^{i\mathbf{k}\cdot\lambda_p\boldsymbol{\xi}_p(s)} - e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\cdot\lambda_p\boldsymbol{\xi}_p(s)} - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\cdot\lambda_e\boldsymbol{\xi}_e(s)} \right). \quad (5.176)$$

The evaluation of (5.169) in the atomic limit involves two main difficulties:

- (i) *Replacing ϕ by V .* We must show that (5.176) is indeed the leading behavior of (5.169) in the atomic limit. We prove in appendix (section A.1) that the contribution of the remaining terms R_i in (5.172) are $o(\rho_a^{\text{id}})$, and hence negligible as $\beta \rightarrow \infty$.
- (ii) *Excited and ionized states.* We must show that the contributions of excited and ionized states to $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$, included in (5.176), are also negligible in the atomic limit. This is done in section A.2 of the appendix.

Using point (i), we proceed to the evaluation of $\tilde{\chi}_{\text{at}}(\mathbf{k})$ at leading order. We introduce the relative and center of mass coordinates, defined by

$$\begin{cases} \lambda_e \boldsymbol{\xi}_e(s) = \lambda_a \boldsymbol{\xi}_a(s) + \frac{m_p}{M} \lambda \boldsymbol{\xi}(s) \\ \lambda_p \boldsymbol{\xi}_p(s) = \lambda_a \boldsymbol{\xi}_a(s) - \frac{m_e}{M} \lambda \boldsymbol{\xi}(s) \end{cases} \quad (5.177)$$

with

$$\lambda = \hbar \sqrt{\frac{\beta}{m}}, \quad m = \frac{m_e m_p}{M}, \quad M = m_e + m_p \quad (5.178)$$

Notice that $\lambda_e \lambda_p = \lambda_a \lambda$. It is easy to verify that the Gaussian measure $D(\boldsymbol{\xi}_e)D(\boldsymbol{\xi}_p)$ and $D(\boldsymbol{\xi}_a)D(\boldsymbol{\xi})$ have the same covariance. With these new variables, the functional integrations over $\boldsymbol{\xi}_a$ and $\boldsymbol{\xi}$ factorise. The center of mass integration

$$\frac{4}{(2\pi\lambda_a^2)^{3/2}} \int D(\boldsymbol{\xi}_a) e^{i\mathbf{k}\cdot\lambda_a\boldsymbol{\xi}_a(s)} = f_s(\mathbf{k}) \quad (5.179)$$

gives the factor $f_s(\mathbf{k})$ already encountered in (5.67). $\tilde{\chi}_{\text{at}}(\mathbf{k})$ hence becomes

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}_{\text{at}}(\mathbf{k}) = & -\frac{4\pi\beta e^2}{k^2} 4e^{2\beta\mu} \int_0^1 ds f_s(\mathbf{k}) \int d\mathbf{r} \int D(\boldsymbol{\xi}) W_V^{\text{TT}}(\mathbf{r}, \lambda\boldsymbol{\xi}) \\ & \left(e^{i\mathbf{k}\cdot\frac{m_p}{M}\lambda\boldsymbol{\xi}(s)} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\frac{m_e}{M}\lambda\boldsymbol{\xi}(s)} - e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\frac{m_e}{M}\lambda\boldsymbol{\xi}(s)} - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\cdot\frac{m_p}{M}\lambda\boldsymbol{\xi}(s)} \right) \end{aligned} \quad (5.180)$$

where, according to (5.171), we defined

$$\begin{aligned} W_V^{\text{TT}}(\mathbf{r}, \lambda\boldsymbol{\xi}) = & \exp \left[\beta e^2 \int_0^1 ds V(\mathbf{r} + \lambda\boldsymbol{\xi}(s)) \right] \\ & - \sum_{n=0}^5 \frac{1}{n!} \left(\beta e^2 \int_0^1 ds V(\mathbf{r} + \lambda\boldsymbol{\xi}(s)) \right)^n > 0. \end{aligned} \quad (5.181)$$

In order to determine to low temperature limit of (5.180) in terms of atomic eigenvalues and eigenstates, we convert this expression back into operator's language. Notice that the factor in brackets in (5.180) can be rewritten as

$$\left(e^{i\mathbf{k}\cdot\frac{m_p}{M}[\mathbf{r}+\lambda\boldsymbol{\xi}(s)]} - e^{-i\mathbf{k}\cdot\frac{m_e}{M}[\mathbf{r}+\lambda\boldsymbol{\xi}(s)]} \right) \left(e^{-i\mathbf{k}\cdot\frac{m_p}{M}\mathbf{r}} - e^{i\mathbf{k}\cdot\frac{m_e}{M}\mathbf{r}} \right). \quad (5.182)$$

Defining the operator $A = e^{i\mathbf{k}\cdot\frac{m_e}{M}\mathbf{q}} - e^{-i\mathbf{k}\cdot\frac{m_p}{M}\mathbf{q}}$ as in (5.64), we find from the Feynman-Kac formula¹³ that (5.180) is equivalent to

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}_{\text{at}}(\mathbf{k}) = & -\frac{4\pi e^2}{k^2} 4e^{2\beta\mu} \int_0^\beta d\tau f_{\tau/\beta}(\mathbf{k}) \text{Tr} \left\{ U(\beta - \tau) A^\dagger U(\tau) A \right. \\ & \left. - e^{-\beta H_0} \mathcal{T} \left[A^\dagger(\tau) A \sum_{n=0}^5 \frac{1}{n!} \left(\int_0^\beta ds \bar{V}(s) \right)^n \right] \right\}. \end{aligned} \quad (5.183)$$

In (5.183), the trace runs over the spectrum of the hydrogen Hamiltonian

$$H = H_0 + V, \quad H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}, \quad V = -\frac{e^2}{|\mathbf{q}|}, \quad \bar{V} = -V, \quad (5.184)$$

$U(s) = \exp[-sH]$ is the evolution operator, and the freely time-evolved operators are defined by

$$A(s) = e^{sH_0} A e^{-sH_0}, \quad V(s) = e^{sH_0} V e^{-sH_0}. \quad (5.185)$$

The subtraction of the freely evolving quantities in (5.183) ensures the finiteness of the trace. The dominant low temperature terms will come from the ground state contribution of $U(s)$ when evaluating the trace. Let $P = |0\rangle\langle 0|$ be the projector on the ground state, $Q = \mathbb{1} - P =$

¹³Voir (A.17), page 151.

$\sum_{\mathbf{m} \geq 1} |\mathbf{m}\rangle \langle \mathbf{m}|$, and decompose $U(s) = U_P(s) + U_Q(s)$ accordingly, i. e. $U_P(s) = \exp[-E_0 s]P$ and $U_Q(s) = U(s)Q = QU(s)$. We split (5.183) into

$$\tilde{\chi}_{\text{at}}(\mathbf{k}) = \tilde{\chi}_{\text{at}}^{(0)}(\mathbf{k}) + \tilde{\chi}_{\text{at}}^{(1)}(\mathbf{k}), \quad (5.186)$$

where

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}_{\text{at}}^{(0)}(\mathbf{k}) = -\frac{4\pi e^2}{k^2} 4e^{2\beta\mu} \int_0^\beta d\tau f_{\tau/\beta}(\mathbf{k}) \text{Tr} \left\{ U_P(\beta - \tau) A^\dagger U_P(\tau) A \right. \\ \left. + U_Q(\beta - \tau) A^\dagger U_P(\tau) A + U_P(\beta - \tau) A^\dagger U_Q(\tau) A \right\} \end{aligned} \quad (5.187)$$

is the part of $\tilde{\chi}_{\text{at}}(\mathbf{k})$ which has contributions from the ground state, and $\tilde{\chi}_{\text{at}}^{(1)}(\mathbf{k})$ involves only contributions from excited and ionized states of the hydrogen atom, as well as the truncations terms in (5.183). It is shown in appendix (section A.2) that the part $\tilde{\chi}_{\text{at}}^{(1)}(\mathbf{k})$ is negligible in the atomic limit as compared to $\tilde{\chi}_{\text{at}}^{(0)}(\mathbf{k})$. In terms of atomic eigenvalues and eigenstates, (5.187) becomes

$$\tilde{\chi}_{\text{at}}^{(0)}(\mathbf{k}) = -\frac{4\pi e^2}{k^2} 4e^{2\beta\mu} \int_0^\beta d\tau f_{\tau/\beta}(\mathbf{k}) \sum_{\substack{\mathbf{n}, \mathbf{n}' \geq 0 \\ \mathbf{n} \cdot \mathbf{n}' = 0}} e^{-(\beta-\tau)E_{\mathbf{n}}} e^{-\tau E_{\mathbf{n}'}} |A_{\mathbf{n}\mathbf{n}'}(\mathbf{k})|^2 \quad (5.188)$$

where $A_{\mathbf{n}\mathbf{n}'}(\mathbf{k})$ is defined in (5.64). Factoring out the atomic density (5.35), we find ($E_0 = E_a$)

$$\tilde{\chi}_{\text{at}}^{(0)}(\mathbf{k}) = -4\pi \rho_a^{\text{id}} \alpha_\beta(\mathbf{k}), \quad (5.189)$$

where $\alpha_\beta(\mathbf{k}) \simeq \alpha$ if $k \ll \lambda_a^{-1}$ (see (5.72)). The graph \mathcal{C}_{11} does therefore indeed describe, at leading order in the atomic limit, the dielectric screening due to the polarisation of the hydrogen atoms, in agreement with the anticipated result (5.68). We stress that no divergences occur in the present derivation of (5.189), in contradistinction to the elementary calculation of section 5.3.

5.6.3 Higher order contributions

We consider all graphs in the screened cluster expansion different from the pure atomic graph \mathcal{C}_{11} , and argue that they give higher order contributions to $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ in the atomic limit $\beta \rightarrow \infty$, $\mu \in I_\delta$, if $k \gg \lambda_1^{-1}$ (see (5.78)). A precise mathematically controlled proof of this point is out of the scope of this paper. Our goal here is to give plausible arguments indicating that the contributions of these graphs to $\tilde{\chi}(\mathbf{k})/\rho_a^{\text{id}}$ vanish exponentially fast as $\beta \rightarrow \infty$.

We assume without loss of generality that the set of fugacities $\{z_e, z_p\}$ satisfy the pseudo-neutrality condition

$$\sum_{\alpha=e,p} e_\alpha \frac{2z_\alpha}{(2\pi\lambda_\alpha^2)^{3/2}} = 0, \quad (5.190)$$

so that electrical neutrality $\rho_e^{\text{id}} = \rho_p^{\text{id}}$ of the ideal system (no Coulomb interactions) holds. With this choice, the difference between the chemical potentials μ_e and μ_p are given by (5.33), and $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ depends on the fugacity

$$z = e^{\beta\mu}, \quad \mu = \frac{\mu_e + \mu_p}{2}. \quad (5.191)$$

The choice of fugacities satisfying the pseudo-neutrality condition will allow to greatly reduce the number of graphs contributing at a given order. Moreover, we choose $\mu > E_a$ in the interval I_δ so that, according to (5.48), collective screening effects are due to ionized electrons and protons with densities $\rho_e^{\text{id}} = \rho_p^{\text{id}}$ (see end of section 5.2). The estimations will be performed in terms of the exponentially small factor $\rho_e^{\text{id}} \propto z = \exp[\beta\mu]$, $\mu \in I_\delta$, disregarding any power law dependence in β . For β large, the different lengths in the system are ordered according to

$$a_B \ll \lambda_\alpha \ll \beta e^2 \ll (\rho_a^{\text{id}})^{-1/3} \ll \kappa^{-1}. \quad (5.192)$$

The two first inequalities hold because the Bohr radius a_B is independent of β , while the thermal de Broglie wavelength λ_α is proportional to $\sqrt{\beta}$. When k is in the dielectric range (5.76), we have moreover the inequalities $k\lambda_\alpha \ll 1$ and

$$\frac{\beta e^2}{k^2} \rho_e^{\text{id}} \ll a_B^3 \rho_a^{\text{id}}. \quad (5.193)$$

The estimations of the graphs in the SC expansion of $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ differ from those of the SC graphs of the particles densities $\rho_\alpha = \sum_q q \int D(\mathbf{X}) \rho(\mathcal{L})$ presented in [5] only by the different weight attached to the root points. The definitions of the weight of the black clusters and the bonds are indeed the same, so that the factors arising from the integrations over these clusters can be evaluated in the same way. As shown in [5], these factors vanish exponentially fast as $\beta \rightarrow \infty$. We show below on simple examples how the order of magnitude of the graphs can be estimated.

(a) The graph consists in the single root cluster $\mathcal{C}_{N_p N_e}$

We assume $(N_p, N_e) \neq (1, 0), (0, 1), (1, 1)$, since these cases have already been considered previously. The contribution of the root cluster can be written as

$$\left(\mathcal{C}_{N_p N_e} \right) = \int d\mathcal{C} Z_{\mathcal{C}} = \frac{\beta e^2}{k^2} g_{N_p N_e}(k), \quad (5.194)$$

where $g_{N_p N_e}(k)$ is easily deduced from (5.159). At leading order, the renormalized activities $\mathfrak{z}(\mathcal{E}_Q)$ can be replaced by the bare activities (using (5.161)), and the screened cluster function W_ϕ^T by the bare functions W_V^T . The loop integrals in $g_{N_p N_e}(k)$ do indeed converge at zero density (for any \mathbf{k}), despite the long range of the Coulomb interaction, because of the truncation built in W_V^T . With these replacements, all density dependences in $g_{N_p N_e}(k)$ are contained in the prefactors of the integrals, which are obviously of order $z^{N_p + N_e}$. To evaluate the low temperature behavior of the integrals, we convert them back in operator's language using the Feynman-Kac formula. Similarly to (5.183), $g_{N_p N_e}(k)$ is given by a trace evaluated over suitably antisymmetrized states of the N_p protons and N_e electrons (because of the sum over the partitions), of a time ordered product of the Gibbs operator $\exp[-\beta H_{N_p N_e}]$ and operators $\exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}_i(s)]$, where $\mathbf{q}_i(s)$ is the time evolved position operator for the i^{th} particle. Notice that the truncation terms ensure the finiteness of this trace despite the long range of the Coulomb interaction. A typical term in the truncation involves Gibbs operators for sub-clusters of $(M_p, M_e) \neq (N_p, N_e)$ particles, $M_p \leq N_p$, $M_e \leq N_e$. As $\beta \rightarrow \infty$, the leading behavior of the truncated trace is controlled by the ground state contribution of $\exp[-\beta H_{N_p N_e}]$, which is proportional to $\exp[-\beta E_{N_p N_e}]$ (discarding powers of β). As we have shown in details in the case of the atomic contribution (see appendix A), the excited states and the truncation terms are expected to give exponentially smaller contributions at low temperatures. At leading order, $g_{N_p N_e}(k)$ hence behaves as

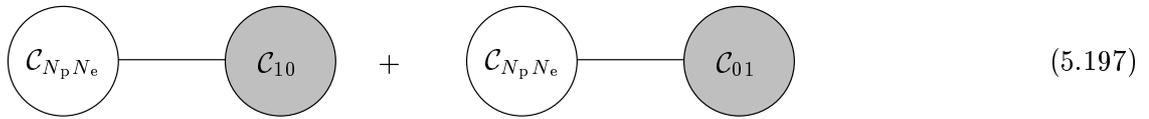
$$g_{N_p N_e}(k) \propto e^{-\beta(E_{N_p N_e} - \mu(N_p + N_e))}, \quad \beta \rightarrow \infty, \quad (5.195)$$

where $E_{N_p N_e}$ is the infimum of the spectrum of $H_{N_p N_e}$. Using (5.48), $g_{N_p N_e}(k)$ is therefore bounded for β large by an expression exponentially smaller than the density of ionized charges:

$$g_{N_p N_e}(k) \leq \rho_e^{\text{id}} e^{-\beta\Gamma}, \quad (N_p, N_e) \neq (1, 0), (0, 1), (1, 1), \quad (5.196)$$

where Γ is a positive constant. In [5], the low temperature behavior of the truncated traces of Gibbs operators $\exp[-\beta H_{N_p N_e}]$ are studied in details, and shown to satisfy the upper bound (5.196). This bound, combined with (5.193), is sufficient to show that the graphs consisting of a single cluster $\mathcal{C}_{N_p N_e} \neq \mathcal{C}_{11}$ do not contribute to the response function in the dielectric regime characterized by the limit (5.78).

(b) A black cluster \mathcal{C}_{10} or \mathcal{C}_{01} is connected by a bond $-\beta\Phi$ to the root cluster $\mathcal{C}_{N_p N_e}$



The integration over the black cluster involves the expression

$$\sum_{\alpha=e,p} \int d\mathbf{R} \int D(\mathbf{X}) \mathfrak{z}(\mathcal{L}) (-\beta e_\alpha e_{\alpha_i}) \phi(\mathcal{L}, \mathcal{L}_i) \quad (5.198)$$

where $\mathcal{L} = (\alpha, q = 1, \mathbf{R}, \mathbf{X})$ is the only loop in the black cluster and \mathcal{L}_i is one of the loops in the cluster $\mathcal{C}_{N_p N_e}$. Eq. (5.198) can be evaluated by using the Fourier transform $\tilde{\phi}(\mathbf{p}, \chi, \chi_i)$ (5.117) with wave-numbers $|\mathbf{p}| \rightarrow 0$. Using the low p behavior $\kappa^2(p, n) = \kappa^2 \delta_{n,0} + \gamma_n p^2 + \mathcal{O}(p^4)$ [see (4.61)] and the rotational invariance of $\mathfrak{z}(\mathcal{L})$, we find that the contributions of the terms $n \neq 0$ vanish by parity in the limit $p \rightarrow 0$:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \int D(\mathbf{X}) \mathfrak{z}(\chi) \sum_{n \neq 0} \int_0^q ds \int_0^{q_i} ds' (e^{i\mathbf{p} \cdot \lambda_\alpha \mathbf{X}(s)} - 1) (e^{i\mathbf{p} \cdot \lambda_{\alpha_i} \mathbf{X}_i(s')} - 1) \frac{4\pi}{p^2(1 + \gamma_n)} e^{-i2\pi n(s-s')} = 0. \quad (5.199)$$

In (5.199), the two subtractions -1 could be freely introduced because $n \neq 0$. Only the term $n = 0$ does therefore contribute to (5.198), and we find

$$(5.198) = -\frac{\beta e_{\alpha_i} q_i}{\kappa^2} \sum_{\alpha=e,p} e_\alpha z_\alpha \frac{2\sigma_\alpha + 1}{(2\pi\lambda_\alpha^2)^{3/2}} \int D(\mathbf{X}) e^{I(\mathcal{L})} = \mathcal{O}(\beta e^2 \kappa) \quad (5.200)$$

The estimate $\mathcal{O}(\beta e^2 \kappa)$ is obtained by using (5.75) and (5.161), and noting that the term of order 1 vanishes because of the pseudo-neutrality condition (5.190). The two graphs (5.197) give hence, according to (5.200), a contribution exponentially smaller than the one associated to the graph (5.194). Notice that without the choice of pseudo-neutrality, (5.200) would be of order one, and “dressing” points in a graph with a black cluster \mathcal{C}_{10} or \mathcal{C}_{01} connected by a bond $-\beta\Phi$ would not raise the order in density.

The leading behavior (5.200) can be obtained more directly by replacing in (5.198) the effective loop potential $\phi(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2)$ by the Debye potential

$$q_1 q_2 \frac{\exp[-\kappa|\mathbf{r}|]}{|\mathbf{r}|}, \quad \mathbf{r} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2. \quad (5.201)$$

The result (5.200) follows then from the integral $\int d\mathbf{r} \exp[-\kappa r]/r = 4\pi/\kappa^2$. The replacement of ϕ by (5.201) is a priori valid only for distances $r \sim \kappa^{-1}$ (see section 5.4), but it can be used at all distances to evaluate the leading behavior of (5.198) (see [5]). Indeed, at short distances $r < \lambda$, $\phi(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2)$ is given at lowest order by the bare Coulomb potential $V(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2)$ (see (5.121)). The contribution of the region $r < \lambda$ to the integral (5.198) is of order λ^2 , as can be seen after the change of variables $\mathbf{r} = \lambda\mathbf{x}$. Since $\lambda \ll \kappa^{-1}$, this contribution is small as compared to the contribution of the region $\lambda < r < \kappa^{-1}$, which is of order κ^{-2} . At very large distances, $r \gg \kappa^{-1}$, ϕ decays as a dipolar potential. This term vanishes however by parity after integration over \mathbf{X} , and the following term in the multipolar expansion is proportional to λ^3/r^4 . This term is integrable and the contributions to the integral (5.198) of the large distances $r \gg \kappa^{-1}$ are hence also negligible (they are of order $\kappa\lambda^3$), as the short-range contributions. It is therefore legitimate to replace ϕ by (5.201) at all distances, since we correctly capture in this way the leading contributions to the integral, which come from the intermediate regions $r \sim \kappa^{-1}$. We stress that the exponentially growing factor $1/\kappa^2$ in the estimate (5.200) has its origin in the fact that the bond ϕ becomes non integrable as the density goes to zero in the atomic limit ($\phi \rightarrow V$). Because of this density dependence of the bonds in the graphs in the screened cluster expansion, the lowest order at which a graph contributes cannot be deduced immediately from the number of black clusters it contains.

(c) A black cluster \mathcal{C}_{11} is connected by a bond $-\beta\Phi$ to the root cluster $\mathcal{C}_{N_p N_e}$:



For an electron-proton pair forming a hydrogen atom (5.201) should be replaced by

$$-e^2 \left[\frac{e^{-\kappa|\mathbf{r}|}}{|\mathbf{r}|} - \frac{e^{-\kappa|\mathbf{r}+\mathbf{a}|}}{|\mathbf{r}+\mathbf{a}|} \right] \quad (5.203)$$

where \mathbf{a} is of the order of the Bohr radius. The bond (5.203) remains integrable as $\kappa \rightarrow 0$ due to neutrality and rotational invariance (the average dipole moment $e\mathbf{a}$ of the atom is zero). The graph gives hence a contribution to $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ that is exponentially smaller than (5.194) because of the additional factor ρ_a^{id} arising from the weight of the black cluster.

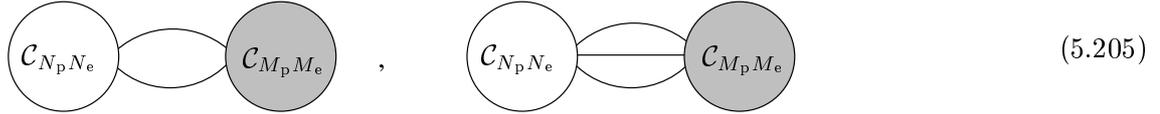
(d) A black cluster $\mathcal{C}_{M_p M_e}$ is connected by a bond $-\beta\Phi$ to a root cluster $\mathcal{C}_{N_p N_e}$:



The leading contributions associated to the integral over the center of mass of the black cluster arise as before from inter-cluster distances of the order of κ^{-1} , where the loop potential can be replaced by (5.201). At these distances, the bond $-\beta\Phi$ is insensitive to the precise form of the loops within the clusters, since $\lambda_\alpha \ll \kappa^{-1}$. The integration over the center of mass provides as before a factor $\beta e^2/\kappa^2$, while the integrations over the relative distances in the cluster yield at low temperatures a factor $\rho_{N_p N_e}^{\text{id}}$, which arise from the ground state contribution in the associated truncated trace. This provides the estimate $\beta e^2 \rho_{N_p N_e}^{\text{id}}/\kappa^2$ for the integration over the

black cluster in (5.204). Using (5.48), we conclude that the integration over the black cluster $\mathcal{C}_{N_p N_e}$ gives, if $(M_p, M_e) \neq (0, 1), (1, 0), (1, 1)$, a factor vanishing exponentially fast as $\beta \rightarrow \infty$. Notice that this estimate is also valid, but not optimal, in the case of a neutral cluster (see point (c) above).

(e) The cases (b), (c) and (d) when the bond is $\frac{1}{2}(\beta\Phi)^2$ or $\frac{1}{6}(-\beta\Phi)^3$, for instance:



We can argue that these graphs give smaller contributions than those discussed in (b), (c) and (d). This is due to the fact that these bonds give less divergent integrals as $\kappa \rightarrow 0$ than the bond $-\beta\Phi$. The integration of a bond $\frac{1}{2}(\beta\Phi)^2$ provides for example a factor proportional to $\kappa^{-1} \propto z^{-1/2}$. This can be seen by replacing as before the effective potential by the Debye potential (5.201), and evaluating

$$\int d\mathbf{r} \frac{e^{-2\kappa r}}{r^2} = \frac{2\pi}{\kappa}. \quad (5.206)$$

In the case of the bond $\frac{1}{6}(-\beta\Phi)^3$, we have to use the correct behavior of ϕ at short distances ($r < \lambda$) to estimate the integral of the bond, because the Debye form (5.201) would lead to logarithmic divergences. As shown in [5], the result is that the integral grows like $\ln(\kappa\lambda)$ as $\beta \rightarrow \infty$. The factor arising from the integration over a cluster connected by a bond $\frac{1}{2}(\beta\Phi)^2$ or $\frac{1}{6}(-\beta\Phi)^3$ are therefore smaller than the corresponding factor for a bond $-\beta\Phi$, and the graphs considered in (b), (c) and (d) are negligible in the atomic limit. With the decomposition (5.171) of W_ϕ^T , we introduced two graphs with bonds $\frac{1}{4!}(-\beta\phi)^4$ or $\frac{1}{5!}(-\beta\phi)^5$ between an electron and a proton. Since these bonds are integrable at zero density¹⁴, such graphs are of order z^2/k^2 (discarding powers of β), and are hence negligible in the dielectric limit (5.78), in view of (5.193).

The above analysis can be generalized to estimate the order of magnitude of an arbitrary graph with one root cluster and black clusters connected by bonds $-\beta\Phi$, $\frac{1}{2}(\beta\Phi)^2$ or $\frac{1}{6}(-\beta\Phi)^3$ (see [5]). We stress that the neutrality of the hydrogen atom plays an important role in the estimations (see cases (a) and (c)). In particular, when the root cluster $\mathcal{C}_{N_p N_e}$ is the electron-proton cluster \mathcal{C}_{11} , a rough estimation of its contribution based on (5.195) would give $\beta e^2 \rho_a^{\text{id}}/k^2$, which is not small compared to ρ_a^{id} when k is in the dielectric range (namely (5.193) no longer applies). But in fact, as shown in details in §5.6.2, the root cluster \mathcal{C}_{11} is really of the order $\rho_a^{\text{id}}\alpha$ in the dielectric regime: the dangerous factor $1/k^2$ is cancelled by neutrality. More generally, the estimate (5.195) is not optimal when $\mathcal{C}_{N_p N_e}$ is a neutral root cluster ($N_p = N_e$) corresponding to a molecular state of N_p protons and N_e electrons. Its contribution does not behave as $\beta e^2 \rho_{N_p N_e}^{\text{id}}/k^2$, as estimated in (a), but rather as $\rho_{N_p N_e}^{\text{id}} \alpha_{N_p N_e}$ with $\alpha_{N_p N_e}$ the polarisability of the molecule. If $\mathcal{C}_{N_p N_e}$ is not neutral, we cannot improve on the estimate $\beta e^2 \rho_{N_p N_e}^{\text{id}}/k^2$ and hence the use of (5.48) cannot be avoided when $\rho_{N_p N_e}^{\text{id}}$ is the density of a charged ion.

¹⁴They decrease as r^{-4} and r^{-5} at large distances and the Coulomb singularity at the origin is smoothed out by the functional integration — see (5.229).

Graphs with two root clusters We consider eventually the case of graphs containing two root clusters $\mathcal{C}^{(a)}$ and $\mathcal{C}^{(b)}$, whose weight are given by (5.157) and (5.158). Since we have to integrate over $\mathcal{C}^{(a)}$, this cluster can be considered as a black cluster with the special weight $Z_{\mathcal{C}^{(a)}}$, and we can proceed to the estimations essentially as in the previous case. It is convenient to extract a factor e from $Z_{\mathcal{C}^{(a)}}$, by writing $e_{\alpha_i} = e \operatorname{sgn}(e_{\alpha_i})$ in (5.157), so that the contribution of any graph obviously involves a factor $\beta e^2/k^2$, as before. The weight $Z_{\mathcal{C}^{(a)}}$ differs from the standard weight (5.144) by a Fourier transform factor $\exp[-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i]$, and a charge factor $q_i \operatorname{sgn}(e_{\alpha_i})$ for the i^{th} loop in the cluster. These factors do not depend on β , and change the estimations only in one case: the pseudo-neutrality condition cannot be used anymore [because of the factor $\operatorname{sgn}(e_{\alpha_i})$], to cancel the contributions of order z^0 associated to clusters $\mathcal{C}_{10}^{(a)}$ or $\mathcal{C}_{01}^{(a)}$ connected by a simple bond $-\beta\Phi$, by adding these two contributions. As we have seen in the evaluation of the graphs (5.163), the integration over the cluster $\mathcal{C}^{(a)}$ involves however the Fourier transform of the bond $-\beta\phi$, because of the factor $\exp[-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}]$, and these contributions, which are of order

$$\beta e^2 \rho_e^{\text{id}} / (k^2 + \kappa^2), \quad (5.207)$$

are hence nevertheless individually negligible since k is large enough for (5.193) to hold.

In conclusion, if $k = k_\beta$ remains in the range $\lambda_1^{-1} \ll k \ll \lambda_a^{-1}$, the only graph giving a non vanishing contribution to $\tilde{\chi}(\mathbf{k})/\rho_a^{\text{id}}$ in the limit $\beta \rightarrow \infty$ is the pure atomic graph \mathcal{C}_{11} , calculated in section 5.6.2. This result was announced in [13].

5.7 On the cross-over regime

When k is not large in front of λ_1^{-1} , ionic screening cannot be neglected, and $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ interpolates between the values $\tilde{\chi}(\mathbf{0}) = -1$ and $-4\pi\rho_a^{\text{id}}\alpha$. This cross-over regime between ionic and dielectric screening can be described approximately by adding further diagrams to the graphs calculated in the previous section. The set of retained graphs must of course be compatible with the perfect screening relation (5.25).

We replace in all graphs the renormalized activities $\mathfrak{z}(\mathcal{L})$ by the bare activities $z(\mathcal{L})$, using (5.161). We denote moreover a cluster containing only one particle (electron or proton) with loop-activity $z(\mathcal{L})$ by \mathcal{C}_\bullet . With this notation, the mean-field approximation for the ionic screening due to the free electrons and protons is given by the graphs

$$\tilde{\chi}_{\text{MF}}(\mathbf{k}) = -\frac{\kappa^2(k)}{k^2 + \kappa^2(k)} = \begin{array}{c} \bigcirc \\ \mathcal{C}_\bullet \end{array} + \begin{array}{c} \bigcirc \\ \mathcal{C}_\bullet^{(a)} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \bigcirc \\ \mathcal{C}_\bullet^{(b)} \end{array} \quad (5.208)$$

$\tilde{\chi}_{\text{MF}}(\mathbf{k})$ satisfies the perfect screening relation $\tilde{\chi}_{\text{MF}}(\mathbf{0}) = -1$. The other graphs in the SC expansion do not give however contributions to $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ that vanish when $k \rightarrow 0$ if taken individually. Contributions compatible with perfect screening can be obtained by “dressing” the root points with a cluster \mathcal{C}_\bullet connected by a bond $-\beta\Phi$, similarly to the “dressing” procedure used to prove the screening sum rules obeyed by the particle correlations using their Mayer-loop expansions [14].¹⁵

We can obtain a model that describes the cross-over regime between ionic and dielectric

¹⁵voir (5.17)

This expression is similar to (5.169) and can be calculated at low temperature in the same way (see appendix B). According to (5.295), its leading term when $k \ll \lambda^{-1}$ and $\beta \rightarrow \infty$ is also related to the polarisability α of the ground state of the hydrogen atom:

$$-4\pi\rho_a^{\text{id}}\alpha\left(\frac{-\kappa^2}{k^2 + \kappa^2}\right), \quad (5.214)$$

where we used $\kappa^2(k) \simeq \kappa^2$. Using (5.165), the third graph in (5.209) is easily seen to give a contribution identical to that of the cluster \mathcal{C}_{11} , with an additional factor $-\kappa^2(k)/(k^2 + \kappa^2(k))$ due to the “dressing” by the root cluster $\mathcal{C}_\bullet^{(b)}$. The last graph in (5.209) involves similarly two such dressing factors. We find therefore, at leading order and for $k\lambda \ll 1$,

$$\tilde{\chi}_{11}(\mathbf{k}) \simeq -4\pi\rho_a^{\text{id}}\alpha\left[1 - \frac{2\kappa^2}{k^2 + \kappa^2} + \left(\frac{-\kappa^2}{k^2 + \kappa^2}\right)^2\right] \simeq -4\pi\rho_a^{\text{id}}\alpha\left(\frac{k^2}{k^2 + \kappa^2}\right)^2. \quad (5.215)$$

This expression vanishes at $k = 0$ thanks to the screening factors $k^2/(k^2 + \kappa^2)$.

We obtain an approximation for $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ in the atomic limit by adding (5.215) to (5.208):

$$\tilde{\chi}(\mathbf{k}) \simeq -\frac{\kappa^2}{k^2 + \kappa^2} - 4\pi\rho_a^{\text{id}}\alpha\left(\frac{k^2}{k^2 + \kappa^2}\right)^2, \quad k\lambda_\alpha \ll 1. \quad (5.216)$$

Eq. (5.216) describes simultaneously the screening due to the free electrons and protons (first term), and the screening due to the polarisability of the hydrogen atoms. A plot of (5.216) is shown on fig. 5.3.

The approximation (5.216) can be compared with the extended RPA-dielectric function introduced by Röpke and Der [72]. We first note that, in the Maxwell-Boltzmann approximation, the RPA-dielectric function

$$\epsilon_{\text{RPA}}(\mathbf{k}) \simeq -\frac{4\pi}{k^2} \sum_{\alpha=e,p} \frac{(2\sigma_\alpha + 1)e_\alpha^2}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{p} \frac{e^{-\beta(E_{\mathbf{p}}^{[\alpha]} - \mu_\alpha)} - e^{-\beta(E_{\mathbf{p}-\mathbf{k}}^{[\alpha]} - \mu_\alpha)}}{E_{\mathbf{p}}^{[\alpha]} - E_{\mathbf{p}-\mathbf{k}}^{[\alpha]}}, \quad E_{\mathbf{p}}^{[\alpha]} = \frac{\hbar^2 \mathbf{p}^2}{2m_\alpha} \quad (5.217)$$

is simply related to the function $\kappa^2(k)$. If we replace the factor (5.67) in (5.83) by (5.66) and perform the “time” integral, we find indeed $\epsilon_{\text{RPA}}(\mathbf{k}) = \kappa^2(k)/k^2$. Using (5.24), $\epsilon_{\text{RPA}}(\mathbf{k})$ is therefore equivalent to the mean-field response function (5.208):

$$\tilde{\chi}_{\text{MF}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\epsilon_{\text{RPA}}(\mathbf{k})} - 1. \quad (5.218)$$

The extended RPA-dielectric function defined in [72] includes a contribution $\epsilon_{\text{at}}(\mathbf{k})$ associated to the polarisability of the hydrogen atom:

$$\epsilon(\mathbf{k}) = 1 + \epsilon_{\text{RPA}}(\mathbf{k}) + \epsilon_{\text{at}}(\mathbf{k}) \quad (5.219)$$

with

$$\epsilon_{\text{at}}(\mathbf{k}) \simeq -\frac{4\pi e^2}{k^2} \frac{4e^{\beta\mu}}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{p} \sum_{\substack{n,n'=0 \\ n \cdot n' = 0}}^{\infty} |A_{nn'}(\mathbf{k})|^2 \frac{e^{-\beta(E_n + E_{\mathbf{p}})} - e^{-\beta(E_{n'} + E_{\mathbf{p}-\mathbf{k}})}}{E_n + E_{\mathbf{p}} - E_{n'} - E_{\mathbf{p}-\mathbf{k}}} \quad (5.220)$$

(E_n , $E_{\mathbf{p}}$ and $|A_{nn'}(\mathbf{k})|^2$ are defined in section 5.3). The above expression of $\epsilon_{\text{at}}(\mathbf{k})$ follows from eq. (2.4) of [72] (see also eq. (4.265) in [33]) by setting $\omega = 0$, neglecting degeneracy effects, and

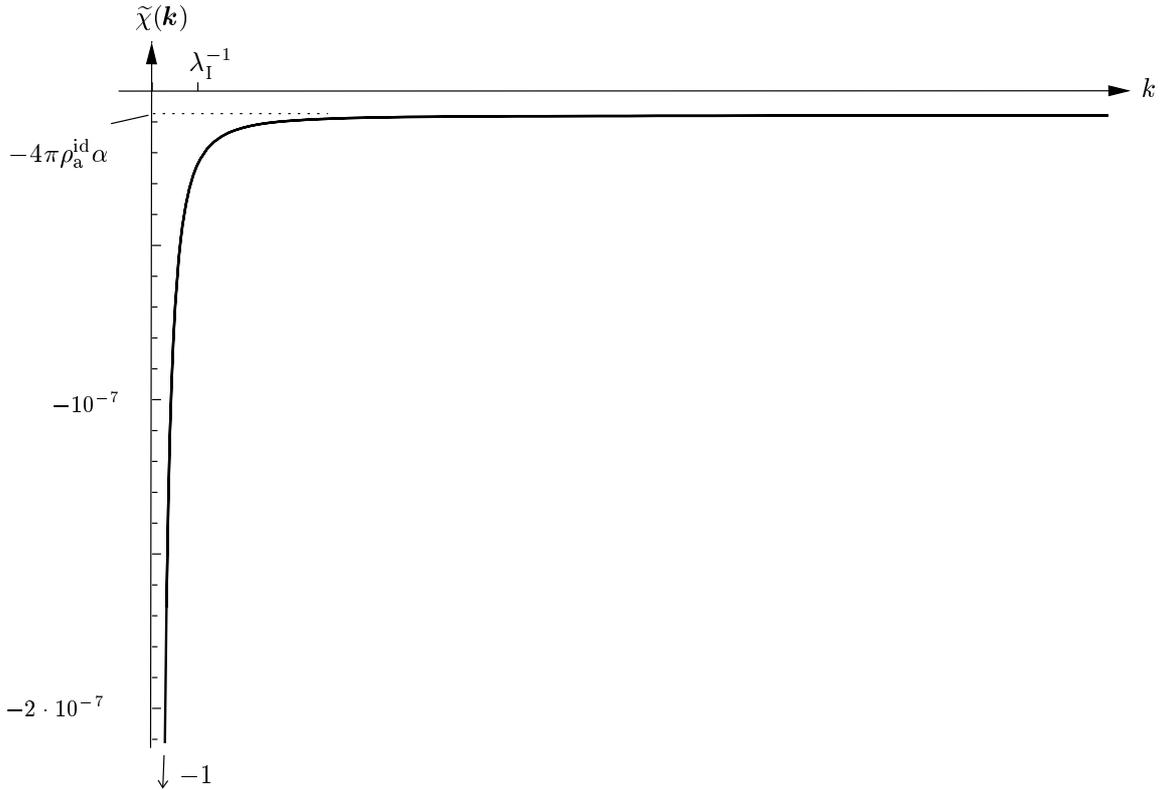


FIG. 5.3 – Plot of the response function $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$, according to (5.216). The electron-proton plasma is in an dilute atomic phase of density $\rho_a^{\text{id}} = 10^{15}$ atoms/cm³ (mean inter-atomic distance $\simeq 10^{-5}$ cm). The temperature is $T = 1350$ K, and the Saha degree of ionization (5.46) is $\gamma = 10^{-24}$. In this situation, the cross-over distance (5.74) between ionic and dielectric screening takes the value $\lambda_I \simeq 700$ cm. On the plot, the inverse Debye screening length $\kappa \simeq 10^{-7}$ cm⁻¹ is almost at the origin, and the inverse lengths $1/(\beta e^2) \ll \lambda_a^{-1} \simeq 10^9$ cm⁻¹ are far to the right. This plot of $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ shows the plateau for k in the range $\lambda_I^{-1} \ll k \ll \lambda_a^{-1}$, which corresponds to a dielectric response of the gas associated to the polarisability α of the atoms.

retaining only the terms involving at least one ground state (because $e^{-\beta E_0} \gg e^{-\beta E_n}$, $n \neq 0$). Comparing (5.220) with (5.188) and (5.66), we see that $\epsilon_{\text{at}}(\mathbf{k})$ is the same as our expression $\tilde{\chi}_{\text{at}}^{(0)}(\mathbf{k})$ (5.189). The approximations (5.216) and (5.219) for the response function are therefore equivalent at leading order: they differ only by a term $\propto (\rho_a^{\text{id}}\alpha)^2$. Röpke and Der derived $\epsilon_{\text{at}}(\mathbf{k})$ in the framework of the Feynman perturbation theory of the many-body problem. They must hence sum an infinite number of graphs to obtain the atomic contribution, since chemical binding is a non-linear effect in the interaction. This is in marked contrast with our non-perturbative approach, where the atomic contribution (and the contributions of further bound states) are described by simple graphs, such as (5.209).

We stress that the approximation (5.216) does not include in a systematic way the leading corrections to $\tilde{\chi}_{\text{MF}}(\mathbf{k})$ for all values of $k \ll \lambda_I^{-1}$, even in an atomic phase satisfying the inequalities (5.48). Consider for example the contribution of the graph \mathcal{C}_{12} describing a H^- ion.

According to (5.194) and (5.195), this graph will lead, when suitably dressed, to a term of order

$$\left(\frac{k^2}{k^2 + \kappa^2}\right)^2 \frac{\beta e^2 \rho_{12}^{\text{id}}}{k^2}. \quad (5.221)$$

When $k \simeq \kappa$, (5.221) is hence of the order of a polynomial in β times $\rho_{12}^{\text{id}}/\rho_e^{\text{id}}$ (since $\kappa^2 \propto z$). Although $\rho_{12}^{\text{id}}/\rho_e^{\text{id}} \ll 1$ in an atomic phase satisfying (5.48), it is much larger than $\rho_a^{\text{id}}\alpha$ when $\beta \rightarrow \infty$, as can be seen by plugging in the values of the binding energies $E_a \simeq -13.6$ eV and $E_{12} \simeq -14.3$ eV. The second term in the approximation (5.216) is therefore not the leading correction to $\tilde{\chi}(\mathbf{k}) - \tilde{\chi}_{\text{MF}}(\mathbf{k})$ when $k \simeq \kappa$. Obtaining a coherent approximation for $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ at low densities for all values of \mathbf{k} is thus a subtle problem, since all ions contribute to the constitution of the screening cloud when k is in the cross-over region.

In conclusion, the screened cluster expansion is a convenient technique to study at low densities the response function (and other static equilibrium quantities of the quantum plasma) when the charges recombine into bound entities. The various effects induced by the Coulomb potential (chemical binding, Debye screening, unscreened multipolar interactions, polarisation of the bound entities, etc.) are properly accounted for at all distances by the formalism. In particular, the effective interactions between charges, ions, atoms and molecules can be described by means of intuitively appealing generalized Mayer graphs. These effective interactions are deduced from first principles (no intermediate model nor approximation) from the basic Coulomb potential that acts on all particles.

5.A Upper bounds on remainders

In this appendix, we prove that the various terms that we have neglected in section 6 are negligible in the atomic limit. In section A.1, we obtain upper bounds on the contributions of the remaining terms R_1, R_2, R_3 to $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$, which arise when we replace the screened potential by the Coulomb potential in the atomic contribution (5.169). In section A.2, the method is generalized to obtain upper bounds on the contribution $\tilde{\chi}_{\text{at}}^{(1)}(\mathbf{k})$ of excited and ionized states of the hydrogen atom. Finally, we prove in section A.3 a few lemmas which were used in the derivation of the upper bounds. We use throughout this appendix the letter C to denote a positive constant which can have different values at different places.

5.A.1 Neglecting screening effects in the atomic contribution

We seek for upper bounds on the contributions to $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ of the terms R_i (see (5.173)-(5.175)), which arise when the screened potential is replaced by the bare Coulomb potential in (5.169). These contributions have the generic form

$$-\frac{4\pi\beta e^2}{k^2} \int d\mathbf{r} \int D(\boldsymbol{\xi}_e) \int D(\boldsymbol{\xi}_p) \int_0^1 ds \frac{2z_e}{(2\pi\lambda_e^2)^{3/2}} \frac{2z_p}{(2\pi\lambda_p^2)^{3/2}} e^{I(\mathcal{L}_e)} e^{I(\mathcal{L}_p)} e^{i\mathbf{k}\cdot\lambda_p\boldsymbol{\xi}_p(s)} (e^{i\mathbf{k}\cdot[\mathbf{r}+\lambda_e\boldsymbol{\xi}_e(s)-\lambda_p\boldsymbol{\xi}_p(s)]} - 1)(e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - 1) R(\mathbf{r}, \chi_e, \chi_p), \quad (5.222)$$

where $R = R_1, R_2, R_3$. We introduce absolute values, use $|e^{ix} - 1| \leq C|x|$ and $|\exp[-\beta I(\mathcal{L})]| \leq C$ (this follows from (5.121) and (5.125)). Expression (5.222) can be majorized by

$$C\beta e^2 \frac{2z_e}{(2\pi\lambda_e^2)^{3/2}} \frac{2z_p}{(2\pi\lambda_p^2)^{3/2}} \int d\mathbf{r} \int D(\boldsymbol{\xi}_e) \int D(\boldsymbol{\xi}_p) \int_0^1 ds |R(\mathbf{r}, \chi_e, \chi_p)| \\ |\mathbf{r} + \lambda_e \boldsymbol{\xi}_e(s) - \lambda_p \boldsymbol{\xi}_p(s)| |\mathbf{r}|. \quad (5.223)$$

We study first the contributions of the terms R_2 and R_3 , and then that of R_1 .

Contribution of R_2

Inserting (5.174) in (5.223), we have to estimate a finite sum of terms of the form

$$P(\beta) z_e z_p \int d\mathbf{r} \int D(\boldsymbol{\xi}_e) \int D(\boldsymbol{\xi}_p) \int_0^1 ds |\phi_{\text{ch}}(\mathbf{r}, \chi_e, \chi_p)|^n |V(\mathbf{r}, \chi_e, \chi_p)|^m \\ |\mathbf{r} + \lambda_e \boldsymbol{\xi}_e(s) - \lambda_p \boldsymbol{\xi}_p(s)| |\mathbf{r}| \quad (5.224)$$

where $P(\beta)$ is a polynomial in β and $n + m \geq 6$. It is proven in [14] that, at low density, the potential ϕ_{ch} can be majorized by a constant times the electrostatic potential (5.98)

$$|\phi_{\text{ch}}(\mathbf{r}, \chi_a, \chi_b)| \leq C V_{\text{elec}}(\mathbf{r}, \chi_a, \chi_b). \quad (5.225)$$

Using this majoration, and introducing the change of variables $\mathbf{r} = \lambda \mathbf{x}$, we obtain the upper bound

$$P(\sqrt{\beta}) z_e z_p \int d\mathbf{x} |\mathbf{x}| \int D(\boldsymbol{\xi}_e) \int D(\boldsymbol{\xi}_p) \left(\int_0^1 ds \left| \mathbf{x} + \sqrt{\frac{m}{m_e}} \boldsymbol{\xi}_e(s) - \sqrt{\frac{m}{m_p}} \boldsymbol{\xi}_p(s) \right| \right) \\ \left(\int_0^1 d\tau_a \int_0^1 d\tau_b \frac{1}{|\mathbf{x} + \sqrt{\frac{m}{m_e}} \boldsymbol{\xi}_e(\tau_a) - \sqrt{\frac{m}{m_p}} \boldsymbol{\xi}_p(\tau_b)|} \right)^n \left(\int_0^1 d\tau \frac{1}{|\mathbf{x} + \sqrt{\frac{m}{m_e}} \boldsymbol{\xi}_e(\tau) - \sqrt{\frac{m}{m_p}} \boldsymbol{\xi}_p(\tau)|} \right)^m \quad (5.226)$$

Let us show that the above integrals are finite, thereby proving that *the contribution of R_2 is dominated by a polynomial in $\sqrt{\beta}$ times $z_e z_p$.*

Using twice the Cauchy-Schwartz inequality on the measure $D(\boldsymbol{\xi}_e)D(\boldsymbol{\xi}_p)$, one can majorize the integrals in (5.226) by $\int d\mathbf{x} J(\mathbf{x})$, where

$$J(\mathbf{x}) \equiv |\mathbf{x}| \sqrt{\int D(\boldsymbol{\xi}) \left(\int_0^1 ds |\mathbf{x} + \boldsymbol{\xi}(s)| \right)^2} \times \left[\int D(\boldsymbol{\xi}) \left(\int_0^1 ds \frac{1}{|\mathbf{x} + \boldsymbol{\xi}(s)|} \right)^{4m} \times \right. \\ \left. \times \int D(\boldsymbol{\xi}_e) \int D(\boldsymbol{\xi}_p) \left(\int_0^1 d\tau_a \int_0^1 d\tau_b \frac{1}{|\mathbf{x} + \sqrt{\frac{m}{m_e}} \boldsymbol{\xi}_e(\tau_a) - \sqrt{\frac{m}{m_p}} \boldsymbol{\xi}_p(\tau_b)|} \right)^{4n} \right]^{\frac{1}{4}}. \quad (5.227)$$

In (5.227), we have used (5.177) to write the functional integrals involving a single time in relative coordinates ($\boldsymbol{\xi}(s) = \sqrt{m/m_e} \boldsymbol{\xi}_e(s) - \sqrt{m/m_p} \boldsymbol{\xi}_p(s)$). The following lemma can be used to prove the finiteness of the integral over $J(\mathbf{x})$.

Lemma 2 (*smoothing the Coulomb singularity*)

$$a) \quad \int D(\boldsymbol{\xi}) \left(\int_0^1 ds \frac{1}{|\mathbf{x} + \boldsymbol{\xi}(s)|} \right)^m \leq \frac{C}{|\mathbf{x}|^m + 1} \quad (5.228)$$

$$b) \quad \int D(\boldsymbol{\xi}_a) \int D(\boldsymbol{\xi}_b) \left(\int_0^1 d\tau_a \int_0^1 d\tau_b \frac{1}{|\mathbf{x} + \sqrt{\frac{m}{m_a}} \boldsymbol{\xi}_a(\tau_a) - \sqrt{\frac{m}{m_b}} \boldsymbol{\xi}_b(\tau_b)|} \right)^n \leq \frac{C}{|\mathbf{x}|^n + 1}. \quad (5.229)$$

The functional integrations over the Brownian paths smooth out the Coulomb singularity at the origin so that (5.228) and (5.229) remain finite when $|\mathbf{x}| \rightarrow 0$. Note furthermore that

$$\int D(\boldsymbol{\xi}) \left(\int_0^1 ds |\mathbf{x} + \boldsymbol{\xi}(s)| \right)^2 \leq C|\mathbf{x}|^2. \quad (5.230)$$

The function $J(\mathbf{x})$ can therefore be majorized by $J(\mathbf{x}) \leq C|\mathbf{x}|^2 / (|\mathbf{x}|^{4(n+m)} + 1)^{1/4}$, and $\int d\mathbf{x} J(\mathbf{x})$ is hence integrable since $n + m \geq 6$. The contribution of R_2 to $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ is thus indeed dominated by a polynomial in $\sqrt{\beta}$ times $z_e z_p$.

Contribution of R_3

We seek for an upper bound for

$$P(\beta) z_e z_p \int d\mathbf{r} \int D(\boldsymbol{\xi}_e) \int D(\boldsymbol{\xi}_p) \int_0^1 ds |\mathbf{r} + \lambda_e \boldsymbol{\xi}_e(s) - \lambda_p \boldsymbol{\xi}_p(s)| |\mathbf{r}| \sum_{n=6}^{\infty} \frac{1}{n!} (\beta e^2 |\phi_{\text{ch}}(\mathbf{r}, \chi_e, \chi_p)|)^n \sum_{m=0}^5 (\beta e^2 V(\mathbf{r}, \chi_e, \chi_p))^m. \quad (5.231)$$

We write $|\phi_{\text{ch}}|^n = |\phi_{\text{ch}}|^{n-6} |\phi_{\text{ch}}|^6$ and, using (5.121), majorize the sum over n by

$$\sum_{n=6}^{\infty} \frac{1}{n!} (\beta e^2 |\phi_{\text{ch}}(\mathbf{r}, \chi_e, \chi_p)|)^{n-6} \leq e^{\beta e^2 |\phi_{\text{ch}}|} \leq C. \quad (5.232)$$

After this majoration, we are left with an integral already studied (see (5.224)), so that the contribution of R_3 , like that of R_2 , is dominated by a polynomial in $\sqrt{\beta}$ times $z_e z_p$.

Contribution of R_1

Since $|R_1(\mathbf{r}, \chi_e, \chi_p)|$ can be majorized by $C \beta e^2 \kappa W_V^{\text{TT}}(\mathbf{r}, \chi_e, \chi_p)$, using (5.173), (5.121) and the positivity of $W_V^{\text{TT}}(\mathbf{r}, \chi_e, \chi_p)$ (see (5.181)), we expect its contribution to $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ to be smaller by a factor $\beta e^2 \kappa$ as compared to the leading contribution $\tilde{\chi}_{\text{at}}(\mathbf{k})$ (5.180). Writing (5.223) in the center of mass and relative coordinates, we find that the contribution of R_1 is dominated by $C \beta e^2 \kappa (2\pi \lambda_a^2)^{-3/2} \exp[2\beta\mu]$ times

$$\frac{\beta e^2}{(2\pi \lambda^2)^{3/2}} \int d\mathbf{r} \int D(\boldsymbol{\xi}) \int_0^1 ds |\mathbf{r} + \lambda \boldsymbol{\xi}(s)| |\mathbf{r}| W_V^{\text{TT}}(\mathbf{r}, \lambda \boldsymbol{\xi}). \quad (5.233)$$

We show here that (5.233) behaves like a polynomial in $\sqrt{\beta}$ times $\exp[-\beta E_0]$, just as (5.180). The contribution of R_1 is hence dominated by $P(\sqrt{\beta}) (\beta e^2 \kappa) \rho_a^{\text{id}}$, which is exponentially smaller than $\tilde{\chi}_{\text{at}}(\mathbf{k})$.

In order to prove that (5.233) behaves like $\exp[-\beta E_0]$ at low temperature, one must convert the functional integral into operator's language to extract the ground state energy E_0 . The main difficulty in the proof is then to keep track of the convergence of the \mathbf{r} -integral, which is obvious in the functional integral representation, but is non-trivial in the operatorial expressions. In the language of operators, (5.233) is equivalent to

$$e^2 \int_0^\beta d\tau \operatorname{Tr} \left\{ U(\beta - \tau) |\mathbf{q}| U(\tau) |\mathbf{q}| - e^{-\beta H_0} \mathcal{T} \left[|\mathbf{q}|(\tau) |\mathbf{q}| \sum_{n=0}^5 \frac{1}{n!} \left(\int_0^\beta ds \bar{V}(s) \right)^n \right] \right\}, \quad (5.234)$$

where we use the same notation as in (5.183). From the Dyson series, we have

$$U(t_2 - t_1) = e^{-(t_2 - t_1)(H+V)} = \exp[-t_2 H_0] \mathcal{T} \exp \left[- \int_{t_1}^{t_2} ds V(s) \right] \exp[t_1 H_0], \quad (5.235)$$

so that (5.234) can be rewritten as

$$e^2 \int_0^\beta d\tau \operatorname{Tr} \left\{ e^{-\beta H_0} \mathcal{T} \left[|\mathbf{q}|(\tau) |\mathbf{q}| \left(e^{-\int_0^\beta ds V(s)} - \sum_{n=0}^5 \frac{1}{n!} \left(\int_0^\beta ds \bar{V}(s) \right)^n \right) \right] \right\}. \quad (5.236)$$

The truncation terms in W_V^{TT} therefore subtract out of the trace the terms of order 0 to 5 in V , ensuring thereby the finiteness of the trace (the same argument shows that the trace (5.183) converges). To exploit these cancellations, we introduce in (5.234) a *limited* Dyson expansion of $U(s)$ to fifth order in V :

$$U(s) = \sum_{k=0}^5 U^{(k)}(s) + U^{(D)}(s), \quad (5.237)$$

where $U^{(0)}(s) = U_0(s) = e^{-sH_0}$ is the free propagator,

$$U^{(k)}(s) = U_0(s) \frac{1}{k!} \mathcal{T} \left(\int_0^s ds' \bar{V}(s') \right)^k, \quad k = 0, 1, \dots, 5, \quad (5.238)$$

with $\bar{V} = -V = e^2/|\mathbf{q}|$, and the remainder is

$$U^{(D)}(s) = \int_0^s ds_1 \int_0^{s_1} ds_2 \dots \int_0^{s_5} ds_6 U_0(s) \bar{V}(s_1) \dots \bar{V}(s_5) U_0(s_6) \bar{V} U(s_6). \quad (5.239)$$

Notice that the $U^{(k)}(s)$ involve only free propagators $U_0(s)$ (and Coulomb operators V), while $U^{(D)}(s)$ contains the full evolution operator $U(s)$. Because of the truncation, the terms in (5.234) of order less than 6 in V cancel out, and we are left with terms of the form

$$e^2 \int_0^\beta d\tau \operatorname{Tr} \left\{ U^{(l)}(\beta - \tau) |\mathbf{q}| U^{(m)}(\tau) |\mathbf{q}| \right\}, \quad (5.240)$$

where $l, m = D$ or $0, 1, 2, 3, 4, 5$ with $6 \leq l + m \leq 10$ if $l, m \neq D$.

Consider first the case where l and m are different from D . Since only free propagators U_0 are present, no bound state can occur in these terms. Let us show that (5.240) is then bounded by

a polynomial in $\sqrt{\beta}$, implying a bound $P(\sqrt{\beta})z_e z_p$ for the contribution of these terms to $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$. Inserting (5.238) into (5.240), we find

$$\frac{e^2}{l!m!} \int_0^\beta d\tau \int_\tau^\beta ds_1 \dots ds_l \int_0^\tau ds'_1 \dots ds'_m \text{Tr} \left\{ U_0(\beta) \mathcal{T} \left[\bar{V}(s_1) \dots \bar{V}(s_l) |\mathbf{q}|(\tau) \bar{V}(s'_1) \dots \bar{V}(s'_m) |\mathbf{q}| \right] \right\}, \quad (5.241)$$

which can be majorized by

$$\frac{e^2}{l!m!} \int_0^\beta d\tau \int_0^\beta ds_1 \dots ds_{l+m} \text{Tr} \left\{ U_0(\beta) \mathcal{T} \left[|\mathbf{q}|(\tau) |\mathbf{q}| \bar{V}(s_1) \dots \bar{V}(s_{l+m}) \right] \right\}, \quad (5.242)$$

by extending all the integrals to the domain $[0, \beta]$ (the integrand is positive, as can be seen from the functional integral representation of the trace). Expression (5.242) is equivalent to

$$\frac{(\beta e^2)^{l+m+1}}{l!m!} \frac{1}{(2\pi\lambda^2)^{3/2}} \int d\mathbf{r} \int D(\boldsymbol{\xi}) \int_0^1 d\tau |\mathbf{r} + \lambda \boldsymbol{\xi}(\tau)| |\mathbf{r}| \left(\int_0^1 ds \frac{1}{|\mathbf{r} + \lambda \boldsymbol{\xi}(s)|} \right)^{l+m}. \quad (5.243)$$

By the same argument (based on the lemma 2) already used in estimating the contribution of R_2 , we conclude that (5.243) is bounded by a polynomial in $\sqrt{\beta}$.

Consider now the terms with at least one index equal to D. We use the invariance of the trace under cyclic permutations and the fact that $|\text{Tr} A| \leq \|A\|_1$ (where $\|\cdot\|_1$ is the trace norm), to majorize (5.240) by

$$e^2 \int_0^\beta d\tau \| |\mathbf{q}| U^{(l)}(\beta - \tau) |\mathbf{q}| U^{(m)}(\tau) \|_1. \quad (5.244)$$

One can obtain the following results on the norms of the operators

Lemma 3 (*Convergence of the traces*)

$$a) \quad \| |\mathbf{q}| U^{(l)}(s) \| \leq P(\sqrt{s}), \quad l = 1, 2, \dots, 5 \quad (5.245)$$

$$b) \quad \| |\mathbf{q}| U^{(D)}(s) \|_1 \leq P(\sqrt{s}) e^{-sE_0} \quad (5.246)$$

$$c) \quad \| |\mathbf{q}| U_0(t) |\mathbf{q}| U^{(D)}(s) \|_1 \leq P(\sqrt{s}) P(\sqrt{t}) e^{-sE_0}. \quad (5.247)$$

The operator norm in lemma 3.a holds only when $l \geq 1$, because $U^{(l=0)}(s)$ does not contain a Coulomb operator to counterbalance the presence of the unbounded operator $|\mathbf{q}|$. Naively speaking, the trace norms in 3.b and 3.c are finite because $U^{(D)}(s)$ is of order 6 in V , which is enough to ensure convergence in 3-dimensional space even with two operators $|\mathbf{q}|$. The bounds 3.b and 3.c grow furthermore like $\exp[-sE_0]$ because $U^{(D)}(s)$ contains the full evolution operator $U(s)$ which involves bound states.

From the upper bounds of lemma 3 and the inequality $\|ST\| \leq \|S\| \cdot \|T\|_1$, one easily deduces that (5.244) is dominated by a polynomial in $\sqrt{\beta}$ times $\exp[-\beta E_0]$, as announced after (5.233). Indeed, if one index is equal to D (say $m = D$), one uses (5.247) if $l = 0$, and (5.245) together with (5.246) if $l = 1, 2, \dots, 5$. We use also of course the fact that $\beta - \tau$ and τ do not exceed β and majorize $P(\sqrt{\beta - \tau})$ and $P(\sqrt{\tau})$ by polynomials $P(\sqrt{\beta})$. The same argument applies to the case $l = D, m \neq D$ by using the invariance under cyclic permutations in the trace (5.240) to bring $U^{(D)}(\beta - \tau)$ to the right of the expression. Eventually, the case $l = m = D$ is treated similarly by applying twice (5.246) together with $\|T\| \leq \|T\|_1$.

5.A.2 Neglecting excited and ionized states contributions

From its definition (5.186), the contribution of excited and ionized states to $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ is

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}_{\text{at}}^{(1)}(\mathbf{k}) = & -4\pi e^2 e^{2\beta\mu} \int_0^\beta d\tau f_{\tau/\beta}(\mathbf{k}) \text{Tr} \left\{ U(\beta - \tau) \mathbf{Q} \mathbf{B}_{-\mathbf{k}} U(\tau) \mathbf{Q} \mathbf{B}_{\mathbf{k}} - \right. \\ & \left. - e^{-\beta H_0} \mathcal{T} \left[\mathbf{B}_{-\mathbf{k}}(\tau) \mathbf{B}_{\mathbf{k}} \sum_{n=0}^5 \frac{1}{n!} \left(\int_0^\beta ds \bar{V}(s) \right)^n \right] \right\} \end{aligned} \quad (5.248)$$

with

$$\mathbf{B}_{\mathbf{k}} \equiv \left(e^{i\mathbf{k} \cdot \frac{m_e}{M} \mathbf{q}} - e^{-i\mathbf{k} \cdot \frac{m_p}{M} \mathbf{q}} \right) \frac{1}{|\mathbf{k}|} = e^{-i\mathbf{k} \cdot \frac{m_p}{M} \mathbf{q}} \left(e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}} - 1 \right) \frac{1}{|\mathbf{k}|}. \quad (5.249)$$

Expression (5.248) involves a truncated trace similar to (5.234), except for the additional operators \mathbf{Q} that project the wavefunctions on the set of excited and ionized states. Notice that the operator $\mathbf{B}_{\mathbf{k}}$ plays here essentially the same role as $|\mathbf{q}|$, because we look for an upper bound that is uniform in \mathbf{k} and $\lim_{k \rightarrow 0} \mathbf{B}_{\mathbf{k}} = i\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{q}$. The methods used to derive upper bounds on (5.234) can also be applied here with minor modifications (see below). The result is that $\tilde{\chi}_{\text{at}}^{(1)}(\mathbf{k})$ is dominated by $P(\sqrt{\beta}) \rho_a^{\text{id}} e^{-\beta(E_1 - E_0)}$, where E_1 is the energy of the first excited state of the hydrogen atom. $\tilde{\chi}_{\text{at}}^{(1)}(\mathbf{k})$ is hence exponentially smaller than $\tilde{\chi}_{\text{at}}^{(0)}(\mathbf{k})$.

Following the same method as in section A.1, we introduce in (5.248) the limited Dyson expansion (5.237) of $U(s)$. We distinguish two types of terms:

- Class I: terms with at least one $U^{(D)}(s)$.
- Class II: terms without $U^{(D)}(s)$ (these terms are of order 0 to 10 in V)

Let us show that the terms in the class I are dominated by $P(\sqrt{\beta})(2\pi\lambda_a^2)^{-3/2} \exp[-\beta(E_1 - 2\mu)]$ and hence are $o(\rho_a^{\text{id}})$. Majorizing the traces by trace norms (and using the cyclicity of the trace), these terms are dominated by

$$C \frac{e^{2\beta\mu}}{(2\pi\lambda_a^2)^{3/2}} \cdot \int_0^\beta d\tau \|\mathbf{B}_{\mathbf{k}} U^{(l)}(\beta - \tau) \mathbf{Q} \mathbf{B}_{-\mathbf{k}} U^{(m)}(\tau) \mathbf{Q}\|_1, \quad (5.250)$$

where at least l or m is equal to D (the other index running from 0 to 5).

Lemma 4 *The following bounds holds uniformly in \mathbf{k} :*

$$a) \quad \|\mathbf{B}_{\mathbf{k}} U^{(l)}(s) \mathbf{Q}\| \leq \|\mathbf{B}_{\mathbf{k}} U^{(l)}(s)\| \leq P(\sqrt{s}), \quad l = 1, 2, \dots, 5 \quad (5.251)$$

$$b) \quad \|\mathbf{B}_{\mathbf{k}} U^{(D)}(s) \mathbf{Q}\|_1 \leq P(\sqrt{s}) e^{-sE_1} \quad (5.252)$$

$$c) \quad \|\mathbf{B}_{\mathbf{k}} U^{(0)}(t) \mathbf{Q} \mathbf{B}_{-\mathbf{k}} U^{(D)}(s) \mathbf{Q}\|_1 \leq P(\sqrt{s}) P(\sqrt{t}) e^{-sE_1}. \quad (5.253)$$

As opposed to the bounds of lemma 3, the above bounds involve the first excited state energy E_1 of the hydrogen atom because of the operator \mathbf{Q} . Applying on (5.250) these bounds in the same way as we applied the bounds of lemma 3 on (5.244), we obtain the announced result (5.250) = $o(\rho_a^{\text{id}})$.

We show now that the terms in the class II grow at most like $P(\sqrt{\beta}) \exp[2\beta\mu]$ and hence are also $o(\rho_a^{\text{id}})$. Contrary to what happened in section A.1, the terms in class II of order less than 6 in V do not cancel out, because of the presence of the two operators \mathbf{Q} . We write therefore $\mathbf{Q} = \mathbb{1} - \mathbf{P}$ and look first at the terms without any \mathbf{P} . Just as in the contribution of R_1 , exact cancellations occur now at order 0 to 5 in V . The terms of order 6 to 10 in V (and still without \mathbf{P})

are most easily majorized in the functional integral representation. Since $|\exp[-i\mathbf{k} \cdot \frac{m_p}{M}\mathbf{r}](\exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] - 1)/|\mathbf{k}| \leq C|\mathbf{r}|$ uniformly in \mathbf{k} , these terms are dominated, in absolute values, by $C^2 \exp[2\beta\mu]$ times the expression (5.243) which grows polynomially with $\sqrt{\beta}$. It remains thus only to consider the terms in the class II with at least one ground state projector P . Consider for example the term with $U^{(l)}(\beta - \tau)P$ (the other terms can be treated similarly). Using the cyclicity of the trace, we can majorize this term by the matrix element

$$C \frac{e^{2\beta\mu}}{(2\pi\lambda_a)^{3/2}} \int_0^\beta d\tau |\langle 0 | PB_{-\mathbf{k}} U^{(m)}(\tau) B_{\mathbf{k}} U^{(l)}(\beta - \tau) | 0 \rangle|, \quad (5.254)$$

where $l, m = 0, 1, \dots, 5$. Thanks to the fast (exponential) decay of the ground state wavefunction, the operator $PB_{-\mathbf{k}}$ (and its adjoint $B_{\mathbf{k}}P$) are bounded uniformly in \mathbf{k} . If $l \neq 0$, the matrix element involves therefore a product of bounded operators (see lemma 4.a and note that $\|U^{(m)}(s)\| \leq C\sqrt{s}$ as can be seen from the proof of lemma 3.a), and grows thus at most like a polynomial in $\sqrt{\beta}$. If $l = 0$, one commutes $B_{\mathbf{k}}$ with $U^{(0)}(\beta - \tau)$ and rewrite the matrix element as

$$\langle 0 | PB_{-\mathbf{k}} U^{(m)}(\tau) U^{(0)}(\beta - \tau) B_{\mathbf{k}} P | 0 \rangle + \langle 0 | PB_{-\mathbf{k}} U^{(m)}(\tau) [B_{\mathbf{k}}, U^{(0)}(\beta - \tau)] | 0 \rangle. \quad (5.255)$$

Since $[B_{\mathbf{k}}, U^{(0)}(\beta - \tau)]$ is bounded (lemma 9.a), one can apply again the same argument. The terms in the class II grow thus indeed at most like $P(\sqrt{\beta}) \exp[2\beta\mu]$.

5.A.3 Proof of the lemmas

Here, we set units such that $e^2 = 1$ and $\hbar^2/m = 1$, so $V = -1/|\mathbf{q}|$ and $U_0(s) = \exp[-sH_0]$. To prove lemmas 3 and 4, we need a few basic results on norms involving the free propagators and the Coulomb operator.

Bounds on basic operator norms

Lemma 5 *The operator $U_0(s)V$ is bounded for $s > 0$:*

$$\|U_0(s)V\| \leq 2\left(\frac{1}{\sqrt{s}} + 2\right) \quad (5.256)$$

Lemma 6 *The operator $U_0(s)VU_0(t)V$ belongs to the Hilbert-Schmidt class for $s, t > 0$:*

$$\|U_0(s)VU_0(t)V\|_2 \leq \frac{C}{\sqrt{s(s+t)}} \quad (5.257)$$

Lemma 7 *The following commutators are bounded:*

$$a) \quad \|[U_0(s), \mathbf{q}_\mu]\| \leq C\sqrt{s} \quad (5.258)$$

$$b) \quad \|[U_0(s), \mathbf{q}_\mu]V\| \leq C(1 + \sqrt{s}) \quad (5.259)$$

$$c) \quad \|[U_0(s), \mathbf{q}_\mu], \mathbf{q}_\nu]V\| \leq C\sqrt{s}(1 + \sqrt{s}) \quad (5.260)$$

Lemma 8 *The bounds of lemma 7 remain valid when \mathbf{q}_μ (and \mathbf{q}_ν) is replaced by the operator $|\mathbf{q}| = \sqrt{q_1^2 + q_2^2 + q_3^2}$.*

Lemma 9 *The following bounds hold uniformly in \mathbf{k} :*

$$a) \quad \|\mathbf{B}_{\mathbf{k}}, U_0(s)\| \leq C\sqrt{s} \quad (5.261)$$

$$b) \quad \|\mathbf{B}_{\mathbf{k}}, U_0(s)\mathbf{Q}\| \leq C(1 + \sqrt{s}) \quad (5.262)$$

$$c) \quad \|\mathbf{B}_{\mathbf{k}}, U_0(s)\mathbf{V}\| \leq C(1 + \sqrt{s}) \quad (5.263)$$

$$d) \quad \|\mathbf{B}_{\mathbf{k}}, [\mathbf{B}_{-\mathbf{k}}, U_0(s)]\mathbf{V}\| \leq C\sqrt{s}(1 + \sqrt{s}) \quad (5.264)$$

We comment briefly on the above lemmas, before turning to the details of their proofs. The fact that the operator $U_0(s)\mathbf{V}$ is bounded (lemma 5) can be traced back to the uncertainty principle of quantum mechanics. Indeed, if \mathbf{V} is very large, the wavefunction is close to the origin and hence well localized. By the uncertainty principle, the momentum must be large, so that $U_0(s) = \exp[-s\mathbf{p}^2/2]$ is small. This makes the product $U_0(s)\mathbf{V}$ bounded if $s > 0$. Concerning lemma 6, recall that the Hilbert-Schmidt norm is defined as $\|A\|_2 = \sqrt{\text{Tr}A^\dagger A}$. Naively speaking, lemma 6 holds because the trace $\text{Tr}A^\dagger A$ converges for the following two reasons: the product $U_0(s)\mathbf{V}$ remains finite at short distances (lemma 5) and \mathbf{V}^4 is integrable at large distances. In lemma 7.a, the presence of a commutator is crucial to ensure the finiteness of the operator norm (when $s = 0$, this norm vanishes). In lemma 7.b, the commutator does not play such a crucial role, because $\mathbf{q}_\mu \mathbf{V}$ is a bounded operator ($\|\mathbf{q}_\mu \mathbf{V}\| \leq 1$). As already mentioned, the bounds of lemma 9 are essentially the same as the bounds of lemma 7 and 8 because $\lim_{k \rightarrow 0} \mathbf{B}_{\mathbf{k}} \sim \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{q}$.

Proof of lemma 3

a) We introduce (5.238) in

$$\begin{aligned} \|\mathbf{q}|U^{(k)}(s)\| &\leq \int_0^s ds_1 \dots \int_0^{s_{k-1}} ds_k \|\mathbf{q}|U_0(s - s_1)\mathbf{V}\| \\ &\quad \|\mathbf{U}_0(s_1 - s_2)\mathbf{V}\| \cdot \dots \cdot \|\mathbf{U}_0(s_{k-1} - s_k)\mathbf{V}\| \cdot \|\mathbf{U}_0(s_k)\|. \end{aligned} \quad (5.265)$$

Notice that the operator $\mathbf{q}|U_0(s)\mathbf{V}$ is bounded (this follows from lemma 8.b):

$$\|\mathbf{q}|U_0(s)\mathbf{V}\| \leq C(1 + \sqrt{s}). \quad (5.266)$$

Using lemma 5 and $\|\mathbf{U}_0(s_k)\| \leq 1$, (5.265) involves integrals of the form

$$\int_0^{s_{k-1}} ds_k \frac{1}{\sqrt{s_{k-1} - s_k}} = 2\sqrt{s_k} \leq 2\sqrt{s}, \quad (5.267)$$

Hence only integrable singularities are present, and

$$\|\mathbf{q}|U^{(k)}(s)\| \leq P_{2k}(\sqrt{s}), \quad (5.268)$$

where $P_{2k}(\sqrt{s})$ is a polynomial of order $2k$ in \sqrt{s} .

b) From (5.239), one has

$$\begin{aligned} \|\mathbf{q}|U^{(D)}(s)\|_1 &\leq \int_0^s ds_1 \dots \int_0^{s_5} ds_6 \|\mathbf{q}|U_0(s - s_1)\mathbf{V}\| \\ &\quad \|\mathbf{U}_0(s_1 - s_2)\mathbf{V}\mathbf{U}_0(s_2 - s_3)\mathbf{V}\mathbf{U}_0(s_3 - s_4)\mathbf{V}\mathbf{U}_0(s_4 - s_5)\mathbf{V}\|_1 \cdot \|\mathbf{U}_0(s_5 - s_6)\mathbf{V}\| \cdot \|\mathbf{U}(s_6)\|. \end{aligned} \quad (5.269)$$

The bound (5.246) follows then from the use of $\|AB\|_1 \leq \|A\|_2 \cdot \|B\|_2$ (the analog of the Cauchy-Schwartz inequality for operators), lemma 5, 6, (5.266) and $\|U(s_6)\| \leq \exp[-sE_0]$. Note that the integrals are convergent. In particular

$$\int_0^s ds_1 \int_0^{s_1} ds_2 \int_0^{s_2} ds_3 \int_0^{s_3} ds_4 \frac{1}{\sqrt{(s_1-s_2)(s-s_2)(s_3-s_4)(s_2-s_4)}} = 2s^2. \quad (5.270)$$

c) The trace norm in (5.247) is majorized by

$$\int_0^s ds_1 \dots \int_0^{s_5} ds_6 \|\ |\mathbf{q}|U_0(t)|\mathbf{q}|U_0(s-s_1)VU_0(s_1-s_2)V\| \|\ U_0(s_2-s_3)VU_0(s_3-s_4)VU_0(s_4-s_5)VU_0(s_5-s_6)V\|_1 \cdot \|U(s_6)\|. \quad (5.271)$$

Proceeding as in the proof of the point b), it remains only to show that

$$\int_0^s ds_1 \int_0^{s_1} ds_2 \|\ |\mathbf{q}|U_0(t)|\mathbf{q}|U_0(s-s_1)VU_0(s_1-s_2)V\| \leq P(\sqrt{s})P(\sqrt{t}). \quad (5.272)$$

To prove (5.272), we commute repeatedly the operators $|\mathbf{q}|$ to the right, making $|\mathbf{q}|V = \mathbb{1}$ appear, or the bounded operator $|\mathbf{q}|U_0(s)V$ (see (5.266)). We have thus, without specifying the time arguments,

$$\begin{aligned} |\mathbf{q}|U_0|\mathbf{q}|U_0VU_0V &= [|\mathbf{q}|, U_0]|\mathbf{q}|U_0VU_0V + U_0|\mathbf{q}|U_0|\mathbf{q}|VU_0V + \\ &\quad + U_0[|\mathbf{q}|, U_0]|\mathbf{q}|VU_0V + U_0[|\mathbf{q}|, [|\mathbf{q}|, U_0]]VU_0V. \end{aligned} \quad (5.273)$$

The bound (5.272) follows then by applying the triangle inequality on (5.273) and using lemmas 5 and 8.

Proof of lemma 4

The lemma 4 can be proven exactly in the same way as lemma 3, if we use the bounds of lemma 9 in place of the bounds of lemma 8. The factor $\exp[-sE_1]$ comes from $\|U(s_6)Q\| \leq \exp[-s_6E_1] \leq \exp[-sE_1]$.

Proofs of lemmas 5, 6 and 7

These proofs are given in [5].

Proof of lemma 8

a) We use the upper bound $\|A\| \leq \max(S_x, S_y)$, where $S_x = \sup_x \int d\mathbf{y} |\langle \mathbf{x} | A | \mathbf{y} \rangle|$, $S_y = \sup_y \int d\mathbf{x} |\langle \mathbf{x} | A | \mathbf{y} \rangle|$ and $A = [U_0(\tau), |\mathbf{q}|]$:

$$S_x = S_y = \sup_{\mathbf{y}} \int d\mathbf{x} \frac{1}{(2\pi\tau)^{3/2}} e^{-\frac{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|^2}{2\tau}} \|\ |\mathbf{x}\| - \|\mathbf{y}\|\|. \quad (5.274)$$

We introduce the change of variables $\mathbf{x} = \mathbf{u} + \mathbf{y}$, majorize S_y by inserting $\sup_{\mathbf{y}}$ under the integral sign and use $\sup_{\mathbf{y}} \|\ |\mathbf{u} + \mathbf{y}\| - \|\mathbf{y}\|\| = \|\mathbf{u}\|$. We obtain thus

$$S_y \leq \frac{1}{(2\pi\tau)^{3/2}} \int d\mathbf{u} e^{-\frac{\mathbf{u}^2}{2\tau}} \|\mathbf{u}\| \leq C\sqrt{\tau}, \quad (5.275)$$

from which lemma 8.a follows.

b) Since $|\mathbf{q}|V = \mathbb{1}$, one has

$$\|[\mathbf{U}_0(s), |\mathbf{q}|]V\| = \|[\mathbf{U}_0(s), \mathbf{q}^2 V]V\| \leq \|\mathbf{U}_0(s)\mathbf{q}^2 V^2\| + \|\mathbf{q}^2 V\mathbf{U}_0(s)V\| \quad (5.276)$$

where we used the triangle inequality. The first norm is smaller or equal to one, and we majorize the second norm by

$$\|\mathbf{q}^2 V\mathbf{U}_0(s)V\| \leq \sum_{\mu=1}^3 \|q_\mu^2 V\mathbf{U}_0(s)V\| \leq \sum_{\mu=1}^3 \|q_\mu V\| \cdot \|q_\mu \mathbf{U}_0(s)V\| \leq C(1 + \sqrt{s}). \quad (5.277)$$

The last inequality follows from $\|q_\mu V\| \leq 1$ and lemma 7.b.

c) We use $[[A, B], B] = [B^2, A] + 2[A, B]B$ and the triangle inequality to write

$$\|[[\mathbf{U}_0(s), |\mathbf{q}|], |\mathbf{q}|]V\| \leq \|[\mathbf{q}^2, \mathbf{U}_0(s)]V\| + 2\|[\mathbf{U}_0(s), |\mathbf{q}|]|\mathbf{q}|V\|. \quad (5.278)$$

From lemma 8.a, the second norm in (5.278) is dominated by $C\sqrt{s}$. Since

$$[\mathbf{q}^2, \mathbf{U}_0]V = \sum_{\mu} (2[q_\mu, \mathbf{U}_0]q_\mu V + [q_\mu, [q_\mu, \mathbf{U}_0]]), \quad (5.279)$$

we deduce from lemma 7.a, 7.c and $\|q_\mu V\| \leq 1$ that the first norm in (5.278) is bounded by $C\sqrt{s}(1 + \sqrt{s})$, and hence lemma 8.c is proven.

Proof of lemma 9

We give the main steps in proving the points a) and b). The proof of the points c) and d) are left as an exercise to the reader.

a) It is enough to show that

$$\left\| \left[\frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}} - 1}{|\mathbf{k}|}, \mathbf{U}_0(\tau) \right] \right\| \leq C\sqrt{s}, \quad \forall \mathbf{k}. \quad (5.280)$$

The operator $\exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}]$ performs a translation in the space of momentum. Introducing the new notation $U_\tau^{(0)}(\mathbf{p}) = \exp[-\tau\mathbf{p}^2/2]$ for the free evolution operator, we have

$$U_\tau^{(0)}(\mathbf{p})e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}}U_\tau^{(0)}(\mathbf{p} + \mathbf{k}). \quad (5.281)$$

The commutator in (5.280) thus evaluates to $(U_\tau^{(0)}(\mathbf{p} - \mathbf{k}) - U_\tau^{(0)}(\mathbf{p}))e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}}/|\mathbf{k}|$. The bound (5.261) follows then from $\|\exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}]\| = 1$ and

$$\frac{\|U_\tau^{(0)}(\mathbf{p} - \mathbf{k}) - U_\tau^{(0)}(\mathbf{p})\|}{|\mathbf{k}|} \leq \frac{\sup_{\mathbf{p} \in \mathbb{R}^3} |e^{-\frac{\tau}{2}(\mathbf{p}-\mathbf{k})^2} - e^{-\frac{\tau}{2}\mathbf{p}^2}|}{|\mathbf{k}|} \leq C\sqrt{\tau}. \quad (5.282)$$

(In (5.282), the last inequality is uniform with respect to \mathbf{k}).

b) Writing $Q = \mathbb{1} - P$, we have from the triangle inequality

$$\|[\mathbf{B}_\mathbf{k}, \mathbf{U}_0(s)Q]\| \leq \|[\mathbf{B}_\mathbf{k}, \mathbf{U}_0(s)]\| + \|[\mathbf{B}_\mathbf{k}, \mathbf{U}_0(s)P]\|. \quad (5.283)$$

The first norm is bounded by $C\sqrt{s}$ according to lemma 9.a. The second norm is majorized by

$$\|\mathbf{U}_0(s)[\mathbf{B}_\mathbf{k}, P]\| + \|[\mathbf{B}_\mathbf{k}, \mathbf{U}_0(s)]P\|. \quad (5.284)$$

We obtain the bound (5.262) by using $\|P\| \leq 1$, $\|\mathbf{U}_0(s)\| \leq 1$, lemma 9.a and $\|[\mathbf{B}_\mathbf{k}, P]\| \leq C$.

5.B The dressed atomic contribution

We calculate in this appendix the leading term in the atomic limit $\beta \rightarrow \infty$ of the dressed atomic contribution (5.213), by using the same method as in §5.6.2. Replacing ϕ by V (using (5.172)), and omitting the factor $-\kappa^2/(k^2 + \kappa^2)$, we have to evaluate

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}_{\text{d.at.}}(\mathbf{k}) \equiv & -\frac{4\pi\beta e^2}{k^2} \frac{2z_e}{(2\pi\lambda_e^2)^{3/2}} \frac{2z_p}{(2\pi\lambda_p^2)^{3/2}} \int d\mathbf{r} \int D(\boldsymbol{\xi}_e) \int D(\boldsymbol{\xi}_p) \int_0^1 ds \int_0^1 dt \\ & W_V^{\text{TT}}(\mathbf{r}, \chi_e, \chi_p) \left(e^{i\mathbf{k}\cdot\lambda_e\boldsymbol{\xi}_e(s)} e^{-i\mathbf{k}\cdot\lambda_e\boldsymbol{\xi}_e(t)} + e^{i\mathbf{k}\cdot\lambda_p\boldsymbol{\xi}_p(s)} e^{-i\mathbf{k}\cdot\lambda_p\boldsymbol{\xi}_p(t)} \right. \\ & \left. - e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\cdot\lambda_p\boldsymbol{\xi}_p(s)} e^{-i\mathbf{k}\cdot\lambda_e\boldsymbol{\xi}_e(t)} - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\cdot\lambda_e\boldsymbol{\xi}_e(s)} e^{-i\mathbf{k}\cdot\lambda_p\boldsymbol{\xi}_p(t)} \right). \end{aligned} \quad (5.285)$$

We use the center of mass and relatives variables (5.177). The integrations over the center of mass factors, and is easily calculated using the covariance (5.87):

$$\frac{1}{(2\pi\lambda_a^2)^{3/2}} \int D(\boldsymbol{\xi}_a) e^{i\mathbf{k}\cdot\lambda_a[\boldsymbol{\xi}_a(s)-\boldsymbol{\xi}_a(t)]} = \frac{1}{(2\pi\lambda_a^2)^{3/2}} e^{-\frac{1}{2}k^2\lambda_a^2|s-t|(1-|s-t|)} \equiv f_{|s-t|}(\mathbf{k}). \quad (5.286)$$

We hence obtain the expression

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}_{\text{d.at.}}(\mathbf{k}) = & -\frac{4\pi\beta e^2}{k^2} 4e^{2\beta\mu} \int_0^1 ds \int_0^1 dt f_{|s-t|}(\mathbf{k}) \frac{1}{(2\pi\lambda^2)^{3/2}} \int d\mathbf{r} \int D(\boldsymbol{\xi}) \\ & W_V^{\text{TT}}(\mathbf{r}, \lambda\boldsymbol{\xi}) \left\{ e^{i\mathbf{k}\cdot\frac{m_p}{M}\lambda\boldsymbol{\xi}(s)} e^{-i\mathbf{k}\cdot\frac{m_p}{M}\lambda\boldsymbol{\xi}(t)} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\frac{m_e}{M}\lambda\boldsymbol{\xi}(s)} e^{i\mathbf{k}\cdot\frac{m_e}{M}\lambda\boldsymbol{\xi}(t)} \right. \\ & \left. - e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\frac{m_e}{M}\lambda\boldsymbol{\xi}(s)} e^{-i\mathbf{k}\cdot\frac{m_p}{M}\lambda\boldsymbol{\xi}(t)} - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\cdot\frac{m_p}{M}\lambda\boldsymbol{\xi}(s)} e^{i\mathbf{k}\cdot\frac{m_e}{M}\lambda\boldsymbol{\xi}(t)} \right\}. \end{aligned} \quad (5.287)$$

The integrand is a symmetrical function of s and t , since $W(\mathbf{r}, \lambda\boldsymbol{\xi}) = W(-\mathbf{r}, -\lambda\boldsymbol{\xi})$ and $D(\boldsymbol{\xi}) = D(-\boldsymbol{\xi})$. The time integrations can hence be limited to the region $s > t$:

$$\int_0^1 ds \int_0^1 dt \rightarrow 2 \int_0^1 ds \int_0^s dt. \quad (5.288)$$

It is convenient to factor the terms in the braces in (5.287), according to

$$\left(e^{i\mathbf{k}\cdot\frac{m_p}{M}[\mathbf{r}+\lambda\boldsymbol{\xi}(s)]} - e^{-i\mathbf{k}\cdot\frac{m_e}{M}[\mathbf{r}+\lambda\boldsymbol{\xi}(s)]} \right) \left(e^{-i\mathbf{k}\cdot\frac{m_p}{M}[\mathbf{r}+\lambda\boldsymbol{\xi}(t)]} - e^{i\mathbf{k}\cdot\frac{m_e}{M}[\mathbf{r}+\lambda\boldsymbol{\xi}(t)]} \right). \quad (5.289)$$

In operatorial language, $\tilde{\chi}_{\text{d.at.}}(\mathbf{k})$ becomes

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}_{\text{d.at.}}(\mathbf{k}) = & -\frac{4\pi e^2}{k^2} 4e^{2\beta\mu} \frac{2}{\beta} \int_0^\beta ds \int_0^s dt f_{|s-t|/\beta}(\mathbf{k}) \text{Tr} \left\{ e^{-\beta H} A_{\text{int}}^\dagger(s) A_{\text{int}}(t) \right. \\ & \left. - e^{-\beta H_0} \mathcal{T} \left[A^\dagger(s) A(t) \sum_{n=0}^5 \frac{1}{n!} \left(\int_0^\beta du \bar{V}(u) \right)^n \right] \right\}. \end{aligned} \quad (5.290)$$

where $A_{\text{int}}(s) = U(s)AU(-s)$ is the time evolved operator A (compare with (5.183)). At low temperatures, the leading terms arise from terms with ground state contributions from the evolution operator $U(\tau) = e^{-\tau H}$ ($\tau = t, s, \beta$). Introducing the ground state projector $P = |0\rangle\langle 0|$ and $Q = \mathbb{1} - P$, the first term in the trace, i.e. $e^{-\beta H} A_{\text{int}}^\dagger(s) A_{\text{int}}(t)$, can be written as (using the cyclicity of the trace)

$$U(\beta - s + t)(P + Q)AU(s - t)(P + Q)A. \quad (5.291)$$

Retaining only terms with at least one ground state projector (as in (5.187)), we find

$$\begin{aligned} \widetilde{\chi}_{\text{d.at.}}^{(0)}(\mathbf{k}) \equiv & -\frac{4\pi e^2}{k^2} 4e^{2\beta\mu} \frac{2}{\beta} \int_0^\beta ds \int_0^s dt f_{|s-t|/\beta}(\mathbf{k}) \text{Tr} \left\{ U(\beta-s+t) \text{PA}^\dagger U(s-t) \text{PA} \right. \\ & \left. + U(\beta-s+t) \text{PA}^\dagger U(s-t) \text{QA} + U(\beta-s+t) \text{QA}^\dagger U(s-t) \text{PA} \right\}. \end{aligned} \quad (5.292)$$

In terms of atomic eigenvalues and eigenstates, $\widetilde{\chi}_{\text{d.at.}}^{(0)}(\mathbf{k})$ becomes

$$\begin{aligned} \widetilde{\chi}_{\text{d.at.}}^{(0)}(\mathbf{k}) = & -4\pi \rho_a^{\text{id}} \frac{e^2}{k^2} \frac{2}{\beta} \int_0^\beta ds \int_0^s dt e^{-\frac{1}{2}k^2 \lambda_a^2 \frac{s-t}{\beta} (1-\frac{s-t}{\beta})} \left(|A_{00}(\mathbf{k})|^2 \right. \\ & \left. + \sum_{m \geq 1} e^{-(s-t)(E_m-E_0)} |A_{0m}(\mathbf{k})|^2 + \sum_{m \geq 1} e^{-(\beta-s+t)(E_m-E_0)} |A_{0m}(\mathbf{k})|^2 \right) \end{aligned} \quad (5.293)$$

where we factored out the atomic density (5.35) and used $|A_{nn'}(\mathbf{k})|^2 = |A_{n'n}(\mathbf{k})|^2$. Let us evaluate (5.293) for $k \ll \lambda_a^{-1}$. The first exponential can be approximated by one at lowest order and we find, after having performed the time integrations,

$$\widetilde{\chi}_{\text{d.at.}}^{(0)}(\mathbf{k}) \simeq -4\pi \rho_a^{\text{id}} \frac{2e^2}{k^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1 - e^{-\beta(E_n-E_0)}}{E_n - E_0} |A_{0n}(\mathbf{k})|^2, \quad k\lambda_a \ll 1. \quad (5.294)$$

We recover hence the polarisability $\alpha_\beta(\mathbf{k})$ (5.70), so that eventually

$$\widetilde{\chi}_{\text{d.at.}}^{(0)}(\mathbf{k}) \simeq -4\pi \rho_a^{\text{id}} \alpha, \quad k\lambda_a \ll 1. \quad (5.295)$$



Commentaire sur le développement en clusters écrantés

Il convient de remarquer que la définition (5.144) du poids d'un cluster n'est en fait pas surprenante, mais correspond à une généralisation naturelle, exprimée dans le langage des boucles, du développement en clusters standard de la mécanique statistique quantique, lorsque nous avons affaire à un système avec des forces à longue portée. La prise en compte des effets d'écran dus à la longue portée du potentiel de Coulomb introduit un certain nombre de modifications dans ce développement, dont l'usage du potentiel effectif ϕ , des activités renormalisées $\mathfrak{z}(\mathcal{L})$, et la troncature dans les fonctions de cluster W_ϕ^T .

Montrons que dans le cas d'un système avec une seule espèce de particules et des forces à courte portée, la formule (5.144) se réduit bien, après intégration sur les positions et les formes des boucles, à l'expression attendue pour le terme d'ordre z^N dans le développement en clusters du logarithme de la grande fonction de partition. Nous considérons donc un système quantique d'Hamiltonien

$$H_{\Lambda,N} = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (5.296)$$

où v est un potentiel intégrable. D'après (2.41), la fonction de partition de ce système est

$$\zeta_\Lambda = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{N!} \int_\Lambda d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N D(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \left(\frac{z}{(2\pi\lambda^2)^{3/2}} \right)^N \quad (5.297)$$

où $z = \exp[\beta\mu]$ est la fugacité des particules, λ leur longueur d'onde de de Broglie et où l'on a posé

$$D(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \equiv (2\pi\lambda^2)^{3N/2} \sum_{p \in \mathcal{S}_N} (\eta)^p \sum_{\{\sigma_i^z\}_{i=1}^N} \left\langle \{ \mathbf{r}_{p(i), \sigma_{p(i)}^z} \} \middle| e^{-\beta H_{\Lambda,N}} \middle| \{ \mathbf{r}_i, \sigma_i^z \} \right\rangle. \quad (5.298)$$

Remarquons que $D(1, \dots, n)$ est une fonction sans dimension et symétrique de ses arguments (on note les coordonnées $\{\mathbf{r}_i\}$ par $\{i\}$ pour abrégé). Le développement en cluster, c'est-à-dire en série de puissances de la fugacité, du logarithme de ζ_Λ est

$$\ln \zeta_\Lambda = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{z}{(2\pi\lambda^2)^{3/2}} \right)^N \int_\Lambda d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N Z(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (5.299)$$

Les fonctions de clusters quantiques $Z(1, \dots, N)$ pour N particules sont reliées aux fonctions $D(1, \dots, N)$ par les formules de troncations habituelles (voir par ex. [46]):

$$Z(1) = D(1) \quad (5.300)$$

$$Z(1, 2) = D(1, 2) - D(1)D(2) \quad (5.301)$$

$$Z(1, 2, 3) = D(1, 2, 3) - D(1, 2)D(3) - D(1, 3)D(2) - D(2, 3)D(1) + \\ + 2D(1)D(2)D(3) \quad (5.302)$$

Ces formules ont naturellement la même forme que dans le cas classique (voir (5.131)), mais ici $D(1, \dots, n)$ s'exprime en terme des éléments de matrice de l'opérateur $\exp[-\beta H_{\Lambda,N}]$ et contient une somme sur les permutations $p \in \mathcal{S}_N$ à cause de la statistique quantique des particules.

Si l'on particularise le développement diagrammatique en clusters écrantés (screened cluster expansion) exposé dans l'article au cas du système décrit ci-dessus (une seule espèce de particules avec interactions à courte portée), la formule (5.144) pour l'activité d'un cluster \mathcal{C}_N à N particules devient

$$Z_{\text{unscreened}}(\mathcal{C}_N) = \sum_Q c_Q z(\mathcal{E}_Q) W_v(\mathcal{E}_Q), \quad (5.303)$$

où Q est une partition des N particules en L sous-ensembles et $z(\mathcal{E}_Q) = \prod_{k=1}^L z(\mathcal{L}^{(k)})$ est le produit des activités de boucles (5.96). Dans (5.303), $W_v(\mathcal{L}_1, \dots, \mathcal{L}_N)$ sont les fonctions de cluster classiques (voir (5.131)-(5.133)) évaluées pour le potentiel d'interaction entre boucles $v(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j)$ hérité de la représentation de Feynman-Kac¹⁷. Montrons que cette formule pour l'activité d'un cluster à N particules n'est autre que la représentation dans le langage des boucles du terme d'ordre z^N dans le développement en clusters (5.299). Autrement dit, le développement (5.299) peut s'écrire comme

$$\ln \zeta_\Lambda = \sum_{N=1}^{\infty} \int d\mathcal{C}_N Z_{\text{unscreened}}(\mathcal{C}_N). \quad (5.304)$$

Dans le cas d'un potentiel intégrable, la diagrammatique en clusters de l'article se réduirait donc à une diagrammatique triviale dans laquelle les graphes ne sont constitués que d'un seul point noir représentant un cluster \mathcal{C}_N , $N = 1, 2, \dots$

Le lecteur peut vérifier aisément, en explicitant les permutations de (5.298), que les premiers termes du développement (5.299) s'identifient bien ceux de (5.304). Pour démontrer ceci de manière générale, utilisons la formule magique (3.9) pour écrire ζ_Λ sous la forme

$$\zeta_\Lambda = \sum_{L=0}^{\infty} \frac{1}{L!} \sum_{q_1=1}^{\infty} \dots \sum_{q_L=1}^{\infty} \left(\prod_{i=1}^L \int d\mathbf{R}_i \int D(\mathbf{X}_i) z(\mathcal{L}_i) \right) e^{-\frac{\beta}{2} \sum_{i \neq j=1}^L v(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j)} \quad (5.305)$$

Une configuration de boucles peut être caractérisée par la donnée d'un ensemble $\{n_i\}_{i=1}^{\infty}$, où n_i est le nombre de boucles contenant i particules. Nous pouvons ainsi remplacer

$$\sum_{L=0}^{\infty} \frac{1}{L!} \sum_{q_1=1}^{\infty} \dots \sum_{q_L=1}^{\infty} \quad \text{par} \quad \sum_{\{n_i=0,1,2,\dots\}} \left(\prod_{i=1}^{\infty} \frac{1}{n_i!} \right) \quad (5.306)$$

dans (5.305), et trouvons la formule suivante pour le logarithme de ζ_Λ :

$$\ln \zeta_\Lambda = \sum_{\{n_i\}} \left(\prod_{i=1}^{\infty} \frac{1}{n_i!} \right) \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_L \int D(\mathbf{X}_1) \dots D(\mathbf{X}_L) z(\mathcal{L}_1) \dots z(\mathcal{L}_L) W_v(\mathcal{L}_1, \dots, \mathcal{L}_L), \quad (5.307)$$

où $L = \sum_i n_i$ est le nombre total de boucles. Comme l'activité d'une boucle contenant q particules est d'ordre z^q (voir (5.96)), le terme d'ordre z^N du développement en fugacité de $\ln \zeta_\Lambda$ s'obtient en additionnant tous les termes de (5.307) relatifs à des configurations de boucles $\{n_i\}$ contenant exactement N particules ($\sum_i i n_i = N$), ce qui donne le développement en clusters

¹⁷ $v(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j)$ est donné par (5.94) où V est remplacé par v

suisant:

$$\ln \zeta_\Lambda = \sum_{N=1}^{\infty} \sum_{\substack{\{n_i\} \\ \sum_i n_i = N}} \left(\prod_{i=1}^{\infty} \frac{1}{n_i!} \right) \int_{\Lambda} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_L \int D(\mathbf{X}_1) \dots D(\mathbf{X}_L) z(\mathcal{L}_1) \dots z(\mathcal{L}_L) W_v(\mathcal{L}_1, \dots, \mathcal{L}_L) \quad (5.308)$$

Remarquons qu'il est équivalent, pour définir une configuration de boucles, de se donner l'ensemble $\{n_i\}$ des multiplicités de chaque boucle, ou une partition $Q = [q_1, \dots, q_L]$ des N particules en L boucles contenant $q_1 \geq q_2 \geq \dots \geq q_L$ particules ($1 \leq L \leq N$). La somme sur $\{n_i\}$ dans (5.308) peut ainsi être remplacée par une somme sur les partitions Q , et le développement en clusters de $\ln \zeta_\Lambda$ s'écrit donc effectivement comme (5.304), avec la définition (5.303) de l'activité d'un cluster.

Dans le cas d'un potentiel d'interaction à courte portée, les fonctions de cluster $W_v(\mathcal{L}_1, \dots, \mathcal{L}_n)$ décroissent rapidement lorsque deux de ses arguments sont éloignés l'un de l'autre. Les intégrales dans (5.308) sont alors proportionnelles à $|\Lambda|$ lorsque $|\Lambda| \rightarrow \infty$, et la pression $p = \lim_{|\Lambda| \rightarrow \infty} \ln \zeta_\Lambda / (\beta|\Lambda|)$ peut être calculée à basse fugacité en prenant la limite thermodynamique terme à terme. Dans le cas d'un système coulombien, le développement en clusters (5.304) doit être modifié pour éviter l'apparition de divergences coulombiennes, et il en résulte le développement en clusters écrantés (screened cluster expansion) exposé dans l'article. La forme que prend le développement écranté peut être rendue plausible par les arguments heuristiques suivants (voir l'article [5] pour une démonstration complète).

Le point de départ pour obtenir le développement en clusters écrantés est la diagrammatique des graphes prototypes introduite au chap. 4 (et rappelée dans la section 5.4). Oublions un instant les règles de convolution interdite issues de la procédure de resommation des divergences coulombiennes. Les contributions de tous les graphes de Mayer avec une certaine structure (même ensemble de boucles $\{\mathcal{L}_i\}$ et même ensemble de liaisons $\{(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j)\}$), mais différentes sortes de liens (F_C ou F_R) et différentes sortes de poids ($z(\mathcal{L})$ ou $z(\mathcal{L})(\exp[-\beta I(\mathcal{L})] - 1)$), peuvent alors être additionnées, et s'expriment comme la contribution d'un seul graphe de même structure, mais dans lequel les points ont comme poids l'activité renormalisée $\mathfrak{z}(\mathcal{L}) = z(\mathcal{L}) \exp[-\beta I(\mathcal{L})]$ et les liens sont donnés par la somme $F_\phi = F_C + F_R = \exp[-\beta\phi] - 1$. Ces graphes obéissent aux règles de Mayer usuelles pour un système classique avec potentiel d'interaction $\phi(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j)$. Remarquons que si nous additionnions tous les graphes qui contiennent exactement n boucles, nous obtiendrions la fonction de cluster classique $W_\phi(\mathcal{L}_1, \dots, \mathcal{L}_n)$ évaluée pour le potentiel d'interaction effectif ϕ . Cette diagrammatique ne serait toutefois pas optimale dans l'optique d'évaluer des quantités dans la limite atomique, car ces fonctions W_ϕ ne sont pas intégrables à densité nulle. Il est judicieux par conséquent de décomposer le lien de Mayer F_ϕ selon

$$F_\phi(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j) = F_\phi^T(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j) + F_C(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j) + \frac{1}{2!} F_C^2(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j) + \frac{1}{3!} F_C^3(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j) \quad (5.309)$$

où le lien tronqué F_ϕ^T est défini en (5.137) et $F_C = -\beta\phi$. Ceci génère des graphes avec quatre sortes de liens¹⁸: F_ϕ^T , F_C , $\frac{1}{2}F_C^2$ et $\frac{1}{6}F_C^3$. Dans ces graphes, un groupe de M boucles pour lesquelles les intégrales sur les distances relatives convergent lorsque ϕ est remplacé par V constitue par

¹⁸Nous bénéficions ici pleinement du choix de la diagrammatique "compacte" introduite dans le chapitre précédent. Avec la diagrammatique "en multipôles", les formules et le raisonnement diagrammatique deviendraient compliqués.

définition un cluster de M boucles. Entre clusters, les boucles interagissent via des liaisons F_C , $\frac{1}{2}F_C^2$ ou $\frac{1}{6}F_C^3$ (car la liaison F_ϕ^T est intégrable à densité nulle: $F_V^T(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j) \sim |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^{-4}$ à grande distance). Nous pouvons alors définir une nouvelle diagrammatique dans laquelle les points correspondent à ces clusters de boucles, et les liaisons à la somme des différents liens possibles entre les boucles d'un cluster et celles d'un autre. Le poids d'un point dans cette diagrammatique est donné par la somme des graphes de Mayer composés de M boucles reliées de manière connexe par des liens F_ϕ^T , F_C , $F_C^2/2$ ou $F_C^3/6$ de telle sorte que le graphe converge lorsque ϕ est remplacé par V . Ce poids est donc

$$\mathfrak{z}(\mathcal{L}_1) \dots \mathfrak{z}(\mathcal{L}_M) W_\phi^T(\mathcal{L}_1, \dots, \mathcal{L}_M) \quad (5.310)$$

où W_ϕ^T est la fonction de cluster écrantée et tronquée définie en (5.138). Par construction, ces fonctions de clusters tronquées W^T font intervenir, comme les fonctions de clusters W , des facteurs de Boltzmann avec toutes les interactions mutuelles entre des sous-ensembles de boucles choisis parmi $\{\mathcal{L}_1, \dots, \mathcal{L}_M\}$. Une boucle dans un cluster étant susceptible d'interagir via les liens F_C , $\frac{1}{2}F_C^2$ ou $\frac{1}{6}F_C^3$ avec n'importe quelle autre boucle dans un autre cluster, les points dans cette nouvelle diagrammatique peuvent être reliés par des liens $-\beta\Phi$, $\frac{1}{2}(\beta\Phi)^2$ ou $\frac{1}{3!}(\beta\Phi)^3$, où Φ est la somme des interactions effectives $\phi(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j)$ entre les boucles d'un cluster et celles d'un autre (les liaisons entre clusters doivent être non intégrables lorsque ϕ est remplacé par V). La dernière étape pour parvenir au développement en clusters écrantés exposé dans l'article consiste à convertir cette diagrammatique en clusters de boucles en une diagrammatique en clusters de particules, comme cela a été fait précédemment dans le cas d'un système avec forces à courte portée (voir (5.308)). Les points de cette diagrammatique ont alors comme poids l'activité de cluster (5.144) qui fait intervenir toutes les contributions possibles d'échange entre les particules à l'intérieur d'un cluster (composé de N_p protons et N_e électrons). Rappelons que nous avons négligé jusqu'à présent les règles de convolution interdite issues de l'élimination des divergences coulombiennes. Ces dernières conduisent tout naturellement à des règles de convolution interdite analogues dans la diagrammatique en clusters de particules écrantés (voir "special rules" à la page 97).

Chapitre 6: complément

Polarisation et constante diélectrique d'un fluide dipolaire classique confiné

Objectif et résultats

D'après l'électrostatique macroscopique, la polarisation moyenne $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ d'un corps diélectrique placé dans un champ extérieur $\mathbf{E}_0(\mathbf{r})$ est reliée au champ électrique macroscopique $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ par

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad (\star)$$

pour un milieu linéaire, homogène et isotrope. La constante diélectrique ϵ est supposée être une quantité intrinsèque de la matière, tandis que les champs moyens $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ et $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ dépendent en général tous deux de la *forme* de l'échantillon considéré. La densité de charges induites à la surface de l'échantillon influence en effet les valeurs que prennent en volume des champs $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ et $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ à cause de la longue portée du potentiel de Coulomb. La constante diélectrique peut être calculée sans que cet effet de bord intervienne, en considérant la polarisation induite autour d'une charge extérieure localisée et immergée dans un diélectrique infiniment étendu (comme cela a été fait dans le chapitre précédent). Une telle approche ne répond toutefois pas à la question de la validité générale de (\star) , avec une constante diélectrique indépendante de la forme de l'échantillon.

Notre objectif dans ce complément est de démontrer cette formule centrale de l'électrostatique macroscopique pour un modèle très simple de diélectrique: un fluide dipolaire classique de N molécules identiques portant un moment dipolaire idéal \mathbf{p} non polarisable, confiné dans un volume V , à la température T . Les champs $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ et $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ sont alors donnés par des valeurs moyennes statistiques, qui doivent être évaluées en limite thermodynamique pour une certaine forme donnée de V . La difficulté principale du problème provient du fait que la mécanique statistique fournit $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ en fonction du champ électrique extérieur $\mathbf{E}_0(\mathbf{r})$ et non du champ $\mathbf{E}(\mathbf{r})$, la relation entre ces deux quantités dépendant de la forme de l'échantillon.

Notre démonstration de (\star) est basée sur une hiérarchie d'équations (de type BGY, mais obtenue en considérant un changement infinitésimal d'orientation d'un dipôle $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + \delta\mathbf{p}$) pour les fonctions de corrélation du système fini en présence d'un champ électrique extérieur. Sans utiliser de développement diagrammatique, nous montrons que les effets de bords dans la polarisation sont entièrement inclus, en limite thermodynamique, dans le champ macroscopique $\mathbf{E}(\mathbf{r})$. Cette approche fournit une nouvelle formule pour la constante diélectrique du système, qui exprime ϵ comme une intégrale sur une fonction de corrélation à trois corps du système

infiniment étendu et non polarisé. Nous démontrons que cette formule se réduit, comme il se doit, à l'expression bien connue de ϵ en terme de la fonction de corrélation directe à deux corps.

Statistical Mechanics of dipolar fluids: dielectric constant and sample shape

A. Alastuey and V. Ballenegger

Physica A **279**: 269-286 (2000)

Abstract

We give a new proof that the constitutive relation of macroscopic electrostatics holds in a dipolar fluid with a sample's shape independent dielectric constant. Our approach is based on a BGY-like hierarchy equation which allows us to calculate the canonical one-body density function up to linear order in the electric field, in the thermodynamic limit. The dielectric constant comes out as an integral over a 3-point correlation function of the infinite unperturbed (unpolarized) system, from which one can recover the well known formula for ϵ in terms of the 2-point direct correlation function.

6.1 Introduction

Since the last century, it is known that the phenomenology of linear, homogeneous and isotropic dielectrics in static fields is well described by the constitutive relation of macroscopic electrostatics $\mathbf{P}(\mathbf{r}) = (\epsilon - 1)/(4\pi)\mathbf{E}(\mathbf{r})$. The dielectric constant ϵ is assumed to be an intrinsic quantity of the infinite unperturbed (without any external field applied) system, that depends only on its thermodynamical state, while on the contrary the average polarization $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ and the average electric field $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ depend on the shape of the finite system considered. The phenomenology of linear dielectrics is based on the physical insight that the response of the system is a local phenomenon, the molecules responding to the ambient electric field. The latter is given by the macroscopic field $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ which, contrary to the external field $\mathbf{E}_0(\mathbf{r})$, includes the contribution of the charge density induced on the surface of the sample. These charges make the macroscopic field (as well as the polarization) shape-dependent because of the long range of the Coulomb potential. Two (related) basic questions then naturally arise:

- (a) *How do we calculate the dielectric constant of a substance?*
- (b) *For a given material, is the macroscopic relation indeed satisfied, with the same and unique dielectric constant, irrespective of the sample's shape and of the applied external field?*

These questions can only be answered on the basis of a particular model for the dielectric. Question (a) was studied even before the underlying microscopic structure of dielectrics was clearly understood. An approximate formula for ϵ was obtained by Mossotti [69] and Clausius [20] (the corresponding formula for the index of refraction was given by Lorenz [21] and Lorentz [56]) and other approximate results were later proposed by Debye [30] and Onsager [71]. Except for Debye's formula, which is an exact low density asymptotic behavior, these formulae are not

really satisfactory because they are based on uncontrolled approximations, such as the use of macroscopic electrostatics on a microscopic scale. Kirkwood [50] initiated the modern theory of dielectrics by using the tools of statistical mechanics. Let us consider a particularly simple model of a dielectric which is a fluid made of N identical molecules carrying an ideal dipole moment \mathbf{p} , in a volume V at temperature T . This model presents the necessary ingredients to behave as a dielectric and should obey the phenomenological law. It has already been much studied in the literature, as well as more elaborate models. We refer the reader to a few books [38, 12, 77, 43] and review articles [81, 79] where a complete list of references can be found. In this context, the two questions already found an answer. Several exact and equivalent formulae for the dielectric constant were proposed by different authors, in particular [2, 73, 45, 19]. We point out in section 3 that these formulae can in fact be very easily obtained by specifying the constitutive relation to the case of an external field created by an external charge localized inside the sample. The question b) was studied in the pioneering work of Nienhuis and Deutch [70] and received a complete solution by Ramshaw [75] (It was later studied again by Martina and Stell [64]). Ramshaw's approach is based on an integral equation, involving the direct correlation function, for the linear variation of the one-body density due to an external electric field. If we isolate a purely dipolar contribution in the direct correlation function, we can make the macroscopic field appear on one hand, while no other finite size effect survives in the infinite volume limit on the other hand. This approach provides a complete answer to question b), but unfortunately relies on a diagrammatic argument for the control of the thermodynamic limit (see §3.4).

The purpose of this article is to give an alternative to Ramshaw's proof which does not use diagrammatic arguments. Our approach is based on the equilibrium hierarchy equations for the correlation functions of the finite system in the presence of an external field $\mathbf{E}_0(\mathbf{r})$, obtained by considering an infinitesimal dipole orientation change $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + \delta\mathbf{p}$. We show, in a diagrammatic free way, that in the thermodynamic limit the boundary effects on the one-body density function up to linear order in the electric field are entirely contained in the macroscopic field $\mathbf{E}(\mathbf{r})$. This function, written in terms of $\mathbf{E}(\mathbf{r})$, involves only intrinsic quantities specific to the infinite unpolarized system. This approach yields a new formula for the dielectric constant which involves an integral over a three-point correlation function. Using the hierarchy equations of the infinite unperturbed system, we show that this formula is in fact equivalent to the well known expression for ϵ in terms of the direct correlation function.

The paper is organized as follows. Since the already vast literature on the subject may be somewhat overwhelming, we present synthetically in the first few sections how the two questions can be most simply answered. We start by defining in section 2 the classical rigid-dipole fluid model and consider its thermodynamic limit (whose existence is implicitly assumed in the phenomenology). The equilibrium quantities (pressure, correlations, ...) are indeed well defined and independent of the shape of the sample used in the limit, although the dipolar potential is at the border of integrability. A few simple results on the asymptotic decay of the correlations are also given in §2.2, for later use. In section 3, we consider the linear response of the system to an external electric field. After recalling in §3.1 a subtlety in the definition of the macroscopic field, we point out in §3.2 that a straightforward linear response calculation of the induced polarization is not sufficient to establish the constitutive relation because of the appearance of a rather delicate shape-dependent integral. In §3.3, we show that the well known formulae for ϵ can be obtained by specifying the constitutive relation to the special case of an external field created by an external charge localized inside the sample. The infinite volume limits of the fields $\mathbf{P}_V(\mathbf{r})$ and $\mathbf{E}_V(\mathbf{r})$ are then easily calculated from their expressions obtained by standard linear response theory, because no boundary effect occurs. We finish the introductory part in

§3.4 with an outline of Ramshaw's approach to question b). The section 4 contains then the detailed presentation of our hierarchy approach and we conclude in section 5.

6.2 The unpolarized infinite system

6.2.1 Definition of the model

We consider a simple model of a dielectric which is a classical dipolar fluid made of N identical molecules in a volume V at temperature T . The molecules are assumed to carry an ideal unpolarizable dipole moment \mathbf{p}_i and we denote the position and the dipole moment of the i^{th} molecule by $i = (\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$. An average over the angle of \mathbf{p} will be written as $\langle \dots \rangle_{\mathbf{p}} := 1/4\pi \int \dots d\Omega_{\mathbf{p}}$ and the condensed notation $\int_V d\mathbf{l}$ stands for $\int d\Omega_1 \int_V d^3 \mathbf{r}_1$. The molecules interact via the dipolar potential and have a hard core of radius σ :

$$u_{\text{int}}(1, 2) = \begin{cases} -\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{E}_{\text{dip}}(\mathbf{r}_1|2) & \text{if } |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| > 2\sigma \\ \infty & \text{otherwise,} \end{cases} \quad (6.1)$$

where $\mathbf{E}_{\text{dip}}(\mathbf{r}_1|2) = -\nabla_1(\mathbf{p}_2 \cdot \nabla_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$ is the electric field at \mathbf{r}_1 created by a dipole \mathbf{p}_2 at \mathbf{r}_2 . (The choice of this particular short-ranged regularization does not play an essential role.) This model presents three independent parameters: the volume V , the density $\rho = N/V$ and the inverse temperature $\beta = 1/(k_B T)$. The excess (non ideal) quantities depend on two independent dimensionless parameters: $\rho\sigma^3$, a measure of the density of the system, and $\beta p^2/\sigma^3$, a parameter which compares the maximum dipolar interaction energy (two spheres in contact) to the thermal energy. We shall also use the dimensionless quantity $y = 4\pi\beta\rho p^2/9$, which is proportional to the product of the two parameters.

6.2.2 The thermodynamic limit and bulk correlations

To our knowledge, there does not exist a rigorous proof of the existence of the thermodynamic limit for the rigid-dipole fluid model in the absence of an external field. However, the existence of this limit is strongly suggested by the observation that all the graphs in the Mayer expansions of the correlation functions are finite thanks to a first integration over the angles of the dipoles. This integration kills by parity all the dangerous logarithmic divergent terms which could arise from the slow decay of the dipolar potential. We shall attach a subscript V to a quantity calculated in the finite system and none for its value in the thermodynamic limit, since it is shape independent. At small enough density and high enough temperature, the phase should be fluid and unpolarized, so the one-body density becomes $\rho^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \rho^{(1)} = \rho/4\pi$ in the thermodynamic limit. All the higher order correlations become invariant under global translations and rotations of their arguments. On the contrary, notice that when the system is submitted to an external field, the quantities still depend in general on the sample's shape in the thermodynamic limit and therefore receive a subscript ∂V .

We denote the two-point density function by $\rho^{(2)}(1, 2) = \rho^{(1)}\rho^{(1)}[1 + h(1, 2)]$, where $h(1, 2)$ is the Ursell function. The direct correlation function $c(1, 2)$ is defined by the Ornstein-Zernike equation

$$h(1, 2) = c(1, 2) + \rho^{(1)} \int d\mathbf{3} c(1, 3)h(3, 2). \quad (6.2)$$

As suggested by its diagrammatic Mayer representation, the direct correlation function is expected to behave asymptotically as $-\beta$ times the dipolar potential at large distances. It is useful to isolate in this function the asymptotic dipolar part, and this can be done by decomposing for example $c(1, 2)$ as $c(1, 2) = c_{\text{sr},\sigma}(1, 2) + c_{\text{dip},\sigma}(1, 2)$ where $c_{\text{sr},\sigma}(1, 2)$ is a short-ranged function (decaying faster than $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^{-3}$) and $c_{\text{dip},\sigma}(1, 2)$ is equal to $-\beta(\mathbf{p}_1 \cdot \nabla_1)(\mathbf{p}_2 \cdot \nabla_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$ if $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| > 2\sigma$ and to 0 otherwise. However, this decomposition is not the most appropriate one for our purpose, because it leads to unnecessarily complicated formulae. For instance, the Fourier transform of this last function evaluates to

$$\tilde{c}_{\text{dip},\sigma}(\mathbf{k}; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = -4\pi\beta \frac{j_1(2k\sigma)}{2k\sigma} \left[3(\mathbf{p}_1 \cdot \hat{\mathbf{k}})(\mathbf{p}_2 \cdot \hat{\mathbf{k}}) - \mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2 \right] \quad (6.3)$$

where $j_1(x) = -\cos(x)/x + \sin(x)/x^2$ is a modified Bessel function. In order to work with simpler expressions, we let

$$c(1, 2) = c_{\text{sr}}(1, 2) + c_{\text{dip}}(1, 2) \quad (6.4)$$

where $c_{\text{sr}}(1, 2)$ is again a short-ranged function and

$$c_{\text{dip}}(1, 2) = -\beta \lim_{d \rightarrow 0} \begin{cases} (\mathbf{p}_1 \cdot \nabla_1)(\mathbf{p}_2 \cdot \nabla_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} & \text{if } |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| > 2d \\ \frac{4\pi}{3} \mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2 \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) & \text{otherwise.} \end{cases} \quad (6.5)$$

The limit $d \rightarrow 0$ is understood to be taken after the spatial integrations over the variables \mathbf{r}_1 and \mathbf{r}_2 . The Fourier transform of this function reads $\tilde{c}_{\text{dip}}(\mathbf{k}; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = -4\pi\beta(\mathbf{p}_1 \cdot \hat{\mathbf{k}})(\mathbf{p}_2 \cdot \hat{\mathbf{k}})$ since $\lim_{x \rightarrow 0} j_1(x)/x = 1/3$. The definition (6.5) may seem artificial, but it corresponds to defining $c_{\text{dip}}(1, 2)$ as $-\beta$ times the dipolar potential at all distances, with a delta function singularity at the origin. This delta singularity appears naturally in the definition of the macroscopic field (see §3.1) and it should be noticed that $-4\pi\beta(\mathbf{p}_1 \cdot \hat{\mathbf{k}})(\mathbf{p}_2 \cdot \hat{\mathbf{k}})$ is the result expected from a calculation in the sense of distributions of the Fourier transform of the full dipolar potential. In the limit $k \rightarrow 0$ at fixed $\hat{\mathbf{k}}$, the Fourier transform of $c(1, 2)$ becomes

$$\lim_{k \rightarrow 0} \tilde{c}(\mathbf{k}; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = -4\pi\beta(\mathbf{p}_1 \cdot \hat{\mathbf{k}})(\mathbf{p}_2 \cdot \hat{\mathbf{k}}) + \tilde{c}_0(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2), \quad \tilde{c}_0(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2) = \tilde{c}_{\text{sr}}(\mathbf{k} = \mathbf{0}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2). \quad (6.6)$$

The first singular term that still depends on $\hat{\mathbf{k}}$ arises from the slow $1/r_{12}^3$ -tail in $c(1, 2)$ and the second term $\tilde{c}_{\text{sr}}(\mathbf{k} = \mathbf{0}; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ is necessarily, by rotational invariance, a function of the relative angle between \mathbf{p}_1 and \mathbf{p}_2 . Substituting the decomposition (6.4) in the Ornstein-Zernike equation (6.2) gives [2]

$$h(1, 2) = h_{\text{sr}}(1, 2) + h_{\text{lr}}(1, 2) \quad (6.7)$$

with

$$h_{\text{sr}}(1, 2) = c_{\text{sr}}(1, 2) + \rho^{(1)} \int d\mathbf{3} c_{\text{sr}}(1, 2) h_{\text{sr}}(3, 2) \quad (6.8)$$

$$h_{\text{lr}}(1, 2) = \int d\mathbf{3} d\mathbf{4} [\delta(1, 3) + \rho^{(1)} h_{\text{sr}}(1, 3)] c_{\text{dip}}(3, 4) [\delta(4, 2) + \rho^{(1)} h_{\text{sr}}(4, 2) + \rho^{(1)} h_{\text{lr}}(4, 2)]. \quad (6.9)$$

Inserting the result (6.6) in these equations shows that the Fourier transform of the Ursell function takes the following form in the limit $k \rightarrow 0$:

$$\lim_{k \rightarrow 0} \tilde{h}(\mathbf{k}; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \alpha(\mathbf{p}_1 \cdot \hat{\mathbf{k}})(\mathbf{p}_2 \cdot \hat{\mathbf{k}}) + \tilde{h}_0(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2), \quad \tilde{h}_0(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2) = h_{\text{sr}}(\mathbf{k} = \mathbf{0}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2), \quad (6.10)$$

where α is a coefficient that depends on the thermodynamic parameters. The form (6.10) shows that $h(1, 2)$ also decays as $1/r_{12}^3$ at large distances, like $c(1, 2)$. This simple consequence of the Ornstein-Zernike equation (and of the $1/r_{12}^3$ -decay of $c(1, 2)$) is compatible with an analysis order by order in density of the Mayer graphs that represent $h(1, 2)$. This diagrammatic analysis also suggests that the next terms in the large- r asymptotic expansions of $h(1, 2)$ and $c(1, 2)$ decay as $1/r_{12}^6$. Notice that the Ornstein-Zernike equation, combined with (6.6) and (6.10), implies that

$$\tilde{h}_0(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2) = \tilde{c}_0(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2) + \rho^{(1)} \int d\Omega_3 \tilde{c}_0(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_3) \tilde{h}_0(\mathbf{p}_3 \cdot \mathbf{p}_2). \quad (6.11)$$

In particular, we have

$$b = a + \rho b a \quad \text{with} \quad a = \langle \tilde{c}_0(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2)(\hat{\mathbf{p}}_1 \cdot \hat{\mathbf{p}}_2) \rangle_{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2}, \quad b = \langle \tilde{h}_0(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2)(\hat{\mathbf{p}}_1 \cdot \hat{\mathbf{p}}_2) \rangle_{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2}. \quad (6.12)$$

Similar considerations can also be made for higher order correlations. For example, the Fourier transform over \mathbf{r}_3 of the truncated three-point density is also the sum of a singular term (depending on the non-analytic function $\hat{\mathbf{k}}$) and of a regular (at $\mathbf{k} = \mathbf{0}$) term:

$$\lim_{k \rightarrow 0} \tilde{\rho}^{(3, \text{T})}(1, 2; \mathbf{p}_3, \mathbf{k}) = \tilde{\rho}_{\text{sing}}^{(3, \text{T})}(1, 2; \mathbf{p}_3, \hat{\mathbf{k}}) + \tilde{\rho}_0^{(3, \text{T})}(1, 2; \mathbf{p}_3). \quad (6.13)$$

6.3 The system in the presence of an external field

6.3.1 The macroscopic field

When a finite sample of the dipolar fluid is submitted to an external field $\mathbf{E}_0(\mathbf{r})$, an induced polarization

$$\mathbf{P}_V(\mathbf{r}_1) = \int d\Omega_1 \mathbf{p}_1 \rho_{V, \mathbf{E}_0}^{(1)}(1) \quad (6.14)$$

appears and the macroscopic field $\mathbf{E}_V(\mathbf{r})$ is given by

$$\mathbf{E}_V(\mathbf{r}_1) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_1) - \nabla_1 \int_V \mathbf{P}_V(\mathbf{r}_2) \cdot \nabla_2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3 \mathbf{r}_2 \quad (6.15)$$

$$= \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_1) - \int_{\partial V} \left(\nabla_1 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) \mathbf{P}_V(\mathbf{r}_2) \cdot d\mathbf{S}_2 + \int_V \nabla_2 \cdot \mathbf{P}_V(\mathbf{r}_2) \left(\nabla_1 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) d^3 \mathbf{r}_2. \quad (6.16)$$

These integrals are well defined because the volume element $d^3 \mathbf{r}_2$ makes the singularity of the integrand integrable at $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$. Let us recall a subtlety in the definition of the macroscopic field, related to the singularity of the dipolar potential at the origin. If we call $B(\mathbf{r}_1, d)$ a ball of

radius d centered on \mathbf{r}_1 , we have

$$\begin{aligned} \lim_{d \rightarrow 0} \int_{V \setminus B(\mathbf{r}_1, d)} (\mathbf{P}_V(\mathbf{r}_2) \cdot \nabla_2) \left(-\nabla_1 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) d^3 \mathbf{r}_2 &= \int_{\partial V} \left(-\nabla_1 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) \mathbf{P}_V(\mathbf{r}_2) \cdot d\mathbf{S}_2 - \\ &- \lim_{d \rightarrow 0} \int_{\partial B(\mathbf{r}_1, d)} \left(-\nabla_1 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) \mathbf{P}_V(\mathbf{r}_2) \cdot d\mathbf{S}_2 + \int_V \nabla_2 \cdot \mathbf{P}_V(\mathbf{r}_2) \left(\nabla_1 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) d^3 \mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (6.17)$$

The integral on the surface $\partial B(\mathbf{r}_1, d)$ of the ball gives $-4\pi/3 \mathbf{P}(\mathbf{r}_1)$ in the limit $d \rightarrow 0$. Combining the last two equations, we find

$$\mathbf{E}_V(\mathbf{r}_1) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_1) + \lim_{d \rightarrow 0} \int_{V \setminus B(\mathbf{r}_1, d)} (\mathbf{P}_V(\mathbf{r}_2) \cdot \nabla_2) \left(-\nabla_1 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) d^3 \mathbf{r}_2 - \frac{4\pi}{3} \mathbf{P}_V(\mathbf{r}_1). \quad (6.18)$$

If we agree to define $\lim_{d \rightarrow 0} \int_{B(\mathbf{r}_1, d)} (\mathbf{P}_V(\mathbf{r}_2) \cdot \nabla_2) \left(-\nabla_1 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) d^3 \mathbf{r}_2 = -\frac{4\pi}{3} \mathbf{P}_V(\mathbf{r}_1)$, which is the result suggested by a calculation in the sense of distributions, we can then write the following formula for the macroscopic field

$$\mathbf{E}_V(\mathbf{r}_1) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_1) - \int_V (\mathbf{P}_V(\mathbf{r}_2) \cdot \nabla_2) \nabla_1 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3 \mathbf{r}_2. \quad (6.19)$$

If we had inverted carelessly the integral and the gradient in eq. (6.15), we would have obtained this formula directly, but would then not know how to treat the singularity of the dipolar potential at $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$. The previous calculation shows that it should be handled as the delta function $4\pi/3 \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ [74].

6.3.2 Linear response and thermodynamic limit

An elementary linear response calculation of the induced polarization results in the Kirkwood expression

$$\mathbf{P}_V(\mathbf{r}_1) = \beta \int d\Omega_1 \int_V d2 [\rho_V^{(1)}(1) \delta(1, 2) + \rho_V^{(1)}(1) \rho_V^{(1)}(2) h_V(1, 2)] \mathbf{p}_1 (\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_2)). \quad (6.20)$$

This formula shows in particular that the infinite volume limit of $\mathbf{P}_V(\mathbf{r})$ depends in the general case on the shape of the sample, as expected. Such a dependence is produced by two different mechanisms: the integral $\int_V d^3 \mathbf{r}_2 \dots$ depends on the shape because $h(1, 2) \sim |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^{-3}$ and also the finite volume dependent part of the Ursell function, $\Delta h_V(1, 2) = h_V(1, 2) - h(1, 2)$, gives a non-vanishing shape-dependent contribution in the limit $V \rightarrow \infty$, as first pointed out by Jepsen [48]. These intricate boundary effects make Kirkwood's formula not useful in answering question b) but it is valuable for question a). Namely, if we consider the special case of an external field created by an external charge localized inside the sample, all these complicated boundary effects disappear, because of the decay of the external field $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}_2)$ at increasing distances. However, in this situation, the electric field varies over microscopic distances and it is appropriate to generalize the constitutive relation to

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \int_{\mathbb{R}^3} \chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{E}(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}' = \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\epsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{4\pi} \mathbf{E}(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}' \quad (6.21)$$

or, in Fourier transform,

$$\tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{k}) = \frac{\epsilon(k) - 1}{4\pi} \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{k}). \quad (6.22)$$

[We don't write a tilde on $\epsilon(k)$ and rely on the argument to recognize $\epsilon(\mathbf{r})$ from its Fourier transform $\epsilon(k)$.] The (longitudinal) static dielectric function $\epsilon(k)$ depends only on the modulus of \mathbf{k} because of the isotropy of the unpolarized system. If we approximate in (6.21) the kernel $\epsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ by the local kernel $\epsilon(k=0)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, we recover the usual form of the constitutive relation $\mathbf{P}(\mathbf{r}) = (\epsilon - 1)/(4\pi)\mathbf{E}(\mathbf{r})$, with a dielectric constant ϵ equal to $\epsilon(k=0)$.

6.3.3 Expressions for ϵ in terms of two-body bulk correlations

We consider the special case of an external charge density localized inside the sample, where, as already stated, all boundary effects become out of play in the thermodynamic limit. In this limit, the macroscopic field does not depend on the shape of the sample and is given by

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_1) = -\nabla_1 \left[\int [\rho^{\text{ext}}(\mathbf{r}_2) + \rho^{\text{ind}}(\mathbf{r}_2)] \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3\mathbf{r}_2 \right] \quad (6.23)$$

where $\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r}) = -\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r})$ is the charge density induced by the external charge $\rho^{\text{ext}}(\mathbf{r})$. From (6.22) and (6.23), the dielectric constant is related to these charge densities by

$$\epsilon^{-1}(k) = 1 + \lim_{\rho^{\text{ext}} \rightarrow 0} \frac{\tilde{\rho}^{\text{ind}}(\mathbf{k})}{\tilde{\rho}^{\text{ext}}(\mathbf{k})} \quad (6.24)$$

[The limit $\rho^{\text{ext}} \rightarrow 0$ is necessary to capture only the linear response.] At $k=0$, the fraction $\tilde{\rho}^{\text{ind}}(0)/\tilde{\rho}^{\text{ext}}(0)$ measures the (incomplete) dielectric screening of the external charge. The thermodynamic limit of Kirkwood's expression (6.20) becomes trivially

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}_1) = \beta \int d\Omega_1 \int_{\mathbb{R}^3} d2 [\rho^{(1)}\delta(1,2) + \rho^{(1)}\rho^{(1)}h(1,2)] \mathbf{p}_1(\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_2)). \quad (6.25)$$

The integral over \mathbf{r}_2 is a convolution. Therefore, we obtain by using $\tilde{\rho}^{\text{ind}}(\mathbf{k}) = -i\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{k})$ and $\tilde{\mathbf{E}}_0(\mathbf{k}) = -i\mathbf{k}\tilde{\rho}^{\text{ext}}(\mathbf{k})4\pi/k^2$,

$$\frac{\tilde{\rho}^{\text{ind}}(\mathbf{k})}{\tilde{\rho}^{\text{ext}}(\mathbf{k})} = -4\pi\beta \left[\frac{1}{3}\rho p^2 + \rho^2 \left\langle \tilde{h}(\mathbf{k}; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) (\mathbf{p}_1 \cdot \hat{\mathbf{k}}) (\mathbf{p}_2 \cdot \hat{\mathbf{k}}) \right\rangle_{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2} \right]. \quad (6.26)$$

Substituting this result in (6.24), we see that the dielectric constant of the dipolar fluid is given in terms of the Ursell function $h(1,2)$ by [43]

$$\epsilon^{-1}(k) = 1 - 3y - 9y\rho \left\langle \tilde{h}(\mathbf{k}; \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_2) (\hat{\mathbf{p}}_1 \cdot \hat{\mathbf{k}}) (\hat{\mathbf{p}}_2 \cdot \hat{\mathbf{k}}) \right\rangle_{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2}. \quad (6.27)$$

Recall from (6.10) that $\lim_{k \rightarrow 0} \tilde{h}(\mathbf{k}; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ still depends on the direction of $\hat{\mathbf{k}}$, so that we cannot merely infer a formula for $\epsilon(0)$ in terms of $\lim_{k \rightarrow 0} \left\langle \tilde{h}(\mathbf{k}; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2 \right\rangle_{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2}$. Nevertheless, we can express ϵ in terms of quantities that decay faster than $h(1,2)$, so that the final result does

not involve $\hat{\mathbf{k}}$ explicitly. By using (6.7) and by applying the convolution theorem to the infinite series generated by (6.9), we find

$$\begin{aligned} \left\langle \rho^2 \tilde{h}(\mathbf{k}; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) (\hat{\mathbf{p}}_1 \cdot \hat{\mathbf{k}}) (\hat{\mathbf{p}}_2 \cdot \hat{\mathbf{k}}) \right\rangle_{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2} &= \rho^2 \left\langle \tilde{h}_{\text{sr}}(\mathbf{k}; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) (\hat{\mathbf{p}}_1 \cdot \hat{\mathbf{k}}) (\hat{\mathbf{p}}_2 \cdot \hat{\mathbf{k}}) \right\rangle_{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2} + \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} (-4\pi\beta p^2)^n \left(\rho \left\langle [\delta(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) + \rho \tilde{h}_{\text{sr}}(\mathbf{k}; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)] (\hat{\mathbf{p}}_1 \cdot \hat{\mathbf{k}}) (\hat{\mathbf{p}}_2 \cdot \hat{\mathbf{k}}) \right\rangle_{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2} \right)^{n+1}. \end{aligned} \quad (6.28)$$

After little algebra, it follows from (6.27) and (6.28) that

$$\epsilon(k) = 1 + 3y + 9y\rho \left\langle h_{\text{sr}}(\mathbf{k}; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) (\hat{\mathbf{p}}_1 \cdot \hat{\mathbf{k}}) (\hat{\mathbf{p}}_2 \cdot \hat{\mathbf{k}}) \right\rangle_{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2}. \quad (6.29)$$

Since the function $h_{\text{sr}}(1, 2)$ decays faster than $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^{-3}$, we obtain in the limit $k \rightarrow 0$

$$\epsilon = 1 + 3y(1 + \rho b) = 1 + \frac{3y}{1 - \rho a}, \quad (6.30)$$

where the second equality follows from (6.12). We stress that according to the decomposition (6.4) and the corresponding $c_{\text{sr}}(1, 2)$, a reduces to the regular (analytical) part of $\tilde{c}(\mathbf{k}; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ at $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, namely $a = \left\langle \lim_{k \rightarrow 0} [\tilde{c}(\mathbf{k}; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) + 4\pi\beta (\hat{\mathbf{p}}_1 \cdot \hat{\mathbf{k}}) (\hat{\mathbf{p}}_2 \cdot \hat{\mathbf{k}})] (\hat{\mathbf{p}}_1 \cdot \hat{\mathbf{p}}_2) \right\rangle_{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2}$. If another decomposition of $c(1, 2)$ is used, we obtain of course the same expression for ϵ in terms of the previous intrinsic a , but the relation between a and the new short-ranged part of $c(1, 2)$ is modified. For instance, for $c(1, 2) = c_{\text{sr}, \sigma}(1, 2) + c_{\text{dip}, \sigma}(1, 2)$, we have $a = \left\langle \tilde{c}_{\text{sr}, \sigma}(\mathbf{k} = \mathbf{0}; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) (\hat{\mathbf{p}}_1 \cdot \hat{\mathbf{p}}_2) \right\rangle_{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2} + 4\pi\beta p^2/9$ and the formula (6.30) can therefore also be written in the quite different looking form

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{y}{1 - \rho \left\langle \tilde{c}_{\text{sr}, \sigma}(\mathbf{k} = \mathbf{0}; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) (\hat{\mathbf{p}}_1 \cdot \hat{\mathbf{p}}_2) \right\rangle_{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2}}. \quad (6.31)$$

The present formula for the dielectric constant (in its various forms) is well known [2, 73, 45], but is derived here in a very simple way. In particular, we did not resort to intricate diagrammatic analysis nor expansions for the orientational dependence of the correlations. A similar approach for obtaining the dielectric constant can also be used in more general classical models of polar fluids, where the molecules do not carry only a purely dipolar electric moment. Instead of calculating the induced charge density $\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r}) = -\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r})$ from Kirkwood's expression, one can use the standard linear response result $\tilde{\rho}^{\text{ind}}(\mathbf{k}) = -\beta \tilde{S}(k) \tilde{\rho}^{\text{ext}}(\mathbf{k}) 4\pi/k^2$ that leads to

$$\epsilon^{-1}(k) = 1 - 4\pi\beta \frac{\tilde{S}(k)}{k^2}, \quad (6.32)$$

where $\tilde{S}(k)$ is the Fourier transform of the charge-charge correlation function of the infinite unperturbed system. The latter formula for $\epsilon(k)$ has been used by Chandler to give an exact expression for the dielectric constant of a classical fluid composed of polarizable and deformable molecules [19]. It is interesting to note that the result (6.27) for the dielectric constant of the rigid-dipole fluid model can also be obtained from (6.32) by considering the dipoles to be constituted of two opposite charges $\pm|\mathbf{p}|/d$, a distance $d \rightarrow 0$ apart.

6.3.4 General validity of the constitutive relation

The formula for $\epsilon(k)$ obtained in the previous section is derived under the assumption that the external charge density $\rho^{\text{ext}}(\mathbf{r})$ is localized inside the sample. Now, we want to outline Ramshaw's approach [75, 18] which establishes the validity of the constitutive relation (6.22) in the general case, with the same expression for ϵ .

Ramshaw's approach is based on the following integral equation for the linear variation $\delta\rho_{V,\mathbf{E}_0}^{(1)}(1)$ of the one-body density due to an external potential $\phi(1) = -\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_1)$:

$$\delta\rho_{V,\mathbf{E}_0}^{(1)}(1) = \rho_V^{(1)}(1)(-\beta\phi(1)) + \rho_V^{(1)}(1) \int_V d2 c_V(1,2) \delta\rho_{V,\mathbf{E}_0}^{(1)}(2). \quad (6.33)$$

This equation is a direct, though not immediately obvious, consequence of the definition of the direct correlation function, see [75]. Let us consider the thermodynamic limit of this equation and introduce for this purpose the decomposition $c_V(1,2) = c(1,2) + \Delta c_V(1,2)$. The Mayer density expansion of the function $\Delta c_V(1,2)$ involves connected diagrams which have no nodal nor articulation points and in which at least one black point is integrated over the region $\mathbb{R}^3 \setminus V$ (i.e. outside V) [43]. Because of the asymptotic dipolar character of the bonds and of the topological structure of the graphs, the function $\Delta c_V(1,2)$ is expected to behave as

$$\Delta c_V(1,2) = \mathcal{O}\left(\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^3}\right) \mathcal{O}\left(\frac{1}{V}\right) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{V^2}\right), \quad (6.34)$$

with \mathbf{r}_1 a point inside the sample far from the boundaries. From (6.34), we conclude that the term $\rho_V^{(1)}(1) \int_V d2 \Delta c_V(1,2) \delta\rho_{V,\mathbf{E}_0}^{(1)}(2)$ in (6.33) is dominated by a constant times $\int_V d2 \Delta c_V(1,2)$ and vanishes therefore in the thermodynamic limit. This provides

$$\delta\rho_{\partial V,\mathbf{E}_0}^{(1)}(1) = \frac{\beta\rho}{4\pi} (\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_1)) + \frac{\rho}{4\pi} \lim_{V \rightarrow \infty} \int_V d2 c(1,2) \delta\rho_{V,\mathbf{E}_0}^{(1)}(2), \quad (6.35)$$

where now only the direct correlation function associated to the infinite system enters. If we introduce the decomposition (6.4), we make the macroscopic field (6.19) appear

$$\begin{aligned} \delta\rho_{\partial V,\mathbf{E}_0}^{(1)}(1) = \frac{\beta\rho}{4\pi} \mathbf{p}_1 \cdot \lim_{V \rightarrow \infty} \left[\mathbf{E}_0(\mathbf{r}_1) - \int_V \nabla_1 (\mathbf{P}(\mathbf{r}_2) \cdot \nabla_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3 \mathbf{r}_2 \right] + \\ + \frac{\rho}{4\pi} \lim_{V \rightarrow \infty} \int_V d2 c_{\text{sr}}(1,2) \delta\rho_{\partial V,\mathbf{E}_0}^{(1)}(2). \end{aligned} \quad (6.36)$$

Because of the integrable decay (faster than $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^{-3}$) of the function $c_{\text{sr}}(1,2)$, the integral in the last term can be extended to the whole space:

$$\delta\rho_{\partial V,\mathbf{E}_0}^{(1)}(1) = \frac{\beta\rho}{4\pi} (\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_1)) + \frac{\rho}{4\pi} \int_{\mathbb{R}^3} d2 c_{\text{sr}}(1,2) \delta\rho_{\partial V,\mathbf{E}_0}^{(1)}(2). \quad (6.37)$$

This integral equation implies that $\delta\rho_{\partial V,\mathbf{E}_0}^{(1)}(1)$ depends on the shape of the sample only through the macroscopic field \mathbf{E} . Multiplying the previous equation by \mathbf{p}_1 , integrating over the angles of \mathbf{p}_1 , and using eq. (6.8), we obtain

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}_1) = \frac{3y}{4\pi} \mathbf{E}(\mathbf{r}_1) + \beta \frac{\rho^2}{(4\pi)^2} \int d\Omega_1 \int d2 h_{\text{sr}}(1,2) \mathbf{p}_1 (\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_2)) \quad (6.38)$$

which relates $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ to the macroscopic field $\mathbf{E}(\mathbf{r})$. Taking a Fourier transform and using the longitudinality $\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k})\hat{\mathbf{k}}$ of the electrostatic field, eventually lead us to conclude that (6.22) indeed holds in general, with the same dielectric function (6.29) as that found in §3.3.

6.4 Microscopic foundation of the local dielectric law

6.4.1 The hierarchy equations for the one-body density

We turn now to our main point, i.e. giving a new proof that the constitutive relation $\mathbf{P}(\mathbf{r}) = (\epsilon - 1)/(4\pi)\mathbf{E}(\mathbf{r})$ is satisfied in the rigid-dipole fluid model with the dielectric constant (6.30), in the general case where induced charges appear on the surface of the dielectric (thereby making the macroscopic field and the polarization shape-dependent). The central quantity of interest is the canonical one-body density up to linear order in the external field $\mathbf{E}_0(\mathbf{r})$, in the thermodynamic limit. We consider the case where the external charge density (the source of the external field) is localized outside the considered finite dielectric sample. Then, $\mathbf{E}_0(\mathbf{r})$, as well as all the other macroscopic fields, varies on macroscopic scales controlled by the size of the sample. The contributions of eventual external charges localized inside the sample can be treated separately (like in §3.3) by virtue of the superposition principle. Therefore, they can be omitted in the present analysis. The thermodynamic limit will be taken by scaling all the distances by a common multiplicative factor λ and setting $\lambda \rightarrow \infty$. A point \mathbf{s}_1 inside the sample (not on the boundaries) will be transformed into $\mathbf{r}_1 = \lambda\mathbf{s}_1$ which stays far away from the boundaries in the thermodynamic limit. The one-body density $\rho_{\partial V, \mathbf{E}_0}^{(1)}(1)$ is then expected to become homogeneous in a microscopic neighbourhood of \mathbf{r}_1 . This can be checked from a BGY-like equation, that also ultimately provides the required polarization $\mathbf{P}(\mathbf{r}_1)$ in terms of the macroscopic field $\mathbf{E}(\mathbf{r}_1)$.

Let us consider an infinitesimal change $\delta\mathbf{p}_1$ of the orientation of the dipole \mathbf{p}_1 . Similarly to the first BGY hierarchy equation, the corresponding variation of the one-body density in the previous thermodynamic limit can be expressed as

$$\begin{aligned} \Delta_{\delta\mathbf{p}_1}\rho_{\partial V, \mathbf{E}_0}^{(1)}(1) &:= \rho_{\partial V, \mathbf{E}_0}^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1 + \delta\mathbf{p}_1) - \rho_{\partial V, \mathbf{E}_0}^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) \\ &= \beta\rho_{\partial V, \mathbf{E}_0}^{(1)}(1)(\delta\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_1)) + \beta \lim_{V \rightarrow \infty} \int_V d2 \rho_{V, \mathbf{E}_0}^{(2)}(1, 2)(\delta\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{E}_{\text{dip}}(\mathbf{r}_1|2)). \end{aligned} \quad (6.39)$$

$$(6.40)$$

The choice of the hard sphere regularization simplified somewhat this equation, but short-ranged regularizations which depend on the orientations of the dipoles can also be considered, at the expense of an additional term which does not involve any sample's shape subtlety. Notice that the integral in (6.39) depends on the contrary non trivially on the sample's shape in the infinite volume limit, because not only the function $\rho_{\partial V, \mathbf{E}_0}^{(2)}(1, 2)$ is shape-dependent, but, more importantly, because the integrand decays only as $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^{-3}$ since $\rho_{V, \mathbf{E}_0}^{(2)}(1, 2)$ is asymptotically equal to $\rho_{V, \mathbf{E}_0}^{(1)}(1)\rho_{V, \mathbf{E}_0}^{(1)}(2)$. Now the obvious but main step is to free ourselves from this last delicate shape dependence by expressing the two-body density in terms of the corresponding truncated quantity (i.e. the correlation). Employing the notation convention introduced after eq. (6.18), we can write

$$\begin{aligned} \Delta_{\delta\mathbf{p}_1}\rho_{\partial V, \mathbf{E}_0}^{(1)}(1) &= \beta\rho_{\partial V, \mathbf{E}_0}^{(1)}(1)\delta\mathbf{p}_1 \cdot \lim_{V \rightarrow \infty} \left[\mathbf{E}_0(\mathbf{r}_1) - \int_V (\mathbf{P}(\mathbf{r}_2) \cdot \nabla_2) \nabla_1 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3\mathbf{r}_2 \right] + \\ &\quad + \beta \lim_{V \rightarrow \infty} \int_V d2 \rho_{V, \mathbf{E}_0}^{(2, \text{T})}(1, 2)(\delta\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{E}_{\text{dip}}(\mathbf{r}_1|2)). \end{aligned} \quad (6.41)$$

We recognize in the square brackets the macroscopic field (6.19) while the integral in the last term can now without harm be extended to the whole space because of the fast decay of the

integrand (at least as $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^{-6}$):

$$\Delta_{\delta\mathbf{p}_1}\rho_{\partial V, \mathbf{E}_0}^{(1)}(1) = \beta\rho_{\partial V, \mathbf{E}_0}^{(1)}(1)(\delta\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_1)) + \beta \int_{\mathbb{R}^3} d2 \rho_{\partial V, \mathbf{E}_0}^{(2, \text{T})}(1, 2)(\delta\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{E}_{\text{dip}}(\mathbf{r}_1|2)). \quad (6.42)$$

Let us linearize this expression with respect to the electric field. Since the truncated two-body density $\rho_{\partial V, \mathbf{E}_0}^{(2, \text{T})}(1, 2)$ may be viewed as a functional of the one-body density $\rho_{\partial V, \mathbf{E}_0}^{(1)}(1)$, we have

$$\rho_{\partial V, \mathbf{E}_0}^{(2, \text{T})}(1, 2) = \rho^{(2, \text{T})}(1, 2) + \int d3 G(1, 2, 3)\delta\rho_{\partial V, \mathbf{E}_0}^{(1)}(3) + \mathcal{O}(E_0^2) \quad (6.43)$$

where $\delta\rho_{\partial V, \mathbf{E}_0}^{(1)}(1)$ is the linear variation of the one-body density due to the external field (as in §3.3) and

$$G(1, 2, 3) = \frac{\delta\rho^{(2, \text{T})}(1, 2)}{\delta\rho^{(1)}(3)} = \rho^{(1)}h(1, 2)[\delta(1, 3) + \delta(2, 3)] + \rho^{(1)}\rho^{(1)}\frac{\delta h(1, 2)}{\delta\rho^{(1)}(3)}. \quad (6.44)$$

Both $\rho^{(2, \text{T})}(1, 2)$ and $G(1, 2, 3)$ refer to the infinite unperturbed system, and consequently no longer depend on the shape of the genuine finite sample. The integral over \mathbf{r}_3 can be extended to the whole space because of the fast decay of $G(1, 2, 3)$ with respect to \mathbf{r}_3 (cf. appendix A). The linearization of eq. (6.42) therefore results in the following integro-variational equation for $\delta\rho_{\partial V, \mathbf{E}_0}^{(1)}(1)$

$$\Delta_{\delta\mathbf{p}_1}\rho_{\partial V, \mathbf{E}_0}^{(1)}(1) = \beta\rho^{(1)}(\delta\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_1)) + \beta \int_{\mathbb{R}^6} d2d3 G(1, 2, 3)\delta\rho_{\partial V, \mathbf{E}_0}^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_3)(\delta\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{E}_{\text{dip}}(\mathbf{r}_1|2)) + \mathcal{O}(E^2). \quad (6.45)$$

In the integral in the right hand side of (6.45), $\delta\rho_{\partial V, \mathbf{E}_0}^{(1)}(\mathbf{r}_3, \mathbf{p}_3)$ has been replaced by $\delta\rho_{\partial V, \mathbf{E}_0}^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_3)$ because the integrand decays on a finite microscopic scale while $\delta\rho_{\partial V, \mathbf{E}_0}^{(1)}(\mathbf{r}_3, \mathbf{p}_3)$ varies on the same macroscopic scale as $\mathbf{E}(\mathbf{r}_1)$. The first term of (6.43) did not give any contribution to this equation because $\int d2 \rho^{(2, \text{T})}(1, 2)\mathbf{E}_{\text{dip}}(\mathbf{r}_1|2)$ is collinear to \mathbf{p}_1 and $\delta\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_1 = 0$ (this contribution had to vanish since it is of order zero in the electric field and $\rho^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \rho^{(1)}$ does not depend on the orientation of \mathbf{p}). The structure of the right hand side of (6.45) has a very simple physical interpretation that justifies the implicit assumptions of the phenomenological construction of the constitutive relation. Indeed, the first term, which is of the mean-field type, clearly shows that the dipoles at \mathbf{r}_1 feel the macroscopic field $\mathbf{E}(\mathbf{r}_1)$ rather than the external field $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}_1)$. Moreover, the second term involves the contributions of intrinsic correlations of the unperturbed system, that decay on a finite microscopic scale. Thus, the response $\delta\rho_{\partial V, \mathbf{E}_0}^{(1)}(1)$ to the external field is proportional to the macroscopic field, i.e. $\delta\rho_{\partial V, \mathbf{E}_0}^{(1)}(1) \sim \alpha_x E_x(\mathbf{r}_1) + \alpha_y E_y(\mathbf{r}_1) + \alpha_z E_z(\mathbf{r}_1)$, where the coefficients α_μ only depend on \mathbf{p}_1 and on the intrinsic quantities of the homogeneous unperturbed infinite system, in perfect agreement with the phenomenological statement. In other words, the equation (6.45) explicits the microscopic foundation of the macroscopic approach. From the previous considerations, we conclude that $\delta\rho_{\partial V, \mathbf{E}_0}^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ depends on the sample's shape and on \mathbf{r} only through the macroscopic field $\mathbf{E}(\mathbf{r})$. Because of the rotational invariance of the fluid phase considered, this function is necessarily of the form

$$\rho_{\partial V, \mathbf{E}_0}^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \rho^{(1)} + \beta\rho^{(1)}A\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) + \mathcal{O}(E^2). \quad (6.46)$$

A constant times $\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r})$ is namely the only rotational invariant scalar expression linear in $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ which can be built with the two vectors \mathbf{p} and $\mathbf{E}(\mathbf{r})$. Here A is a dimensionless quantity which, from (6.14), is related to the dielectric constant by $\epsilon = 1 + 3yA$.

The result (6.46), together with (6.14), answers to question b) and shows that the polarization $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ is indeed proportional to the macroscopic field $\mathbf{E}(\mathbf{r})$, the constant of proportionality being an intrinsic quantity of the infinite unperturbed system. It is interesting to note the similarity between our eq. (6.45) and Ramshaw's eq. (6.37). They have the same structure and lead to the same conclusion. Ramshaw's equation looks somewhat simpler than ours, but relies on not so trivial properties of the direct correlation function while our equation is based merely on the large-distance decay of the two-body correlations which is a rather weak assumption.

6.4.2 A new intrinsic expression for the dielectric constant

Our hierarchy approach leads to a new explicit formula for the dielectric constant. If we substitute (6.46) into (6.45), we obtain an equation for A :

$$A\beta(\delta\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{E}) = \beta(\delta\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{E}) + A \int d2d3 G(1, 2, 3)(\beta\mathbf{p}_3 \cdot \mathbf{E})\beta(\delta\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{E}_{\text{dip}}(\mathbf{r}_1|2)). \quad (6.47)$$

The \mathbf{r} dependence of the electric field $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ can be omitted since it does not intervene in the calculation of A . The dielectric constant is therefore given by the following formula, letting $\mathbf{p}_\perp = \delta\mathbf{p}_1$,

$$\epsilon = 1 + \frac{3y}{1 - I} \quad (6.48)$$

where

$$I = \frac{1}{(\mathbf{p}_\perp \cdot \mathbf{E})} \beta \int d2d3 G(1, 2, 3)(\mathbf{p}_3 \cdot \mathbf{E})(\mathbf{p}_\perp \cdot \mathbf{E}_{\text{dip}}(\mathbf{r}_1|2)). \quad (6.49)$$

Because of its structure and of the rotational invariance of the infinite system, $\int d2d3 G(1, 2, 3)(\mathbf{p}_3 \cdot \mathbf{A})(\mathbf{B} \cdot \mathbf{E}_{\text{dip}}(\mathbf{r}_1|2))$ is necessarily of the form $\alpha(\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_1)(\mathbf{B} \cdot \mathbf{p}_1) + \gamma(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})$. Since in our case $\mathbf{p}_\perp \cdot \mathbf{p}_1 = 0$, the factors $(\mathbf{p}_\perp \cdot \mathbf{E})$ cancel out and I is independent of \mathbf{E} and \mathbf{p}_\perp , as expected. The quantity I is also necessarily independent of \mathbf{p}_1 and \mathbf{r}_1 , so that we obtained a well defined intrinsic expression for the dielectric constant.

6.4.3 Uniqueness of the dielectric constant

The question b) is now fully answered but we would like to show explicitly that the formula (6.48) for the dielectric constant is indeed equivalent to the result (6.30) (it has to be so).

The first step in this proof is to rewrite (6.49) in terms of the two- and three-point density functions. We start by studying the function $G(1, 2, 3)$. From the chain rule, we have

$$G(1, 2, 3) = \int d4 \frac{\delta\phi(4)}{\delta\rho^{(1)}(3)} \frac{\delta\rho^{(2,T)}(1, 2)}{\delta\phi(4)}. \quad (6.50)$$

Since

$$\frac{\delta\phi(4)}{\delta\rho^{(1)}(3)} = \frac{1}{\beta} c(4, 3) - \frac{1}{\beta\rho^{(1)}} \delta(4, 3) \quad (6.51)$$

and

$$\frac{\delta\rho^{(2,T)}(1, 2)}{\delta\phi(4)} = -\beta\rho^{(3,T)}(1, 2, 4) - \beta\rho^{(2,T)}(1, 2)[\delta(1, 4) + \delta(2, 4)], \quad (6.52)$$

we find

$$G(1, 2, 3) = \rho^{(1)} h(1, 2) [\delta(1, 3) + \delta(2, 3)] + \frac{1}{\rho^{(1)}} K(1, 2, 3) \quad (6.53)$$

where

$$K(1, 2, 3) = \rho^{(3, \text{T})}(1, 2, 3) - \rho^{(1)} \int d4 (\rho^{(3, \text{T})}(1, 2, 4) + \rho^{(2, \text{T})}(1, 2) [\delta(4, 1) + \delta(4, 2)]) c(4, 3). \quad (6.54)$$

The reader can find a simple diagrammatic interpretation of $K(1, 2, 3)$ in appendix A. Both K and G decay faster than \mathbf{r}_3^{-3} when \mathbf{r}_3 is sent to infinity with 1, 2 and \mathbf{p}_3 fixed. Thus the Fourier transform $\tilde{G}(1, 2; \mathbf{p}_3, \mathbf{k})$ of G with respect to \mathbf{r}_3 is regular at $\mathbf{k} = 0$, and reduces to $\tilde{G}_0(1, 2; \mathbf{p}_3)$. Then, according to (6.49), I can be rewritten as

$$I = \frac{1}{(\mathbf{p}_\perp \cdot \mathbf{E})} \beta \int d\Omega_3 \int d2 (\mathbf{E} \cdot \mathbf{p}_3) (\mathbf{p}_\perp \cdot \mathbf{E}_{\text{dip}}(\mathbf{r}_1|2)) \tilde{G}_0(1, 2; \mathbf{p}_3) \quad (6.55)$$

In order to express (6.55) in terms of the Fourier transforms of correlation functions, we first calculate $\tilde{K}(1, 2; \mathbf{p}_3, \mathbf{k})$:

$$\begin{aligned} \tilde{K}(1, 2; \mathbf{p}_3, \mathbf{k}) &= \tilde{\rho}^{(3, \text{T})}(1, 2; \mathbf{p}_3, \mathbf{k}) - \rho^{(1)} \left\langle \tilde{\rho}^{(3, \text{T})}(1, 2; \mathbf{p}_4, \mathbf{k}) \tilde{c}(\mathbf{k}; \mathbf{p}_4, \mathbf{p}_3) \right\rangle_{\mathbf{p}_4} - \\ &\quad - \rho^{(1)} \rho^{(2, \text{T})}(1, 2) [\tilde{c}(\mathbf{k}; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_3) + \tilde{c}(\mathbf{k}; \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3)]. \end{aligned} \quad (6.56)$$

Substituting (6.6) and (6.13) in (6.56) gives, since the singular terms necessarily cancel out,

$$\begin{aligned} \tilde{K}_0(1, 2; \mathbf{p}_3) &= \tilde{\rho}_0^{(3, \text{T})}(1, 2; \mathbf{p}_3) - \rho^{(1)} \left\langle \tilde{\rho}_0^{(3, \text{T})}(1, 2; \mathbf{p}_4) \tilde{c}_{\text{sr}}(\mathbf{p}_4 \cdot \mathbf{p}_3) \right\rangle_{\mathbf{p}_4} - \\ &\quad - \rho^{(1)} \rho^{(2, \text{T})}(1, 2) [\tilde{c}_{\text{sr}}(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_3) + \tilde{c}_{\text{sr}}(\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{p}_3)]. \end{aligned} \quad (6.57)$$

Let us now insert (6.53) and (6.57) into (6.55). Using $\int d\Omega_3 (\mathbf{E} \cdot \mathbf{p}_3) \tilde{c}_{\text{sr}}(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_3) = a(\mathbf{E} \cdot \mathbf{p}_1)$ where a is defined in (6.12), we obtain

$$\begin{aligned} I &= \frac{\beta(1 - a\rho)}{\rho^{(1)}(\mathbf{E} \cdot \mathbf{p}_\perp)} \left\{ \int d2 (\mathbf{E} \cdot \mathbf{p}_1) (\mathbf{p}_\perp \cdot \mathbf{E}_{\text{dip}}(\mathbf{r}_1|2)) \rho^{(2, \text{T})}(1, 2) + \right. \\ &\quad + \int d2 (\mathbf{E} \cdot \mathbf{p}_2) (\mathbf{p}_\perp \cdot \mathbf{E}_{\text{dip}}(\mathbf{r}_1|2)) \rho^{(2, \text{T})}(1, 2) + \\ &\quad \left. + \int d\Omega_3 (\mathbf{E} \cdot \mathbf{p}_3) \int d2 (\mathbf{p}_\perp \cdot \mathbf{E}_{\text{dip}}(\mathbf{r}_1|2)) \tilde{\rho}_0^{(3, \text{T})}(1, 2; \mathbf{p}_3) \right\}. \end{aligned} \quad (6.58)$$

Since I is independent of \mathbf{E} , we can evaluate the previous equation in the special case where \mathbf{E} is collinear to \mathbf{p}_\perp . The first term then disappears and we are left with

$$\begin{aligned} I &= \frac{\beta(1 - a\rho)}{\rho^{(1)}} \left\{ \int d2 (\hat{\mathbf{p}}_\perp \cdot \mathbf{p}_2) (\hat{\mathbf{p}}_\perp \cdot \mathbf{E}_{\text{dip}}(\mathbf{r}_1|2)) \rho^{(2, \text{T})}(1, 2) + \right. \\ &\quad \left. + \int d\Omega_3 \int d2 (\hat{\mathbf{p}}_\perp \cdot \mathbf{p}_3) (\hat{\mathbf{p}}_\perp \cdot \mathbf{E}_{\text{dip}}(\mathbf{r}_1|2)) \tilde{\rho}_0^{(3, \text{T})}(1, 2; \mathbf{p}_3) \right\}. \end{aligned} \quad (6.59)$$

We completed the first step: the integral I is now expressed in terms of two- and three-point density correlations.

The next step is to relate the integral over the three-point density in (6.59) to a similar integral over a two-point correlation. This relation is obtained by considering the hierarchy equations of the infinite system in the absence of an external field. The variation $\Delta_{\delta\mathbf{p}_1}\rho^{(2,T)}(1, 2)$ produced by an infinitesimal dipole orientation change $\mathbf{p}_1 \rightarrow \mathbf{p}_1 + \delta\mathbf{p}_1$ is given by the second BGY-like equation

$$\Delta_{\delta\mathbf{p}_1}\rho^{(2,T)}(1, 2) = \beta\delta\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{E}_{\text{dip}}(\mathbf{r}_1|2)\rho^{(2)}(1, 2) + \int d3 \rho^{(3)}(1, 2, 3)\beta\delta\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{E}_{\text{dip}}(\mathbf{r}_1|3). \quad (6.60)$$

In order to relate the integral in the last term to the one which appears in (6.59), we start by expressing the two- and three-point density functions in terms of the corresponding fully truncated quantities $[\rho^{(3,T)}(1, 2, 3) = \rho^{(3)}(1, 2, 3) - \rho^{(1)}(\rho^{(2,T)}(2, 3) + \rho^{(2,T)}(1, 3) + \rho^{(2,T)}(1, 2)) - \rho^{(1)}\rho^{(1)}\rho^{(1)}]$:

$$\begin{aligned} \Delta_{\delta\mathbf{p}_1}\rho^{(2,T)}(1, 2) &= \beta\delta\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{E}_{\text{dip}}(\mathbf{r}_1|2)\rho^{(2,T)}(1, 2) + \\ &+ \int d3 [\rho^{(1)}\{\rho^{(1)}\delta(2, 3) + \rho^{(2,T)}(2, 3)\} + \rho^{(3,T)}(1, 2, 3)]\beta\delta\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{E}_{\text{dip}}(\mathbf{r}_1|3). \end{aligned} \quad (6.61)$$

The terms involving $\rho^{(1)}\rho^{(2,T)}(1, 2)$ and $\rho^{(1)}\rho^{(1)}\rho^{(1)}$ vanish indeed by parity, while

$$\rho^{(1)} \int d3 \rho^{(2,T)}(1, 3)\beta\delta\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{E}_{\text{dip}}(\mathbf{r}_1|3) = 0 \quad (6.62)$$

because it is proportional by rotational invariance to $\delta\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_1 = 0$. We take the Fourier transform $\int d^3\mathbf{r}_2 \exp[-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)] \dots$ of (6.61), evaluated in the limit $k \rightarrow 0$ at fixed $\hat{\mathbf{k}}$. On the left hand side, we find from (6.10)

$$\lim_{k \rightarrow 0} \Delta_{\delta\mathbf{p}_1}\tilde{\rho}^{(2,T)}(\mathbf{k}; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = (\rho^{(1)})^2 \left[\alpha(\delta\mathbf{p}_1 \cdot \hat{\mathbf{k}})(\hat{\mathbf{p}}_2 \cdot \hat{\mathbf{k}}) + (\delta\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2)\tilde{h}'_0(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2) \right], \quad (6.63)$$

with $\tilde{h}'_0(x) = d\tilde{h}_0(x)/dx$. Let us consider successively the Fourier transform of the three terms in the right hand side of (6.61). The first term is integrable ($\sim r_{12}^{-6}$) and gives the regular contribution $\beta \int d^3\mathbf{r}_2 \delta\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{E}_{\text{dip}}(\mathbf{r}_1|2)\rho^{(2,T)}(1, 2)$ at $\mathbf{k} = \mathbf{0}$. The second term can be evaluated with the convolution theorem and the result (6.10) on the Fourier transform $\tilde{\rho}^{(2,T)}(\mathbf{k}; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$. Its contribution is entirely singular because $\tilde{\mathbf{E}}_{\text{dip}}(\mathbf{k}; \mathbf{p}_3) = -4\pi\hat{\mathbf{k}}(\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{p}_3)$. From (6.13), the third term is equal in the limit $k \rightarrow 0$ to the sum of the regular term $\beta \int d3 \delta\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{E}_{\text{dip}}(\mathbf{r}_1|3)\tilde{\rho}_0^{(3,T)}(1, 3; \mathbf{p}_2)$ and of a singular term. The identification of the regular terms of the Fourier transform of eq. (6.61), followed by a multiplication by $(\mathbf{p}_\perp \cdot \mathbf{p}_2)$ and an integration over the angles of \mathbf{p}_2 yields

$$\begin{aligned} (\rho^{(1)})^2 \int d\Omega_2 (\hat{\mathbf{p}}_\perp \cdot \mathbf{p}_2)^2 \tilde{h}'_0(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2) &= \beta \int d2 (\hat{\mathbf{p}}_\perp \cdot \mathbf{p}_2)(\hat{\mathbf{p}}_\perp \cdot \mathbf{E}_{\text{dip}}(\mathbf{r}_1|2))\rho^{(2,T)}(1, 2) + \\ &+ \beta \int d\Omega_2 \int d3 (\hat{\mathbf{p}}_\perp \cdot \mathbf{p}_2)(\hat{\mathbf{p}}_\perp \cdot \mathbf{E}_{\text{dip}}(\mathbf{r}_1|3))\tilde{\rho}_0^{(3,T)}(1, 3; \mathbf{p}_2). \end{aligned} \quad (6.64)$$

We completed the second step and, wonderfully enough, the right hand side of this equation is precisely what appears in the braces of eq. (6.59)! We obtain therefore the simple result $I = (1 - a\rho)\rho^{(1)} \int d\Omega_2 (\hat{\mathbf{p}}_\perp \cdot \mathbf{p}_2)^2 \tilde{h}'_0(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2)$. An integration by parts shows furthermore that $I = (1 - a\rho)\rho^{(1)} \int d\Omega_2 (\hat{\mathbf{p}}_1 \cdot \hat{\mathbf{p}}_2)h_0(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2)$. Using the relation (6.12) between a and b , the formula (6.48) for the dielectric constant reduces eventually to

$$\epsilon = 1 + \frac{3y}{1 - a\rho}, \quad (6.65)$$

which is indeed identical to (6.30).

6.5 Conclusion

We have established, in a diagrammatic free way, that the constitutive relation of macroscopic electrostatics holds in the rigid-dipole fluid model. Our approach, based on hierarchy equations, leads to the new formula (6.48) for the dielectric constant and we showed that it is equivalent to the well known formula in terms of the direct correlation function. We stress that the present study, like Ramshaw's approach, does not give a complete answer to the microscopic validation of macroscopic electrostatics. Indeed, it remains to show that $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ can be computed from the macroscopic equations. This requires the analysis at a microscopic level of the surface charge density induced by $\mathbf{E}_0(\mathbf{r})$ on the boundaries.

The rigid-dipole fluid model displays very rich physics and the present analysis focuses only on a narrow part of it. A complete theory of this model would have to discuss the crystalline phase, non-linear effects, time-dependent phenomena, etc... More complicated models of dielectrics can also (and has also been) studied, such as fluids with polarizable molecules and higher multipole moments. In our opinion, a very interesting development would be to carry the classical theory of linear dielectrics to the quantum case. The molecules would then be described by quantum mechanically bound charges, so that no arbitrary model for the molecules would be necessary anymore. A major conceptual difficulty appears however from the fact that the quantum system cannot be appropriately described as a collection of interacting neutral molecules because of the inevitable presence of a tiny amount of free charges. Although the total dipole moment of the system is still well defined, the concept of the local polarization $\mathbf{P}(\mathbf{r})$, defined as the average dipole moment of a small cell, is challenged because formally always equal to zero! It appears to us that the question (b) should be rephrased in the quantum mechanical case to become: Do the microscopic surface charge densities induced in a (quantum) dielectric indeed display, in the appropriate regime, the macroscopic behavior predicted by classical electrostatics? The dielectric properties of quantum matter is under current study by the authors and Ph. A. Martin.

Aknowledgments

The authors thank Ph. A. Martin for fruitful discussions and the "Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique" for financial support.

6.A Appendix

We show in this appendix how eq. (6.54) can be obtained from diagrammatic considerations. In complete similarity with the Ursell function, the truncated three-body density is given by the sum of all topologically different irreducible graphs with 3 white points numbered 1, 2, 3 and any number of black points, linked together by at most one Mayer link $f(i, j) = \exp[-\beta u_{\text{int}}(i, j)] - 1$. An irreducible graph has no articulation point, i.e. no point such that when removed, the graphs splits in several parts, one of them consisting of only black points.

The truncated three-body density therefore satisfies the equation

$$\begin{aligned}
 & \text{Diagram 1} = \text{Diagram 2} + \text{Diagram 3} + \text{Diagram 4} + \text{Diagram 5} \quad (6.66)
 \end{aligned}$$

where $K(1, 2, 3)$ is the sum of all graphs without any nodal point (black or white) between the point 3 and the points 1, 2 (3 can be a nodal point) and $c(1, 2)$ is the direct correlation function (whose graphs do not contain nodal points). The last two terms are necessary to take into account the case where 1 (resp. 2) is a nodal point and 3 is connected to it with a graph without any nodal point. For example, $\circ_3 \text{---} \circ_1 \text{---} \circ_2$ is included in the one but last term while $\circ_1 \text{---} \circ_3 \text{---} \circ_2$ belongs to $K(1, 2, 3)$. The decomposition (6.66) is indeed the graphical equivalent of eq. (6.54). Notice that $K(1, 2, 3)$ is also given by $(\rho^{(1)})^3 \frac{\delta h(1,2)}{\delta \rho^{(1)}(3)}$ because taking this functional derivative corresponds to whitening successively the black points of the Ursell function. Moreover, the previous topological analysis implies that $K(1, 2, 3)$ should decay with \mathbf{r}_3 at least as $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|^{-3} |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|^{-3}$.

Chapitre 7

Conclusion et perspectives

Les articles présentés dans cette thèse contiennent déjà pour la plupart une conclusion indépendante et sont également précédés par un paragraphe introductif qui en résume les principaux résultats. Nous concluons en conséquence cette thèse en évoquant quelques questions qui pourraient être abordées par la suite, dans la continuation de cette étude.

- ★ Le développement en clusters écrantés, introduit au chapitre 5, permet de calculer la susceptibilité électrique du plasma d'électrons et de protons dans une phase atomique ou moléculaire, en tenant compte de manière systématique des différents effets induits par les interactions coulombiennes dans le système (liaison chimique, phénomènes d'écran collectif, de ionisation, de polarisation, etc.). En évaluant les graphes dans la limite atomique, nous avons montré que l'on obtient la valeur $\epsilon = 1 + 4\pi\rho_a^{\text{id}}\alpha$ pour la constante diélectrique. Il serait intéressant de calculer et de classifier les premières corrections à cette valeur asymptotique de ϵ . Quelle est l'importance relative des contributions associées aux états liés autre que l'atome (H_2 , H^- , ...), aux interactions entre atomes, ions et molécules, aux états excités? Notre développement diagrammatique fournit des formules explicites pour ces contributions, qui pourraient par exemple être calculées numériquement.
- ★ Le potentiel effectif ϕ introduit au chapitre 4 incorpore des effets dus à la statistique quantique des particules, via les "coefficients d'écran" $\kappa^2(k, n)$ (voir (4.4)). Nous avons montré que ces coefficients sont toujours positifs à basse densité, où les effets d'échanges sont peu importants. Que se passe-t-il si, à plus haute densité, $\kappa^2(k, n)$ s'annule pour certaines valeurs de ses arguments?
- ★ Nous avons proposé au §4.6.2 une approximation simple pour la fonction de corrélation à deux particules d'un plasma quantique peu dense. Cette approximation est compatible avec les règles d'écran et rend compte des phénomènes coulombiens aux diverses échelles de longueurs: liaison chimique à courte distance, écran de Debye aux distances intermédiaires et queues algébriques aux grandes distances. Il serait intéressant de comparer cette approximation avec les résultats numériques de simulations Monte Carlo quantiques.
- ★ Nous avons montré dans le complément que la loi locale $\mathbf{P}(\mathbf{r}) = (\epsilon - 1)/(4\pi)\mathbf{E}(\mathbf{r})$ de l'électrostatique macroscopique est satisfaite en volume pour un modèle classique de fluide dipolaire. Cette étude pourrait être poursuivie en calculant les champs près des bords du système, où une densité superficielle de charge apparaît. Ceci permettrait de fournir une validation microscopique complète des équations macroscopiques (dans le cadre de ce modèle), et d'explicitier les aspects microscopiques de la phénoménologie des diélectriques.

- ★ Un programme intéressant serait d'aborder la question précédente dans le cas quantique, en considérant un plasma d'électrons et de protons dans la limite atomique, placé dans un champ électrique uniforme et confiné par une paroi. Peut-on montrer que la constante diélectrique déduite à partir de la charge induite au voisinage de la paroi s'identifie avec celle obtenue au chapitre 5 en considérant un système infiniment étendu? Comme les atomes près de la paroi sont perturbés par celle-ci (orbitales électroniques déformées), l'équivalence entre ces deux définitions de la constante diélectrique ne semble pas évidente a priori.

Cette liste n'est naturellement pas exhaustive. La méthode des graphes de Mayer quantiques permet de calculer à basse densité les quantités d'équilibre de tout problème de mécanique statistique quantique avec forces à deux corps (pas nécessairement coulombiennes), et de nombreux autres problèmes pourraient également être étudié à l'aide de ce formalisme (condensation de Bose-Einstein, forces de Casimir, ...).

Annexe A

Intégrales fonctionnelles gaussiennes

A.1 Définition d'un champ gaussien

Cas discret: variable aléatoire gaussienne

Soit $x \in \mathbb{R}^n$ une variable aléatoire gaussienne de densité de probabilité (normalisée)

$$P(x) = \frac{\sqrt{\det A}}{(2\pi)^{n/2}} e^{-\frac{1}{2}(x, Ax)}, \quad \int dx P(x) = 1. \quad (\text{A.1})$$

Dans (A.1), le produit scalaire (x, y) est défini par

$$(x, y) = \sum_{i=1}^n x_i y_i \quad (\text{A.2})$$

et $A = (a_{ij})$ est une matrice $n \times n$ réelle, symétrique et définie positive [$(x, Ax) \geq 0, \forall x$]. La valeur moyenne $\langle F \rangle$ d'une fonction $F(x)$ vaut

$$\langle F \rangle = \int dx P(x) F(x). \quad (\text{A.3})$$

La transformée de Fourier de la distribution (A.1) se calcule aisément (intégrale gaussienne):

$$\langle e^{i(k, x)} \rangle = e^{-\frac{1}{2}(k, Ak)}. \quad (\text{A.4})$$

Dans le cas $k = 0$, on retrouve la normalisation $\int dx P(x) = 1$. Les moments de la distribution $P(x)$ s'obtiennent par différenciation de (A.4). En particulier, le second moment vaut

$$\langle x_i x_j \rangle = -\frac{\partial}{\partial k_i} \frac{\partial}{\partial k_j} \langle e^{i(k, x)} \rangle \Big|_{k=0} = (A^{-1})_{ij}. \quad (\text{A.5})$$

Pour une variable aléatoire gaussienne, la donnée de la covariance $C(i, j) = \langle x_i x_j \rangle = (A^{-1})_{ij} = (i|A^{-1}|j)$ détermine ainsi entièrement la densité de probabilité $P(x)$. Comme A est défini positif, la covariance (A.5) est également définie positive.

Cas continu: champ gaussien

En prenant la limite $n \rightarrow \infty$, on peut faire correspondre à la variable aléatoire $x \in \mathbb{R}^n$ un champ $\phi(r) : \mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{R}$ en identifiant les composantes $\{x_i\}_{i=1,\dots,n}$ de x aux composantes $\{\phi(r)\}_{r \in \mathbb{R}^d}$ du champ. On définit une distribution gaussienne pour le champ ϕ en généralisant (A.4) à

$$\boxed{\langle e^{i(f,\phi)} \rangle = e^{-\frac{1}{2}(f, A^{-1}f)}}. \quad (\text{A.6})$$

Dans (A.6), f est une fonction de \mathbb{R}^d dans \mathbb{R} , le produit scalaire est défini par

$$(f, \phi) = \int dr f(r)\phi(r) \quad (\text{A.7})$$

et A est un opérateur linéaire réel, symétrique [$(r_1|A|r_2) = (r_2|A|r_1)$] et défini positif [$(f, Af) \geq 0$ quelque soit f]. La valeur moyenne d'une fonctionnelle $F[\phi]$ peut être notée de manière analogue à (A.3):

$$\langle F \rangle = \int d[\phi] e^{-\frac{1}{2}(\phi, A\phi)} F[\phi] \quad (\text{A.8})$$

où $d[\phi]$ signifie l'intégration sur toutes les composantes $\{d\phi(r)\}_{r \in \mathbb{R}^d}$ avec la normalisation appropriée. Nous adoptons ici une notation plus condensée, en écrivant simplement $\langle F \rangle = \int D(\phi) F[\phi]$. La normalisation de la mesure $D(\phi)$ s'exprime par $\int D(\phi) = 1$ (ce qui correspond à prendre $f = 0$ dans (A.6)). De manière analogue à (A.5), la covariance s'obtient par dérivée fonctionnelle de (A.6):

$$C(r_1, r_2) \equiv \langle \phi(r_1)\phi(r_2) \rangle = -\frac{\delta}{\delta f(r_1)} \frac{\delta}{\delta f(r_2)} \langle e^{i(f,\phi)} \rangle \Big|_{f=0} = (r_1|A^{-1}|r_2) \quad (\text{A.9})$$

où $(r_1|A^{-1}|r_2)$ est le noyau de l'opérateur de covariance A^{-1} :

$$(A^{-1}\phi)(r_1) = \int dr_2 (r_1|A^{-1}|r_2)\phi(r_2). \quad (\text{A.10})$$

La donnée de la covariance $C(r_1, r_2)$, qui doit être une fonction réelle, symétrique et définie positive, détermine donc entièrement la mesure gaussienne $D(\phi)$. La notion d'intégrale fonctionnelle gaussienne a des applications utiles en physique quantique et statistique, comme le rappellent les deux sections suivantes.

A.2 Représentation de Feynman-Kac

La représentation de Feynman-Kac permet d'exprimer en terme d'une intégrale fonctionnelle gaussienne les éléments de matrice du facteur de Gibbs $\exp[-\beta H]$ d'un système quantique.

Particule dans un potentiel V

L'Hamiltonien d'une particule de masse m dans un champ extérieur $V(\mathbf{r})$ est $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{q})$. La formule de Feynman-Kac (voir par ex. [78] ou [59]) affirme que

$$\langle \mathbf{r}_2 | e^{-\beta H} | \mathbf{r}_1 \rangle = \frac{1}{(2\pi\lambda^2)^{3/2}} e^{-\frac{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|^2}{2\lambda^2}} \int D(\boldsymbol{\xi}) e^{-\beta \int_0^1 ds V(\mathbf{r}_{1,2}(s))} \quad (\text{A.11})$$

où

$$\mathbf{r}_{1,2}(s) = (1-s)\mathbf{r}_1 + s\mathbf{r}_2 + \lambda_\alpha \boldsymbol{\xi}(s), \quad \boldsymbol{\xi}(0) = \boldsymbol{\xi}(1) = 0, \quad \lambda = \hbar \sqrt{\frac{\beta}{m}}. \quad (\text{A.12})$$

L'intégrale dans (A.11) correspond à sommer sur tous les chemins browniens possibles $\mathbf{r}_{1,2}(s)$ partant du point \mathbf{r}_1 et aboutissant au point \mathbf{r}_2 après un temps unité (intégrale de chemin). Les écarts $\boldsymbol{\xi}(s)$, $0 \leq s \leq 1$, du chemin par rapport à la ligne droite sont distribués selon la mesure $D(\boldsymbol{\xi})$ dite du *pont brownien*. Cette mesure gaussienne, qui est normalisée, est définie par sa covariance

$$\int D(\boldsymbol{\xi}) \xi_\mu(s_1) \xi_\nu(s_2) = \delta_{\mu,\nu} [\min(s_1, s_2) - s_1 s_2]. \quad (\text{A.13})$$

La formule de Feynman-Kac (A.11) est un cas particulier d'une formule plus générale qui permet de représenter des éléments de matrice de la forme

$$\langle \mathbf{r}_2 | e^{-\beta H} \mathcal{T} [F_1(\mathbf{q}, \tau_1) \dots F_n(\mathbf{q}, \tau_n)] | \mathbf{r}_1 \rangle \quad (\text{A.14})$$

où

$$F(\mathbf{q}, \tau) \equiv e^{\tau \beta H} F(\mathbf{q}) e^{-\tau \beta H} \quad (\text{A.15})$$

est l'opérateur $F(\mathbf{q})$ [c'est-à-dire une fonction arbitraire de l'opérateur de position \mathbf{q}] évolué au temps imaginaire $\tau \in [0, 1]$, et \mathcal{T} est l'opérateur d'ordre chronologique. Cet opérateur ordonne les $F_i(\mathbf{q}, \tau_i)$ dans (A.14) selon les valeurs de τ_i croissantes de droite à gauche, c'est-à-dire

$$\mathcal{T} [F_1(\mathbf{q}, \tau_1) F_2(\mathbf{q}, \tau_2)] = \begin{cases} F_1(\mathbf{q}, \tau_1) F_2(\mathbf{q}, \tau_2) & \text{si } \tau_1 \geq \tau_2 \\ F_2(\mathbf{q}, \tau_2) F_1(\mathbf{q}, \tau_1) & \text{si } \tau_1 < \tau_2. \end{cases} \quad (\text{A.16})$$

Pour un élément de matrice diagonal, la représentation en intégrale fonctionnelle de (A.14) est (voir par exemple [59]):

$$\langle \mathbf{r} | e^{-\beta H} \mathcal{T} [F_1(\mathbf{q}, \tau_1) \dots F_n(\mathbf{q}, \tau_n)] | \mathbf{r} \rangle = \frac{1}{(2\pi\lambda^2)^{3/2}} \int D(\boldsymbol{\xi}) F_1(\mathbf{r} + \lambda \boldsymbol{\xi}(\tau_1)) \dots F_n(\mathbf{r} + \lambda \boldsymbol{\xi}(\tau_n)) \exp \left[-\beta \int_0^1 ds V(\mathbf{r} + \lambda \boldsymbol{\xi}(s)) \right] \quad (\text{A.17})$$

Cette formule, qui fait le lien entre le langage de l'intégration fonctionnelle et le langage opératoire sera utile au chapitre 5 pour convertir certaines expressions issues des graphes de Mayer quantiques en termes d'opérateurs.

N particules en interaction

La formule de Feynman-Kac (A.11) se généralise à un système de N particules interagissant via un potentiel à deux corps $V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$:

$$\langle \{\mathbf{r}'_i\} | e^{-\beta H_{\Lambda, N}} | \{\mathbf{r}_i\} \rangle = \left[\prod_{i=1}^N \frac{1}{(2\pi\lambda_\alpha^2)^{3/2}} \exp \left[-\frac{|\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}_i|^2}{2\lambda_\alpha^2} \right] \right] \int D(\boldsymbol{\xi}_1) \dots \int D(\boldsymbol{\xi}_N) \exp \left[-\beta \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N e_{\alpha_i} e_{\alpha_j} \int_0^1 ds V(\mathbf{r}_i + \lambda_{\alpha_i} \boldsymbol{\xi}_i(s) - \mathbf{r}_j - \lambda_{\alpha_j} \boldsymbol{\xi}_j(s)) \right] \quad (\text{A.18})$$

D'après (A.18), les chemins browniens $\mathbf{r}_i + \lambda_{\alpha_i} \boldsymbol{\xi}_i(s)$ des particules n'interagissent qu'au même temps imaginaire $0 \leq s \leq 1$, et non à tous les temps selon

$$\int_0^1 ds_i \int_0^1 ds_j V(\mathbf{r}_i + \lambda_{\alpha_i} \boldsymbol{\xi}_i(s) - \mathbf{r}_j - \lambda_{\alpha_j} \boldsymbol{\xi}_j(s)). \quad (\text{A.19})$$

Cette particularité de la formule de Feynman-Kac joue un rôle crucial dans l'étude des fonctions de corrélation d'un plasma quantique. Avec l'interaction (A.19), la décroissance des corrélations serait exponentielle, alors que l'interaction (A.18) conduit à une décroissance algébrique [24].

A.3 Transformation de Sine-Gordon

La transformation de Sine-Gordon¹ permet de représenter la fonction de partition Ξ_Λ d'un système de particules interagissant via un potentiel à deux corps, comme une moyenne de fonctions de partition $\Xi_{\Lambda, \text{id}}[\phi]$ pour un système sans interaction dans un champ extérieur aléatoire ϕ . Nous présentons cette transformation dans le cas d'un potentiel d'interaction $V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ défini positif, d'abord dans le cas d'un système classique, puis dans le cas quantique.

Cas classique

L'idée de la transformation de Sine-Gordon est d'introduire un champ aléatoire gaussien dont la covariance (A.9) est donnée par le potentiel d'interaction:

$$\langle \phi(\mathbf{r}_1) \phi(\mathbf{r}_2) \rangle \equiv V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \quad (\text{A.20})$$

Ce choix est possible pour tout potentiel d'interaction symétrique et défini positif. Avec la mesure $D(\phi)$ ainsi définie, et le choix $f(\mathbf{r}) = \sqrt{\beta} \sum_{i=1}^N e_{\alpha_i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$, la formule (A.6) devient

$$e^{-\frac{\beta}{2} \sum_{i,j=1}^N e_{\alpha_i} e_{\alpha_j} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} = \int D(\phi) e^{i\sqrt{\beta} \sum_{i=1}^N e_{\alpha_i} \phi(\mathbf{r}_i)} \quad (\text{A.21})$$

en supposant que $V(\mathbf{0})$ soit fini. Le facteur de Gibbs d'interaction à deux corps, *self-énergies comprises*, s'écrit donc comme une moyenne d'un facteur de Gibbs pour des particules sans interaction dans un champ extérieur aléatoire complexe. En utilisant cette formule, la fonction de partition grand canonique d'un système classique peut s'écrire comme

$$\Xi_{\text{cl}} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\prod_{i=1}^N \sum_{\alpha_i=1}^S \frac{e^{\beta \mu_{\alpha_i}}}{(2\pi \lambda_{\alpha_i}^2)^{3/2}} \int_{\Lambda} d\mathbf{r}_i \right) e^{-\beta \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N e_{\alpha_i} e_{\alpha_j} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \quad (\text{A.22})$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\prod_{i=1}^N \sum_{\alpha_i} \frac{e^{\beta \mu_{\alpha_i}}}{(2\pi \lambda_{\alpha_i}^2)^{3/2}} \int_{\Lambda} d\mathbf{r}_i \right) \int D(\phi) e^{i\sqrt{\beta} \sum_{i=1}^N e_{\alpha_i} \phi(\mathbf{r}_i)} e^{-\sum_{i=1}^N \frac{\beta e_{\alpha_i}^2}{2} V(\mathbf{0})} \quad (\text{A.23})$$

$$= \int D(\phi) \Xi'_{\text{cl, id}} \left[-\frac{i}{\sqrt{\beta}} \phi \right] \quad (\text{A.24})$$

où

$$\Xi'_{\text{cl, id}}[\phi] = \exp \left[\sum_{\alpha} \int_{\Lambda} d\mathbf{r} \frac{e^{\beta \mu'_{\alpha}}}{(2\pi \lambda_{\alpha}^2)^{3/2}} e^{-\beta e_{\alpha} \phi(\mathbf{r})} \right], \quad \mu'_{\alpha} = \mu_{\alpha} - \frac{e_{\alpha}^2}{2} V(\mathbf{0}). \quad (\text{A.25})$$

est la fonction de partition grand canonique d'un système de particules sans interaction, de potentiels chimiques $\{\mu'_{\alpha}\}$, dans un champ extérieur $\phi(\mathbf{r})$.

¹aussi connue sous le nom de transformation de Hubbard-Stratonovitch en matière condensée

Cas quantique

Dans le cas quantique, la transformation de Sine-Gordon s'applique encore, mais nécessite l'introduction d'un champ extérieur complexe "dépendant du temps". La fonction de partition grand canonique quantique (2.41) est

$$\Xi_{\Lambda} = \sum_{\{N_{\alpha}\}} \text{TrP} \exp \left[-\beta \left(H_{\Lambda, N}^{(0)} - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} N_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N e_{\alpha_i} e_{\alpha_j} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right) \right] \quad (\text{A.26})$$

où nous avons introduit l'Hamiltonien libre $H_{\Lambda, N}^{(0)} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_{\alpha_i}} \Delta_i$. On contourne le problème de la non commutativité des opérateurs $H_{\Lambda, N}^{(0)}$ et V en utilisant la formule de Trotter:

$$\Xi_{\Lambda} = \sum_{\{N_{\alpha}\}} \text{TrP} \lim_{n \rightarrow \infty} \prod_1^n e^{-\frac{\beta}{n} \left[H_{\Lambda, N}^{(0)} - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} N_{\alpha} \right]} e^{-\frac{\beta}{n} \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N e_{\alpha_i} e_{\alpha_j} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \quad (\text{A.27})$$

D'après (A.21), chaque facteur d'interaction à deux corps dans (A.27) peut être écrit comme

$$e^{-\frac{\beta}{n} \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N e_{\alpha_i} e_{\alpha_j} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} = \int D(\phi) e^{i \sqrt{\frac{\beta}{n}} \sum_{i=1}^N \phi(\mathbf{r}_i)} e^{\frac{\beta}{n} \sum_{i=1}^N \frac{e_{\alpha_i}^2}{2} V(\mathbf{0})}. \quad (\text{A.28})$$

En introduisant à nouveau les potentiels chimiques $\{\mu'_{\alpha}\}$ (A.25), la fonction de partition devient

$$\Xi_{\Lambda} = \sum_{\{N_{\alpha}\}} \text{TrP} \lim_{n \rightarrow \infty} \int D(\phi_1) \dots D(\phi_n) \prod_{k=1}^n e^{-\frac{\beta}{n} \left[H_{\Lambda, N}^{(0)} - \sum_{\alpha} \mu'_{\alpha} N_{\alpha} \right]} e^{i \sqrt{\frac{\beta}{n}} \sum_{i=1}^N \phi_k(\mathbf{r}_i)}. \quad (\text{A.29})$$

Afin d'employer maintenant la formule de Trotter en sens inverse, nous unissons les champs $\{\phi_j(\mathbf{r})\}$ en un seul champ $\phi(\mathbf{r}, s)$ dépendant d'un temps $0 \leq s \leq 1$ selon

$$\phi(\mathbf{r}, s) \equiv \phi_j(\mathbf{r}) / \sqrt{n} \quad \text{pour} \quad s \in \left[\frac{j-1}{n}, \frac{j}{n} \right]. \quad (\text{A.30})$$

En introduisant la mesure gaussienne $D^{[0,1]}(\phi)$ définie par

$$\int D^{[0,1]}(\phi) \phi(\mathbf{r}, s) \phi(\mathbf{r}', s') = \delta(s - s') V(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad s, s' \in [0, 1], \quad (\text{A.31})$$

la fonction de partition (A.29) devient

$$\Xi_{\Lambda} = \int D^{[0,1]}(\phi) \sum_{\{N_{\alpha}\}} \text{TrP} \mathcal{T} e^{-\beta \int_0^1 ds \left(H_{\Lambda, N}^{(0)} - \sum_{\alpha} \mu'_{\alpha} N_{\alpha} - \frac{i}{\sqrt{\beta}} \sum_{i=1}^N e_{\alpha_i} \phi(\mathbf{r}_i, s) \right)} \quad (\text{A.32})$$

où \mathcal{T} est l'opérateur d'ordre chronologique (exponentielle ordonnée dans le temps). En résumé

$$\Xi_{\Lambda} = \int D^{[0,1]}(\phi) \Xi'_{\Lambda, \text{id}}[-i\beta^{-\frac{1}{2}} \phi] \quad (\text{A.33})$$

où

$$\Xi'_{\Lambda, \text{id}}[\phi] = \sum_{\{N_\alpha\}} \text{Tr P } \mathcal{T} e^{-\beta \int_0^1 ds \left(H_{\Lambda, N}^{(0)} - \sum_\alpha \mu'_\alpha N_\alpha + \sum_{i=1}^N e_{\alpha_i} \phi(\mathbf{r}_i, s) \right)}. \quad (\text{A.34})$$

La fonction de partition Ξ_Λ s'écrit donc comme une moyenne de fonctions de partition pour un système de particules sans interaction dans un champ extérieur "dépendant du temps" $\phi(\mathbf{r}, s)$.

La représentation de Sine-Gordon (A.33) est particulièrement utile, car la fonction de partition idéale $\Xi_{\Lambda, \text{id}}[\phi]$ peut être calculée formellement [17]. Dans l'approximation de Maxwell-Boltzmann, qui correspond à ne garder dans le projecteur P (2.42) que la permutation identité, on trouve, en utilisant (3.2),

$$\Xi_{\Lambda, \text{id}}[\phi] = \sum_{\{N_\alpha\}} \prod_\alpha \frac{1}{N_\alpha!} \text{Tr } \mathcal{T} e^{-\beta \int_0^1 \left(H_{\Lambda, N}^{(0)} - \sum_\alpha \mu_\alpha N_\alpha + \sum_{i=1}^N e_{\alpha_i} \phi(\mathbf{r}_i, s) \right)} \quad (\text{A.35})$$

$$= \exp \left[\sum_\alpha \text{Tr } \mathcal{T} e^{-\beta \int_0^1 ds [h_\alpha(s) - \mu_\alpha]} \right] \quad (\text{A.36})$$

où

$$h_\alpha(s) = -\frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \Delta + e_\alpha \phi(\mathbf{r}, s) \quad (\text{A.37})$$

est l'Hamiltonien pour une particule d'espèce α . Sans l'approximation de Maxwell-Boltzmann, le résultat est

$$\Xi_{\Lambda, \text{id}}[\phi] = \exp \left[\sum_\alpha \sum_{q=1}^{\infty} \frac{\eta_\alpha^{q-1}}{q} \text{Tr } \mathcal{T} e^{-\beta \int_0^q ds [h_\alpha(s) - \mu_\alpha]} \right]. \quad (\text{A.38})$$

où $\phi(\mathbf{r}, s)$ est étendu périodiquement en s , avec période unité.

Démonstration de (A.38) Les particules se subissant pas d'interaction mutuelles, la fonction de partition $\Xi_{\Lambda, \text{id}}[\phi] = \prod_\alpha \Xi_{\Lambda, \text{id}, \alpha}[\phi]$ se factorise, avec

$$\Xi_{\Lambda, \text{id}, \alpha}[\phi] = \sum_{N_\alpha=1}^{\infty} \text{Tr P } \mathcal{T} e^{-\beta (H_\alpha - \mu_\alpha N_\alpha)}, \quad H_\alpha = \int_0^1 ds \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_{\alpha_i}} \Delta_i + e_{\alpha_i} \phi(\mathbf{r}_i, s) \right), \quad (\text{A.39})$$

la fonction de partition relative aux particules d'espèce α . Pour alléger la notation, nous omettons temporairement l'indice α , et posons $\Xi_{\text{idéal}} = \Xi_{\Lambda, \text{id}, \alpha}[\phi]$. Le système décrit par $\Xi_{\text{idéal}}$ est constitué de N particules (caractérisées par leur masse m , leur charge e et leur spin σ), de potentiel chimique μ , dans un champ $\phi(\mathbf{r}, s)$, et obéissant à la statistique de Bose-Einstein ($\eta = +1$) si σ est entier ou de Fermi-Dirac ($\eta = -1$) si σ est demi-entier. Nous commençons par calculer le nombre moyen $\langle N \rangle$ de particules en fonction du potentiel chimique μ , pour en déduire ensuite la fonction de partition $\Xi_{\text{idéal}}$ par intégration de la formule

$$\langle N \rangle = \frac{\partial \ln \Xi_{\text{idéal}}}{\partial (\beta \mu)}. \quad (\text{A.40})$$

En seconde quantification, la fonction de partition $\Xi_{\text{idéal}}$ est donnée par

$$\Xi_{\text{idéal}} = \text{Tr } \mathcal{T} e^{-\beta (\mathbb{H} - \mu \mathbb{N})} \quad (\text{A.41})$$

où la trace est prise sur l'espace de Fock et

$$\mathbb{H} = \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \int_0^1 ds a_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) h(s) a_{\sigma}(\mathbf{r}), \quad \mathbb{N} = \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} a_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) a_{\sigma}(\mathbf{r}). \quad (\text{A.42})$$

Dans (A.42), $h(s)$ est l'Hamiltonien à une particule (A.37) et $a_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r})$ et $a_{\sigma}(\mathbf{r})$ sont les opérateurs de création et d'annihilation. Ces derniers obéissent aux relations de (anti)commutation

$$a_{\sigma}(\mathbf{r}) a_{\sigma'}(\mathbf{r}') = \eta a_{\sigma'}(\mathbf{r}') a_{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.43})$$

$$a_{\sigma}(\mathbf{r}) a_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}') - \eta a_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}') a_{\sigma}(\mathbf{r}) = \delta_{\sigma, \sigma'} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (\text{A.44})$$

Le nombre moyen de particules $\langle N \rangle$ est

$$\langle N \rangle = \frac{\partial \ln \Xi_{\text{idéal}}}{\partial(\beta\mu)} = \frac{1}{\Xi_{\text{idéal}}} \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \text{Tr} \left\{ a_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) a_{\sigma}(\mathbf{r}) \mathcal{T} e^{-\beta(\mathbb{H} - \mu\mathbb{N})} \right\} \quad (\text{A.45})$$

Les relations de commutation impliquent que

$$a_{\sigma}(\mathbf{r}) \mathcal{T} e^{-\beta(\mathbb{H} - \mu\mathbb{N})} = \mathcal{T} e^{-\beta(\mathbb{H} - \mu\mathbb{N})} \int d\mathbf{r}' \mathcal{T} e^{-\beta \int_0^1 [h(s) - \mu]}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') a_{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.46})$$

où $\mathcal{T} \exp(-\beta \int_0^1 [h(s) - \mu](\mathbf{r}, \mathbf{r}'))$ est le noyau de l'opérateur $\mathcal{T} \exp(-\beta \int_0^1 [h(s) - \mu])$. En utilisant la cyclicité de la trace et (A.46), la valeur moyenne $\langle N \rangle$ devient Le calcul de $\langle N \rangle$ s'effectue maintenant sans difficulté:

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\Xi_{\text{idéal}}} \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \text{Tr} \left\{ a_{\sigma}(\mathbf{r}) \mathcal{T} e^{-\beta(\mathbb{H} - \mu\mathbb{N})} a_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \right\} \quad (\text{A.47})$$

$$= \frac{1}{\Xi_{\text{idéal}}} \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \mathcal{T} e^{-\beta \int_0^1 ds [h(s) - \mu]}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \text{Tr} \left\{ \mathcal{T} e^{-\beta(\mathbb{H} - \mu\mathbb{N})} a_{\sigma}(\mathbf{r}') a_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \right\} \quad (\text{A.48})$$

En utilisant (A.44) et (A.41), nous obtenons

$$\langle N \rangle = \text{Tr} \mathcal{T} e^{-\beta \int_0^1 ds [h(s) - \mu]} + \eta \frac{1}{\Xi_{\text{idéal}}} \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \mathcal{T} e^{-\beta \int_0^1 ds [h(s) - \mu]}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \text{Tr} a_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) a_{\sigma}(\mathbf{r}') \mathcal{T} e^{-\beta(\mathbb{H} - \mu\mathbb{N})} \quad (\text{A.49})$$

où $\text{Tr} \dots = \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \langle \mathbf{r}, \sigma | \dots | \mathbf{r}, \sigma \rangle$ est la trace sur l'espace à une particule. Les opérations précédentes sur la trace peuvent être répétées un nombre arbitraire de fois, si bien que

$$\langle N \rangle = \sum_{q=1}^{\infty} \eta^{q-1} \text{Tr} \mathcal{T} e^{-\beta \int_0^q ds [h(s) - \mu]} \quad (\text{A.50})$$

où $\phi(\mathbf{r}, s)$ est étendu périodiquement en s (période unité)². Après rétablissement de l'indice d'espèce α , la fonction de partition idéale (A.39) vaut

$$\Xi_{\Lambda, \text{id}, \alpha}[\phi] = \exp \left[\int_{-\infty}^{\beta\mu} \langle N_{\alpha} \rangle d(\beta\mu) \right] = \exp \left[\sum_{q=1}^{\infty} \frac{\eta_{\alpha}^{q-1}}{q} \text{Tr} \mathcal{T} e^{-\beta \int_0^q ds [h_{\alpha}(s) - \mu_{\alpha}]} \right]. \quad (\text{A.52})$$

Cette formule s'identifie bien avec (A.38) après avoir pris le produit sur $\alpha = 1, \dots, S$.

²Remarquons que dans le cas où ϕ ne dépend pas de s , (A.50) devient une série géométrique. Cette dernière peut être sommée explicitement, et l'on obtient, en évaluant la trace sur la base des états propres $|n\rangle$ de l'énergie,

$$\langle N \rangle = \sum_n \frac{1}{\eta} \sum_{q=1}^{\infty} \left(\eta e^{-\beta(E_n - \mu)} \right)^q = \sum_n \frac{1}{e^{\beta(E_n - \mu)} - \eta}.$$

On reconnaît dans cette formule la distribution de Fermi-Dirac ou de Bose-Einstein pour le nombre d'occupation des états d'énergies E_n .

Annexe B

Resommation des divergences coulombiennes

Nous effectuons dans cette annexe la resommation des divergences coulombiennes dans les graphes G_n des développements de Mayer des fonctions de corrélation à n boucles $\rho^{(n,T)}(\mathcal{L}_1, \dots, \mathcal{L}_n)$. Nous considérons les séries en *activité*, données par (3.39) dans le cas $n = 1$ et (3.43) dans le cas $n = 2$.

Le principe de la resommation consiste à isoler, dans les liens f de Mayer, les termes asymptotiques à décroissance lente, et à effectuer, dans tous les graphes générés par cette décomposition, les intégrales sur la position des boucles qui conduisent à des contributions divergentes en limite thermodynamique.

Décomposition du lien de Mayer

Décomposons le lien de Mayer f (3.40) dans les graphes G_n selon

$$f(i, j) = f_c(i, j) + \frac{1}{2}f_c^2(i, j) + f_T(i, j), \quad (\text{B.1})$$

où nous avons abrégé \mathcal{L}_i par i et défini

$$f_c(i, j) \equiv -\beta_{ij}V(i, j) \quad (\text{B.2})$$

$$f_T(i, j) \equiv e^{f_c(i, j)} - 1 - f_c(i, j) - \frac{1}{2}f_c^2(i, j). \quad (\text{B.3})$$

Notons que le lien “à courte portée” $f_T(i, j)$ n’est pas intégrable, car proportionnel à grande distance à $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^{-3}$. Nous verrons toutefois qu’après sommation de toutes les contributions divergentes en limite thermodynamique (provenant des intégrations sur la position des boucles reliées par un lien f_c ou $\frac{1}{2}f_c^2$ au reste du graphe), nous obtiendrons des graphes de Mayer resommés qui sont tous finis en limite thermodynamique. Nous représentons graphiquement la décomposition (B.1) par¹

$$\begin{array}{c} \text{---} f \text{---} \\ \circ \quad \quad \circ \\ a \quad \quad b \end{array} = \begin{array}{c} \text{---} f_c \text{---} \\ \circ \quad \quad \circ \end{array} + \begin{array}{c} \frac{1}{2}f_c^2 \\ \circ \quad \quad \circ \\ \text{---} \quad \text{---} \end{array} + \begin{array}{c} \text{---} f_T \text{---} \\ \circ \quad \quad \circ \end{array} \quad (\text{B.4})$$

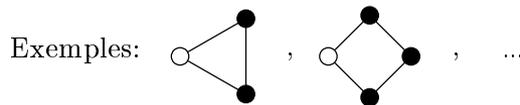
¹Le dessin représentant le facteur $\frac{1}{2}f_c^2$ peut être interprété comme un lien à part entière, ou comme deux liens f_c en parallèle avec un facteur de symétrie $\frac{1}{2!}$.

Avec cette décomposition, le développement en activité des fonctions $\rho_T(1, \dots, n)$ fait intervenir des graphes \tilde{G}_n dans lesquels deux points donnés peuvent être reliés à choix par le lien coulombien f_c , le lien tronqué f_T ou par deux liens coulombiens f_c en parallèle (ou de manière équivalente par un lien $\frac{1}{2}f_c^2$).

Intégration sur les points coulombiens

Définissons la terminologie suivante:

- Un **point coulombien** est un point avec la propriété de n'être connecté au reste du graphe que par exactement deux liens coulombien f_c . Un tel point peut donc être le point interne d'une convolution $f_c \star f_c$, ou être un point relié à un point d'articulation² par deux liens f_c en parallèle.
- Une **chaîne coulombienne** est une chaîne de convolution dans laquelle tous les points intermédiaires sont coulombiens.
- Une **boucle coulombienne** est
 - une chaîne coulombienne (de ≥ 2 points coulombiens intermédiaires) partant et aboutissant au même point, appelé point racine de la boucle.



- le graphe “en boucle” formé d'un point noir relié au point racine de la boucle par deux liens f_c en parallèle: .

En effectuant toutes les intégrations associées aux points noirs coulombiens, la somme sur les graphes $\tilde{\Gamma}$ est convertie en une somme de graphes “resommés”, dit **graphes prototypes**, libres de divergences coulombiennes. Pour effectuer cette sommation, regroupons les graphes \tilde{G}_n en classes telles que tous les graphes d'une classe donnent lieu, après intégration sur tous les points noirs coulombiens, à un même graphe prototype G_n . Les points d'un graphe \tilde{G}_n qui survivent comme points dans un diagramme G_n sont les points racines, les points reliés à un seul point de \tilde{G}_n par un lien f_T ou f_c , les points de convolution non coulombiens, et les points qui sont reliés à plus de deux autres points de \tilde{G}_n . Les chaînes coulombiennes, de même que les boucles coulombiennes (liées à l'existence de points d'articulation) “disparaissent” dans le processus de sommation.

Le potentiel effectif $\phi(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$

Soit $F_{ch}(a, b)$ la somme des chaînes coulombiennes de toutes les longueurs possibles entre deux points a et b :

$$\overset{F_{ch}}{\circ \cdots \circ} = \circ \text{---} \bullet \text{---} \circ + \circ \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \circ + \dots \tag{B.6}$$

Dans cette définition, les points blancs ont un poids unité et les points noirs le poids $z(\mathcal{L})$ (3.15) (graphes en activité). L'objet central de la diagrammatique resommée est le lien $F_C(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$ défini par

$$F_C(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) = f_c(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) + F_{ch}(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b). \tag{B.7}$$

²Un point d'articulation est un point tel que si on l'efface (ainsi que les liens qui y mènent), le graphe se sépare en au moins deux pièces, dont au minimum une est déconnectée des points racines.

Nous représenterons graphiquement ce lien par une ligne ondulée:

$$\text{~~~~~} = \text{---} + \text{---} + \text{---} + \dots \quad (\text{B.8})$$

Définissons le **potentiel effectif** $\phi(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$ par

$$F_C(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b) = -\beta_{ab}\phi(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b). \quad (\text{B.9})$$

Bien que ce potentiel soit un “monstre” mathématique (une somme infinie d’intégrales multiples et d’intégrales fonctionnelles non triviales!), nous verrons au chapitre 4 qu’il peut être calculé formellement et possède de bonnes propriétés d’écran. En particulier, il est conditionnellement intégrable (décroissance asymptotique de type dipolaire).

Remarque: À basse densité, nous pouvons négliger les effets de diffraction (dus aux longueurs de de Broglie non nulles) et remplacer dans (B.8) le potentiel entre boucles $V(\mathcal{L}_a, \mathcal{L}_b)$ par le potentiel de Coulomb $V_{ab}(\mathbf{r}) = e_{\alpha_a}e_{\alpha_b}/|\mathbf{r}|$. En négligeant de plus les effets de la statistique (longueur de boucles fixées à 1), le potentiel effectif $\phi_{ab}(\mathbf{r})$ défini en (B.8) vaut dans cette approximation

$$-\beta_{ab}\phi_{ab}(\mathbf{r}) = -\frac{\beta_{ab}}{|\mathbf{r}|} + \sum_{\alpha_1} \int d\mathbf{r}_1 \frac{(2\sigma_{\alpha_1} + 1)z_{\alpha_1}}{(2\pi\lambda_{\alpha_1}^2)^{3/2}} \frac{-\beta_{a1}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} \frac{-\beta_{1b}}{|\mathbf{r}_1|} + \dots \quad (\text{B.10})$$

où nous avons utilisé la formule (3.15) avec $q = 1$. En transformée de Fourier, les intégrales de convolution sur les positions $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots$ des points intermédiaires deviennent des produits algébriques:

$$\tilde{\phi}_{ab}(\mathbf{k}) = \frac{4\pi}{k^2} \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{\kappa_z^2}{k^2} \right)^n \right\} = \frac{4\pi}{k^2 + \kappa_z^2}, \quad \kappa_z^2 = 4\pi\beta \sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 \frac{z_{\alpha}(2\sigma_{\alpha} + 1)}{(2\pi\lambda_{\alpha}^2)^{3/2}}. \quad (\text{B.11})$$

Après transformée de Fourier inverse, nous voyons donc que le potentiel effectif $\phi_{ab}(\mathbf{r})$ s’identifie avec le potentiel de Debye (2.13) à basse densité. Effectuer la somme des chaînes coulombiennes (4.1) fournit ainsi un potentiel effectif de type champ moyen, qui incorpore les effets d’écran dans le système dus aux charges libres.

Poids statistiques des points

La “disparition” des boucles coulombiennes dans la procédure de resommation rend nécessaire (pour éviter des problèmes de double comptage) de distinguer dans les graphes prototypes deux types de points: les points “nus” et les points “habillés”. Un **point nu** est un point auquel n’est attaché aucune boucle coulombienne dans les graphes $\tilde{\mathbb{G}}_n$ de la classe associée au graphe prototype \mathbb{G}_n , tandis qu’un **point habillé** a un moins une boucle coulombienne qui lui est attachée dans les graphes $\tilde{\mathbb{G}}_n$. Le poids statistique d’un point nu est donc $z(\mathcal{L})$, tandis que le poids d’un point habillé \mathcal{L}' est $W(\mathcal{L}')$ où $W(\mathcal{L}')$ est la somme des contributions de toutes les boucles coulombiennes qui peuvent être attachées directement au point \mathcal{L}' :

$$\text{◇} = \text{---} + \text{---} + \text{---} + \dots + \text{---} + \text{---} + \dots + \dots \quad (\text{B.12})$$

En tenant compte des facteurs de symétrie, cette somme peut s'écrire en terme d'une exponentielle

$$W(\mathcal{L}) = z(\mathcal{L}) \left(e^{I_b(\mathcal{L})} - 1 \right) \quad (\text{B.13})$$

où $I_b(\mathcal{L})$ est la somme de toutes les boucles coulombiennes de 1, 2, 3, ... points intermédiaires attachées au point \mathcal{L} :

$$I_b(\mathcal{L}) = \text{diagram 1} + \text{diagram 2} + \text{diagram 3} + \dots \quad (\text{B.14})$$

Tous les graphes dans (B.14) ont un facteur de symétrie $1/2$. La somme des boucles $I_b(\mathcal{L})$ s'écrit donc en terme de la somme des chaînes coulombiennes comme

$$I_b(\mathcal{L}) = \frac{1}{2} F_{\text{ch}}(\mathbf{r} = \mathbf{0}, \chi, \chi) \quad (\text{B.15})$$

On peut montrer que cette quantité est finie, grâce à la présence du terme $\frac{1}{2} f_c^2$ dans (B.14).

Liens resommés

Calculons maintenant la valeur des liens resommés entre deux points i, j d'un graphe prototype \mathbb{G}_n . Pour chaque graphe $\tilde{\mathbb{G}}_n$ de la classe associée au graphe prototype \mathbb{G}_n , on peut classer les différentes liaisons entre le point i et le point j , qu'elles soient directes ou qu'elles passent par l'intermédiaires d'un certain nombre de points coulombiens, en deux catégories:

Catégorie A: Liaison constituée d'un unique lien $f_c(i, j)$ ou d'une chaîne coulombienne

Catégorie B: Liaison constituée

- (1) d'un lien $f_{\text{T}}(i, j)$ ou $\frac{1}{2} f_c^2(i, j)$
- (2) d'un lien $f_{\text{T}}(i, j)$, $f_c(i, j)$ ou $\frac{1}{2} f_c^2(i, j)$, avec en parallèle une ou plusieurs chaîne(s) coulombienne(s)
- (3) de plusieurs chaînes coulombiennes en parallèle.

Les liens resommés susceptibles de relier les points i et j d'un graphe prototype \mathbb{G}_n doivent correspondre à la somme de toutes ces contributions (tout en tenant compte des facteurs de symétrie des graphes). La somme des liaisons de la catégorie A conduit au lien resommé $F_{\text{C}}(i, j)$ (cf. fig. B.1). Par construction, il est évident qu'une convolution $F_{\text{C}} \star F_{\text{C}}$, avec un point intermédiaire nu, ne peut pas exister dans un graphe prototype. La somme de toutes les liaisons de la catégorie B donne quant à elle naissance au lien

$$F_{\text{R}}(i, j) = \underbrace{f_{\text{T}}(i, j) + \frac{1}{2} f_c^2(i, j)}_{(1)} + \underbrace{f(i, j) \left(e^{F_{\text{ch}}(i, j)} - 1 \right)}_{(2)} + \underbrace{e^{F_{\text{ch}}(i, j)} - 1 - F_{\text{ch}}(i, j)}_{(3)} . \quad (\text{B.16})$$

Cette formule avec l'exponentielle du lien F_{ch} vient du fait que la somme sur toutes les longueurs possibles de n chaînes coulombiennes en parallèle entre deux points a et b donne le résultat $F_{\text{ch}}^n(a, b)/n!$ [ref.]. En utilisant la définition (B.1) de f_{T} , le lien F_{R} peut être réécrit comme

$$F_{\text{R}} = \left[e^{f_c} - 1 - f_c \right] + (f + 1) \left(e^{F_{\text{ch}}} - 1 \right) - F_{\text{ch}} \quad (\text{B.17})$$

$$= e^{f_c + F_{\text{ch}}} - 1 - f_c - F_{\text{ch}} \quad (\text{B.18})$$

car $f + 1 = e^{f_c}$ par (3.40). L'expression finale du lien F_R est donc

$$F_R(i, j) = e^{F_C(i, j)} - 1 - F_C(i, j). \quad (\text{B.19})$$

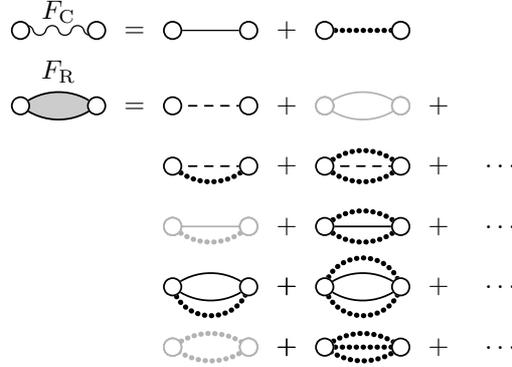


FIG. B.1 – Définitions des liens resommés. Les graphes en gris ont ceci de particulier que lorsque l'on noircit l'un des deux points blancs, il se transforme en un point noir coulombien faisant partie d'une boucle coulombienne attachée au point blanc restant.

Afin d'éviter de compter à double certaines boucles coulombiennes, nous sommes obligés d'introduire une règle supplémentaire pour les graphes prototypes. Considérons en effet la situation suivante: un graphe prototype \mathbb{G}_n possédant un point d'articulation i relié par un lien $F_R(i, j)$ à un point (noir) j qui est *nu*, et qui n'est relié à aucun autre point (cf. fig. B.2). L'intégration $\int d\mathcal{L}_j F_R(i, j)$ sur les variables de la boucles \mathcal{L}_j contient alors des contributions, provenant des graphes gris dans la figure B.1, qui sont identiques à celles de boucles coulombiennes attachées au point i . Or ces contributions doivent être écartées, car elles ont déjà été prises en compte par la possibilité d'associer un poids statistique $W(\mathcal{L}_i)$ au point i . Nous parvenons ainsi à la conclusion que, dans une telle situation, les points i et j ne doivent pas être reliés par un lien F_R , mais par un lien tronqué F_R^* défini comme le lien F_R moins les termes (en gris) à écarter, c'est-à-dire

$$F_R^*(i, j) = F_R(i, j) - \frac{1}{2}f_c^2(i, j) - f_c(i, j)F_{\text{ch}}(i, j) - \frac{1}{2}F_{\text{ch}}^2. \quad (\text{B.20})$$

Au vu de la définition (B.7) du lien F_C , le lien tronqué F_R^* est donné finalement par la formule très simple

$$F_R^*(i, j) = F_R(i, j) - \frac{1}{2}F_C^2(i, j). \quad (\text{B.21})$$

Forme finale des séries resommées

Après resommations des divergences coulombiennes, nous trouvons donc que les séries de Mayer en activité des corrélations à n boucles $\rho^{(n, \text{T})}(\mathcal{L}_1, \dots, \mathcal{L}_n)$ prennent la forme:

$$\rho^{(n, \text{T})}(\mathcal{L}^{(1)}, \dots, \mathcal{L}^{(n)}) = \sum_{\mathbb{G}_n} \frac{1}{S_{\mathbb{G}_n}} \int \prod_{i=1}^N d\mathcal{L}_i \omega(\mathcal{L}_i) \left[\prod_{F_C, F_R, F_R^*} F \right]_{\mathbb{G}_n} \quad (\text{B.22})$$

où la somme porte sur tous les graphes prototypes \mathbb{G}_n , avec facteur de symétrie $S_{\mathbb{G}_n}$, présentant les caractéristiques suivantes:

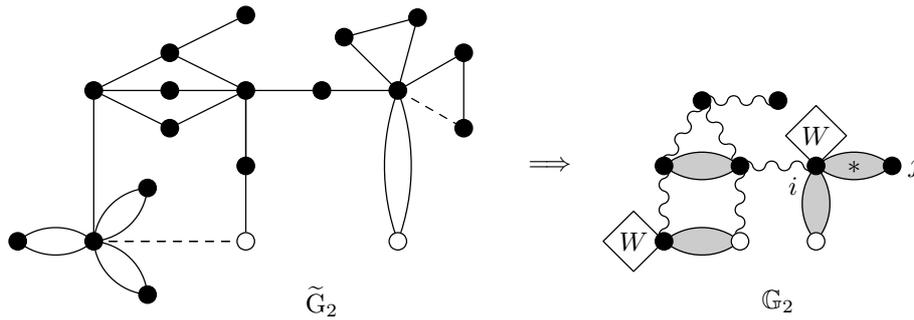


FIG. B.2 – Exemple de graphe $\tilde{\mathbb{G}}_2$ et graphe prototype \mathbb{G}_2 auquel il contribue dans le processus de sommation. Noter le lien tronqué F_R^* qui relie le point j au point d'articulation i .

- n points racines $\mathcal{L}^{(1)}, \dots, \mathcal{L}^{(n)}$ et $N = 0, 1, \dots$ points internes \mathcal{L}_i . Les points peuvent être nus, c'est-à-dire de poids statistique $z(\mathcal{L})$, ou être habillés d'un poids statistique $W(\mathcal{L})$.
- En règle générale, deux points, qu'ils soient nus ou habillés, peuvent être reliés par le lien coulombien F_C ou par le lien F_R . Le graphe résultant doit être simple, connexe et peut présenter des points d'articulation.
- Règle spéciale 1: Une convolution $F_C \star F_C$ n'est permise que si le point intermédiaire est habillé.
- Règle spéciale 2: Un lien F_R qui constituerait la seule liaison entre un point d'articulation i et un point noir j qui est nu est interdit et doit être remplacé par le lien tronqué F_R^* .

Notons que la règle spéciale 1 est inhérente au processus de sommation et exprime le fait qu'un graphe prototype ne peut présenter de point coulombien. La règle spéciale 2, dont la formulation nécessite d'introduire la distinction entre points nus et habillés, a son origine dans la propriété topologique des graphes de Mayer en activité d'avoir des points d'articulation.

Bibliographie

- [1] R. Abe, Giant cluster expansion theory and its application to high temperature plasma *Prog. Theor. Phys.* **22**:213 (1959)
- [2] S.A. Adelman and J.M. Deutch, The structure of polar fluids, *Adv. Chem. Phys.* **31**:4213-4229 (1975)
- [3] A. Alastuey, F. Cornu and Ph. A. Martin, *The Hydrogen Plasma in the Atomic Limit: I. Diagrammatic Analysis of the Equation of State* (in preparation)
- [4] A. Alastuey, F. Cornu and A. Perez, Virial expansion for quantum plasmas: Diagrammatic resummations, *Phys. Rev. E* **49**:1077-1093 (1994); Virial expansion for quantum plasmas: Maxwell-Boltzmann statistics, *Phys. Rev. E* **51**:1725-1744 (1995)
- [5] A. Alastuey, F. Cornu and Ph. A. Martin, *The Hydrogen Plasma in the Atomic Limit: I. Diagrammatic Analysis of the Equation of State* (in preparation)
- [6] A. Alastuey, F. Cornu and Ph. A. Martin in *Strongly Coupled Coulomb Systems*, G. Kalman, K. Blagoev, and J. J. M. Rommel, eds. (Plenum 1998), pp. 705-708; *The Hydrogen Plasma in the Atomic Limit: II. Van der Waals forces* (in preparation)
- [7] A. Alastuey and Ph. A. Martin, Absence of exponential clustering for static quantum correlations and time-displaced correlations in charged fluids, *Eur. Phys. Lett.* **6**:385-390 (1988); Absence of exponential clustering in quantum Coulomb fluids, *Phys. Rev. A* **40**:6485-6520 (1989)
- [8] A. Alastuey and A. Perez, Virial expansion for quantum plasmas: Fermi-Bose statistics, *Phys. Rev. E* **53**:5714-5728 (1996)
- [9] A. Alastuey and A. Perez, Virial expansion of the equation of state of a quantum plasma, *Eur. Phys. Lett.* **20**:19-24 (1992)
- [10] H.C. Anderson, Cluster methods in equilibrium statistical mechanics of fluids, in *Modern Theoretical Chemistry* vol. 5 (1977)
- [11] J.N. Aqua and F. Cornu, Quantum Coulomb screening in the vicinity of a wall, *J. Phys.* **10**(P5):441-445 (2000)
- [12] C. Böttcher, *Theory of electric polarization*, vol. 1, (Elsevier scientific publishing company, 1973).
- [13] V. Ballenegger, Ph.A. Martin, Quantum Coulomb systems: some exact results in the atomic limit, *Physica A* **306C**:59-67 (2002)
- [14] V. Ballenegger, Ph.A. Martin Quantum Mayer graphs for Coulomb systems and the analog of the Debye potential, *J. Stat. Phys.* **108**:169-211 (2002) [reproduit en page 38]
- [15] D.C. Brydges, A rigorous approach to Debye screening in dilute classical Coulomb systems, *Commun. Math. Phys.* **58**:313-350 (1978)
- [16] D.C. Brydges and P. Federbush, Debye screening, *Commun. Math. Phys.* **73**:197-246 (1980)
- [17] D.C. Brydges and Ph. A. Martin, Coulomb systems at low density: a review, *J. Stat. Phys.* **96**:1163-1330 (1999)
- [18] D. Chan, D. Mitchell, B. Ninham and B. Pailthorpe, On the theory of dipolar fluids and ion-dipole mixtures, *J. Chem. Phys.* **69**:691-696 (1978)
- [19] D. Chandler, The dielectric constant and related equilibrium properties of molecular fluids: Interaction site cluster theory analysis, *J. Chem. Phys.* **67**:1113-1124 (1977)

- [20] R. Clausius, *Die Mechanische Wärmetheorie*, vol. II, Braunschweig, 1879.
- [21] L. Lorentz, *Ann. Phys. Chem.* **11**:70 (1880)
- [22] J.G. Conlon, E.H. Lieb and H.T. Yau, The Coulomb gas at low temperature and low density, *Commun. Math. Phys.* **125**:153-180 (1989)
- [23] F. Cornu, Correlations in quantum plasmas. I. Resummations in Mayer-like diagrammatics, *Phys. Rev. E* **53**:4562-4594 (1996); II. Algebraic tails, *Phys. Rev. E* **53**:4595-4631 (1996)
- [24] F. Cornu, Exact algebraic tails of static correlations in quantum plasmas at low density, *Phys. Rev. Lett.* **78**:1464-1467 (1997)
- [25] F. Cornu, Quantum plasma with or without uniform magnetic field. I. General formalism and algebraic tails of correlations *Phys. Rev. E* **58**:5268-5292 (1998); II. Exact low-density free energy *Phys. Rev. E* **58**:5293-5321 (1998); III. Exact low-density algebraic tails of correlations *Phys. Rev. E* **58**:5322-5346 (1998)
- [26] F. Cornu and Ph. A. Martin, Electron gas beyond the random phase approximation: algebraic screening, *Phys. Rev. A* **44**:4893-4910 (1991)
- [27] A. Dalgarno and J. T. Lewis, *Proc. Roy. Soc. A* **23**: 70 (1955)
- [28] H. E. DeWitt, M. Schlanges, A. Y. Sakakura and W. D. Kraeft, Low density expansion of the equation of state for a quantum electron gas, *Phys. Lett.* **197**:326-329 (1995)
- [29] H. E. DeWitt, Evaluation of the quantum mechanical ring sum with Boltzmann statistics, *J. Math. Phys.* **7**:1216-1228 (1962); Statistical mechanics of high temperature quantum plasmas beyond the ring approximation, *J. Math. Phys.* **7**:616-626 (1966)
- [30] P. Debye, *Phys. Z.* **13**:97 (1912)
- [31] P. Debye and E. Hückel, Zur Theorie des Electrolyte, *Phys. Z.* **9**:185-206 (1923)
- [32] F. Dyson and A. Lenard, Stability of matter I, *J. Math. Phys.* **8**:423-434 (1967); Stability of matter II, *J. Math. Phys.* **9**:698-711 (1968)
- [33] W. Ebeling, W.D. Kraeft and D. Kremp, Theory of bound states and ionization equilibrium in plasmas and solids (Akademie-Verlag, Berlin, 1976)
- [34] W. Ebeling, Statistische Thermodynamik der gebundenen Zustände in Plasmen, *Ann. Phys. (Leipzig)* **19**:104-112 (1967)
- [35] C. Fefferman, The atomic and molecular nature of matter, *Rev. Math. Iberoamericana* **1**:1-44 (1985)
- [36] C. Fefferman, The n -body problem in quantum mechanics, *Commun. Pure and Appl. Math.* **39**(S1):67-109 (1986)
- [37] L. Fetter and J. D. Walecka, Quantum Theory of Many Particle Systems (McGraw-Hill, New York, 1971)
- [38] H. Fröhlich, *Theory of dielectrics* (Oxford University Press, 2nd ed., 1958)
- [39] J. C. Gay, Hydrogen systems in electric and magnetic fields, in The spectrum of atomic hydrogen: advances, edited by G.W. Series, World Scientific (1988)
- [40] J. Ginibre, Some applications of functional integration in statistical mechanics, in *Statistical Mechanics and Quantum Field Theory*, C. DeWitt and R. Stora, eds., Les Houches (Gordon and Breach, 1971), pp. 327-427
- [41] G. Gouy, *J. Phys. Théor. App.* **9**: 457 (1910); *Ann. Phys.* **7**: 129 (1917)
- [42] G.M. Graf and D. Schenker, On the molecular limit of Coulomb gases, *Commun. Math. Phys.* **174**:215-227 (1995)
- [43] J.-P. Hansen and I. R. McDonald, Theory of simple liquids (Academic Press, London 1986)
- [44] J.S. Hoye and G. Stell, Quantum statistical mechanical model for polarizable fluids, *J. Chem. Phys.* **75**:5133-5142 (1981)
- [45] J.S. Hoye and G. Stell, Statistical mechanics of polar systems: Dielectric constant for dipolar fluids, *J. Chem. Phys.* **61**:562-572 (1974)

-
- [46] K. Huang, *Statistical Mechanics* (John Wiley and Sons, 1987)
- [47] T. Kahlbaum, The quantum diffraction term in the free energy for Coulomb plasma and the effective-potential approach, *Journal de Physique IV France* **10**: Pr5-455-459 (2000)
- [48] D.W. Jepsen, Calculation of the dielectric constant of a fluid by cluster expansion methods, *J. Chem. Phys.* **44**:774-781 (1965)
- [49] A.N. Kaufman and K.M. Watson, Statistical theory of the dielectric constant of an imperfect gas, *Phys. Fluids* **4**:931-943 (1961)
- [50] J.G. Kirkwood, The dielectric polarization of polar liquids, *J. Chem. Phys.* **7**:911-919 (1939)
- [51] W. D. Kraeft, D. Kremp, W. Ebeling and G. Röpke, *Quantum Statistics of Charged Particles* (Plenum Press, New York, 1986)
- [52] L. Landau and E. Lifchitz, *Mécanique quantique*, traduit du russe par E. Gloukhian (Editions Mir, 1966)
- [53] E.H. Lieb, The stability of matter, *Rev. Mod. Phys.* **48**:533-569 (1976); The stability of matter: from matter to stars, *Bull. Am. Math. Soc.* **22**:1-49 (1990)
- [54] E.H. Lieb and J. Lebowitz, The constitution of matter: existence of thermodynamics for systems composed of electrons and nuclei, *Adv. Math.* **9**: 316-398 (1972)
- [55] E.H. Lieb and W. Thirring, Bound for the kinetic energy of fermions which proves the stability of matter, *Phys. Rev. Lett.* **35**: 687-689 (1975); Errata **35**:1116 (1975)
- [56] H.A. Lorentz, *Ann. Phys.* **9**:641 (1880); *Theory of electrons* (Dover, New York, 1952).
- [57] N. Macris, Ph. A. Martin and J. V. Pulé, Diamagnetic currents, *Comm. Math. Phys.* **117**:215-241 (1988)
- [58] N. Macris and Ph.A. Martin, Ionization equilibrium in the proton-electron gas, *J. Stat. Phys.* **60**:619-637 (1990)
- [59] Ph.A. Martin, *Une initiation à l'intégrale fonctionnelle en physique quantique et statistique* (Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1996)
- [60] Ph. A. Martin, Sum rules in charged fluids, *Rev. Mod. Phys.* **60**:1075-1127 (1988)
- [61] Ph. A. Martin and Ch. Gruber, Screening in quantum charged systems, *Phys. Rev. A* **30**:512 (1984)
- [62] Ph.A. Martin and Ch. Oguey, Screening of classical charges in quantum Coulomb systems, *Phys. Rev. A* **33**:4191-4198 (1986)
- [63] Ph.A. Martin and Ch. Gruber, A new proof of the Stillinger-Lovett complete shielding condition, *J. Stat. Phys.* **31**:691-711 (1983)
- [64] E. Martina and G. Stell, Dipolar fluid in an external field: dielectric properties in the bulk, *Phys. Rev. A* **24**:2765-2772 (1981)
- [65] E. Meeron, Theory of potentials of average force and radial distribution functions in ionic solutions *J. Chem. Phys.* **28**:630-643 (1958)
- [66] A. Messiah, *Quantum Mechanics* (North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1978)
- [67] E. W. Montroll and J. C. Ward, Quantum statistics of interacting particles: general theory and some remarks on properties of an electron gas, *Phys. Fluids* **1**:55-72 (1958)
- [68] T. Morita, Equation of State of High Temperature Plasma, *Prog. Theor. Phys.* **22**:757 (1959)
- [69] P.F. Mossotti, *Bibl. Univ. Modena* **6** (1847)
- [70] G. Nienhuis and J.M. Deutch, Structure of Dielectric Fluids. I. The Two-Particle Distribution Function of Polar Fluids, *J. Chem. Phys.* **55**:4213-4229 (1971)
- [71] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* **58**:1486 (1936)
- [72] G. Röpke and R. Der, The influence of two-particle states (excitons) on the dielectric function of the electron-hole plasma, *phys. stat. sol. (b)* **92**:501-510 (1979)
- [73] J.D. Ramshaw, Existence of the dielectric constant in rigid-dipole fluids: the direct correlation function, *J. Chem. Phys.* **57**:2684-2690 (1972)

- [74] J.D. Ramshaw, Comments on the theory of dipolar fluids, *J. Chem. Phys.* **70**:1577 (1979)
- [75] J.D. Ramshaw, Existence of the dielectric constant in rigid-dipole fluids: The functional-derivative approach, *J. Chem. Phys.* **66**:3134-3138 (1977)
- [76] R. Resta, Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach, *Rev. Mod. Phys.* **66**:899 (1994)
- [77] B.K.P. Scaife, *Principles of Dielectrics*, (Clarendon Press, 1989).
- [78] B. Simon, *Functional integration and quantum physics* (Academic, New York, 1979)
- [79] G. Stell, G.N. Patey and J.S. Høye, Dielectric constants of fluid models: statistical mechanical theory and its quantitative implementation, *Adv. Chem. Phys.* **48**:183-328 (1981)
- [80] M.J. Thompson, K.S. Schweitzer and D. Chandler, Quantum theory of polarization in liquids: Exact solution of the mean spherical and related approximations, *J. Chem. Phys.* **76**:1128-1135 (1982)
- [81] M.S. Wertheim, Equilibrium statistical mechanics of polar fluids, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **30**:471-501 (1979)

Curriculum vitæ

Vincent Ballenegger

Né à Lausanne le 3 janvier 1975

Citoyen suisse

Formation

- 1990-1993 Gymnase cantonal du Bugnon, Lausanne. Maturité latin-grec.
- 1993-1998 École polytechnique fédérale de Lausanne. Diplôme d'ingénieur physicien.
1995: Année universitaire effectuée à l'Iowa State University, USA.
1998: Travail pratique de diplôme réalisé à l'École normale supérieure de Lyon.
- 1998-2002 Assistant-doctorant à l'Institut de physique théorique de l'EPFL.
Recherche dans le domaine des systèmes coulombiens quantiques et dans la théorie des diélectriques, sous la direction du prof. Ph. A. Martin.
Assistant aux cours d'électrodynamique classique, de physique quantique et de mécanique statistique.

Articles scientifiques

- V. Ballenegger et T. A. Weber, *The Ewald-Oseen extinction theorem and extinction lengths*, J. Am. Phys. **67** (7):599-605 (1999)
- A. Alastuey et V. Ballenegger, *Statistical mechanics of dipolar fluids: dielectric constant and sample shape*, Physica A **279**:268-286 (2000)
- V. Ballenegger, Ph. A. Martin et A. Alastuey, *Quantum Mayer graphs for Coulomb systems and the analog of the Debye potential*, J. Stat. Phys. **108**:169-211 (2002)

Comptes rendus lors de conférences:

- A. Alastuey et V. Ballenegger, *Dielectric constant and sample's shape in dipolar fluids*, J. Phys. IV France **10**: Pr5-437-445 (2000)
- V. Ballenegger et Ph. A. Martin, *Quantum Coulomb systems: some exact results in the atomic limit*, Physica A **306**:56-67 (2002).

Adresse professionnelle:

Institut de théorie des phénomènes physiques

École polytechnique fédérale de Lausanne

CH-1015 Lausanne

`vincent.ballenegger@epfl.ch`