



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO
FACOLTÀ DI SCIENZE E TECNOLOGIE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN FISICA

EQUAZIONI DI HEDIN E
POTENZIALE DI KOHN–SHAM NEL
FORMALISMO DELL'INTEGRALE
FUNZIONALE

Tesi di Laurea di

Marco Vanzini

matr. 790152

Codice PACS 71.10.-w

Relatore: Prof. Luca Guido Arthur Molinari

Correlatore: Prof. Giovanni Onida

Correlatore: Dott. Guido Fratesi

ANNO ACCADEMICO 2013 - 2014

Abstract

In analogia al path integral di Feynman per l'ampiezza di transizione in meccanica quantistica, è possibile esprimere la funzione di partizione \mathcal{Z} dell'insieme grancanonico nella forma compatta ed elegante di un *integrale funzionale* su campi anticommutanti (campi di Grassmann). Questo consegue dalla rappresentazione dell'algebra degli operatori di creazione e distruzione fermionici mediante operatori di moltiplicazione e derivazione su funzioni di variabili di Grassmann, che permette la costruzione degli *stati coerenti fermionici*, a loro volta i veri "ingredienti fondamentali" per la creazione dell'integrale funzionale.

La tesi inizia con la riformulazione in termini di integrale funzionale della teoria a molti corpi di un sistema di elettroni interagenti immersi in un potenziale esterno, e prosegue con la derivazione – all'interno di questo formalismo – delle *equazioni di Hedin* da una parte e della *density functional theory a temperatura finita* dall'altra.

Ottenuta la forma integrale di \mathcal{Z} , si trasforma il termine di autointerazione tra gli elettroni – descritto da un vertice a quattro campi – in un'interazione mediata dallo scambio di un campo bosonico ausiliario, cosicché la teoria assuma la forma della QED relativistica (*trasformazione di Hubbard-Stratonovich*). In questo modo, dopo aver aggiunto delle opportune sorgenti esterne accoppiate linearmente ai campi, è possibile introdurre le funzioni di Green *proprie, connesse ed irriducibili ad una particella* associate a \mathcal{Z} , ed i relativi funzionali generatori \mathcal{W} e Γ .

Una semplice traslazione infinitesima delle variabili di integrazione fornisce le equazioni di Schwinger-Dyson, da cui si ottengono – a partire dal solo integrale funzionale – le *equazioni di Hedin a temperatura finita*. Queste costituiscono un insieme di cinque equazioni integro-differenziali autoconsistenti soddisfatte dalle cinque diverse funzioni di correlazione: *propagatore, self-energia, polarizzazione, interazione rivestita e funzione di vertice*.

Data l'elevata complessità ed interdipendenza di queste equazioni funzionali, invece di un'esatta soluzione analitica ci si deve accontentare di più o meno buone approssimazioni (HFA, GWA, RPA, ...), tra le quali spicca – per semplicità teorica e computazionale – la *density functional theory a temperatura finita* nella formulazione di Kohn-Sham. Quest'ultima consiste in una descrizione effettiva ad *una particella* della teoria many-body in termini della sola funzione

densità all'equilibrio termodinamico, in grado di condurre al valore reale del potenziale grancanonico; l'approssimazione – in questa teoria altrimenti esatta – è data dalla mancanza di un'espressione chiusa per il contributo di *exchange–correlation free energy* al potenziale stesso: diventa allora di fondamentale importanza andare alla ricerca di una tale espressione, ed è rilevante come questa appaia più o meno naturalmente nel formalismo dell'integrale funzionale, come azione effettiva associata ad una teoria bosonica autointeragente.

Inoltre, gli stessi teoremi fondativi della DFT, ovvero i due teoremi di Hohenberg–Kohn, trovano la loro naturale collocazione nel passaggio tra il generatore delle ampiezze connesse \mathcal{W} e l'azione effettiva Γ , passaggio che viene effettuato tramite una trasformata di Legendre rispetto a sorgenti esterne reali accoppiate all'operatore densità, estendendo a valori finiti di temperatura la trattazione che si trova in letteratura, peraltro molto limitata per quanto riguarda questo argomento.

In questo modo, i due più importanti strumenti per la descrizione della struttura elettronica della materia – approssimazione GW e DFT – trovano un'elegante collocazione nel formalismo dell'integrale funzionale che, a supporto del più elementare formalismo operatoriale, offre nuove possibilità di lavoro spesso vantaggiose.

Indice

Introduzione	V
1 L'integrale funzionale	1
1.1 Un path integral elementare	1
1.1.1 Il path integral nello spazio delle fasi	2
1.1.2 Rotazione di Wick	4
1.2 Il path integral in meccanica statistica	4
1.2.1 Gli stati coerenti	6
1.3 Funzione di partizione e integrale funzionale	11
1.3.1 Più gradi di libertà	13
1.3.2 Spazio di Matsubara	14
2 Funzioni di Green e funzionali generatori	18
2.1 Il propagatore	18
2.1.1 Propagatore ed osservabili	21
2.1.2 Propagatore e integrali gaussiani	24
2.2 Funzionale generatore e funzione a n punti	30
2.2.1 Teoria Gaussiana	31
2.2.2 Autointerazione	32
2.3 Funzioni di Green connesse	37
2.4 Funzioni di Green irriducibili	39
2.4.1 Funzioni di ordine superiore	44
2.4.2 Loop expansion	46
3 QED non relativistica	49
3.1 Elettroni interagenti	49
3.2 Trasformazione di Hubbard-Stratonovich	53

<i>INDICE</i>	IV
4 Le equazioni di Hedin	60
4.1 Gas di elettroni e funzionali generatori	60
4.1.1 Funzioni connesse e funzionale \mathcal{W}	61
4.1.2 Funzioni irriducibili e funzionale Γ	63
4.2 Identità di Ward	68
4.2.1 Una seconda identità di Ward: la terza equazione di Hedin	70
4.2.2 La quarta equazione di Hedin	72
4.2.3 La quinta equazione di Hedin	73
4.3 Approssimazioni	75
4.3.1 Hartree-Fock Approximation	76
4.3.2 GW-approximation	80
4.3.3 Random Phase Approximation	80
4.3.4 RPA dal punto di vista funzionale	84
5 Density Functional Theory	86
5.1 I pionieri: Hartree e Thomas-Fermi	86
5.2 L'approccio di Hohenberg e Kohn alla DFT	89
5.3 L'approccio di Kohn e Sham alla DFT	91
5.3.1 Local Density Approximation	93
5.3.2 Oltre la Local Density Approximation	94
5.4 DFT a temperatura finita	95
5.5 DFT e funzioni di Green	100
6 DFT ed Integrale Funzionale	105
6.1 La Trasformata di Legendre	105
6.1.1 L'integrale funzionale	106
6.1.2 Equazioni di Schwinger–Dyson	108
6.2 Integrale Funzionale e DFT	110
6.3 DFT nella formulazione di Kohn-Sham	114
6.3.1 Relazioni esatte tra F_{XC} e $u_{XC}(\mathbf{x})$	118
6.3.2 Potenziale di Kohn-Sham ed azione effettiva	121
6.4 Ulteriori formulazioni integrali della DFT	127
Conclusioni	132
A L'algebra di Grassmann	134
Bibliografia	137

Introduzione

Il mondo che ci circonda – così come viene rappresentato dalla teoria della materia condensata – è composto essenzialmente di *molti* nuclei e *moltissimi* elettroni, in continua interazione tra loro; alle basse energie, dove l'interazione è praticamente soltanto coulombiana e la cinetica è non-relativistica, un sistema di N elettroni immersi in un campo esterno $u(\mathbf{x})$, per esempio generato dai nuclei atomici, è descritto, in approssimazione di Born–Oppenheimer¹, dalla “semplice” Hamiltoniana:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} + u(\hat{\mathbf{x}}_i) \right) + \frac{e^2}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N \frac{1}{|\hat{\mathbf{x}}_i - \hat{\mathbf{x}}_j|}$$

Pur non presentandosi – a prima vista – in una forma estremamente complicata, l'autointerazione tra gli elettroni è in realtà troppo complessa per sperare che l'equazione di Schrödinger associata possa essere risolta in forma chiusa, ed in effetti non esiste un'espressione esatta per la funzione d'onda antisimmetrica $\Psi_{\sigma_1 \dots \sigma_N}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$, soluzione del problema agli autovalori:

$$\hat{H} \Psi_{\sigma_1 \dots \sigma_N}^{(\mathbf{n})}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = E_{\mathbf{n}} \Psi_{\sigma_1 \dots \sigma_N}^{(\mathbf{n})}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$$

D'altra parte, esattamente come in meccanica statistica classica – dove non è affatto necessaria la conoscenza di *ogni* coppia posizione–impulso di *ogni* singola particella per ottenere una descrizione esatta delle grandezze di interesse fisico (energia *in primis*) – anche da un punto di vista quantistico l'essere in possesso della funzione d'onda $\Psi_{\sigma_1 \dots \sigma_N}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$ – funzione di $3N$ variabili spaziali ed N variabili di spin – è in un certo senso superfluo ed inessenziale, essendo sufficiente un *minor* numero di informazioni opportunamente codificate per ottenere comunque le quantità macroscopiche fondamentali *esatte*.

¹L'approssimazione di Born–Oppenheimer “congela” i gradi di libertà nucleari, che entrano così nell'Hamiltoniana solo come un campo “esterno”: in effetti, se non si considerano i nuclei atomici come dotati di una sottostruttura interna, l'enorme massa del nucleo rispetto a quella degli elettroni orbitanti rende ottimale questa approssimazione. Se poi anziché atomi si vadano a considerare molecole o solidi – nei quali i *diversi* nuclei interagiscono tra loro – una descrizione completa del sistema deve tener conto anche dell'energia di interazione tra i nuclei (per esempio l'energia del reticolo cristallino), che comunque si disaccoppia – in questa approssimazione – dall'Hamiltoniana elettronica, e può essere descritta [11] in approssimazione armonica come un sistema di oscillatori liberi (*fononi*). Infine, l'interazione elettrone–reticolo dovuta alla dinamica stessa di quest'ultimo è rappresentabile da un contributo di interazione elettrone–fonone, che qui omettiamo ma che può essere tranquillamente recuperato nel formalismo (cfr. (3.19)), data la forma dell'Hamiltoniana di interazione: $\hat{H}_{el-ph} = \gamma \int d^3x \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{x}) \hat{\phi}(\mathbf{x}) \hat{\psi}_\sigma(\mathbf{x})$, con $\hat{\phi}(\mathbf{x})$ campo fononico.

In effetti una tale minore informazione è elegantemente codificabile, per *ogni* possibile stato fisico, nella *funzione di Green termica* o *propagatore* \mathcal{G} , una funzione di 8 variabili spazio-temporali e 2 variabili di spin che rappresenta la “funzione a due punti” della teoria (mentre la conoscenza completa di Ψ equivarrebbe all’insieme di tutte le possibili funzioni a n -punti: in questo senso – che verrà reso rigoroso in seguito – si passa dalla forma completa della distribuzione di probabilità alla sola funzione di correlazione a due punti associata).

Più ancora, se ci si restringe all’unico stato $\hat{\rho}_{eq}$ corrispondente all’equilibrio termodinamico (potenziale associato minimo), la stessa quantità di informazione è contenuta in un’unica funzione ancora più semplice – la funzione *densità* $n(\mathbf{x})$ – dipendente in questo caso non da $4N$ (funzione d’onda) o 10 (propagatore) variabili ma da sole *tre* variabili spaziali!

Queste due osservazioni si formalizzano rispettivamente nella *many-body theory* da una parte (capitoli 2 e 3) e nella *density-functional-theory* dall’altra (capitolo 5) – diventando allo stesso tempo teorie esatte e strumenti assolutamente indispensabili per lo studio dei sistemi a molti corpi, dagli atomi al DNA. Proprio queste due teorie costituiscono l’oggetto di studio della presente tesi.

La prima delle due, la **teoria dei sistemi a molti corpi**, nasce nel formalismo della seconda quantizzazione (non essendo possibile tenere sotto controllo il numero esatto di un sistema di $\sim 10^{23}$ nuclei e $\sim 10^{24}/10^{25}$ elettroni) e si basa sull’uso del tempo immaginario $\tau = it$, che permette una stretta connessione tra meccanica statistica da un lato e teoria quantistica dei campi dall’altro, come si può per esempio vedere in maniera euristica confrontando l’equazione di Schrödinger in MQ per l’operatore di evoluzione temporale $\hat{\mathcal{U}}$ e l’equazione di Bloch nell’insieme grancanonico per l’operatore densità $\hat{\rho}$, con $\hat{K} = \hat{H} - \mu\hat{N}$:

$$\begin{aligned}\hbar \frac{\partial \hat{\mathcal{U}}}{\partial(it)} &= -\hat{H}\hat{\mathcal{U}} \\ \hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial(\hbar\beta)} &= -\hat{K}\hat{\rho}\end{aligned}$$

Spinti da questa analogia, utilizzando un analogo termico del teorema di Gell-Mann e Low si può costruire una teoria perturbativa per la funzione di partizione grancanonica \mathcal{Z} , la cui interpretazione grafica si realizza nei famosi diagrammi di Feynman, rappresentabili perturbativamente attraverso cinque sole quantità fondamentali: il *propagatore* stesso, il *potenziale schermato*, la *self-energia*, la *polarizzazione* ed infine il *vertice*. È interessante come, al di fuori di un approccio perturbativo, queste stesse cinque quantità obbediscano a cinque relazioni integrali *esatte* che permettono – in linea di principio – di risolvere esattamente la teoria ed ottenere così qualunque grandezza macroscopicamente rilevante: si tratta delle famose *equazioni di Hedin*, argomento principale della prima parte di questa tesi.

Dall’altro lato, restringendosi allo stato di equilibrio termodinamico, una teoria di importanza fondamentale è appunto la **density-functional-theory** a temperatura finita, sviluppata da Hohenberg, Mermin, Kohn e Sham tra il 1964 ed il 1965; in questo approccio il potenziale grancanonico risulta un funzionale della sola funzione densità all’equilibrio $n(\mathbf{x})$, ben più semplice della funzione d’onda Ψ o anche della funzione di Green \mathcal{G} , essendo quest’ultima legata alla

densità dalla relazione di “traccia” (che ne riduce l’informazione):

$$n(\mathbf{x}) = \lim_{\tau' \rightarrow \tau^+} \lim_{\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x}} \sum_{\sigma\sigma'} \mathcal{G}_{\sigma\sigma'}(\mathbf{x}\tau, \mathbf{x}'\tau')$$

L’importanza di questa teoria risiede nella sua esattezza formale (che poggia sui teoremi di Hohenberg–Kohn e sulla decomposizione di Kohn–Sham) come anche nella semplicità del suo utilizzo: in effetti la DFT è una *teoria efficace ad un corpo*, quindi risolubile in maniera autoconsistente alla Hartree–Fock, che d’altra parte è in grado di cogliere, mediante l’introduzione di un opportuno potenziale a sua volta dipendente dalla densità stessa, tutte le caratteristiche *esatte* di un sistema di molte particelle all’equilibrio termodinamico: nelle parole di Walter Kohn, la DFT è “l’esattificazione formale” delle approssimazioni di Hartree e Thomas–Fermi.

Sebbene lo spazio naturale in cui ambientare la DFT sia la meccanica quantistica elementare, esattamente come l’ambientazione canonica della teoria delle funzioni di Green sia la seconda quantizzazione nel formalismo operatoriale (cfr. il classico *Fetter–Walecka, Quantum Theory of Many-Particle Systems*), è possibile mostrare – ed è questo l’obiettivo della presente tesi – come entrambe le teorie siano elegantemente riformulabili in termini di **integrali funzionali**, generalizzazioni *many-body* del *path-integral* di Feynman costruiti a partire dagli stati coerenti fermionici in termini di campi di Grassmann, cioè, semplicisticamente, numeri anticommutanti (capitolo 1). Infatti se, a partire dall’integrale funzionale, si compie una trasformazione di Legendre rispetto a delle opportune sorgenti esterne, si ottiene in maniera del tutto naturale la DFT termica di Hohenberg e Kohn (capitolo 6); al contrario, se si traslano infinitesimamente le variabili di integrazione del *path-integral*, si ottengono immediatamente le equazioni di Schwinger–Dyson, e da esse le equazioni di Hedin (capitolo 4).

Sviluppando in dettaglio queste idee mostreremo la versatilità dell’integrale funzionale, uno strumento che, fin dalla sua nascita, ha sempre contribuito allo studio di diverse teorie da un punto di vista complementare a quello canonico: applicazioni di questo formalismo si trovano in teoria quantistica dei campi come in matematica finanziaria, nella teoria dei random-walk come in quella dei campi statistici², fino appunto alla teoria dei sistemi a molti corpi dove, tra le altre cose, esso costituisce l’ambientazione naturale per la derivazione delle equazioni di Hedin e permette di rappresentare quantità fondamentali della DFT in maniera innovativa ed insolita.

²Una classica rassegna a trecentosessanta gradi del possibile utilizzo dell’integrale funzionale si trova in “*H. Kleinert, Path Integrals in Quantum Mechanics, Statistics, Polymer Physics, and Financial Markets, World Scientific, Singapore (2009)*”.

Capitolo 1

L'integrale funzionale

La teoria dei sistemi a molti corpi trova la sua naturale ambientazione nel formalismo della seconda quantizzazione (più che in quello della prima), dove il numero di particelle è un'osservabile anziché un parametro e la statistica è incorporata fin da subito in maniera semplice.

A sua volta, la seconda quantizzazione si realizza *sia* nel *formalismo operatoriale*, tramite l'imposizione delle relazioni di commutazione o anticommutazione canoniche tra operatori di creazione e distruzione $[\hat{\psi}_i, \hat{\psi}_j^\dagger]_{\mp} = \delta_{ij} \hat{1}$, *sia* nel più elegante *formalismo funzionale*, sviluppato da Feynman nel 1948 [1] e successivamente applicato - tra le altre cose - allo studio dei sistemi a molti corpi. Si vedrà che questa seconda formulazione è la più adatta al fine di derivare le equazioni di Hedin attraverso delle opportune identità di Ward.

1.1 Un path integral elementare

La riformulazione della meccanica quantistica di una particella in termini di integrali funzionali nasce dall'intuizione di Feynman (e di Dirac prima di lui) di esprimere l'ampiezza di transizione tra lo stato $|q_i, t_i\rangle$ e lo stato $|q_f, t_f\rangle$ come il prodotto di infinite ampiezze di transizione tra stati infinitesimamente vicini nel tempo $|q, t\rangle$ e $|q', t + \delta t\rangle$, secondo la relazione:

$$\langle q_f, t_f | q_i, t_i \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \int dq_1 \dots dq_{N-1} \prod_{k=0}^{N-1} \langle q_{k+1}, t_{k+1} | q_k, t_k \rangle \quad (1.1)$$

con $t_k = t_i + k \frac{t_f - t_i}{N}$ e le "condizioni al contorno" $|q_0, t_0\rangle \equiv |q_i, t_i\rangle$ e $|q_N, t_N\rangle \equiv |q_f, t_f\rangle$. La (1.1) è facilmente derivabile nel formalismo della meccanica quantistica, dove la completezza degli autostati $\{|q\rangle\}$ dell'operatore posizione \hat{q} equivale all'esistenza di una rappresentazione spettrale dell'identità:

$$\int dq |q\rangle \langle q| = \hat{1} \quad (1.2)$$

Quest'ultima, insieme all'analoga $\int dp |p\rangle \langle p| = \hat{1}$ nella rappresentazione degli impulsi e alla formula di Lie-Trotter $e^{\hat{T} + \hat{V}} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(e^{\frac{\hat{T}}{N}} e^{\frac{\hat{V}}{N}} \right)^N$, che separa l'evo-

luzione temporale in $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ in incrementi successivi in \hat{T} e in \hat{V} separatamente, porta direttamente all'espressione integrale dell'ampiezza di transizione $\langle q_2, t_2 | q_1, t_1 \rangle = \langle q_2 | e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t_2 - t_1)} | q_1 \rangle$ di un sistema governato da un'Hamiltoniana $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{q})$:

$$\langle q_f, t_f | q_i, t_i \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \delta t} \right)^{\frac{N}{2}} \int_{q_0=q_i}^{q_N=q_f} dq_1 \dots dq_{N-1} \prod_{k=0}^{N-1} e^{\frac{i}{\hbar} \delta t \left[\frac{m}{2} \left(\frac{q_{k+1} - q_k}{\delta t} \right)^2 - V(q_k) \right]}$$

con $\delta t = (t_f - t_i)/N$. Passando al limite $N \rightarrow \infty$, l'intervallo di tempo δt diventa infinitesimo ($\delta t \rightarrow dt$) e i due istanti di tempo consecutivi t_i e t_{i+1} possono essere considerati infinitesimamente vicini: è allora conveniente sostituire l'indice discreto k con la variabile continua t che vari tra t_i e t_f , in modo tale che i punti discreti $\{q_0, \dots, q_N\}$ generino la traiettoria $q(t)$ – senza alcuna richiesta di continuità¹ o differenziabilità – e che $(q_{k+1} - q_k)^2/\delta t^2 \rightarrow \dot{q}(t)^2$ e $\delta t \sum_{k=0}^{N-1} \rightarrow \int_{t_i}^{t_f} dt$. Definendo la misura di integrazione *funzionale*:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \delta t} \right)^{\frac{N}{2}} \int_{q_0=q_i}^{q_N=q_f} dq_1 \dots dq_{N-1} := \int_{\substack{q(t_i)=q_i \\ q(t_f)=q_f}} \mathcal{D}[q(t)] \quad (1.3)$$

l'ampiezza di transizione $\langle q_f, t_f | q_i, t_i \rangle$ diventa:

$$\langle q_f, t_f | q_i, t_i \rangle = \int_{\substack{q(t_i)=q_i \\ q(t_f)=q_f}} \mathcal{D}[q(t)] e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_i}^{t_f} dt \mathcal{L}[q(t), \dot{q}(t)]} = \int_{\substack{q(t_i)=q_i \\ q(t_f)=q_f}} \mathcal{D}[q(t)] e^{i \frac{\mathcal{S}[q(t)]}{\hbar}} \quad (1.4)$$

che coincide con la formulazione di Feynman [1] della meccanica quantistica di una particella con un solo grado di libertà traslazionale, con $\mathcal{L}[q, \dot{q}] = \frac{m}{2} \dot{q}^2 - V(q)$ lagrangiana ed $\mathcal{S}[q(t)] = \int_{t_i}^{t_f} dt \mathcal{L}[q(t), \dot{q}(t)]$ azione del sistema, entrambi funzionali del cammino $q(t)$ ed entrambi c -numeri.

Il membro destro della (1.4) è detto *integrale di cammino* o *path integral*, e “comunica” il fatto che l'integrale viene eseguito su tutti i possibili cammini $q(t)$ che soddisfino le condizioni al contorno $q(t_i) = q_i$ e $q(t_f) = q_f$. A ciascuno di questi cammini è associata una pura fase $\exp i \mathcal{S}[q(t)]/\hbar$, in modo tale che cammini “vicini” al cammino classico $q_{cl}(t)$ – quello che rende stazionaria l'azione \mathcal{S} – contribuiscano a “rinforzare” la fase risultante, mentre cammini “lontani” da $q_{cl}(t)$ interferiscano distruttivamente e si annullino a vicenda; in questo senso si ritrova l'interpretazione classica del principio di minima azione.

1.1.1 Il path integral nello spazio delle fasi

Per completezza – e per un confronto successivo con l'analogo statistico – è utile “fermarsi prima” nella catena di equazioni che portano alla (1.4) e dare

¹D'altra parte è il path integral stesso a selezionare cammini continui nel senso di Weierstrass: affinché il termine cinetico $(q_{k+1} - q_k)^2/\delta t^2$ resti finito nel limite in cui $\delta t \rightarrow 0$, la distanza tra q_{k+1} e q_k deve essere dell'ordine di δt^2 , cioè $q(t)$ deve essere appunto continua nel senso $\epsilon - \delta$; in caso contrario un'elevata energia cinetica comporterebbe considerevoli oscillazioni dell'esponentiale $\exp i \mathcal{S}/\hbar$ quando si considerino traiettorie vicine, che quindi medierebbero a zero. Al contrario non necessariamente il cammino deve essere differenziabile.

un'espressione alternativa dell'ampiezza di transizione in termini di integrali funzionali. Non tutte le Hamiltoniane, infatti, sono quadratiche nei momenti \hat{p} , ragion per cui spesso non è possibile integrare sui momenti sfruttando l'integrale gaussiano $\int dp e^{-p^2} = \sqrt{\pi}$; consideriamo allora una più generica Hamiltoniana $\hat{H} = T(\hat{p}) + V(\hat{q})$, con $T(\hat{p})$ non necessariamente della forma $\hat{p}^2/2m$, e scriviamo esplicitamente la (1.1), avendo già sfruttato 1) la decomposizione dell'identità sugli autostati della posizione $\int dq |q\rangle \langle q| = \hat{\mathbb{1}}$ per ottenere piccoli incrementi temporali $\delta t = t_k - t_{k-1} = (t_f - t_i)/N$ e 2) la formula di Trotter per superare il fatto che $T(\hat{p})$ e $V(\hat{q})$ non commutino:

$$\langle q_f, t_f | q_i, t_i \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \int_{\substack{q_0=q_i \\ q_N=q_f}} \prod_{j=1}^{N-1} dq_j \prod_{k=0}^{N-1} \langle q_{k+1} | e^{-\frac{i}{\hbar} \delta t T(\hat{p})} e^{-\frac{i}{\hbar} \delta t V(\hat{q})} | q_k \rangle$$

Inserendo "a sandwich" N risoluzioni dell'identità nella rappresentazione degli impulsi $\int dp |p\rangle \langle p| = \hat{\mathbb{1}}$, è possibile passare dagli operatori ai relativi autovalori:

$$\langle q_f, t_f | q_i, t_i \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \int \prod_{j=1}^{N-1} dq_j \prod_{k=0}^{N-1} \int dp_k e^{-\frac{i}{\hbar} \delta t (T(p_k) + V(q_{k-1}))} \langle q_{k+1} | p_k \rangle \langle p_k | q_k \rangle$$

Aggiungendo poi *a costo zero* un'integrazione in q_0 - fissato dalle condizioni al contorno al valore q_i - per rendere simmetriche le integrazioni in q e in p , e sviluppando le autofunzioni dell'impulso, si ottiene:

$$\langle q_f, t_f | q_i, t_i \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \int_{\substack{q_0=q_i \\ q_N=q_f}} \prod_{j=0}^{N-1} \frac{dq_j dp_j}{2\pi\hbar} e^{\frac{i}{\hbar} \delta t \sum_{k=0}^{N-1} [p_k \frac{q_{k+1} - q_k}{\delta t} - H(p_k, q_{k-1})]}$$

Finalmente, passando al limite del continuo come nel precedente *configuration space path integral* (1.4), si ottiene il più generale *phase space path integral*:

$$\langle q_f, t_f | q_i, t_i \rangle = \int_{\substack{q(t_i)=q_i \\ q(t_f)=q_f}} \mathcal{D}[q(t)] \mathcal{D}[p(t)] \exp \frac{i}{\hbar} \int_{t_i}^{t_f} dt \left[p(t) \frac{\partial q(t)}{\partial t} - H(p(t), q(t)) \right] \quad (1.5)$$

dove

$$\int_{\substack{q(t_i)=q_i \\ q(t_f)=q_f}} \mathcal{D}[q(t)] \mathcal{D}[p(t)] := \lim_{N \rightarrow \infty} \int_{\substack{q(t_i)=q_i \\ q(t_f)=q_f}} \prod_{j=0}^{N-1} \frac{dq_j dp_j}{2\pi\hbar}$$

A differenza della (1.4), nella (1.5) si integra su tutti i cammini $(q(t), p(t))$ nello *spazio delle fasi*, e non nel più ristretto spazio delle configurazioni. Questi cammini sono limitati dalle condizioni al contorno $q(t_i) = q_i$ e $q(t_f) = q_f$, senza alcuna analoga condizione su $p(t)$.

È facile mostrare che, nel caso in cui l'Hamiltoniana abbia la forma standard $H(\hat{p}, \hat{q}) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{q})$, la (1.5) si riduca immediatamente alla (1.4). La trattazione diventa più complicata nel caso in cui \hat{H} non dipenda separatamente da \hat{p} e \hat{q} , ma da un prodotto dei due: in questo caso, dal momento che gli

operatori non commutano ma i relativi autovalori (che compaiono nel path integral) sì, è necessario specificare l'ordine dei fattori: si dimostra che la (1.5) – opportunamente generalizzata – mantiene la propria validità se l'Hamiltoniana è *Weyl-ordinata*, ovvero se è resa simmetrica nella posizione relativa degli operatori (es.: $\hat{p}\hat{q} \rightarrow \frac{1}{2}[\hat{p}\hat{q} + \hat{q}\hat{p}]$).

Vedremo che un'espressione molto simile alla (1.5), dopo aver *ruotato il tempo* utilizzando una *rotazione di Wick*, si presenterà anche nel calcolo della funzione di partizione grancanonica \mathcal{Z} .

1.1.2 Rotazione di Wick

Da un punto di vista matematico, ci si deve interrogare sulle possibilità di convergenza di un integrale di una pura fase di modulo unitario. Una prima regolarizzazione consiste nell'aggiungere una piccola parte reale all'esponente, del tipo $-\epsilon\mathcal{S}/\hbar$, per esempio tramite la sostituzione $dt \rightarrow dt(1 + i\epsilon)$. Questa modifica porta alla “*i* ϵ prescription” dei propagatori di Feynman.

Un'altra regolarizzazione consiste invece nel cambio di variabili $it = \tau$ che *ruota* l'asse temporale t nella sua controparte immaginaria τ . Sfruttando il fatto che $\dot{q}(t)^2 \rightarrow -\dot{q}(\tau)^2$, la (1.4) diventa:

$$\langle q_f, t_f | q_i, t_i \rangle = \int_{\substack{q(it_i)=q_i \\ q(it_f)=q_f}} \mathcal{D}[q(\tau)] e^{-\frac{1}{\hbar} \int_{it_i}^{it_f} d\tau \mathcal{L}_E[q(\tau), \dot{q}(\tau)]} = \int_{\substack{q(it_i)=q_i \\ q(it_f)=q_f}} \mathcal{D}[q(\tau)] e^{-\frac{\mathcal{S}_E[q(\tau)]}{\hbar}} \quad (1.6)$$

con $\mathcal{L}_E[q, \dot{q}] = \frac{m}{2}\dot{q}^2 + V(q)$ lagrangiana euclidea², funzionale del cammino $q(\tau)$.

Analogamente il path integral nello spazio delle fasi (1.5), sempre attraverso una rotazione di Wick $it = \tau$, assume la forma:

$$\langle q_f, t_f | q_i, t_i \rangle = \int_{\substack{q(it_i)=q_i \\ q(it_f)=q_f}} \mathcal{D}[q(\tau)] \mathcal{D}[p(\tau)] e^{-\frac{1}{\hbar} \int_{it_i}^{it_f} d\tau [p(\tau) \frac{\partial q(\tau)}{\partial \tau} + H(p(\tau^+), q(\tau))]} \quad (1.7)$$

Queste espressioni *euclidee* del path integral, oltre ad essere matematicamente più rigorose, rappresentano anche il punto di congiunzione formale tra teoria quantistica e meccanica statistica, dove una formulazione euclidea scaturirà spontaneamente.

1.2 Il path integral in meccanica statistica

Più che all'ampiezza di transizione tra due stati, da cui si può partire - alla Feynman - per ricostruire tutta la teoria quantistica³, in meccanica statistica

²L'aggettivo *euclideo* deriva dal fatto che, tramite una rotazione di Wick, la metrica dello spaziotempo $ds^2 = g_{\mu\nu} dx^\mu dx^\nu$ passa dalla sua forma minkowskiana $ds^2 = c^2 dt^2 - dx^2 - dy^2 - dz^2$ a (meno) una forma euclidea quadridimensionale $ds^2 = -c^2 d\tau^2 - dx^2 - dy^2 - dz^2$.

³In effetti, così come la meccanica classica si può alternativamente ricavare dai principi di Newton oppure dal principio di minima azione di Hamilton, anche la meccanica quantistica, oltre che dalle derivazioni standard di Heisenberg e Schrödinger, si può ottenere una volta postulato che la probabilità di un evento sia il modulo quadro dell'ampiezza di transizione associata data dalla (1.4).

siamo interessati alla funzione di partizione \mathcal{Z} che, per derivazioni successive, conduce a tutte le quantità di interesse macroscopico.

Nell'insieme grancanonico, che descrive un sistema in equilibrio termodinamico con una sorgente esterna con la quale è libero di scambiare calore e materia, la funzione di partizione \mathcal{Z} è definita da:

$$\mathcal{Z} := \text{Tr} e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} \quad (1.8)$$

con $\beta = 1/k_B T$ temperatura inversa e μ potenziale chimico del sistema. Per convenienza notazionale definiamo $\hat{K} := \hat{H} - \mu\hat{N}$. Nel formalismo della seconda quantizzazione, \hat{K} è un operatore nello spazio di Fock $\mathcal{F}^\pm = \bigoplus_{N=0}^{\infty} \mathcal{H}_N^\pm$, dove \mathcal{H}_N^\pm è lo spazio di Hilbert associato ad un sistema di N particelle opportunamente simmetrizzato o antisimmetrizzato. Esplicitando quindi l'operatore di traccia sulla base dei numeri di occupazione $\{|\dots n_i \dots\rangle\}$ ⁴:

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{n_i\} \\ \sum_i n_i = N}} \langle \dots n_i \dots | e^{-\beta\hat{K}} | \dots n_i \dots \rangle \quad (1.9)$$

Nel caso bosonico n_i assume qualsiasi valore da 0 a N , mentre nel caso fermionico n_i è limitato dal principio di esclusione di Pauli ai valori $\{0, 1\}$, cosicchè la doppia sommatoria dell'equazione precedente diventa $\sum_{n_i=0}^{\infty}$ nel primo caso e $\sum_{n_i=0,1}$ nel secondo caso. È allora immediato, per un'Hamiltoniana di particella singola $\hat{H} = \sum_k \epsilon_k \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_k$, ricavare la forma standard di \mathcal{Z} nei due casi fermionico e bosonico:

$$\mathcal{Z}_B = \prod_k \left(1 \pm e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)} \right)^{\pm 1} \quad (1.10)$$

Nota $\mathcal{Z}(T, V, \mu)$, le grandezze termodinamiche principali seguono facilmente⁵:

$$\begin{aligned} \Omega(T, V, \mu) &= -pV = -\frac{1}{\beta} \ln \mathcal{Z} = \mp \frac{1}{\beta} \sum_k \ln \left(1 \pm e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)} \right) \\ N(T, V, \mu) &= -\left. \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right|_{T, V} = \sum_k \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} \pm 1} \\ E(T, V, \mu) &= \left. \frac{\partial (\beta \Omega)}{\partial \beta} \right|_{\beta \mu, V} = \sum_k \frac{\epsilon_k}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} \pm 1} \end{aligned} \quad (1.11)$$

e così via fino ad ottenere tutta la termodinamica quantistica di un sistema di particelle non interagenti.

Il passo successivo consiste nell'aggiungere un possibile contributo di interazione all'Hamiltoniana, ed esprimere \mathcal{Z} come un integrale sui cammini,

⁴La notazione $|n_1 \dots n_i \dots\rangle$ significa che, a numero totale N di particelle fissato, n_1 di queste sono nello stato di singola particella $|1\rangle$, ..., n_i nello stato $|i\rangle$ e così via, assumendo gli stati ordinati in base alle loro energie crescenti $E_1 < \dots < E_i < \dots$.

⁵Nell'insieme grancanonico si introduce il potenziale grancanonico Ω definito da $\mathcal{Z} = e^{-\beta\Omega}$; data l'espressione di Gibbs per l'entropia $S = -k_B \text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho})$, dove $\hat{\rho}$ è l'operatore statistico dell'insieme grancanonico dato da $\hat{\rho} = e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}/\mathcal{Z}$, si dimostra che $\Omega = E - TS - \mu N$ oppure, usando la relazione di Eulero sulle funzioni omogenee $E = TS - pV + \mu N$ si ottiene $\Omega = -pV$.

motivati dalla similitudine formale tra l'ampiezza di transizione quantistica $\langle q', t | q, 0 \rangle = \langle q' | e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} | q \rangle$ e l'espressione della funzione di partizione grancanonica $\mathcal{Z} = \sum_N \sum_{n_i} \langle \dots n_i \dots | e^{-\frac{1}{\hbar} \hat{K}(\hbar\beta)} | \dots n_i \dots \rangle$, e dalla constatazione che sistemi descritti da un numero infinito di gradi di libertà sono naturalmente descritti da *campi* piuttosto che dalle coordinate di ciascuna particella.

Consideriamo allora un'Hamiltoniana del tipo:

$$\hat{H} = \sum_i h(\hat{q}_i, \hat{p}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(\hat{q}_i, \hat{q}_j) \quad (1.12)$$

con h operatore di singola particella e v interazione a due corpi ($v_{ij} = v_{ji}$). In seconda quantizzazione, sviluppando sugli operatori $\{\hat{c}_\alpha, \hat{c}_\alpha^\dagger\}_\alpha$, con α multiindice generico, $\hat{K} \equiv \hat{H} - \mu \hat{N}$ assume la forma normal-ordinata:

$$\hat{K} = \sum_{\alpha; \alpha'} (\epsilon_{\alpha\alpha'} - \mu \delta_{\alpha\alpha'}) \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_{\alpha'} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta; \alpha', \beta'} v_{\alpha\beta\alpha'\beta'} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_{\beta'} \hat{c}_{\alpha'} \quad (1.13)$$

con $\epsilon_{\alpha\alpha'} \equiv \langle \alpha | h(\hat{q}_i, \hat{p}_i) | \alpha' \rangle$ e $v_{\alpha\beta\alpha'\beta'} \equiv \langle \alpha\beta | v(\hat{q}_i, \hat{q}_j) | \alpha'\beta' \rangle$. L'espressione per \mathcal{Z} diventa:

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{n_i\} \\ \sum_i n_i = N}} \langle \dots n_i \dots | e^{-\beta \sum (\epsilon_{\alpha\alpha'} - \mu \delta_{\alpha\alpha'}) \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_{\alpha'} - \frac{\beta}{2} \sum v_{\alpha\beta\alpha'\beta'} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_{\beta'} \hat{c}_{\alpha'}} | \dots n_i \dots \rangle \quad (1.14)$$

Come nella derivazione del path integral in meccanica quantistica, anche qui si vogliono sostituire gli operatori \hat{c}_α e \hat{c}_α^\dagger con i propri autovalori facendoli agire in maniera semplice su degli *opportuni stati*, inseriti “al posto giusto” attraverso delle completezze analoghe alla $\int dq |q\rangle \langle q| = \hat{1}$. Sfruttando il fatto che \hat{K} è scritta in ordine *normale*, questi *opportuni stati* non possono che essere gli autostati dell'operatore di distruzione, chiamati **stati coerenti**.

1.2.1 Gli stati coerenti

Gli stati coerenti nascono storicamente nel 1926, non appena Schrödinger scrive la propria equazione e ne cerca soluzioni che soddisfino il principio di corrispondenza: in questo senso gli stati coerenti si definiscono come gli stati *massimamente classici*, ovvero quelli con la minima incertezza consentita dal principio di indeterminazione di Heisenberg.

Una seconda fase di interesse verso gli stati coerenti ha origine all'inizio degli anni '60: Glauber [2] propone una teoria quantistica della *coerenza* del campo elettromagnetico che faccia uso degli stati coerenti anzichè degli autostati dell'energia usati fino ad allora, e Klauder⁶ e Schweber [3] derivano integrali funzionali alla Feynman a partire dagli operatori di creazione e distruzione anzichè dai più canonici posizione e impulso. In questi secondi lavori, gli stati coerenti sono definiti come gli autostati dell'operatore di distruzione.

Le due definizioni – come è facile mostrare – si equivalgono, ed in entrambi i casi è necessario considerare due ambientazioni matematiche diverse a seconda che si considerino bosoni o fermioni.

⁶J.R. Klauder, Ann. Phys. 11, 123 (1960).

Stati coerenti bosonici

Consideriamo un oscillatore armonico bosonico unidimensionale. L'Hamiltoniana associata è $\hat{H} = \hbar\omega(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2})$, con $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger]_- = 1$, e lo spettro è facilmente derivabile in termini degli autostati dell'operatore numero $\hat{n} = \hat{a}^\dagger\hat{a}$:

$$\begin{aligned}\hat{n}|n\rangle &= n|n\rangle \\ E_n &= \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), n \in \mathbb{N}\end{aligned}$$

L'azione di \hat{a} e \hat{a}^\dagger sugli stati $|n\rangle$ è:

$$\begin{aligned}\hat{a}|n\rangle &= \sqrt{n}|n-1\rangle \\ \hat{a}^\dagger|n\rangle &= \sqrt{n+1}|n+1\rangle\end{aligned}$$

Esiste uno stato di minima energia $|0\rangle$ t.c. $\hat{a}|0\rangle = 0$, e ogni altro stato $|n\rangle$ è derivabile da $|0\rangle$ attraverso l'applicazione successiva dell'operatore di creazione:

$$|n\rangle = \frac{(\hat{a}^\dagger)^n}{\sqrt{n!}}|0\rangle$$

Fin qui la teoria algebrica standard sviluppata da Dirac. Una descrizione alternativa del sistema si può dare in termini degli autostati $|z\rangle$ dell'operatore di distruzione⁷:

$$\hat{a}|z\rangle = z|z\rangle, z \in \mathbb{C} \quad (1.15)$$

In termini degli stati $|n\rangle$, lo stato coerente $|z\rangle$ (non normalizzato) è esprimibile come $|z\rangle = \sum_n \frac{z^n}{\sqrt{n!}}|n\rangle$: da questa rappresentazione si vede come due stati coerenti $|z\rangle$ e $|w\rangle$, autostati dell'operatore di distruzione \hat{a} che *non* è autoaggiunto, non siano mai ortogonali: $\langle z|w\rangle = \exp z^*w$. Sia nella rappresentazione delle posizioni che in quella degli impulsi lo stato coerente è rappresentato da una gaussiana⁸, da cui segue la minima indeterminazione $\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2}$.

La legittimità dell'uso degli stati coerenti per la descrizione dell'oscillatore armonico quantistico risiede nel fatto che questi formano un sistema di generatori per lo spazio di Hilbert associato \mathcal{H}^+ , ovvero un generico ket in \mathcal{H}^+ si può sviluppare in uno ed in un sol modo tanto sulla *base* $\{|n\rangle\}_{n \in \mathbb{N}}$ quanto sull'*insieme* degli stati $|z\rangle$. La differenza tra le due descrizioni è che mentre il primo è un sistema *ortonormale* completo, il secondo manca della proprietà di *ortonormalità*. Ciononostante, anche gli stati coerenti formano un insieme *completo* di generatori, come si dimostra nel seguente teorema:

⁷Autostati dell'operatore di creazione non ne esistono. Infatti supponiamo p.a. che esista $|\psi\rangle \in \mathcal{F}^\pm$ t.c. $\hat{c}^\dagger|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$: allora $|\psi\rangle$ avrà una componente con un numero *minimo* di particelle, che verrà sicuramente alterata dall'azione di \hat{c}^\dagger , da cui $|\psi\rangle$ non è autostato. Questo stesso ragionamento non si applica all'operatore di distruzione, non essendo superiormente limitato il *massimo* numero di particelle di una componente dell'eventuale autostato.

⁸Per determinare $|z\rangle$ nella base delle posizioni o in quella degli impulsi è necessario specificare la dipendenza di \hat{H} da \hat{x} e \hat{p} : un'Hamiltoniana della forma $\hbar\omega\left(\frac{1}{\lambda^2}\hat{x}^2 + \frac{\lambda^2}{\hbar^2}\hat{p}^2\right)$, per esempio con $\lambda^2 = \frac{\hbar}{m\omega}$, può scriversi nella forma $\hbar\omega(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2})$ se $\hat{a} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{1}{\lambda}\hat{x} + \frac{i}{\hbar}\lambda\hat{p}\right)$. Allora:

$$\langle x|z\rangle = \left(\frac{1}{\pi\lambda^2}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2\lambda^2}(x-\sqrt{2}\lambda z)^2} \quad \langle p|z\rangle = \left(\frac{\lambda^2}{\pi\hbar^2}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{\lambda^2}{2\hbar^2}p^2 - \frac{i}{\hbar}\sqrt{2}\lambda zp}$$

entrambe gaussiane con $\Delta x \equiv \sqrt{\langle \hat{x}^2 \rangle_z - \langle \hat{x} \rangle_z^2} = \frac{\lambda}{\sqrt{2}}$ e $\Delta p \equiv \sqrt{\langle \hat{p}^2 \rangle_z - \langle \hat{p} \rangle_z^2} = \frac{\hbar}{\sqrt{2}\lambda}$.

Teorema 1.2.1. *Data una coppia $\{\hat{a}^\dagger; \hat{a}\}$ di operatori di creazione e di distruzione in \mathcal{H}^+ , siano $\{|z\rangle, z \in \mathbb{C}\}$ i relativi stati coerenti. Allora questi formano un insieme completo di generatori per \mathcal{H}^+ , ovvero:*

$$\frac{1}{2\pi i} \int dz^* dz e^{-z^* z} |z\rangle \langle z| = \hat{\mathbf{1}}_{\mathcal{H}^+} \quad (1.16)$$

Dimostrazione. Verifichiamo la (1.16) valutandone l'elemento di matrice tra due stati $|\psi\rangle$ e $|\phi\rangle$ in \mathcal{H}^+ . Utilizzando la rappresentazione di $|z\rangle$ in termini degli $\{|n\rangle\}_n$, si ha:

$$\langle \phi | \left(\frac{1}{2\pi i} \int dz^* dz e^{-z^* z} |z\rangle \langle z| \right) | \psi \rangle = \sum_{n,m} \frac{\langle \phi | m \rangle \langle n | \psi \rangle}{\sqrt{n!m!}} \frac{1}{2\pi i} \int dz^* dz e^{-|z|^2} z^{*n} z^m$$

In coordinate polari, con $z = \rho e^{i\theta}$ e $\frac{1}{2i} \int dz^* dz = \int d(\Re z) d(\Im z) = \int_0^{+\infty} d\rho \int_0^{2\pi} d\theta \rho$, l'integrale diventa:

$$\frac{1}{2\pi i} \int dz^* dz e^{-|z|^2} z^{*n} z^m = \delta_{n,m} \int_0^{+\infty} dt e^{-t} t^n = \delta_{n,m} \Gamma(n+1) = \delta_{n,m} n!$$

da cui la tesi essendo gli $\{|n\rangle\}_{n \in \mathbb{N}}$ una base dello spazio \mathcal{H}^+ . \square

La (1.16), diretta conseguenza della mancanza di ortogonalità tra gli stati coerenti, è detta *relazione di ultracompletezza* ed esprime il fatto che la “base” degli stati coerenti è ridondante (nello stesso modo in cui è ridondante descrivere uno spazio bidimensionale con tre vettori di base, per forza di cose non ortogonali tra loro).

Questa relazione (e l'analoga fermionica) sarà il punto di partenza per derivare il *coherent state path integral*, nello stesso modo in cui la (1.2) lo è stata per il *phase space path integral* di Feynman (1.7).

Stati coerenti fermionici

Se si cercasse di impostare l'equazione agli autovalori per l'operatore di distruzione \hat{b} nel caso fermionico, analoga alla (1.15) del caso bosonico, ci si imbattebbe subito in una difficoltà matematica e sembrerebbe che autovalori non nulli, in questo caso, non ce ne siano. Il problema nasce dalla diversa algebra a cui sono sottoposti gli operatori fermionici $\{\hat{b}, \hat{b}^\dagger\}$ rispetto ai loro analoghi bosonici: supponiamo infatti di avere un set di operatori $\{\hat{c}_k, \hat{c}_k^\dagger\}$ che soddisfino le relazioni di commutazione o anticommutazione canoniche $[\hat{c}_k, \hat{c}_l]_{\mp} = [\hat{c}_k^\dagger, \hat{c}_l^\dagger]_{\mp} = 0$ e $[\hat{c}_k, \hat{c}_l^\dagger]_{\mp} = \delta_{kl}$; definiamo il ket $|\dots z_i \dots\rangle \equiv |z_1\rangle \otimes \dots \otimes |z_i\rangle \otimes \dots$ come l'autostato comune a tutti gli operatori di distruzione: $\hat{c}_k |\dots z_i \dots\rangle \equiv z_k |\dots z_i \dots\rangle \forall k, i$. Allora, agendo su $|\dots z_i \dots\rangle$ con due successivi operatori di distruzione si ha:

$$\hat{c}_k \hat{c}_l |\dots z_i \dots\rangle = \hat{c}_k z_l |\dots z_i \dots\rangle = z_k z_l |\dots z_i \dots\rangle$$

D'altra parte $\hat{c}_k \hat{c}_l = \pm \hat{c}_l \hat{c}_k$, da cui $z_k z_l = \pm z_l z_k$ ovvero, mentre nel caso bosonico due qualsiasi autovalori commutano e quindi sono espressi da semplici c -numeri, nel caso fermionico gli autovalori *anticommutano* e pertanto devono

essere rappresentati da un'altra classe di numeri, i **numeri di Grassmann** (vedi appendice A).

Una volta stabilito che l'algebra da usare è quella di Grassmann, l'equazione agli autovalori per \hat{b} ammette soluzioni: per fissare le idee consideriamo un singolo grado di libertà fermionico descritto da una coppia di operatori anticommutanti $\{\hat{b}, \hat{b}^\dagger\}$; l'Hamiltoniana dell'oscillatore fermionico è⁹ $\hat{H} = \hbar\omega(\hat{b}^\dagger\hat{b} - \frac{1}{2})$ e descrive un sistema a due stati che chiamiamo $|0\rangle$ (annichilito da \hat{b}) e $|1\rangle$ (annichilito da \hat{b}^\dagger). Lo stato generico è rappresentato dalla combinazione lineare $|\chi\rangle = \chi_0|0\rangle + \chi_1|1\rangle$, con χ_i numeri di Grassmann. L'equazione agli autovalori per \hat{b} che definisce lo stato coerente $|\theta\rangle$ è:

$$\hat{b}|\theta\rangle = \theta|\theta\rangle \quad \theta \text{ numero di Grassmann} \quad (1.17)$$

equivalente alle condizioni $-\theta_1 = \theta \cdot \theta_0$ e $0 = \theta \cdot \theta_1$; quest'ultima non ammetterebbe soluzioni per θ_1 non nulle nel campo complesso ma, avendo usato numeri di Grassmann, è possibile anche la soluzione $\theta_1 = \lambda\theta$, con $\lambda \in \mathbb{C}$; scegliendo¹⁰ $\lambda = -1$ si ottiene:

$$|\theta\rangle = |0\rangle - \theta|1\rangle = e^{-\theta\hat{b}^\dagger}|0\rangle \quad (1.18)$$

Il bra corrispondente è:

$$\langle\theta| = \langle 0| - (\theta\hat{b}^\dagger|0\rangle)^\dagger = \langle 0| - \langle 0|\hat{b}\bar{\theta} = \langle 0|e^{-\bar{\theta}\hat{b}}$$

dove usiamo il simbolo $\bar{\theta}$ per indicare il complesso coniugato di un numero di Grassmann. Con queste espressioni per $|\theta\rangle$ e $\langle\theta|$, vale la stessa formula per la sovrapposizione tra due stati coerenti sia nel caso fermionico che in quello bosonico: $\langle\theta|\eta\rangle = 1 + \theta^*\eta = e^{\theta^*\eta}$.

È ora immediato esprimere una *relazione di ultracompletezza* anche nel caso fermionico:

Teorema 1.2.2. *Data una coppia $\{\hat{b}^\dagger; \hat{b}\}$ di operatori di creazione e di distruzione in \mathcal{H}^- , siano $\{|\theta\rangle, \theta \text{ numero di Grassmann}\}$ i relativi stati coerenti. Allora questi formano un insieme completo di generatori per \mathcal{H}^- , ovvero:*

$$\int d\bar{\theta}d\theta e^{-\bar{\theta}\theta} |\theta\rangle \langle\theta| = \hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{H}^-} \quad (1.19)$$

⁹In effetti non è possibile definire l'Hamiltoniana esattamente come nel caso bosonico a meno di accontentarsi di un operatore proporzionale all'identità; se nel caso bosonico, con $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger]_- = \hat{\mathbb{1}}$, $\hat{H}_B := \frac{\hbar\omega}{2} [\hat{a}, \hat{a}^\dagger]_+$, nel caso fermionico, dove $[\hat{b}, \hat{b}^\dagger]_+ = \hat{\mathbb{1}}$, $\hat{H}_F := -\frac{\hbar\omega}{2} [\hat{b}, \hat{b}^\dagger]_-$.

¹⁰La scelta $\lambda = -1$ è la più conveniente, perchè in questo modo lo stato coerente fermionico $|\theta\rangle$ assume lo stesso aspetto del corrispondente bosonico $|z\rangle$. Infatti, essendo $|n\rangle = \frac{(\hat{a}^\dagger)^n}{\sqrt{n!}}|0\rangle$, lo stato coerente bosonico $|z\rangle = \sum_n \frac{z^n}{\sqrt{n!}}|n\rangle$ è $\sum_n \frac{(z\hat{a}^\dagger)^n}{n!}|0\rangle = e^{z\hat{a}^\dagger}|0\rangle$, che ha appunto la stessa struttura della (1.18).

Dimostrazione. Verifichiamo direttamente la precedente usando la definizione degli stati coerenti fermionici:

$$\begin{aligned}
 \int d\bar{\theta}d\theta e^{-\bar{\theta}\theta} |\theta\rangle \langle\theta| &= \int d\bar{\theta}d\theta (1 - \bar{\theta}\theta) (1 - \theta\hat{b}^\dagger) |0\rangle \langle 0| (1 - \hat{b}\bar{\theta}) = \\
 &= \int d\bar{\theta}d\theta (\theta|1\rangle \langle 1| \bar{\theta} + \theta\bar{\theta}|0\rangle \langle 0|) = \\
 &= |1\rangle \langle 1| + |0\rangle \langle 0| = \\
 &= \hat{1}_{\mathcal{H}^-} \quad \square
 \end{aligned}$$

Un'altra relazione che ci sarà utile quando andremo a studiare la funzione di partizione \mathcal{Z} è la formula che esprime la traccia di un operatore in \mathcal{H}^- in termini degli stati coerenti $|\theta\rangle$:

Teorema 1.2.3. *Sia $\hat{A} : \mathcal{H}^- \rightarrow \mathcal{H}^-$ un operatore bosonico (ovvero \hat{A} commuti sia con gli operatori \hat{b}, \hat{b}^\dagger che con i numeri di Grassmann θ). Allora:*

$$\boxed{\text{Tr}[\hat{A}] = \int d\bar{\theta}d\theta e^{-\bar{\theta}\theta} \langle -\theta | \hat{A} | \theta \rangle} \quad (1.20)$$

Dimostrazione. Sempre usando la definizione degli stati coerenti $|\theta\rangle$, e posto che $|0\rangle$ commuti con i numeri di Grassmann θ , si ha:

$$\begin{aligned}
 \int d\bar{\theta}d\theta e^{-\bar{\theta}\theta} \langle -\theta | \hat{A} | \theta \rangle &= \int d\bar{\theta}d\theta (1 - \bar{\theta}\theta) \langle 0 | (1 - \bar{\theta}\hat{b}) \hat{A} (1 - \theta\hat{b}^\dagger) | 0 \rangle = \\
 &= \int d\bar{\theta}d\theta \langle 0 | (-\hat{b}\bar{\theta}\hat{A}\theta\hat{b}^\dagger - \bar{\theta}\theta\hat{A}) | 0 \rangle = \\
 &= \langle 1 | \int d\theta d\bar{\theta} \hat{A} \theta | 1 \rangle - \langle 0 | \int d\bar{\theta}d\theta \bar{\theta}\theta \hat{A} | 0 \rangle = \\
 &= \langle 1 | \hat{A} | 1 \rangle + \langle 0 | \hat{A} | 0 \rangle = \\
 &= \text{Tr}[\hat{A}] \quad \square
 \end{aligned}$$

Le due relazioni trovate sono facilmente generalizzabili al caso di più gradi di libertà: in questo caso è utile introdurre un insieme di $2n$ numeri di Grassmann indipendenti tra loro $\{\bar{\theta}_1, \dots, \bar{\theta}_n; \theta_1, \dots, \theta_n\}$ corrispondenti ai $2n$ operatori fermionici $\{\hat{b}_1, \dots, \hat{b}_n; \hat{b}_1^\dagger, \dots, \hat{b}_n^\dagger\}$. Definendo il vettore $\boldsymbol{\theta} := (\theta_1, \dots, \theta_n)$, il prodotto scalare $\boldsymbol{\eta} \cdot \boldsymbol{\theta} := \sum_{i=1}^n \bar{\eta}_i \cdot \theta_i$ e il ket $|\boldsymbol{\theta}\rangle := |\theta_1, \dots, \theta_n\rangle \equiv |\theta_1\rangle \otimes \dots \otimes |\theta_n\rangle$, in modo che $\hat{b}_i |\boldsymbol{\theta}\rangle = \theta_i |\boldsymbol{\theta}\rangle$, la (1.19) e la (1.20) diventano:

$$\int \prod_{i=1}^n d\bar{\theta}_i d\theta_i e^{-\bar{\boldsymbol{\theta}} \cdot \boldsymbol{\theta}} |\boldsymbol{\theta}\rangle \langle \boldsymbol{\theta}| = \hat{1}_{\mathcal{F}^-} \quad (1.21)$$

$$\text{Tr}[\hat{A}] = \int \prod_{i=1}^n d\bar{\theta}_i d\theta_i e^{-\bar{\boldsymbol{\theta}} \cdot \boldsymbol{\theta}} \langle -\boldsymbol{\theta} | \hat{A} | \boldsymbol{\theta} \rangle \quad (1.22)$$

Utilizzeremo ora queste due formule per ricavare la funzione di partizione \mathcal{Z} nell'insieme grancanonico.

1.3 Funzione di partizione e integrale funzionale

Ripartiamo dalla (1.8) che definisce la funzione di partizione grancanonica \mathcal{Z} e valutiamola col formalismo funzionale per un'Hamiltoniana semplificata con un solo grado di libertà (ovvero una sola coppia di operatori $\{\hat{b}, \hat{b}^\dagger\}$), sempre in un formalismo *many-body*: il sistema fisico di riferimento è un *bagno* termico e numerico di *qubit*. Usando la (1.20) per il calcolo della traccia, si ha:

$$\mathcal{Z} = \text{Tr} e^{-\beta\hat{K}} = \int d\bar{\theta}d\theta e^{-\bar{\theta}\theta} \langle -\theta | e^{-\beta\hat{K}} | \theta \rangle \quad (1.23)$$

L'elemento di matrice $\langle -\theta | e^{-\beta\hat{K}} | \theta \rangle$ ha la stessa struttura di un'ampiezza di transizione quantistica, ed è quindi esprimibile come un integrale funzionale. Sebbene non sfrutteremo la scomposizione di $e^{-\beta\hat{K}}$ in $e^{-\beta\hat{T}}e^{-\beta\hat{V}}e^{\beta\mu\hat{N}}$ che ci garantisce la formula di *Lie-Trotter* per *tempi* infinitesimi, useremo comunque la decomposizione che sta alla base di questa formula (fondamentale nel path integral di Feynman) per poter discretizzare il tempo ed ottenere i *cammini*. Il risultato è:

$$\mathcal{Z} = \lim_{N \rightarrow \infty} \int d\bar{\theta}d\theta e^{-\bar{\theta}\theta} \langle -\theta | e^{-\frac{1}{\hbar}\delta\hat{K}} \dots e^{-\frac{1}{\hbar}\delta\hat{K}} | \theta \rangle \quad \delta \equiv \frac{\hbar\beta}{N} \quad (1.24)$$

dove abbiamo scomposto il singolo operatore $e^{-\beta\hat{K}}$ nel prodotto di N operatori $e^{-\frac{1}{\hbar}\delta\hat{K}}$. Poichè \hat{H} è scritto in ordine *normale*, con tutti gli operatori di distruzione a destra degli operatori di creazione (cfr. (1.13)), è naturale introdurre *a sandwich* $N - 1$ sviluppi dell'identità nella forma (1.19) che permettano di sostituire agli operatori di distruzione \hat{b} i relativi autovalori θ :

$$\mathcal{Z} = \lim_{N \rightarrow \infty} \int d\bar{\theta}d\theta e^{-\bar{\theta}\theta} \left(\prod_{k=1}^{N-1} \int d\bar{\theta}_k d\theta_k e^{-\bar{\theta}_k\theta_k} \right) \langle -\theta | e^{-\frac{1}{\hbar}\delta\hat{K}} | \theta_{N-1} \rangle \cdot \\ \langle \theta_{N-1} | e^{-\frac{1}{\hbar}\delta\hat{K}} | \theta_{N-2} \rangle \dots \langle \theta_2 | e^{-\frac{1}{\hbar}\delta\hat{K}} | \theta_1 \rangle \langle \theta_1 | e^{-\frac{1}{\hbar}\delta\hat{K}} | \theta \rangle$$

Per uniformare la notazione, definiamo $\theta_N := -\theta$, $\theta_0 := \theta = -\theta_N$, $\bar{\theta}_N := -\bar{\theta}$ e $\bar{\theta}_0 := \bar{\theta} = -\bar{\theta}_N$ in modo tale che la precedente diventi:

$$\mathcal{Z} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\prod_{k=1}^N \int d\bar{\theta}_k d\theta_k e^{-\bar{\theta}_k\theta_k} \right) \prod_{i=0}^{N-1} \langle \theta_{i+1} | e^{-\frac{1}{\hbar}\delta\hat{K}} | \theta_i \rangle \Big|_{\substack{\theta_0 = -\theta_N \\ \bar{\theta}_0 = -\bar{\theta}_N}} \quad (1.25)$$

È ora necessario valutare il singolo elemento di matrice $\langle \theta_{i+1} | e^{-\frac{1}{\hbar}\delta\hat{K}} | \theta_i \rangle$: nel limite in cui $N \rightarrow \infty$, il tempuscolo δ è infinitesimo ed è quindi lecito lo sviluppo dell'esponenziale $e^{-\frac{1}{\hbar}\delta\hat{K}} \approx 1 - \frac{1}{\hbar}\delta\hat{K}$. Ricordando poi che \hat{K} è normal-ordinata (e in particolare conserva il numero di particelle, cioè ha lo stesso numero di operatori \hat{b} e \hat{b}^\dagger), che $\hat{b}|\theta_i\rangle = \theta_i|\theta_i\rangle$ e che $\langle \theta_{i+1} | \hat{b}^\dagger = \langle \theta_{i+1} | \bar{\theta}_{i+1}$, si ottiene:

$$\langle \theta_{i+1} | e^{-\frac{1}{\hbar}\delta\hat{K}} | \theta_i \rangle \approx \langle \theta_{i+1} | \left(1 - \frac{1}{\hbar}\delta\hat{K} \right) | \theta_i \rangle = \\ = \langle \theta_{i+1} | \theta_i \rangle \left(1 - \frac{1}{\hbar}\delta \frac{\langle \theta_{i+1} | \hat{K} | \theta_i \rangle}{\langle \theta_{i+1} | \theta_i \rangle} \right) = \\ = \langle \theta_{i+1} | \theta_i \rangle \left(1 - \frac{\delta}{\hbar} K(\bar{\theta}_{i+1}, \theta_i) \right)$$

dove con $K(\bar{\theta}_{i+1}, \theta_i)$ si intende l'operatore \hat{K} in cui ad ogni creatore \hat{b}^\dagger viene sostituito il numero di Grassmann $\bar{\theta}_{i+1}$ e ad ogni distruttore \hat{b} il numero θ_i . Nel limite $N \rightarrow \infty$ quest'espressione è esatta e si può *ri-esponenziare*:

$$\langle \theta_{i+1} | e^{-\frac{1}{\hbar} \delta \hat{K}} | \theta_i \rangle = \langle \theta_{i+1} | \theta_i \rangle e^{-\frac{1}{\hbar} \delta K(\bar{\theta}_{i+1}, \theta_i)} = e^{\bar{\theta}_{i+1} \theta_i - \frac{1}{\hbar} \delta K(\bar{\theta}_{i+1}, \theta_i)}$$

Ritornando nella (1.25):

$$\mathcal{Z} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\prod_{k=1}^N \int d\bar{\theta}_k d\theta_k \right) e^{-\sum_{i=0}^{N-1} \left\{ \bar{\theta}_{i+1} [\theta_{i+1} - \theta_i] + \frac{1}{\hbar} \delta K(\bar{\theta}_{i+1}, \theta_i) \right\}} \quad (1.26)$$

dove è importante notare che \mathcal{Z} è espressa ora solo in funzione di numeri (di Grassmann)! Nel limite $N \rightarrow \infty$ l'intervallo di tempo δ diventa così piccolo che è possibile passare *formalmente* al limite del continuo, sostituendo all'indice discreto i la variabile continua τ , in modo che valgano le sostituzioni *formali*:

$$\begin{aligned} i \in \{0, \dots, N-1\} &\rightarrow \tau \in [0, \hbar\beta] \\ \theta_i &\rightarrow \theta(\tau) \\ \bar{\theta}_i &\rightarrow \bar{\theta}(\tau) \\ \delta \sum_{i=0}^{N-1} &\rightarrow \int_0^{\hbar\beta} d\tau \\ \frac{\theta_{i+1} - \theta_i}{\delta} &\rightarrow \frac{\partial}{\partial \tau} \theta(\tau) \equiv \dot{\theta}(\tau) \\ K(\bar{\theta}_{i+1}, \theta_i) &\rightarrow K(\bar{\theta}(\tau^+), \theta(\tau)) \end{aligned}$$

La misura di integrazione, che consiste nel prodotto di infinite misure di integrazione $d\bar{\theta}_k d\theta_k$ – una per ogni “tempo” k – si può esprimere in maniera analoga al caso del path integral di Feynman come $\int \mathcal{D}[\bar{\theta}(\tau)] \mathcal{D}[\theta(\tau)]$: questa notazione indica che ad un certo tempo τ bisogna integrare su tutti i possibili valori di $\bar{\theta}$ e θ , e poi ripetere la cosa per ogni possibile valore di τ in $[0, \hbar\beta]$. È logico pensare che integrare infinite volte, per giunta con un infinito *continuo*, possa creare delle divergenze: diventa allora naturale inserire un prefattore moltiplicativo nella definizione di $\int \mathcal{D}\bar{\theta} \mathcal{D}\theta$ che *normalizzi* l'integrale ad un valore calcolabile, esattamente come il formalismo stesso comporta nel caso del path integral in meccanica quantistica (cfr. (1.3)). In conclusione la funzione di partizione diventa:

$$\mathcal{Z} = \int_{\substack{\theta(0)=-\theta(\hbar\beta) \\ \bar{\theta}(0)=-\bar{\theta}(\hbar\beta)}} \mathcal{D}[\bar{\theta}(\tau)] \mathcal{D}[\theta(\tau)] \exp -\frac{1}{\hbar} \int_0^{\hbar\beta} d\tau \left\{ \bar{\theta}(\tau) \hbar \frac{\partial \theta(\tau)}{\partial \tau} + K(\bar{\theta}(\tau^+), \theta(\tau)) \right\} \quad (1.27)$$

È immediato notare la perfetta consonanza strutturale tra quest'espressione di \mathcal{Z} e la forma integrale dell'ampiezza di transizione quantistica¹¹ (1.7):

$$\langle q_f, t_f | q_i, t_i \rangle = \int_{\substack{q(it_i)=q_i \\ q(it_f)=q_f}} \mathcal{D}[p(\tau)] \mathcal{D}[q(\tau)] \exp -\frac{1}{\hbar} \int_{it_i}^{it_f} d\tau \left\{ p(\tau) \frac{\partial q(\tau)}{\partial \tau} + H(p(\tau^+), q(\tau)) \right\}$$

¹¹Una differenza tra le due espressioni si ha sull'ordinamento richiesto alle funzioni H e K : mentre la prima deve essere ordinata secondo Weyl, la seconda deve essere ordinata secondo Wick.

In entrambi i casi si integra la “stessa” funzione $e^{-S_E/\hbar}$ su due set indipendenti di variabili con delle opportune condizioni al contorno su di esse.

Nel limite classico in cui $\hbar\beta \rightarrow 0$, cioè nei casi di fluttuazioni quantistiche trascurabili o temperatura del sistema infinita, è sufficiente un unico *time-step* per calcolare la funzione di partizione, cioè $N = 1$: la misura di integrazione “esotica” $\mathcal{D}[\bar{\theta}(\tau)]\mathcal{D}[\theta(\tau)]$ diventa, a meno di possibili normalizzazioni, la più semplice $d\bar{\theta}d\theta$, e \mathcal{Z} assume la forma classica:

$$\mathcal{Z}_{class} = \int d\bar{\theta}d\theta \exp -\beta K(\bar{\theta}, \theta)$$

che è l’analogia in seconda quantizzazione e per un solo grado di libertà della più nota formula nello spazio delle fasi $\mathcal{Z}_{class} = \sum_n \int \frac{d^{3n}q d^{3n}p}{h^{3n}n!} e^{-\beta K(q_i, p_i)}$.

1.3.1 Più gradi di libertà

Quello che la (1.27) rappresenta è la funzione di partizione grancanonica di un sistema di molti *qubit*, ciascuno descritto da un’Hamiltoniana fermionica a due stati, per forza di cose della forma $\hat{H} = \epsilon \hat{b}^\dagger \hat{b}$; con un solo grado di libertà fermionico, ovvero con una sola coppia di operatori $\{\hat{b}, \hat{b}^\dagger\}$, questo è il massimo che si possa fare, dal momento che $\hat{b}^2 = (\hat{b}^\dagger)^2 = 0$: per descrivere l’interazione tra le “particelle” – ed avere Hamiltoniane più sfruttabili fisicamente – è necessario introdurre *più* gradi di libertà.

Consideriamo allora l’Hamiltoniana generica (1.12):

$$\hat{H} = \sum_i h(\hat{q}_i, \hat{p}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(\hat{q}_i, \hat{q}_j)$$

che in seconda quantizzazione conduce ad un operatore \hat{K} della forma (1.13):

$$\hat{K} = \sum_{\alpha; \alpha'} (\epsilon_{\alpha\alpha'} - \mu \delta_{\alpha\alpha'}) \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_{\alpha'} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta; \alpha', \beta'} v_{\alpha\beta\alpha'\beta'} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_{\beta'} \hat{c}_{\alpha'}$$

I gradi di libertà sono adesso indicizzati da α , generico (multi)indice che potrà assumere valori finiti (se per esempio indicizza il livello di energia di un sistema di fermioni a $T = 0$ e) o infiniti (*infinito numerabile*: se enumera i diversi numeri d’onda k di un sistema di particelle chiuso in una scatola; *infinito continuo*: se rappresenta le diverse posizioni x assunte dalle particelle del sistema; ...).

La presenza di *più* gradi di libertà comporta l’esistenza di *più* coppie di operatori $\{\hat{b}_\alpha, \hat{b}_\alpha^\dagger\}$, che a loro volta ampliano lo spazio degli stati coerenti; come già precedentemente accennato, la relazione che definisce lo stato coerente $|\boldsymbol{\theta}\rangle \equiv |\dots\theta_\alpha\dots\rangle \equiv |\theta_1\rangle \otimes \dots \otimes |\theta_\alpha\rangle \otimes \dots$ è:

$$\hat{b}_\alpha |\boldsymbol{\theta}\rangle = \theta_\alpha |\boldsymbol{\theta}\rangle \quad \forall \alpha$$

e le relazioni da usare nel calcolo della funzione di partizione \mathcal{Z} sono la (1.22) e la (1.21) in luogo della (1.20) e della (1.19).

Il procedimento è lo stesso e il risultato è una naturale generalizzazione della (1.27):

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}[\bar{\theta}(\tau)] \mathcal{D}[\theta(\tau)] \exp -\frac{1}{\hbar} \int_0^{\hbar\beta} d\tau \left\{ \hbar \bar{\theta}(\tau^+) \cdot \frac{\partial \theta(\tau)}{\partial \tau} + K(\bar{\theta}(\tau^+), \theta(\tau)) \right\}$$

$$\begin{array}{l} \theta(0) = -\theta(\hbar\beta) \\ \bar{\theta}(0) = -\bar{\theta}(\hbar\beta) \end{array}$$
(1.28)

oppure, esplicitando le componenti:

$$\mathcal{Z} = \int_{\substack{\theta_\alpha(0) = -\theta_\alpha(\hbar\beta) \\ \bar{\theta}_\alpha(0) = -\bar{\theta}_\alpha(\hbar\beta)}} \prod_{\alpha} (\mathcal{D}[\bar{\theta}_\alpha(\tau)] \mathcal{D}[\theta_\alpha(\tau)])$$

$$\exp -\frac{1}{\hbar} \int_0^{\hbar\beta} d\tau \left\{ \sum_{\alpha} \bar{\theta}_\alpha(\tau^+) \hbar \frac{\partial \theta_\alpha(\tau)}{\partial \tau} + K(\{\bar{\theta}_\alpha(\tau^+), \theta_\alpha(\tau)\}_{\alpha}) \right\}$$

Va sottolineato che la (1.28) è una buona equazione *simbolica* per esprimere la funzione di partizione \mathcal{Z} , ma acquista un senso rigoroso solo nella discretizzazione del tempo che ci ha portato ad essa (o in qualche altro tipo di discretizzazione): la più esplicita, rigorosa e *definitoria* forma dell'integrale funzionale per \mathcal{Z} – quella che metteremmo in un calcolatore – è:

$$\mathcal{Z} = \lim_{N \rightarrow \infty} \int_{\substack{\theta_\alpha^{(0)} = -\theta_\alpha^{(N)} \\ \bar{\theta}_\alpha^{(0)} = -\bar{\theta}_\alpha^{(N)}}} \left(\frac{1}{\mathcal{N}} \prod_{k=1}^N \prod_{\alpha_k} d\bar{\theta}_{\alpha_k}^{(k)} d\theta_{\alpha_k}^{(k)} \right)$$

$$\exp -\frac{\delta}{\hbar} \sum_{i=0}^{N-1} \left\{ \hbar \sum_{\alpha_i} \bar{\theta}_{\alpha_{i+1}}^{(i+1)} \frac{\theta_{\alpha_{i+1}}^{(i+1)} - \theta_{\alpha_i}^{(i)}}{\delta} + K(\{\bar{\theta}_{\alpha_{i+1}}^{(i+1)}, \theta_{\alpha_i}^{(i)}\}_{\alpha}) \right\} \quad (1.29)$$

con \mathcal{N} che normalizzi il tutto ad un valore calcolabile esattamente, per esempio a \mathcal{Z}_{free} calcolata con $\hat{H} = \sum \epsilon_\alpha \hat{b}_\alpha^\dagger \hat{b}_\alpha$.

1.3.2 Spazio di Matsubara

Date le condizioni al contorno *antiperiodiche* sul path integral per \mathcal{Z} , che limitano i possibili cammini di integrazione a tutti e soli quelli con $\theta(0) = -\theta(\hbar\beta)$ e $\bar{\theta}(0) = -\bar{\theta}(\hbar\beta)$, è naturale sviluppare $\theta(\tau)$ e $\bar{\theta}(\tau)$ in *serie di Fourier*:

$$\theta_\alpha(\tau) = \frac{1}{\sqrt{\hbar\beta}} \sum_{\omega_n} e^{-i\omega_n\tau} \theta_\alpha(\omega_n) \quad (1.30)$$

$$\bar{\theta}_\alpha(\tau) = \frac{1}{\sqrt{\hbar\beta}} \sum_{\omega_n} e^{i\omega_n\tau} \bar{\theta}_\alpha(\omega_n) \quad (1.31)$$

con le rispettive antitrasformate:

$$\theta_\alpha(\omega_n) = \frac{1}{\sqrt{\hbar\beta}} \int_0^{\hbar\beta} d\tau e^{i\omega_n\tau} \theta_\alpha(\tau) \quad (1.32)$$

$$\bar{\theta}_\alpha(\omega_n) = \frac{1}{\sqrt{\hbar\beta}} \int_0^{\hbar\beta} d\tau e^{-i\omega_n\tau} \bar{\theta}_\alpha(\tau) \quad (1.33)$$

L'antiperiodicità in θ e $\bar{\theta}$ si traduce nel vincolo:

$$e^{\pm i\omega_n \hbar\beta} = -1 \equiv e^{\pm i(1+2n)\pi} \quad \longrightarrow \quad \omega_n = (2n+1)\frac{\pi}{\hbar\beta} \quad n \in \mathbb{N}$$

ovvero le frequenze ammesse sono solo le *frequenze di Matsubara dispari* ω_n .

Utilizzando queste relazioni, si può facilmente scrivere il path integral (1.28) nello spazio delle frequenze: la misura di integrazione non altera la propria struttura, dato che la trasformata di Fourier è un'isometria (teorema di Plancherel), mentre l'azione diventa¹²:

$$\sum_{\alpha} \sum_{\omega_n} \bar{\theta}_{\alpha}(\omega_n)(-i\hbar\omega_n)\theta_{\alpha}(\omega_n)e^{i\omega_n\eta} + \int_0^{\hbar\beta} d\tau K(\{\bar{\theta}_{\alpha}(\tau^+), \theta_{\alpha}(\tau)\}_{\alpha})$$

Se \hat{K} è della forma standard (1.13), inoltre:

$$\begin{aligned} \int_0^{\hbar\beta} d\tau K(\{\bar{\theta}_{\alpha}(\tau^+), \theta_{\alpha}(\tau)\}_{\alpha}) &= \sum_{\alpha;\alpha'} \sum_{\omega_n} \bar{\theta}_{\alpha}(\omega_n)(\epsilon_{\alpha\alpha'} - \mu\delta_{\alpha\alpha'})\theta_{\alpha}(\omega_n)e^{i\omega_n\eta} + \\ &+ \frac{1}{2\hbar\beta} \sum_{\substack{\alpha,\beta;\alpha',\beta' \\ \omega_{\alpha'},\omega_{\beta'},\omega_{\gamma}}} \bar{\theta}_{\alpha}(\omega_{\alpha'} + \omega_{\gamma})\bar{\theta}_{\beta}(\omega_{\beta'} - \omega_{\gamma})v_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\omega_{\gamma})\theta_{\beta'}(\omega_{\beta'})\theta_{\alpha'}(\omega_{\alpha'})e^{i\omega_{\gamma}\eta} \end{aligned}$$

dove abbiamo introdotto per simmetria di notazione l'interazione a due corpi dipendente dal tempo $v_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\tau, \tau') := v_{\alpha\beta\alpha'\beta'}\delta(\tau - \tau')$ e la sua trasformata di Fourier $v_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\omega_{\gamma}) := \int d\tau e^{i\omega_{\gamma}\tau}v_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\tau, 0)$, indipendente dalla frequenza ω_{γ} se l'interazione a due corpi non dipende da τ .

Il path integral nello spazio delle frequenze assume infine la forma:

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}[\bar{\theta}(\omega_n)] \mathcal{D}[\theta(\omega_n)] \exp -\frac{1}{\hbar} \mathcal{S}_E(\{\bar{\theta}_{\alpha}(\omega_n), \theta_{\alpha}(\omega_n)\}_{\alpha}) \quad (1.34)$$

dove la misura di integrazione (opportunamente rinormalizzata con un prodotto potenzialmente infinito di fattori $\hbar\beta$)

$$\mathcal{D}[\bar{\theta}(\omega_n)] \mathcal{D}[\theta(\omega_n)] \equiv \frac{1}{\mathcal{N}} \prod_{\alpha;\omega_n} d\bar{\theta}_{\alpha}(\omega_n)d\theta_{\alpha}(\omega_n)$$

è ora indotta dalla trasformazione (1.30) - (1.33) - e non è da intendersi come il prodotto di tante misure dovute ad un'ipotetica discretizzazione infinita alla *Lie-Trotter* dello spazio delle frequenze - e l'azione euclidea è:

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_E(\{\bar{\theta}_{\alpha}(\omega_n), \theta_{\alpha}(\omega_n)\}_{\alpha}) &= \sum_{\substack{\alpha;\alpha' \\ \omega_n}} \bar{\theta}_{\alpha}(\omega_n)(-i\hbar\omega_n\delta_{\alpha\alpha'} + \epsilon_{\alpha\alpha'} - \mu\delta_{\alpha\alpha'})e^{i\omega_n\eta}\theta_{\alpha'}(\omega_n) \\ &+ \frac{1}{2\hbar\beta} \sum_{\substack{\alpha,\beta;\alpha',\beta' \\ \omega_{\alpha'},\omega_{\beta'},\omega_{\gamma}}} \bar{\theta}_{\alpha}(\omega_{\alpha'} + \omega_{\gamma})\bar{\theta}_{\beta}(\omega_{\beta'} - \omega_{\gamma})v_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\omega_{\gamma})e^{i\omega_{\gamma}\eta}\theta_{\beta'}(\omega_{\beta'})\theta_{\alpha'}(\omega_{\alpha'}) \quad (1.35) \end{aligned}$$

¹²La quantità infinitesima positiva η è definita tramite la relazione $\tau^+ = \tau + \eta$, e comporta la presenza di una fase $e^{i\omega_n\eta}$ ogniqualevolta appaia τ^+ .

Free particles

Per chiudere questo capitolo con ciò da cui eravamo partiti, deriviamo la funzione di partizione \mathcal{Z} per un sistema unidimensionale di particelle libere in una scatola di volume V , la cui Hamiltoniana sia diagonale nella base degli impulsi:

$$\hat{H} = \sum_k \epsilon_k \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k \quad \epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Andando fin da subito nella rappresentazione di Matsubara, \mathcal{Z} è:

$$\mathcal{Z} = \int \prod_{k;\omega_n} d\bar{\theta}_k(\omega_n) d\theta_k(\omega_n) \exp - \sum_{k;\omega_n} \bar{\theta}_k(\omega_n) \left[\left(-i\omega_n + \frac{\epsilon_k - \mu}{\hbar} \right) e^{i\omega_n \eta} \right] \theta_k(\omega_n)$$

Gli integrali si fattorizzano:

$$\mathcal{Z} = \prod_{k;\omega_n} \int d\bar{\theta} d\theta \exp - \bar{\theta} \left[\left(-i\omega_n + \frac{\epsilon_k - \mu}{\hbar} \right) e^{i\omega_n \eta} \right] \theta$$

e, utilizzando i risultati¹³ dell'appendice A, si ottiene la semplice relazione:

$$\mathcal{Z} = \prod_k \prod_{\omega_n} \left[\left(-i\omega_n + \frac{\epsilon_k - \mu}{\hbar} \right) e^{i\omega_n \eta} \right]$$

Sfruttando il fatto che θ è infinitesimo, si può esprimere la precedente come una somma sulle frequenze di Matsubara ω_n :

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \prod_k \prod_{\omega_n} \left(-i\omega_n + \frac{\epsilon_k - \mu}{\hbar} \right) e^{i\omega_n \eta} = \prod_k \prod_{\omega_n} \exp \ln \left(-i\omega_n + \frac{\epsilon_k - \mu}{\hbar} \right) e^{i\omega_n \eta} = \\ &= \prod_k \exp \sum_{\omega_n} \left[e^{i\omega_n \eta} \ln \left(-i\omega_n + \frac{\epsilon_k - \mu}{\hbar} \right) \right] \end{aligned}$$

Il procedimento standard per calcolare una somma di Matsubara consiste nell'interpretare tale somma come l'integrale di un'opportuna funzione meromorfa sul campo complesso utilizzando il teorema dei residui:

$$\sum_{\omega_n} \text{Res}[f](\omega_n) = \oint_{\Gamma} \frac{dz}{2\pi i} f(z)$$

con $f(z)$ scelta in modo tale che presenti delle singolarità in ω_n , mentre Γ è un cammino chiuso percorso in senso antiorario che non incontri le singolarità di f . Per riprodurre $\sum \ln \left(-i\omega_n + \frac{\epsilon_k - \mu}{\hbar} \right) e^{i\omega_n \eta}$, definendo $\hbar\omega = \epsilon_k - \mu$, l'integrale più conveniente da usare è:

$$\oint_{\Gamma} \frac{dz}{2\pi i} \frac{e^{\frac{z}{\hbar} \eta}}{e^{\beta z} + 1} \ln \left(\omega - \frac{z}{\hbar} \right)$$

¹³Siamo in presenza di due soli numeri di Grassmann θ ed $\bar{\theta}$. L'integrale è banale:

$$\int d\bar{\theta} d\theta e^{-\bar{\theta} a \theta} = \int d\bar{\theta} d\theta (1 - \bar{\theta} a \theta) = a \int d\bar{\theta} d\theta \bar{\theta} \theta = a \quad \forall a \in \mathbb{C}$$

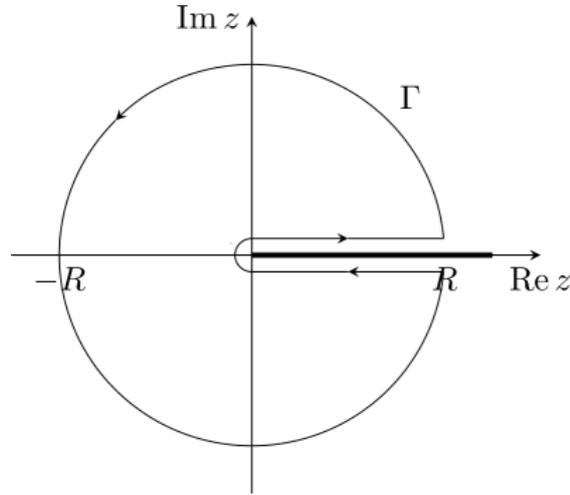


Figura 1.1: Il cammino di integrazione nel piano complesso necessario per calcolare la somma di Matsubara che porta alla funzione di partizione libera.

dove la funzione $1/e^{\beta z} + 1$ è stata inserita proprio per avere dei poli in corrispondenza di $z_n = i\hbar\omega_n$ con residuo $-1/\beta$. L'esponenziale $e^{\frac{z}{\hbar}\eta}$ garantisce l'annullamento della funzione all'infinito, e gli unici integrali da calcolare diventano così quelli lungo l'asse reale. Il risultato è:

$$\sum_{\omega_n} \ln \left(-i\omega_n + \frac{\epsilon_k - \mu}{\hbar} \right) e^{i\omega_n \eta} = \ln \left(1 + e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)} \right)$$

ovvero:

$$\mathcal{Z} = \prod_k \left(1 + e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)} \right)$$

che coincide con il risultato ottenuto nella (1.10).

Capitolo 2

Funzioni di Green e funzionali generatori

L'espressione integrale della funzione di partizione grancanonica \mathcal{Z} condensa in sè – attraverso la specificazione della funzione Hamiltoniana – tutta l'informazione estraibile dalla teoria in considerazione, e le stesse grandezze termodinamiche principali, come energia, pressione e numero di particelle, sono facilmente ottenibili da opportune manipolazioni di \mathcal{Z} stessa.

Nell'ambito di una teoria di campo, però, è più conveniente ricavare queste stesse quantità non già dalla funzione di partizione, ma dalle relative *funzioni a 2n punti*, la cui conoscenza esatta – cioè non perturbativa – permette di riottenere \mathcal{Z} e di conseguenza tutta l'informazione contenuta in essa.

D'altra parte, spesso non è necessario (o è impraticabile) il calcolo di tutte le funzioni a 2n punti, e ci si può quindi limitare alle funzioni di “ordine” più basso, la più importante delle quali – dal momento che fornisce *sia* tutte le proprietà di equilibrio *che* le energie di eccitazione del sistema – è la *funzione a 2 punti* o *propagatore*.

2.1 Il propagatore

Il *propagatore* nello spazio α è definito come il valore di aspettazione del prodotto \mathcal{T} -ordinato¹ $\hat{c}_\alpha(\tau)\hat{c}_{\alpha'}^\dagger(\tau')$ sullo stato di Gibbs descritto dall'operatore statistico grancanonico $\hat{\rho} = e^{-\beta\hat{K}}/\mathcal{Z}$, con $0 \leq \tau, \tau' \leq \hbar\beta$:

$$-\mathcal{G}_{\alpha\alpha'}(\tau, \tau') := \langle \hat{\mathcal{T}}\hat{c}_\alpha(\tau)\hat{c}_{\alpha'}^\dagger(\tau') \rangle_{\hat{K}} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \text{Tr} \left[e^{-\beta\hat{K}} \hat{\mathcal{T}}\hat{c}_\alpha(\tau)\hat{c}_{\alpha'}^\dagger(\tau') \right] \quad (2.1)$$

Sviluppando esplicitamente il \mathcal{T} -prodotto nei due casi $\tau > \tau'$ e $\tau < \tau'$ si ottiene:

$$-\mathcal{G}_{\alpha\alpha'}(\tau, \tau') = \frac{\theta(\tau - \tau')}{\mathcal{Z}} \text{Tr} \left[e^{-\beta\hat{K}} \hat{c}_\alpha(\tau)\hat{c}_{\alpha'}^\dagger(\tau') \right] \mp \frac{\theta(\tau' - \tau)}{\mathcal{Z}} \text{Tr} \left[e^{-\beta\hat{K}} \hat{c}_{\alpha'}^\dagger(\tau')\hat{c}_\alpha(\tau) \right]$$

¹Il *superoperatore* $\hat{\mathcal{T}}$ ordina gli operatori che trova alla sua destra in ordine decrescente nel tempo τ , ovvero con l'operatore valutato al tempo maggiore a sinistra di tutti gli altri; l'operazione di ordinamento implica un certo numero s di scambi tra gli operatori da ordinare, che comporta un segno complessivo $(\mp 1)^s$ rispettivamente nel caso fermionico e bosonico.

Gli operatori $\hat{c}_\alpha(\tau)$ e $\hat{c}_\alpha^\dagger(\tau)$ dipendono dal tempo e sono quindi da intendersi nella rappresentazione di Heisenberg: si possono *definire*² in termini degli operatori di creazione e distruzione alla Schrödinger $\hat{c}_\alpha^\dagger, \hat{c}_\alpha$ tramite le usuali relazioni:

$$\begin{aligned}\hat{c}_\alpha(\tau) &= e^{\frac{1}{\hbar}\tau\hat{K}}\hat{c}_\alpha e^{-\frac{1}{\hbar}\tau\hat{K}} \\ \hat{c}_\alpha^\dagger(\tau) &= e^{\frac{1}{\hbar}\tau\hat{K}}\hat{c}_\alpha^\dagger e^{-\frac{1}{\hbar}\tau\hat{K}}\end{aligned}$$

Dal momento che l'oggetto di questo studio sono gli *elettroni*, ci specializziamo direttamente ai fermioni (notazionalmente $\hat{c} \rightarrow \hat{b}$) e studiamo separatamente le due situazioni $\tau > \tau'$ e $\tau < \tau'$; nel primo caso il propagatore diventa:

$$-\mathcal{G}_{\alpha\alpha'}(\tau, \tau') = \frac{1}{\mathcal{Z}} \text{Tr} \left[e^{-(\beta - \frac{\tau}{\hbar})\hat{K}} \hat{b}_\alpha e^{-\frac{1}{\hbar}(\tau - \tau')\hat{K}} \hat{b}_{\alpha'}^\dagger e^{-\frac{1}{\hbar}\tau'\hat{K}} \right]$$

Analogamente a quanto fatto per \mathcal{Z} , anche questa traccia si può esprimere in funzione degli stati coerenti, utilizzando la (1.22):

$$-\mathcal{G}_{\alpha\alpha'}(\tau, \tau') = \frac{1}{\mathcal{Z}} \int \prod_\mu d\bar{\eta}_\mu d\eta_\mu e^{-\bar{\eta} \cdot \eta} \langle -\boldsymbol{\eta} | e^{-\frac{1}{\hbar}(\hbar\beta - \tau)\hat{K}} \hat{b}_\alpha e^{-\frac{1}{\hbar}(\tau - \tau')\hat{K}} \hat{b}_{\alpha'}^\dagger e^{-\frac{1}{\hbar}\tau'\hat{K}} | \boldsymbol{\eta} \rangle$$

Nonostante l'apparente difficoltà, quest'espressione non è così diversa dall'analoga per \mathcal{Z} (1.23). La differenza è che mentre lì avevamo *un* unico blocco temporale $\hbar\beta$, qui abbiamo *tre* diversi blocchi ($\hbar\beta - \tau$), $(\tau - \tau')$ e $(\tau' - 0)$, da dividere – come nella (1.24) – in N intervallini di ampiezza $\hbar\beta/N \equiv \hbar\delta$:

$$\begin{aligned}-\mathcal{G}_{\alpha\alpha'}(\tau, \tau') &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \int \prod_\mu d\bar{\theta}_\mu d\theta_\mu e^{-\bar{\theta} \cdot \theta} \\ &\quad \langle -\boldsymbol{\theta} | \underbrace{e^{-\delta\hat{K}} \dots e^{-\delta\hat{K}}}_{N \frac{\hbar\beta - \tau}{\hbar\delta} \text{ volte}} \hat{b}_\alpha \underbrace{e^{-\delta\hat{K}} \dots e^{-\delta\hat{K}}}_{N \frac{\tau - \tau'}{\hbar\delta} \text{ volte}} \hat{b}_{\alpha'}^\dagger \underbrace{e^{-\delta\hat{K}} \dots e^{-\delta\hat{K}}}_{N \frac{\tau' - 0}{\hbar\delta} \text{ volte}} | \boldsymbol{\theta} \rangle\end{aligned}$$

A questo punto basta inserire *a sandwich* $N - 1$ risoluzioni dell'identità per trasformare gli operatori in numeri di Grassmann: introducendo un set (ultra)completo $\{|\theta_\alpha^{(k)}\rangle\}_\alpha$ di stati coerenti – uno per ogni tempo k – definiti da $\hat{b}_\alpha |\theta^{(k)}\rangle = \theta_\alpha^{(k)} |\theta^{(k)}\rangle$ e chiamando $|\boldsymbol{\theta}\rangle = |\theta^{(N)}\rangle$ per uniformare la notazione, si ottiene:

$$\begin{aligned}-\mathcal{G}_{\alpha\alpha'}(\tau, \tau') &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \lim_{N \rightarrow \infty} \int \prod_{k=1}^N \prod_{\mu_k} d\bar{\theta}_{\mu_k}^{(k)} d\theta_{\mu_k}^{(k)} e^{-\sum_k \bar{\theta}^{(k)} \cdot \theta^{(k)}} \theta_\alpha^{(\frac{\tau}{\hbar\delta})} \bar{\theta}_{\alpha'}^{(\frac{\tau'}{\hbar\delta})} \\ &\quad \langle \boldsymbol{\theta}^{(N)} | e^{-\delta\hat{K}} | \boldsymbol{\theta}^{(N-1)} \rangle \dots \langle \boldsymbol{\theta}^{(\frac{\tau}{\hbar\delta} - 1)} | e^{-\delta\hat{K}} | \boldsymbol{\theta}^{(\frac{\tau}{\hbar\delta})} \rangle \dots \\ &\quad \langle \boldsymbol{\theta}^{(\frac{\tau'}{\hbar\delta})} | e^{-\delta\hat{K}} | \boldsymbol{\theta}^{(\frac{\tau'}{\hbar\delta} + 1)} \rangle \dots \langle \boldsymbol{\theta}^{(1)} | e^{-\delta\hat{K}} | -\boldsymbol{\theta}^{(N)} \rangle\end{aligned}$$

²Si tratta 1) di continuare analiticamente le relazioni tra operatori alla Heisenberg e operatori alla Schrödinger dal tempo reale t al tempo immaginario τ attraverso la sostituzione $it = \tau$, e 2) di sostituire l'operatore Hamiltoniano \hat{H} con $\hat{K} = \hat{H} - \mu\hat{N}$, motivati dalla similitudine formale tra l'operatore di evoluzione temporale $\exp -\frac{i}{\hbar}t\hat{H}$ e l'operatore di Gibbs $\hat{\rho} \propto \exp -\frac{1}{\hbar}\hbar\beta\hat{K}$.

La seconda e la terza riga di quest'ultima equazione, insieme al peso $e^{-\sum_k \bar{\theta}^{(k)} \cdot \theta^{(k)}}$, ricreano la stessa configurazione già studiata nella (1.26), ovvero l'esponenziale dell'azione euclidea discretizzata $\mathcal{S}_E[\bar{\theta}_\gamma^{(k)}, \theta_\gamma^{(k)}]$:

$$-\mathcal{G}_{\alpha\alpha'}(\tau, \tau') = \frac{1}{\mathcal{Z}} \lim_{N \rightarrow \infty} \int \prod_{k=1}^N \prod_{\mu_k} d\bar{\theta}_{\mu_k}^{(k)} d\theta_{\mu_k}^{(k)} \theta_\alpha^{(\frac{\tau}{\hbar\delta})} \bar{\theta}_{\alpha'}^{(\frac{\tau'}{\hbar\delta})} e^{-\frac{1}{\hbar} \mathcal{S}_E[\bar{\theta}_\alpha^{(k)}, \theta_\alpha^{(k)}]} \Bigg|_{\substack{\theta_0 = -\theta_N \\ \bar{\theta}_0 = -\bar{\theta}_N}}$$

con $\mathcal{S}_E[\bar{\theta}_\gamma^{(k)}, \theta_\gamma^{(k)}] = \sum_{k=0}^{N-1} \sum_\gamma \{ \bar{\theta}_\gamma^{(k+1)} \hbar [\theta_\gamma^{(k+1)} - \theta_\gamma^{(k)}] + \delta K(\bar{\theta}_\gamma^{(k+1)}, \theta_\gamma^{(k)}) \}$. Per $N \rightarrow \infty$ (o $\delta \rightarrow 0$) si può passare formalmente al limite del continuo e ottenere il semplice risultato (cfr. (1.28)):

$$-\mathcal{G}_{\alpha\alpha'}(\tau, \tau') = \frac{1}{\mathcal{Z}} \int_{\substack{\theta(0) = -\theta(\hbar\beta) \\ \bar{\theta}(0) = -\bar{\theta}(\hbar\beta)}} \mathcal{D}[\bar{\theta}(\tau)] \mathcal{D}[\theta(\tau)] \theta_\alpha(\tau) \bar{\theta}_{\alpha'}(\tau') e^{-\frac{1}{\hbar} \mathcal{S}_E[\bar{\theta}(\tau), \theta(\tau)]} \quad (2.2)$$

con:

$$\mathcal{S}_E[\bar{\theta}(\tau), \theta(\tau)] = \int_0^{\hbar\beta} d\tau \left\{ \hbar \bar{\theta}(\tau^+) \cdot \frac{\partial \theta(\tau)}{\partial \tau} + K(\bar{\theta}(\tau^+), \theta(\tau)) \right\}$$

Per $\tau < \tau'$ il procedimento è lo stesso: in questo caso, però, il \mathcal{T} -prodotto inverte la posizione degli operatori (producendo in aggiunta un segno meno), cosicché ci si trova con l'operatore valutato al tempo τ' a sinistra dell'operatore valutato al tempo τ : d'altra parte, una volta che questi diventano numeri di Grassmann, anticommutano con un segno meno e quindi si ottiene – anche in questo caso – esattamente la (2.2).

Mettendo insieme le due situazioni $\tau > \tau'$ e $\tau < \tau'$, si può allora scrivere:

$$\frac{1}{\mathcal{Z}} \int \mathcal{D}[\bar{\theta}] \mathcal{D}[\theta] \theta_\alpha(\tau) \bar{\theta}_{\alpha'}(\tau') e^{-\frac{1}{\hbar} \mathcal{S}_E} = \theta(\tau - \tau') \langle \hat{b}_\alpha(\tau) \hat{b}_{\alpha'}^\dagger(\tau') \rangle_{\hat{K}} - \theta(\tau' - \tau) \langle \hat{b}_{\alpha'}^\dagger(\tau') \hat{b}_\alpha(\tau) \rangle_{\hat{K}}$$

che non è altro che la definizione del propagatore con il \mathcal{T} -prodotto esplicitato:

$$\boxed{-\mathcal{G}_{\alpha\alpha'}(\tau, \tau') = \frac{1}{\mathcal{Z}} \int \mathcal{D}[\bar{\theta}(\tau)] \mathcal{D}[\theta(\tau)] \theta_\alpha(\tau) \bar{\theta}_{\alpha'}(\tau') e^{-\frac{1}{\hbar} \mathcal{S}_E[\bar{\theta}(\tau), \theta(\tau)]}} \quad (2.3)$$

$$\substack{\theta(0) = -\theta(\hbar\beta) \\ \bar{\theta}(0) = -\bar{\theta}(\hbar\beta)}$$

Quello che la relazione precedente esprime è che per calcolare il valor medio quantistico di due operatori \mathcal{T} -ordinati su uno stato di Gibbs $\hat{\rho}$ è sufficiente calcolare il valor medio statistico dei due numeri di Grassmann corrispondenti usando come peso $\exp -\frac{1}{\hbar} \mathcal{S}_E$:

$$-\mathcal{G}_{\alpha\alpha'}(\tau, \tau') = \langle \hat{\mathcal{T}} \hat{b}_\alpha(\tau) \hat{b}_{\alpha'}^\dagger(\tau') \rangle_{\hat{K}} = \frac{\int \mathcal{D}[\bar{\theta}] \mathcal{D}[\theta] \theta_\alpha(\tau) \bar{\theta}_{\alpha'}(\tau') e^{-\frac{1}{\hbar} \mathcal{S}_E[\bar{\theta}(\tau), \theta(\tau)]}}{\int \mathcal{D}[\bar{\theta}] \mathcal{D}[\theta] e^{-\frac{1}{\hbar} \mathcal{S}_E[\bar{\theta}(\tau), \theta(\tau)]}}$$

In questo senso si passa da un formalismo operatoriale ad un'ambientazione statistico-probabilistica in cui $\exp -\frac{1}{\hbar} \mathcal{S}_E$ è la distribuzione di probabilità e l'insieme dei valori che possono assumere le variabili $\bar{\theta}(\tau)$ ed $\theta(\tau)$ costituisce lo

spazio degli eventi; da questo punto di vista il propagatore coincide – a meno di un segno – con la *funzione a 2 punti* associata a questa distribuzione statistica:

$$\langle \hat{T} \hat{b}_\alpha(\tau) \hat{b}_{\alpha'}^\dagger(\tau') \rangle_{e^{-\beta \hat{K}}} = \langle \theta_\alpha(\tau) \bar{\theta}_{\alpha'}(\tau') \rangle_{e^{-S_E/\hbar}}$$

2.1.1 Propagatore ed osservabili

Sebbene la funzione a due punti \mathcal{G} sia essenzialmente un valor medio e come tale meno ricca di informazione rispetto alla totalità della teoria, le principali grandezze termodinamiche di un sistema, come numero medio di particelle, energia o pressione, sono comunque deducibili *esattamente* da \mathcal{G} stessa, e questo ne fa la quantità più interessante di una teoria a molti corpi.

Per esempio, dal formalismo della seconda quantizzazione è noto che il numero totale di particelle di un sistema sia esprimibile come $\sum_\alpha \hat{b}_\alpha^\dagger \hat{b}_\alpha$; il suo valore di aspettazione in uno stato descritto dall'operatore statistico $\hat{\rho}$ è allora:

$$\langle \hat{N} \rangle = \sum_\alpha \langle \hat{b}_\alpha^\dagger \hat{b}_\alpha \rangle = \sum_\alpha \langle \hat{b}_\alpha^\dagger(\tau) \hat{b}_\alpha(\tau) \rangle = - \sum_\alpha \langle \hat{T} \hat{b}_\alpha(\tau) \hat{b}_\alpha^\dagger(\tau^+) \rangle = \sum_\alpha \mathcal{G}_{\alpha\alpha}(\tau, \tau^+)$$

L'energia cinetica si trova nello stesso modo, considerando il propagatore nello spazio degli spin e delle posizioni $\mathcal{G}_{\sigma\sigma'}(\mathbf{x}\tau, \mathbf{x}'\tau')$, e definendo gli *operatori di campo* $\hat{\psi}_\sigma(\mathbf{x}) := \hat{b}_{\sigma,\mathbf{x}}$ e $\hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{x}) := \hat{b}_{\sigma,\mathbf{x}}^\dagger$:

$$\begin{aligned} \langle \hat{T} \rangle &= \sum_\sigma \int d^3x \langle \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{x}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \hat{\psi}_\sigma(\mathbf{x}) \rangle = \\ &= - \sum_\sigma \int d^3x \lim_{\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x}} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \langle \hat{\psi}_\sigma(\mathbf{x}, \tau) \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{x}', \tau^+) \rangle = \\ &= \sum_\sigma \int d^3x \lim_{\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x}} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \mathcal{G}_{\sigma\sigma}(\mathbf{x}\tau, \mathbf{x}'\tau^+) \end{aligned} \quad (2.4)$$

In effetti, *ogni* operatore che si possa scrivere in seconda quantizzazione come $\hat{A} = \sum_{\alpha\alpha'} \hat{b}_\alpha^\dagger a_{\alpha\alpha'} \hat{b}_{\alpha'}$, si può esprimere in termini della funzione a due punti \mathcal{G} in un'unica formulazione standard:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \sum_{\alpha\alpha'} a_{\alpha\alpha'} \langle \hat{b}_\alpha^\dagger \hat{b}_{\alpha'} \rangle = - \sum_{\alpha\alpha'} a_{\alpha\alpha'} \langle \hat{T} \hat{b}_{\alpha'}(\tau) \hat{b}_\alpha^\dagger(\tau^+) \rangle = \\ &= \sum_{\alpha\alpha'} a_{\alpha\alpha'} \mathcal{G}_{\alpha'\alpha}(\tau, \tau^+) = \text{Tr} [\mathbf{a} \cdot \mathcal{G}] \end{aligned} \quad (2.5)$$

I due esempi precedenti sono casi particolari di quest'ultima relazione, e nello stesso modo si potrebbero calcolare i valori medi della densità di spin, della densità di momento, del momento stesso e così via.

F'in qui gli operatori ad una particella. Analoghe relazioni si ottengono tra gli operatori a *due* particelle e le funzioni a 4-punti $\mathcal{G}^{(4)}$ (definite più avanti) anche se, in un unico caso, basta in effetti solo la funzione a due punti (e non quella a quattro) per conoscere il valore di aspettazione di un operatore a due particelle: si tratta del valor medio del potenziale a due corpi, che si calcola da un immediato corollario dell'equazione del moto per il propagatore.

Equazione del moto per il propagatore

Non è difficile derivare l'equazione differenziale a cui è sottoposto il propagatore: basta in effetti introdurre nell'azione un accoppiamento tra le variabili di Grassmann $\theta_\alpha(\tau)$ e $\bar{\theta}_\alpha(\tau)$ che descrivono il sistema e delle generiche *sorgenti esterne* $\bar{\eta}_\alpha(\tau)$ e $\eta_\alpha(\tau)$, anch'esse descritte da numeri di Grassmann:

$$\mathcal{S}_{sorg} = \int_0^{\hbar\beta} d\tau \sum_\alpha [\bar{\eta}_\alpha(\tau)\theta_\alpha(\tau) + \bar{\theta}_\alpha(\tau)\eta_\alpha(\tau)] \quad (2.6)$$

La funzione di partizione \mathcal{Z} viene modificata di conseguenza in un *funzionale* delle sorgenti esterne $\eta_\alpha(\tau)$ e $\bar{\eta}_\alpha(\tau)$ (che, poste a zero, ridanno la teoria iniziale):

$$\mathcal{Z}[\boldsymbol{\eta}(\tau), \bar{\boldsymbol{\eta}}(\tau)] = \int \mathcal{D}[\bar{\boldsymbol{\theta}}(\tau)] \mathcal{D}[\boldsymbol{\theta}(\tau)] e^{-\frac{1}{\hbar} \{ \mathcal{S}_E[\bar{\boldsymbol{\theta}}(\tau), \boldsymbol{\theta}(\tau)] + \mathcal{S}_{sorg}[\bar{\boldsymbol{\theta}}(\tau), \boldsymbol{\theta}(\tau), \bar{\boldsymbol{\eta}}(\tau), \boldsymbol{\eta}(\tau)] \}}$$

È sufficiente ora uno shift infinitesimo delle variabili di integrazione (che non modifica la misura di integrazione)

$$\begin{cases} \theta_\alpha(\tau) \rightarrow \theta'_\alpha(\tau) := \theta_\alpha(\tau) + \epsilon \chi_\alpha(\tau) \\ \bar{\theta}_\alpha(\tau) \rightarrow \bar{\theta}'_\alpha(\tau) := \bar{\theta}_\alpha(\tau) + \epsilon \bar{\chi}_\alpha(\tau) \end{cases}$$

per scrivere il funzionale $\mathcal{Z}[\boldsymbol{\eta}, \bar{\boldsymbol{\eta}}]$ come:

$$\mathcal{Z}[\boldsymbol{\eta}, \bar{\boldsymbol{\eta}}] = \int \mathcal{D}[\bar{\boldsymbol{\theta}}] \mathcal{D}[\boldsymbol{\theta}] e^{-\frac{1}{\hbar} \{ \mathcal{S}_E[\bar{\boldsymbol{\theta}} + \epsilon \bar{\boldsymbol{\chi}}, \boldsymbol{\theta} + \epsilon \boldsymbol{\chi}] + \mathcal{S}_{sorg}[\bar{\boldsymbol{\theta}} + \epsilon \bar{\boldsymbol{\chi}}, \boldsymbol{\theta} + \epsilon \boldsymbol{\chi}, \bar{\boldsymbol{\eta}}, \boldsymbol{\eta}] \}}$$

Sviluppando $\mathcal{S}_E[\bar{\boldsymbol{\theta}} + \epsilon \bar{\boldsymbol{\chi}}, \boldsymbol{\theta} + \epsilon \boldsymbol{\chi}]$ in ϵ ed espandendo quindi l'esponenziale al primo ordine si ottiene:

$$\begin{aligned} 0 = & -\frac{\epsilon}{\hbar} \sum_\alpha \int_0^{\hbar\beta} d\tau \int \mathcal{D}[\bar{\boldsymbol{\theta}}] \mathcal{D}[\boldsymbol{\theta}] \exp -\frac{1}{\hbar} \{ \mathcal{S}_E[\bar{\boldsymbol{\theta}}, \boldsymbol{\theta}] + \mathcal{S}_{sorg}[\bar{\boldsymbol{\theta}}, \boldsymbol{\theta}, \bar{\boldsymbol{\eta}}, \boldsymbol{\eta}] \} \cdot \\ & \cdot \left[\bar{\chi}_\alpha(\tau) \left(\frac{\delta \mathcal{S}_E[\bar{\boldsymbol{\theta}}, \boldsymbol{\theta}]}{\delta \bar{\theta}_\alpha(\tau)} + \eta_\alpha(\tau) \right) + \chi_\alpha(\tau) \left(\frac{\delta \mathcal{S}_E[\bar{\boldsymbol{\theta}}, \boldsymbol{\theta}]}{\delta \theta_\alpha(\tau)} - \bar{\eta}_\alpha(\tau) \right) \right] \end{aligned}$$

D'altra parte, dovendo valere questa equazione per ogni possibile coppia di funzioni $\bar{\chi}_\alpha(\tau)$ e $\chi_\alpha(\tau)$ (arbitrarie e tra loro indipendenti), si ottengono le *equazioni di Schwinger-Dyson*:

$$\int \mathcal{D}[\bar{\boldsymbol{\theta}}] \mathcal{D}[\boldsymbol{\theta}] \left(\frac{\delta \mathcal{S}_E[\bar{\boldsymbol{\theta}}, \boldsymbol{\theta}]}{\delta \bar{\theta}_\alpha(\tau)} + \eta_\alpha(\tau) \right) e^{-\frac{1}{\hbar} \{ \mathcal{S}_E[\bar{\boldsymbol{\theta}}, \boldsymbol{\theta}] + \mathcal{S}_{sorg}[\bar{\boldsymbol{\theta}}, \boldsymbol{\theta}, \bar{\boldsymbol{\eta}}, \boldsymbol{\eta}] \}} = 0 \quad (2.7)$$

$$\int \mathcal{D}[\bar{\boldsymbol{\theta}}] \mathcal{D}[\boldsymbol{\theta}] \left(\frac{\delta \mathcal{S}_E[\bar{\boldsymbol{\theta}}, \boldsymbol{\theta}]}{\delta \theta_\alpha(\tau)} - \bar{\eta}_\alpha(\tau) \right) e^{-\frac{1}{\hbar} \{ \mathcal{S}_E[\bar{\boldsymbol{\theta}}, \boldsymbol{\theta}] + \mathcal{S}_{sorg}[\bar{\boldsymbol{\theta}}, \boldsymbol{\theta}, \bar{\boldsymbol{\eta}}, \boldsymbol{\eta}] \}} = 0 \quad (2.8)$$

Dalla prima di queste, derivando ulteriormente rispetto ad $\eta_\beta(\tau')$ e successivamente annullando le sorgenti esterne, si ottiene:

$$\int \mathcal{D}[\bar{\boldsymbol{\theta}}] \mathcal{D}[\boldsymbol{\theta}] \left\{ \bar{\theta}_\beta(\tau') \frac{\delta \mathcal{S}_E[\bar{\boldsymbol{\theta}}, \boldsymbol{\theta}]}{\delta \bar{\theta}_\alpha(\tau)} + \hbar \delta_{\alpha\beta} \delta(\tau - \tau') \right\} e^{-\frac{1}{\hbar} \{ \mathcal{S}_E[\bar{\boldsymbol{\theta}}, \boldsymbol{\theta}] \}} = 0$$

Per un'Hamiltoniana del tipo $\hat{H} = \sum \epsilon_{\alpha\alpha'} \hat{b}_\alpha^\dagger \hat{b}_{\alpha'} + \frac{1}{2} \sum v_{\alpha\gamma\alpha'\gamma'} \hat{b}_\alpha^\dagger \hat{b}_\gamma^\dagger \hat{b}_{\gamma'} \hat{b}_{\alpha'}$, che corrisponde, secondo la (1.28), all'azione

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_E [\bar{\theta}(\tau), \theta(\tau)] &= \int_0^{\hbar\beta} d\tau_1 \sum_{\alpha_1\alpha_2} \bar{\theta}_{\alpha_1}(\tau_1) \left[\delta_{\alpha_1\alpha_2} \left(\hbar \frac{\partial}{\partial \tau_1} - \mu \right) + \epsilon_{\alpha_1\alpha_2} \right] \theta_{\alpha_2}(\tau_1) + \\ &+ \frac{1}{2} \int_0^{\hbar\beta} d\tau_1 d\tau_2 \sum_{\alpha_1\gamma_1\alpha_2\gamma_2} \bar{\theta}_{\alpha_1}(\tau_1) \bar{\theta}_{\gamma_1}(\tau_1) v_{\alpha_1\gamma_1\alpha_2\gamma_2} (\tau_1 - \tau_2) \theta_{\gamma_2}(\tau_2) \theta_{\alpha_2}(\tau_2) \end{aligned}$$

si ottiene l'equazione differenziale:

$$\begin{aligned} \langle \bar{\theta}_\beta(\tau') \sum_\gamma \left[\delta_{\alpha\gamma} \left(\hbar \frac{\partial}{\partial \tau} - \mu \right) + \epsilon_{\alpha\gamma} \right] \theta_\gamma(\tau) \rangle + \hbar \delta_{\alpha\beta} \delta(\tau - \tau') + \\ + \int_0^{\hbar\beta} d\tau_2 \sum_{\gamma_1\alpha_2\gamma_2} \langle \bar{\theta}_\beta(\tau') \bar{\theta}_{\gamma_1}(\tau) v_{\alpha\gamma_1\alpha_2\gamma_2} (\tau - \tau_2) \theta_{\gamma_2}(\tau_2) \theta_{\alpha_2}(\tau_2) \rangle = 0 \quad (2.9) \end{aligned}$$

È immediato qui riconoscere la funzione a 2-punti \mathcal{G} e quella a 4-punti $\mathcal{G}^{(4)}$, definita dalla (2.33); si ottiene allora l'*equazione del moto* per il propagatore (che si riduce, per potenziale v nullo, alla definizione di \mathcal{G}_0 e \mathcal{G}_0^{-1} , come si vedrà nella (2.29)):

$$\begin{aligned} \sum_\gamma \left[\delta_{\alpha\gamma} \left(\hbar \frac{\partial}{\partial \tau} - \mu \right) + \epsilon_{\alpha\gamma} \right] \mathcal{G}_{\gamma\beta}(\tau, \tau') + \sum_{\gamma_1\alpha_2\gamma_2} v_{\alpha\gamma_1\alpha_2\gamma_2} \mathcal{G}_{\gamma_2\alpha_2\gamma_1\beta}^{(4)}(\tau^+, \tau, \tau^{++}, \tau') = \\ = -\hbar \delta_{\alpha\beta} \delta(\tau - \tau') \quad (2.10) \end{aligned}$$

Evidentemente questa non è un'equazione chiusa in \mathcal{G} , ma dipende dalla funzione a 4-punti $\mathcal{G}^{(4)}$: è una regola generale – risalente all'equazione di Schwinger-Dyson – che l'equazione del moto per $\mathcal{G}^{(2n)}$ coinvolga (anche) la funzione $\mathcal{G}^{(2n+2)}$ (proprietà detta *gerarchia di Martin-Schwinger*), cosicchè sia teoricamente impraticabile trovare una soluzione delle equazioni del moto e sia di conseguenza necessario ricorrere a delle approssimazioni, la più ovvia delle quali è l'*approssimazione di Hartree-Fock*, che consiste nel fattorizzare $\mathcal{G}^{(4)}$ nel prodotto (antisimmetrizzato) di due funzioni a due punti $\mathcal{G}^{(2)}$, come mostreremo più in dettaglio nel paragrafo 4.3.1, equazione (4.43).

Potenziale ed energia totale

Oltre alla funzione a 4-punti da una parte e ad un operatore differenziale che agisce sul propagatore dall'altra, nella (2.9) si può anche riconoscere il valor medio dell'energia potenziale, definito da:

$$\langle \hat{V} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\alpha_1\gamma_1\alpha_2\gamma_2} v_{\alpha_1\gamma_1\alpha_2\gamma_2} \langle \hat{b}_{\alpha_1}^\dagger \hat{b}_{\gamma_1}^\dagger \hat{b}_{\gamma_2} \hat{b}_{\alpha_2} \rangle$$

Nel formalismo funzionale gli operatori diventano numeri di Grassmann dipendenti dal tempo:

$$\langle \hat{V} \rangle = \frac{1}{2} \int_0^{\hbar\beta} d\tau \sum_{\beta\gamma_1\alpha_2\gamma_2} v_{\beta\gamma_1\alpha_2\gamma_2} \langle \bar{\theta}_\beta(\tau) \bar{\theta}_{\gamma_1}(\tau) \theta_{\gamma_2}(\tau) \theta_{\alpha_2}(\tau) \rangle$$

È chiara la corrispondenza con la seconda riga della (2.9): basta infatti sommare quest'ultima sull'indice β ed integrarla nel tempo τ , dopo esser passati ai limiti $\tau' \rightarrow \tau^+$ (tra le altre cose, in modo da annullare il contributo $\delta(\tau - \tau')$, che non è altro che un *shorthand* per la delta di Kronecker, cfr. (1.29)) e $\alpha \rightarrow \beta$:

$$\langle \hat{V} \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{\gamma\beta} \left[\delta_{\beta\gamma} \left(\hbar \frac{\partial}{\partial \tau} - \mu \right) + \epsilon_{\beta\gamma} \right] \mathcal{G}_{\gamma\beta}(\tau, \tau^+) \quad (2.11)$$

È ora immediato esprimere l'energia termodinamica E in funzione del propagatore \mathcal{G} , essendo E definita come il valor medio dell'operatore Hamiltoniano sullo stato di Gibbs; sempre considerando un'Hamiltoniana generica $\hat{H} = \sum \epsilon_{\alpha\alpha'} \hat{b}_\alpha^\dagger \hat{b}_{\alpha'} + \frac{1}{2} \sum v_{\alpha\gamma\alpha'\gamma'} \hat{b}_\alpha^\dagger \hat{b}_\gamma^\dagger \hat{b}_{\gamma'} \hat{b}_{\alpha'}$, un confronto con la (2.5) mostra che il valor medio del contributo ad una particella è:

$$\left\langle \sum_{\alpha\alpha'} \epsilon_{\alpha\alpha'} \hat{b}_\alpha^\dagger \hat{b}_{\alpha'} \right\rangle = \sum_{\alpha\alpha'} \epsilon_{\alpha\alpha'} \mathcal{G}_{\alpha'\alpha}(\tau, \tau^+)$$

Mettendo insieme quest'ultima con la (2.11), si ottiene il risultato compatto:

$$\boxed{\langle \hat{E} \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha\alpha'} \left[\delta_{\alpha\alpha'} \left(\hbar \frac{\partial}{\partial \tau} - \mu \right) - \epsilon_{\alpha\alpha'} \right] \mathcal{G}_{\alpha'\alpha}(\tau, \tau^+)} \quad (2.12)$$

che coincide con la stessa calcolata nel formalismo operatoriale [11], e va sotto il nome di *formula di Migdal-Galitskii*: è sufficiente la conoscenza del propagatore per avere immediatamente l'energia totale di un sistema di molte particelle a temperatura T .

2.1.2 Propagatore e integrali gaussiani

L'importanza della funzione a due punti risiede anche nel fatto che, nel caso libero, essa è già "riconoscibile" nella struttura stessa di \mathcal{Z} , senza dover calcolare esplicitamente i due integrali della (2.3). Per individuare tale struttura, è necessario studiare le caratteristiche degli *integrali gaussiani multidimensionali*, generalizzazioni della formula fondamentale $\int_{\mathbb{R}} dx e^{-x^2} = \sqrt{\pi}$.

Integrali bosonici reali

Sia dato l'integrale N dimensionale – con $\mathbf{x}, \mathbf{J} \in \mathbb{R}^N$:

$$Z(\mathbf{J}) = \int_{\mathbb{R}^N} d\mathbf{x} e^{-\frac{1}{2}(\mathbf{x}, \hat{A}\mathbf{x}) + (\mathbf{J}, \mathbf{x})} \equiv \int_{\mathbb{R}^N} dx_1 \dots dx_N e^{-\frac{1}{2}x_i A_{ij} x_j + J_i x_i} \quad (2.13)$$

con \hat{A} matrice $N \times N$ simmetrica definita positiva, quindi diagonalizzabile attraverso una matrice ortogonale \hat{O} : $\hat{A} = \hat{O}^T \hat{\Lambda} \hat{O}$, con $\hat{\Lambda}$ matrice diagonale formata dagli autovalori strettamente positivi λ_i di \hat{A} . Chiamando $\mathbf{y} = \hat{O}\mathbf{x}$, con $\det \hat{O} = 1$, l'integrale si fattorizza in N integrali gaussiani elementari:

$$Z(\mathbf{J}) = \prod_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}} dy_i e^{-\frac{1}{2}\lambda_i y_i^2 + y_i (\hat{O}\mathbf{J})_i} = \prod_{i=1}^N \sqrt{\frac{2\pi}{\lambda_i}} e^{\frac{1}{2}(\hat{O}\mathbf{J})_i \frac{1}{\lambda_i} \delta_{ij} (\hat{O}\mathbf{J})_j}$$

Alla relazione $\hat{A} = \hat{O}^T \hat{\Lambda} \hat{O}$ corrisponde l'inversa $\hat{O}^T \hat{\Lambda}^{-1} \hat{O} = \hat{A}^{-1}$, dove $\hat{\Lambda}^{-1}$ è una matrice diagonale con elementi $1/\lambda_i$; inoltre, sfruttando il fatto che il determinante di una matrice diagonale è il prodotto degli elementi della diagonale, e che $\det \hat{\Lambda} = \det \hat{A}$, si ottiene il risultato finale:

$$Z(\mathbf{J}) = \frac{(2\pi)^{N/2}}{\sqrt{\det \hat{A}}} e^{\frac{1}{2}(\mathbf{J}, \hat{A}^{-1} \mathbf{J})} \quad (2.14)$$

La funzione a due punti per la teoria *libera* – ovvero a sorgente esterna nulla – si ritrova derivando due volte la funzione Z e poi annullando la sorgente \mathbf{J} :

$$\langle x_k x_l \rangle := \frac{\int dx_1 \dots dx_N x_k x_l e^{-\frac{1}{2} x_i A_{ij} x_j + J_i x_i}}{\int dx_1 \dots dx_N e^{-\frac{1}{2} x_i A_{ij} x_j + J_i x_i}} \Bigg|_{\mathbf{J}=0} = \frac{1}{Z(\mathbf{J})} \frac{\partial}{\partial J_k} \frac{\partial}{\partial J_l} Z(\mathbf{J}) \Bigg|_{\mathbf{J}=0} \quad (2.15)$$

La formula che si ottiene è molto semplice (si tratta di un caso particolare del *teorema di Wick*):

$$\langle x_k x_l \rangle = A_{kl}^{-1}$$

e permette formalmente di riscrivere Z nella forma:

$$Z(\mathbf{J}) = \int_{\mathbb{R}^N} dx_1 \dots dx_N e^{-\frac{1}{2} x_i \langle x_k x_l \rangle^{-1} x_j + J_i x_i}$$

Si può concludere allora che la funzione a due punti *libera* è l'inverso della matrice corrispondente alla parte quadratica dell'azione: questo risultato resterà valido anche per le successive generalizzazioni della (2.13).

Integrali bosonici complessi

Consideriamo l'integrale – più vicino ai nostri scopi (cfr. (1.16)):

$$Z(\mathbf{J}^*, \mathbf{J}) = \prod_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}} \frac{dz_i^* dz_i}{2\pi i} e^{-z_i^* A_{ij} z_j + J_i^* z_i + z_i^* J_i} \quad (2.16)$$

con \hat{A} matrice hermitiana definita positiva, diagonalizzabile tramite una matrice unitaria \hat{U} : $\hat{A} = \hat{U}^\dagger \hat{\Lambda} \hat{U}$, con $\hat{\Lambda} = \text{diag}\{\lambda_1, \dots, \lambda_N\}$ matrice diagonale. Il procedimento è identico al caso precedente, con l'integrale elementare $\int_{\mathbb{R}} dx e^{-x^2} = \sqrt{\pi}$ rimpiazzato dal suo analogo complesso $\int_{\mathbb{R}} \frac{dz_i^* dz_i}{2\pi i} e^{-a|z|^2} = 1/a$ (con $a > 0$), e il risultato finale è:

$$Z(\mathbf{J}^*, \mathbf{J}) = \frac{1}{\det \hat{A}} e^{(\mathbf{J}, \hat{A}^{-1} \mathbf{J})} \quad (2.17)$$

È possibile calcolare – come nel caso reale – la funzione a due punti della teoria libera (ovvero con $\mathbf{J}, \mathbf{J}^* = 0$), con l'avvertenza di alternare *ogni* variabile z con una corrispondente z^* , al fine di ottenere un risultato non nullo nel momento in cui si annullino le sorgenti esterne \mathbf{J}, \mathbf{J}^* :

$$\langle z_k z_l^* \rangle = \frac{1}{Z(\mathbf{J}^*, \mathbf{J})} \frac{\partial}{\partial J_k^*} \frac{\partial}{\partial J_l} Z(\mathbf{J}^*, \mathbf{J}) \Bigg|_{\mathbf{J}, \mathbf{J}^* = 0} = A_{kl}^{-1}$$

Integrali fermionici complessi

Mantenendo la struttura della (2.16) e sostituendo ai numeri complessi z, z^* i corrispondenti numeri di Grassmann $\theta, \bar{\theta}$ mutualmente indipendenti, si può definire il nuovo “integrale” gaussiano (di Grassmann, cfr. (A.2)):

$$Z(\bar{\eta}, \eta) = \prod_{i=1}^N \int d\bar{\theta}_i d\theta_i e^{-\bar{\theta}_i A_{ij} \theta_j + \bar{\theta}_i \eta_i + \bar{\eta}_i \theta_i} \quad (2.18)$$

dove stavolta non è richiesta alcuna specificazione sulla matrice \hat{A} . Dal momento che il calcolo integrale con variabili di Grassmann è un problema *combinatorio* più che analitico, sfrutteremo un metodo più generale per il calcolo di Z , che non faccia uso della diagonalizzabilità di \hat{A} (e che è applicabile anche nelle situazioni precedenti): in effetti l'argomento della funzione esponenziale nella (2.18) – così come nelle (2.13) e (2.16) – è una forma quadratica “spuria”, del tipo $-ax^2 + bx$; l'integrale diventa “facile” se si riesce a trasformare l'esponente in un *quadrato perfetto*, traslando verticalmente la parabola associata $y = -ax^2 + bx$ finché il vertice $(\frac{b}{2a}, \frac{b^2}{4a})$ “tocchi” l'asse delle ascisse: concretamente questo significa “abbassare” (o alzare) la parabola dell'ordinata del vertice:

$$y = -ax^2 + bx = -ax^2 + bx - \frac{b^2}{4a} + \frac{b^2}{4a} = -a \left(x - \frac{b}{2a} \right)^2 + \frac{b^2}{4a}$$

Applichiamo la stessa idea all'integrale multidimensionale (2.18): il primo passo consiste nel trovare il vertice $(\theta_k^{(V)}, \bar{\theta}_k^{(V)})$, definito come l'unico punto stazionario della “parabola” $y = -\bar{\theta}_i A_{ij} \theta_j + \bar{\theta}_i \eta_i + \bar{\eta}_i \theta_i$:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial}{\partial \theta_k} (-\bar{\theta}_i A_{ij} \theta_j + \bar{\theta}_i \eta_i + \bar{\eta}_i \theta_i) = \bar{\theta}_i A_{ik} - \bar{\eta}_k \quad \rightarrow \quad \bar{\theta}_k^{(V)} = \bar{\eta}_l A_{lk}^{-1} \\ 0 &= \frac{\partial}{\partial \bar{\theta}_k} (-\bar{\theta}_i A_{ij} \theta_j + \bar{\theta}_i \eta_i + \bar{\eta}_i \theta_i) = -A_{kj} \theta_j + \eta_k \quad \rightarrow \quad \theta_k^{(V)} = A_{kl}^{-1} \eta_l \end{aligned}$$

L'ordinata del vertice $y^{(V)}$ è:

$$y^{(V)} = -\bar{\theta}_i^{(V)} A_{ij} \theta_j^{(V)} + \bar{\theta}_i^{(V)} \eta_i + \bar{\eta}_i \theta_i^{(V)} = \bar{\eta}_i A_{ij}^{-1} \eta_j$$

Sottraendo e sommando questa stessa quantità all'esponente della (2.18):

$$\begin{aligned} -\bar{\theta}_i A_{ij} \theta_j + \bar{\theta}_i \eta_i + \bar{\eta}_i \theta_i &= -\bar{\theta}_i A_{ij} \theta_j + \bar{\theta}_i \eta_i + \bar{\eta}_i \theta_i - \bar{\eta}_i A_{ij}^{-1} \eta_j + \bar{\eta}_i A_{ij}^{-1} \eta_j = \\ &= -(\bar{\theta}_i - \bar{\eta}_j A_{ji}^{-1}) A_{ik} (\theta_k - A_{kl}^{-1} \eta_l) + \bar{\eta}_i A_{ij}^{-1} \eta_j \end{aligned}$$

ovvero, col cambio di variabili $\bar{\theta}'_i = \bar{\theta}_i - \bar{\eta}_j A_{ji}^{-1}$ e $\theta'_k = \theta_k - A_{kl}^{-1} \eta_l$ di Jacobiano unitario:

$$Z(\bar{\eta}, \eta) = e^{\bar{\eta} \hat{A}^{-1} \eta} \int \left(\prod_{i=1}^N d\bar{\theta}'_i d\theta'_i \right) e^{-\bar{\theta}'_i A_{ij} \theta'_j}$$

Un ulteriore cambio di variabile $\theta''_i = A_{ij} \theta'_j$ porta all'equazione:

$$Z(\bar{\eta}, \eta) = e^{\bar{\eta} \hat{A}^{-1} \eta} \det \hat{A} \int \left(\prod_{i=1}^N d\bar{\theta}'_i d\theta''_i \right) e^{-\bar{\theta}'_i \theta''_i}$$

Sviluppando l'esponenziale, l'ultimo integrale è banale (nel formalismo dell'*integrale di Berezin* – cfr. appendice A), e il risultato finale è:

$$Z(\bar{\eta}, \eta) = \left(\det \hat{A} \right) e^{\bar{\eta} \hat{A}^{-1} \eta} \quad (2.19)$$

Il confronto con l'analogo bosonico (2.17) mostra – ancora una volta – che la differenza tra le due ambientazioni risiede in un unico segno ± 1 a esponente.

La funzione a due punti della teoria libera è definita come:

$$\langle \theta_k \bar{\theta}_l \rangle = \frac{\int \left(\prod_{i=1}^N d\bar{\theta}_i d\theta_i \right) \theta_k \bar{\theta}_l e^{-\bar{\theta}_i A_{ij} \theta_j}}{\int \left(\prod_{i=1}^N d\bar{\theta}_i d\theta_i \right) e^{-\bar{\theta}_i A_{ij} \theta_j}}$$

ed è facilmente ottenibile per derivazione:

$$\langle \theta_k \bar{\theta}_l \rangle = - \frac{1}{Z(\bar{\eta}, \eta)} \frac{\partial}{\partial \bar{\eta}_k} \frac{\partial}{\partial \eta_l} Z(\bar{\eta}, \eta) \Big|_{\eta, \bar{\eta}=0} = A_{kl}^{-1}$$

È utile considerare anche i *momenti* successivi di questa distribuzione di probabilità: in una teoria puramente quadratica – dove cioè le eventuali sorgenti esterne, che si accoppiano linearmente con le variabili di integrazione, sono nulle – solo i valori di aspettazione di un numero *pari* di numeri di Grassmann sono diversi da zero; in particolare, se i generatori sono divisi nelle due classi distinte $\{\theta_i\}_{i=1}^N$ e $\{\bar{\theta}_i\}_{i=1}^N$, gli unici momenti non nulli sono quelli in cui compaiono lo stesso numero di variabili θ_i e $\bar{\theta}_i$: definiamo allora la funzione a $2n$ -punti (con $n < N$):

$$\langle \theta_{i_1} \dots \theta_{i_n} \bar{\theta}_{i'_1} \dots \bar{\theta}_{i'_n} \rangle := \frac{\int \left(\prod_{k=1}^N d\bar{\theta}_k d\theta_k \right) \theta_{i_1} \dots \theta_{i_n} \bar{\theta}_{i'_1} \dots \bar{\theta}_{i'_n} e^{-\bar{\theta}_i A_{ij} \theta_j}}{\int \left(\prod_{k=1}^N d\bar{\theta}_k d\theta_k \right) e^{-\bar{\theta}_i A_{ij} \theta_j}}$$

Sostituendo i numeri di Grassmann θ e $\bar{\theta}$ con le corrispondenti derivate $\partial/\partial \bar{\eta}$ e $-\partial/\partial \eta$ si ottiene la relazione:

$$\begin{aligned} \langle \theta_{i_1} \dots \theta_{i_n} \bar{\theta}_{i'_1} \dots \bar{\theta}_{i'_n} \rangle &= (-1)^n \frac{1}{Z(\bar{\eta}, \eta)} \frac{\partial}{\partial \bar{\eta}_{i_1}} \dots \frac{\partial}{\partial \bar{\eta}_{i_n}} \frac{\partial}{\partial \eta_{i'_1}} \dots \frac{\partial}{\partial \eta_{i'_n}} Z(\bar{\eta}, \eta) \Big|_{\eta, \bar{\eta}=0} \\ &= \sum_{\sigma \in S_n} \epsilon[\sigma] A_{i_{\sigma(1)} i'_1}^{-1} \dots A_{i_{\sigma(n)} i'_n}^{-1} \end{aligned}$$

con σ generica permutazione di n elementi ed $\epsilon[\sigma]$ segno associato alla permutazione. Questo risultato è noto come *teorema di Wick* ed esprime il fatto che, in una teoria libera, la funzione a $2n$ -punti è esprimibile come la somma di n funzioni a due punti. Per esempio, la funzione a 4 punti è:

$$\langle \theta_i \theta_j \bar{\theta}_{j'} \bar{\theta}_{i'} \rangle = \sum_{\sigma \in S_2} \epsilon[\sigma] A_{\sigma(i) i'}^{-1} A_{\sigma(j) j'}^{-1} = A_{ii'}^{-1} A_{jj'}^{-1} - A_{ij'}^{-1} A_{ji'}^{-1}$$

Integrali funzionali gaussiani

Da come sono stati introdotti nelle relazioni (1.4), (1.6) e (1.27), gli integrali funzionali possono essere definiti come un opportuno limite del prodotto di ordinari integrali; quest'osservazione consente di estendere immediatamente le relazioni appena trovate agli integrali funzionali multidimensionali (cfr. (1.28)):

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}[\bar{\boldsymbol{\eta}}(\tau), \boldsymbol{\eta}(\tau)] &= \int \prod_{\alpha} \mathcal{D}[\bar{\theta}_{\alpha}(\tau)] \mathcal{D}[\theta_{\alpha}(\tau)] \\ &\quad \exp - \int_0^{\hbar\beta} d\tau d\tau' \sum_{\alpha; \alpha'} \bar{\theta}_{\alpha}(\tau) A_{\alpha\alpha'}(\tau, \tau') \theta_{\alpha'}(\tau') + \\ &\quad + \int_0^{\hbar\beta} d\tau \sum_{\alpha} (\bar{\theta}_{\alpha}(\tau) \eta_{\alpha}(\tau) + \bar{\eta}_{\alpha}(\tau) \theta_{\alpha}(\tau)) \quad (2.20) \end{aligned}$$

Questa quantità – con \hat{A} che da matrice nei soli indici discreti α aggiunge una dipendenza dall'indice continuo τ – non è altro che la (2.18) “nel continuo”, ed il risultato non può che essere allora la (2.19) opportunamente generalizzata:

$$\mathcal{Z}[\bar{\boldsymbol{\eta}}(\tau), \boldsymbol{\eta}(\tau)] = (\det \hat{A}) \exp \int_0^{\hbar\beta} d\tau d\tau' \sum_{\alpha; \alpha'} \bar{\eta}_{\alpha}(\tau) A_{\alpha\alpha'}^{-1}(\tau, \tau') \eta_{\alpha'}(\tau') \quad (2.21)$$

dove $\det \hat{A}$ è il *determinante funzionale* della “matrice” \hat{A} , definibile come il prodotto dei propri autovalori.

Anche per gli integrali funzionali quadratici si può studiare la relativa funzione a $2n$ -punti – come del resto abbiamo già visto nel caso particolare del propagatore; essa è definita come:

$$\begin{aligned} \langle \theta_{\alpha_1}(\tau_{\alpha_1}) \dots \theta_{\alpha_n}(\tau_{\alpha_n}) \bar{\theta}_{\alpha'_n}(\tau_{\alpha'_n}) \dots \bar{\theta}_{\alpha'_1}(\tau_{\alpha'_1}) \rangle &:= \frac{1}{\mathcal{Z}[0, 0]} \int \prod_{\alpha} \mathcal{D}[\bar{\theta}_{\alpha}(\tau)] \mathcal{D}[\theta_{\alpha}(\tau)] \\ &\quad \theta_{\alpha_1}(\tau_{\alpha_1}) \dots \theta_{\alpha_n}(\tau_{\alpha_n}) \bar{\theta}_{\alpha'_n}(\tau_{\alpha'_n}) \dots \bar{\theta}_{\alpha'_1}(\tau_{\alpha'_1}) e^{-\int_0^{\hbar\beta} d\tau d\tau' \sum_{\alpha; \alpha'} \bar{\theta}_{\alpha}(\tau) A_{\alpha\alpha'}(\tau, \tau') \theta_{\alpha'}(\tau')} \end{aligned}$$

È sufficiente aggiungere all'esponente un termine di *sorgente esterna* (cfr. (2.6)) $\mathcal{S}_{sorg} = \int_0^{\hbar\beta} d\tau \sum_{\alpha} (\bar{\theta}_{\alpha}(\tau) \eta_{\alpha}(\tau) + \bar{\eta}_{\alpha}(\tau) \theta_{\alpha}(\tau))$ per trasformare le variabili da integrare $\theta_{\alpha_k}(\tau_k)$, $\bar{\theta}_{\alpha_k}(\tau_k)$ in *derivate funzionali*: chiamando, per semplificare la notazione, $\theta_{\alpha_k}(\tau_k) := \theta(k)$, $\bar{\theta}_{\alpha_k}(\tau_k) := \bar{\theta}(k)$, $A_{\alpha_k; \alpha_{k'}}(\tau_k, \tau_{k'}) := A(k, k')$ e $\int_0^{\hbar\beta} d\tau \sum_{\alpha} := \int d1$, in modo tale che la funzione a $2n$ -punti diventi:

$$\begin{aligned} \langle \theta(1) \dots \theta(n) \bar{\theta}(n') \dots \bar{\theta}(1') \rangle &\equiv \frac{1}{\mathcal{Z}[\bar{\boldsymbol{\eta}}, \boldsymbol{\eta}]} \int \mathcal{D}[\bar{\boldsymbol{\theta}}] \mathcal{D}[\boldsymbol{\theta}] \theta(1) \dots \theta(n) \bar{\theta}(n') \dots \bar{\theta}(1') \\ &\quad \exp - \int d1 d1' \bar{\theta}(1) A(1, 1') \theta(1') + \int d1 (\bar{\theta}(1) \eta(1) + \bar{\eta}(1) \theta(1)) \Big|_{\boldsymbol{\eta}, \bar{\boldsymbol{\eta}}=0} \quad (2.22) \end{aligned}$$

si ottiene:

$$\langle \theta(1) \dots \theta(n) \bar{\theta}(n') \dots \bar{\theta}(1') \rangle = (-1)^n \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\delta}{\delta \bar{\eta}(1)} \dots \frac{\delta}{\delta \bar{\eta}(n)} \frac{\delta}{\delta \eta(n')} \dots \frac{\delta}{\delta \eta(1')} \mathcal{Z} \Big|_{\boldsymbol{\eta}, \bar{\boldsymbol{\eta}}=0} \quad (2.23)$$

D'altra parte \mathcal{Z} , per la teoria libera, è data da $\det(\hat{A}) \exp \int d1d1' \bar{\eta}(1)A(1, 1')\eta(1')$: il determinante funzionale – potenzialmente infinito – sparisce, e la funzione a $2n$ -punti diventa:

$$\langle \theta(1) \dots \theta(n) \bar{\theta}(n') \dots \bar{\theta}(1') \rangle = \sum_{\sigma \in S_n} \epsilon[\sigma] A^{-1}(\sigma(1), 1') \dots A^{-1}(\sigma(n), n') \quad (2.24)$$

che esprime il teorema di Wick per gli integrali funzionali; in particolare la funzione a 2 punti è:

$$\langle \theta(1) \bar{\theta}(1') \rangle = A^{-1}(1, 1') \quad (2.25)$$

La funzione di partizione Finalmente è possibile concludere questo lungo *excursus* nella teoria degli integrali gaussiani applicando i risultati ottenuti alla funzione di partizione grancanonica \mathcal{Z} , espressa dalla formula (1.28):

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D} [\bar{\theta}(\tau)] \mathcal{D} [\theta(\tau)] \exp - \int_0^{\hbar\beta} d\tau \left\{ \bar{\theta}(\tau^+) \cdot \frac{\partial \theta(\tau)}{\partial \tau} + \frac{1}{\hbar} K (\bar{\theta}(\tau^+), \theta(\tau)) \right\}$$

Nel caso in cui l'Hamiltoniana non presenti termini di interazione, e \hat{K} sia quindi esprimibile in seconda quantizzazione come $\sum_{\alpha; \alpha'} (\epsilon_{\alpha\alpha'} - \mu\delta_{\alpha\alpha'}) \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_{\alpha'}$, la (1.28), opportunamente simmetrizzata nelle variabili di integrazione, assume in effetti la forma di un integrale funzionale di Grassmann (cfr. (2.20)):

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_0 = \int \mathcal{D} [\bar{\theta}(\tau)] \mathcal{D} [\theta(\tau)] \exp - \int_0^{\hbar\beta} d\tau d\tau' \sum_{\alpha; \alpha'} \\ \bar{\theta}_\alpha(\tau^+) \left\{ \delta_{\alpha\alpha'} \frac{\partial}{\partial \tau} + \frac{1}{\hbar} (\epsilon_{\alpha\alpha'} - \mu\delta_{\alpha\alpha'}) \right\} \delta(\tau - \tau') \theta_{\alpha'}(\tau') \end{aligned} \quad (2.26)$$

Facendo uso della (2.21) si ottiene il risultato esatto (la cui definizione formale farebbe uso della discretizzazione della derivata nel tempo):

$$\mathcal{Z}_0 = \det \left[\left(\delta_{\alpha\alpha'} \frac{\partial}{\partial \tau} + \frac{\epsilon_{\alpha\alpha'} - \mu\delta_{\alpha\alpha'}}{\hbar} \right) \delta(\tau - \tau') \right]$$

Per quanto riguarda il propagatore, esso è legato alla struttura della funzione di partizione \mathcal{Z}_0 dalla (2.25):

$$\begin{aligned} -\mathcal{G}_{\alpha\alpha'}^0(\tau, \tau') &= \langle \hat{\mathcal{T}} \hat{b}_\alpha(\tau) \hat{b}_{\alpha'}^\dagger(\tau') \rangle = \langle \theta_\alpha(\tau) \bar{\theta}_{\alpha'}(\tau') \rangle = \\ &= \left[\left(\delta_{\gamma\gamma'} \frac{\partial}{\partial \lambda} + \frac{\epsilon_{\gamma\gamma'} - \mu\delta_{\gamma\gamma'}}{\hbar} \right) \delta(\lambda - \lambda') \right]_{\alpha\alpha'}^{-1}(\tau, \tau') \end{aligned}$$

Quest'ultima relazione permette di identificare propagatore e *funzione di Green*: prendendo l'inversa di entrambi i membri, infatti, si ha:

$$- \left(\delta_{\alpha\alpha'} \frac{\partial}{\partial \tau} + \frac{\epsilon_{\alpha\alpha'} - \mu\delta_{\alpha\alpha'}}{\hbar} \right) \delta(\tau - \tau') = \mathcal{G}_{\alpha\alpha'}^{0-1}(\tau, \tau') \quad (2.27)$$

dove $\mathcal{G}_{\alpha\alpha'}^{0-1}(\tau, \tau')$ è definita dall'equazione integrale:

$$\sum_{\alpha'} \int_0^{\hbar\beta} d\tau' \mathcal{G}_{\alpha\alpha'}^{0-1}(\tau, \tau') \mathcal{G}_{\alpha'\alpha''}^0(\tau', \tau'') = \delta_{\alpha\alpha''} \delta(\tau - \tau'') \quad (2.28)$$

Allora, supponendo l'Hamiltoniana diagonale nella rappresentazione delle α , cioè con $\epsilon_{\alpha\alpha'} = \epsilon_\alpha \delta_{\alpha\alpha'}$, si ottiene la semplice equazione del moto per il propagatore della teoria libera – nonché l'identificazione di $\mathcal{G}_{\alpha\alpha'}^0(\tau, \tau')$ con la *funzione di Green* associata all'operatore differenziale $(\hbar\partial/\partial\tau + \epsilon_\alpha - \mu)$:

$$\left(\hbar\frac{\partial}{\partial\tau} + \epsilon_\alpha - \mu\right)\mathcal{G}_{\alpha\alpha'}^0(\tau, \tau') = -\hbar\delta_{\alpha\alpha'}\delta(\tau - \tau') \quad (2.29)$$

Sfruttando infine la rappresentazione di Matsubara (cfr. (1.35)) – dove³ quest'ultima diventa un'equazione algebrica di semplice soluzione – si può trovare facilmente la forma del propagatore libero, che risulta essere:

$$\mathcal{G}_{\alpha\alpha'}^0(\tau, \tau') = \delta_{\alpha\alpha'} \frac{1}{\hbar\beta} \sum_{\omega_n} \frac{e^{-i\omega_n(\tau-\tau')}}{i\omega_n - \frac{\epsilon_\alpha - \mu}{\hbar}} \quad (2.30)$$

2.2 Funzionale generatore e funzione a n punti

L'eleganza e l'efficacia delle tecniche funzionali nella derivazione del propagatore libero (2.30) incoraggiano ad estenderne ulteriormente il formalismo nelle applicazioni ad una più generica funzione di partizione \mathcal{Z} che descriva sistemi *autointeragenti*, ovvero la (1.28) nella sua più completa generalità:

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}[\bar{\theta}(\tau)] \mathcal{D}[\theta(\tau)] e^{-\frac{1}{\hbar}S_E[\bar{\theta}(\tau), \theta(\tau)]} \quad (2.31)$$

$$\begin{aligned} \theta(0) &= -\theta(\hbar\beta) \\ \bar{\theta}(0) &= -\bar{\theta}(\hbar\beta) \end{aligned}$$

dove S_E è l'azione euclidea generalizzata per un'Hamiltoniana con un'interazione a due corpi $\hat{H} = \sum \epsilon_{\alpha\alpha'} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_{\alpha'} + \frac{1}{2} \sum v_{\alpha\gamma\alpha'\gamma'} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\gamma^\dagger \hat{c}_{\gamma'} \hat{c}_{\alpha'}$:

$$\begin{aligned} S_E[\bar{\theta}(\tau), \theta(\tau)] &= \int_0^{\hbar\beta} d\tau \sum_{\alpha;\alpha'} \bar{\theta}_\alpha(\tau) \left[\delta_{\alpha\alpha'} \left(\hbar\frac{\partial}{\partial\tau} - \mu \right) + \epsilon_{\alpha\alpha'} \right] \theta_{\alpha'}(\tau) \\ &+ \frac{1}{2} \int_0^{\hbar\beta} d\tau d\tau' \sum_{\alpha,\gamma;\alpha',\gamma'} \bar{\theta}_\alpha(\tau) \bar{\theta}_\gamma(\tau) v_{\alpha\gamma\alpha'\gamma'}(\tau - \tau') \theta_{\gamma'}(\tau') \theta_{\alpha'}(\tau') \quad (2.32) \end{aligned}$$

con $v_{\alpha\gamma\alpha'\gamma'}(\tau - \tau') \equiv v_{\alpha\gamma\alpha'\gamma'} \delta(\tau - \tau')$. Nell'ambito di questa teoria è possibile definire le usuali funzioni di correlazione, derivabili facilmente dall'integrale funzionale una volta estesa l'azione ad un possibile termine di sorgente (cfr. (2.6)):

$$\begin{aligned} S_E &\rightarrow S_E + S_{sorg}, \quad S_{sorg} := \sum_{\alpha} \int_0^{\hbar\beta} d\tau [\bar{\eta}_\alpha(\tau) \theta_\alpha(\tau) + \bar{\theta}_\alpha(\tau) \eta_\alpha(\tau)] \\ \mathcal{Z} &\rightarrow \mathcal{Z}[\bar{\eta}, \eta] := \int \mathcal{D}[\bar{\theta}(\tau)] \mathcal{D}[\theta(\tau)] e^{-\frac{1}{\hbar}(S[\bar{\theta}, \theta] + S_{sorg}[\bar{\theta}, \theta, \bar{\eta}, \eta])} \\ &\quad \begin{aligned} \theta(0) &= -\theta(\hbar\beta) \\ \bar{\theta}(0) &= -\bar{\theta}(\hbar\beta) \end{aligned} \end{aligned}$$

³Dalle (1.30) – (1.33), si ottengono le rappresentazioni in serie di Fourier:

$$\mathcal{G}_{\alpha\alpha'}^0(\tau, \tau') = \frac{1}{\hbar\beta} \sum_{\omega_n} e^{-i\omega_n(\tau-\tau')} \mathcal{G}_{\alpha\alpha'}^0(i\omega_n) \quad \delta(\tau - \tau') = \frac{1}{\hbar\beta} \sum_{\omega_n} e^{-i\omega_n(\tau-\tau')}$$

Eseguite le derivate e poste a zero le sorgenti esterne $\bar{\eta}_\alpha(\tau)$ e $\eta_\alpha(\tau)$, sopravvivono solo le funzioni di correlazione in cui ogni $\theta_i(\tau_i)$ sia accompagnato da uno ed un solo $\bar{\theta}_j(\tau_j)$, e viceversa; facendo ricorso alla notazione ridotta già introdotta nella (2.22), si definisce allora la *funzione di Green a 2n-punti*:

$$\mathcal{G}^{(2n)}(1, \dots, n, 1', \dots, n') := (-1)^n \langle \theta(1) \dots \theta(n) \bar{\theta}(n') \dots \bar{\theta}(1') \rangle \quad (2.33)$$

ottenibile da $\mathcal{Z}[\bar{\eta}, \eta]$ tramite $2n$ derivazioni successive (cfr. (2.23)):

$$\mathcal{G}^{(2n)}(1, \dots, n, 1', \dots, n') = \hbar^{2n} \frac{1}{\mathcal{Z}[\bar{\eta}, \eta]} \frac{\delta^{(2n)} \mathcal{Z}[\bar{\eta}, \eta]}{\delta \bar{\eta}(1) \dots \delta \bar{\eta}(n) \delta \eta(n') \dots \delta \eta(1')} \Big|_{\bar{\eta}, \eta=0} \quad (2.34)$$

Poichè $\mathcal{Z}[\bar{\eta}, \eta]$ genera tutte le funzioni a $2n$ -punti, nell'ambito delle teorie di campo essa è chiamata *funzione generatrice* delle funzioni di Green; valutata a sorgenti nulle, essa torna ad essere la solita *funzione di partizione* \mathcal{Z} .

2.2.1 Teoria Gaussiana

In una teoria puramente quadratica, come quella descritta dalla (2.26), è sempre possibile – mediante un'applicazione esatta della formula di integrazione (2.21) – ottenere un'espressione chiusa per $\mathcal{Z}_0[\bar{\eta}, \eta]$:

$$\mathcal{Z}_0[\bar{\eta}, \eta] = \det \left[-\mathcal{G}_{\alpha\alpha'}^0(\tau, \tau') \right] \exp -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^{\hbar\beta} d\tau d\tau' \sum_{\alpha; \alpha'} \bar{\eta}_\alpha(\tau) \mathcal{G}_{\alpha\alpha'}^0(\tau, \tau') \eta_{\alpha'}(\tau') \quad (2.35)$$

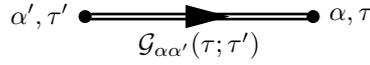
con $\mathcal{G}_{\alpha\alpha'}^0(\tau, \tau')$ dato dalla (2.30). Le funzioni a $2n$ -punti si ottengono applicando direttamente la (2.34) a quest'ultima:

$$\begin{aligned} \mathcal{G}^{(2)0}(1, 1') &= \hbar^2 \frac{1}{\mathcal{Z}[\bar{\eta}, \eta]} \frac{\delta^{(2)} \mathcal{Z}[\bar{\eta}, \eta]}{\delta \bar{\eta}(1) \delta \eta(1')} \Big|_{\bar{\eta}, \eta=0} = \\ &= \mathcal{G}^0(1, 1') \\ \mathcal{G}^{(4)0}(1, 2, 1', 2') &= \hbar^4 \frac{1}{\mathcal{Z}[\bar{\eta}, \eta]} \frac{\delta^{(4)} \mathcal{Z}[\bar{\eta}, \eta]}{\delta \bar{\eta}(1) \delta \bar{\eta}(2) \delta \eta(2') \delta \eta(1')} \Big|_{\bar{\eta}, \eta=0} = \\ &= \mathcal{G}^0(1, 1') \mathcal{G}^0(2, 2') - \mathcal{G}^0(1, 2') \mathcal{G}^0(2, 1') \end{aligned}$$

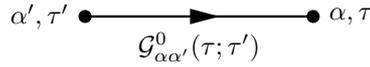
e così via per le funzioni di ordine più elevato. Come si vede già da queste, *tutte* le funzioni a $2n$ -punti sono esprimibili in termini della sola funzione a 2 punti; ma, come vedremo in seguito, la conoscenza di *tutte* le funzioni a $2n$ -punti ricostruisce perfettamente la funzione \mathcal{Z} di partenza, perciò si può concludere che una teoria libera (o teoria *gaussiana*) è univocamente determinata una volta noto il propagatore $\mathcal{G}_{\alpha\alpha'}^0(\tau, \tau')$.

Visto l'elevato numero di termini che si ottengono già per le funzioni a $2n$ -punti di ordine più basso, e per stimolare una chiarezza concettuale che sarà fondamentale nei prossimi capitoli, è utile dare una rappresentazione grafica delle quantità introdotte in termini dei famosi *diagrammi di Feynman*:

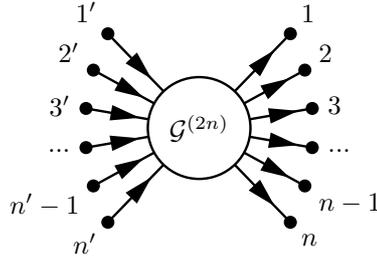
- Il *propagatore fermionico esatto* $\mathcal{G}_{\alpha\alpha'}(\tau; \tau')$ è rappresentato da una doppia linea continua, con una freccia che punta dal vertice associato al secondo argomento (α', τ') verso il vertice associato al primo argomento (α, τ):



- Il propagatore fermionico libero $\mathcal{G}_{\alpha\alpha'}^0(\tau; \tau')$ è rappresentato da una linea semplice continua:



- Infine, la generica funzione a $2n$ -punti $\mathcal{G}^{(2n)}(1, \dots, n, n', \dots, 1')$ è:



Per la teoria gaussiana che stiamo considerando – dove tutto è determinato dal propagatore – le relazioni algebriche che esprimono le funzioni a 2, 4, ..., $2n$ punti in termini della funzione a 2 punti si traducono nelle seguenti rappresentazioni grafiche:

$$\begin{array}{c} 1 \\ \bullet \\ \parallel \\ \bullet \\ 1' \end{array} \mathcal{G}_{11'} \equiv \begin{array}{c} 1 \\ \bullet \\ \uparrow \\ \textcircled{\mathcal{G}_{11'}^{(2)}} \\ \bullet \\ 1' \end{array} = \begin{array}{c} 1 \\ \bullet \\ \uparrow \\ \mathcal{G}_{11'}^0 \\ \bullet \\ 1' \end{array} \quad (2.36)$$

$$\begin{array}{c} 1 \quad 2 \\ \bullet \quad \bullet \\ \diagdown \quad \diagup \\ \textcircled{\mathcal{G}^{(4)}} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \bullet \quad \bullet \\ 1' \quad 2' \end{array} = \begin{array}{c} 1 \\ \bullet \\ \uparrow \\ \bullet \\ 1' \end{array} \begin{array}{c} 2 \\ \bullet \\ \uparrow \\ \bullet \\ 2' \end{array} - \begin{array}{c} 1 \quad 2 \\ \bullet \quad \bullet \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \quad \bullet \\ 1' \quad 2' \end{array} \quad (2.37)$$

che esprimono chiaramente la fattorizzazione delle funzioni a $2n$ -punti in termini della funzione a 2 punti che ha luogo nella teoria libera. Tale semplice fattorizzazione viene meno non appena si accenda l'interazione.

2.2.2 Autointerazione

A differenza dell'integrale gaussiano $\int_{\mathbb{R}} dx e^{-x^2} = \sqrt{\pi}$, l'integrale $\int_{\mathbb{R}} dx e^{-x^2-x^4}$ non ammette un risultato analitico semplice e va calcolato numericamente⁴; allo stesso modo, mentre la teoria gaussiana (o libera) è esattamente risolubile,

⁴Infatti $\int_{\mathbb{R}} dx e^{-x^2-x^4} = \frac{1}{2} \sqrt[8]{e} K_{\frac{1}{4}}(\frac{1}{8}) \sim 1.36843$, con $K_{\alpha}(x)$ funzione di Bessel modificata del secondo tipo, calcolabile numericamente.

non lo è la teoria autointeragente descritta dalla (2.32): in questa situazione il metodo standard di procedere consiste in un *approccio perturbativo* basato sull'assunzione che il potenziale $v_{\alpha\gamma\alpha'\gamma'}(\tau, \tau')$ sia proporzionale ad un parametro “piccolo” e che quindi il termine di interazione nell'azione \mathcal{S}_E sia espandibile in serie di potenze di questo stesso parametro.

Concretamente, scrivendo l'azione generalizzata \mathcal{S} come $\mathcal{S}_{free} + \mathcal{S}_{int} + \mathcal{S}_{sorg}$ e sviluppando $\mathcal{Z}[\bar{\eta}, \eta]$ in \mathcal{S}_{int}/\hbar – supposto piccolo – si ottiene l'analogo *termico* del teorema di *Gell-Mann e Low*:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}[\bar{\eta}, \eta] &= \int \mathcal{D}[\bar{\theta}] \mathcal{D}[\theta] e^{-\frac{1}{\hbar}(\mathcal{S}_{free} + \mathcal{S}_{int} + \mathcal{S}_{sorg})} = \\ &= \int \mathcal{D}[\bar{\theta}] \mathcal{D}[\theta] \left\{ 1 - \frac{1}{\hbar} \mathcal{S}_{int}[\bar{\theta}, \theta] + \mathcal{O}\left(\frac{\mathcal{S}_{int}^2}{\hbar^2}\right) \right\} e^{-\frac{1}{\hbar}(\mathcal{S}_{free} + \mathcal{S}_{sorg})} = \\ &= \mathcal{Z}_0[\bar{\eta}, \eta] \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{1}{\hbar}\right)^n \langle \mathcal{S}_{int}^n[\bar{\theta}, \theta] \rangle_{\mathcal{S}_{free} + \mathcal{S}_{sorg}} \end{aligned} \quad (2.38)$$

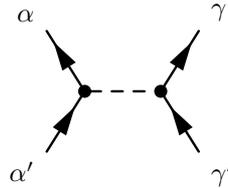
ovvero una serie infinita di cui l' n -esimo termine consiste, a parte fattori moltiplicativi, nel valor medio *libero* di \mathcal{S}_{int} ripetuta n volte: da una teoria interagente – per la quale \mathcal{Z} non è calcolabile nè tantomeno lo sarebbero le funzioni di correlazione – si è passati ad una teoria libera perfettamente risolvibile, dove tutto ciò che serve conoscere è il propagatore libero (2.30). Per esempio, al primo ordine perturbativo, la funzione di partizione è:

$$\frac{\mathcal{Z}[\bar{\eta}, \eta]}{\mathcal{Z}_0[\bar{\eta}, \eta]} \approx 1 - \frac{1}{2\hbar} \int_0^{\hbar\beta} d\tau \sum_{\alpha, \gamma; \alpha', \gamma'} v_{\alpha\gamma\alpha'\gamma'} \langle \bar{\theta}_\alpha(\tau^{+++}) \bar{\theta}_\gamma(\tau^{++}) \theta_{\gamma'}(\tau^+) \theta_{\alpha'}(\tau) \rangle_{free}^{\bar{\eta}, \eta}$$

avendo inserito *a costo zero* la notazione $\tau^+ = \tau + \eta$, con $\eta \rightarrow 0^+$ dal momento che la funzione di correlazione è già naturalmente \mathcal{T} -ordinata. Commutando l'ordine delle variabili θ all'interno del valore di aspettazione si ottiene direttamente la funzione a 4 punti *libera* $\mathcal{G}_{\gamma'\alpha'\alpha\gamma}^{(4)0}(\tau^+, \tau, \tau^{+++}, \tau^{++})$, a sua volta fattorizzabile – per sorgenti esterne nulle – nel prodotto di funzioni a 2 punti; inoltre, se il potenziale è diagonale nella rappresentazione delle α , ovvero se $v_{\alpha\gamma\alpha'\gamma'} = \langle \alpha\gamma | \hat{v} | \alpha'\gamma' \rangle = v_{\alpha\gamma} \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\gamma\gamma'}$, si ottiene:

$$\frac{\mathcal{Z}}{\mathcal{Z}_0} \approx 1 - \frac{1}{2\hbar} \int_0^{\hbar\beta} d\tau \sum_{\alpha, \gamma} v_{\alpha\gamma} [\mathcal{G}_{\gamma\gamma}^0(\tau, \tau^+) \mathcal{G}_{\alpha\alpha}^0(\tau, \tau^+) - \mathcal{G}_{\gamma\alpha}^0(\tau, \tau^+) \mathcal{G}_{\alpha\gamma}^0(\tau, \tau^+)] \quad (2.39)$$

La rappresentazione grafica è immediata una volta ampliato l'elenco dei diagrammi di Feynman elementari all'interazione $v_{\alpha\gamma\alpha'\gamma'}(\tau, \tau')$, che rappresentemo – considerate *amputate* le gambe esterne – come:



Ogni interazione porta con sè un fattore $-1/2\hbar$, che deriva direttamente dall'espansione dell'esponente $e^{-\mathcal{S}_{int}/\hbar}$, ed una somma sugli indici $\alpha, \alpha', \gamma, \gamma'$,

τ, τ' sommati nell'interazione; l'espressione grafica per la funzione di partizione al primo ordine perturbativo è allora:

$$\frac{\mathcal{Z}}{\mathcal{Z}_0} = 1 + \text{diagrammi} + \mathcal{O}\left(\frac{v^2}{\hbar^2}\right) \quad (2.40)$$

Associando ad ogni elemento del grafico la corrispondente quantità algebrica – con qualche regola aggiuntiva, come un prefattore (-1) per ogni loop fermionica e degli eventuali fattori di simmetria – si riottiene l'espressione analitica (2.39).

Funzione a 2 punti Ottenuta la funzione di partizione \mathcal{Z} al primo ordine perturbativo, è naturale studiare come si modifichi la funzione di Green associata sviluppando l'esponenziale $\exp -\frac{1}{\hbar}\mathcal{S}_{int}$ e troncando la serie al primo ordine:

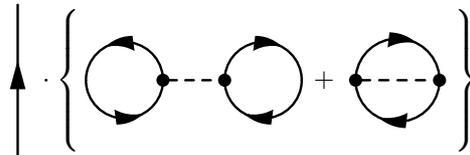
$$\begin{aligned} -\mathcal{G}^{(2)}(1, 1') &= \langle \theta(1)\bar{\theta}(1') \rangle_{\mathcal{S}} = \langle \theta(1)\bar{\theta}(1') e^{-\frac{1}{\hbar}\mathcal{S}_{int}} \rangle_{\mathcal{S}_{free}} = \\ &= \frac{\int \mathcal{D}[\bar{\theta}] \mathcal{D}[\theta] [\theta(1)\bar{\theta}(1') (1 - \frac{1}{\hbar}\mathcal{S}_{int} + \dots)] e^{-\frac{1}{\hbar}\mathcal{S}_{free}}}{\int \mathcal{D}[\bar{\theta}] \mathcal{D}[\theta] (1 - \frac{1}{\hbar}\mathcal{S}_{int} + \dots) e^{-\frac{1}{\hbar}\mathcal{S}_{free}}} = \\ &= \frac{-\mathcal{G}_0(1, 1') - \frac{1}{\hbar} \langle \theta(1)\bar{\theta}(1') \mathcal{S}_{int} \rangle_{\mathcal{S}_{free}}}{1 - \frac{1}{\hbar} \langle \mathcal{S}_{int} \rangle_{\mathcal{S}_{free}}} \end{aligned}$$

Mentre il denominatore riproduce lo sviluppo perturbativo di $\mathcal{Z}/\mathcal{Z}_0$, nel numeratore compare la funzione a 6-punti, con le due gambe esterne 1 e 1':

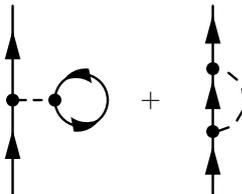
$$\langle \theta(1)\bar{\theta}(1') \mathcal{S}_{int} \rangle_{\mathcal{S}_{free}} = \frac{1}{2} \int_0^{\hbar\beta} d\tau \sum_{\alpha\gamma\alpha'\gamma'} v_{\alpha\gamma\alpha'\gamma'} \langle \theta_1(\tau_1)\theta_{\gamma'}(\tau^+)\theta_{\alpha'}(\tau)\bar{\theta}_{1'}(\tau_{1'})\bar{\theta}_{\alpha}(\tau^{+++})\bar{\theta}_{\gamma}(\tau^{++}) \rangle_{\mathcal{S}_{free}}$$

La fattorizzazione della funzione a 6-punti in termini della funzione a 2-punti genera due tipologie di diagrammi:

1) Una prima classe di diagrammi deriva dalla *contrazione* diretta delle due gambe esterne, ovvero da tutti i termini proporzionali a $-\mathcal{G}_0(1, 1')$: il coefficiente di proporzionalità è esattamente $-\frac{1}{\hbar} \langle \mathcal{S}_{int} \rangle_{\mathcal{S}_{free}}$:



2) Una seconda classe di diagrammi comprende tutti i contributi totalmente *connessi* alle gambe esterne 1 e 1':



Al primo ordine in v/\hbar , i *diagrammi di vuoto* presenti a denominatore controbilanciano esattamente quelli a numeratore, annullandosi a vicenda⁵:

$$-\mathcal{G}^{(2)}(1, 1') = \frac{\left| \cdot \left\{ 1 + \text{diagrammi di vuoto} \right\} + \text{diagrammi di vuoto} \right|}{1 + \text{diagrammi di vuoto}}$$

Questa proprietà è vera ad ogni ordine perturbativo, ed è un risultato generale che la funzione a n -punti sia esprimibile solo in termini di *diagrammi propri*, cioè diagrammi senza contributi di vuoto⁶. In particolare per la funzione a 2-punti si ottiene la rappresentazione grafica (valida fino al primo ordine perturbativo):

$$-\mathcal{G}_{\alpha\alpha'}(\tau, \tau') = \text{diagrammi propri}$$

Continuando a sviluppare il propagatore agli ordini successivi, si ottiene una successione di diagrammi la cui caratteristica in comune è quella di avere un propagatore libero “in entrata” ed uno “in uscita”; questa struttura definisce la *self-energia* $\Sigma(2, 2')$:

$$\text{diagrammi} = \text{diagrammi} + \Sigma(2, 2') \tag{2.41}$$

Confrontando questa relazione con l’analoga della teoria libera (2.36), si vede chiaramente come la self-energia sia una quantità diversa da zero nel solo caso interagente, anzi, essa è legata proprio all’*energia* che la singola particella acquista per via dell’interazione di quest’ultima con tutte le altre particelle del sistema: in questo senso l’idea di self-energia conduce ai concetti di *quasi-particle* e *dressed particle*: la particella libera – o *bare particle* – viene “rivestita”

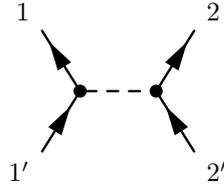
⁵Per chiarezza grafica sostituiamo in questa equazione la linea tratteggiata con la linea ondulata, ed omettiamo le frecce sulle linee fermioniche.

⁶Questa affermazione si può dimostrare in vari modi, il più elegante dei quali consiste nel ricorrere ad R repliche dello stesso sistema, e mostrare come un diagramma con p parti sconnesse dalle gambe esterne, ovvero con p sottodiagrammi di vuoto, sia proporzionale ad R^p ; il sistema originario si ottiene nel limite in cui $R \rightarrow 0$, limite nel quale sopravvivono solo i diagrammi con $p = 0$, cioè appunto i diagrammi propri.

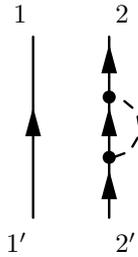
delle interazioni con sè stessa e con ogni altra particella⁷ *rinormalizzando* i parametri nudi del sistema (come la massa m che diventa una massa *efficace* m^*); il risultato è una particella “effettiva” che è poi la reale particella del mondo fisico.

Funzione a 4 punti Esattamente come per il propagatore, la funzione a 4 punti è ottenibile nel formalismo del teorema di Gell-Mann e Low come una serie infinita di diagrammi con 4 gambe esterne, due in entrata e due in uscita; già dal primo ordine perturbativo, però, si nota una differenza con quanto accade per il propagatore: la funzione a 4 punti, infatti, risulta essere la somma di due distinte classi di diagrammi:

- quelli *connessi*, per i quali è possibile procedere graficamente attraverso *ogni* vertice ed *ogni* propagatore attraverso una sequenza continua di vertici e propagatori del diagramma stesso; analiticamente questo significa che ogni vertice ed ogni propagatore è *connesso* ad ogni altro in un'unica catena di integrali non fattorizzabile nel prodotto di due o più sequenze. Al primo ordine perturbativo c'è un solo diagramma di questo tipo:



- quelli *sconnessi*, per i quali non vale la definizione precedente. Un tipico diagramma sconnesso per la funzione a 4 punti al primo ordine perturbativo è:



In una teoria simmetrica in θ e $\bar{\theta}$ è sempre vero che dalla funzione a 4 punti in poi la maggior parte dei diagrammi che si ottengono appartiene alla classe dei diagrammi sconnessi. D'altra parte è facile vedere che non sono questi ultimi

⁷Più esattamente, propagando nel sistema, la particella nuda – per esempio un elettrone – viene dinamicamente schermata da una “nuvola” di ioni positivi (anche se questi sono fissi come nel caso di un reticolo cristallino) che ne deprimono l'intensità di interazione con gli altri elettroni, a loro volta circondati dalla propria “nuvola”; l'insieme di *bare particle* e *surrounding cloud* forma la *quasi-particella*, che interagisce debolmente (cfr. *free-electron-model*) con le altre quasi-particelle del sistema attraverso l'interazione rivestita. È in questo senso che si parla di *autointerazione* e *self-energia*: infatti, sebbene chiaramente la singola particella nuda *non* interagisca con sè stessa, creando una nube di ioni positivi intorno a sé influisce, tramite le interazioni coulombiane con questi, sul proprio moto, modificando la propria energia; la differenza tra l'energia della quasi-particella e quella della *bare particle* “è” la *self-energia* Σ .

quelli di maggiore interesse fisico; riprendiamo infatti dalla (1.11) le principali quantità termodinamiche nell'ambito dell'insieme grancanonico:

$$\begin{aligned}\Omega(T, V, \mu) &= -pV = -\frac{1}{\beta} \ln \mathcal{Z} \\ N(T, V, \mu) &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \mathcal{Z} \Big|_{\beta, V} \\ E(T, V, \mu) &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z} \Big|_{\beta, \mu, V} \\ S(T, V, \mu) &= k_B \left(\ln \mathcal{Z} - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z} \Big|_{\beta, \mu, V} \right)\end{aligned}$$

È chiaro che per la maggior parte delle applicazioni fisiche la quantità fondamentale è il *logaritmo* di \mathcal{Z} più che \mathcal{Z} stessa; è poi facile mostrare che, come \mathcal{Z} conduce a tutte le funzioni di correlazione, $\ln \mathcal{Z}$ genera in particolare le funzioni di correlazione *connesse*: considerando per semplicità l'integrale gaussiano bosonico (2.13) $Z(\mathbf{J}) = \int d\mathbf{x} e^{-\frac{1}{2}(\mathbf{x}, \hat{A}\mathbf{x}) + (\mathbf{J}, \mathbf{x})} = \text{const} \cdot e^{\frac{1}{2}(\mathbf{J}, \hat{A}^{-1}\mathbf{J})}$, si vede subito che:

$$\begin{aligned}\langle x_i x_k \rangle &= \frac{1}{Z(\mathbf{J})} \frac{\partial^2}{\partial J_i \partial J_k} Z(\mathbf{J}) \\ \langle x_i x_k \rangle_C &\equiv \langle x_i x_k \rangle - \langle x_i \rangle \langle x_k \rangle = \frac{\partial^2}{\partial J_i \partial J_k} \ln Z(\mathbf{J})\end{aligned}$$

È ora immediato generalizzare questo risultato alla funzione di partizione \mathcal{Z} .

2.3 Funzioni di Green connesse

Definiamo il *generatore delle funzioni di Green connesse* \mathcal{W} , funzionale di $\bar{\eta}(\tau)$ e $\eta(\tau)$ e avente le dimensioni di un'azione, come:

$$\mathcal{W}[\bar{\eta}(\tau), \eta(\tau)] := -\hbar \ln \mathcal{Z}[\bar{\eta}(\tau), \eta(\tau)] \quad (2.42)$$

Il funzionale \mathcal{W} valutato a sorgenti esterne nulle coincide con il potenziale grancanonico Ω , a meno di una costante che dia le giuste dimensioni ad entrambi:

$$\mathcal{Z} \equiv \mathcal{Z}[0, 0] = e^{-\frac{1}{\hbar} \mathcal{W}[0, 0]} \quad \mathcal{Z} = e^{-\beta \Omega} \quad \rightarrow \quad \Omega = \frac{1}{\hbar \beta} \mathcal{W}[0, 0]$$

Il *metodo delle repliche* consente una dimostrazione rapida del fatto che \mathcal{W} generi solo le funzioni di Green completamente connesse: infatti, dall'identità elementare $\ln \mathcal{Z} = \lim_{R \rightarrow 0} \frac{d}{dR} \mathcal{Z}^R$, si deduce come si possa risalire al funzionale \mathcal{W} a partire da una collezione di R repliche del sistema di partenza, nel limite in cui tale numero R tenda a zero. La funzione di partizione per R sottosistemi – ciascuno dei quali descritto dall'azione $\mathcal{S}[\bar{\theta}(\tau), \theta(\tau)]$ – diventa:

$$\mathcal{Z}^R = \int \left(\prod_{r=1}^R \mathcal{D}[\bar{\theta}^{(r)}(\tau)] \mathcal{D}[\theta^{(r)}(\tau)] \right) \exp -\frac{1}{\hbar} \sum_{r=1}^R \mathcal{S}[\bar{\theta}^{(r)}(\tau), \theta^{(r)}(\tau)]$$

Gli R sottosistemi non interagiscono fra loro, cosicchè ogni parte connessa di un diagramma ad un certo ordine perturbativo dovrà avere lo stesso indice di replica. D'altra parte, la somma su questo stesso indice nell'esponente contribuisce con un fattore R per ogni parte connessa e, se $n_c \geq 1$ è il numero delle componenti connesse del grafico, quest'ultimo risulterà proporzionale ad R^{n_c} ; nel limite in cui $R \rightarrow 0$ l'unico contributo non nullo sarà quello derivante da $n_c = 1$, da cui appunto \mathcal{W} genera solo le funzioni connesse (*linked cluster theorem*).

Si può allora introdurre la *funzione di Green connessa a $2n$ -punti* $\mathcal{G}_c^{(2n)}$ o $\mathcal{W}^{(2n)}$ definita come:

$$\mathcal{G}_c^{(2n)}(1, \dots, n, 1', \dots, n') := (-1)^n \langle \theta(1) \dots \theta(n) \bar{\theta}(n') \dots \bar{\theta}(1') \rangle_c \quad (2.43)$$

dove il pedice c sta ad indicare che nella valutazione del valor medio $\langle \cdot \rangle$ vanno considerati solo i contributi *connessi* nel senso dei diagrammi di Feynman. Generalizzando l'azione al solito termine di sorgente, si vede come $\mathcal{G}_c^{(2n)}$ sia ottenibile da $\mathcal{W}[\bar{\eta}, \eta]$ tramite $2n$ derivazioni successive (cfr. (2.34)):

$$\mathcal{G}_c^{(2n)}(1, \dots, n, 1', \dots, n') = -\hbar^{2n-1} \frac{\delta^{(2n)} \mathcal{W}[\bar{\eta}, \eta]}{\delta \bar{\eta}(1) \dots \delta \bar{\eta}(n) \delta \eta(n') \dots \delta \eta(1')} \Big|_{\eta, \bar{\eta}=0} \quad (2.44)$$

In questo senso $\mathcal{W}[\bar{\eta}, \eta]$ è il *generatore* delle funzioni di Green *connesse*. L'esatta conoscenza di queste ultime permette – invertendo la precedente relazione – di risalire al funzionale \mathcal{W} e quindi, esponenziando, a \mathcal{Z} stessa: si può concludere allora che studiare le sole funzioni di Green connesse non implica una perdita di informazione rispetto allo studio della totalità delle funzioni di Green proprie.

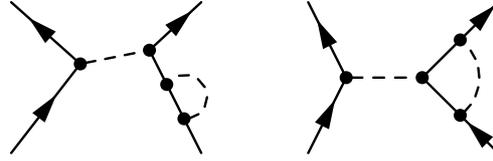
Per concretezza, un esempio di funzione connessa è la funzione a 4-punti $\mathcal{W}^{(4)}$, esprimibile attraverso le funzioni di Green proprie $\mathcal{G}^{(4)}$ e $\mathcal{G}^{(2)}$ tramite le (2.42) e (2.44):

$$\mathcal{W}^{(4)} = \mathcal{G}^{(4)} - \left\{ \begin{array}{c} \text{two parallel lines} \\ \text{two separate lines} \\ \text{two crossed lines} \end{array} \right\} \quad (2.45)$$

Uno sviluppo di $\mathcal{G}^{(4)}$ e $\mathcal{G}^{(2)}$ mostra che al primo ordine perturbativo $\mathcal{W}^{(4)}$ è espressa da un unico diagramma (*proprio e connesso*):

$$\mathcal{W}^{(4)} = \text{connected diagram} + \dots$$

Uno sviluppo di $\mathcal{W}^{(4)}$ agli ordini successivi al primo produrrebbe la comparsa di ulteriori diagrammi (*propri e connessi*), di cui due esempi sono:



Seppur simili tra loro, questi due diagrammi presentano un'importante differenza *topologica*: mentre il primo, infatti, può essere separato in due diagrammi distinti “tagliando” una linea fermionica in maniera opportuna, non c'è modo di effettuare un'operazione analoga per il secondo diagramma: in questo senso il primo diagramma è *riducibile* ed il secondo è *irriducibile*, ed ogni diagramma proprio connesso può essere visto come l'unione – tramite propagatori $\hat{\mathcal{G}}^0$ – di un certo numero di diagrammi *irriducibili*, i veri costituenti fondamentali di ogni possibile diagramma di Feynman.

2.4 Funzioni di Green irriducibili

Così come le funzioni di Green connesse sono ricavabili dal funzionale $\mathcal{W}[\bar{\eta}, \eta]$, è possibile mostrare come quelle *irriducibili* siano generate da un altro funzionale, che non è altro che la trasformata di Legendre di \mathcal{W} stessa: in effetti, in presenza di sorgenti esterne $\bar{\eta}(\tau)$ e $\eta(\tau)$, i valori di aspettazione di $\hat{b}_\alpha(\tau)$ e $\hat{b}_\alpha^\dagger(\tau)$ risultano non nulli, e in particolare si possono definire le variabili di Grassmann “classiche” (*classiche* come contrapposte ad *operatori quantistici*):

$$\begin{aligned}\theta_\alpha^{cl}(\tau) &= \langle \hat{b}_\alpha(\tau) \rangle_{\hat{K}} = \langle \theta_\alpha(\tau) \rangle_{\mathcal{S}} = \frac{\delta \mathcal{W}[\bar{\eta}, \eta]}{\delta \bar{\eta}_\alpha(\tau)} \\ \bar{\theta}_\alpha^{cl}(\tau) &= \langle \hat{b}_\alpha^\dagger(\tau) \rangle_{\hat{K}} = \langle \bar{\theta}_\alpha(\tau) \rangle_{\mathcal{S}} = -\frac{\delta \mathcal{W}[\bar{\eta}, \eta]}{\delta \eta_\alpha(\tau)}\end{aligned}\quad (2.46)$$

Assumendo possibile invertire le equazioni precedenti, ovvero:

$$\begin{aligned}\eta_\alpha &= \eta_\alpha[\theta^{cl}(\tau), \bar{\theta}^{cl}(\tau)] \\ \bar{\eta}_\alpha &= \bar{\eta}_\alpha[\theta^{cl}(\tau), \bar{\theta}^{cl}(\tau)]\end{aligned}\quad (2.47)$$

si può passare a considerare $\theta_\alpha^{cl}(\tau)$ e $\bar{\theta}_\alpha^{cl}(\tau)$ come variabili indipendenti, in luogo di $\eta_\alpha^{cl}(\tau)$ ed $\bar{\eta}_\alpha^{cl}(\tau)$. Diventa quindi naturale introdurre la *trasformata di Legendre* di \mathcal{W} rispetto ad entrambe le funzioni $\eta(\tau)$ ed $\bar{\eta}(\tau)$:

$$\Gamma[\theta^{cl}, \bar{\theta}^{cl}] := \mathcal{W}[\bar{\eta}, \eta] - \int d\tau \left[\bar{\theta}^{cl}(\tau) \cdot \eta(\tau) + \bar{\eta}(\tau) \cdot \theta^{cl}(\tau) \right] \quad (2.48)$$

dove η ed $\bar{\eta}$ sono da intendersi come funzioni di θ^{cl} e $\bar{\theta}^{cl}$ secondo la (2.47). Differenziando Γ rispetto a $\theta_\alpha^{cl}(\tau)$ e $\bar{\theta}_\alpha^{cl}(\tau)$, tenuto conto che sia η che $\bar{\eta}$ sono funzionali di θ^{cl} e $\bar{\theta}^{cl}$, si ottengono le “equazioni del moto”:

$$\eta_\alpha(\tau) = -\frac{\delta \Gamma[\theta^{cl}, \bar{\theta}^{cl}]}{\delta \theta_\alpha^{cl}(\tau)} \quad (2.49)$$

$$\bar{\eta}_\alpha(\tau) = \frac{\delta \Gamma[\theta^{cl}, \bar{\theta}^{cl}]}{\delta \bar{\theta}_\alpha^{cl}(\tau)} \quad (2.50)$$

che mettono in relazione le sorgenti $\boldsymbol{\eta}$ ed $\bar{\boldsymbol{\eta}}$ con il funzionale Γ ; a sorgenti esterne nulle le due equazioni precedenti indicano che Γ è stazionaria in corrispondenza di $\boldsymbol{\theta}^{cl}$ e $\bar{\boldsymbol{\theta}}^{cl}$, o, viceversa, i valori assunti da $\theta_\alpha^{cl}(\tau)$ e $\bar{\theta}_\alpha^{cl}(\tau)$ sono quelli che rendono stazionaria Γ : in questo senso quest'ultima è detta *azione effettiva*, sottolineando il fatto che le equazioni del moto quantistiche si ritrovano minimizzando Γ , e non l'azione di partenza \mathcal{S} che invece condurrebbe alle equazioni del moto classiche (principio di Hamilton).

Derivando ulteriormente le due equazioni precedenti rispetto alle sorgenti $\eta_\beta(\tau')$ ed $\bar{\eta}_\beta(\tau')$, che a loro volta dipendono dalle variabili indipendenti $\boldsymbol{\theta}^{cl}$ e $\bar{\boldsymbol{\theta}}^{cl}$, e sfruttando la notazione compatta $1 \equiv (\alpha_1, \tau_1)$ e $\int_1 \equiv \int d\tau_1 \sum_{\alpha_1}$, si ottiene la relazione matriciale⁸:

$$\int_2 \begin{pmatrix} \frac{\delta^2 \mathcal{W}[\bar{\boldsymbol{\eta}}, \boldsymbol{\eta}]}{\delta \bar{\eta}(1) \delta \bar{\eta}(2)} & -\frac{\delta^2 \mathcal{W}[\bar{\boldsymbol{\eta}}, \boldsymbol{\eta}]}{\delta \bar{\eta}(1) \delta \eta(2)} \\ -\frac{\delta^2 \mathcal{W}[\bar{\boldsymbol{\eta}}, \boldsymbol{\eta}]}{\delta \eta(1) \delta \bar{\eta}(2)} & \frac{\delta^2 \mathcal{W}[\bar{\boldsymbol{\eta}}, \boldsymbol{\eta}]}{\delta \eta(1) \delta \eta(2)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\delta^2 \Gamma[\boldsymbol{\theta}^{cl}, \bar{\boldsymbol{\theta}}^{cl}]}{\delta \theta^{cl}(2) \delta \theta^{cl}(3)} & \frac{\delta^2 \Gamma[\boldsymbol{\theta}^{cl}, \bar{\boldsymbol{\theta}}^{cl}]}{\delta \theta^{cl}(2) \delta \bar{\theta}^{cl}(3)} \\ \frac{\delta^2 \Gamma[\boldsymbol{\theta}^{cl}, \bar{\boldsymbol{\theta}}^{cl}]}{\delta \bar{\theta}^{cl}(2) \delta \theta^{cl}(3)} & \frac{\delta^2 \Gamma[\boldsymbol{\theta}^{cl}, \bar{\boldsymbol{\theta}}^{cl}]}{\delta \bar{\theta}^{cl}(2) \delta \bar{\theta}^{cl}(3)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \delta_{13} & 0 \\ 0 & \delta_{13} \end{pmatrix} \quad (2.51)$$

La matrice più a sinistra è chiaramente formata dalle quattro possibili funzioni a due punti connesse, di cui solo due sopravvivono all'annullarsi delle sorgenti esterne; in questa situazione, la precedente equazione matriciale si riduce alle semplici due equazioni:

$$\begin{aligned} \int_2 \mathcal{G}(1, 2) \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\delta^2 \Gamma[\boldsymbol{\theta}^{cl}, \bar{\boldsymbol{\theta}}^{cl}]}{\delta \bar{\theta}^{cl}(2) \delta \theta^{cl}(3)} \right) &= \delta_{13} \\ \int_2 \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\delta^2 \Gamma[\boldsymbol{\theta}^{cl}, \bar{\boldsymbol{\theta}}^{cl}]}{\delta \bar{\theta}^{cl}(1) \delta \theta^{cl}(2)} \right) \mathcal{G}(2, 3) &= \delta_{13} \end{aligned} \quad (2.52)$$

L'interpretazione è immediata: la quantità $\frac{1}{\hbar} \frac{\delta^2 \Gamma[\boldsymbol{\theta}^{cl}, \bar{\boldsymbol{\theta}}^{cl}]}{\delta \bar{\theta}^{cl}(1) \delta \theta^{cl}(2)}$, che può essere definita come la *funzione a due punti irriducibile* $-\Gamma^{(2)}(1, 2)$, è l'inverso del propagatore fermionico $\mathcal{G}(1, 2)$ sia da destra che da sinistra:

$$\frac{1}{\hbar} \frac{\delta^2 \Gamma[\boldsymbol{\theta}^{cl}, \bar{\boldsymbol{\theta}}^{cl}]}{\delta \bar{\theta}^{cl}(1) \delta \theta^{cl}(2)} \equiv -\Gamma^{(2)}(1, 2) = \mathcal{G}^{-1}(1, 2) \quad (2.53)$$

Teoria gaussiana Per analizzare meglio le implicazioni della relazione precedente, è utile derivare la forma di Γ nella teoria libera descritta dalla (2.26), in

⁸Ad esempio, derivando esplicitamente la (2.50) rispetto a $\bar{\eta}_\beta(\tau')$ si ottiene:

$$\begin{aligned} \delta_{\alpha\beta} \delta(\tau - \tau') &= \frac{\delta}{\delta \bar{\eta}_\beta(\tau')} \frac{\delta \Gamma[\boldsymbol{\theta}^{cl}, \bar{\boldsymbol{\theta}}^{cl}]}{\delta \theta_\alpha^{cl}(\tau)} = \\ &= \int d\tau'' \sum_\gamma \frac{\delta \theta_\gamma^{cl}(\tau'')}{\delta \bar{\eta}_\beta(\tau')} \frac{\delta^2 \Gamma[\boldsymbol{\theta}^{cl}, \bar{\boldsymbol{\theta}}^{cl}]}{\delta \theta_\gamma^{cl}(\tau'') \delta \theta_\alpha^{cl}(\tau)} + \int d\tau'' \sum_\gamma \frac{\delta \bar{\theta}_\gamma^{cl}(\tau'')}{\delta \bar{\eta}_\beta(\tau')} \frac{\delta^2 \Gamma[\boldsymbol{\theta}^{cl}, \bar{\boldsymbol{\theta}}^{cl}]}{\delta \bar{\theta}_\gamma^{cl}(\tau'') \delta \theta_\alpha^{cl}(\tau)} = \\ &= \int d\tau'' \sum_\gamma \frac{\delta^2 \mathcal{W}[\bar{\boldsymbol{\eta}}, \boldsymbol{\eta}]}{\delta \bar{\eta}_\beta(\tau') \delta \bar{\eta}_\gamma(\tau'')} \frac{\delta^2 \Gamma[\boldsymbol{\theta}^{cl}, \bar{\boldsymbol{\theta}}^{cl}]}{\delta \theta_\gamma^{cl}(\tau'') \delta \theta_\alpha^{cl}(\tau)} - \int d\tau'' \sum_\gamma \frac{\delta^2 \mathcal{W}[\bar{\boldsymbol{\eta}}, \boldsymbol{\eta}]}{\delta \bar{\eta}_\beta(\tau') \delta \eta_\gamma(\tau'')} \frac{\delta^2 \Gamma[\boldsymbol{\theta}^{cl}, \bar{\boldsymbol{\theta}}^{cl}]}{\delta \bar{\theta}_\gamma^{cl}(\tau'') \delta \theta_\alpha^{cl}(\tau)} \end{aligned}$$

cui azione e funzione di partizione sono date da:

$$\begin{aligned}\mathcal{S}_0[\bar{\theta}, \theta] &= \int d1d1' \bar{\theta}(1) [-\hbar \mathcal{G}_0^{-1}(1, 1')] \theta(1') \\ \mathcal{Z}_0[\bar{\eta}, \eta] &= \int \mathcal{D}[\bar{\theta}] \mathcal{D}[\theta] \exp -\frac{1}{\hbar} \left[\mathcal{S}_0 + \int d1 (\bar{\theta}(1)\eta(1) + \bar{\eta}(1)\theta(1)) \right] = \\ &= \mathcal{Z}_0[0, 0] \exp -\frac{1}{\hbar^2} \int d1d1' \bar{\eta}(1) \mathcal{G}_0(1, 1') \eta(1')\end{aligned}$$

Data la forma esplicita di $\mathcal{Z}_0[\bar{\eta}, \eta]$, il generatore delle funzioni di Green connesse $\mathcal{W}_0[\bar{\eta}, \eta]$ è calcolabile esattamente:

$$\begin{aligned}\mathcal{W}_0[\bar{\eta}, \eta] &= -\hbar \ln \mathcal{Z}_0[\bar{\eta}, \eta] = \\ &= \mathcal{W}_0[0, 0] + \frac{1}{\hbar} \int d1d1' \bar{\eta}(1) \mathcal{G}_0(1, 1') \eta(1')\end{aligned}$$

Da quest'ultimo sono derivabili le variabili "classiche" $\theta^{cl}(1)$ e $\bar{\theta}^{cl}(1)$:

$$\begin{aligned}\theta^{cl}(1) &= \frac{\delta \mathcal{W}_0[\bar{\eta}, \eta]}{\delta \bar{\eta}(1)} = \frac{1}{\hbar} \int d1' \mathcal{G}_0(1, 1') \eta(1') \\ \bar{\theta}^{cl}(1) &= -\frac{\delta \mathcal{W}_0[\bar{\eta}, \eta]}{\delta \eta(1)} = \frac{1}{\hbar} \int d1' \bar{\eta}(1') \mathcal{G}_0(1', 1)\end{aligned}$$

Invertendo queste relazioni, si ottengono le sorgenti esterne $\eta(1)$ ed $\bar{\eta}(1)$ in funzione di $\theta^{cl}(1)$ e $\bar{\theta}^{cl}(1)$:

$$\begin{aligned}\eta(1) &= \hbar \int d1' \mathcal{G}_0^{-1}(1, 1') \theta^{cl}(1') \\ \bar{\eta}(1) &= \hbar \int d1' \bar{\theta}^{cl}(1') \mathcal{G}_0^{-1}(1', 1)\end{aligned}$$

A questo punto il funzionale Γ_0 è calcolabile esplicitamente:

$$\Gamma_0[\theta^{cl}, \bar{\theta}^{cl}] = \mathcal{W}_0[0, 0] - \hbar \int d1d1' \bar{\theta}^{cl}(1) \mathcal{G}_0^{-1}(1, 1') \theta^{cl}(1')$$

Infine, due derivazioni successive conducono all'analogia della (2.53) per la teoria gaussiana:

$$\frac{1}{\hbar} \frac{\delta^2 \Gamma_0[\theta^{cl}, \bar{\theta}^{cl}]}{\delta \bar{\theta}^{cl}(1) \delta \theta^{cl}(2)} \equiv -\Gamma_0^{(2)}(1, 2) = \mathcal{G}_0^{-1}(1, 2)$$

Un confronto tra quest'ultima relazione e la (2.53) spinge ad introdurre la nuova quantità Σ^* - detta *self-energia propria* - definita come la differenza tra funzione a due punti irriducibile del caso interagente e la stessa funzione a due punti del caso libero:

$$\Sigma^*(1, 2) := \Gamma^{(2)}(1, 2) - \Gamma_0^{(2)}(1, 2) \quad (2.54)$$

ovvero, esplicitando i simboli:

$$\frac{\delta^2 \Gamma[\theta^{cl}, \bar{\theta}^{cl}]}{\delta \bar{\theta}^{cl}(1) \delta \theta^{cl}(2)} = \hbar \mathcal{G}_0^{-1}(1, 2) - \hbar \Sigma^*(1, 2)$$

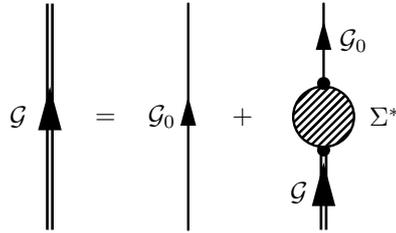
D'altra parte, sostituendo $\Gamma^{(2)}$ con $-\mathcal{G}^{-1}$ e $\Gamma_0^{(2)}$ con $-\mathcal{G}_0^{-1}$, la definizione di Σ^* diventa un'equazione integrale per \mathcal{G} :

$$\mathcal{G}_{\alpha\alpha'}(\tau, \tau') = \mathcal{G}_{\alpha\alpha'}^0(\tau, \tau') + \int_0^{\hbar\beta} d\tau_1 d\tau_2 \sum_{\alpha_1\alpha_2} \mathcal{G}_{\alpha\alpha_1}^0(\tau, \tau_1) \Sigma_{\alpha_1\alpha_2}^*(\tau_1, \tau_2) \mathcal{G}_{\alpha_2\alpha'}(\tau_2, \tau')$$

che si può scrivere compattamente come:

$$\boxed{\mathcal{G} = \mathcal{G}_0 + \mathcal{G}_0 \Sigma^* \mathcal{G}} \quad (2.55)$$

Questa equazione è chiamata *equazione di Dyson*, dal nome del fisico inglese Freeman John Dyson, ed è rappresentabile graficamente come:

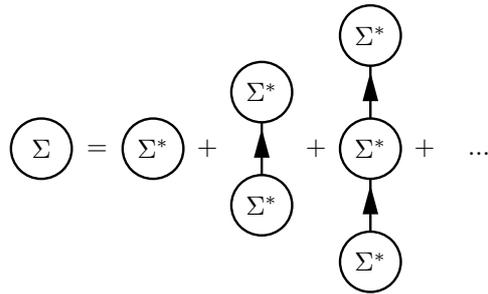


$$\mathcal{G} = \mathcal{G}_0 + \mathcal{G}_0 \Sigma^* \mathcal{G} \quad (2.56)$$

Essa consente di trovare la forma del propagatore esatto \mathcal{G} a partire dal propagatore libero \mathcal{G}_0 e dalla self-energia propria Σ^* : in questo senso Σ^* contiene tutta l'informazione relativa all'interazione, così come Σ definita dalla (2.41). In effetti la (2.55) è risolvibile ricorsivamente:

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}_0 + \mathcal{G}_0 \Sigma^* \mathcal{G} = \mathcal{G}_0 + \mathcal{G}_0 \Sigma^* \mathcal{G}_0 + \mathcal{G}_0 \Sigma^* \mathcal{G}_0 \Sigma^* \mathcal{G}_0 + \dots$$

Un confronto con la (2.41), analiticamente espressa dall'equazione $\mathcal{G} = \mathcal{G}_0 + \mathcal{G}_0 \Sigma \mathcal{G}_0$, mostra che esiste una relazione tra Σ e Σ^* , la cui interpretazione è immediata dal punto di vista grafico: se Σ rappresenta l'interazione in una propagazione tra due punti, Σ^* rappresenta la stessa interazione in maniera irriducibile:



$$\Sigma = \Sigma^* + \Sigma^* \Sigma^* + \Sigma^* \Sigma^* \Sigma^* + \dots \quad (2.57)$$

In linea di principio, senza dover ricorrere necessariamente a quest'ultimo *sviluppo perturbativo*, l'equazione di Dyson (2.55) è formalmente risolvibile in maniera *esatta*:

$$\mathcal{G} = (\mathcal{G}_0^{-1} - \Sigma^*)^{-1}$$

La difficoltà sta nel calcolare esplicitamente l'inversa della matrice infinito-dimensionale $(\mathcal{G}_0^{-1} - \Sigma^*)_{\alpha\alpha'}(\tau, \tau')$; nel caso di sistemi invarianti per traslazione

temporale, per i quali le funzioni a due punti dipendono solo dalla differenza degli argomenti, è possibile passare allo spazio di Fourier (dove le frequenze discrete sono quelle di Matsubara) cosicchè l'equazione di Dyson diventa un'equazione matriciale:

$$\mathcal{G}_{\alpha\alpha'}(i\omega_n) = \mathcal{G}_{\alpha\alpha'}^0(i\omega_n) + \sum_{\alpha_1\alpha_2} \mathcal{G}_{\alpha\alpha_1}^0(i\omega_n) \Sigma_{\alpha_1\alpha_2}^*(i\omega_n) \mathcal{G}_{\alpha_2\alpha'}(i\omega_n)$$

Supponendo per semplicità le matrici diagonali negli indici α , ovvero con $A_{\alpha\alpha'} = A_\alpha \delta_{\alpha\alpha'}$, si può facilmente trovare $\mathcal{G}_\alpha(i\omega_n)$, che assume una forma particolarmente semplice:

$$\mathcal{G}_\alpha(i\omega_n) = \frac{1}{\mathcal{G}_\alpha^{0-1}(i\omega_n) - \Sigma_\alpha^*(i\omega_n)}$$

Per esempio, considerando il propagatore libero (2.30) che descrive un sistema in cui l'Hamiltoniana ad una particella è diagonale nella base delle α , il propagatore esatto diventa:

$$\mathcal{G}_\alpha^0(i\omega_n) = \frac{\hbar}{i\hbar\omega_n - [\epsilon_\alpha - \mu]} \quad \longrightarrow \quad \mathcal{G}_\alpha(i\omega_n) = \frac{\hbar}{i\hbar\omega_n - [(\epsilon_\alpha + \hbar\Sigma_\alpha^*(i\omega_n)) - \mu]}$$

Già da questa semplice situazione si vede chiaramente come la self-energia propria Σ^* vada ad incidere sull'energia della particella libera ϵ_α modificando la posizione dei poli del propagatore nello spazio delle frequenze: da energie di particella libera, i poli diventano le energie di eccitazione delle *quasi-particelle* (nel linguaggio della *quantum field theory*, questo corrisponde ad una rinormalizzazione della massa).

Quest'ultima interpretazione è resa ancora più evidente dall'equazione del moto del propagatore, espressa non già in termini della funzione a 4-punti, come nella (2.10), ma in funzione della self-energia propria Σ^* : in effetti, mettendo insieme la definizione (2.28) con l'equazione di Dyson si ottiene la relazione integrale:

$$(\mathcal{G}^{0-1} - \Sigma^*) \mathcal{G} = \delta$$

che, specializzata ad un sistema in cui \mathcal{G}^{0-1} sia espressa dalla (2.27), diventa:

$$\sum_{\alpha'} \int_0^{\hbar\beta} d\tau' \left\{ \left[\delta_{\alpha\alpha'} \left(\hbar \frac{\partial}{\partial \tau} - \mu \right) + \epsilon_{\alpha\alpha'} \right] \delta(\tau - \tau') + \hbar \Sigma_{\alpha\alpha'}^*(\tau, \tau') \right\} \cdot \mathcal{G}_{\alpha'\alpha''}(\tau', \tau'') = -\hbar \delta_{\alpha\alpha''} \delta(\tau - \tau'') \quad (2.58)$$

da confrontarsi con l'analogia libera (2.29): in questo senso, come \mathcal{G}^0 è la funzione di Green associata all'operatore $\{[\delta_{\alpha\alpha'} (\hbar \frac{\partial}{\partial \tau} - \mu) + \epsilon_{\alpha\alpha'}] \delta(\tau - \tau')\}$, \mathcal{G} assolve allo stesso compito per $\{[\delta_{\alpha\alpha'} (\hbar \frac{\partial}{\partial \tau} - \mu) + \epsilon_{\alpha\alpha'}] \delta(\tau - \tau') + \hbar \Sigma_{\alpha\alpha'}^*(\tau, \tau')\}$. In più, passando allo spazio di Matsubara, nell'ipotesi in cui Σ^* dipenda solo dalla differenza dei propri argomenti temporali, l'equazione del moto per il propagatore mette ancor più in evidenza come la self-energia propria vada ad incidere sull'energia di particella libera $\epsilon_{\alpha\alpha'}$:

$$\sum_{\alpha'} \left\{ [(\epsilon_{\alpha\alpha'} + \hbar \Sigma_{\alpha\alpha'}^*(i\omega_n)) - \mu \delta_{\alpha\alpha'}] - i\hbar\omega_n \delta_{\alpha\alpha'} \right\} \mathcal{G}_{\alpha'\alpha''}(i\omega_n) = -\hbar \delta_{\alpha\alpha''}$$

2.4.1 Funzioni di ordine superiore

Una volta dimostrato che $\Gamma^{(2)}$ è legata, attraverso la definizione di Σ^* , alla parte irriducibile del propagatore \mathcal{G} , si può mostrare che valgono relazioni simili tra $\Gamma^{(2n)}$ e $\mathcal{W}^{(2n)}$ per ogni altro valore di n , derivando ulteriormente la (2.52) rispetto a $\bar{\theta}^{cl}$ e θ^{cl} e ponendo successivamente le sorgenti esterne a zero.

Sottointesa la somma-integrale sulle variabili ripetute, una prima derivazione rispetto a $\bar{\theta}^{cl}(4)$ conduce a:

$$\frac{\delta^3 \Gamma[\bar{\theta}^{cl}, \bar{\theta}^{cl}]}{\delta \bar{\theta}^{cl}(4) \delta \bar{\theta}^{cl}(1) \delta \theta^{cl}(2)} \mathcal{G}(2, 3) + \frac{\delta^2 \Gamma[\theta^{cl}, \bar{\theta}^{cl}]}{\delta \bar{\theta}^{cl}(1) \delta \theta^{cl}(2)} \frac{\delta \mathcal{G}(2, 3)}{\delta \bar{\theta}^{cl}(4)} = 0$$

Sfruttando una notazione “alla *DeWitt*” per compattificare ulteriormente le equazioni, e ricordando che \mathcal{W} è un funzionale delle sorgenti esterne che a loro volta dipendono dalle variabili classiche θ^{cl} e $\bar{\theta}^{cl}$, si ottiene:

$$\begin{aligned} 0 &= \Gamma_{\bar{\theta}_4 \bar{\theta}_1 \theta_2}^{(3)} \mathcal{W}_{\bar{\eta}_2 \eta_3}^{(2)} + \Gamma_{\bar{\theta}_1 \theta_2}^{(2)} \mathcal{W}_{\bar{\theta}_4 \bar{\eta}_2 \eta_3}^{(3)} = \\ &= \Gamma_{\bar{\theta}_4 \bar{\theta}_1 \theta_2}^{(3)} \mathcal{W}_{\bar{\eta}_2 \eta_3}^{(2)} + \Gamma_{\bar{\theta}_1 \theta_2}^{(2)} \left(\frac{\delta \eta(5)}{\delta \bar{\theta}^{cl}(4)} \mathcal{W}_{\eta_5 \bar{\eta}_2 \eta_3}^{(3)} + \frac{\delta \bar{\eta}(5)}{\delta \bar{\theta}^{cl}(4)} \mathcal{W}_{\bar{\eta}_5 \bar{\eta}_2 \eta_3}^{(3)} \right) = \\ &= \Gamma_{\bar{\theta}_4 \bar{\theta}_1 \theta_2}^{(3)} \mathcal{W}_{\bar{\eta}_2 \eta_3}^{(2)} - \Gamma_{\bar{\theta}_1 \theta_2}^{(2)} \Gamma_{\bar{\theta}_4 \theta_5}^{(2)} \mathcal{W}_{\eta_5 \bar{\eta}_2 \eta_3}^{(3)} + \Gamma_{\bar{\theta}_1 \theta_2}^{(2)} \Gamma_{\bar{\theta}_4 \theta_5}^{(2)} \mathcal{W}_{\bar{\eta}_5 \bar{\eta}_2 \eta_3}^{(3)} \end{aligned}$$

Purtroppo il membro destro di quest’equazione è identicamente nullo una volta annullate le sorgenti esterne, come ci si aspetta da una teoria *pari*. Per avere un risultato fisicamente significativo è necessario derivare ulteriormente rispetto a $\theta^{cl}(6)$; omettendo fin da subito le funzioni a tre punti per non appesantire eccessivamente il calcolo, si ha:

$$\begin{aligned} 0 &= \Gamma_{\theta_6 \bar{\theta}_4 \bar{\theta}_1 \theta_2}^{(4)} \mathcal{W}_{\bar{\eta}_2 \eta_3}^{(2)} + \Gamma_{\bar{\theta}_4 \bar{\theta}_1 \theta_2}^{(3)} \mathcal{W}_{\theta_6 \bar{\eta}_2 \eta_3}^{(3)} - \Gamma_{\theta_6 \bar{\theta}_1 \theta_2}^{(3)} \Gamma_{\bar{\theta}_4 \theta_5}^{(2)} \mathcal{W}_{\eta_5 \bar{\eta}_2 \eta_3}^{(3)} + \\ &- \Gamma_{\bar{\theta}_1 \theta_2}^{(2)} \Gamma_{\theta_6 \bar{\theta}_4 \bar{\theta}_5}^{(3)} \mathcal{W}_{\eta_5 \bar{\eta}_2 \eta_3}^{(3)} - \Gamma_{\bar{\theta}_1 \theta_2}^{(2)} \Gamma_{\bar{\theta}_4 \bar{\theta}_5}^{(2)} \mathcal{W}_{\theta_6 \eta_5 \bar{\eta}_2 \eta_3}^{(4)} + \Gamma_{\theta_6 \bar{\theta}_1 \theta_2}^{(3)} \Gamma_{\bar{\theta}_4 \theta_5}^{(2)} \mathcal{W}_{\bar{\eta}_5 \bar{\eta}_2 \eta_3}^{(3)} + \\ &+ \Gamma_{\bar{\theta}_1 \theta_2}^{(2)} \Gamma_{\theta_6 \bar{\theta}_4 \theta_5}^{(3)} \mathcal{W}_{\eta_5 \bar{\eta}_2 \eta_3}^{(3)} + \Gamma_{\bar{\theta}_1 \theta_2}^{(2)} \Gamma_{\bar{\theta}_4 \theta_5}^{(2)} \mathcal{W}_{\theta_6 \bar{\eta}_5 \bar{\eta}_2 \eta_3}^{(4)} = \\ &= \Gamma_{\theta_6 \bar{\theta}_4 \bar{\theta}_1 \theta_2}^{(4)} \mathcal{W}_{\bar{\eta}_2 \eta_3}^{(2)} - \Gamma_{\bar{\theta}_1 \theta_2}^{(2)} \Gamma_{\bar{\theta}_4 \theta_5}^{(2)} \Gamma_{\theta_6 \bar{\theta}_7}^{(2)} \mathcal{W}_{\eta_7 \eta_5 \bar{\eta}_2 \eta_3}^{(4)} - \Gamma_{\bar{\theta}_1 \theta_2}^{(2)} \Gamma_{\bar{\theta}_4 \theta_5}^{(2)} \Gamma_{\theta_6 \bar{\theta}_7}^{(2)} \mathcal{W}_{\eta_7 \eta_5 \bar{\eta}_2 \eta_3}^{(4)} + \\ &- \Gamma_{\bar{\theta}_1 \theta_2}^{(2)} \Gamma_{\bar{\theta}_4 \theta_5}^{(2)} \Gamma_{\theta_6 \bar{\theta}_7}^{(2)} \mathcal{W}_{\eta_7 \eta_5 \bar{\eta}_2 \eta_3}^{(4)} - \Gamma_{\bar{\theta}_1 \theta_2}^{(2)} \Gamma_{\bar{\theta}_4 \theta_5}^{(2)} \Gamma_{\theta_6 \bar{\theta}_7}^{(2)} \mathcal{W}_{\bar{\eta}_7 \bar{\eta}_5 \bar{\eta}_2 \eta_3}^{(4)} \end{aligned}$$

Annullando le sorgenti esterne, sopravvivono solo i termini con un ugual numero di θ^{cl} e $\bar{\theta}^{cl}$, o di η e $\bar{\eta}$:

$$0 = \Gamma_{\theta_6 \bar{\theta}_4 \bar{\theta}_1 \theta_2}^{(4)} \mathcal{W}_{\bar{\eta}_2 \eta_3}^{(2)} - \Gamma_{\bar{\theta}_1 \theta_2}^{(2)} \Gamma_{\bar{\theta}_4 \theta_5}^{(2)} \Gamma_{\theta_6 \bar{\theta}_7}^{(2)} \mathcal{W}_{\eta_7 \eta_5 \bar{\eta}_2 \eta_3}^{(4)}$$

Infine, agendo da sinistra con le funzioni a due punti $-\mathcal{W}_{\bar{\eta}\eta}^{(2)}$ e sfruttando l’identità fondamentale $-\mathcal{W}_{\bar{\eta}\eta}^{(2)} \Gamma_{\bar{\theta}\theta}^{(2)} = \delta$, si ottiene:

$$\mathcal{W}_{\bar{\eta}_1 \bar{\eta}_2 \eta_2' \eta_1'}^{(4)} = \mathcal{W}_{\bar{\eta}_1 \eta_3}^{(2)} \mathcal{W}_{\bar{\eta}_2 \eta_4}^{(2)} \Gamma_{\theta_4' \bar{\theta}_3 \bar{\theta}_4 \theta_3'}^{(4)} \mathcal{W}_{\bar{\eta}_3' \eta_1'}^{(2)} \mathcal{W}_{\bar{\eta}_4' \eta_2'}^{(2)}$$

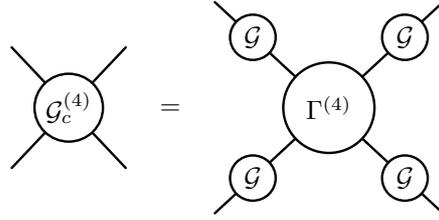
ovvero, tornando alla notazione classica:

$$\mathcal{G}_c^{(4)}(1, 2; 1', 2') = \mathcal{G}(1, 3) \mathcal{G}(2, 4) \Gamma^{(4)}(3, 4; 3', 4') \mathcal{G}(3', 1') \mathcal{G}(4', 2') \quad (2.59)$$

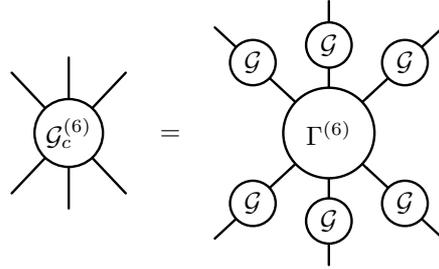
avendo definito la generica *funzione di Green irriducibile a 2n-punti* come:

$$\Gamma^{(2n)}(1, \dots, n, 1', \dots, n') = -\frac{1}{\hbar} \frac{\delta^{(2n)} \Gamma[\boldsymbol{\theta}^{cl}, \bar{\boldsymbol{\theta}}^{cl}]}{\delta \bar{\theta}^{cl}(1) \dots \delta \bar{\theta}^{cl}(n) \delta \theta^{cl}(n') \dots \delta \theta^{cl}(1')} \Bigg|_{\boldsymbol{\eta}, \bar{\boldsymbol{\eta}}=0} \quad (2.60)$$

La rappresentazione grafica della (2.59) fornisce un'interpretazione chiara dell'equazione stessa, cioè $\Gamma^{(4)}$ non è altro che la parte *irriducibile* di $\mathcal{G}_c^{(4)}$:



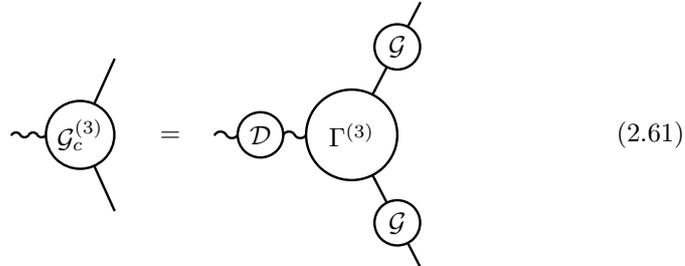
Proseguendo con le derivate, si può dimostrare che ogni funzione connessa $\mathcal{G}_c^{(2n)}$ è esprimibile in termini di $\Gamma^{(2n)}$ e funzioni connesse ed irriducibili di ordine inferiore. Ad esempio, la funzione a 6-punti connessa è data da:



Lasciandosi guidare dalla rappresentazione grafica, si possono trovare analoghe relazioni anche per teorie più generali: per esempio, aggiungendo una variabile bosonica complessa $\varphi_\alpha(\tau)$, che implichi un propagatore $\mathcal{D}(1, 2)$ rappresentabile con una linea ondulata, la funzione a tre punti irriducibile

$$\Gamma^{(3)}(1, 2, 3) := -\frac{1}{\hbar} \frac{\delta^{(3)} \Gamma[\boldsymbol{\theta}^{cl}, \bar{\boldsymbol{\theta}}^{cl}, \boldsymbol{\varphi}^{cl}]}{\delta \bar{\theta}^{cl}(1) \delta \theta^{cl}(2) \delta \varphi^{cl}(3)}$$

verificherebbe l'equazione:



con un'opportuna definizione di $\Gamma[\boldsymbol{\theta}^{cl}, \bar{\boldsymbol{\theta}}^{cl}, \boldsymbol{\varphi}^{cl}]$.

2.4.2 Loop expansion

Dimostrato che le funzioni di Green irriducibili – o almeno quelle a due e quattro punti – sono generate dal funzionale $\Gamma[\boldsymbol{\theta}^{cl}, \bar{\boldsymbol{\theta}}^{cl}]$ attraverso un'applicazione della (2.60), è possibile concentrarsi sulla *forma* di Γ stessa; in effetti la definizione di quest'ultima come trasformata di Legendre di \mathcal{W} è equivalente alla seguente relazione tra $\mathcal{Z}[\boldsymbol{\eta}, \bar{\boldsymbol{\eta}}]$ e $\Gamma[\boldsymbol{\theta}^{cl}, \bar{\boldsymbol{\theta}}^{cl}]$:

$$\int \mathcal{D}[\bar{\boldsymbol{\theta}}] \mathcal{D}[\boldsymbol{\theta}] e^{-\frac{1}{\hbar}(\mathcal{S}[\bar{\boldsymbol{\theta}}, \boldsymbol{\theta}] + \int (\bar{\boldsymbol{\theta}} \cdot \boldsymbol{\eta} + \bar{\boldsymbol{\eta}} \cdot \boldsymbol{\theta}))} = e^{-\frac{1}{\hbar}\{\Gamma[\boldsymbol{\theta}^{cl}, \bar{\boldsymbol{\theta}}^{cl}] + \int (\bar{\boldsymbol{\theta}}^{cl} \cdot \boldsymbol{\eta} + \bar{\boldsymbol{\eta}} \cdot \boldsymbol{\theta}^{cl})\}}$$

che può esser letta come un'espressione funzionale per $\Gamma[\boldsymbol{\theta}^{cl}, \bar{\boldsymbol{\theta}}^{cl}]$. Come precedentemente accennato nel caso del path integral in meccanica quantistica, nel limite in cui $\hbar \rightarrow 0$ (cioè nel limite in cui le fluttuazioni quantistiche sono trascurabili), l'integrale funzionale per \mathcal{Z} è dominato dai punti stazionari dell'esponente, secondo il metodo del punto di sella⁹:

$$\begin{aligned} \frac{\delta \mathcal{S}[\bar{\boldsymbol{\theta}}, \boldsymbol{\theta}]}{\delta \theta_\alpha(\tau)} &= \bar{\eta}_\alpha(\tau) \\ \frac{\delta \mathcal{S}[\bar{\boldsymbol{\theta}}, \boldsymbol{\theta}]}{\delta \bar{\theta}_\alpha(\tau)} &= -\eta_\alpha(\tau) \end{aligned}$$

Le soluzioni $(\vartheta_\alpha^{cl}(\tau), \bar{\vartheta}_\alpha^{cl}(\tau))$ di queste equazioni sono le “traiettorie classiche” del sistema, dal momento che verificano il principio di minima azione di Hamilton in presenza di una sorgente esterna. All'ordine leading è possibile sostituire queste stesse soluzioni al posto delle variabili $\theta_\alpha(\tau)$ e $\bar{\theta}_\alpha(\tau)$ e, ricordando che la misura di integrazione è normalizzata, si ottiene l'espressione:

$$\begin{aligned} \mathcal{W}^{(0)}[\bar{\boldsymbol{\eta}}, \boldsymbol{\eta}] &= \mathcal{S}[\boldsymbol{\vartheta}^{cl}, \bar{\boldsymbol{\vartheta}}^{cl}] + \int (\bar{\boldsymbol{\vartheta}}^{cl} \cdot \boldsymbol{\eta} + \bar{\boldsymbol{\eta}} \cdot \boldsymbol{\vartheta}^{cl}) = \\ &= \Gamma^{(0)}[\boldsymbol{\theta}^{cl}, \bar{\boldsymbol{\theta}}^{cl}] + \int (\bar{\boldsymbol{\theta}}^{cl} \cdot \boldsymbol{\eta} + \bar{\boldsymbol{\eta}} \cdot \boldsymbol{\theta}^{cl}) \end{aligned}$$

D'altra parte, dalla prima riga di questa equazione, il valor medio di $\hat{b}_\alpha(\tau)$, che coincide con $\langle \theta_\alpha(\tau) \rangle \equiv \theta_\alpha^{cl}(\tau)$, all'ordine leading è dato da:

$$\begin{aligned} \theta^{cl}(1) &= \frac{\delta \mathcal{W}^{(0)}[\bar{\boldsymbol{\eta}}, \boldsymbol{\eta}]}{\delta \bar{\eta}(1)} = \frac{\delta}{\delta \bar{\eta}(1)} \left[\mathcal{S}[\boldsymbol{\vartheta}^{cl}, \bar{\boldsymbol{\vartheta}}^{cl}] + \int (\bar{\boldsymbol{\vartheta}}^{cl} \cdot \boldsymbol{\eta} + \bar{\boldsymbol{\eta}} \cdot \boldsymbol{\vartheta}^{cl}) \right] = \\ &= \frac{\delta \vartheta^{cl}(2)}{\delta \bar{\eta}(1)} \left[\frac{\delta \mathcal{S}}{\delta \vartheta^{cl}(2)} - \bar{\eta}(2) \right] + \frac{\delta \bar{\vartheta}^{cl}(2)}{\delta \bar{\eta}(1)} \left[\frac{\delta \mathcal{S}}{\delta \bar{\vartheta}^{cl}(2)} + \eta(2) \right] + \vartheta^{cl}(1) = \\ &= \vartheta^{cl}(1) \end{aligned}$$

⁹Il *metodo del punto di sella* è l'estensione al caso complesso del *metodo di Laplace* (1774), che consente l'approssimazione di un integrale della forma $\int_a^b dx e^{Nf(x)}$ per $N \rightarrow \infty$: in questo limite, infatti, supposto che f presenti un unico punto x_0 di massimo globale (che diventa un *punto di sella* nel piano complesso, date le condizioni di Cauchy-Riemann), il contributo maggiore all'integrale proviene dalla regione prossima ad x_0 ; espandendo f in serie di Taylor intorno ad x_0 e fermandosi al secondo ordine, l'integrale in questa approssimazione si fattorizza in un contributo banale ed uno gaussiano, che portano infine al risultato:

$$\int_a^b dx e^{Nf(x)} \sim \sqrt{\frac{2\pi}{-Nf''(x_0)}} e^{Nf(x_0)}$$

avendo usato il fatto che $\vartheta_\alpha^{cl}(\tau)$ e $\bar{\vartheta}_\alpha^{cl}(\tau)$ soddisfano le equazioni del moto “classiche” (e quindi, all’ordine leading, anche $\theta_\alpha^{cl}(\tau)$ e $\bar{\theta}_\alpha^{cl}(\tau)$). La conclusione è che per $\hbar \rightarrow 0$ il funzionale Γ coincide con l’azione \mathcal{S} : $\Gamma^{(0)}[\theta^{cl}, \bar{\theta}^{cl}] = \mathcal{S}[\theta^{cl}, \bar{\theta}^{cl}]$, ovvero:

$$\Gamma[\theta^{cl}, \bar{\theta}^{cl}] = \mathcal{S}[\theta^{cl}, \bar{\theta}^{cl}] + \mathcal{O}(\hbar)$$

La correzione all’ordine più basso proviene da uno sviluppo delle variabili di integrazione θ e $\bar{\theta}$ attorno ai valori “classici” ϑ^{cl} e $\bar{\vartheta}^{cl}$:

$$\begin{aligned}\theta_\alpha(\tau) &= \vartheta_\alpha^{cl}(\tau) + \sqrt{\hbar}\sigma_\alpha(\tau) \\ \bar{\theta}_\alpha(\tau) &= \bar{\vartheta}_\alpha^{cl}(\tau) + \sqrt{\hbar}\bar{\sigma}_\alpha(\tau)\end{aligned}$$

L’azione (termine di sorgente compreso) diventa:

$$\mathcal{S}_{tot}[\theta, \bar{\theta}] \longrightarrow \mathcal{S}_{tot}[\vartheta^{cl}, \bar{\vartheta}^{cl}] + \hbar \int d1d2 \bar{\sigma}(1)\sigma(2) \left. \frac{\delta^2 \mathcal{S}_{tot}[\theta, \bar{\theta}]}{\delta\bar{\theta}(1)\delta\theta(2)} \right|_{\substack{\theta=\vartheta^{cl} \\ \bar{\theta}=\bar{\vartheta}^{cl}}} + \mathcal{O}(\sigma^3)$$

Chiamando $\mathcal{S}_{cl}''(1, 2, \vartheta^{cl}) = \delta^2 \mathcal{S}[\theta, \bar{\theta}] / \delta\bar{\theta}(1)\delta\theta(2) \big|_{\theta=\vartheta^{cl}; \bar{\theta}=\bar{\vartheta}^{cl}}$, il path integral per \mathcal{Z} si può esprimere come:

$$\mathcal{Z}[\bar{\eta}, \eta] = e^{-\frac{1}{\hbar}(\mathcal{S}[\bar{\vartheta}^{cl}, \vartheta^{cl}] + f(\bar{\vartheta}^{cl} \cdot \eta + \bar{\eta} \cdot \vartheta^{cl}))} \int \mathcal{D}[\bar{\sigma}] \mathcal{D}[\sigma] e^{-\int d1d2 \bar{\sigma}(1) \mathcal{S}_{cl}''(1, 2, \vartheta^{cl}) \sigma(2)}$$

Ma quest’ultimo è un integrale gaussiano, il cui risultato è quindi un determinante funzionale, che può essere riesponenziato mediante la formula $\ln \det \hat{A} = \text{Tr} \ln \hat{A}$:

$$\begin{aligned}\mathcal{Z}[\bar{\eta}, \eta] &= \det [\mathcal{S}_{cl}''[\vartheta^{cl}]] e^{-\frac{1}{\hbar}(\mathcal{S}[\bar{\vartheta}^{cl}, \vartheta^{cl}] + f(\bar{\vartheta}^{cl} \cdot \eta + \bar{\eta} \cdot \vartheta^{cl}))} = \\ &= e^{-\frac{1}{\hbar}(\mathcal{S}[\bar{\vartheta}^{cl}, \vartheta^{cl}] + f(\bar{\vartheta}^{cl} \cdot \eta + \bar{\eta} \cdot \vartheta^{cl}) - \hbar \text{Tr} \ln [\mathcal{S}_{cl}''[\vartheta^{cl}]])}\end{aligned}$$

Scrivendo \mathcal{Z} in funzione di \mathcal{W} e quindi di Γ , che a questo ordine perturbativo si può esprimere come $\Gamma^{(0)} + \hbar\Gamma^{(1)}$, si ottiene l’identità:

$$\begin{aligned}\mathcal{S}[\bar{\vartheta}^{cl}, \vartheta^{cl}] + \int (\bar{\vartheta}^{cl} \cdot \eta + \bar{\eta} \cdot \vartheta^{cl}) - \hbar \text{Tr} \ln [\mathcal{S}_{cl}''[\vartheta^{cl}]] &= \\ = \Gamma^{(0)}[\theta^{cl}, \bar{\theta}^{cl}] + \hbar\Gamma^{(1)}[\theta^{cl}, \bar{\theta}^{cl}] + \int (\bar{\theta}^{cl} \cdot \eta + \bar{\eta} \cdot \theta^{cl})\end{aligned}$$

D’altra parte, anche $\theta^{cl}(1) = \vartheta^{cl}(1) + \hbar\theta_1(1) + \mathcal{O}(\hbar^2)$, quindi:

$$\begin{aligned}\mathcal{S}[\bar{\theta}^{cl} - \hbar\bar{\theta}_1, \theta^{cl} - \hbar\theta_1] + \int (\bar{\theta}^{cl} \cdot \eta + \bar{\eta} \cdot \theta^{cl}) - \hbar \int (\bar{\theta}_1 \cdot \eta + \bar{\eta} \cdot \theta_1) &= \\ = \hbar \text{Tr} \ln [\mathcal{S}_{cl}''[\theta^{cl} - \hbar\theta_1]] + \Gamma^{(0)}[\theta^{cl}, \bar{\theta}^{cl}] + \hbar\Gamma^{(1)}[\theta^{cl}, \bar{\theta}^{cl}] + \int (\bar{\theta}^{cl} \cdot \eta + \bar{\eta} \cdot \theta^{cl})\end{aligned}$$

Espandendo \mathcal{S} all’ordine \hbar , ricordando che $\Gamma^{(0)}[\theta^{cl}, \bar{\theta}^{cl}] = \mathcal{S}[\theta^{cl}, \bar{\theta}^{cl}]$ e che, all’ordine \hbar , valgono le equazioni del moto anche per θ^{cl} e $\bar{\theta}^{cl}$, si ottiene l’espressione finale per Γ all’ordine \hbar :

$$\Gamma[\theta^{cl}, \bar{\theta}^{cl}] = \mathcal{S}[\theta^{cl}, \bar{\theta}^{cl}] - \hbar \text{Tr} \ln \left[\left. \frac{\delta^2 \mathcal{S}_{tot}[\theta, \bar{\theta}]}{\delta\bar{\theta}(1)\delta\theta(2)} \right|_{\substack{\theta=\theta^{cl} \\ \bar{\theta}=\bar{\theta}^{cl}}} \right] + \mathcal{O}(\hbar^2) \quad (2.62)$$

Così facendo si costruisce un'espansione di Γ in serie di \hbar , che si può interpretare come una generalizzazione dell'azione classica \mathcal{S} ; per questo motivo Γ si chiama *azione effettiva*: come \mathcal{S} genera le equazioni del moto classiche, Γ genera quelle quantistiche. È importante sottolineare che – a differenza della QFT – qui \hbar è un parametro di espansione *formale* per l'azione effettiva, dal momento che *ulteriori* termini contenenti \hbar sono sempre presenti, a tutti gli ordini, nell'azione.

Una particolarità di questa espansione è la topologia dei diagrammi che ne derivano: si può infatti dimostrare in generale come lo sviluppo in potenze di \hbar coincida con uno sviluppo diagrammatico in loop. In particolare per la QED questo può esser visto in maniera semplice da un'analisi dimensionale dei diversi elementi che costituiscono un dato grafico.

Capitolo 3

QED non relativistica

Dopo questa lunga trattazione sulle funzioni di Green a n -punti e sui relativi funzionali generatori – propri, connessi e irriducibili – è possibile finalmente applicare i risultati ottenuti ad un sistema fisico concreto, cioè ad un gas di elettroni interagenti fra loro in presenza di un potenziale esterno (per esempio, elettroni in un metallo o un atomo stesso in approssimazione di Born-Oppenheimer): ciò che si ottiene è l'*elettrodinamica quantistica non relativistica* di un sistema di molte particelle nell'ambito dell'insieme grancanonico.

Le ampiezze di Feynman che ne derivano sono le stesse della QED relativistica a temperatura nulla, con la differenza che qui l'interazione elettrone–elettrone, mediata da un fotone, è istantanea nel tempo immaginario τ , mentre nella QED l'interazione viaggia con velocità c .

3.1 Elettroni interagenti

Consideriamo – nell'ambito di un ensemble grancanonico descritto dai parametri V , $T = 1/k_B\beta$ e μ – un sistema di molti elettroni, ciascuno di massa m e carica $-e$, in interazione fra loro ed in presenza di un potenziale esterno $-\frac{1}{e}u(\mathbf{x})$ dipendente dalla posizione \mathbf{x} di ciascun elettrone. L'Hamiltoniana è:

$$\hat{H} = \sum_i \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} + u(\hat{\mathbf{x}}_i) \right) + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\hat{\mathbf{x}}_i - \hat{\mathbf{x}}_j|} \quad (3.1)$$

In seconda quantizzazione, sviluppando sugli *operatori di campo* $\hat{\psi}_\sigma(\mathbf{x})$ e $\hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{x})$, l'operatore $\hat{K} \equiv \hat{H} - \mu\hat{N}$ è espresso da:

$$\begin{aligned} \hat{K} = & \sum_\sigma \int_V d^3x \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{x}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u(\mathbf{x}) - \mu \right) \hat{\psi}_\sigma(\mathbf{x}) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \int_V d^3x d^3x' \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{x}) \hat{\psi}_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{x}') \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \hat{\psi}_{\sigma'}(\mathbf{x}') \hat{\psi}_\sigma(\mathbf{x}) \end{aligned}$$

La corrispondente azione euclidea si ottiene aggiungendo una dipendenza dal tempo immaginario τ nei campi $\hat{\psi}_\sigma(\mathbf{x})$ e $\hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{x})$ – che diventano quindi $\hat{\psi}_\sigma(\mathbf{x}, \tau)$

e $\hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{x}, \tau)$ – ed inserendo nell'Hamiltoniana di particella singola un termine di derivata temporale, il tutto integrato nel tempo τ ; usando la notazione compatta $1 \equiv (\sigma_1, \mathbf{x}_1, \tau_1)$ e simmetrizzando l'interazione nelle variabili spaziali e temporali, ovvero con $\mathcal{U}^0(1, 2) \equiv \frac{e^2 \delta(\tau_1 - \tau_2)}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|}$, l'azione euclidea assume la forma:

$$\begin{aligned} \mathcal{S}[\psi, \bar{\psi}] = \int d1 \bar{\psi}(1) \left(\hbar \frac{\partial}{\partial \tau} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u(\mathbf{x}) - \mu \right) \psi(1) + \\ + \frac{1}{2} \int d1 d2 \bar{\psi}(1) \bar{\psi}(2) \mathcal{U}^0(1, 2) \psi(2) \psi(1) \end{aligned} \quad (3.2)$$

dove ψ e $\bar{\psi}$ sono ora numeri di Grassmann anzichè operatori. Data la forma di $\mathcal{S}[\psi, \bar{\psi}]$, è immediato ricavare la funzione di partizione per questo sistema statistico (cfr. (2.31)):

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}[\bar{\psi}] \mathcal{D}[\psi] e^{-\frac{1}{\hbar} \mathcal{S}[\bar{\psi}, \psi]}$$

$$\begin{aligned} \bar{\psi}_\sigma(\mathbf{x}, 0) &= -\bar{\psi}_\sigma(\mathbf{x}, \hbar\beta) \\ \psi_\sigma(\mathbf{x}, 0) &= -\psi_\sigma(\mathbf{x}, \hbar\beta) \end{aligned}$$

essendo la misura di integrazione

$$\mathcal{D}[\bar{\psi}] \mathcal{D}[\psi] = \frac{1}{\mathcal{N}} \prod_{\mathbf{x} \in V} \prod_{\tau \in [0, \hbar\beta]} \prod_{\sigma = \pm 1/2} d\bar{\psi}_\sigma(\mathbf{x}, \tau) d\psi_\sigma(\mathbf{x}, \tau)$$

normalizzata a qualche valore calcolabile, per esempio ad un gas di elettroni non interagenti la cui funzione di partizione \mathcal{Z}_0 sia esprimibile in forma chiusa.

L'azione (3.2) descrive un'interazione a quattro corpi, trattabile perturbativamente mediante l'utilizzo dei diagrammi di Feynman. Data l'invarianza per traslazioni, spaziali e temporali, del potenziale \mathcal{U}^0 , è conveniente passare allo spazio $(\mathbf{k}, i\omega_n)$ ¹; in questo modo l'azione libera assume la forma:

$$\mathcal{S}^0[\psi, \bar{\psi}] = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega_n, \sigma} \bar{\psi}_\sigma(\mathbf{k}, i\omega_n) \left\{ \left[-i\hbar\omega_n + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right] \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} + \frac{1}{V} u(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \right\} \psi_\sigma(\mathbf{k}', i\omega_n) \quad (3.3)$$

mentre la parte interagente diventa, con $k \equiv (\mathbf{k}, i\omega_n)$:

$$\mathcal{S}^{int}[\psi, \bar{\psi}] = \frac{1}{2\hbar\beta V} \sum_{k, k', q, \sigma, \sigma'} \bar{\psi}_\sigma(k+q) \bar{\psi}_{\sigma'}(k'-q) \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q}|^2} \psi_{\sigma'}(k') \psi_\sigma(k) \quad (3.4)$$

essendo $4\pi e^2/|\mathbf{q}|^2$ la trasformata di Fourier di \mathcal{U}^0 , divergente per $\mathbf{q} = 0$ (la divergenza è rimossa nel modello del *jellium*, dove $q = 0$ è compensato ed annullato dal background positivo neutralizzante). Da queste due ultime espressioni si leggono le *regole di Feynman* per la teoria:

¹Per esempio, la trasformazione su $\psi_\sigma(\mathbf{x}, \tau)$ è (cfr. (1.30)):

$$\psi_\sigma(\mathbf{x}, \tau) = \frac{1}{\sqrt{\hbar\beta V}} \sum_{\mathbf{k}, i\omega_n} e^{-i(\omega_n \tau - \mathbf{k} \cdot \mathbf{x})} \psi_\sigma(\mathbf{k}, i\omega_n)$$

mentre le altre trasformazioni (e antitrasformazioni) seguono di conseguenza.

- Il propagatore libero è individuato dalla relazione:

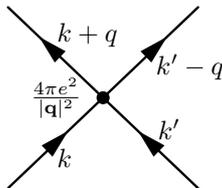
$$\sum_{\mathbf{k}'} \left[\left(-i\hbar\omega_n + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right) \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} + \frac{1}{V} u(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \right] \cdot \mathcal{G}_{\sigma\sigma''}^0(\mathbf{k}', \mathbf{k}'', i\omega_n) = -\hbar\delta_{\sigma, \sigma''} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}''} \quad (3.5)$$

L'inversione diventa semplice se $u(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = 0$; in questo caso si ritrova il solito propagatore libero della teoria gaussiana (cfr. (2.30)):

$$\mathcal{G}_{\sigma\sigma'}^0(\mathbf{k}, i\omega_n) = \frac{\delta_{\sigma\sigma'}}{i\omega_n - \frac{1}{\hbar} \left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right]}$$

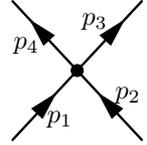
- Ogni interazione è accompagnata dal fattore $4\pi e^2/|\mathbf{q}|^2$, opportunamente antisimmetrizzato nei momenti che entrano in gioco nell'interazione stessa (*vedi dopo*).
- All'ordine perturbativo n va incorporato il prefattore $(-1/\hbar^2\beta V)^n$.
- Ogni loop fermionica porta con sè un fattore $(-1) \cdot 2 \cdot e^{i\omega_n\eta^+}$, dove il primo termine è dovuto alla statistica, il secondo $2 = 2s + 1$ deriva dalla somma sullo spin circolante nella loop e l'ultimo termine $e^{i\omega_n\eta^+}$ si spiega osservando che il propagatore a tempi uguali può discendere solo dalla *contrazione* di due campi $\psi_\alpha(\tau)$ e $\psi_{\alpha'}^\dagger(\tau)$ provenienti dal termine di interazione, cioè con $\psi_{\alpha'}^\dagger(\tau)$ a *sinistra* di $\psi_\alpha(\tau)$, cosa che si traduce attraverso il \mathcal{T} -prodotto nel propagatore $\mathcal{G}_{\alpha\alpha'}^0(\tau, \tau^+)$ e quindi, trasformando con Fourier, in $\mathcal{G}_{\alpha\alpha'}^0(i\omega_n)e^{i\omega_n\eta^+}$.
- Da ultimo, vanno considerati eventuali fattori di simmetria che tengano conto di diagrammi topologicamente equivalenti provenienti però da combinazioni diverse degli indici nel teorema di Wick.

L'insieme di queste regole permette lo sviluppo perturbativo della teoria in termini dei diagrammi di Feynman, gli stessi del capitolo precedente; mentre là, però, rappresentando l'interazione come una linea tratteggiata tra due punti, si voleva sottolineare il fatto che l'interazione stessa avvenisse tra due punti *distinti* dello spazio, qui vogliamo aderire maggiormente all'espressione analitica di \mathcal{S}_{int} ed evidenziare che non c'è nessuno scambio di nessuna particella virtuale, cioè nessun bosone che si propaga da un punto all'altro dello spazio mediando l'interazione (come invece avviene nella QED): il vertice elementare è infatti quello di una teoria φ^4 , ovvero, in maniera un po' *naïf*:

$$\bar{\psi}_\sigma(k+q)\bar{\psi}_{\sigma'}(k'-q)\frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q}|^2}\psi_{\sigma'}(k')\psi_\sigma(k) = \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q}|^2}$$


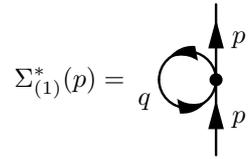
dove si somma su tutti i possibili valori del momento scambiato \mathbf{q} . D'altra parte l'invarianza dell'interazione a due corpi per uno scambio delle particelle, espressa

dall'identità $\langle a; b | \hat{v}(1, 2) | c; d \rangle = \langle b; a | \hat{v}(1, 2) | d; c \rangle$, consente di antisimmetrizzare il vertice² *sdoppiandolo* nei due termini:



$$= \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_4|^2} - \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_3|^2} \quad (3.6)$$

Per esempio, la self-energia propria al primo ordine perturbativo, considerate *amputate* le gambe esterne, è data da:



$$\Sigma_{(1)}^*(p) = \quad (3.7)$$

la cui espressione analitica, tenuto conto dell'antisimmetrizzazione del vertice, si può esprimere come:

$$\Sigma_{(1)}^*(p) = -\frac{1}{\hbar^2 \beta V} (-1) \sum_{\mathbf{q}, \omega_n} \left(\frac{4\pi e^2}{|\mathbf{0}|^2} - \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q} - \mathbf{p}|^2} \right) \mathcal{G}_0(\mathbf{q}, i\omega_n)$$

che coincide con l'analoga espressione calcolabile tramite i diagrammi “simbolici” del capitolo precedente ([11] formula (25.31)).

In effetti, il grafico precedente può essere considerato *graficamente*³ come la “riduzione” dei tre canali *s*, *t* e *u* della QED relativistica (o della teoria grafica utilizzata nel capitolo precedente) all'unico canale possibile in una teoria φ^4 , “accorciando” via via la propagazione del bosone vettore – per esempio aumentandone sempre di più la massa – fino ad un'interazione effettiva *di contatto* che non faccia uso di nessuno scambio di bosoni⁴; ad esempio, le riduzioni dei canali *s* e *t* (il canale *u* è identico al canale *t* con la posizione dei fermioni più a destra scambiati: una volta connessi questi ultimi per formare una funzione a due punti, si riottiene la self-energia generata dal canale *t*) sono rispettivamente

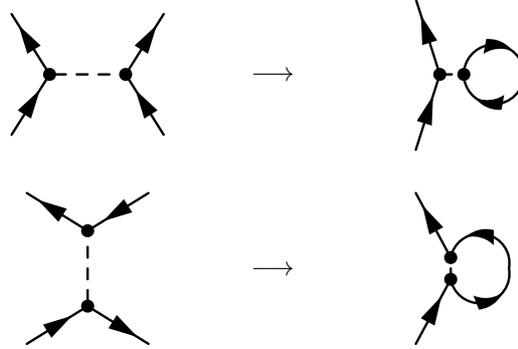
²In effetti, la parte interagente dell'azione (3.4) si può riscrivere come:

$$\mathcal{S}^{int} = \frac{1}{4\hbar\beta V} \sum_{\substack{p_1 p_2 p_3 p_4 \sigma \sigma' \\ (p_1 + p_2 = p_3 + p_4)}} \bar{\psi}_\sigma(p_1) \bar{\psi}_{\sigma'}(p_2) \left(\frac{4\pi e^2}{|\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_4|^2} - \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_3|^2} \right) \psi_{\sigma'}(p_4) \psi_\sigma(p_3)$$

³L'analoga è puramente grafica dato che i due diagrammi sulla sinistra sono topologicamente lo stesso diagramma, come si può vedere assegnando dei valori di momento a ciascuna gamba esterna.

⁴In effetti, da un punto di vista euristico, se l'ipotetico bosone vettore fosse talmente massivo da non propagare affatto (in una teoria alla Yukawa in cui la probabilità di propagazione a distanza r vada come e^{-mr}/r , con m massa del bosone), la funzione a due punti passerebbe da una forma alla Klein-Gordon $1/(p^2 - m^2)$ ad un'interazione effettiva *di contatto* alla Fermi $1/m^2$, dove appunto la dipendenza dall'impulso scambiato sparirebbe e quindi i tre canali – che si differenziano tra loro per il momento trasferito – collaserebbero in uno solo.

rappresentate da:



Ciò che si ottiene rimuovendo completamente il propagatore bosonico sono proprio i due contributi che compongono la self-energia (3.7).

In realtà, l'analogia formale appena sviluppata tra i diagrammi della QED relativistica da una parte (dove l'interazione è data dall'accoppiamento minimale $A^\mu \bar{\psi} \gamma_\mu \psi$) e quelli della QED non relativistica dall'altra (con un'interazione di contatto $\bar{\psi} \bar{\psi} \psi \psi$) può essere resa esplicita ed esatta tramite l'introduzione – nel secondo caso – di un campo ausiliario scalare⁵ φ che faccia le veci del campo fotonico A^μ della QED.

3.2 Trasformazione di Hubbard-Stratonovich

La trasformazione introdotta dal fisico russo R. L. Stratonovich (1957) e ripresa [8] poi dall'inglese J. Hubbard (1958) non è altro che la generalizzazione operatoriale di una semplice identità derivante dall'integrale gaussiano fondamentale $\int_{\mathbb{R}} dx e^{-x^2} = \sqrt{\pi}$, che consente, al costo di incorporare una *nuova* variabile k , di trasformare un "accoppiamento" quadratico x^2 in un "accoppiamento" lineare kx , ovvero:

$$e^{-\frac{a}{2}x^2} = \int_{\mathbb{R}} \frac{dk}{\sqrt{2\pi a}} e^{-\frac{k^2}{2a} - ikx} \quad (3.8)$$

In effetti, introducendo la densità numerica di particelle nel punto \mathbf{x} al tempo immaginario τ , $n(\mathbf{x}, \tau) \equiv \sum_{\sigma} \bar{\psi}_{\sigma}(\mathbf{x}, \tau) \psi_{\sigma}(\mathbf{x}, \tau)$, la parte interagente dell'azione si può scrivere come:

$$\mathcal{S}^{int}[n(\mathbf{x}, \tau)] = \frac{1}{2} \int d1 d2 n(\mathbf{x}_1, \tau_1) \mathcal{U}^0(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2, \tau_1 - \tau_2) n(\mathbf{x}_2, \tau_2) \quad (3.9)$$

cioè un'interazione quadratica nel campo *bosonico* $n(\mathbf{x}, \tau)$. A questa si applica la trasformazione di Hubbard-Stratonovich, aggiungendo all'integrale funzionale \mathcal{Z} un campo bosonico libero $\varphi(\mathbf{x}, \tau)$ sotto forma di una costante moltiplicativa

⁵La QED non relativistica non è invariante di gauge, dunque il termine *scalare* non è da intendersi nel senso di un'ipotetico comportamento *scalare* sotto trasformazioni di Lorentz, bensì ricorda il fatto che φ è la controparte in questa teoria del potenziale *scalare* A^0 .

riassorbibile nella normalizzazione; tra la teoria funzionale (3.9) e l'integrale gaussiano (3.8) valgono infatti le corrispondenze:

$$\begin{aligned} n(\mathbf{x}, \tau) &\longleftrightarrow x \\ \frac{e}{\hbar} \varphi(\mathbf{x}, \tau) &\longleftrightarrow k \\ \frac{1}{\hbar} \mathcal{U}^0(\mathbf{x}, \tau) &\longleftrightarrow a \\ -\frac{\hbar}{4\pi e^2} \nabla^2 &\longleftrightarrow \frac{1}{a} \end{aligned}$$

dove per l'ultima relazione si è usata l'equazione di Poisson applicata al potenziale \mathcal{U}^0 , ovvero⁶ $\nabla^2 \mathcal{U}^0(x - x') = -4\pi e^2 \delta^{(3)}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(\tau - \tau')$.

La naturale generalizzazione della (3.8) alla (3.9) attraverso le sostituzioni precedenti è allora:

$$e^{-\frac{1}{2} \int d1 d2 n(1) \frac{1}{\hbar} \mathcal{U}^0(1,2) n(2)} = \int \mathcal{D}[\varphi] e^{-\frac{1}{2} \int d1 \frac{e}{\hbar} \varphi(1) \left(-\frac{\hbar}{4\pi e^2} \nabla^2\right) \frac{e}{\hbar} \varphi(1) - i \int d1 \frac{e}{\hbar} \varphi(1) n(1)}$$

dove il secondo membro si può scrivere più esplicitamente come:

$$\int \mathcal{D}[\varphi(\mathbf{x}, \tau)] \exp -\frac{1}{\hbar} \int d^3 x d\tau \left[\varphi(\mathbf{x}, \tau) \left(-\frac{1}{8\pi} \nabla^2\right) \varphi(\mathbf{x}, \tau) + ie \varphi(\mathbf{x}, \tau) n(\mathbf{x}, \tau) \right] \quad (3.10)$$

Quest'equazione rappresenta il risultato finale della trasformazione di Hubbard-Stratonovich, con il primo termine che descrive un campo bosonico libero $\varphi(\mathbf{x}, \tau)$, ed il secondo che accoppia linearmente $\varphi(\mathbf{x}, \tau)$ al campo di densità $n(\mathbf{x}, \tau) \equiv \sum_{\sigma} \bar{\psi}_{\sigma}(\mathbf{x}, \tau) \psi_{\sigma}(\mathbf{x}, \tau)$.

Accanto a questa derivazione matematica, è utile ottenere la stessa espressione con un equivalente procedimento *costruttivo* che metta in evidenza le ipotesi fisiche racchiuse nella (3.10): in effetti, accanto al campo *di materia* $\psi(\mathbf{x}, \tau)$, è sempre possibile introdurre nell'espressione della funzione di partizione \mathcal{Z} un qualsivoglia campo libero (o *bianco*), che non infici in alcun modo \mathcal{Z} stessa; conoscendo in anticipo il risultato finale (3.10), un promettente candidato è:

$$\int \mathcal{D}[\varphi(\mathbf{x}, \tau)] e^{-\frac{1}{\hbar} \int d^3 x d\tau \left[\varphi(\mathbf{x}, \tau) \left(-\frac{1}{8\pi} \nabla^2\right) \varphi(\mathbf{x}, \tau) \right]} \quad (3.11)$$

dove la misura di integrazione

$$\mathcal{D}[\varphi(\mathbf{x}, \tau)] = \left[\det \left(-\frac{\delta(1-2)}{8\pi^2 \hbar} \nabla^2 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \prod_{\mathbf{x} \in V} \prod_{\tau \in [0, \hbar\beta]} d\varphi(\mathbf{x}, \tau) \quad (3.12)$$

⁶Dalle equazioni di Maxwell in assenza di campo magnetico

$$\begin{cases} \nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi\rho \\ \mathbf{E} = -\nabla\phi \end{cases}$$

si trova l'equazione di Poisson $\nabla^2 \phi = -4\pi\rho(\mathbf{x})$. Per un singolo elettrone in $\mathbf{x} = \mathbf{0}$, la soluzione dell'equazione precedente è $\phi(\mathbf{x}) = -e/|\mathbf{x}|$, come si può ottenere dalla relazione *distribuzionale* $\nabla^2 \frac{1}{|\mathbf{x}|} = -4\pi\delta^{(3)}(\mathbf{x})$. D'altra parte, $\mathcal{U}^0(\mathbf{x}) = \frac{e^2 \delta(\tau)}{|\mathbf{x}|} = -e\delta(\tau)\phi(\mathbf{x})$, quindi $\nabla^2 \mathcal{U}^0(\mathbf{x}) = -4\pi e^2 \delta(\mathbf{x}) \delta(\tau)$.

è calibrata (cfr. (2.14)) in modo tale che la (3.11) sommi a 1, e sia quindi incorporabile a costo zero nella formula funzionale di \mathcal{Z} . Così facendo, \mathcal{Z} risulta espressa da un'integrale funzionale sui campi fermionici $\bar{\psi}(\mathbf{x}, \tau)$, $\psi(\mathbf{x}, \tau)$ e sul campo bosonico $\varphi(\mathbf{x}, \tau)$:

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}[\varphi] \mathcal{D}[\bar{\psi}] \mathcal{D}[\psi] \exp -\frac{1}{\hbar} \{ \mathcal{S}_B^0[\varphi] + \mathcal{S}_F^0[\bar{\psi}, \psi] + \mathcal{S}_{int}[\bar{\psi}, \psi] \}$$

$$\begin{aligned} \psi_\sigma(\mathbf{x}, 0) &= -\psi_\sigma(\mathbf{x}, \hbar\beta) \\ \bar{\psi}_\sigma(\mathbf{x}, 0) &= -\bar{\psi}_\sigma(\mathbf{x}, \hbar\beta) \end{aligned}$$

dove:

$$\mathcal{S}_B^0[\varphi] = \int d1 \varphi(1) \left(-\frac{1}{8\pi} \nabla^2 \right) \varphi(1) \quad (3.13)$$

$$\mathcal{S}_F^0[\psi, \bar{\psi}] = \int d1 \bar{\psi}(1) \left(\hbar \frac{\partial}{\partial \tau} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u(\mathbf{x}) - \mu \right) \psi(1) \quad (3.14)$$

$$\mathcal{S}_{int}[\psi, \bar{\psi}] = \frac{1}{2} \int d1 d2 \bar{\psi}(1) \bar{\psi}(2) \mathcal{U}^0(1, 2) \psi(2) \psi(1) \quad (3.15)$$

È ora possibile accorpate \mathcal{S}_B^0 e \mathcal{S}_{int} in un'unica espressione, *shiftando* il campo bosonico e sfruttando l'equazione di Poisson $\nabla^2 \mathcal{U}^0(x) = -4\pi e^2 \delta^{(4)}(x)$:

$$\begin{aligned} & \int d1 \left(\varphi(1) + \frac{i}{e} \int_2 \mathcal{U}^0(1-2) n(2) \right) \left(-\frac{1}{8\pi} \nabla_1^2 \right) \left(\varphi(1) + \frac{i}{e} \int_2 \mathcal{U}^0(1-2) n(2) \right) = \\ & = \int d1 \left\{ \varphi(1) \left(-\frac{1}{8\pi} \nabla_1^2 \right) \varphi(1) + ie \varphi(1) n(1) - \frac{1}{2} n(1) \int d2 \mathcal{U}^0(1-2) n(2) \right\} \end{aligned}$$

D'altra parte, essendo la misura $\mathcal{D}[\varphi]$ invariante per traslazioni del campo, si ottiene l'identità:

$$\begin{aligned} & \exp -\frac{1}{2\hbar} \int d^3 x_1 d\tau_1 d^3 x_2 d\tau_2 \left[n(\mathbf{x}_1, \tau_1) \frac{e^2 \delta(\tau_1 - \tau_2)}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} n(\mathbf{x}_2, \tau_2) \right] = \\ & = \int \mathcal{D}[\varphi(\mathbf{x}, \tau)] \exp -\frac{1}{\hbar} \int d^3 x d\tau \left[\varphi(\mathbf{x}, \tau) \left(-\frac{1}{8\pi} \nabla^2 \right) \varphi(\mathbf{x}, \tau) + ie \varphi(\mathbf{x}, \tau) n(\mathbf{x}, \tau) \right] \end{aligned}$$

che coincide appunto con la (3.10). Da questa derivazione, è ancora più evidente il significato fisico della trasformazione di Hubbard-Stratonovich: l'interazione iniziale di contatto, descritta da un vertice con quattro gambe fermioniche esterne, è equivalente allo scambio di un bosone tra due fermioni che propagano indipendentemente (senza "toccarsi"): le due descrizioni danno gli stessi risultati. Il vantaggio dell'uso della seconda rappresentazione è che *formalmente* le azioni sono al più quadratiche nei campi (e non quartiche come prima), e che il termine di interazione è analogo a quello della QED relativistica:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_E^{int} &= ie \varphi(\mathbf{x}, \tau) \sum_\sigma \bar{\psi}_\sigma(\mathbf{x}, \tau) \psi_\sigma(\mathbf{x}, \tau) \\ \mathcal{L}^{QED} &= ec A_\mu(\mathbf{x}, t) \sum_{ab} \bar{\psi}_a(\mathbf{x}, t) \gamma_{ab}^\mu \psi_b(\mathbf{x}, t) \end{aligned}$$

In effetti l'analogia tra questa teoria e la QED relativistica è ancora più profonda: il campo bosonico libero si può infatti interpretare come la componente

temporale del campo (del potenziale) elettromagnetico $A_\mu(\mathbf{x}, \tau)$ in assenza di campo magnetico:

$$\mathcal{L}^{em} = -\frac{1}{16\pi} F_{\mu\nu} F^{\mu\nu} = \frac{1}{8\pi} [|\mathbf{E}|^2 - |\mathbf{B}|^2] = \frac{1}{8\pi} [\nabla\varphi(\mathbf{x}, \tau)]^2$$

essendo $F_{\mu\nu}$ il tensore di Faraday ed avendo usato la terza equazione di Maxwell $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$. Integrando per parti⁷, si vede che l'azione associata è proprio quella bosonica (3.13):

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_E^{em} &= \int d^3x d\tau \mathcal{L}^{em} = \frac{1}{8\pi} \int d^3x d\tau [\nabla\varphi(\mathbf{x}, \tau)]^2 = \\ &= - \int d^3x d\tau \varphi(\mathbf{x}, \tau) \left(-\frac{1}{8\pi} \nabla^2 \right) \varphi(\mathbf{x}, \tau) \end{aligned}$$

L'analogia si fa ulteriormente più stringente quando si vadano a studiare le proprietà di invarianza dell'azione libera fermionica $\mathcal{S}_F^0[\psi, \bar{\psi}]$: in effetti quest'ultima è invariante sotto una trasformazione globale $\mathcal{U}(1)$ dei campi $\psi(\mathbf{x}, \tau)$ e $\bar{\psi}(\mathbf{x}, \tau)$:

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{x}, \tau) &\longrightarrow e^{i\frac{e}{\hbar}\theta} \psi(\mathbf{x}, \tau) \\ \bar{\psi}(\mathbf{x}, \tau) &\longrightarrow e^{-i\frac{e}{\hbar}\theta} \bar{\psi}(\mathbf{x}, \tau) \end{aligned}$$

Se si volesse estendere tale trasformazione da *globale* a *locale* nel tempo τ , tramite la sostituzione $\theta \rightarrow \theta(\tau)$, l'invarianza sarebbe rotta dai termini di derivazione. Per ripristinare l'invarianza si introduce allora, in luogo della derivata ordinaria, una derivata "covariante"⁸ che *assorba* i termini aggiuntivi derivanti dalla derivazione attraverso un'opportuna trasformazione di un *nuovo* campo $\varphi(\mathbf{x}, \tau)$:

$$\begin{aligned} \hbar \frac{\partial}{\partial \tau} &\longrightarrow \hbar \frac{D}{D\tau} = \hbar \frac{\partial}{\partial \tau} + ie\varphi(\mathbf{x}, \tau) \\ \varphi(\mathbf{x}, \tau) &\longrightarrow \varphi(\mathbf{x}, \tau) - \frac{\partial}{\partial \tau} \theta(\tau) \end{aligned}$$

In questo modo, richiedendo l'invarianza dell'azione sotto una trasformazione di gauge locale nel tempo τ (che in QFT porta alla conservazione della carica elettrica del campo fermionico), a partire da un'azione fermionica libera $\mathcal{S}_F^0[\psi, \bar{\psi}]$, si ottengono in un colpo solo *sia* il termine di interazione $\mathcal{S}_{int}[\bar{\psi}, \psi, \varphi]$ *sia* il nuovo campo fotonico $\varphi(\mathbf{x}, \tau)$, che coincidono, ancora una volta, con la (3.10).

In conclusione, il modello finale è condensato nella seguente espressione per la funzione di partizione (che sostituisce la (3.2)):

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}[\varphi] \mathcal{D}[\bar{\psi}] \mathcal{D}[\psi] \exp -\frac{1}{\hbar} \{ \mathcal{S}_B^0[\varphi] + \mathcal{S}_F^0[\bar{\psi}, \psi] + \mathcal{S}_{int}[\bar{\psi}, \psi, \varphi] \}$$

$$\begin{aligned} \psi_\sigma(\mathbf{x}, 0) &= -\psi_\sigma(\mathbf{x}, \hbar\beta) \\ \bar{\psi}_\sigma(\mathbf{x}, 0) &= -\bar{\psi}_\sigma(\mathbf{x}, \hbar\beta) \end{aligned} \tag{3.16}$$

⁷ *En passant*, dalla forma $\mathcal{S}_E^{em} = \frac{1}{8\pi} \int d^3x d\tau [\nabla\varphi(\mathbf{x}, \tau)]^2$, è chiaro che l'azione bosonica è positiva per ogni valore di $\varphi(\mathbf{x}, \tau)$, rendendo possibile la convergenza dell'integrale funzionale associato.

⁸Prendendo in prestito il termine "covarianza" dall'analogia operazione in QFT, dal momento che qui non c'è nessuna nozione di covarianza rispetto a trasformazioni di Poincaré. La trasformazione di questo operatore è comunque semplice:

$$\frac{D}{D\tau} \rightarrow e^{i\frac{e}{\hbar}\theta(\tau)} \frac{D}{D\tau}$$

con le azioni a esponente espresse dalle quantità:

$$\mathcal{S}_B^0[\varphi] = \int d1 \varphi(1) \left(-\frac{1}{8\pi} \nabla^2 \right) \varphi(1) \quad (3.17)$$

$$\mathcal{S}_F^0[\psi, \bar{\psi}] = \int d1 \bar{\psi}(1) \left(\hbar \frac{\partial}{\partial \tau} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u(\mathbf{x}) - \mu \right) \psi(1) \quad (3.18)$$

$$\mathcal{S}_{int}[\psi, \bar{\psi}, \varphi] = \int d1 ie\varphi(1)\bar{\psi}(1)\psi(1) \quad (3.19)$$

ovvero un campo libero bosonico, un campo libero fermionico ed un termine di interazione. Ciascuno di questi tre contributi dà luogo a tre diversi diagrammi elementari in uno sviluppo perturbativo alla Feynman:

- Dalla forma dell'azione bosonica (3.17) si legge, tramite un'applicazione della (2.14) opportunamente generalizzata agli integrali funzionali, chi sia l'inverso del propagatore libero bosonico $\mathcal{D}_0(1, 2) := -\langle \varphi(1)\varphi(2) \rangle_{\mathcal{S}^0}$:

$$\mathcal{D}_0^{-1}(1, 2) = \delta(1, 2) \frac{1}{4\pi\hbar} \nabla^2$$

Il propagatore è allora individuato dall'equazione differenziale $\nabla^2 \mathcal{D}_0(1, 2) = 4\pi\hbar\delta(1, 2)$ che mostra come $\mathcal{D}_0(1, 2)$ sia (anche) la funzione di Green associata all'operatore $\nabla^2/4\pi\hbar$; confrontando questa con l'equazione di Poisson $\nabla^2 \mathcal{U}_0(1, 2) = -4\pi e^2 \delta(1, 2)$, si vede come sia possibile identificare propagatore e potenziale \mathcal{U}_0 a meno di costanti moltiplicative, cioè $\mathcal{D}_0(1, 2) = -\frac{\hbar}{e^2} \mathcal{U}_0(1, 2)$:

$$\mathcal{D}_0(\mathbf{x}_1\tau_1, \mathbf{x}_2\tau_2) := -\langle \varphi(\mathbf{x}_1\tau_1)\varphi(\mathbf{x}_2\tau_2) \rangle_0 = -\hbar \frac{\delta(\tau_1 - \tau_2)}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \quad (3.20)$$

Data l'invarianza per traslazioni, è conveniente passare allo spazio degli impulsi dove, definendo $\mathcal{D}_0(\mathbf{k}, \omega) := -\langle \varphi(\mathbf{k}, \omega)\varphi(-\mathbf{k}, \omega) \rangle_0$, si ottiene il risultato atteso (dalla relazione di proporzionalità con il potenziale):

$$\mathcal{D}_0(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{4\pi\hbar}{k^2}$$

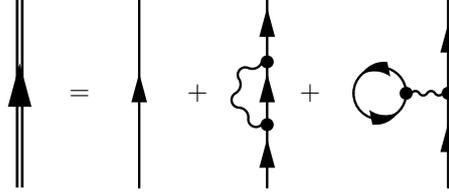
La rappresentazione grafica di questa quantità nello spazio delle coordinate – la stessa che si usa nella QED relativistica per il propagatore fotonico – è una linea ondulata che connetta i due argomenti del propagatore stesso, senza un verso di propagazione:

$$\mathcal{D}_0(\mathbf{x}_1\tau_1, \mathbf{x}_2\tau_2) = \begin{array}{c} \mathbf{x}_1\tau_1 \qquad \qquad \qquad \mathbf{x}_2\tau_2 \\ \bullet \text{---} \text{~~~~~} \text{---} \bullet \end{array}$$

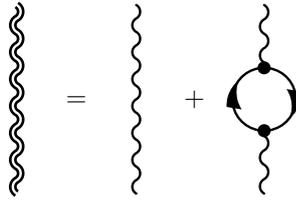
- L'azione libera fermionica è già stata studiata nei paragrafi precedenti (cfr. (3.3)) e conduce, come di consueto, al propagatore libero fermionico $\mathcal{G}_{\sigma\sigma'}^0(\mathbf{x}\tau, \mathbf{x}'\tau')$ (ricavabile dalla (3.5)) rappresentato da una linea continua con verso di percorrenza dal secondo al primo argomento del propagatore stesso:

$$\mathcal{G}_{\sigma\sigma'}^0(\mathbf{x}_1\tau_1, \mathbf{x}_2\tau_2) = \begin{array}{c} \mathbf{x}_1\tau_1\sigma_1 \qquad \qquad \qquad \mathbf{x}_2\tau_2\sigma_2 \\ \bullet \text{---} \longleftarrow \text{---} \bullet \end{array}$$

- Funzione a due punti fermionica, o *propagatore*:



- Funzione a due punti bosonica, o *potenziale*:



È importante notare che, benchè diversi tra loro, i termini di interazione nella descrizione *di contatto* a quattro corpi (3.15) e nella rappresentazione in cui l'interazione è mediata da un bosone (3.19) sono *equivalenti*: i due approcci conducono agli stessi risultati finali.

In effetti, lo sviluppo perturbativo del propagatore fermionico al primo ordine (o equivalentemente della self-energia propria) rappresentato rispettivamente dall'equazione grafica (3.7) nel primo caso e dalla figura qui sopra nel secondo caso, seguendo due set *diversi* di regole di Feynman, è dato rispettivamente da:

$$\Sigma_{\times}^*(p) = -\frac{1}{\hbar^2\beta V}(-1) \sum_{\mathbf{q}, \omega_n} \left(\frac{4\pi e^2}{|\mathbf{0}|^2} - \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q} - \mathbf{p}|^2} \right) \mathcal{G}_0(\mathbf{q}, i\omega_n) + \dots$$

$$\Sigma_{\sim}^*(p) = -\frac{1}{\hbar^2\beta V} \sum_{\mathbf{q}, \omega_n} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q} - \mathbf{p}|^2} \mathcal{G}_0(\mathbf{q}, i\omega_n) - \frac{(-1)}{\hbar^2\beta V} \sum_{\mathbf{q}, \omega_n} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{0}|^2} \mathcal{G}_0(\mathbf{q}, i\omega_n) + \dots$$

Come si vede, i due risultati coincidono: nel primo approccio un solo grafico dà due contributi diversi per via dell'antisimmetrizzazione del potenziale (3.6); nel secondo, gli stessi due termini derivano da due grafici diversi.

Queste relazioni sono un primo esempio di approccio perturbativo al problema a molti corpi, che esprime ogni quantità (e in particolare il propagatore) come una serie di infiniti termini.

È d'altra parte possibile, come si è visto nel caso dell'equazione di Dyson (2.57), *risommare* formalmente questa serie infinita ed ottenere quindi delle relazioni *esatte*: sarà questo il contenuto del prossimo capitolo.

Capitolo 4

Le equazioni di Hedin

Le equazioni di Hedin, formulate da Lars Hedin nel 1965 [14] in riferimento ad un gas di elettroni nel proprio ground state, sono un esempio di equazioni integrali *esatte* che legano tra di loro quantità che solitamente vengono trattate in maniera perturbativa. Purtroppo, seppure le equazioni siano esatte, una loro soluzione altrettanto esatta non esiste, ed è quindi necessario rivolgersi nuovamente all'approccio perturbativo o ad altri tipi di approssimazione (*GW-approximation*, *RPA*, ...).

A differenza della più comune derivazione operatoriale (la stessa usata da Hedin in [14]), dimostreremo le cinque equazioni nell'ambito del formalismo funzionale, che più si presta ad ottenere le identità di Ward di cui le equazioni di Hedin sono una diretta conseguenza.

4.1 Gas di elettroni e funzionali generatori

Riprendiamo il modello (a trasformazione di Hubbard-Stratonovich avvenuta) di un gas di elettroni interagenti in presenza di un potenziale esterno $u(\mathbf{x})$, definito dalle (3.16) - (3.19), che qui riportiamo nella notazione compatta in cui $1 \equiv (\mathbf{x}_1, \tau_1)$ e con la convenzione di somma sugli indici (di spin) ripetuti:

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}[\varphi] \mathcal{D}[\bar{\psi}] \mathcal{D}[\psi] e^{-\frac{1}{\hbar} \{ \mathcal{S}_B^0[\varphi] + \mathcal{S}_F^0[\bar{\psi}, \psi] + \mathcal{S}_{int}[\bar{\psi}, \psi, \varphi] \}} \quad (3.16)$$

$$\mathcal{S}_B^0[\varphi] = \int d1 \varphi(1) \left(-\frac{1}{8\pi} \nabla^2 \right) \varphi(1) \quad (3.17)$$

$$\mathcal{S}_F^0[\psi, \bar{\psi}] = \int d1 \bar{\psi}_\sigma(1) \left(\hbar \frac{\partial}{\partial \tau} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u(\mathbf{x}) - \mu \right) \psi_\sigma(1) \quad (3.18)$$

$$\mathcal{S}_{int}[\psi, \bar{\psi}, \varphi] = \int d1 ie\varphi(1) \bar{\psi}_\sigma(1) \psi_\sigma(1) \quad (3.19)$$

Dalla funzione di partizione \mathcal{Z} è immediato ottenere il funzionale generatore delle funzioni di Green proprie (ovvero senza sottodiagrammi di vuoto), estendendo la (3.16) ad un termine di sorgente esterna in cui ogni campo sia accoppiato linearmente alla relativa sorgente: introduciamo quindi le funzioni (a

valori nelle variabili di Grassmann) $\bar{\eta}_\sigma(\mathbf{x}, \tau)$ e $\eta_\sigma(\mathbf{x}, \tau)$, e la funzione complessa $\rho(\mathbf{x}, \tau)$, accoppiate ai campi nel nuovo contributo all'azione (cfr. (2.6)):

$$\mathcal{S}_{sorg}[\psi, \bar{\psi}, \varphi, \boldsymbol{\eta}, \bar{\boldsymbol{\eta}}, \boldsymbol{\rho}] = \int d1 \{ \bar{\eta}_\sigma(1)\psi_\sigma(1) + \bar{\psi}_\sigma(1)\eta_\sigma(1) + ie\rho(1)\varphi(1) \}$$

La (3.16) diventa quindi un funzionale delle sorgenti esterne:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}[\boldsymbol{\eta}, \bar{\boldsymbol{\eta}}, \boldsymbol{\rho}] &= \int \mathcal{D}[\varphi] \mathcal{D}[\bar{\psi}] \mathcal{D}[\psi] \exp -\frac{1}{\hbar} \cdot \\ &\cdot \{ \mathcal{S}_B^0[\varphi] + \mathcal{S}_F^0[\bar{\psi}, \psi] + \mathcal{S}_{int}[\bar{\psi}, \psi, \varphi] + \mathcal{S}_{sorg}[\psi, \bar{\psi}, \varphi, \boldsymbol{\eta}, \bar{\boldsymbol{\eta}}, \boldsymbol{\rho}] \} \end{aligned} \quad (4.1)$$

Il solito procedimento di derivazione rispetto alle sorgenti permette poi di esprimere le funzioni di correlazione *proprie*, definite da (cfr. (2.33)):

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{\sigma_1 \dots \sigma_n \sigma_{1'} \dots \sigma_{n'}}^{(2n)}(1, \dots, n, 1', \dots, n') &:= (-1)^n \langle \psi_{\sigma_1}(1) \dots \psi_{\sigma_n}(n) \bar{\psi}_{\sigma_{n'}}(n') \dots \bar{\psi}_{\sigma_{1'}}(1') \rangle \\ -\mathcal{D}^{(n)}(1, \dots, n) &:= (-1)^n \langle \varphi(1) \dots \varphi(n) \rangle \end{aligned}$$

dove i valori medi si intendono con il peso “senza sorgenti” della (3.16). In particolare le funzioni a due punti – quelle che useremo più spesso – sono:

$$\mathcal{G}_{\sigma\sigma'}(1, 1') := \mathcal{G}_{\sigma\sigma'}^{(2)}(1, 1') = -\langle \psi_\sigma(1) \bar{\psi}_{\sigma'}(1') \rangle \quad (4.2)$$

$$\mathcal{D}(1, 1') := \mathcal{D}^{(2)}(1, 1') = -\langle \varphi(1) \varphi(1') \rangle \quad (4.3)$$

Come sempre, basta ora passare alla teoria “con sorgenti”, ovvero la (4.1), per ottenere queste funzioni di correlazione da derivazioni successive del funzionale $\mathcal{Z}[\boldsymbol{\eta}, \bar{\boldsymbol{\eta}}, \boldsymbol{\rho}]$ (cfr. (2.15) e (2.34)):

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{\sigma_1 \dots \sigma_n \sigma_{1'} \dots \sigma_{n'}}^{(2n)}(1, \dots, n, 1', \dots, n') &= \\ &= \frac{\hbar^{2n}}{\mathcal{Z}[\bar{\boldsymbol{\eta}}, \boldsymbol{\eta}, \boldsymbol{\rho}]} \frac{\delta^{(2n)} \mathcal{Z}[\bar{\boldsymbol{\eta}}, \boldsymbol{\eta}, \boldsymbol{\rho}]}{\delta \bar{\eta}_{\sigma_1}(1) \dots \delta \bar{\eta}_{\sigma_n}(n) \delta \eta(n')_{\sigma_{n'}} \dots \delta \eta_{\sigma_{1'}}(1')} \Big|_{\boldsymbol{\eta}, \bar{\boldsymbol{\eta}}, \boldsymbol{\rho}=0} \\ -\mathcal{D}^{(n)}(1, \dots, n) &= \left(\frac{\hbar}{ie} \right)^n \frac{1}{\mathcal{Z}[\bar{\boldsymbol{\eta}}, \boldsymbol{\eta}, \boldsymbol{\rho}]} \frac{\delta^{(n)} \mathcal{Z}[\bar{\boldsymbol{\eta}}, \boldsymbol{\eta}, \boldsymbol{\rho}]}{\delta \rho(1) \dots \delta \rho(n)} \Big|_{\boldsymbol{\eta}, \bar{\boldsymbol{\eta}}, \boldsymbol{\rho}=0} \end{aligned}$$

e in particolare:

$$\mathcal{G}_{\sigma\sigma'}(1, 1') = \hbar^2 \frac{1}{\mathcal{Z}[\bar{\boldsymbol{\eta}}, \boldsymbol{\eta}, \boldsymbol{\rho}]} \frac{\delta^{(2)} \mathcal{Z}[\bar{\boldsymbol{\eta}}, \boldsymbol{\eta}, \boldsymbol{\rho}]}{\delta \bar{\eta}_{\sigma_1}(1) \delta \eta_{\sigma_{1'}}(1')} \Big|_{\boldsymbol{\eta}, \bar{\boldsymbol{\eta}}, \boldsymbol{\rho}=0} \quad (4.4)$$

$$\mathcal{D}(1, 1') = \frac{\hbar^2}{e^2} \frac{1}{\mathcal{Z}[\bar{\boldsymbol{\eta}}, \boldsymbol{\eta}, \boldsymbol{\rho}]} \frac{\delta^{(2)} \mathcal{Z}[\bar{\boldsymbol{\eta}}, \boldsymbol{\eta}, \boldsymbol{\rho}]}{\delta \rho(1) \delta \rho(1')} \Big|_{\boldsymbol{\eta}, \bar{\boldsymbol{\eta}}, \boldsymbol{\rho}=0} \quad (4.5)$$

4.1.1 Funzioni connesse e funzionale \mathcal{W}

Analogamente a quanto fatto in generale (cfr. (2.42)), definiamo il funzionale delle sorgenti esterne $\mathcal{W}[\bar{\boldsymbol{\eta}}, \boldsymbol{\eta}, \boldsymbol{\rho}]$ tramite l'equazione:

$$\mathcal{Z}[\bar{\boldsymbol{\eta}}, \boldsymbol{\eta}, \boldsymbol{\rho}] = \exp -\frac{1}{\hbar} \mathcal{W}[\bar{\boldsymbol{\eta}}, \boldsymbol{\eta}, \boldsymbol{\rho}] \quad (4.6)$$

Come abbiamo già dimostrato, $\mathcal{W}[\bar{\eta}, \eta, \rho]$ genera le funzioni di Green *connesse*, secondo le relazioni:

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_{\sigma_1 \dots \sigma_n \sigma_{1'} \dots \sigma_{n'}}^{(2n)}(1, \dots, n, 1', \dots, n') &\equiv (-1)^n \langle \psi_{\sigma_1}(1) \dots \psi_{\sigma_n}(n) \bar{\psi}_{\sigma_{n'}}(n') \dots \bar{\psi}_{\sigma_{1'}}(1') \rangle_C = \\ &= -\hbar^{2n-1} \frac{\delta^{(2n)} \mathcal{W}[\bar{\eta}, \eta, \rho]}{\delta \bar{\eta}_{\sigma_1}(1) \dots \delta \bar{\eta}_{\sigma_n}(n) \delta \eta(n')_{\sigma_{n'}} \dots \delta \eta_{\sigma_{1'}}(1')} \Big|_{\eta, \bar{\eta}, \rho=0} \end{aligned}$$

$$\mathcal{D}_C^{(n)}(1, \dots, n) \equiv (-1)^{n+1} \langle \varphi(1) \dots \varphi(n) \rangle_C = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\hbar}{ie} \right)^n \frac{\delta^{(n)} \mathcal{W}[\bar{\eta}, \eta, \rho]}{\delta \rho(1) \dots \delta \rho(n)} \Big|_{\eta, \bar{\eta}, \rho=0}$$

Specializzando le precedenti equazioni alle funzioni a due punti, si ha, riprendendo la definizione di \mathcal{U} come la componente *connessa* del propagatore bosonico:

$$\mathcal{G}_{\sigma\sigma'}(1, 1') = -\hbar \frac{\delta^{(2)} \mathcal{W}[\bar{\eta}, \eta, \rho]}{\delta \bar{\eta}_{\sigma_1}(1) \delta \eta_{\sigma_{1'}}(1')} \Big|_{\eta, \bar{\eta}, \rho=0} \quad (4.7)$$

$$\mathcal{U}(1, 1') \equiv -\frac{e^2}{\hbar} \mathcal{D}_C^{(2)}(1, 1') = \frac{\delta^{(2)} \mathcal{W}[\bar{\eta}, \eta, \rho]}{\delta \rho(1) \delta \rho(1')} \Big|_{\eta, \bar{\eta}, \rho=0} \quad (4.8)$$

Teoria gaussiana fermionica

La teoria libera fermionica $\mathcal{W}_0[\bar{\eta}, \eta]$, ottenibile dal funzionale $\mathcal{Z}_0[\bar{\eta}, \eta]$ quando l'azione sia la sola (3.18) (oltre ai termini di sorgente), è già stata studiata nei capitoli precedenti (cfr. (2.35)):

$$\mathcal{W}_0[\bar{\eta}, \eta] = \mathcal{W}_0 + \frac{1}{\hbar} \int d1 d1' \bar{\eta}_{\sigma}(1) \mathcal{G}_{\sigma\sigma'}^0(1, 1') \eta_{\sigma'}(1')$$

dove $\mathcal{W}_0 = -\hbar \ln \mathcal{Z}_0$ e $\mathcal{G}_{\sigma\sigma'}^0(1, 1')$ è come sempre l'inverso della parte quadratica dell'azione (3.18), la cui trasformata di Fourier è individuata dalla (3.5). Conseguenza del fatto che $\mathcal{W}_0[\bar{\eta}, \eta]$ è *soltanto* quadratica nelle sorgenti $\bar{\eta}$ ed η (mentre $\mathcal{Z}_0[\bar{\eta}, \eta]$ possiede tutte le potenze di questi campi) è che l'unica funzione di correlazione connessa non nulla è quella a due punti; infatti, dalla (4.7):

$$\mathcal{G}_{\sigma\sigma'}(1, 1')_{free} = \mathcal{G}_{\sigma\sigma'}^0(1, 1')$$

Teoria gaussiana bosonica

Se anzichè considerare l'azione libera fermionica (3.18) si considerasse soltanto quella bosonica (3.17), si otterrebbe il funzionale generatore libero bosonico $\mathcal{W}_0[\rho]$, individuato dalla relazione:

$$\exp -\frac{1}{\hbar} \mathcal{W}_0[\rho] = \int \mathcal{D}[\varphi] \exp -\frac{1}{\hbar} \left[\int d1 \varphi(1) \left(-\frac{1}{8\pi} \nabla^2 \right) \varphi(1) + ie \int d1 \rho(1) \varphi(1) \right]$$

Essendo la teoria quadratica, $\mathcal{W}_0[\rho]$ è calcolabile esattamente: infatti, usando i risultati sugli integrali funzionali bosonici (cfr. (2.14)) e ricordando che l'inverso dell'operatore $-\delta_{12} \frac{1}{4\pi\hbar} \nabla^2$ è il propagatore bosonico libero $\frac{\hbar}{e^2} \mathcal{U}_0(1, 2)$, si ottiene:

$$\mathcal{W}_0[\rho] = \frac{\hbar}{2} \ln \det \left[-\frac{\delta(1-2)}{8\pi^2 \hbar} \nabla^2 \right] + \frac{1}{2} \int d1 d1' \rho(1) \mathcal{U}_0(1, 1') \rho(1')$$

Anche qui, a sorgenti esterne nulle, l'unica funzione di correlazione connessa non nulla è quella a due punti, cioè il propagatore:

$$\mathcal{U}(1, 1')_{free} = \mathcal{U}_0(1, 1') = e^2 \frac{\delta(\tau - \tau')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}$$

Aggiungendo successivamente un'interazione del tipo (3.19), mentre le funzioni a p -punti non nulle nel caso fermionico rimangono solo quelle con p pari, nel caso bosonico anche le funzioni di correlazione di un numero *dispari* di campi acquistano un valore non nullo, dal momento che la teoria mantiene un contributo *dispari* nell'azione anche in assenza di sorgenti esterne.

In questo modo, per esempio, il singolo campo $\varphi(\mathbf{x}, \tau)$ acquisterà un valore di aspettazione diverso da zero:

$$\langle \varphi(\mathbf{x}, \tau) \rangle = -\frac{i}{e} \frac{\delta \mathcal{W}[\bar{\eta}, \eta, \rho]}{\delta \rho(\mathbf{x}, \tau)} \Big|_{\eta, \bar{\eta}, \rho=0} \neq 0$$

Quando questo succede, si parla di *rottura della simmetria*. Ad esempio, aggiungendo all'azione un termine dovuto ad un'ipotetica sorgente esterna *fisica* $\chi(\mathbf{x}, \tau)$, del tipo $ie \int d1 \chi(1) \varphi(1)$, il valor medio del campo bosonico – a sorgente esterna ρ nulla – diventa:

$$\langle \varphi(1) \rangle = -\frac{i}{e} \int d2 \mathcal{U}_0(1, 2) (\chi(2) + \rho(2)) \Big|_{\rho=0} = -\frac{i}{e} \int d2 \mathcal{U}_0(1, 2) \chi(2) \neq 0$$

4.1.2 Funzioni irriducibili e funzionale Γ

In presenza di sorgenti esterne $\bar{\eta}_\sigma(\mathbf{x}, \tau)$, $\eta_\sigma(\mathbf{x}, \tau)$ e $\rho(\mathbf{x}, \tau)$ non nulle, anche ciascuno dei campi fisici $\psi_\sigma(\mathbf{x}, \tau)$, $\bar{\psi}_\sigma(\mathbf{x}, \tau)$ e $\varphi(\mathbf{x}, \tau)$ acquista un valore di aspettazione non nullo (ed in particolare, dalla discussione precedente, $\langle \varphi \rangle$ continua ad essere diverso da zero anche a sorgenti esterne nulle):

$$\psi_\sigma^{cl}(1) \equiv \langle \psi_\sigma(1) \rangle = \frac{\delta \mathcal{W}[\bar{\eta}, \eta, \rho]}{\delta \bar{\eta}_\sigma(1)} \quad (4.9)$$

$$\bar{\psi}_\sigma^{cl}(1) \equiv \langle \bar{\psi}_\sigma(1) \rangle = -\frac{\delta \mathcal{W}[\bar{\eta}, \eta, \rho]}{\delta \eta_\sigma(1)} \quad (4.10)$$

$$\varphi^{cl}(1) \equiv \langle \varphi(1) \rangle = -\frac{i}{e} \frac{\delta \mathcal{W}[\bar{\eta}, \eta, \rho]}{\delta \rho(1)} \quad (4.11)$$

Grazie a questi *nuovi* campi “classici” – di cui i primi due sono a valori nelle variabili di Grassmann e il terzo a valori complessi – è possibile costruire la trasformata di Legendre di \mathcal{W} rispetto a tutti e tre i suoi argomenti (cfr. (2.48)):

$$\Gamma[\psi^{cl}, \bar{\psi}^{cl}, \varphi^{cl}] := \mathcal{W}[\bar{\eta}, \eta, \rho] - \int d1 \left[\bar{\psi}_\sigma^{cl}(1) \eta_\sigma(1) + \bar{\eta}_\sigma(1) \psi_\sigma^{cl}(1) - ie \rho(1) \varphi^{cl}(1) \right]$$

Le equazioni del moto che si ottengono derivando la precedente rispetto a ciascuno dei tre campi classici introdotti sono (cfr. (2.49) e (2.50)):

$$\begin{aligned}\eta_\sigma(1) &= -\frac{\delta\Gamma[\psi^{cl}, \bar{\psi}^{cl}, \varphi^{cl}]}{\delta\bar{\psi}_\sigma^{cl}(1)} \\ \bar{\eta}_\sigma(1) &= \frac{\delta\Gamma[\psi^{cl}, \bar{\psi}^{cl}, \varphi^{cl}]}{\delta\psi_\sigma^{cl}(1)} \\ \rho(1) &= \frac{i}{e} \frac{\delta\Gamma[\psi^{cl}, \bar{\psi}^{cl}, \varphi^{cl}]}{\delta\varphi^{cl}(1)}\end{aligned}$$

Basta ora derivare ulteriormente ciascuna delle precedenti equazioni rispetto alle tre sorgenti esterne per ottenere una relazione tra le funzioni a due punti connesse e quelle irriducibili; per esempio, derivando la prima rispetto a $\eta(2)$, si ottiene (associando notazionalmente gli indici di spin con quelli spaziotemporali):

$$\begin{aligned}\delta(1-2) &= -\frac{\delta}{\delta\eta(2)} \left(\frac{\delta\Gamma}{\delta\bar{\psi}^{cl}(1)} \right) = -\frac{\delta\psi^{cl}(3)}{\delta\eta(2)} \frac{\delta^{(2)}\Gamma}{\delta\psi^{cl}(3)\delta\bar{\psi}^{cl}(1)} + \\ &\quad - \frac{\delta\bar{\psi}^{cl}(3)}{\delta\eta(2)} \frac{\delta^{(2)}\Gamma}{\delta\bar{\psi}^{cl}(3)\delta\bar{\psi}^{cl}(1)} - \frac{\delta\varphi^{cl}(3)}{\delta\eta(2)} \frac{\delta^{(2)}\Gamma}{\delta\varphi^{cl}(3)\delta\bar{\psi}^{cl}(1)} = \\ &= -\frac{\delta^{(2)}\mathcal{W}}{\delta\eta(2)\delta\bar{\eta}(3)} \frac{\delta^{(2)}\Gamma}{\delta\psi^{cl}(3)\delta\bar{\psi}^{cl}(1)} + \\ &\quad + \frac{\delta^{(2)}\mathcal{W}}{\delta\eta(2)\delta\eta(3)} \frac{\delta^{(2)}\Gamma}{\delta\bar{\psi}^{cl}(3)\delta\bar{\psi}^{cl}(1)} + \frac{i}{e} \frac{\delta^{(2)}\mathcal{W}}{\delta\eta(2)\delta\rho(3)} \frac{\delta^{(2)}\Gamma}{\delta\varphi^{cl}(3)\delta\bar{\psi}^{cl}(1)}\end{aligned}$$

Mantenendo l'ordine corretto e sottointendendo un indice sommato, questa equazione si può scrivere simbolicamente come:

$$\delta = -\mathcal{W}_{\eta\bar{\eta}}\Gamma_{\psi\bar{\psi}} + \mathcal{W}_{\eta\eta}\Gamma_{\bar{\psi}\bar{\psi}} + \frac{i}{e}\mathcal{W}_{\eta\rho}\Gamma_{\varphi\bar{\psi}}$$

Così, le 9 equazioni che risultano da questo procedimento si possono scrivere sinteticamente in forma matriciale (cfr. (2.51)):

$$\begin{pmatrix} \mathcal{W}_{\eta\bar{\eta}} & -\mathcal{W}_{\eta\eta} & \mathcal{W}_{\eta\rho} \\ -\mathcal{W}_{\eta\bar{\eta}} & \mathcal{W}_{\eta\eta} & \mathcal{W}_{\eta\rho} \\ \mathcal{W}_{\rho\bar{\eta}} & -\mathcal{W}_{\rho\eta} & \mathcal{W}_{\rho\rho} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma_{\psi\psi} & \Gamma_{\psi\bar{\psi}} & \frac{i}{e}\Gamma_{\psi\varphi} \\ \Gamma_{\bar{\psi}\psi} & \Gamma_{\bar{\psi}\bar{\psi}} & \frac{i}{e}\Gamma_{\bar{\psi}\varphi} \\ -\frac{i}{e}\Gamma_{\varphi\psi} & -\frac{i}{e}\Gamma_{\varphi\bar{\psi}} & -\left(\frac{i}{e}\right)^2\Gamma_{\varphi\varphi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix}$$

Per un sistema “normale” come quello che stiamo considerando – cioè descritto da un'azione che presenti lo stesso numero di campi η ed $\bar{\eta}$ – l'equazione precedente a sorgenti esterne nulle si semplifica in:

$$\begin{pmatrix} 0 & -\mathcal{W}_{\eta\eta} & 0 \\ -\mathcal{W}_{\eta\bar{\eta}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mathcal{W}_{\rho\rho} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \Gamma_{\psi\bar{\psi}} & 0 \\ \Gamma_{\bar{\psi}\psi} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{e^2}\Gamma_{\varphi\varphi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix}$$

che corrisponde alle tre equazioni integrali:

$$\int d2 \frac{\delta^{(2)}\mathcal{W}}{\delta\bar{\eta}(1)\delta\eta(2)} \frac{\delta^{(2)}\Gamma}{\delta\bar{\psi}^{cl}(2)\delta\psi^{cl}(3)} = -\delta(1-3) \quad (4.12)$$

$$\int d2 \frac{\delta^{(2)}\mathcal{W}}{\delta\eta(1)\delta\bar{\eta}(2)} \frac{\delta^{(2)}\Gamma}{\delta\psi^{cl}(2)\delta\bar{\psi}^{cl}(3)} = -\delta(1-3) \quad (4.13)$$

$$\int d2 \frac{\delta^{(2)}\mathcal{W}}{\delta\rho(1)\delta\rho(2)} \frac{\delta^{(2)}\Gamma}{\delta\varphi^{cl}(2)\delta\varphi^{cl}(3)} = e^2\delta(1-3) \quad (4.14)$$

Infine, utilizzando le (4.7) e (4.8) si ottengono le relazioni:

$$\int d2 \mathcal{G}_{\mu\nu}(1,2) \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\delta^{(2)}\Gamma}{\delta\bar{\psi}_\nu^{cl}(2)\delta\psi_\sigma^{cl}(3)} \right) = \delta_{\mu\sigma}\delta(1-3) \quad (4.15)$$

$$\int d2 \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\delta^{(2)}\Gamma}{\delta\bar{\psi}_\mu^{cl}(1)\delta\psi_\nu^{cl}(2)} \right) \mathcal{G}_{\nu\sigma}(2,3) = \delta_{\mu\sigma}\delta(1-3) \quad (4.16)$$

$$\int d2 \left(\frac{1}{e^2} \frac{\delta^{(2)}\Gamma}{\delta\varphi^{cl}(1)\delta\varphi^{cl}(2)} \right) \mathcal{U}(2,3) = \delta(1-3) \quad (4.17)$$

In analogia all'interpretazione data nella (2.53), le prime due equazioni esprimono come $\delta^{(2)}\Gamma/\delta\bar{\psi}^{cl}\delta\psi^{cl}$ sia l'inverso del propagatore fermionico, sia da destra che da sinistra, mentre la terza equazione dimostra la stessa cosa per la funzione a due punti bosonica:

$$\frac{\delta^{(2)}\Gamma[\psi^{cl}, \bar{\psi}^{cl}, \varphi^{cl}]}{\delta\bar{\psi}_\mu^{cl}(1)\delta\psi_\nu^{cl}(2)} = \hbar\mathcal{G}_{\mu\nu}^{-1}(1,2) \quad (4.18)$$

$$\frac{\delta^{(2)}\Gamma[\psi^{cl}, \bar{\psi}^{cl}, \varphi^{cl}]}{\delta\varphi^{cl}(1)\delta\varphi^{cl}(2)} = e^2\mathcal{U}^{-1}(1,2) \quad (4.19)$$

Teoria gaussiana

Nel caso in cui l'interazione tra il campo bosonico φ ed i due campi fermionici ψ e $\bar{\psi}$ sia assente, si può trovare facilmente la forma esplicita di Γ : ripetendo il calcolo già effettuato a pagina 62 opportunamente generalizzato alla presenza di tre campi, si trova per \mathcal{W}_0 l'espressione seguente (si tratta di un'applicazione esatta del *cluster decomposition theorem*):

$$\mathcal{W}_0[\eta, \bar{\eta}, \rho] = \mathcal{W}_0[0, 0, 0] + \frac{1}{\hbar} \int d1d2 \bar{\eta}(1)\mathcal{G}^0(1,2)\eta(2) + \frac{1}{2} \int d1d2 \rho(1)\mathcal{U}^0(1,2)\rho(2)$$

con $\mathcal{W}_0[0, 0, 0] = -\hbar \ln \det[\mathcal{G}^0] + \frac{\hbar}{2} \ln \det[2\pi\hbar\mathcal{U}_0/e^2]$. A questo punto, seguendo il procedimento di pagina 41, si introducono i campi classici ψ^{cl} , $\bar{\psi}^{cl}$, φ^{cl} , che risultano essere:

$$\begin{aligned} \psi^{cl}(1) &= \frac{1}{\hbar} \int d2 \mathcal{G}^0(1,2)\eta(2) \\ \bar{\psi}^{cl}(1) &= \frac{1}{\hbar} \int d2 \bar{\eta}(2)\mathcal{G}^0(2,1) \\ \varphi^{cl}(1) &= -\frac{i}{e} \int d2 \rho(2)\mathcal{U}_0(2,1) \end{aligned}$$

tramite i quali è possibile esprimere le sorgenti esterne come:

$$\begin{aligned}\eta(1) &= \hbar \int d2 \mathcal{G}_0^{-1}(1,2) \psi^{cl}(2) \\ \bar{\eta}(1) &= \hbar \int d2 \bar{\psi}^{cl}(2) \mathcal{G}_0^{-1}(2,1) \\ \rho(1) &= ie \int d2 \varphi^{cl}(2) \mathcal{U}_0^{-1}(2,1)\end{aligned}$$

È immediato ora applicare la definizione del funzionale Γ come trasformata di Legendre di \mathcal{W} rispetto ai suoi tre argomenti, e ottenere finalmente:

$$\begin{aligned}\Gamma_0[\boldsymbol{\psi}^{cl}, \bar{\boldsymbol{\psi}}^{cl}, \boldsymbol{\varphi}^{cl}] &= \mathcal{W}_0[0,0,0] + \int d1 d2 \varphi^{cl}(1) \left(\frac{e^2}{2} \mathcal{U}_0^{-1}(1,2) \right) \varphi^{cl}(2) + \\ &+ \int d1 d2 \bar{\psi}^{cl}(1) (-\hbar \mathcal{G}_0^{-1}(1,2)) \psi^{cl}(2) = \\ &= \mathcal{W}_0[0,0,0] + \int d1 \varphi^{cl}(1) \left(-\frac{1}{8\pi} \nabla^2 \right) \varphi^{cl}(1) + \\ &+ \int d1 \bar{\psi}^{cl}(1) \left(\hbar \frac{\partial}{\partial \tau} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u(\mathbf{x}) - \mu \right) \psi^{cl}(1)\end{aligned}$$

ovvero, a parte un termine costante, l'azione classica in cui i campi fisici sono sostituiti dai loro valori medi, come abbiamo dimostrato in generale nel paragrafo 2.4.2. Avendo Γ_0 , è naturale calcolare le relative funzioni a due punti libere (le uniche non nulle in assenza di interazione e di sorgenti esterne):

$$\frac{\delta^{(2)} \Gamma_0[\boldsymbol{\psi}^{cl}, \bar{\boldsymbol{\psi}}^{cl}, \boldsymbol{\varphi}^{cl}]}{\delta \bar{\psi}_\mu^{cl}(1) \delta \psi_\nu^{cl}(2)} = \hbar \mathcal{G}_{\mu\nu}^{0^{-1}}(1,2) \quad (4.20)$$

$$\frac{\delta^{(2)} \Gamma_0[\boldsymbol{\psi}^{cl}, \bar{\boldsymbol{\psi}}^{cl}, \boldsymbol{\varphi}^{cl}]}{\delta \varphi^{cl}(1) \delta \varphi^{cl}(2)} = e^2 \mathcal{U}_0^{-1}(1,2) \quad (4.21)$$

che coincidono con le (4.18) e (4.19) valutate per un sistema libero. È allora conveniente introdurre le *parti irriducibili delle funzioni a due punti*, definite come la differenza tra funzione a due punti irriducibile esatta e la sua controparte libera (cfr. (2.54)):

$$\Sigma_{\sigma\sigma'}^*(1,1') := -\frac{1}{\hbar} \left[\frac{\delta^{(2)} \Gamma[\boldsymbol{\psi}^{cl}, \bar{\boldsymbol{\psi}}^{cl}, \boldsymbol{\varphi}^{cl}]}{\delta \bar{\psi}_\sigma^{cl}(1) \delta \psi_{\sigma'}^{cl}(1')} - \frac{\delta^{(2)} \Gamma_0[\boldsymbol{\psi}^{cl}, \bar{\boldsymbol{\psi}}^{cl}, \boldsymbol{\varphi}^{cl}]}{\delta \bar{\psi}_\sigma^{cl}(1) \delta \psi_{\sigma'}^{cl}(1')} \right] \quad (4.22)$$

$$\Pi^*(1,1') := -\frac{1}{e^2} \left[\frac{\delta^{(2)} \Gamma[\boldsymbol{\psi}^{cl}, \bar{\boldsymbol{\psi}}^{cl}, \boldsymbol{\varphi}^{cl}]}{\delta \varphi^{cl}(1) \delta \varphi^{cl}(1')} - \frac{\delta^{(2)} \Gamma_0[\boldsymbol{\psi}^{cl}, \bar{\boldsymbol{\psi}}^{cl}, \boldsymbol{\varphi}^{cl}]}{\delta \varphi^{cl}(1) \delta \varphi^{cl}(1')} \right] \quad (4.23)$$

ovvero, sfruttando le (4.20) e (4.21), e definendo l'operatore differenziale $k(\mathbf{x}, \tau) := \hbar \frac{\partial}{\partial \tau} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u(\mathbf{x}) - \mu$ tale che $-\hbar \mathcal{G}_{\sigma\sigma'}^{0^{-1}}(1,1') = k(1) \delta_{\sigma\sigma'} \delta(1-1')$, valgono le

espressioni alternative:

$$\begin{aligned} \frac{\delta^{(2)}\Gamma[\psi^{cl}, \bar{\psi}^{cl}, \varphi^{cl}]}{\delta\bar{\psi}_{\sigma}^{cl}(1)\delta\psi_{\sigma'}^{cl}(1')} &= \hbar \left[\mathcal{G}_{\sigma\sigma'}^{0-1}(1, 1') - \Sigma_{\sigma\sigma'}^*(1, 1') \right] = \\ &= -k(1)\delta_{\sigma\sigma'}\delta(1-1') - \hbar\Sigma_{\sigma\sigma'}^*(1, 1') \end{aligned} \quad (4.24)$$

$$\begin{aligned} \frac{\delta^{(2)}\Gamma[\psi^{cl}, \bar{\psi}^{cl}, \varphi^{cl}]}{\delta\varphi^{cl}(1)\delta\varphi^{cl}(1')} &= e^2 \left[\mathcal{U}_0^{-1}(1, 1') - \Pi^*(1, 1') \right] = \\ &= -\frac{\delta(1-1')}{4\pi}\nabla^2 - e^2\Pi^*(1, 1') \end{aligned} \quad (4.25)$$

Σ^* è detta *self-energia propria* dell'elettrone, mentre Π^* è la *polarizzazione propria* del fotone¹. Dalla definizione di Σ^* e Π^* seguono facilmente le equazioni di Dyson per il propagatore fermionico e quello bosonico (cfr. (2.55)):

$$\boxed{\mathcal{G} = \mathcal{G}_0 + \mathcal{G}_0\Sigma^*\mathcal{G}} \qquad \boxed{\mathcal{U} = \mathcal{U}_0 + \mathcal{U}_0\Pi^*\mathcal{U}} \quad (4.26)$$

la cui interpretazione è chiara una volta definita la self-energia Σ e la polarizzazione Π tramite le equazioni integrali (cfr. (2.41)):

$$\begin{aligned} \mathcal{G} &= \mathcal{G}_0 + \mathcal{G}_0\Sigma\mathcal{G}_0 \\ \mathcal{U} &= \mathcal{U}_0 + \mathcal{U}_0\Pi\mathcal{U}_0 \end{aligned}$$

L'insieme delle due coppie di equazioni mostra come Σ^* e Π^* siano le parti irriducibili rispettivamente di Σ e Π , come si è dimostrato (per la funzione a due punti fermionica, ma per quella bosonica è lo stesso) nella (2.57).

Le equazioni di Dyson costituiscono le prime due equazioni delle cinque di Hedin, la cui caratteristica generale, come si vede già da queste due, è di essere equazioni *esatte*, non perturbative. Per derivare le successive tre equazioni, sarà necessario partire dalle *identità di Ward*.

¹Il significato del nome *polarizzazione* diventa chiaro andando a studiare il caso più semplice di equazione di Dyson per \mathcal{U} , cioè quando si abbia invarianza per traslazioni spazio-temporali e si ottenga quindi un'equazione algebrica locale in (\mathbf{k}, ω) la cui soluzione, essendo $\mathcal{U}_0(\mathbf{k}, \omega) = v(\mathbf{k}) = 4\pi e^2/\hbar k^2$, sia:

$$\mathcal{U}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{v(\mathbf{k})}{1 - v(\mathbf{k})\Pi^*(\mathbf{k}, \omega)}$$

In particolare, andando a definire la *funzione dielettrica generalizzata* $\epsilon(\mathbf{k}, \omega) := 1 - v(\mathbf{k})\Pi^*(\mathbf{k}, \omega)$, si ottiene l'espressione compatta $\mathcal{U}(\mathbf{k}, \omega) = v(\mathbf{k})/\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$: si vede allora come Π^* alteri l'interazione nuda $v(\mathbf{k})$ andando a ridurla di un fattore $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$; fisicamente questo è dovuto agli effetti di polarizzazione del mezzo al passaggio della singola particella carica, da cui appunto il nome *polarizzazione propria* per Π^* .

4.2 Identità di Ward

Le identità di Ward sono delle relazioni esatte tra funzioni di correlazione diverse che si ottengono andando a valutare il comportamento del funzionale generatore $\mathcal{Z}[\bar{\eta}, \eta, \rho]$ sotto delle opportune trasformazioni sui campi $\psi_\sigma(1)$, $\bar{\psi}_\sigma(1)$ e $\varphi(1)$: consideriamo quindi il funzionale (4.1):

$$\mathcal{Z}[\eta, \bar{\eta}, \rho] = \int \mathcal{D}[\varphi] \mathcal{D}[\bar{\psi}] \mathcal{D}[\psi] e^{-\frac{1}{\hbar} \{ \mathcal{S}_B^0 + \mathcal{S}_F^0 + \mathcal{S}_{int} + \mathcal{S}_{sorg} \}}$$

e sottoponiamolo alla trasformazione di variabili:

$$\begin{cases} \psi_\sigma(1) \rightarrow \psi_\sigma(1) \\ \bar{\psi}_\sigma(1) \rightarrow \bar{\psi}_\sigma(1) + \delta\bar{\psi}_\sigma(1) \\ \varphi(1) \rightarrow \varphi(1) \end{cases}$$

con $\delta\bar{\psi}_\sigma(1)$ piccolo rispetto a $\bar{\psi}_\sigma(1)$. Questo singolo shift della variabile di integrazione $\bar{\psi}$ comporta una variazione dei termini di azione $\mathcal{S}_F^0[\psi, \bar{\psi}]$, $\mathcal{S}_{int}[\psi, \bar{\psi}, \varphi]$ e $\mathcal{S}_{sorg}[\psi, \bar{\psi}, \varphi, \bar{\eta}, \eta, \rho]$, cosicchè l'azione totale diventi:

$$\mathcal{S}_B^0 + \mathcal{S}_F^0 + \mathcal{S}_{int} + \mathcal{S}_{sorg} + \int d1 \delta\bar{\psi}_\sigma(1) \left[(k(1) + ie\varphi(1))\psi_\sigma(1) + \eta_\sigma(1) \right]$$

La misura di integrazione dell'integrale funzionale non varia, dal momento che per una semplice traslazione $\mathcal{D}[\bar{\psi} + \delta\bar{\psi}] = \mathcal{D}[\bar{\psi}]$; la conseguenza è che il funzionale $\mathcal{Z}[\eta, \bar{\eta}, \rho]$ si può scrivere come:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}[\eta, \bar{\eta}, \rho] &= \int \mathcal{D}[\varphi] \mathcal{D}[\bar{\psi}] \mathcal{D}[\psi] \exp -\frac{1}{\hbar} \{ \mathcal{S}_B^0 + \mathcal{S}_F^0 + \mathcal{S}_{int} + \mathcal{S}_{sorg} \} \cdot \\ &\quad \cdot \exp -\frac{1}{\hbar} \int d1 \delta\bar{\psi}_\sigma(1) \left[(k(1) + ie\varphi(1))\psi_\sigma(1) + \eta_\sigma(1) \right] \end{aligned}$$

Sfruttando ora il fatto che $\delta\bar{\psi}_\sigma(1)$ è infinitesimo e arbitrario, si può sviluppare il secondo esponenziale al primo ordine ed ottenere:

$$0 = \left\langle (k(1) + ie\varphi(1))\psi_\sigma(1) + \eta_\sigma(1) \right\rangle_{\mathcal{S} + \mathcal{S}_{sorg}} \quad (4.27)$$

che non è altro che l'equazione di Schwinger-Dyson (2.7) applicata al gas di elettroni. È ora immediato sostituire ai valori medi dei campi le corrispondenti espressioni² in termini del funzionale $\mathcal{W}[\eta, \bar{\eta}, \rho]$ per ottenere una relazione tra funzioni di correlazione (a sorgenti non nulle):

$$\left[k(1) + \frac{\delta\mathcal{W}}{\delta\rho(1)} \right] \frac{\delta\mathcal{W}}{\delta\bar{\eta}_\sigma(1)} - \hbar \frac{\delta^{(2)}\mathcal{W}}{\delta\rho(1)\delta\bar{\eta}_\sigma(1)} + \eta_\sigma(1) = 0$$

²Dalla (4.9): $\langle \psi_\sigma(1) \rangle = \delta\mathcal{W}/\delta\bar{\eta}_\sigma(1)$, mentre:

$$\begin{aligned} \langle \varphi(1)\psi_\sigma(1) \rangle &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \int \mathcal{D}[\varphi] \mathcal{D}[\bar{\psi}] \mathcal{D}[\psi] \varphi(1)\psi_\sigma(1) \exp -\frac{1}{\hbar} \{ \mathcal{S}_B^0 + \mathcal{S}_F^0 + \mathcal{S}_{int} + \mathcal{S}_{sorg} \} = \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \left(\frac{i\hbar}{e} \frac{\delta}{\delta\rho(1)} \right) \left(-\hbar \frac{\delta}{\delta\bar{\eta}_\sigma(1)} \right) \mathcal{Z} = \frac{i\hbar}{e} \frac{\delta^{(2)}\mathcal{W}}{\delta\rho(1)\delta\bar{\eta}_\sigma(1)} - \frac{i}{e} \frac{\delta\mathcal{W}}{\delta\rho(1)} \frac{\delta\mathcal{W}}{\delta\bar{\eta}_\sigma(1)} \end{aligned}$$

È necessaria un'ulteriore derivazione rispetto ad $\eta_{\sigma'}(1')$ per ottenere un risultato non banale una volta che si annullino le sorgenti esterne:

$$\left[k(1) - \hbar \frac{\delta}{\delta \rho(1)} + \frac{\delta \mathcal{W}}{\delta \rho(1)} \right] \frac{\delta^{(2)} \mathcal{W}}{\delta \eta_{\sigma'}(1') \delta \bar{\eta}_{\sigma}(1)} + \delta_{\sigma \sigma'} \delta(1 - 1') = 0 \quad (4.28)$$

Riconoscendo ora nella funzione a due punti, secondo la (4.7), il propagatore fermionico esatto $\mathcal{G}_{\sigma \sigma'}(1, 1')$ e scrivendo $\delta \mathcal{W} / \delta \rho(1)$ come $i e \varphi^{cl}(1)$, si ottiene la forma finale di questa particolare identità di Ward:

$$\left[k(1) + i e \varphi^{cl}(1) \right] \mathcal{G}_{\sigma \sigma'}(1, 1') - \hbar \frac{\delta}{\delta \rho(1)} \mathcal{G}_{\sigma \sigma'}(1, 1') = -\hbar \delta_{\sigma \sigma'} \delta(1 - 1') \quad (4.29)$$

consistente con l'equazione del moto (2.29) per il propagatore libero $\mathcal{G}_{\sigma \sigma'}^0(1, 1')$ nel caso in cui gli elettroni non fossero accoppiati al campo bosonico.

Vediamo ora come da questa relazione per \mathcal{G} si possa passare ad un'equazione per la self-energia propria dell'elettrone Σ^* ; sfruttando la (4.24) infatti, e sottointendendo la somma sull'indice 2, si può riscrivere la (4.28) come:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\delta^{(2)} \Gamma}{\delta \bar{\psi}_{\sigma}^{cl}(1) \delta \psi_{\rho}^{cl}(2)} + \hbar \Sigma_{\sigma \rho}^*(1, 2) \right) \frac{\delta^{(2)} \mathcal{W}}{\delta \bar{\eta}_{\rho}(2) \delta \eta_{\sigma'}(1')} + \hbar \frac{\delta}{\delta \rho(1)} \frac{\delta^{(2)} \mathcal{W}}{\delta \bar{\eta}_{\sigma}(1) \delta \eta_{\sigma'}(1')} + \\ - i e \varphi^{cl}(1) \frac{\delta^{(2)} \mathcal{W}}{\delta \bar{\eta}_{\sigma}(1) \delta \eta_{\sigma'}(1')} + \delta_{\sigma \sigma'} \delta(1 - 1') = 0 \end{aligned}$$

D'altra parte $\Gamma_{\bar{\psi}\psi}$ e $\mathcal{W}_{\bar{\eta}\eta}$ sono una l'inversa dell'altra, secondo la (4.13), da cui:

$$\Sigma_{\sigma \rho}^*(1, 2) \frac{\delta^{(2)} \mathcal{W}}{\delta \bar{\eta}_{\rho}(2) \delta \eta_{\sigma'}(1')} + \frac{\delta}{\delta \rho(1)} \frac{\delta^{(2)} \mathcal{W}}{\delta \bar{\eta}_{\sigma}(1) \delta \eta_{\sigma'}(1')} - i \frac{e}{\hbar} \varphi^{cl}(1) \frac{\delta^{(2)} \mathcal{W}}{\delta \bar{\eta}_{\sigma}(1) \delta \eta_{\sigma'}(1')} = 0$$

È sufficiente ora applicare da destra l'operatore $\delta^{(2)} \Gamma / \delta \bar{\psi}_{\sigma'}^{cl}(1') \delta \psi_{\mu}^{cl}(3)$ – sottointendendo la somma sull'indice 3 – per isolare la self-energia propria Σ^* :

$$\Sigma_{\sigma \sigma'}^*(1, 1') = i \frac{e}{\hbar} \varphi^{cl}(1) \delta_{\sigma \sigma'} \delta(1 - 1') - \frac{\delta^{(2)} \mathcal{W}}{\delta \bar{\eta}_{\sigma}(1) \delta \eta_{\rho}(2)} \frac{\delta}{\delta \rho(1)} \frac{\delta^{(2)} \Gamma}{\delta \bar{\psi}_{\rho}^{cl}(2) \delta \psi_{\sigma'}^{cl}(1')}$$

Infine, essendo Γ un funzionale dei campi classici (e non delle sorgenti esterne), la derivata presente al secondo membro si può riscrivere come:

$$\frac{\delta}{\delta \rho(1)} = \frac{\delta \bar{\psi}_{\nu}^{cl}(3)}{\delta \rho(1)} \frac{\delta}{\delta \bar{\psi}_{\nu}^{cl}(3)} + \frac{\delta \psi_{\nu}^{cl}(3)}{\delta \rho(1)} \frac{\delta}{\delta \psi_{\nu}^{cl}(3)} + \frac{\delta \varphi^{cl}(3)}{\delta \rho(1)} \frac{\delta}{\delta \varphi^{cl}(3)}$$

Valutando Σ^* a sorgenti esterne nulle, solo l'ultimo addendo dello sviluppo della derivata contribuisce, e si ottiene quindi:

$$\Sigma_{\sigma \sigma'}^*(1, 1') = i \frac{e}{\hbar} \varphi^{cl}(1) \delta_{\sigma \sigma'} \delta(1 - 1') - \frac{1}{\hbar} \mathcal{G}_{\sigma \rho}(1, 2) \frac{\delta \varphi^{cl}(3)}{\delta \rho(1)} \frac{\delta^{(3)} \Gamma}{\delta \varphi^{cl}(3) \delta \bar{\psi}_{\rho}^{cl}(2) \delta \psi_{\sigma'}^{cl}(1')} \quad (4.30)$$

che è una formula “costruttiva” per la self-energia propria Σ^* . Per rendere trasparente il significato di quest'equazione, è necessario dare un'interpretazione fisica delle due quantità $\varphi^{cl}(1)$ e $\delta \varphi^{cl}(3) / \delta \rho(1)$ che appaiono a secondo membro; una tale interpretazione è naturale una volta introdotta e studiata una seconda identità di Ward.

4.2.1 Una seconda identità di Ward: la terza equazione di Hedin

Se da uno shift del campo fermionico $\bar{\psi}$ si ottiene la forma di Σ^* (4.30), da un analogo shift del campo bosonico φ si deriva, seguendo la stessa filosofia di fondo, la struttura della polarizzazione propria $\Pi^*(1, 2)$, nonchè, *en passant*, l'identificazione di $\varphi^{cl}(1)$ e $\delta\varphi^{cl}(3)/\delta\rho(1)$ che ci servono per chiudere concettualmente la (4.30).

Partiamo quindi nuovamente dall'integrale funzionale $\mathcal{Z}[\bar{\eta}, \eta, \rho]$ e sottoponiamolo alla nuova trasformazione di variabili (shift del campo bosonico):

$$\begin{cases} \psi_\sigma(1) \rightarrow \psi_\sigma(1) \\ \bar{\psi}_\sigma(1) \rightarrow \bar{\psi}_\sigma(1) \\ \varphi(1) \rightarrow \varphi(1) + \delta\varphi(1) \end{cases}$$

con $\delta\varphi(1)$ piccolo rispetto a $\varphi(1)$; sotto una tale trasformazione l'azione totale muterà conseguentemente in:

$$\mathcal{S}_B^0 + \mathcal{S}_F^0 + \mathcal{S}_{int} + \mathcal{S}_{sorg} + \int d1 \delta\varphi(1) \left[-\frac{1}{4\pi} \nabla^2 \varphi(1) + ie\bar{\psi}_\sigma(1)\psi_\sigma(1) + ie\rho(1) \right]$$

Ancora, $\mathcal{D}[\varphi + \delta\varphi] = \mathcal{D}[\varphi]$, ovvero la misura funzionale non varia. Sfruttando poi che $\delta\varphi(1)$ è infinitesimo e arbitrario, si può sviluppare l'esponenziale del contributo aggiuntivo all'azione al primo ordine ed ottenere:

$$0 = \left\langle -\frac{1}{4\pi} \nabla^2 \varphi(1) + ie\bar{\psi}_\sigma(1)\psi_\sigma(1) + ie\rho(1) \right\rangle_{\mathcal{S} + \mathcal{S}_{sorg}} \quad (4.31)$$

ovvero, in termini del funzionale generatore delle funzioni di Green connesse $\mathcal{W}[\eta, \bar{\eta}, \rho]$ a sorgenti esterne diverse da zero³:

$$-\frac{1}{4\pi ie} \nabla^2 \frac{\delta\mathcal{W}}{\delta\rho(1)} - ie\hbar \frac{\delta^{(2)}\mathcal{W}}{\delta\bar{\eta}_\sigma(1)\delta\eta_\sigma(1^+)} + ie\rho(1) = 0$$

D'altra parte, si può riconoscere nell'operatore differenziale $-\delta(1-2)\nabla^2/4\pi e^2$ l'inverso del potenziale *nudo* $\mathcal{U}_0^{-1}(1, 2)$, ovvero, sottointendendo la somma sull'indice 2:

$$\mathcal{U}_0^{-1}(1, 2) \frac{\delta\mathcal{W}}{\delta\rho(2)} - \hbar \frac{\delta^{(2)}\mathcal{W}}{\delta\bar{\eta}_\sigma(1)\delta\eta_\sigma(1^+)} + \rho(1) = 0$$

Moltiplicando da sinistra per \mathcal{U}_0 si ottiene la forma finale di questa seconda identità di Ward:

$$\frac{\delta\mathcal{W}}{\delta\rho(1)} = \mathcal{U}_0(1, 2) \left[\rho(2) - \hbar \frac{\delta^{(2)}\mathcal{W}}{\delta\bar{\eta}_\sigma(2)\delta\eta_\sigma(2^+)} \right] \quad (4.32)$$

³Valgono le relazioni:

$$\langle \varphi(1) \rangle = \varphi^{cl}(1) = \frac{1}{ie} \frac{\delta\mathcal{W}}{\delta\rho(1)}$$

$$\langle \bar{\psi}_\sigma(1)\psi_\sigma(1) \rangle \equiv \langle \hat{\mathcal{T}}\hat{\psi}_\sigma^\dagger(1)\hat{\psi}_\sigma(1) \rangle = -\langle \hat{\mathcal{T}}\hat{\psi}_\sigma(1)\hat{\psi}_\sigma^\dagger(1^+) \rangle = \mathcal{G}_{\sigma\sigma}(1, 1^+) = -\hbar \frac{\delta^{(2)}\mathcal{W}}{\delta\bar{\eta}_\sigma(1)\delta\eta_\sigma(1^+)}$$

Riprenderemo questa relazione in seguito. Per ora è sufficiente notare come un'immediata conseguenza di quest'identità sia l'agognata interpretazione di $\varphi^{cl}(1)$ e $\delta\varphi^{cl}(3)/\delta\rho(1)$: valutando quest'ultima a sorgenti nulle, infatti, si ha:

$$\varphi^{cl}(1) = \frac{1}{ie} \left. \frac{\delta\mathcal{W}}{\delta\rho(1)} \right|_{\bar{\eta}, \eta, \rho=0} = \frac{1}{ie} \mathcal{U}_0(1, 2) \mathcal{G}_{\sigma\sigma}(2, 2^+)$$

mentre direttamente dalla (4.8), si ha:

$$\frac{\delta\varphi^{cl}(3)}{\delta\rho(1)} = \frac{1}{ie} \left. \frac{\delta^{(2)}\mathcal{W}}{\delta\rho(1)\delta\rho(3)} \right|_{\bar{\eta}, \eta, \rho=0} = \frac{1}{ie} \mathcal{U}(1, 3)$$

Inserendo queste relazioni nella (4.30), si ottiene finalmente la *terza equazione di Hedin*, scrivibile come:

$$\Sigma_{\sigma\sigma'}^*(1, 1') = \frac{1}{\hbar} \delta_{\sigma\sigma'} \delta(1-1') \mathcal{U}_H(1) + \Sigma_{XC_{\sigma\sigma'}}^*(1, 1') \quad (4.33)$$

con il *potenziale di Hartree* $\mathcal{U}_H(\mathbf{x}, \tau)$ definito dalla relazione:

$$\frac{1}{\hbar} \mathcal{U}_H(1) = \frac{1}{\hbar} \int d2 \mathcal{U}_0(1, 2) \mathcal{G}_{\rho\rho}(2, 2^+) \quad (4.34)$$

ed il *termine di scambio* $\Sigma_{XC_{\sigma\sigma'}}^*(\mathbf{x}, \tau; \mathbf{x}', \tau')$ dato da:

$$\Sigma_{XC_{\sigma\sigma'}}^*(1, 1') = -\frac{1}{\hbar} \int d2d3 \mathcal{G}_{\sigma\rho}(1, 2) \mathcal{U}(3, 1) \Gamma_{\sigma'\rho}(1', 2, 3) \quad (4.35)$$

, avendo definito il *vertice esatto* $\Gamma_{\mu\nu}(1, 2, 3)$ come l'unica funzione a tre-punti irriducibile non nulla (una volta annullate le sorgenti esterne):

$$\Gamma_{\mu\nu}(1, 2, 3) := \frac{1}{ie} \frac{\delta^{(3)}\Gamma}{\delta\psi_\mu^{cl}(1)\delta\bar{\psi}_\nu^{cl}(2)\delta\varphi^{cl}(3)} \quad (4.36)$$

La (4.33) “dice” che la self-energia propria $\Sigma_{\sigma\sigma'}^*(1, 1')$, ovvero tutto ciò che modifica il propagatore libero in maniera irriducibile, è strutturalmente composta da due classi distinte di diagrammi: quelli a *un* punto, proporzionali a $\delta_{\sigma\sigma'}\delta(1-1')$, detti anche *tadpole* per la loro forma caratteristica *a girino*, e quelli a *due* punti che compongono $\Sigma_{XC_{\sigma\sigma'}}^*(1, 1')$; la struttura di queste due diverse classi di diagrammi è ovviamente diversa ed è data, nel primo caso, dalla (4.34), mentre nel secondo caso dalla (4.35). Graficamente queste due equazioni sono rappresentabili come:

$$\frac{1}{\hbar} \mathcal{U}_H(1) = \text{diagramma a un punto} \quad (4.34)$$

$$\Sigma_{XC}^*(1, 1') = \text{diagramma a due punti} \quad (4.35)$$

cosicchè la terza equazione di Hedin (4.33) diventi (disegnando per chiarezza anche le due gambe esterne fermioniche):

$$\Sigma^*(1; 1') = 1 \equiv 1' + \text{diagram 1} + \text{diagram 2} \quad (4.33)$$

4.2.2 La quarta equazione di Hedin

Riprendiamo la (4.32) e deriviamola ulteriormente rispetto a ciascuna delle sorgenti esterne; una volta annullate queste ultime, solo $\mathcal{W}_{\rho\rho}$ manterrà un valore diverso da zero:

$$\frac{\delta^{(2)}\mathcal{W}}{\delta\rho(1)\delta\rho(2)} = \mathcal{U}_0(1, 1') \left[\delta(1' - 2) - \hbar \frac{\delta}{\delta\rho(2)} \frac{\delta^{(2)}\mathcal{W}}{\delta\bar{\eta}_\sigma(1')\delta\eta_\sigma(1'+)} \right]$$

Usando l'identificazione (4.8) di $\mathcal{W}_{\rho\rho}$ con il potenziale rivestito \mathcal{U} , si ottiene una seconda identità di Ward:

$$\mathcal{U}(1, 2) = \mathcal{U}_0(1, 2) - \hbar \mathcal{U}_0(1, 1') \frac{\delta}{\delta\rho(2)} \frac{\delta^{(2)}\mathcal{W}}{\delta\bar{\eta}_\sigma(1')\delta\eta_\sigma(1'+)}$$

È poi immediato far apparire nella precedente la polarizzazione propria del fotone Π^* , confrontando quest'ultima con l'equazione di Dyson $\mathcal{U} = \mathcal{U}_0 + \mathcal{U}_0\Pi^*\mathcal{U}$:

$$\Pi^*(1, 1')\mathcal{U}(1', 2) = -\hbar \frac{\delta}{\delta\rho(2)} \frac{\delta^{(2)}\mathcal{W}}{\delta\bar{\eta}_\sigma(1)\delta\eta_\sigma(1+)} \quad (4.37)$$

Quest'equazione è molto vicina ad un'equazione di Hedin per Π^* , se non fosse per l'ultima funzione a due punti che collassa in realtà in una funzione ad un punto $-\hbar\delta^{(2)}\mathcal{W}/\delta\bar{\eta}_\sigma(1)\delta\eta_\sigma(1+) = \mathcal{G}_{\sigma\sigma}(1, 1+)$ e rende difficile l'interpretazione generale; sfruttiamo allora l'identità (con integrali sulle variabili ripetute sottointesi):

$$\begin{aligned} \frac{\delta\mathcal{G}(1, 2)}{\delta\rho(3)} &= \frac{\delta}{\delta\rho(3)} \left[\mathcal{G}(1, 1')\mathcal{G}^{-1}(1', 2')\mathcal{G}(2', 2) \right] = \\ &= 2 \frac{\delta\mathcal{G}(1, 2)}{\delta\rho(3)} + \mathcal{G}(1, 1') \frac{\delta\mathcal{G}^{-1}(1', 2')}{\delta\rho(3)} \mathcal{G}(2', 2) \end{aligned}$$

ovvero:

$$\frac{\delta\mathcal{G}(1, 2)}{\delta\rho(3)} = -\mathcal{G}(1, 1') \frac{\delta\mathcal{G}^{-1}(1', 2')}{\delta\rho(3)} \mathcal{G}(2', 2) \quad (4.38)$$

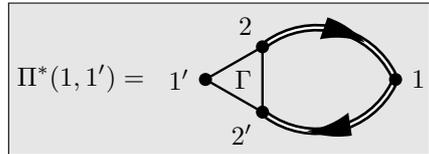
Inserendo questa nella (4.37) e ricordando l'identificazione (4.16) tra \mathcal{G}^{-1} e $\Gamma_{\bar{\psi}\psi}/\hbar$, lavorando in prospettiva di sorgenti nulle si ottiene:

$$\begin{aligned}\Pi^*(1, 1')\mathcal{U}(1', 2) &= \frac{\delta\mathcal{G}_{\sigma\sigma}(1, 1^+)}{\delta\rho(2)} = -\mathcal{G}_{\sigma\mu}(1, 1')\frac{\delta\mathcal{G}_{\mu\nu}^{-1}(1', 2')}{\delta\rho(2)}\mathcal{G}_{\nu\sigma}(2', 1^+) = \\ &= -\frac{1}{\hbar}\mathcal{G}_{\sigma\mu}(1, 1')\frac{\delta}{\delta\rho(2)}\frac{\delta^{(2)}\Gamma}{\delta\bar{\psi}_\mu(1')\delta\psi_\nu(2')}\mathcal{G}_{\nu\sigma}(2', 1^+) = \\ &= -\frac{1}{\hbar}\mathcal{G}_{\sigma\mu}(1, 1')\frac{\delta\varphi(3)}{\delta\rho(2)}\frac{\delta^{(3)}\Gamma}{\delta\varphi(3)\delta\bar{\psi}_\mu(1')\delta\psi_\nu(2')}\mathcal{G}_{\nu\sigma}(2', 1^+) = \\ &= \frac{1}{\hbar}\mathcal{G}_{\sigma\mu}(1, 1')\mathcal{G}_{\nu\sigma}(2', 1^+)\Gamma_{\nu\mu}(2', 1', 3)\mathcal{U}(3, 2)\end{aligned}$$

È sufficiente ora moltiplicare da destra per \mathcal{U}^{-1} , per isolare la polarizzazione propria Π^* :

$$\boxed{\Pi^*(1, 1') = \frac{1}{\hbar}\mathcal{G}_{\sigma\mu}(1, 2)\mathcal{G}_{\nu\sigma}(2', 1^+)\Gamma_{\nu\mu}(2', 2, 1')} \quad (4.39)$$

che è l'equazione di Hedin per la struttura della polarizzazione propria Π^* , consistente con le solite regole di Feynman in cui un fattore $-1/\hbar$ deriva dallo sdoppiamento del propagatore bosonico in presenza di polarizzazione propria, ed un ulteriore fattore (-1) è conseguenza della loop fermionica formata dai due propagatori, cosicchè la (4.39) sia rappresentabile graficamente come:



$$\Pi^*(1, 1') = \quad (4.39)$$

A livello di *skeleton diagrams*, l'equazione precedente mostra l'eccitazione simultanea di una coppia particella-antiparticella (nel nostro caso elettrone e buca), che interagiscono tra di loro mediante il vertice Γ . Sia questa sia la (4.33) sono equazioni *costruttive*, nel senso che esplicitano chiaramente quali siano gli "ingredienti" della self-energia propria da un lato e della polarizzazione propria dall'altro; in entrambi i casi questi "ingredienti" fondamentali sono 1) il propagatore \mathcal{G} , espresso autoconsistentemente dall'equazione di Dyson (o prima equazione di Hedin) $\mathcal{G} = \mathcal{G}_0 + \mathcal{G}_0\Sigma^*\mathcal{G}$, 2) il potenziale rivestito \mathcal{U} , la cui forma è ancora regolata dall'equazione di Dyson $\mathcal{U} = \mathcal{U}_0 + \mathcal{U}_0\Pi^*\mathcal{U}$ e 3) il vertice esatto $\Gamma_{\mu\nu}(1, 2, 3)$. Quest'ultimo è ancora un'incognita, e la quinta equazione di Hedin servirà proprio a chiudere coerentemente il sistema di equazioni rendendolo *teoricamente* risolubile (cinque equazioni per cinque incognite).

4.2.3 La quinta equazione di Hedin

Dall'identificazione (4.18) tra $\Gamma_{\bar{\psi}\psi}$ e $\hbar\mathcal{G}^{-1}$, il vertice rivestito $\Gamma_{\mu\nu}(1, 2, 3)$ è dato da:

$$\Gamma_{\mu\nu}(1, 2, 3) = \frac{1}{ie} \frac{\delta^{(3)}\Gamma}{\delta\psi_\mu^{cl}(1)\delta\bar{\psi}_\nu^{cl}(2)\delta\varphi^{cl}(3)} = -\frac{\hbar}{ie} \frac{\delta}{\delta\varphi^{cl}(3)}\mathcal{G}_{\nu\mu}^{-1}(2, 1)$$

Utilizzando l'equazione di Dyson per il propagatore nella forma (4.24), ovvero $\mathcal{G}^{-1} = \mathcal{G}_0^{-1} - \Sigma^*$, si ottiene:

$$\Gamma_{\mu\nu}(1, 2, 3) = \frac{\hbar}{ie} \frac{\delta \Sigma_{\nu\mu}^*(2, 1)}{\delta \varphi^{cl}(3)}$$

Σ^* è d'altra parte espressa dalla terza equazione di Hedin (4.30) o (4.33), ovvero:

$$\Sigma_{\nu\mu}^*(2, 1) = \frac{ie}{\hbar} \varphi^{cl}(2) \delta_{\nu\mu} \delta(2-1) + \Sigma_{XC\nu\mu}^*(2, 1)$$

La derivata precedente conduce dunque all'espressione:

$$\Gamma_{\mu\nu}(1, 2, 3) = \delta_{\nu\mu} \delta(3-2) \delta(2-1) + \frac{\hbar}{ie} \frac{\delta \Sigma_{XC\nu\mu}^*(2, 1)}{\delta \varphi^{cl}(3)}$$

Basta ora considerare Σ_{XC}^* come una funzione implicita del propagatore \mathcal{G} attraverso l'equazione di Dyson per ottenere:

$$\Gamma_{\mu\nu}(1, 2, 3) = \delta_{\nu\mu} \delta(3-2) \delta(2-1) + \frac{\hbar}{ie} \frac{\delta \mathcal{G}_{\rho\sigma}(4, 5)}{\delta \varphi^{cl}(3)} \frac{\delta \Sigma_{XC\nu\mu}^*(2, 1)}{\delta \mathcal{G}_{\rho\sigma}(4, 5)}$$

Applichiamo la (4.38) a $\delta \mathcal{G}_{\rho\sigma}(4, 5)/\delta \varphi^{cl}(3)$; il risultato è:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\mu\nu}(1, 2, 3) = & \delta_{\nu\mu} \delta(3-2) \delta(2-1) + \\ & - \frac{\hbar}{ie} \mathcal{G}_{\rho\rho'}(4, 4') \frac{\delta \mathcal{G}_{\rho'\sigma'}^{-1}(4', 5')}{\delta \varphi^{cl}(3)} \mathcal{G}_{\sigma'\sigma}(5', 5) \frac{\delta \Sigma_{XC\nu\mu}^*(2, 1)}{\delta \mathcal{G}_{\rho\sigma}(4, 5)} \end{aligned}$$

ovvero, reinserendo la prima equivalenza di questo calcolo:

$$\Gamma_{\mu\nu}(1, 2, 3) = \delta_{\mu\nu} \delta(1, 2) \delta(2, 3) + \frac{\delta \Sigma_{XC\nu\mu}^*(2, 1)}{\delta \mathcal{G}_{\rho\sigma}(4, 5)} \mathcal{G}_{\rho\rho'}(4, 4') \mathcal{G}_{\sigma'\sigma}(5', 5) \Gamma_{\sigma'\rho'}(5', 4', 3)$$

(4.40)

che è la *quinta equazione di Hedin* o equazione di *Bethe-Salpeter*. A differenza delle altre quattro, questa è un'equazione integro-differenziale, dal momento che in essa è presente una derivata funzionale che complica i tentativi di soluzione. La sua interpretazione grafica, disegnando per maggior chiarezza anche le tre gambe esterne, è questa:

(4.40)

L'unico "oggetto misterioso" nell'equazione precedente rimane la derivata funzionale $\delta\Sigma_{XC}^*/\delta\mathcal{G}$; si può interpretare quest'ultima come una self-energia di scambio propria Σ_{XC}^* dalla quale è stato rimosso un propagatore esatto \mathcal{G} . In effetti, in maniera un po' grossolana si può dire che eseguire una derivata funzionale equivale a "rimuovere" dall'argomento della derivata l'oggetto rispetto a cui si sta derivando: in questo caso si prende Σ_{XC}^* , che ha sempre almeno un propagatore (cfr. (4.35)), si toglie *uno* dei propagatori che la compongono e lo si sostituisce con *due* propagatori esatti, che si vanno poi a ricongiungere nel vertice. Questo è il significato "costruttivo" della (4.40), ed è anche la via *euristica* attraverso la quale si può ricavare la (4.40) stessa.

4.3 Approssimazioni

Rimettendo insieme le diverse equazioni trovate, queste si possono riscrivere compattamente come:

$$\mathcal{G}_{\sigma\sigma'}(1, 1') = \mathcal{G}_{\sigma\sigma'}^0(1, 1') + \mathcal{G}_{\sigma\mu}^0(1, 2)\Sigma_{\mu\nu}^*(2, 2')\mathcal{G}_{\nu\sigma'}(2', 1') \quad (4.26a)$$

$$\mathcal{U}(1, 2) = \mathcal{U}_0(1, 2) + \mathcal{U}_0(1, 1')\Pi^*(1', 2')\mathcal{U}(2', 2) \quad (4.26b)$$

$$\begin{aligned} \Sigma_{\sigma\sigma'}^*(1, 1') &= \frac{1}{\hbar}\delta_{\sigma\sigma'}\delta(1-1')\mathcal{U}_0(1, 2)\mathcal{G}_{\rho\rho}(2, 2^+) + \\ &\quad - \frac{1}{\hbar}\mathcal{G}_{\sigma\rho}(1, 2)\mathcal{U}(3, 1)\Gamma_{\sigma'\rho}(1', 2, 3) \end{aligned} \quad (4.33)$$

$$\Pi^*(1, 1') = \frac{1}{\hbar}\mathcal{G}_{\sigma\mu}(1, 2)\mathcal{G}_{\nu\sigma}(2', 1^+)\Gamma_{\nu\mu}(2', 2, 1') \quad (4.39)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{\mu\nu}(1, 2, 3) &= \delta_{\mu\nu}\delta(1, 2)\delta(2, 3) + \frac{\delta\Sigma_{XC\nu\mu}^*(2, 1)}{\delta\mathcal{G}_{\rho\sigma}(4, 5)} \cdot \\ &\quad \cdot \mathcal{G}_{\rho\rho'}(4, 4')\mathcal{G}_{\sigma'\sigma}(5', 5)\Gamma_{\sigma'\rho'}(5', 4', 3) \end{aligned} \quad (4.40)$$

cioè cinque equazioni integrali (o integro-differenziali) per le cinque incognite \mathcal{G} , \mathcal{U} , Σ^* , Π^* e Γ . Come ci si può aspettare, una soluzione esatta di queste equazioni non esiste – o non avrebbe (quasi) senso impostare lo sviluppo perturbativo dei capitoli precedenti.

Le strade a questo punto sono due: *o* sviluppare *perturbativamente* ognuna delle cinque quantità \mathcal{G} , \mathcal{U} , Σ^* , Π^* e Γ fino ad un certo ordine, e considerare quindi *tutti* i diagrammi che risultano fino a quel determinato ordine, *o* tentare di risolvere le cinque equazioni di Hedin con qualche opportuna approssimazione, senza però ricorrere ad alcuno sviluppo perturbativo.

I vantaggi e gli svantaggi dei due procedimenti sono opposti e complementari: se nel primo caso, infatti, si *tronca* lo sviluppo ad un determinato ordine (solitamente molto basso), e si perdono di conseguenza tutte le correzioni (e le correlazioni) relative agli infiniti ordini perturbativi successivi, nel secondo caso non si considera nessuno sviluppo perturbativo e quindi tutte le eventuali correzioni via via sempre più fini sono già direttamente incorporate. D'altra parte, le approssimazioni del secondo metodo non considerano determinate tipologie

di diagrammi, ed essendo il secondo un metodo non perturbativo, questi diagrammi mancheranno sia agli ordini elevati come già a quelli più bassi, dove è naturale pensare che essi pesino maggiormente; al contrario, il primo metodo considera *tutti* i possibili diagrammi ad ogni ordine perturbativo, ed è quindi più affidabile nel caso in cui lo sviluppo converga molto velocemente.

Nelle teorie a molti corpi si preferisce percorrere la seconda strada, diversa a seconda dell'approssimazione utilizzata. Le più comuni fra queste sono tre: *Hartree-Fock Approximation*, *Random-Phase Approximation* e *GW Approximation*.

4.3.1 Hartree-Fock Approximation

Storicamente, l'approssimazione di Hartree-Fock (1930) nasce molti anni prima dello sviluppo delle tecniche diagrammatiche (Feynman 1948) o delle stesse equazioni di Hedin (1965), come tentativo di risolvere, in maniera approssimata ma *autoconsistente*, un sistema a molti corpi per il quale l'equazione di Schrödinger non ammette soluzioni chiuse.

Nell'ambito delle equazioni di Hedin, la teoria di Hartree-Fock consiste nell'approssimazione del termine di scambio della self-energia propria Σ_{XC}^* con la quantità:

$$\Sigma_{XC\sigma\sigma'}^*(1, 1') \approx \Sigma_{XC\sigma\sigma'}^{*(HF)}(1, 1') = -\frac{1}{\hbar} \mathcal{G}_{\sigma\sigma'}(1, 1') \mathcal{U}_0(1', 1)$$

che corrisponde all'approssimazione grafica:

(4.41)

Con questa approssimazione, non è necessario introdurre nessuna delle quantità \mathcal{U} o Π^* o Γ , nè le relative equazioni di Hedin: infatti, l'equazione di Dyson per il propagatore $\mathcal{G}_{HF} = \mathcal{G}_0 + \mathcal{G}_0 \Sigma_{HF}^* \mathcal{G}_{HF}$ diventa un'equazione integrale chiusa per \mathcal{G}_{HF} , essendo noti il propagatore libero \mathcal{G}_0 ed il potenziale nudo \mathcal{U}_0 :

La corrispondente espressione analitica (con $\mathcal{G} \equiv \mathcal{G}_{HF}$) è:

$$\mathcal{G}(1, 2) = \mathcal{G}_0(1, 2) + \frac{1}{\hbar} \mathcal{G}_0(1, 3) \mathcal{U}_H(3) \mathcal{G}(3, 2) - \frac{1}{\hbar} \mathcal{G}_0(1, 3) \mathcal{G}(3, 4) \mathcal{U}_0(3, 4) \mathcal{G}(4, 2)$$

Applicando ad entrambi i membri l'operatore differenziale $k(1)$ per trovare l'equazione del moto soddisfatta da \mathcal{G}_{HF} , sapendo che $k(1)\mathcal{G}_0(1, 2) = -\hbar\delta(1, 2)$ (cfr. (2.29)), si ottiene:

$$[k(1) + \mathcal{U}_H(1)]\mathcal{G}_{HF}(1, 2) = -\hbar\delta(1, 2) - \mathcal{U}_0(1, 4)\mathcal{G}_{HF}(1, 4)\mathcal{G}_{HF}(4, 2) \quad (4.42)$$

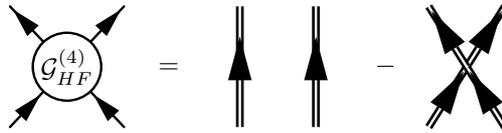
che coincide con l'equazione di Hartree-Fock per la funzione di Green: all'operatore ad un corpo $k(1)$ si aggiunge il potenziale di Hartree $\mathcal{U}_H(1)$, che agisce su $\mathcal{G}_{HF}(1, 2)$ come un potenziale "esterno", dipendente però dalla configurazione del sistema attraverso $\mathcal{G}_{HF}(1, 2)$ stesso, da cui (in parte) la non-linearità; il tutto è "immerso" in quella che nella (2.10) era un'interazione a due corpi e che qui diventa invece un ulteriore termine non lineare che, esplicitando il potenziale di Hartree $\mathcal{U}_H(1)$, conduce ad una definizione equivalente dell'approssimazione di Hartree-Fock⁴:

$$\mathcal{G}_{HF}^{(4)}(1, 2, 1', 2') = \mathcal{G}_{HF}(1, 1')\mathcal{G}_{HF}(2, 2') - \mathcal{G}_{HF}(1, 2')\mathcal{G}_{HF}(2, 1') \quad (4.43)$$

da confrontarsi con la funzione a 4-punti non approssimata (2.45):

$$\mathcal{G}^{(4)}(1, 2, 1', 2') = \mathcal{W}^{(4)}(1, 2, 1', 2') + \mathcal{G}(1, 1')\mathcal{G}(2, 2') - \mathcal{G}(1, 2')\mathcal{G}(2, 1')$$

Graficamente dunque, l'approssimazione di Hartree-Fock è rappresentabile dall'equazione:



ovvero le due "particelle" propagano indipendentemente le une dalle altre, senza interagire fra loro ($\mathcal{W}^{(4)} = 0$); in questo senso questa approssimazione coincide con una teoria di campo medio in cui il singolo elettrone, *rivestito* dall'equazione di Dyson della self-energia (4.41), si comporta come una particella libera, esattamente come nella formulazione originale di Hartree-Fock.

Per questo motivo è possibile considerare formalmente \mathcal{G}_{HF} come il propagatore associato ad un'ipotetica Hamiltoniana di particella libera con autofunzioni (ortonormalizzate) $|\phi^{(k)}\rangle$ e autovalori $\epsilon_k = \hbar\omega_k$, per il quale si dimostra (cfr. [11], eq. (25.17)) che, nello spazio di Matsubara, \mathcal{G} assume la forma:

$$\mathcal{G}_{\sigma\sigma'}^{HF}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', i\omega_n) = \sum_l \frac{\langle \mathbf{x}\sigma | \phi^{(l)} \rangle \langle \phi^{(l)} | \mathbf{x}'\sigma' \rangle}{i\omega_n - (\omega_l - \frac{\mu}{\hbar})} \quad (4.44)$$

Inserendo quest'espressione nell'equazione di Dyson ed applicando poi l'operatore differenziale $k(i\omega_n, \mathbf{x}) \equiv -i\hbar\omega_n - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + u(\mathbf{x}) - \mu$ ad entrambi i membri,

⁴In effetti, è sufficiente una versione debole di questa relazione per ottenere l'approssimazione di Hartree-Fock:

$$\mathcal{G}_{12'1'}^{(4)}(\tau, \tau, \tau', \tau) = \mathcal{G}_{11'}(\tau, \tau')\mathcal{G}_{21}(\tau, \tau) - \mathcal{G}_{11}(\tau, \tau)\mathcal{G}_{21'}(\tau, \tau')$$

si ottiene – sfruttando l'ortogonalità delle autofunzioni $\phi_\sigma^{(k)}(\mathbf{x}) \equiv \langle \mathbf{x}\sigma | \phi^{(k)} \rangle$ – l'equazione differenziale:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u(\mathbf{x}) \right] \phi_\sigma^{(k)}(\mathbf{x}) + \hbar \sum_{\sigma'} \int d^3x' \Sigma_{\sigma\sigma'}^{*HF}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', i\omega_n) \phi_{\sigma'}^{(k)}(\mathbf{x}') = \epsilon_k \phi_\sigma^{(k)}(\mathbf{x})$$

dove la self-energia propria Σ^{*HF} è composta dal termine di Hartree (4.34) e dal termine di scambio (4.41). Questi ultimi si possono scrivere in termini delle autofunzioni $\phi_\sigma^{(k)}(\mathbf{x})$ come:

$$\begin{aligned} \hbar \Sigma_{\sigma\sigma'}^{*H}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', i\omega_n) &= \delta_{\sigma\sigma'} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \int d^3y v_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}) n(\mathbf{y}) \\ \hbar \Sigma_{\sigma\sigma'}^{*XC}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', i\omega_n) &= -v_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \sum_l \phi_\sigma^{(l)}(\mathbf{x}) \phi_{\sigma'}^{(l)*}(\mathbf{x}') n_l \end{aligned}$$

essendo $n(\mathbf{x}) = 2 \sum_l |\phi_\sigma^{(l)}(\mathbf{x})|^2 n_l$ la densità (autoconsistente) del sistema, $n_l = \frac{1}{\hbar\beta} \sum_{\omega_n} \frac{e^{i\omega_n \tau}}{i\omega_n - (\omega_l - \mu/\hbar)}$ il numero medio di occupazione dello stato $|\phi^{(l)}\rangle$ e $v_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = e^2/|\mathbf{x} - \mathbf{y}|$ il potenziale nudo tra due elettroni. In questo modo la precedente equazione differenziale assume la forma familiare:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u(\mathbf{x}) + u_H(\mathbf{x}) \right] \phi_\sigma^{(k)}(\mathbf{x}) - \sum_{\sigma'} \int d^3x' J_{\sigma\sigma'}^{XC}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \phi_{\sigma'}^{(k)}(\mathbf{x}') = \epsilon_k \phi_\sigma^{(k)}(\mathbf{x}) \quad (4.45)$$

che coincide con l'originale equazione di Hartree-Fock (in realtà, un *sistema* di infinite equazioni differenziali non lineari accoppiate autoconsistenti) opportunamente generalizzata a temperatura finita, con le due quantità $u_H(\mathbf{x})$ e $J_{\sigma\sigma'}^{XC}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ definite da:

$$\begin{aligned} u_H(\mathbf{x}) &\equiv \int d^3x' v_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') n(\mathbf{x}') \\ J_{\sigma\sigma'}^{XC}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') &\equiv \sum_l n_l \phi_\sigma^{(l)}(\mathbf{x}) v_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \phi_{\sigma'}^{(l)*}(\mathbf{x}') \end{aligned}$$

La (4.45) può essere interpretata nel formalismo della meccanica quantistica come un'equazione di Schrödinger per *una* particella in cui al potenziale esterno $u(\mathbf{x})$ si sommi un ulteriore contributo *locale* – il potenziale di Hartree $u_H(\mathbf{x})$ – dovuto all'interazione classica del singolo elettrone con tutti gli altri, ed un contributo non locale $J_{\sigma\sigma'}^{XC}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ – aggiunto da Fock per rispettare la statistica evitando così l'interazione di un elettrone con sè stesso – detto potenziale di scambio. Entrambi questi termini dipendono autoconsistentemente dalle autofunzioni $\phi_\sigma^{(k)}(\mathbf{x})$, da cui l'elevata difficoltà di risolvere analiticamente la (4.45): il procedimento standard di soluzione, infatti, è *iterativo*: si parte da un *ansatz* per le autofunzioni $|\phi^{(k)}\rangle_{trial}$ tramite il quale si ottiene la densità e quindi i potenziali di Hartree e di scambio che, inseriti nella (4.45), porteranno a nuovi orbitali $|\phi^{(k)}\rangle$ con i quali si ripete il procedimento; quest'ultimo si esaurisce una volta ottenuta l'autoconsistenza tra gli orbitali di prova e gli orbitali-soluzioni.

Simili procedimenti iterativi basati sull'autoconsistenza tra quantità di partenza e risultati del calcolo si sfruttano per la risoluzione numerica della maggior parte delle approssimazioni delle equazioni di Hedin o più in generale di una teoria a molti corpi.

Hartree Approximation

Precedente all'approssimazione di Hartree-Fock è la più semplice *approssimazione di Hartree* (1927), che non considera nella (4.43) il termine di scambio $\mathcal{G}_{HF}(1, 2')\mathcal{G}_{HF}(2, 1')$ dovuto all'antisimmetria nella statistica di Fermi; in questo modo la self-energia coincide con il solo termine a *un* punto del potenziale di Hartree (4.34), cosicchè il propagatore $\mathcal{G}_H(1, 2)$ sia in effetti un propagatore di tipo gaussiano con un'Hamiltoniana a un corpo modificata dalla presenza aggiuntiva del potenziale di Hartree:

$$[k(1) + \mathcal{U}_H(1)]\mathcal{G}_H(1, 2) = -\hbar\delta(1, 2) \quad (4.46)$$

La corrispondente equazione per le autofunzioni $\phi_\sigma^{(k)}(\mathbf{x})$ mostra chiaramente che al termine originario non locale $\frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|}$ di interazione coulombiana tra gli elettroni (cfr. (3.1)) viene sostituito un potenziale *locale* $u_H(\mathbf{x})$ generato da tutti gli elettroni del sistema (campo medio):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u(\mathbf{x}) + u_H(\mathbf{x}) \right] \phi_\sigma^{(k)}(\mathbf{x}) = \epsilon_k \phi_\sigma^{(k)}(\mathbf{x}) \quad (4.47)$$

Data la separabilità dell'Hamiltoniana in questa approssimazione, cioè $\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(\mathbf{x}_i, \nabla_i)$, la funzione d'onda a molti corpi $\Psi_{\sigma_1 \dots \sigma_N}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$ si fattorizza nel prodotto delle N singole autofunzioni $\phi_\sigma^{(k)}(\mathbf{x})$; successivamente, la richiesta fisica (dovuta alla statistica di Fermi) di antisimmetria della funzione d'onda riporterebbe di nuovo alla più completa approssimazione di Hartree-Fock, con $\Psi_{\sigma_1 \dots \sigma_N}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$ espressa tramite un *determinante di Slater*.

Concretamente, se l'interazione tra le particelle è a lungo range (come accade nella fisica atomica) il termine di scambio, che discrimina tra \mathcal{G}_H e \mathcal{G}_{HF} , è spesso trascurabile rispetto al termine di Hartree, cosicchè l'approssimazione di Hartree è in effetti sufficiente a risolvere il problema (una provvidenziale cancellazione tra termine di scambio e correlazione aiuta in questo senso). Al contrario, se l'interazione è a corto range (fisica nucleare), l'ordine di grandezza dei due termini è lo stesso ed è quindi necessario ricorrere alla più completa approssimazione di Hartree-Fock (cfr. [11], pag. 126).

D'altra parte, anche l'approssimazione di Hartree-Fock soffre di alcune lacune: mentre infatti essa incorpora nella propria struttura almeno il termine *leading* del contributo di scambio (che garantisce che due elettroni con lo stesso spin non vadano ad occupare lo stesso stato quantico), manca completamente un ipotetico contributo di correlazione tra elettroni con spin diversi, trascurabile nei sistemi atomici ma importante quando si vadano a trattare i solidi. In effetti la sola approssimazione di Hartree-Fock non è in grado di impedire a due elettroni con spin opposto di occupare lo stesso stato di singola particella, al costo di un'enorme energia di repulsione coulombiana; conseguenza di ciò sono risultati qualitativamente scorretti come la densità nulla degli stati con energia pari all'energia di Fermi nei metalli [17].

Una generalizzazione dell'approssimazione di Hartree-Fock che tenga conto degli effetti di *screening* attorno ad ogni singolo elettrone è l'approssimazione GW, risalente allo stesso lavoro [14] in cui Hedin derivò le proprie equazioni.

4.3.2 GW-approximation

Partendo dall'approssimazione di Hartree-Fock, il termine di scambio (4.41) può essere ulteriormente raffinato (e l'approssimazione – in linea di principio – migliorata) sostituendo all'interazione nuda \mathcal{U}_0 l'interazione rivestita \mathcal{U} (che corrisponde fisicamente ad un'interazione *schermata*), mediante l'approssimazione grafica:

$$(4.48)$$

Come si vede, questo *raffinamento* di Hartree-Fock è equivalente a dimenticarsi del vertice, o meglio, rifacendoci alla quinta equazione di Hedin (4.40), a sostituire il vertice esatto $\Gamma_{\mu\nu}(1, 2, 3)$ con la sua controparte nuda $\delta_{\mu\nu}\delta(1 - 2)\delta(2 - 3)$, aggirando così l'unica equazione non integrale (e più difficilmente trattabile) delle cinque di Hedin, che diventano:

$$\begin{cases} \mathcal{G}_{\sigma\sigma'}(1, 1') = \mathcal{G}_{\sigma\sigma'}^0(1, 1') + \mathcal{G}_{\sigma\mu}^0(1, 2)\Sigma_{\mu\nu}^*(2, 2')\mathcal{G}_{\nu\sigma'}(2', 1') \\ \mathcal{U}(1, 2) = \mathcal{U}_0(1, 2) + \mathcal{U}_0(1, 1')\Pi^*(1', 2')\mathcal{U}(2', 2) \\ \Sigma_{\sigma\sigma'}^*(1, 1') = \frac{1}{\hbar}\delta_{\sigma\sigma'}\delta(1 - 1')\mathcal{U}_0(1, 2)\mathcal{G}_{\rho\rho}(2, 2^+) - \frac{1}{\hbar}\mathcal{G}_{\sigma\sigma'}(1, 1')\mathcal{U}(1', 1) \\ \Pi^*(1, 1') = \frac{1}{\hbar}\mathcal{G}_{\sigma\sigma'}(1, 1')\mathcal{G}_{\sigma'\sigma}(1', 1^+) \end{cases}$$

A parte le funzioni a due punti irriducibili che servono per calcolarle, le uniche incognite del problema sono ora il propagatore fermionico \mathcal{G} e quello bosonico \mathcal{U} , quest'ultimo chiamato talvolta W in letteratura: da qui il nome *GW* dell'approssimazione.

Negli atomi, dove gli effetti di schermo sono ridotti, l'approssimazione GW tende a quella di Hartree-Fock – che in effetti è già sufficientemente buona per i sistemi atomici. Al contrario, nei semiconduttori e negli isolanti, dove lo screening è più importante, la GWA riduce – in accordo con gli esperimenti – i gap di energia che si otterrebbero dalla più blanda approssimazione di Hartree-Fock (vedi figure 4.1 e 4.2): in effetti la GWA può essere considerata come “lo strumento a tutt'oggi (2002) più potente per i calcoli di *band-structure*” [25].

Solo quando le correlazioni tra gli elettroni sono eccessivamente forti come negli ossidi dei metalli di transizione o negli *f*-electron systems, è necessario ricorrere a teorie ibride come la cosiddetta GW+DMFT [18].

4.3.3 Random Phase Approximation

Limitandosi all'ordine *leading* – oltre il quale è spesso difficile spingersi – in cui il propagatore \mathcal{G} è sostituito dalla sua controparte nuda \mathcal{G}_0 , la polarizzazione propria Π^* nell'approssimazione GW è espressa in termini di quella che va sotto il nome di *random-phase-approximation*, definita dalla relazione:

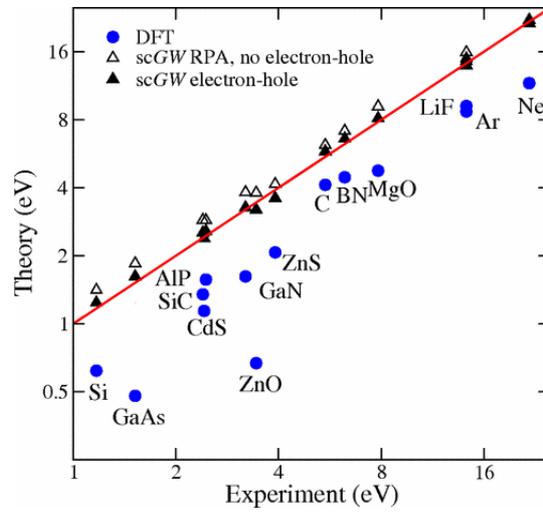


Figura 4.1: Gap di banda teorico e sperimentale per semiconduttori (Ge, Si, SiC, GaAs, GaN, ZnO, ZnS, CdS, e AlP), isolanti (C, BN, MgO, LiF) e gas nobili allo stato solido (Ar e Ne) calcolati [19] in DFT, GW autoconsistente con $\Pi^* = \Pi^{(0)}$ (scGW RPA) e la stessa con alcune correzioni di vertice dovute all'interazione elettrone-buca (scGW).

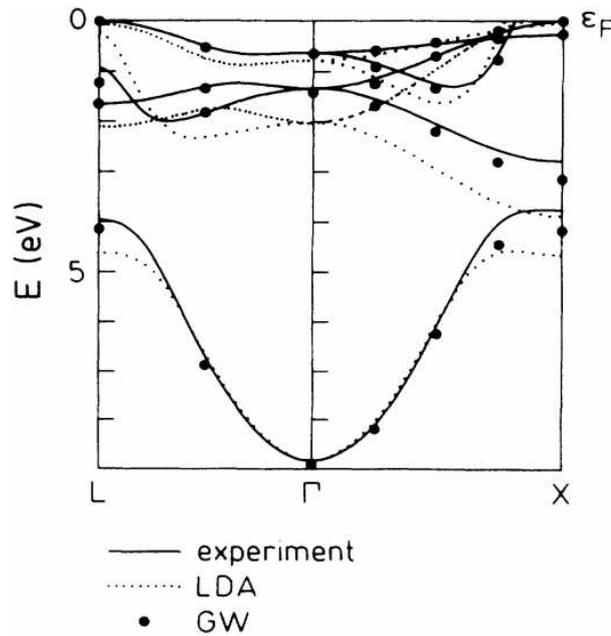
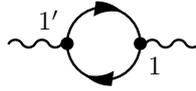


Figura 4.2: Struttura a bande del Ni nelle direzioni ΓL e ΓX calcolato in DFT LDA e in GW RPA, con $\Gamma \equiv (0, 0, 0)$, $X \equiv (1, 0, 0)$ e $L \equiv (0.5, 0.5, 0.5)$, dove (x, y, z) sono punti nella zona di Brillouin; l'energia è misurata a partire dall'energia di Fermi (da F. Aryasetiawan, Self-energy of ferromagnetic nickel in the GW approximation, *Phys. Rev. B*, 46, 20 (1992)).

$$\Pi^*_{RPA}(1, 1') = \frac{1}{\hbar} \sum_{\sigma\sigma'} \mathcal{G}^0_{\sigma\sigma'}(1, 1') \mathcal{G}^0_{\sigma'\sigma}(1', 1)$$

(4.49)

$\Pi^*_{RPA} \equiv \Pi^{*(0)}$ è chiamata *funzione di Lindhard* ed ha un'espressione universale, che non dipende dalla particolare interazione a due corpi in esame. Dal significato del propagatore, inoltre, si capisce come questo oggetto descriva l'eccitazione simultanea di un elettrone e di una buca, che si formano in $1'$ e si annichilano in 1 senza interagire tra loro (essendo il vertice nudo, cfr. (4.39)):



L'equazione di Dyson $\mathcal{U} = \mathcal{U}_0 + \mathcal{U}_0 \Pi^* \mathcal{U}$, quindi, mostra che nella RPA lo screening del potenziale è fornito dalla (ripetuta) eccitazione di successive ed indipendenti coppie elettrone-buca:

$$\mathcal{U}_{RPA} = \text{~~~~~} +$$
(4.50)

Questi diagrammi costituiscono i contributi *massimamente divergenti* di un'ipotetica espansione perturbativa di Σ^*_{XC} , come è facile vedere nello spazio reciproco, dove la catena di n bolle (tra tutti gli altri possibili diagrammi di self-energia), espressa graficamente dalla relazione⁵:

$$\Sigma^*_{XC}{}^{RPA}(1, 1') = \mathcal{G}^0 \text{~~~~~} \mathcal{U}_{RPA}$$
(4.51)

⁵Rispetto all'approssimazione di Hartree-Fock (4.41) in cui si *riveste* il propagatore (\mathcal{G}_{HF}) ma ci si accontenta di un'interazione *nuda* (\mathcal{U}_0), nella RPA si *riveste* l'interazione (\mathcal{U}_{RPA}) lasciando *nudo* il propagatore (\mathcal{G}^0); al contrario, nell'approssimazione GW si rivestono sia il propagatore che l'interazione.

ha un'espressione analitica potenzialmente divergente nell'infrarosso, per via del termine $\int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \left(\frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q}|^2} \right)^{n+1} \sim \int_0 dq/q^{2n} \sim \lim_{\eta \rightarrow 0^+} 1/\eta^{2n-1}$ che deriva dalla presenza simultanea di $n+1$ interazioni nude *tutte* con lo stesso momento trasferito \mathbf{q} . D'altra parte, risommando queste bolle attraverso l'equazione di Dyson⁶ si rimuove la divergenza ottenendo un contributo logaritmico – quindi non analitico – per la self-energia tramite l'introduzione del potenziale schermato in approssimazione RPA, che nello spazio reciproco è espresso da:

$$\mathcal{U}_{RPA}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q}|^2 - 4\pi e^2 \Pi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega)}$$

Risolvendo il potenziale nudo $v(\mathbf{q}) = 4\pi e^2/|\mathbf{q}|^2$, si può introdurre la funzione dielettrica generalizzata $\epsilon_{RPA}(\mathbf{q}, \omega) = 1 - v(\mathbf{q})\Pi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega)$, tramite cui il potenziale rivestito assume la forma suggestiva $\mathcal{U}_{RPA}(\mathbf{q}, \omega) = v(\mathbf{q})/\epsilon_{RPA}(\mathbf{q}, \omega)$: la funzione dielettrica ϵ_{RPA} *riduce* l'intensità dell'interazione nuda per via delle infinite eccitazioni buca-particella che avvengono nel sistema, ed è possibile dimostrare che l'effetto complessivo sia quello di schermare il potenziale coulombiano a lungo range $v(\mathbf{q})$ trasformandolo – nel caso statico $\omega = 0$ e per piccoli \mathbf{q} – in un'interazione alla Yukawa a corto range:

$$v(\mathbf{q}) = \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q}|^2} \longrightarrow \mathcal{U}_{RPA}(\mathbf{q}, \omega = 0) \underset{\mathbf{q} \rightarrow 0}{\sim} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q}|^2 + k_{TF}^2}$$

Ovviamente le eccitazioni buca-particella non abbracciano la totalità dei fenomeni possibili, per i quali non ci si potrebbe limitare alla (4.49) come espressione della polarizzazione propria, ma riescono comunque a descrivere molte proprietà del gas di elettroni ad alta densità, tra cui la comparsa dei *plasmoni*, oscillazioni collettive della densità elettronica. In effetti, quest'approssimazione è particolarmente buona proprio nel limite di alte densità, dove il contributo cinetico domina su quello potenziale⁷: definita infatti la distanza media tra gli elettroni r tramite la relazione $\frac{4}{3}\pi r^3 = V/N$, una prima stima per energia cinetica ed energia coulombiana è data da:

$$E_K \sim \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \quad E_C \sim \frac{e^2}{r}$$

Il rapporto tra le due può essere espresso in funzione della quantità adimensionale $r_s := r/a_0$ detta “raggio di Wigner-Seitz”, con a_0 raggio di Bohr:

$$\frac{E_C}{E_K} \sim \frac{me^2}{\hbar^2} r \sim r_s \equiv \left[\left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{m_e c^2}{(\hbar c)^2} \right] \frac{e^2}{n^{1/3}}$$

Anche solo a partire da questa semplicistica stima, si intuisce come il limite di alte densità corrisponda a piccoli valori del parametro r_s , dove è lecito

⁶M. Gell-Mann, K.H. Brueckner, Correlation Energy of an Electron Gas at High Density, Phys. Rev. 106 364 (1957).

⁷Se, al contrario, il contributo dell'energia potenziale fosse dominante su quello cinetico, il sistema risultante sarebbe il famoso *crystallo di Wigner*, un ipotetico reticolo *solido* di elettroni che si instaura per $r_s \sim 100$, in cui l'unico effetto dell'energia cinetica è la vibrazione di punto zero del reticolo stesso. Sfortunatamente i metalli reali vedono una competizione “ad armi pari” tra energia cinetica ed energia potenziale, cosicché RPA da una parte e crystallo di Wigner dall'altra siano – per questi – solo approssimazioni.

impostare uno sviluppo perturbativo in potenze di e^2 . D'altra parte, considerando perturbativamente e^2 , dal momento che il potenziale nudo ha la forma $v(\mathbf{q}) = 4\pi e^2/|\mathbf{q}|^2$, è naturale aspettarsi importanti contributi dai piccoli valori del momento scambiato \mathbf{q} , dove appunto i *ring diagrams* costituiscono i termini massimamente divergenti: ecco spiegato perchè la RPA è una buona approssimazione della self-energia Σ_{XC}^* ad alte densità⁸.

4.3.4 RPA dal punto di vista funzionale

È possibile *costruire* la RPA direttamente a partire dall'integrale funzionale (3.16), che riscriviamo nella forma compatta:

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}[\varphi] e^{-\frac{1}{\hbar} \varphi \cdot \left(-\frac{\nabla^2}{8\pi}\right) \varphi} \int \mathcal{D}[\bar{\psi}_\sigma] \mathcal{D}[\psi_\sigma] e^{-\frac{1}{\hbar} \bar{\psi}_\sigma \cdot \left(\hbar \frac{\partial}{\partial \tau} - \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + u(\mathbf{x}) - \mu + ie\varphi\right) \psi_\sigma} \quad (3.16)$$

con $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} \equiv \int d1 A(1) B(1)$. Essendo il secondo esponente una forma quadratica esatta, l'integrale sui campi di Grassmann è gaussiano e quindi facilmente calcolabile tramite la formula (2.19):

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}[\varphi] \exp -\frac{1}{\hbar} \left[\varphi \cdot \left(-\frac{\nabla^2}{8\pi}\right) \varphi - 2\hbar \ln \det \frac{1}{\hbar} \left(\hbar \frac{\partial}{\partial \tau} - \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + u(\mathbf{x}) - \mu + ie\varphi \right) \right]$$

dove il fattore 2 deriva dalla doppia degenerazione di spin $s = \pm 1/2$. Come si vede il problema è stato ridotto ad una teoria efficace sull'*unico* campo bosonico $\varphi(\mathbf{x}, \tau)$, al prezzo di un potenziale enormemente più complicato del precedente. D'altra parte è possibile riconoscere nella forma del potenziale il propagatore libero fermionico $-\mathcal{G}_0^{-1}(1, 2)$, in modo tale che la precedente equazione diventi:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \int \mathcal{D}[\varphi] \exp -\frac{1}{\hbar} \left[\varphi \cdot \left(-\frac{\nabla^2}{8\pi}\right) \varphi - 2\hbar \ln \det \left(-\mathcal{G}_0^{-1}(1, 2) + \frac{ie}{\hbar} \varphi(1) \delta(1, 2) \right) \right] \\ &= \int \mathcal{D}[\varphi] \exp -\frac{1}{\hbar} \left[\varphi \cdot \left(-\frac{\nabla^2}{8\pi}\right) \varphi - 2\hbar \text{Tr} \ln \left(\delta(1, 2) - \frac{ie}{\hbar} \mathcal{G}_0(1, 2) \varphi(2) \right) \right] \end{aligned} \quad (4.52)$$

avendo rinormalizzato la misura di integrazione $\mathcal{D}[\varphi]$ assorbendo il termine $[\det(-\mathcal{G}_0^{-1})]^2$ ed avendo usato l'identità $\text{Tr} \ln = \ln \det$.

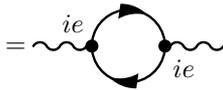
La (4.52) è una relazione esatta, punto di partenza di diverse teorie ed approssimazioni. La RPA, in particolare, consiste in un'espansione perturbativa nel parametro e , supposto piccolo, del logaritmo nel potenziale efficace, sfruttando lo sviluppo di Taylor $\ln(1-x) = -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} x^n$:

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}[\varphi] \exp -\frac{1}{\hbar} \left[\varphi \cdot \left(-\frac{\nabla^2}{8\pi}\right) \varphi + 2\hbar \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \text{Tr} \left(\frac{ie}{\hbar} \mathcal{G}_0(1, 2) \varphi(2) \right)^n \right] \quad (4.53)$$

Formalmente quest'espressione è ancora esatta. Trascurando però le inserzioni di Hartree (i *tadpole*, proporzionali a $ie\mathcal{G}_0(1, 1)\varphi(1)$), i termini con n dispari sono soppressi, cosicchè lo sviluppo *effettivo* sia in e^2 anzichè in e ; il primo

⁸Al contrario, per basse densità e e per interazioni a corto range come quelle nucleari, il contributo maggiore proviene dai *ladder diagrams*.

termine non banale nell'espansione del logaritmo è quindi quello con $n = 2$, che costituisce effettivamente l'espressione analitica della singola bolla (4.49):

$$\begin{aligned}
 2\hbar \frac{1}{n} \text{Tr} \left(\frac{ie}{\hbar} \mathcal{G}_0(1, 2) \varphi(2) \right)^n \Big|_{n=2} &= -\frac{e^2}{\hbar} \mathcal{G}_0(1, 2) \varphi(2) \mathcal{G}_0(2, 1) \varphi(1) = \\
 &= -\frac{e^2}{2} \varphi(1) \Pi_{RPA}^*(1, 2) \varphi(2) = \\
 &= \text{diagramma}
 \end{aligned}$$


avendo già sommato sugli spin della loop fermionica, da cui il fattore $\frac{1}{2}$. Trascurare *ogni* contributo oltre il termine $n = 2$ costituisce la *random phase approximation*, in cui l'azione risultante è quadratica, quindi sommabile:

$$\mathcal{Z}_{RPA} = \int \mathcal{D}[\varphi] \exp -\frac{1}{2\hbar} \int d1d2 \varphi(1) \left(-\delta(1, 2) \frac{1}{4\pi} \nabla^2 - e^2 \Pi_{RPA}^*(1, 2) \right) \varphi(2)$$

Dalla (4.25), si vede che il termine in parentesi non è altro che $e^2 \mathcal{U}_{RPA}^{-1}$, da cui discende la validità dell'equazione di Dyson in approssimazione RPA (4.50):

$$\mathcal{U}_{RPA} = \mathcal{U}_0 + \mathcal{U}_0 \Pi_{RPA}^* \mathcal{U}_{RPA}$$

Recuperando il propagatore fermionico, la funzione di partizione in approssimazione RPA risulta essere infine:

$$\mathcal{Z}_{RPA} = \frac{(\det [-\mathcal{G}_0^{-1}])^2}{(\det [\frac{e^2}{2\pi\hbar} \mathcal{U}_{RPA}^{-1}])^{1/2}} \quad (4.54)$$

(avendo “tolto” da \mathcal{G}_0 la dipendenza dallo spin) che, come si vede, è un risultato analitico, al costo di aver ridotto l'espansione infinita del logaritmo ad un solo termine [$n = 2$].

Capitolo 5

Density Functional Theory

Se l'approssimazione di Hartree-Fock tralascia fin da subito le conseguenze dello screening (non introducendo il potenziale schermato \mathcal{U}), e se la GWA non considera possibili rinormalizzazioni dovute al vertice (come l'interazione elettrone-buca), la *density functional theory* (DFT) – che non trova le proprie origini nell'ambito di una teoria many-body diagrammatica ma nella più elementare equazione di Schrödinger – promette di considerare *qualsiasi* effetto fin da subito, essendo il linea di principio una teoria *esatta* che si pone, nella risoluzione dei problemi a molti corpi, alternativamente come concorrente o alleata delle tecniche diagrammatiche derivanti dalle equazioni di Hedin [25].

5.1 I pionieri: Hartree e Thomas-Fermi

La nascita ufficiale della DFT coincide con due famosi articoli di Hohenberg e Kohn [20] e Kohn e Sham [21] pubblicati verso la metà degli anni '60, sebbene possibili avanguardie di questa teoria possano essere considerati i metodi *approssimati* di Hartree (HA) e di Thomas-Fermi (TFA), entrambi del 1927. In effetti la moderna DFT può essere vista come l'“esattificazione” di questi ultimi due – come ebbe a dire Walter Kohn stesso nella sua *nobel lecture* [22] del 1998 – con l'articolo di Hohenberg e Kohn che esattifica la TFA e quello di Kohn e Sham che esattifica la HA (cfr. tabella 5.1).

Lo scopo rimane sempre quello di risolvere l'Hamiltoniana a N elettroni (3.1) che, in prima quantizzazione, assume la forma *non-separabile*:

$$\hat{H} = \sum_i \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} + u(\hat{\mathbf{x}}_i) \right) + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\hat{\mathbf{x}}_i - \hat{\mathbf{x}}_j|} \quad (3.1)$$

Come abbiamo visto precedentemente, il metodo di Hartree consiste nel riportare il problema a *molti* corpi (3.1) ad N problemi a *un* corpo (cfr. (4.47)) in cui il singolo elettrone di carica $-e$ risente dell'azione elettrostatica di tutti gli altri N (non $N - 1$: qui ha origine l'interazione non fisica dell'elettrone con sè stesso) attraverso un campo medio locale $u_H(\mathbf{x})$ fornito dall'espressione classica:

$$u_H(\mathbf{x}) = \int \frac{(-e)(-en(\mathbf{x}')d^3x')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} = \frac{\delta E_H[n(\mathbf{x})]}{\delta n(\mathbf{x})}$$

avendo introdotto il corrispondente contributo all'energia $E_H[n(\mathbf{x})]$ – funzionale della densità $n(\mathbf{x})$ – fornito dall'espressione classica:

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{(-e)(-e)}{|\hat{\mathbf{x}}_i - \hat{\mathbf{x}}_j|} \rightarrow E_H[n(\mathbf{x})] \equiv \frac{e^2}{2} \int d^3x d^3x' \frac{n(\mathbf{x})n(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}$$

Quest'approssimazione coglie in effetti il termine principale dell'interazione tra elettrone e sistema (si veda la figura 5.1), ma trascura tutte le correzioni quantistiche, ovvero i termini di scambio (tra cui il contributo di Fock) e le correlazioni successive: l'idea della DFT è di tener conto di ogni contributo possibile senza d'altra parte rinunciare ad una descrizione del sistema ad *una particella*; l'articolo [21] di Kohn e Sham si muove in questa direzione.

La seconda caratteristica fondamentale della DFT – il suo fare della *densità* la quantità di principale interesse – si può far risalire ai lavori pionieristici di Thomas¹ e di Fermi² in cui ciascun termine dell'Hamiltoniana (3.1) viene espresso – per il *ground state* – in termini della singola funzione $n(\mathbf{x}) \equiv n_{GS}(\mathbf{x})$:

$$E_{GS}^{TF}[n(\mathbf{x})] = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} \int d^3x [n(\mathbf{x})]^{5/3} + \int d^3x n(\mathbf{x})u(\mathbf{x}) + E_H[n(\mathbf{x})]$$

Il primo termine rappresenta il contributo cinetico – esatto nel solo caso di densità costante³ – il secondo rappresenta l'interazione del sistema col campo esterno $u(\mathbf{x})$ e il terzo è il contributo a livello classico di energia coulombiana repulsiva tra i vari elettroni. Dei tre, solo il secondo contributo è esatto⁴: il termine cinetico è infatti stato costruito come una generalizzazione formale del caso omogeneo non interagente (fermioni liberi), mentre il contributo di interazione tra elettroni si limita all'espressione classica di Hartree, cosicché “il sistema di elettroni sia rappresentato in sostanza come un liquido classico” [20].

¹L. H. Thomas, The calculation of atomic fields, Proc. Camb. Phil. Soc. 23 (5) 542 (1927).

²E. Fermi, Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Proprietà dell'Atomo, Rend. Accad. Naz. Lincei 6 602-607 (1927).

³Il termine cinetico del funzionale di Thomas-Fermi deriva da una generalizzazione al caso di densità non costanti dell'energia cinetica di un gas perfetto di fermioni nel proprio ground state: per questi ultimi non è difficile dimostrare come l'energia sia data da $E_{GS} = 3/5 N \epsilon_F$, dove $\epsilon_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m$ e $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$; passando dalla costante $n = N/V$ alla funzione $n(\mathbf{x})$ si può riscrivere il numero totale di particelle come l'integrale di $n(\mathbf{x})$ su tutto lo spazio e quindi l'energia diventa:

$$E_{GS} = \frac{3}{5} \int d^3x n(\mathbf{x}) \frac{\hbar^2}{2m} [3\pi^2 n(\mathbf{x})]^{2/3} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} \int d^3x [n(\mathbf{x})]^{5/3} \equiv T_{TF}[n(\mathbf{x})]$$

Ovviamente la sostituzione $N/V \rightarrow n(\mathbf{x})$ è lecita nel solo caso omogeneo, pertanto anche il contributo cinetico a $E_{GS}[n(\mathbf{x})]$ è esatto solamente quando la densità degli elettroni sia costante. Quando ciò non avvenisse, è possibile raffinare quest'espressione considerando piccole variazioni di densità, che comportano l'aggiunta di un ulteriore termine all'energia cinetica (Weizsäcker 1935):

$$T_W[n(\mathbf{x})] = \frac{\hbar^2}{8m} \int d^3x \frac{|\nabla n(\mathbf{x})|^2}{n(\mathbf{x})}$$

Un ultimo prefattore λ , con $1/9 \leq \lambda \leq 1$ a $T_W[n(\mathbf{x})]$ aiuta il fit con i dati sperimentali.

⁴Infatti il campo esterno $u(\mathbf{x})$ contribuisce all'Hamiltoniana in seconda quantizzazione con il termine $\hat{U} = \sum_{\sigma} \int d^3x \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{x}) u(\mathbf{x}) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{x})$, che corrisponde all'autovalore sul ground state:

$$U_{GS} \equiv \langle GS | \hat{U} | GS \rangle = \int d^3x u(\mathbf{x}) \sum_{\sigma} \langle GS | \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{x}) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{x}) | GS \rangle = \int d^3x u(\mathbf{x}) n(\mathbf{x})$$

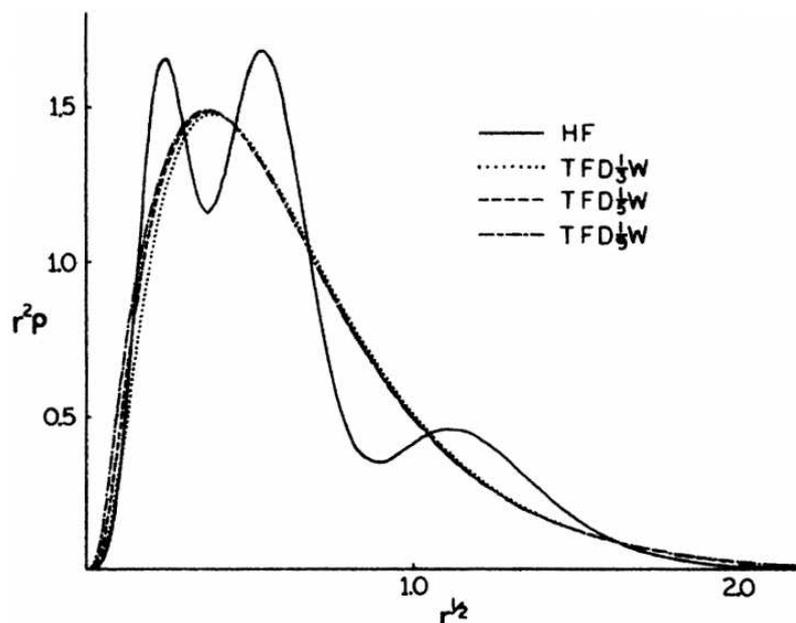


Figura 5.1: Densità elettronica dell'Ar in funzione della distanza dal nucleo, in approssimazione di Hartree-Fock e di Thomas-Fermi; in quest'ultimo caso – raffinato dai contributi di scambio di Dirac e da un ulteriore termine alla Weizsäcker $\lambda T_W[n(\mathbf{x})]$, con $\lambda = 1/3, 1/5, 1/9$ – non sono presenti fenomeni di screening e il decadimento della densità non è esponenziale (da “W. Yang, Gradient correction in Thomas-Fermi theory, *Phys. Rev. A* 34, 4575 (1986)”).

L'elevato livello di approssimazione introdotto rende la teoria di Thomas-Fermi debolmente predittiva per quanto riguarda le proprietà di struttura elettronica della materia (figura 5.1), nonostante i miglioramenti dovuti a Dirac (che aggiunge un termine di scambio all'energia) e a Weizsäcker (che raffina il termine cinetico): mancano evidenze di una struttura a shell negli atomi (o di oscillazioni di Friedel nei solidi), manca un decadimento esponenziale della densità a partire dal nucleo ($n(r) \sim 1/r^6$) e manca la possibilità di legame molecolare tra atomi, come mostrato nel 1962 da Teller⁵.

Ciononostante la TFA rimane il primo tentativo di esprimere tutte le proprietà del ground state in termini di un'unica funzione *osservabile* di tre variabili – $n(\mathbf{x})$ – in opposizione alla trattazione quantistica elementare che prevederebbe l'utilizzo di una funzione complessa di $4N$ variabili, $\psi_{\sigma_1 \dots \sigma_N}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$.

La domanda naturale è “se sia possibile, per lo meno in linea di principio, poter dare una descrizione *completa* ed *esatta* della struttura elettronica del ground state in termini della sola funzione $n(\mathbf{x})$ ” [22].

La risposta è sì.

⁵E. Teller, On the Stability of Molecules in the Thomas-Fermi Theory, *Rev. Mod. Phys.* 34, 627 (1962). In effetti questo risultato non è inatteso una volta realizzato che l'approssimazione di Thomas-Fermi è esatta nel limite di infinita carica nucleare, che ovviamente non permette il legame chimico.

5.2 L'approccio di Hohenberg e Kohn alla DFT

La *density functional theory* si sviluppa una volta riconosciuto che – per il ground state – così come approssimativamente indicato dalle teorie alla Thomas-Fermi, c'è una corrispondenza biunivoca (a meno di termini costanti) tra potenziale esterno applicato al sistema e densità con la quale il sistema risponde.

Formalizziamo questa affermazione considerando l'Hamiltoniana a molte particelle (3.1), che riscriviamo come $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$, dove $\hat{T} = \sum \hat{\mathbf{p}}_i^2/2m$ è l'energia cinetica del sistema, $\hat{U} = \sum u(\hat{\mathbf{x}}_i)$ è l'energia dovuta al potenziale esterno e $\hat{V} = (e^2/2) \sum_{i \neq j} 1/|\hat{\mathbf{x}}_i - \hat{\mathbf{x}}_j|$ rappresenta l'interazione tra i vari elettroni. Dei tre termini che la compongono, il primo ed il terzo sono inerenti al gas elettronico in sè, mentre il secondo termine dipende dal particolare sistema in esame (atomi, molecole, solidi...), ed è specificato dalla forma della funzione $u(\mathbf{x})$.

Il primo teorema di Hohenberg e Kohn mette in evidenza come tutte le proprietà del ground state siano determinate una volta nota la densità $n(\mathbf{x})$, a sua volta in dipendenza uno a uno con il potenziale esterno $u(\mathbf{x})$:

Teorema 5.2.1 (Hohenberg e Kohn). *La densità elettronica del ground state $n(\mathbf{x})$ determina univocamente il potenziale esterno $u(\mathbf{x})$, a meno di eventuali termini costanti.*

D'altra parte, $u(\mathbf{x})$ fissa in maniera univoca l'Hamiltoniana (a meno di costanti aggiuntive), che a sua volta determina il proprio ground state ed in particolare l'energia di tale stato; in conclusione, quindi, l'energia del ground state diventa un *funzionale* della densità:

$$E_{GS} = E_{GS}[n(\mathbf{x})] \quad (5.1)$$

Diverse funzioni $n(\mathbf{x})$ – tutte normalizzate dalla condizione $\int d^3x n(\mathbf{x}) = N$ – producono diversi valori di energia per il ground state, ma qual'è la *vera* energia di questo stato, caratterizzato dall'essere lo stato di minima energia possibile? A questa domanda risponde il secondo teorema di Hohenberg e Kohn:

Teorema 5.2.2 (Hohenberg e Kohn). *Il funzionale $E_{GS}[n(\mathbf{x})]$ assume il suo valore minimo in corrispondenza della densità del ground state.*

L'insieme di questi due teoremi fornisce un metodo costruttivo (*constrained search method*⁶) per determinare l'energia del ground state, che, per uno stato di prova Ψ_n^α corrispondente alla densità⁷ (di prova) $\tilde{n}(\mathbf{x})$, si può esprimere come (teorema 1):

$$E[\tilde{n}(\mathbf{x})] = \langle \Psi_n^\alpha | [\hat{T} + \hat{U} + \hat{V}] | \Psi_n^\alpha \rangle = \tilde{F}[\tilde{n}(\mathbf{x})] + \int d^3x \tilde{n}(\mathbf{x})u(\mathbf{x})$$

⁶M. Levy, Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 76, 6062 (1979); E. Lieb, Density functionals for coulomb systems, Int. Jour. Quant. Chem. 24, 243-277 (1983)

⁷La densità di prova $\tilde{n}(\mathbf{x})$ deve appartenere allo spazio delle "*N-representable densities*", cioè l'insieme di tutte le densità ottenibili da un'opportuna funzione d'onda antisimmetrica $\Psi_{\sigma_1 \dots \sigma_N}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$. Sottinsieme di questo spazio è quello delle "*V-representable densities*", contenente le densità ottenibili da un qualche potenziale esterno $u(\mathbf{x})$. Si assume che questo spazio sia sufficientemente "denso" da poter essere identificato – ad ogni fine pratico – con l'insieme di *tutte* le possibili funzioni densità.

avendo definito il funzionale $\tilde{F}[\tilde{n}(\mathbf{x})] \equiv \langle \Psi_n^\alpha | [\hat{T} + \hat{V}] | \Psi_n^\alpha \rangle$. Il secondo teorema, insieme al principio di minimizzazione di Rayleigh-Ritz, fornisce il metodo per trovare la densità del ground state: a $\tilde{n}(\mathbf{x})$ fissato, si minimizza il funzionale $\tilde{F}[\tilde{n}(\mathbf{x})]$ rispetto a tutte le funzioni d'onda $\Psi_n^\alpha(\mathbf{x}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{x}_N\sigma_N)$ che corrispondono a quella determinata densità $\tilde{n}(\mathbf{x})$, cioè soggette alla condizione $\tilde{n}(\mathbf{x}) = N \sum_{\{\sigma\}} \int d^3x_2 \dots d^3x_N |\Psi_n^\alpha(\mathbf{x}\sigma_1, \mathbf{x}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{x}_N\sigma_N)|^2$; si ottiene così il nuovo funzionale *universale* (cioè indipendente dal particolare potenziale esterno considerato):

$$F[\tilde{n}(\mathbf{x})] = \min_{\Psi_n^\alpha \rightarrow \tilde{n}(\mathbf{x})} \tilde{F}[\tilde{n}(\mathbf{x})] \quad (5.2)$$

Successivamente si minimizza il funzionale $E[\tilde{n}(\mathbf{x})]$ rispetto al proprio argomento, con la condizione (implementabile attraverso un moltiplicatore di Lagrange μ , interpretabile come il potenziale chimico del sistema) che $\int d^3x n(\mathbf{x}) = N$:

$$\begin{aligned} 0 &= \left. \frac{\delta E[\tilde{n}(\mathbf{x})]}{\delta \tilde{n}(\mathbf{x})} \right|_{\tilde{n}(\mathbf{x})=n(\mathbf{x})} = \\ &= \left. \frac{\delta}{\delta \tilde{n}(\mathbf{x})} \left[F[\tilde{n}(\mathbf{x})] + \int d^3x \tilde{n}(\mathbf{x})u(\mathbf{x}) - \mu \left(\int d^3x n(\mathbf{x}) - N \right) \right] \right|_{\tilde{n}(\mathbf{x})=n(\mathbf{x})} = \\ &= \left. \frac{\delta F[\tilde{n}(\mathbf{x})]}{\delta \tilde{n}(\mathbf{x})} \right|_{\tilde{n}(\mathbf{x})=n(\mathbf{x})} + u(\mathbf{x}) - \mu \end{aligned} \quad (5.3)$$

In questo modo la densità del ground state $n(\mathbf{x})$ viene a dipendere da μ , e l'energia E_{GS} risulta espressa dalla quantità:

$$E_{GS} \equiv E[n(\mathbf{x})] = F[n(\mathbf{x})] + \int d^3x n(\mathbf{x})u(\mathbf{x}) \quad (5.4)$$

Tutto sta nel trovare la forma funzionale di $F[n(\mathbf{x})] = \langle \Psi_n | \hat{T} + \hat{V} | \Psi_n \rangle$, essendo Ψ_n lo stato - a $n(\mathbf{x})$ fissato - che minimizza $\langle \Psi_n^\alpha | \hat{T} + \hat{V} | \Psi_n^\alpha \rangle$ stesso; per esempio l'approssimazione di Thomas-Fermi consiste nell'approssimazione:

$$F_{TF}[n(\mathbf{x})] = \frac{3\hbar^2(3\pi^2)^{2/3}}{10m} \int d^3x [n(\mathbf{x})]^{5/3} + \frac{e^2}{2} \int d^3x d^3y \frac{n(\mathbf{x})n(\mathbf{y})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|}$$

che conduce all'equazione di Eulero-Lagrange:

$$\frac{\hbar^2}{2m} [3\pi^2 n(\mathbf{x})]^{2/3} + u(\mathbf{x}) + e^2 \int d^3x' \frac{n(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} = \mu$$

ovvero l'equazione di Thomas-Fermi, la cui soluzione per $n(\mathbf{x})$ determina la densità del ground state in questa rappresentazione. Come precedentemente mostrato, quest'approssimazione è fin troppo cruda per poter descrivere anche solo qualitativamente la struttura elettronica della materia, principalmente per la rappresentazione decisamente inadeguata del termine cinetico; un fondamentale miglioramento in questa direzione viene effettuato con la teoria di Kohn e Sham, che non richiede la conoscenza esplicita del funzionale $T[n(\mathbf{x})]$ e recupera il concetto (caro ad Hartree) di particelle indipendenti.

5.3 L'approccio di Kohn e Sham alla DFT

Analizziamo la teoria di Hohenberg e Kohn per un sistema di elettroni non interagenti: in questo caso il funzionale $F[\tilde{n}(\mathbf{x})]$ coincide con $T_s[\tilde{n}(\mathbf{x})]$, l'energia cinetica del ground state di elettroni *non interagenti* con densità $\tilde{n}(\mathbf{x})$. La corrispondente equazione di minimo è:

$$\left. \frac{\delta T_s[\tilde{n}(\mathbf{x})]}{\delta \tilde{n}(\mathbf{x})} \right|_{\tilde{n}(\mathbf{x})=n(\mathbf{x})} + u(\mathbf{x}) = \mu_0 \quad (5.5)$$

Così Hohenberg e Kohn. D'altra parte non è necessario scomodare la DFT per risolvere un problema di particelle indipendenti, ma ci si può limitare ad utilizzare un'equazione di Schrödinger per ogni singola particella: esiste infatti un set di autofunzioni ortonormali $\{\varphi_j(\mathbf{x})\}_{j=1}^N$ con corrispondenti autovalori $\{\epsilon_j\}_{j=1}^N$ che risolvono N equazioni di singola particella:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi_j(\mathbf{x}) + u(\mathbf{x}) \varphi_j(\mathbf{x}) = \epsilon_j \varphi_j(\mathbf{x}) \quad (5.6)$$

In questa *felice* situazione, è immediato ottenere energia e densità del ground state, che sono dati rispettivamente da $E_{GS} = \sum_j \epsilon_j$ e $n(\mathbf{x}) = \sum_j |\varphi_j(\mathbf{x})|^2$.

Guidati da questo problema libero, sviluppiamo il funzionale $F[\tilde{n}(\mathbf{x})]$ di Hohenberg e Kohn prendendo in prestito il termine cinetico dal caso non interagente appena sviluppato, ed il termine di autointerazione dal contributo classico del funzionale di Thomas-Fermi:

$$F_{KS}[\tilde{n}(\mathbf{x})] = T_s[\tilde{n}(\mathbf{x})] + \frac{e^2}{2} \int d^3x d^3y \frac{\tilde{n}(\mathbf{x})\tilde{n}(\mathbf{y})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} + E_{XC}[\tilde{n}(\mathbf{x})] \quad (5.7)$$

L'ultimo termine $E_{XC}[\tilde{n}(\mathbf{x})]$ racchiude tutte le correzioni che derivano dall'aver sostituito all'energia cinetica la sua controparte libera e all'autointerazione la sua controparte classica⁸; le equazioni di Eulero-Lagrange in questo caso sono:

$$\left. \frac{\delta T_s[\tilde{n}(\mathbf{x})]}{\delta \tilde{n}(\mathbf{x})} \right|_{\tilde{n}(\mathbf{x})=n(\mathbf{x})} + u_{KS}(\mathbf{x}) = \mu \quad (5.8)$$

⁸Formalmente il funzionale $E_{XC}[n(\mathbf{x})]$ è pari a:

$$E_{XC}[n(\mathbf{x})] = \left(T[n(\mathbf{x})] - T_s[n(\mathbf{x})] \right) + \left(V[n(\mathbf{x})] - \frac{e^2}{2} \int d^3x d^3y \frac{n(\mathbf{x})n(\mathbf{y})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} \right)$$

con:

$$\begin{aligned} T[n(\mathbf{x})] &= \min_{\Psi_n^\alpha \rightarrow n(\mathbf{x})} \langle \Psi_n^\alpha | \hat{T} | \Psi_n^\alpha \rangle \\ T_s[n(\mathbf{x})] &= \min_{\psi_n^\alpha \rightarrow n(\mathbf{x})} \langle \psi_n^\alpha | \hat{T} | \psi_n^\alpha \rangle, \quad \psi_n^\alpha = |GS\rangle_{indep} \\ V[n(\mathbf{x})] &= \min_{\Psi_n^\alpha \rightarrow n(\mathbf{x})} \langle \Psi_n^\alpha | \hat{V} | \Psi_n^\alpha \rangle \end{aligned}$$

Spesso si separa il funzionale $E_{XC}[n(\mathbf{x})]$ in un contributo di scambio $E_X[n(\mathbf{x})]$, analogo al termine di Fock nella HFA, e in un contributo di correlazione $E_C[n(\mathbf{x})]$, che racchiude *sia* le correzioni dovute alla sostituzione $T \rightarrow T_s$ *sia* tutte le interazioni tra elettroni oltre i termini di Hartree e Fock. Mentre il primo contributo è spesso trattato esattamente – sostituendo agli orbitali di Hartree-Fock quelli di Kohn-Sham – il secondo è sempre il risultato di approssimazioni o calcoli numerici alla Monte-Carlo.

avendo introdotto il *potenziale di Kohn e Sham* $u_{KS}(\mathbf{x})$, definito da:

$$u_{KS}(\mathbf{x}) = u(\mathbf{x}) + u_H(\mathbf{x}) + u_{XC}(\mathbf{x}) \quad (5.9)$$

con:

$$u_H(\mathbf{x}) = e^2 \int d^3x' \frac{n(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \quad u_{XC}(\mathbf{x}) = \left. \frac{\delta E_{XC}[\tilde{n}(\mathbf{x})]}{\delta \tilde{n}(\mathbf{x})} \right|_{\tilde{n}(\mathbf{x})=n(\mathbf{x})}$$

Banalmente, la (5.8), che descrive un sistema di particelle interagenti con densità $n(\mathbf{x})$, è nella stessa forma della (5.5), che al contrario descrive particelle *non* interagenti con la *stessa* densità $n(\mathbf{x})$, quindi si può concludere che il sistema iniziale di elettroni *interagenti* immersi in un potenziale esterno $u(\mathbf{x})$ è equivalente, per quanto riguarda la densità $n(\mathbf{x})$ relativa al ground state, ad un insieme di elettroni *non interagenti* immersi in un potenziale efficace *locale* $u_{KS}(\mathbf{x})$ ⁹: ma per questi ultimi vale l'equazione di Schrödinger in maniera *esatta*, quindi il problema iniziale di trovare la densità del ground state $n(\mathbf{x})$ si riduce a risolvere un'equazione “alla Schrödinger” altamente non lineare in ϕ_i (questi ultimi chiamati “orbitali di Kohn e Sham”, ortogonali tra loro, che nulla hanno a che vedere con le *vere* autofunzioni del problema interagente¹⁰) detta *equazione di Kohn e Sham*:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_j(\mathbf{x}) + u_{KS}(\mathbf{x}) \phi_j(\mathbf{x}) = \epsilon_j \phi_j(\mathbf{x}) \quad (5.10)$$

con $u_{KS}(\mathbf{x})$ funzionale della densità $n(\mathbf{x})$, calcolata autoconsistentemente dalle soluzioni dell'equazione precedente come $n(\mathbf{x}) = \sum_j |\phi_j(\mathbf{x})|^2$, mentre gli ϵ_j sono meri moltiplicatori di Lagrange, *forzatamente* interpretabili come energie delle quasi-particelle¹¹; come per il metodo di Hartree-Fock, anche qui la soluzione deve essere cercata iterativamente (se non si è a conoscenza del funzionale E_{XC}): si parte da un potenziale di prova $u_{XC}[n(\mathbf{x})]$, lo si inserisce nell'equazione (5.10), si trovano le autofunzioni ϕ_i attraverso le quali si calcola la densità $n(\mathbf{x})$ e quindi infine si aggiorna¹² il potenziale $u_{XC}[n(\mathbf{x})]$, per poi ripetere il ciclo fino

⁹Qui sta la differenza con l'approssimazione di Hartree-Fock, dove l'energia di scambio non è esprimibile localmente: per questo la HFA non appartiene alla categoria delle DFT formulabili in un approccio alla Kohn-Sham.

¹⁰Infatti il determinante di Slater costruito con le autofunzioni di Kohn-Sham è decisamente surclassato dallo stesso determinante costruito con le autofunzioni di Hartree-Fock per quanto riguarda l'approssimazione del vero ground state [27]. È utile infatti ricordare che il sistema di Kohn-Sham è *solo* un modello fittizio che consente di calcolare le proprietà *esatte* del sistema reale, ma ciò non toglie che il modello in sé sia “errato”: infatti, tra tutte le teorie a particelle indipendenti – di cui il modello di Kohn-Sham fa parte – la “migliore” è certamente quella di Hartree-Fock, costruita *esattamente* come l'unica teoria che minimizzi l'energia totale del sistema a particelle indipendenti.

¹¹In effetti, sfruttando le equazioni (5.4), (5.7), (5.9) e (5.6), è facile vedere come l'energia totale del sistema non sia data semplicemente da $\sum_i \epsilon_i$, bensì dalla più complessa espressione:

$$E = \sum_i \epsilon_i - \int d^3x u_{XC}(\mathbf{x}) n(\mathbf{x}) - E_H[n(\mathbf{x})] + E_{XC}[n(\mathbf{x})]$$

¹²Infatti, sfruttando il teorema di Kato (valido solo per un potenziale esterno coulombiano)

$$Z_k = -\frac{a_0}{2n(\mathbf{x})} \left. \frac{\partial n(\mathbf{x})}{\partial r} \right|_{r \rightarrow R_k}$$

si può risalire dalla densità $n(\mathbf{x})$ alla posizione dei nuclei R_k e alla loro carica $+Z_k e$, individuando così il potenziale esterno $u(\mathbf{x})$, quindi $u_{KS}(\mathbf{x})$ e di conseguenza l'Hamiltoniana, come stabilito dal teorema di Hohenberg e Kohn.

	$E[n(\mathbf{x})]$ -functional variational-principle	self-consistent one-particle-equation
approx. theory	Thomas-Fermi theory: $E[n] = C \int n^{5/3} + \int u \cdot n + E_0^{XC}[n]$	Hartree theory: $\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u + u_H\right) \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i,$ $n = \sum \varphi_i ^2$
exact theory	Hohenberg-Kohn theory: $E[n] = F[n] + \int u \cdot n$	Kohn-Sham theory: $\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u_{KS}\right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i,$ $n = \sum \phi_i ^2$

Tabella 5.1: Le principali caratteristiche e differenze tra le teorie di Thomas-Fermi, Hartree, DFT nella formulazione di Hohenberg e Kohn e DFT nella formulazione di Kohn e Sham.

ad arrivare alla convergenza tra potenziale di partenza e potenziale di arrivo.

È ovvio che se si fosse a conoscenza della forma esatta del funzionale *universale* $E_{XC}[n(\mathbf{x})]$, basterebbe un'unica risoluzione esatta dell'equazione di Kohn e Sham per ottenere il ground state di *qualsiasi* sistema multielettronico, dall'atomo di idrogeno a molecole giganti come il DNA. Sfortunatamente non si conosce la forma di questo "santo graal" della DFT, e si deve quindi ricorrere a teorie più o meno approssimate, la più immediata delle quali è la *local density approximation*.

5.3.1 Local Density Approximation

La *local density approximation* (LDA) risale addirittura ai primi lavori nell'ambito della DFT [21], e consiste – sulla falsariga di quanto fatto da Thomas-Fermi per il contributo cinetico – nell'approssimare il funzionale $E_{XC}[n(\mathbf{x})]$ con la quantità:

$$E_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{x})] = \int d^3x n(\mathbf{x}) \epsilon_{XC}[n(\mathbf{x})] \quad (5.11)$$

dove $\epsilon_{XC}[n(\mathbf{x})]$ rappresenta la exchange-correlation energy per particella di un sistema uniforme avente *localmente* densità $n(\mathbf{x})$, scomponibile in un contributo di scambio $\epsilon_X[n(\mathbf{x})]$ ed un contributo di correlazione (ovvero tutto ciò che va *oltre* Hartree-Fock) $\epsilon_C[n(\mathbf{x})]$, a loro volta esprimibili in riferimento all'*homogeneous electron gas*¹³ (il primo esattamente ed il secondo perturbativamente) in termini del raggio *locale* di Wigner-Seitz $r_s(\mathbf{x})$, definito dalla relazione $\frac{4}{3}\pi [r_s(\mathbf{x})a_0]^3 \cdot n(\mathbf{x}) = 1$:

$$\begin{aligned} \epsilon_X[n(\mathbf{x})] &= -\frac{3e^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} [n(\mathbf{x})]^{\frac{1}{3}} = -\frac{0.458 e^2}{r_s(\mathbf{x}) a_0} && \text{(Bloch, Dirac)} \\ \epsilon_C[n(\mathbf{x})] &= \begin{cases} (0.031 \ln r_s(\mathbf{x}) - 0.046 + \mathcal{O}(r_s)) \frac{e^2}{a_0} & r_s \ll 1 & \text{(RPA)} \\ -\left(\frac{0.44}{7.8+r_s(\mathbf{x})}\right) \frac{e^2}{a_0} & r_s \gg 1 & \text{(Wigner crystal)} \end{cases} \end{aligned}$$

¹³Queste espressioni analitico-perturbative sono oggi rimpiazzate dai più precisi calcoli Monte-Carlo relativi ad un liquido di elettroni.

Atom	LSDA	GGA	Exact
H	-0.29	-0.31	-0.31
He	-1.00	-1.06	-1.09
Li	-1.69	-1.81	-1.83
Be	-2.54	-2.72	-2.76
N	-6.32	-6.73	-6.78
Ne	-11.78	-12.42	-12.50

Tabella 5.2: Exchange-correlation energy per alcuni atomi, in Hartree ($1H = e^2/a_0 = 27.21\text{eV}$); da “C. Fiolhais, F. Nogueira, M.A.L. Marques, *A Primer in Density Functional Theory*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2003)”.

Sorprendentemente, una provvidenziale cancellazione tra gli errori commessi nella LDA per l’energia di scambio (sovrastimata) e l’energia di correlazione (sottostimata), porta a risultati inaspettatamente accurati (in un approccio LDA alla Hohenberg e Kohn [20], per esempio, compaiono naturalmente le oscillazioni di Friedel, completamente assenti nelle teorie alla Thomas-Fermi). In effetti la LDA – o la LSDA, che coinvolge anche lo spin – è solitamente il primo step di una trattazione alla Kohn e Sham, ma non appena si trattino sistemi poco legati o in cui la densità non sia più lentamente variabile su distanze dell’ordine dell’inverso di k_F , è necessario ricorrere ad approssimazioni più sofisticate: la LDA, infatti, “presenta una costante tendenza all’*overbinding*”, e in genere sottostima i gap HOMO–LUMO¹⁴ nelle molecole e i gap di banda nei solidi (cfr. figure 4.1 e 4.2).

5.3.2 Oltre la Local Density Approximation

Il naturale passo successivo alla LDA consiste nell’aggiungere una dipendenza nel funzionale $E_{XC}[n(\mathbf{x})]$ dal gradiente della densità $\nabla n(\mathbf{x})$, in modo da tenere in considerazione – almeno al primo ordine – la non-uniformità della distribuzione elettronica (cfr. termine di Weizsäcker nel contributo cinetico della TFA). Tale approccio va sotto il nome di *generalized gradient approximation* (GGA):

$$E_{XC}^{GGA}[n(\mathbf{x})] = \int d^3x f(n(\mathbf{x}), \nabla n(\mathbf{x}))$$

La GGA predice lunghezze di legame tipicamente inferiori al valore esatto, ma rappresenta un decisivo miglioramento rispetto alla LSDA per quanto riguarda le energie di legame. Per perfezionare ulteriormente il fit con i dati sperimentali, Axel Becke introduce¹⁵ il concetto di *funzionali ibridi*, ovvero delle opportune combinazioni lineari tra il contributo esatto di scambio calcolato con gli orbitali di Kohn e Sham¹⁶ ed un’appropriata approssimazione della

¹⁴HOMO: highest occupied molecular orbital, da confrontarsi con la banda di valenza nei solidi; LUMO: lowest unoccupied molecular orbital, analogo alla banda di conduzione; il gap HOMO-LUMO è la differenza di energia tra questi due stati.

¹⁵A.D. Becke, A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories, J. Chem. Phys. 98 (2), 1372–1377 (1993).

¹⁶Si tratta del termine di Fock – ovvero il termine leading della self-energia propria Σ_{XC}^* – in cui agli orbitali di Hartree-Fock vengono sostituiti quelli di Kohn-Sham $\phi_i(\mathbf{x})$, funzionali

exchange-correlation energy in approssimazione GGA:

$$E_{XC}^{hyb}[n(\mathbf{x})] = \alpha E_X^{KS}[n(\mathbf{x})] + (1 - \alpha) E_X^{GGA}[n(\mathbf{x})] + E_C^{GGA}[n(\mathbf{x})]$$

con α parametro arbitrario ricavabile da un fit dei dati sperimentali. Generalmente questo approccio raffina le previsioni teoriche *sia* della HFA *sia* della GGA, se non altro perchè gli errori in queste due teorie tendono ad andare in direzioni opposte.

Basandosi su sviluppi più o meno complessi intorno ad un valore uniforme della densità, questi metodi dimostrano i propri limiti non appena la densità non sia più considerabile una funzione *lentamente* variabile della posizione: il cristallo di Wigner, le interazioni di van der Waals e fenomeni di superficie sono esempi di questa situazione. Una strada alternativa consiste allora nello sviluppare gli orbitali di Kohn e Sham ϕ_i su un set predefinito di orbitali di base (per esempio *hydrogen-like wavefunctions* o funzioni gaussiane), secondo la filosofia della *Linear Combination of Atomic Orbitals* (LCAO); in questo modo si passa facilmente dall'equazione altamente non-lineare (5.10) ad un'equazione matriciale lineare, più “digeribile” computazionalmente.

5.4 DFT a temperatura finita

Fin qui la density functional theory nel suo sviluppo “canonico”, una teoria esatta basata sull'esistenza di un *ground state* di minima energia, quindi valida per $T = 0$; se d'altra parte volessimo allargare l'orizzonte e spingerci a considerare sistemi in cui non sia più accettabile l'approssimazione di temperatura nulla (come nuclei immersi in un plasma caldo o in sistemi stellari, o metalli allo stato ordinario), sembrerebbe – a prima vista – che dovremmo muoverci al di fuori del campo della DFT, che garantisce che *tutto* sia esprimibile in funzione della densità $n(\mathbf{x})$ purchè questo *tutto* sia relativo al solo ground state.

In effetti è vero: l'energia di un sistema a temperatura finita non è – in linea di principio – esprimibile in termini della sola funzione densità $n(\mathbf{x})$; esiste però un'altra quantità, ugualmente importante, che sostituisce l'energia quando si passi dal formalismo microcanonico a quello grancanonico e che – esattamente come l'energia del ground state – è sottoposta ad un vincolo di *stazionarietà*. Questa grandezza è il *potenziale grancanonico* Ω , da valutare nella configurazione di equilibrio specificata da (T, V, μ) (così come l'energia andava valutata in corrispondenza del ground state). Prima di procedere all'analogo del teorema di Hohenberg-Kohn, è necessario studiare a *quale* vincolo di stazionarietà sia sottoposto il potenziale grancanonico.

Formalizziamo il problema ricordando la definizione del potenziale termodinamico nell'insieme grancanonico $\Omega(T, V, \mu) = E - TS - \mu N$; questa definizione (di equilibrio) può essere generalizzata ad un generico operatore densità $\hat{\rho}$,

di $n(\mathbf{x})$:

$$E_X^{KS}[n(\mathbf{x})] = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d^3x d^3x' \phi_i^*(\mathbf{x}) \phi_j^*(\mathbf{x}') \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \phi_j(\mathbf{x}') \phi_i(\mathbf{x})$$

sottoposto alle condizioni di positività e normalizzazione, come¹⁷:

$$\Omega[\hat{\rho}] = \text{Tr} \left[\hat{\rho} \left(\hat{H} - \mu \hat{N} + \frac{1}{\beta} \ln \hat{\rho} \right) \right]$$

È facile vedere che, per l'operatore densità di equilibrio, definito da $\hat{\rho}_{gc} := e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}/\mathcal{Z}$, il potenziale grancanonico $\Omega \equiv \Omega[\hat{\rho} = \hat{\rho}_{gc}]$ è legato alla funzione di partizione $\mathcal{Z} = \text{Tr}[e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}]$ dall'attesa relazione $\mathcal{Z} = e^{-\beta\Omega}$; più ancora, è possibile dimostrare che $\hat{\rho}_{gc}$ è, fra tutti gli operatori statistici $\hat{\rho}$ positivi e normalizzati, quello che rende *minimo* il funzionale $\Omega[\hat{\rho}]$:

Teorema 5.4.1. *Dato un operatore densità $\hat{\rho} \in \mathcal{F}^-$, con $\hat{\rho} \geq 0$ e $\text{Tr}[\hat{\rho}] = 1$, vale la disuguaglianza:*

$$\Omega[\hat{\rho}_{gc}] < \Omega[\hat{\rho}]$$

Questo teorema¹⁸ rappresenta l'analogo termico della “definizione” del ground state a temperatura nulla: $E[\Psi_{GS}] < E[\psi]$, $\forall \psi \neq \Psi_{GS} \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^{3N} \otimes \mathbb{C}^N)$; entrambi costituiscono il punto di partenza per una teoria basata sul principio variazionale; a $T = 0$, tale teoria è la DFT, basata sui teoremi di Hohenberg e Kohn; qui, dove $T \neq 0$, l'analogo del teorema di Hohenberg-Kohn è dato dal di poco successivo teorema di Mermin [26]:

Teorema 5.4.2 (Mermin). *Sia dato un sistema in equilibrio termico e numerico – cioè descritto dalle variabili V , T e μ – definito dall'Hamiltoniana $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$, con $\hat{T} = \sum \hat{\mathbf{p}}_i^2/2m$, $\hat{U} = \sum u(\hat{\mathbf{x}}_i)$ e $\hat{V} = (e^2/2) \sum_{i \neq j} 1/|\hat{\mathbf{x}}_i - \hat{\mathbf{x}}_j|$; sia $n(\mathbf{x}) = \text{Tr}[\hat{\rho}_{gc} \sum_{\sigma} \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{x}) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{x})]$ la corrispondente densità elettronica di equilibrio del sistema, con $\hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{x})$, $\hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{x})$ operatori di campo. Allora c'è una corrispondenza biunivoca tra densità $n(\mathbf{x})$ e potenziale esterno $u(\mathbf{x})$.*

Dimostrazione. Che ad ogni potenziale $u(\mathbf{x})$ corrisponda (almeno¹⁹) una densità $n(\mathbf{x})$ è ovvio. Dimostreremo l'inverso per assurdo [20] [26]: data $n(\mathbf{x})$, supponiamo che esistano due diversi potenziali $u(\mathbf{x})$ e $u'(\mathbf{x})$ – diversi *anche solo* per una mera costante additiva – che individuino la stessa densità $n(\mathbf{x})$; $u(\mathbf{x})$ e $u'(\mathbf{x})$ corrisponderanno a due diverse Hamiltoniane \hat{H} e \hat{H}' , che a loro volta indiederanno due diversi operatori densità $\hat{\rho}_{gc}$ e $\hat{\rho}'_{gc}$ sviluppabili su *un* unico set di operatori di campo $\{\hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{x}), \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{x})\}$, cosicché si possa scrivere, grazie al teorema

¹⁷La generalizzazione prevede l'utilizzo dell'espressione di Gibbs per l'entropia, estesa al caso quantistico da Von Neumann, ovvero $S[\hat{\rho}] = -k_B \text{Tr}[\hat{\rho} \ln \hat{\rho}]$.

¹⁸Il teorema 5.4.1 è ben noto in meccanica statistica, dove costituisce il nodo cruciale per la dimostrazione che $\hat{\rho}_{gc}$ sia effettivamente l'operatore densità *di equilibrio* per un sistema descritto nell'ensemble grancanonico.

¹⁹Non sono esclusi possibili potenziali che diano luogo a *diversi* operatori statistici (o diversi ground state nel caso $T = 0$) che quindi comportino *diverse* funzioni densità; in questa situazione il teorema di Mermin (Hohenberg e Kohn) non è contraddetto, limitandosi quest'ultimo a provare che *diversi* potenziali implicano *diverse* densità, ovvero non è possibile che una certa funzione densità $n(\mathbf{x})$ corrisponda a due diversi potenziali.

5.4.1:

$$\begin{aligned}
\Omega'[\hat{\rho}'_{gc}] &\equiv \text{Tr} \left[\hat{\rho}'_{gc} \left(\hat{H}' - \mu \hat{N} + \frac{1}{\beta} \ln \hat{\rho}'_{gc} \right) \right] < \\
&< \text{Tr} \left[\hat{\rho}_{gc} \left(\hat{H}' - \mu \hat{N} + \frac{1}{\beta} \ln \hat{\rho}_{gc} \right) \right] = \\
&= \Omega'[\hat{\rho}_{gc}] = \Omega[\hat{\rho}_{gc}] + \int d^3x \left[u'(\mathbf{x}) - u(\mathbf{x}) \right] n(\mathbf{x})
\end{aligned}$$

avendo sviluppato il potenziale esterno \hat{U} come $\hat{U} = \sum_{\sigma} \int d^3x \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{x}) u(\mathbf{x}) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{x})$ e avendo usato l'ipotesi che entrambi i potenziali $u(\mathbf{x})$ e $u'(\mathbf{x})$ producano la stessa densità $n(\mathbf{x})$. D'altra parte, ripetendo lo stesso calcolo dopo aver scambiato gli indici primati con quelli liberi, si ottiene:

$$\Omega[\hat{\rho}_{gc}] < \Omega'[\hat{\rho}'_{gc}] + \int d^3x \left[u(\mathbf{x}) - u'(\mathbf{x}) \right] n(\mathbf{x})$$

Sommando membro a membro le due disuguaglianze si ottiene la contraddizione $\Omega'[\hat{\rho}'_{gc}] + \Omega[\hat{\rho}_{gc}] < \Omega[\hat{\rho}_{gc}] + \Omega'[\hat{\rho}'_{gc}]$, da cui appunto la tesi. \square

Dimostrata la corrispondenza biunivoca esistente tra $n(\mathbf{x})$ e $u(\mathbf{x})$, l'immediato corollario è che il potenziale grancanonico Ω sia un funzionale della densità $n(\mathbf{x})$; infatti $n(\mathbf{x})$ determina $u(\mathbf{x})$ che a sua volta determina \hat{H} e $\hat{\rho}_{gc}$, da cui appunto Ω che è un funzionale di $\hat{\rho}_{gc}$. Si può allora scrivere, in analogia a quanto fatto per $T = 0$ (cfr. (5.4)):

$$\Omega[n(\mathbf{x})] = F[n(\mathbf{x})] + \int d^3x n(\mathbf{x}) u(\mathbf{x}) \quad (5.12)$$

avendo definito il funzionale *universale* (cfr. (5.2)), indipendente dalla particolare forma del potenziale esterno $u(\mathbf{x})$:

$$F[n(\mathbf{x})] = \text{Tr} \left[\hat{\rho}_{gc} \left(\hat{T} + \hat{V} - \mu \hat{N} + \frac{1}{\beta} \ln \hat{\rho}_{gc} \right) \right]$$

Infine, esattamente come E_{GS} coincide col funzionale $E[n(\mathbf{x})]$ non appena $n(\mathbf{x})$ coincida con la densità del ground state, anche qui $\Omega[n(\mathbf{x})]$ coincide con il potenziale grancanonico Ω quando $n(\mathbf{x})$ sia la densità di equilibrio $n(\mathbf{x}) = \text{Tr}[\hat{\rho}_{gc} \sum_{\sigma} \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{x}) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{x})]$, ovvero:

$$\Omega = \min_{\tilde{n}(\mathbf{x})} \Omega[\tilde{n}(\mathbf{x})] \quad (5.13)$$

Concretamente il processo di minimizzazione avviene in due step successivi, sulla falsariga del constrained search method a temperatura nulla: prima si minimizza, a $\tilde{n}(\mathbf{x})$ fissato, la quantità $\text{Tr}[\hat{\rho}_{\tilde{n}}(\hat{T} + \hat{V} - \mu \hat{N} + 1/\beta \ln \hat{\rho}_{\tilde{n}})]$ rispetto a tutti gli operatori statistici $\hat{\rho}_{\tilde{n}}$ che conducano alla densità $\tilde{n}(\mathbf{x})$; in seguito si minimizza il funzionale $\Omega[\tilde{n}(\mathbf{x})]$ così ottenuto rispetto a tutte le possibili densità $\tilde{n}(\mathbf{x})$, e si definisce $n(\mathbf{x})$ come la densità che minimizza $\Omega[\tilde{n}(\mathbf{x})]$, esattamente come per $T = 0$ attraverso l'introduzione del funzionale \tilde{F} . L'equazione che

deriva dalla minimizzazione di $\Omega[\tilde{n}(\mathbf{x})]$ valutata in corrispondenza della densità di minimo $n(\mathbf{x})$ e²⁰:

$$\frac{\delta F[n(\mathbf{x})]}{\delta n(\mathbf{x})} + u(\mathbf{x}) = \mu \quad (5.14)$$

avendo ridefinito $F[n(\mathbf{x})]$ senza il contributo $\mu\hat{N}$ per ottenere un'equazione formalmente simile (tranne che nell'espressione di F stessa) alla (5.3):

$$F[n(\mathbf{x})] = \text{Tr} \left[\hat{\rho}_{gc}[n(\mathbf{x})] \left(\hat{T} + \hat{V} + \frac{1}{\beta} \ln \hat{\rho}_{gc}[n(\mathbf{x})] \right) \right] \quad (5.15)$$

L'equazione di Kohn e Sham

Una generalizzazione dell'equazione di Kohn e Sham a temperatura finita è immediata: basta utilizzare la (5.14) applicata ad un sistema non interagente, che diventa:

$$\frac{\delta F_s[n(\mathbf{x})]}{\delta n(\mathbf{x})} + u(\mathbf{x}) = \mu_0 \quad (5.16)$$

con:

$$F_s[n(\mathbf{x})] = \text{Tr} \left[\hat{\rho}_s \left(\hat{T}_s + \frac{1}{\beta} \ln \hat{\rho}_s \right) \right]$$

essendo $\hat{\rho}_s$ l'operatore statistico di equilibrio riferito ad un sistema di particelle non interagenti e \hat{T}_s l'energia cinetica dello stesso sistema (a differenza del caso $T = 0$ qui c'è anche un contributo di entropia); un sistema non interagente immerso in un potenziale esterno $u(\mathbf{x})$ può essere d'altra parte descritto dalle proprie autofunzioni $\{\varphi_j(\mathbf{x})\}_{j=1}^N$ che soddisfano l'equazione di Schrödinger (5.6):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi_j(\mathbf{x}) + u(\mathbf{x}) \varphi_j(\mathbf{x}) = \epsilon_j \varphi_j(\mathbf{x})$$

con la densità di equilibrio data nel caso termico da:

$$n(\mathbf{x}) = \text{Tr}[\hat{\rho}_s \hat{n}(\mathbf{x})] = \sum_j \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} + 1} |\varphi_j(\mathbf{x})|^2$$

Per quanto riguarda, invece, il sistema interagente in esame, scomponendo il funzionale F (sempre privato del contributo $\mu\hat{N}$) come:

$$F[n(\mathbf{x})] = F_s[n(\mathbf{x})] + \frac{e^2}{2} \int d^3x d^3y \frac{n(\mathbf{x})n(\mathbf{y})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} + F_{XC}[n(\mathbf{x})] \quad (5.17)$$

si ottiene l'equazione del moto:

$$\frac{\delta F_s[n(\mathbf{x})]}{\delta n(\mathbf{x})} + u(\mathbf{x}) + u_H(\mathbf{x}) + u_{XC}(\mathbf{x}) = \mu \quad (5.18)$$

avendo introdotto il potenziale di scambio $u_{XC}(\mathbf{x})$ definito come:

$$u_{XC}(\mathbf{x}) \equiv \frac{\delta F_{XC}[n(\mathbf{x})]}{\delta n(\mathbf{x})} \quad (5.19)$$

²⁰Non avendo vincoli sul numero di particelle nè pertanto avendo inserito alcun moltiplicatore di Lagrange, per $T \neq 0$ il potenziale è univocamente determinato da $n(\mathbf{x})$, senza la possibilità di aggiungere una costante arbitraria come succedeva per $T = 0$.

La similitudine formale tra l'equazione (5.18) e la (5.16) diventa esatta una volta identificato il potenziale "esterno" della (5.16) con il potenziale di Kohn-Sham $u_{KS}(\mathbf{x})$, definito da:

$$u_{KS}(\mathbf{x}) \equiv u(\mathbf{x}) + u_H(\mathbf{x}) + u_{XC}(\mathbf{x}) \quad (5.20)$$

In questo modo il sistema di elettroni interagenti diventa assimilabile – per quanto riguarda le proprietà di equilibrio – ad un sistema di elettroni non interagenti immersi in un potenziale $u_{KS}(\mathbf{x})$, con i due sistemi (reale e fittizio) che condividono la stessa temperatura T e lo stesso potenziale chimico μ . È allora possibile introdurre le autofunzioni $\{\phi_j(\mathbf{x})\}_{j=1}^N$ – dette *autofunzioni di Kohn-Sham* – che soddisfano l'equazione di Kohn e Sham "alla Schrödinger":

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi_j(\mathbf{x}) + u_{KS}(\mathbf{x})\phi_j(\mathbf{x}) = \epsilon_j\phi_j(\mathbf{x}) \quad (5.21)$$

dove la densità è data da:

$$n(\mathbf{x}) = \sum_j \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} + 1} |\phi_j(\mathbf{x})|^2 \quad (5.22)$$

Risolvere autoconsistentemente le tre equazioni precedenti conduce all'espressione di Kohn e Sham per il potenziale gran canonico $\Omega = \min_{\tilde{n}(\mathbf{x})} \Omega[\tilde{n}(\mathbf{x})]$ con $n(\mathbf{x})$ densità all'equilibrio:

$$\begin{aligned} \Omega = \sum_i \frac{\epsilon_i}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1} - TS_s[n(\mathbf{x})] - E_H[n(\mathbf{x})] + \\ - \int d^3x n(\mathbf{x}) (u_{XC}(\mathbf{x}) + \mu) + F_{XC}[n(\mathbf{x})] \end{aligned} \quad (5.23)$$

sulla falsariga dell'espressione per l'energia del ground state a $T = 0$, avendo aggiunto il termine di entropia *libera* $S_s[n(\mathbf{x})] \equiv -k_B \text{Tr}[\hat{\rho}_s \ln \hat{\rho}_s]$, data da:

$$S_s[n(\mathbf{x})] = -k_B \sum_i [n_i \ln n_i + (1 - n_i) \ln (1 - n_i)] \quad (5.24)$$

dove $n_i = 1/(e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1)$ è il numero di occupazione dello stato i -esimo secondo la statistica di Fermi-Dirac. Come per $T = 0$, l'unica incognita del problema rimane la forma funzionale della *exchange-correlation free energy* $F_{XC}[n(\mathbf{x})]$, formalmente data dall'espressione:

$$\begin{aligned} F_{XC}[n(\mathbf{x})] = \text{Tr} [\hat{\rho}_{gc} \hat{T} - \hat{\rho}_s \hat{T}_s] + \\ + \frac{1}{\beta} [\text{Tr} (\hat{\rho}_{gc} \ln \hat{\rho}_{gc}) - \text{Tr} (\hat{\rho}_s \ln \hat{\rho}_s)] + \\ + [\text{Tr} (\hat{\rho}_{gc} \hat{V}) - E_H[n(\mathbf{x})]] \end{aligned}$$

ovvero l'insieme di tutte le correzioni dovute alla sostituzione dell'energia cinetica con la sua controparte a particelle indipendenti T_s , dell'energia coulombiana tra elettroni con la sua controparte classica E_H e del termine di entropia con la (5.24).

Come nel caso di temperatura nulla, non è nota la forma *esatta* del funzionale $F_{XC}[n(\mathbf{x})]$, e si deve pertanto ricorrere ad espressioni approssimate, la più semplice delle quali è quella fornita dalla LDA [21], ovvero:

$$F_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{x})] = \int d^3x n(\mathbf{x}) f_{XC}^{HEG}(n(\mathbf{x}))$$

con $f_{XC}^{HEG}(n(\mathbf{x}))$ che rappresenta il contributo alla exchange-correlation free energy dell'homogeneous electron gas avente localmente densità $N/V = n(\mathbf{x})$. Nonostante decenni di ricerca, la prima possibile correzione alla LDA, ovvero la *general gradient approximation* non è ancora stata completamente sviluppata nel caso termico: la maggior parte delle applicazioni incorpora le espressioni della GGA trovate per $T = 0$ in uno schema a temperatura non nulla, ignorando ogni dipendenza termica non banale nell'espressione di $F_{XC}[n(\mathbf{x})]$ [29].

5.5 DFT e funzioni di Green

Sebbene nelle applicazioni concrete, mancando la forma esplicita del funzionale $F_{XC}[n(\mathbf{x})]$, la DFT sia usata come un' *approssimazione* computazionalmente "facile" (rispetto per esempio alla GWA), essa rimane – dal punto di vista teorico – una teoria concettualmente *esatta*, così come esatte sono le equazioni di Hedin ed in particolare quelle di Dyson.

È quindi naturale cercare un possibile punto di contatto tra le due teorie, per esempio esprimendo la DFT nel linguaggio delle funzioni di Green; due di queste sono già state introdotte:

- **Funzione di Green libera:** dalla (2.29), ricordando la definizione degli operatori differenziali $h(\mathbf{x}, \tau) \equiv -\hbar^2 \nabla^2 / 2m + u(\mathbf{x})$ e $k(\mathbf{x}, \tau) \equiv \hbar \partial / \partial \tau + h(\mathbf{x}, \tau) - \mu$, la funzione di Green libera soddisfa l'equazione:

$$k(1) \mathcal{G}^0(1, 2) = -\hbar \delta(1, 2) \quad (2.29)$$

Il corrispondente problema agli autovalori ϵ_i^0 – con relativi autovettori φ_i^0 – è espresso dall'equazione di Schrödinger:

$$h(1) \varphi_i^0(1) = \epsilon_i^0 \varphi_i^0(1) \quad (5.25)$$

- **Funzione di Green esatta:** dalla (2.58):

$$[k(1) \delta(1, 2) + \hbar \Sigma^*(1, 2)] \mathcal{G}(2, 3) = -\hbar \delta(1, 3) \quad (2.58)$$

cui corrisponde l'equazione di Schrödinger (cfr. (3.1)):

$$\left[h(1) + \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_j|} \right] \Psi_i(1) = \epsilon_i \Psi_i(1) \quad (5.26)$$

Altre due funzioni di Green possono essere definite per le approssimazioni di Hartree ed Hartree-Fock, semplicemente sostituendo alla self-energia propria Σ^* nella (2.58) la corrispondente espressione approssimata:

- **Funzione di Green di Hartree:** il propagatore di Hartree è definito dalla relazione:

$$[k(1) + u_H(\mathbf{x})] \mathcal{G}_H(1, 2) = -\hbar\delta(1, 2) \quad (4.46)$$

con $u_H(\mathbf{x}) = e^2 \int d^3y n(\mathbf{y})/|\mathbf{x}-\mathbf{y}|$ potenziale di Hartree calcolato autoconsistentemente dalle autofunzioni $\phi_i(1)$ relative al problema agli autovalori associato:

$$[h(1) + u_H(\mathbf{x})] \phi_i(1) = \varepsilon_i \phi_i(1) \quad (5.27)$$

- **Funzione di Green di Hartree-Fock:** a differenza dell'approssimazione di Hartree, quella di Hartree-Fock è non locale, cosa che si può esprimere attraverso l'equazione del moto per il propagatore $\mathcal{G}_{HF}(1, 2)$:

$$[(k(1) + u_H(\mathbf{x}))\delta(1, 2) + \mathcal{U}_0(1, 2)\mathcal{G}_{HF}(1, 2)]\mathcal{G}_{HF}(2, 3) = -\hbar\delta(1, 3) \quad (4.42)$$

La corrispondente equazione agli autovalori è l'equazione di Hartree-Fock (4.45).

Come si vede, a seconda del modello utilizzato si ottengono diverse equazioni del moto per il relativo propagatore; è allora naturale chiedersi quale sia l'equazione del moto soddisfatta da un eventuale *propagatore di Kohn-Sham* \mathcal{G}_{KS} , associato all'equazione di Kohn-Sham (5.21):

$$[h(1) + u_H(\mathbf{x}) + u_{XC}(\mathbf{x})] \phi_j(\mathbf{x}) = \varepsilon_j \phi_j(\mathbf{x}) \quad (5.21)$$

Un confronto con l'equazione di Hartree (5.27) mostra che una naturale definizione del propagatore di Kohn-Sham è:

$$[k(1) + u_H(\mathbf{x}) + u_{XC}(\mathbf{x})] \mathcal{G}_{KS}(1, 2) = -\hbar\delta(1, 2) \quad (5.28)$$

Sfruttando poi il fatto che la teoria di Kohn-Sham descrive particelle che propagano indipendentemente le une dalle altre, vale la seguente rappresentazione del propagatore (cfr. (4.44)), come si può facilmente vedere dalla (5.28):

$$\mathcal{G}_{KS}(1, 2) = \frac{1}{\hbar\beta} \sum_n e^{-i\omega_n\tau} \sum_i \frac{\phi_i(1)\phi_i^*(2)}{i\omega_n - \frac{\varepsilon_i - \mu}{\hbar}} \quad (5.29)$$

Quest'equazione è molto utile dal punto di vista pratico, perché permette di costruire il propagatore \mathcal{G}_{KS} a partire dalle autofunzioni ϕ_i e dagli autovalori ε_i dell'equazione di Kohn-Sham; la funzione di Green \mathcal{G}_{KS} così ottenuta viene poi usata come input iniziale per un'eventuale approssimazione GW che, in questo caso, prende il nome di *approssimazione G_0W_0* ; se, a self-energia calcolata, si decide di aggiornare la forma del propagatore tramite l'equazione di Dyson, si parlerà di approssimazione GW_0 parzialmente autoconsistente mentre se si decidesse di aggiornare anche la forma dell'interazione, schermandola, si ottiene di nuovo la GWA autoconsistente, con \mathcal{G}_{KS} come "seme" iniziale.

Relazione tra \mathcal{G}_{KS} e \mathcal{G}^0

Riportiamo le espressioni che definiscono \mathcal{G}^0 e \mathcal{G}_{KS} , ovvero le (2.29) e (5.28):

$$\begin{cases} k(1)\mathcal{G}^0(1, 2) = -\hbar\delta(1, 2) \\ [k(1) + u_H(\mathbf{x}) + u_{XC}(\mathbf{x})]\mathcal{G}_{KS}(1, 2) = -\hbar\delta(1, 2) \end{cases}$$

Relazione tra \mathcal{G}_{KS} e \mathcal{G}

Come abbiamo appena mostrato, sia \mathcal{G} che \mathcal{G}_{KS} soddisfano a delle equazioni di Dyson:

$$\begin{cases} \mathcal{G} = \mathcal{G}^0 + \mathcal{G}^0 \Sigma^* \mathcal{G} \\ \mathcal{G}_{KS} = \mathcal{G}^0 + \mathcal{G}^0 \Sigma_{KS}^* \mathcal{G}_{KS} \end{cases}$$

con:

$$\begin{cases} \Sigma^*(1, 2) = \frac{1}{\hbar} u_H(1) \delta(1, 2) + \Sigma_{XC}^*(1, 2) \\ \Sigma_{KS}^*(1, 2) = \frac{1}{\hbar} [u_H(1) + u_{XC}(1)] \delta(1, 2) \end{cases}$$

ovvero:

$$\Sigma_{KS}^*(1, 2) = \frac{1}{\hbar} [u_H(1) + u_{XC}(1)] \delta(1, 2)$$

Le equazioni del moto associate ai due propagatori sono:

$$\begin{cases} [k(1) \delta(1, 2) + \hbar \Sigma^*(1, 2)] \mathcal{G}(2, 3) = -\hbar \delta(1, 2) \\ [k(1) \delta(1, 2) + \hbar \Sigma_{KS}^*(1, 2)] \mathcal{G}_{KS}(1, 2) = -\hbar \delta(1, 2) \end{cases}$$

Queste due relazioni si possono anche scrivere:

$$\begin{cases} [(k_{KS}(1) - u_{XC}(1)) \delta(1, 2) + \hbar \Sigma_{XC}^*(1, 2)] \mathcal{G}(2, 3) = -\hbar \delta(1, 2) \\ k_{KS}(1) \mathcal{G}_{KS}(1, 2) = -\hbar \delta(1, 2) \end{cases}$$

avendo introdotto l'operatore a una particella $k_{KS}(1) = [k(1) + u_H(1) + u_{XC}(1)]$. Allora, sempre sfruttando il fatto che $\mathcal{G}_{KS}(1, 2)$ sia la funzione di Green associata all'operatore differenziale $k_{KS}(1)$, si ottiene l'equazione di Dyson:

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}_{KS} + \mathcal{G}_{KS} \tilde{\Sigma}_{XC}^* \mathcal{G} \quad (5.32)$$

avendo introdotto la self-energia di scambio ritoccata dal potenziale di scambio di Kohn-Sham:

$$\tilde{\Sigma}_{XC}^*(1, 2) = \Sigma_{XC}^*(1, 2) - \frac{1}{\hbar} u_{XC}(1) \delta(1, 2) \quad (5.33)$$

Equazione di Sham e Schlüter

Direttamente dall'equazione di Dyson (5.32) valutata a tempi uguali, sfruttando il fatto che il propagatore di Kohn-Sham è costruito in modo tale da dare la densità esatta del sistema $n(\mathbf{x}) = \sum_{\sigma} \mathcal{G}_{\sigma\sigma}(\mathbf{x}\tau, \mathbf{x}\tau^+)$, si ottiene²¹ un legame tra l'*exchange-correlation potential* $u_{XC}(1)$ e l'*exchange-correlation proper self-energy* $\Sigma_{XC}^*(1, 2)$, mettendo così in relazione la DFT con la teoria *many-body* diagrammatica delle equazioni di Hedin:

$$\mathcal{G}_{KS}(1, 2) \Sigma_{XC}^*(2, 3) \mathcal{G}(3, 1^+) = \frac{1}{\hbar} \mathcal{G}_{KS}(1, 2) u_{XC}(2) \mathcal{G}(2, 1^+) \quad (5.34)$$

²¹L. J. Sham, M. Schlüter, Phys. Rev. Lett. 51, 1888 (1983); L. J. Sham, M. Schlüter, Phys. Rev. B 32, 3883 (1985); L. J. Sham, Phys. Rev. B 32, 3876 (1985).

Quest'equazione mostra che potenziale di scambio $u_{XC}(1)$ e self-energia $\Sigma_{XC}^*(1, 2)$ ricoprono praticamente lo stesso ruolo nell'ambito delle due teorie, e il primo – che costituisce l'unica incognita della DFT nella formulazione di Kohn e Sham – può essere ricavato dalla seconda, le cui basi teoriche sono molto più solide (seppure una sua espressione esatta è comunque fuori portata); è questo il metodo utilizzato da Godby *et al.*²² per un calcolo della discontinuità Δ_{XC} ²³, avendo ricavato la self-energia Σ_{XC}^* da un'approssimazione GW delle equazioni di Hedin.

Anche solo a partire da queste semplici considerazioni, è chiaro come la penetrazione tra teoria delle funzioni di Green da una parte e density functional theory dall'altra porti ad un avanzamento di entrambe – attualmente ferme al livello di più o meno buone approssimazioni.

Nel prossimo capitolo vedremo come sia possibile riformulare la DFT nel linguaggio dell'integrale funzionale, ed in particolare come si possa ottenere un'espressione integrale per il potenziale di Kohn-Sham.

²²R. W. Godby, L. J. Sham, M. Schlüter, Phys. Rev. Lett. 56, 2415 (1986); R. W. Godby, L. J. Sham, M. Schlüter, Phys. Rev. B 36, 6497 (1987).

²³Sperimentalmente, l'aggiunta di un singolo elettrone al sistema comporta un'importante variazione nel gap HOMO-LUMO, che implica una discontinuità nel potenziale u_{XC} :

$$\Delta_{XC} \equiv u_{XC}^{(+)} - u_{XC}^{(-)} = \left. \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{x})} \right|_{N+0+} - \left. \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{x})} \right|_{N-0+}$$

Capitolo 6

DFT ed Integrale Funzionale

È vantaggioso – una volta costruita una nuova teoria – cercarne da una parte *applicazioni* e dall'altra *fondamenti* nell'ambito di *altre* teorie a questa vicine (o, altre volte, molto lontane): è questo quello che è successo dall'incontro tra *trasformazioni di Lorentz e geometria di Minkowski*, o tra *meccanica dei quanti e algebra matriciale*, o ancora tra la *forza di Coulomb* e il *calcolo differenziale*, “incontri” che hanno portato di volta in volta alle ben più complete *relatività speciale, meccanica quantistica ed equazioni di Maxwell*.

Pur senza voler puntare a tanto, proveremo in questo capitolo a seguire questa filosofia, cercando in particolar modo i legami esistenti tra la DFT da una parte e la trasformata di Legendre, l'integrale funzionale e quindi l'azione effettiva dall'altra: i risultati saranno un'elegante formulazione della DFT a temperatura finita ed un'espressione funzionale del potenziale di Kohn-Sham.

6.1 La Trasformata di Legendre

Recuperiamo la DFT nella formulazione di Mermin: data l'Hamiltoniana $\hat{H} = (\hat{T} + \hat{V}) + \hat{U}$, con $\hat{U} = \int d^3x u(\mathbf{x})\hat{n}(\mathbf{x})$, si costruisce il potenziale grand canonico Ω , definito dalla relazione $e^{-\beta\Omega[u(\mathbf{x})]} = \text{Tr} e^{-\beta[(\hat{T} + \hat{V} - \mu\hat{N}) + \hat{U}]}$, funzione di β e μ . Esso dipende ovviamente dal potenziale esterno $u(\mathbf{x})$, ed in particolare, data la forma funzionale di \hat{U} , il valor medio dell'operatore densità nello stato di equilibrio di Gibbs è dato dalla derivata *funzionale* di $\Omega[u(\mathbf{x})]$ rispetto al potenziale esterno $u(\mathbf{x})$:

$$n(\mathbf{x}) = \frac{\delta\Omega[u(\mathbf{x})]}{\delta u(\mathbf{x})} \quad (6.1)$$

Data questa relazione, è possibile decidere di descrivere il sistema non più tramite il potenziale esterno $u(\mathbf{x})$, bensì attraverso il valor medio della densità $n(\mathbf{x})$ che questo potenziale esterno comporta. Il passaggio tra le due descrizioni avviene trasformando con Legendre il potenziale $\Omega[u(\mathbf{x})]$, procedimento che permette

di introdurre una nuova energia libera dipendente da $n(\mathbf{x})$ anziché da $u(\mathbf{x})$:

$$F[n(\mathbf{x})] = \Omega[u[n(\mathbf{x})]] - \int d^3x u[n(\mathbf{x})]n(\mathbf{x}) \quad (6.2)$$

L'equazione del moto coniugata alla (6.1) si ottiene derivando la precedente rispetto a $n(\mathbf{x})$:

$$u(\mathbf{x}) = -\frac{\delta F[n(\mathbf{x})]}{\delta n(\mathbf{x})} \quad (6.3)$$

Le relazioni precedenti – prodotte dal formalismo della trasformata di Legendre – richiedono di poter esprimere $u(\mathbf{x})$ in funzione di $n(\mathbf{x})$, cosa resa possibile invertendo la relazione (6.1) (poter invertire questa relazione è garantito dalla convessità del potenziale grancanonico, teorema 5.4.1 o più nello specifico teorema 6.2.1). In definitiva si rimane con la solita formulazione di Hohenberg-Kohn per il potenziale grancanonico Ω , cfr. (5.12):

$$\Omega[n(\mathbf{x})] = F[n(\mathbf{x})] + \int d^3x u[n(\mathbf{x})]n(\mathbf{x}) \quad (6.4)$$

e con l'equazione di minimizzazione (5.14) che deriva dal principio variazionale di Hohenberg-Kohn:

$$\frac{\delta F[n(\mathbf{x})]}{\delta n(\mathbf{x})} + u(\mathbf{x}) = 0 \quad (6.5)$$

La novità rispetto alla trattazione classica sta nel *nuovo* rapporto messo in luce tra il potenziale grancanonico $\Omega[n(\mathbf{x})]$ ed il funzionale di Hohenberg-Kohn $F[n(\mathbf{x})]$: mentre prima, infatti, i due erano legati da una opportuna separazione dell'Hamiltoniana, ora è chiaro che le due quantità sono *coniugate* attraverso una trasformata di Legendre che fa passare da una descrizione in termini del potenziale esterno $u(\mathbf{x})$ (MQ) ad una in termini della densità $n(\mathbf{x})$ (DFT). Quest'osservazione comporta importanti progressi in una descrizione di seconda quantizzazione.

6.1.1 L'integrale funzionale

Il legame tra DFT e trasformata di Legendre – accennato nel formalismo operatoriale nel paragrafo precedente – può essere esteso in modo naturale agli integrali funzionali introducendo una sorgente bosonica esterna locale $\theta(\mathbf{x}, \tau)$ accoppiata all'operatore densità $\hat{n}(\mathbf{x}, \tau) = \sum_{\sigma} \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{x}, \tau) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{x}, \tau)$ nell'Hamiltoniana \hat{H} (3.1):

$$\hat{H} \longrightarrow \hat{H} + ie \int d^3x \theta(\mathbf{x}) \hat{n}(\mathbf{x})$$

Questo shift si traduce in un termine di sorgente aggiuntivo nell'espressione integrale della funzione di partizione \mathcal{Z} , che diventa un funzionale di $\theta(\mathbf{x}, \tau)$:

$$\mathcal{Z}[\theta(\mathbf{x}, \tau), \rho(\mathbf{x}, \tau)] = \int \mathcal{D}[\varphi] \mathcal{D}[\bar{\psi}] \mathcal{D}[\psi] e^{-\frac{1}{\hbar} \{S[\varphi, \psi, \bar{\psi}] + S_{sorg}[\varphi, \psi, \bar{\psi}, \theta, \rho]\}} \quad (6.6)$$

Per completezza, essendo $\theta(\mathbf{x})$ la sorgente associata ai campi fermionici, si è introdotta anche un'altra sorgente $\rho(\mathbf{x}, \tau)$ associata al campo bosonico $\varphi(\mathbf{x}, \tau)$, che si rivelerà utile quando andremo a discutere ulteriori equazioni integrali “alla

Hedin". Nell'equazione precedente, i due termini di azione a esponente (nella notazione compatta in cui $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} \equiv \int d1 A(1)B(1)$ e con le funzioni a due punti libere definite da: $e^2 \mathcal{U}_0^{-1}(1, 2) = -\delta(1, 2) \nabla^2 / 4\pi$ e $-\hbar \mathcal{G}_0^{-1}(1, 2) = k(1) \delta(1, 2)$, con $k(\mathbf{x}, \tau) = \hbar \partial / \partial \tau - \hbar^2 \nabla^2 / 2m + u(\mathbf{x}) - \mu$) sono espressi dalle quantità:

$$\begin{aligned} \mathcal{S}[\varphi, \psi, \bar{\psi}] &= \varphi \cdot \frac{e^2}{2} \mathcal{U}_0^{-1} \varphi + \bar{\psi} \cdot (-\hbar \mathcal{G}_0^{-1} + ie\varphi\delta) \psi \\ \mathcal{S}_{sorg}[\varphi, \psi, \bar{\psi}, \theta, \rho] &= ie\theta \cdot \bar{\psi} \psi + ie\varphi \cdot \rho \end{aligned}$$

Il corrispondente generatore delle funzioni di Green connesse diventerà anch'esso un funzionale delle sorgenti esterne:

$$e^{-\frac{1}{\hbar} \mathcal{W}[\theta, \rho]} = \int \mathcal{D}[\varphi] \mathcal{D}[\bar{\psi}] \mathcal{D}[\psi] e^{-\frac{1}{\hbar} [\varphi \cdot \frac{e^2}{2} \mathcal{U}_0^{-1} \varphi + \bar{\psi} \cdot (-\hbar \mathcal{G}_0^{-1} + ie(\varphi + \theta)\delta) \psi + ie\varphi \cdot \rho]} \quad (6.7)$$

Grazie a questo particolare accoppiamento con $\theta(\mathbf{x}, \tau)$ e $\rho(\mathbf{x}, \tau)$, il valor medio termico della densità $\sum_{\sigma} \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{x}, \tau) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{x}, \tau)$ ed il valore di aspettazione del campo bosonico $\varphi(\mathbf{x}, \tau)$ saranno dati dalle derivate funzionali di \mathcal{W} rispetto ai suoi argomenti:

$$n(1) = \langle \bar{\psi}(1) \psi(1) \rangle_{\theta, \rho} = \frac{1}{ie} \frac{\delta \mathcal{W}[\theta, \rho]}{\delta \theta(1)} \quad (6.8)$$

$$\varphi_c(1) = \langle \varphi(1) \rangle_{\theta, \rho} = \frac{1}{ie} \frac{\delta \mathcal{W}[\theta, \rho]}{\delta \rho(1)} \quad (6.9)$$

È quindi naturale introdurre la trasformata di Legendre di $\mathcal{W}[\theta, \rho]$ rispetto a $\theta(\mathbf{x}, \tau)$ e $\rho(\mathbf{x}, \tau)$, tramite la relazione:

$$\Gamma[\mathbf{n}, \varphi_c] = \mathcal{W}[\theta, \rho] - ie\theta \cdot \mathbf{n} - ie\varphi_c \cdot \rho \quad (6.10)$$

dove θ e ρ sono da intendersi come funzionali di \mathbf{n} e φ_c , attraverso l'inversione delle relazioni (6.8) e (6.9); ciò che l'equazione precedente esprime è la possibilità di *descrivere il sistema attraverso la densità* $n(1)$ (ed il campo classico $\varphi_c(1)$), anziché tramite la sorgente esterna $\theta(1)$ (e $\rho(1)$), che è poi la filosofia di base della DFT.

Derivando l'equazione (6.10) rispetto ad $n(1)$ prima e rispetto a $\varphi_c(1)$ poi, si ottengono le equazioni del moto coniugate alle (6.8) e (6.9), ovvero la dipendenza funzionale delle sorgenti esterne θ e ρ dalla densità classica \mathbf{n} e dal campo classico φ_c :

$$\theta(1) = -\frac{1}{ie} \frac{\delta \Gamma[\mathbf{n}, \varphi_c]}{\delta n(1)} \quad (6.11)$$

$$\rho(1) = -\frac{1}{ie} \frac{\delta \Gamma[\mathbf{n}, \varphi_c]}{\delta \varphi_c(1)} \quad (6.12)$$

Passare dalla prima di queste due relazioni alla DFT è praticamente immediato. D'altra parte è utile – giunti a questo punto – “chiudere il cerchio” per quanto riguarda la teoria diagrammatica di Hedin e derivare – a partire dai nuovi funzionali $\mathcal{W}[\theta, \rho]$ e $\Gamma[\mathbf{n}, \varphi_c]$ – delle ulteriori equazioni integrali esatte per la polarizzazione e l'interazione effettiva.

6.1.2 Equazioni di Schwinger–Dyson

Seguendo esattamente quanto fatto in modo del tutto generale nel paragrafo 2.4 e più in particolare nel 4.1.2, si possono derivare quattro equazioni integrali per le derivate seconde di $\mathcal{W}[\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\rho}]$ e $\Gamma[\mathbf{n}, \boldsymbol{\varphi}_c]$, esprimibili in forma matriciale attraverso la seguente equazione:

$$\begin{pmatrix} \mathcal{W}_{\rho\rho} & \mathcal{W}_{\rho\theta} \\ \mathcal{W}_{\theta\rho} & \mathcal{W}_{\theta\theta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma_{\varphi\varphi} & \Gamma_{\varphi n} \\ \Gamma_{n\varphi} & \Gamma_{nn} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^2\delta & 0 \\ 0 & e^2\delta \end{pmatrix} \quad (6.13)$$

con $\mathcal{W}_{\rho\rho} \equiv \delta^{(2)}\mathcal{W}/\delta\rho(1)\delta\rho(2)$ e così via; per procedere oltre è necessaria una caratterizzazione fisica delle diverse quantità presenti nell'equazione precedente (che non è altro che una proprietà *matematica* della trasformata di Legendre) rintracciabile in una *terza* equazione di Schwinger-Dyson (dopo le (4.27) e (4.31)): consideriamo quindi l'integrale funzionale (6.6) e sottoponiamolo allo shift $\varphi(1) \rightarrow \varphi(1) + \delta\varphi(1)$, con $\delta\varphi(1)$ infinitesimo; una mera traslazione non altera la misura di integrazione, cosicché gli unici effetti di questa trasformazione si realizzino nell'azione, che diventa:

$$\mathcal{S}^{(old)} \rightarrow \mathcal{S}^{(new)} = \mathcal{S}^{(old)} + \delta\varphi \cdot \left\{ -\frac{1}{4\pi} \nabla^2 \varphi + ie [\bar{\psi}\psi + \rho] \right\}$$

Conseguentemente la funzione di partizione grancanonica muterà in:

$$\mathcal{Z}[\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\rho}] = \int \mathcal{D}[\varphi] \mathcal{D}[\bar{\psi}] \mathcal{D}[\psi] \exp -\frac{1}{\hbar} \left\{ \mathcal{S}^{old} + \delta\varphi \cdot \left[-\frac{\nabla^2 \varphi}{4\pi} + ie [\bar{\psi}\psi + \rho] \right] \right\}$$

Sfruttando poi il fatto che $\delta\varphi(1)$ è infinitesimo e arbitrario, si può sviluppare l'esponenziale al primo ordine ed ottenere:

$$0 = \left\langle -\frac{1}{4\pi} \nabla^2 \varphi(1) + ie (\bar{\psi}(1)\psi(1) + \rho(1)) \right\rangle_{\mathcal{S} + \mathcal{S}_{sorg}} \quad (6.14)$$

che corrisponde all'“equazione di Poisson”:

$$\nabla^2 \varphi_c(1) = 4\pi ie [n(1) + \rho(1)] \quad (6.15)$$

avente come soluzione il campo classico di Hartree (più campo esterno):

$$\varphi_H(\mathbf{x}, \tau) = -ie \int d^3y \frac{n(\mathbf{y}, \tau) + \rho(\mathbf{y}, \tau)}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} \quad (6.16)$$

Sostituendo ai valori medi dei campi le corrispondenti espressioni in termini dei funzionali generatori (6.9) e (6.8), e ricordando come $-\delta(1, 2)\nabla^2/4\pi = e^2\mathcal{U}_0^{-1}(1, 2)$, la (6.15) diventa:

$$\frac{\delta\mathcal{W}[\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\rho}]}{\delta\rho(1)} = \mathcal{U}_0(1, 2) \left[\frac{1}{ie} \frac{\delta\mathcal{W}[\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\rho}]}{\delta\theta(2)} + \rho(2) \right]$$

Derivando ulteriormente rispetto alle sorgenti esterne si ottengono le seguenti espressioni per le derivate seconde:

$$\begin{cases} \frac{\delta^{(2)}\mathcal{W}[\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\rho}]}{\delta\rho(1)\delta\rho(2)} = \mathcal{U}_0(1, 3) \left[\delta(3, 2) + \frac{1}{ie} \frac{\delta^{(2)}\mathcal{W}[\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\rho}]}{\delta\theta(3)\delta\rho(2)} \right] \\ \frac{\delta^{(2)}\mathcal{W}[\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\rho}]}{\delta\theta(1)\delta\rho(2)} = \frac{1}{ie} \frac{\delta^{(2)}\mathcal{W}[\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\rho}]}{\delta\theta(1)\delta\theta(3)} \mathcal{U}_0(3, 2) \end{cases} \quad (6.17)$$

Escludendo le derivate miste in favore di quelle omogenee, si ottiene la relazione:

$$\frac{\delta^{(2)}\mathcal{W}[\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\rho}]}{\delta\rho(1)\delta\rho(2)} = \mathcal{U}_0(1, 2) + \mathcal{U}_0(1, 3) \left[-\frac{1}{e^2} \frac{\delta^{(2)}\mathcal{W}[\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\rho}]}{\delta\theta(3)\delta\theta(4)} \right] \mathcal{U}_0(4, 2)$$

Basta ora un'identificazione delle funzioni a due punti connesse per ottenere la forma dell'interazione effettiva $\mathcal{U}(1, 2) = -\frac{e^2}{\hbar} \mathcal{D}(1, 2) = \frac{e^2}{\hbar} \langle \varphi(1)\varphi(2) \rangle$ (cfr. (4.8)):

$$\boxed{\mathcal{U}(1, 2) = \mathcal{U}_0(1, 2) + \mathcal{U}_0(1, 3)\Pi(3, 4)\mathcal{U}_0(4, 2)} \quad (6.18)$$

avendo introdotto la polarizzazione $\Pi(1, 2)$ definita come:

$$\boxed{\Pi(1, 2) = -\frac{1}{\hbar} \langle \hat{\mathcal{T}} \hat{n}(1) \hat{n}(2) \rangle_C} \quad (6.19)$$

ovvero, in termini di $\mathcal{W}[\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\rho}]$, nello spirito della (6.8):

$$\Pi(1, 2) = -\frac{1}{e^2} \frac{\delta^{(2)}\mathcal{W}[\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\rho}]}{\delta\theta(1)\delta\theta(2)} \quad (6.20)$$

Equazione di Dyson per l'interazione

Seppur simile formalmente, la (6.18) non è *ancora* una vera equazione di Dyson, dal momento che Π non è una funzione irriducibile, essendo stata infatti derivata (cfr. (6.20)) da \mathcal{W} anzichè da Γ . Scriviamo allora l'equazione di Schwinger-Dyson (6.14) in termini di $\Gamma[\mathbf{n}, \boldsymbol{\varphi}_c]$:

$$-e^2 \mathcal{U}_0^{-1}(1, 2) \varphi_c(2) = -\frac{\delta\Gamma[\mathbf{n}, \boldsymbol{\varphi}_c]}{\delta\varphi(1)} + ien(1)$$

Derivando una seconda volta si ottengono le due semplici relazioni:

$$\begin{cases} \frac{\delta^{(2)}\Gamma[\mathbf{n}, \boldsymbol{\varphi}_c]}{\delta\varphi_c(1)\delta\varphi_c(2)} = e^2 \mathcal{U}_0^{-1}(1, 2) \\ \frac{\delta^{(2)}\Gamma[\mathbf{n}, \boldsymbol{\varphi}_c]}{\delta n(1)\delta\varphi_c(2)} = ie\delta(1, 2) \end{cases} \quad (6.21)$$

ovvero, integrando:

$$\Gamma[\mathbf{n}, \boldsymbol{\varphi}_c] = \int d1 \left[-\frac{1}{8\pi} \varphi_c(1) \nabla^2 \varphi_c(1) + ien(1) \varphi_c(1) \right] + \Gamma[\mathbf{n}]$$

in completo accordo con la conclusione generale del paragrafo 2.4.2 che l'azione effettiva coincida – all'ordine zero in \hbar – con l'azione classica: tutte le correzioni dovute alle correlazioni quantistiche sono comprese in $\Gamma[\mathbf{n}]$.

Con le (6.21) in mano, si può ritornare all'equazione matriciale (6.13), e riesprimere le grandezze in essa contenute tramite le equazioni (6.17), (6.20) e (6.21):

$$\begin{pmatrix} \mathcal{U} & ie \mathcal{U}_0 \Pi \\ ie \Pi \mathcal{U}_0 & -e^2 \Pi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^2 \mathcal{U}_0^{-1} & ie\delta \\ ie\delta & \Gamma_{nn} \end{pmatrix} = e^2 \delta \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (6.22)$$

Tre di queste sono banali. L'unica non banale è l'equazione di Dyson per la polarizzazione:

$$\Pi(1, 2) = \Pi^*(1, 2) + \Pi_0(1, 3)\mathcal{U}_0(3, 4)\Pi^*(4, 2) \quad (6.23)$$

avendo introdotto la polarizzazione propria $\Pi^*(1, 2)$ definita dalla relazione:

$$\Pi^*(1, 2)^{-1} = -\frac{\delta^{(2)}\Gamma[\mathbf{n}, \varphi_c]}{\delta n(1)\delta n(2)} \quad (6.24)$$

coerentemente con [11]. Infine, l'unione della (6.23) e della (6.18) comporta la validità dell'equazione di Dyson per l'interazione rivestita \mathcal{U} :

$$\mathcal{U} = \mathcal{U}_0 + \mathcal{U}\Pi^*\mathcal{U}_0$$

Con queste ultime relazioni si chiude l'analisi delle equazioni di Hedin: come si vede, a seconda della forma delle sorgenti esterne e dell'accoppiamento di queste con i campi fisici, si possono dedurre le stesse equazioni integrali da punti di vista diversi; in particolare, la polarizzazione propria Π^* può essere alternativamente definita come la parte irriducibile del propagatore bosonico, come fatto nella (4.23), oppure seguendo la relazione (6.24), più vicina alla formulazione del correlatore $\hat{\mathcal{T}}$ -ordinato $\mathcal{D}^{\mathcal{T}} = \hbar\Pi$ nella *teoria della risposta lineare* [11].

6.2 Integrale Funzionale e DFT

Conclusa l'analisi delle equazioni di Hedin, possiamo ora tornare alla prima delle (6.12), che riportiamo¹:

$$\theta(1) = -\frac{1}{ie} \frac{\delta\Gamma[\mathbf{n}]}{\delta n(1)} \quad (6.25)$$

È ovvio che a sorgente esterna θ nulla, cioè quando si torni al sistema originale (3.1), la precedente diventi un'equazione di stazionarietà di Γ rispetto al valore misurato della densità $n(\mathbf{x}, \tau)$:

$$\left. \frac{\delta\Gamma[\mathbf{n}]}{\delta n(1)} \right|_{\theta=0} = 0 \quad (6.26)$$

D'altra parte, rimuovendo la sorgente esterna, il funzionale Γ (cfr. (6.10)) coincide col generatore delle funzione di Green connesse \mathcal{W} (a meno della dipendenza funzionale da \mathbf{n} anziché da θ) che, a sua volta, non è altro che il potenziale grancanonico Ω (che dipenderà dunque da \mathbf{n}), a meno di un fattore $\hbar\beta$; l'equazione precedente equivale allora a:

$$\left. \frac{\delta\Omega[\mathbf{n}]}{\delta n(1)} \right|_{\mathbf{n}=\mathbf{n}^*} = 0 \quad (6.27)$$

¹Da qui in avanti, non è più necessaria l'introduzione della sorgente ρ , che quindi omettiamo.

cioè la condizione di estremizzazione di Mermin, con \mathbf{n}^* definita come quell'unica forma della funzione densità che renda valida la precedente equazione, cioè la densità *esatta* del sistema. In effetti la (6.27) è – a questo livello – “solo” una condizione di estremizzazione, mentre la DFT richiede che \mathbf{n}^* sia in particolare un *minimo*, oltre che un estremo; per soddisfare questa richiesta è sufficiente dimostrare che $\Gamma[\mathbf{n}]$ sia strettamente convessa ovvero, date le proprietà delle trasformate di Legendre, che $\mathcal{W}[\boldsymbol{\theta}]$ sia strettamente concava: quest'ultima proprietà è ancora più importante della convessità di Γ (il vero *bottleneck* di tutta la trattazione), perchè consente di eseguire l'inversione della (6.8) e dimostrare quindi l'esistenza del funzionale $\Gamma[\mathbf{n}]$, di $\mathcal{W}[\boldsymbol{\theta}[\mathbf{n}]]$ e quindi infine di $\Omega[\mathbf{n}]$, cioè del funzionale di Mermin-Hohenberg-Kohn dipendente *solo* dalla densità \mathbf{n} .

Dimostriamo allora queste proprietà:

Teorema 6.2.1. *Il funzionale $\mathcal{W}[\boldsymbol{\theta}]$ definito dalla relazione (6.7):*

$$e^{-\frac{1}{\hbar}\mathcal{W}[\boldsymbol{\theta}]} = \int \mathcal{D}[\boldsymbol{\varphi}] \mathcal{D}[\bar{\boldsymbol{\psi}}] \mathcal{D}[\boldsymbol{\psi}] e^{-\frac{1}{\hbar}\{S[\boldsymbol{\varphi}, \bar{\boldsymbol{\psi}}, \boldsymbol{\psi}] + ie\boldsymbol{\theta} \cdot \bar{\boldsymbol{\psi}}\boldsymbol{\psi}\}} \quad (6.7)$$

è strettamente concavo ogniquale volta la sorgente esterna $\boldsymbol{\theta}$ descriva un campo fisico $u(\mathbf{x})$ cioè quando $u(1) = ie\boldsymbol{\theta}(1)$ sia una funzione a valori reali; in questo caso $\forall \alpha$ con $0 < \alpha < 1$ e $\forall \boldsymbol{\theta}' \neq \boldsymbol{\theta}$ vale la relazione:

$$\mathcal{W}[\alpha\boldsymbol{\theta} + (1-\alpha)\boldsymbol{\theta}'] > \alpha\mathcal{W}[\boldsymbol{\theta}] + (1-\alpha)\mathcal{W}[\boldsymbol{\theta}'] \quad (6.28)$$

Dimostrazione. La prova di questo teorema si basa sulla disuguaglianza di Hölder; consideriamo la quantità:

$$\begin{aligned} e^{-\frac{1}{\hbar}\mathcal{W}[\alpha\boldsymbol{\theta} + (1-\alpha)\boldsymbol{\theta}']} &= \int \mathcal{D}[\boldsymbol{\varphi}] \mathcal{D}[\bar{\boldsymbol{\psi}}] \mathcal{D}[\boldsymbol{\psi}] e^{-\frac{1}{\hbar}\{S[\boldsymbol{\varphi}, \bar{\boldsymbol{\psi}}, \boldsymbol{\psi}] + ie\alpha\boldsymbol{\theta} \cdot \bar{\boldsymbol{\psi}}\boldsymbol{\psi} + ie(1-\alpha)\boldsymbol{\theta}' \cdot \bar{\boldsymbol{\psi}}\boldsymbol{\psi}\}} = \\ &= \int \mathcal{D}[\boldsymbol{\varphi}] \mathcal{D}[\bar{\boldsymbol{\psi}}] \mathcal{D}[\boldsymbol{\psi}] e^{-\frac{1}{\hbar}S[\boldsymbol{\varphi}, \bar{\boldsymbol{\psi}}, \boldsymbol{\psi}]} \left(e^{-\frac{ie}{\hbar}\boldsymbol{\theta} \cdot \bar{\boldsymbol{\psi}}\boldsymbol{\psi}}\right)^\alpha \left(e^{-\frac{ie}{\hbar}\boldsymbol{\theta}' \cdot \bar{\boldsymbol{\psi}}\boldsymbol{\psi}}\right)^{1-\alpha} = \\ &= \int d\mu[\boldsymbol{\varphi}, \bar{\boldsymbol{\psi}}, \boldsymbol{\psi}] \left(e^{-\frac{ie}{\hbar}\boldsymbol{\theta} \cdot \bar{\boldsymbol{\psi}}\boldsymbol{\psi}}\right)^\alpha \left(e^{-\frac{ie}{\hbar}\boldsymbol{\theta}' \cdot \bar{\boldsymbol{\psi}}\boldsymbol{\psi}}\right)^{1-\alpha} \end{aligned}$$

avendo introdotto la (spesso conveniente) misura funzionale $d\mu$ normalizzata a uno (o normalizzabile tramite un opportuno determinante funzionale):

$$d\mu[\boldsymbol{\varphi}, \bar{\boldsymbol{\psi}}, \boldsymbol{\psi}] \equiv \mathcal{D}[\boldsymbol{\varphi}] \mathcal{D}[\bar{\boldsymbol{\psi}}] \mathcal{D}[\boldsymbol{\psi}] e^{-\frac{1}{\hbar}S[\boldsymbol{\varphi}, \bar{\boldsymbol{\psi}}, \boldsymbol{\psi}]}$$

Nel *solo* caso in cui la sorgente sia *fisica*, ovvero quando $ie\boldsymbol{\theta} = \mathbf{u}$, le due quantità in parentesi tonda nell'equazione precedente sono positive, essendo l'esponente reale, ed è quindi applicabile la disuguaglianza di Hölder, ovvero:

$$\int d\mu(\mathbf{x}) [f(\mathbf{x})]^\alpha [g(\mathbf{x})]^{1-\alpha} \leq \left[\int d\mu(\mathbf{x}) f(\mathbf{x}) \right]^\alpha \left[\int d\mu(\mathbf{x}) g(\mathbf{x}) \right]^{1-\alpha}$$

con $f(\mathbf{x})$ e $g(\mathbf{x})$ positive, da cui si ottiene:

$$e^{-\frac{1}{\hbar}\mathcal{W}[\alpha\boldsymbol{\theta} + (1-\alpha)\boldsymbol{\theta}']} \leq \left[\int d\mu[\boldsymbol{\varphi}, \bar{\boldsymbol{\psi}}, \boldsymbol{\psi}] e^{-\frac{ie}{\hbar}\boldsymbol{\theta} \cdot \bar{\boldsymbol{\psi}}\boldsymbol{\psi}} \right]^\alpha \left[\int d\mu[\boldsymbol{\varphi}, \bar{\boldsymbol{\psi}}, \boldsymbol{\psi}] e^{-\frac{ie}{\hbar}\boldsymbol{\theta}' \cdot \bar{\boldsymbol{\psi}}\boldsymbol{\psi}} \right]^{1-\alpha}$$

che si può riscrivere sinteticamente come:

$$e^{-\frac{1}{\hbar}\mathcal{W}[\alpha\boldsymbol{\theta}+(1-\alpha)\boldsymbol{\theta}']} \leq \left[e^{-\frac{1}{\hbar}\mathcal{W}[\boldsymbol{\theta}]} \right]^\alpha \left[e^{-\frac{1}{\hbar}\mathcal{W}[\boldsymbol{\theta}']} \right]^{1-\alpha} = e^{-\frac{1}{\hbar}\{\alpha\mathcal{W}[\boldsymbol{\theta}]+(1-\alpha)\mathcal{W}[\boldsymbol{\theta}']\}}$$

da cui la concavità di $\mathcal{W}[\boldsymbol{\theta}]$ nella forma (6.28), dato l'andamento della funzione esponenziale. In particolare il segno di uguaglianza vale quando la stessa disuguaglianza di Hölder valga come uguaglianza, ovvero – in generale – se $f(\mathbf{x}) = \Lambda g(\mathbf{x})$, con $\Lambda \in \mathbb{C}$, che si traduce nel caso del funzionale $\mathcal{W}[\boldsymbol{\theta}]$ nella relazione $(\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}') \cdot \hat{\boldsymbol{\psi}}^\dagger \hat{\boldsymbol{\psi}} = \Lambda \hat{\mathbf{1}}$, non soddisfatta dalle ipotesi del teorema essendo $\boldsymbol{\theta}' \neq \boldsymbol{\theta}$, quindi infine la concavità stretta è dimostrata. \square

Un'immediata conseguenza di questo teorema è che la trasformata di Legendre di $\mathcal{W}[\boldsymbol{\theta}]$ è ben definita, ovvero non c'è perdita di informazioni nel passaggio da $\mathcal{W}[\boldsymbol{\theta}]$ a $\Gamma[\mathbf{n}]$, essendo la corrispondenza $\boldsymbol{\theta} \leftrightarrow \mathbf{n}$ (o meglio $u(\mathbf{x}) \leftrightarrow n(\mathbf{x})$) uno-a-uno: ciò dà un'ulteriore dimostrazione del fatto che una descrizione in termini della densità – anziché del potenziale esterno – sia possibile, come richiede la DFT. Un importante corollario della stretta concavità di $\mathcal{W}[\boldsymbol{\theta}]$ è il seguente:

Corollario 6.2.2. *Nel solo caso in cui ci si limiti a sorgenti esterne fisiche – cioè per esempio campi reali $u(\mathbf{x})$ che si accoppino linearmente alla densità come nel formalismo DFT – il funzionale $\Gamma[\mathbf{n}]$ è strettamente convesso, ed in particolare ogni estremo di questo è un minimo.*

Dimostrazione. Tale proprietà discende dalla costruzione della trasformata di Legendre; infatti, dalla (6.13) ridotta alla sola sorgente esterna $\boldsymbol{\theta}$ nel caso fisico ($u(1) = ie\theta(1)$), ovvero:

$$\int d2 \frac{\delta^{(2)}\mathcal{W}[\mathbf{u}]}{\delta u(1)\delta u(2)} \frac{\delta^{(2)}\Gamma[\mathbf{n}]}{\delta n(2)\delta n(3)} = -\delta(1,3)$$

si vede che a funzionale \mathcal{W} strettamente concavo, cioè con $\delta^{(2)}\mathcal{W}/\delta u(1)\delta u(2) < 0$, deve corrispondere la relazione $\delta^{(2)}\Gamma[\mathbf{n}]/\delta n(2)\delta n(3) > 0$, quindi infine l'azione effettiva deve essere strettamente convessa, che è ciò che volevamo dimostrare ed è ciò che garantisce la validità del principio di *minimizzazione* di Hohenberg-Kohn (6.27). \square

In questo senso, si vede come la DFT emerga naturalmente nel formalismo dell'integrale funzionale quando si restringa l'insieme delle possibili sorgenti esterne alle sole funzioni a valori reali; in effetti $\mathcal{W}[\boldsymbol{\theta}]$ è un funzionale olomorfo (perchè differenziabile in ogni punto del proprio dominio, cfr. (6.8)) che può esser visto come il limite del continuo – formale e simbolico – di una singola funzione olomorfa di più variabili complesse $\theta(\mathbf{x}, \tau)$; $\mathcal{W}[\boldsymbol{\theta}]$ è quindi soggetta alle condizioni di Cauchy-Riemann, cioè non ammette nè massimi nè minimi relativi nel piano complesso, ed in particolare non è nè concava nè convessa: è solo con la restrizione a valori reali dell'argomento che $\mathcal{W}[\mathbf{u}]$ diventa strettamente concava, mentre, per esempio, se la sorgente fosse immaginaria pura, $\mathcal{W}[\boldsymbol{\theta}]$ sarebbe strettamente convessa: i massimi reali diventano minimi immaginari, ed entrambi collassano in punti di sella nel piano complesso.

Per chiudere concettualmente la riformulazione integrale della DFT “alla Hohenberg-Kohn” è necessario dimostrare, in questo formalismo, l’esistenza della scomposizione (6.4) per il potenziale. Questa relazione si ottiene immediatamente andando a sfruttare le proprietà della trasformata di Legendre:

Teorema 6.2.3 (Fukuda *et al.*). *Il potenziale grancanonico $\Omega[\mathbf{n}] \equiv \frac{1}{\hbar\beta} \Gamma[\mathbf{n}] \Big|_{\boldsymbol{\theta}=0}$ ammette la decomposizione:*

$$\boxed{\Omega[\mathbf{n}] = F[\mathbf{n}] + \int d^3x u(\mathbf{x})n(\mathbf{x})} \quad (6.29)$$

con $F[\mathbf{n}]$ che non dipende dal potenziale esterno $u(\mathbf{x})$.

Dimostrazione. Generalizziamo la dimostrazione di Fukuda *et al.* [34] a valori finiti di temperatura: da un esame dell’espressione (6.7) per il funzionale $\mathcal{W}[\boldsymbol{\theta}]$, è chiara la dipendenza di quest’ultimo dalla quantità globale $u(1) + ie\boldsymbol{\theta}(1)$, e non da \mathbf{u} e $\boldsymbol{\theta}$ singolarmente. Allora la definizione (6.10) dell’azione effettiva $\Gamma[\mathbf{n}]$ si può riscrivere come:

$$\begin{aligned} \Gamma[\mathbf{n}] &= \mathcal{W}[\mathbf{u} + ie\boldsymbol{\theta}] - \int d1 \theta(1) \frac{\delta \mathcal{W}[\mathbf{u} + ie\boldsymbol{\theta}]}{\delta \theta(1)} = \\ &= \mathcal{W}[\mathbf{u} + ie\boldsymbol{\theta}] - \int d1 \left(\theta(1) + \frac{1}{ie} u(1) \right) \frac{\delta \mathcal{W}}{\delta \theta(1)} + \frac{1}{ie} \int d1 u(1) \frac{\delta \mathcal{W}}{\delta \theta(1)} \end{aligned}$$

D’altra parte, sfruttando l’equazione del moto (6.8), la precedente equazione diventa:

$$\Gamma[\mathbf{n}] = \mathcal{W}[\mathbf{u} + ie\boldsymbol{\theta}] - \int d1 (ie\theta(1) + u(1))n(1) + \int d1 u(1)n(1)$$

In effetti l’inversione della (6.8), nella forma $n(1) = \frac{1}{ie} \frac{\delta \mathcal{W}[\mathbf{u} + ie\boldsymbol{\theta}]}{\delta \theta(1)}$, mostra come la quantità globale $\mathbf{u} + ie\boldsymbol{\theta}$ sia un funzionale della sola densità \mathbf{n} , da cui:

$$\Gamma[\mathbf{n}] = \hbar\beta F_{\boldsymbol{\theta}}[\mathbf{n}] + \int d1 u(1)n(1)$$

avendo introdotto il funzionale *universale* $F_{\boldsymbol{\theta}}[\mathbf{n}]$, indipendente da \mathbf{u} . Se infine anche \mathbf{n} , come \mathbf{u} , non dipende da τ , $\hbar\beta$ si fattorizza anche nel secondo addendo da cui la tesi, essendo $\Omega[\mathbf{n}] \equiv \frac{1}{\hbar\beta} \Gamma[\mathbf{n}] \Big|_{\boldsymbol{\theta}=0}$ e $F[\mathbf{n}] = F_{\boldsymbol{\theta}=0}[\mathbf{n}]$. \square

Questa separazione, unita alla condizione di minimizzazione (6.27), equivale ai due teoremi di Hohenberg-Kohn (5.12) e (5.13), e comporta la validità dell’equazione del moto:

$$\left. \frac{\delta F[\mathbf{n}]}{\delta n(\mathbf{x})} \right|_{\mathbf{n}=\mathbf{n}^*} + u^*(\mathbf{x}) = 0$$

essendo $u^*(\mathbf{x})$ il potenziale esterno calcolato in corrispondenza della densità $n^*(\mathbf{x})$ che soddisfa la precedente equazione. Quest’ultima è in effetti il punto di partenza per una trattazione alla Kohn-Sham, che da qui potrebbe avviarsi esattamente come dalla (5.16). D’altra parte così facendo otterremmo esattamente gli stessi risultati *classici* già trovati nel capitolo precedente. Al contrario, ripartendo di nuovo dall’integrale funzionale (6.7), si può ottenere una forma integrale *esatta* per il potenziale di Kohn-Sham; sarà questo il contenuto del prossimo paragrafo.

6.3 DFT nella formulazione di Kohn-Sham

L'esponente presente nell'espressione funzionale della funzione di partizione (6.7) è una forma quadratica in $\bar{\psi}$ e ψ , cosicché il relativo integrale, gaussiano del tipo (2.19), è facilmente calcolabile (cfr. (2.19)):

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \int \mathcal{D}[\varphi] e^{-\frac{1}{\hbar} \varphi \cdot \frac{e^2}{2} \mathcal{U}_0^{-1} \varphi} \int \mathcal{D}[\bar{\psi}] \mathcal{D}[\psi] e^{-\bar{\psi} \cdot (-\mathcal{G}_0^{-1} + \frac{ie}{\hbar} \varphi \delta) \psi} = \\ &= \int \mathcal{D}[\varphi] e^{-\frac{1}{\hbar} \varphi \cdot \frac{e^2}{2} \mathcal{U}_0^{-1} \varphi} \det \left(-\mathcal{G}_0^{-1}(1, 2) + \frac{ie}{\hbar} \varphi(1) \delta(1, 2) \right) \end{aligned}$$

Sfruttando la formula $\ln \det = \text{Tr} \ln$, si ottiene un'espressione efficace per \mathcal{Z} in termini dell'unico campo bosonico $\varphi(\mathbf{x}, \tau)$:

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}[\varphi] e^{-\frac{1}{\hbar} \left[\int d1 \varphi(1) \left(-\frac{1}{8\pi} \nabla^2 \right) \varphi(1) - \hbar \text{Tr} \ln \left(-\mathcal{G}_0^{-1}(1, 2) + \frac{ie}{\hbar} \varphi(1) \delta(1, 2) \right) \right]}$$

Da una teoria sui tre campi $\bar{\psi}$, ψ e φ si è passati ad una teoria sull'unico campo φ , la cui parte "libera" è rimasta la stessa ma con un'autointerazione enormemente più complicata:

$$\mathcal{S}_{int}^{eff}[\varphi] = -\hbar \text{Tr} \ln \left(-\mathcal{G}_0^{-1}(1, 2) + \frac{ie}{\hbar} \varphi(1) \delta(1, 2) \right)$$

Ottenuta questa espressione (peraltro già ricavata nella discussione della RPA², cfr. (4.52)), è opportuno mettervi in evidenza il campo classico di Hartree (6.16):

$$\varphi_H(1) = \frac{1}{ie} \int d2 \mathcal{U}_0(1, 2) n(2)$$

con $\mathcal{U}_0(\mathbf{x}, \tau) = e^2 \delta(\tau) / |\mathbf{x}|$ e $\varphi_H(1)$ che soddisfa l'equazione di Poisson (6.15) $\nabla^2 \varphi_H(1) = 4\pi i e n(1)$; allora, operando il cambio di variabili locale $\varphi \equiv \varphi_H + \varphi'$, ovvero sviluppando intorno al punto stazionario dell'azione, i diversi contributi alla funzione di partizione diventano:

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_{int}^{eff}[\varphi] &= -\hbar \text{Tr} \ln \left(-\mathcal{G}_0^{-1}(1, 2) + \frac{ie}{\hbar} (\varphi_H(1) + \varphi'(1)) \delta(1, 2) \right) \\ \mathcal{S}_B^0[\varphi] &= \mathcal{S}_B^0[\varphi'] - ie \int d1 \varphi'(1) n(1) - \hbar \beta \frac{e^2}{2} \int d^3 x d^3 y \frac{n(\mathbf{x}) n(\mathbf{y})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} \end{aligned}$$

In questo modo, riconoscendo nell'ultimo termine l'energia elettrostatica classica $E_H[n(\mathbf{x})]$ di un sistema di elettroni autointeragenti, \mathcal{Z} diventa:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \int \mathcal{D}[\varphi] \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \left[\int d1 \varphi(1) \left(-\frac{1}{8\pi} \nabla^2 \right) \varphi(1) - \hbar \beta E_H[n(\mathbf{x})] + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - ie \int d1 \varphi(1) n(1) - \hbar \text{Tr} \ln \left(-\mathcal{G}_0^{-1}(1, 2) + \frac{ie}{\hbar} (\varphi_H(1) + \varphi(1)) \delta(1, 2) \right) \right] \right] \end{aligned}$$

²In effetti le due espressioni differiscono a prima vista per un fattore 2 – dovuto al doppio stato di spin $\pm 1/2$; la differenza è solo apparente perchè, mentre nella deduzione della RPA ci si è da subito liberati della dipendenza dallo spin, sfruttando l'identità $\mathcal{G}_{\sigma\sigma'}(\mathbf{x}\tau, \mathbf{x}'\tau') = \delta_{\sigma\sigma'} \mathcal{G}(\mathbf{x}\tau, \mathbf{x}'\tau')$, ottenendo quindi esplicitamente il fattore 2, qui preferiamo mantenere generale la dipendenza dallo spin sia nell'espressione del propagatore $\mathcal{G}_{\sigma\sigma'}(\mathbf{x}\tau, \mathbf{x}'\tau')$ che in ogni altra quantità, in modo tale che la formula della densità di un sistema di particelle indipendenti sia $n(\mathbf{x}) = \sum_i n_i |\phi_\sigma(\mathbf{x}, \tau)|^2$ e non $2 \sum_i n_i |\phi(\mathbf{x}, \tau)|^2$, così come per la DFT.

ovvero:

$$e^{-\frac{1}{\hbar}\mathcal{W}} = e^{\beta E_H[n(\mathbf{x})]} \int \mathcal{D}[\varphi] e^{-\frac{1}{\hbar} \left[\varphi \cdot \left(-\frac{\nabla^2}{8\pi} \right) \varphi - ie\varphi \cdot \mathbf{n} + \mathcal{S}_{int}^{eff}[\varphi_H + \varphi] \right]}$$

Così facendo il potenziale grancanonico $\Omega[n(\mathbf{x})] = \mathcal{W}[n(\mathbf{x})]/\hbar\beta$ assume la forma (semi-)integrale:

$$\Omega[n(\mathbf{x})] = -E_H[n(\mathbf{x})] - \frac{1}{\beta} \ln \int \mathcal{D}[\varphi] e^{-\frac{1}{\hbar} \left[\varphi \cdot \left(-\frac{\nabla^2}{8\pi} \right) \varphi - ie\varphi \cdot \mathbf{n} + \mathcal{S}_{int}^{eff}[\varphi_H + \varphi] \right]} \quad (6.30)$$

Per procedere oltre è necessario rivolgersi alla parte interagente dell'interazione \mathcal{S}_{int}^{eff} , che riscriviamo usando l'espressione completa di $\mathcal{G}_0^{-1}(1, 2)$:

$$\mathcal{S}_{int}^{eff}[\varphi_H + \varphi] = -\hbar \text{Tr} \ln \left(\frac{1}{\hbar} \left(k(\mathbf{x}, \tau) + u_H(\mathbf{x}) \right) \delta(1, 2) + \frac{ie}{\hbar} \varphi(1) \delta(1, 2) \right)$$

Il primo termine nell'argomento del logaritmo coincide con l'inverso del propagatore di Hartree $\mathcal{G}_H(1, 2)$ introdotto nella (4.46) da cui è possibile concludere che il cambio di variabili effettuato ha avuto come conseguenze 1) la comparsa dell'energia di Hartree nel potenziale grancanonico Ω , 2) l'assorbimento delle inserzioni di Hartree nella "parte libera" dell'interazione e 3) la modifica della forma dell'azione nella (6.30). In effetti il nuovo campo bosonico φ – pari a quello vecchio privato del termine di Hartree – non è più soggetto all'equazione di Poisson per quanto riguarda il proprio valor medio, che risulta invece uguale a zero: $\langle \varphi(1) \rangle = 0$. Si può quindi decidere di ripetere l'espansione della parte interagente dell'azione non più intorno a $\varphi_H(1)$, bensì intorno ad un certo campo stazionario $\varphi_{XC}(1)$, scelto in modo tale che la densità calcolata utilizzando questo nuovo campo coincida con la densità *esatta*, ovvero:

$$\mathcal{G}_{KS}(\mathbf{x}\tau, \mathbf{x}\tau^+) = \mathcal{G}(\mathbf{x}\tau, \mathbf{x}\tau^+) = n(\mathbf{x}) \quad (6.31)$$

essendo \mathcal{G}_{KS} il propagatore associato al campo $\varphi_{XC}(1)$, definito dalla relazione:

$$\left[k(1) + u_H(\mathbf{x}) + ie\varphi_{XC}(\mathbf{x}, \tau) \right] \mathcal{G}_{KS}(1, 2) = -\hbar \delta(1, 2) \quad (6.32)$$

che coincide poi con la (5.28) una volta identificati campo e potenziale di Kohn-Sham: $ie\varphi_{XC}(\mathbf{x}, \tau) = u_{XC}(\mathbf{x}, \tau)$.

Facciamo dunque comparire – nell'azione effettiva \mathcal{S}_{int}^{eff} – il campo $\varphi_{XC}(1)$:

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_{int}^{eff}[\varphi] &= -\hbar \text{Tr} \ln \left[-\mathcal{G}_{KS}^{-1}(1, 2) + \frac{ie}{\hbar} \left(\varphi(1) - \varphi_{XC}(1) \right) \delta(1, 2) \right] = \\ &= \mathcal{S}_{int}^{eff}[\varphi_{XC}] - \hbar \text{Tr} \ln \left[\delta(1, 2) - \frac{ie}{\hbar} \mathcal{G}_{KS}(1, 2) \delta\varphi(2) \right] \end{aligned}$$

avendo introdotto per comodità di notazione il campo $\delta\varphi \equiv \varphi - \varphi_{XC}$. D'altra parte il logaritmo ammette lo sviluppo in serie $\ln(1-x) = -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} x^n$, per cui, applicando quest'ultima alla relazione precedente si ha:

$$\mathcal{S}_{int}^{eff}[\varphi] = \mathcal{S}_{int}^{eff}[\varphi_{XC}] + \hbar \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \left(\frac{ie}{\hbar} \right)^n \text{Tr} \left[\mathcal{G}_{KS} \delta\varphi \right]^n$$

Tornando a questo punto all'espressione (6.30) della funzione di partizione Ω , essa assume la forma:

$$\Omega[n(\mathbf{x})] = -E_H[n(\mathbf{x})] + \frac{1}{\hbar\beta} \mathcal{S}_{int}^{eff}[\varphi_{XC}] - \frac{1}{\beta} \ln \int \mathcal{D}[\varphi] \exp - \frac{1}{\hbar} \left\{ \varphi \cdot \left(-\frac{\nabla^2}{8\pi} \right) \varphi - ie \varphi \cdot \mathbf{n} + \hbar \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \left(\frac{ie}{\hbar} \right)^n \text{Tr}[\mathcal{G}_{KS} \delta\varphi]^n \right\}$$

Quest'ultima può essere ulteriormente semplificata andando ad esplicitare il contributo lineare in $\delta\varphi$ nello sviluppo del logaritmo, ovvero il termine $n = 1$ nella sommatoria; infatti:

$$\hbar \left(\frac{ie}{\hbar} \right) \text{Tr}[\mathcal{G}_{KS} \delta\varphi] = ie \lim_{2 \rightarrow 1} [\mathcal{G}_{KS}(1, 2) \delta\varphi(2)]$$

Volendo far apparire la densità $n(1) = \mathcal{G}_{KS}(1, 1^+)$, si può scegliere di far avvicinare $(2 - 1)$ a 0 da valori positivi nella componente temporale, cioè specificando ulteriormente il limite come " $2 \rightarrow 1^+$ "; l'espressione precedente in questo modo diventa:

$$ie \varphi \cdot \mathbf{n} - ie \varphi_{XC} \cdot \mathbf{n}$$

Il primo di questi annulla l'identico (ma opposto) termine nell'espressione di Ω , mentre il secondo – non dipendendo da φ – è integrabile facilmente (ricordando che la misura di integrazione è normalizzata a uno per costruzione, cfr. (3.12)):

$$-\frac{1}{\beta} \ln \int \mathcal{D}[\varphi] e^{-\frac{1}{\hbar}(-ie \varphi_{XC} \cdot \mathbf{n})} = -\frac{1}{\hbar\beta} \mathbf{u}_{XC} \cdot \mathbf{n} = - \int d^3x n(\mathbf{x}) u_{XC}(\mathbf{x})$$

Con l'aggiunta di questo termine, l'espressione del potenziale grancanonico all'equilibrio $\Omega[n(\mathbf{x})]$ diventa:

$$\Omega[n(\mathbf{x})] = \frac{1}{\hbar\beta} \mathcal{S}_{int}^{eff}[\varphi_{XC}] - E_H[n(\mathbf{x})] - \int d^3x n(\mathbf{x}) u_{XC}(\mathbf{x}) + \left. - \frac{1}{\beta} \ln \int \mathcal{D}[\varphi] \exp - \frac{1}{\hbar} \left\{ \varphi \cdot \left(-\frac{\nabla^2}{8\pi} \right) \varphi + \hbar \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n} \left(\frac{ie}{\hbar} \right)^n \text{Tr}[\mathcal{G}_{KS} \delta\varphi]^n \right\} \right\}$$

Dei quattro termini che compongono quest'espressione, del primo non è ancora stata data una caratterizzazione fisica; si può colmare questa mancanza andando a studiare la forma del potenziale grancanonico nel sistema libero di Kohn-Sham.

Potenziale grancanonico di Kohn-Sham

Il sistema di Kohn-Sham è un sistema *ausiliario* libero caratterizzabile attraverso le due equazioni del moto (5.21) e (5.28):

$$\begin{aligned} h_{KS}(1) \phi_j(\mathbf{x}) &= \epsilon_j \phi_j(\mathbf{x}) \\ k_{KS}(1) \mathcal{G}_{KS}(1, 2) &= -\hbar \delta(1, 2) \end{aligned}$$

con $h_{KS}(1) = h(1) + u_H(\mathbf{x}) + u_{XC}(\mathbf{x})$ e $k_{KS}(1) = \hbar \partial / \partial \tau + h_{KS}(1) - \mu$. A questo sistema (in cui gli elettroni non interagiscono fra loro) corrisponde una funzione

di partizione \mathcal{Z}_{KS} esprimibile nella forma di un integrale funzionale libero:

$$\mathcal{Z}_{KS} = \int \mathcal{D}[\bar{\psi}] \mathcal{D}[\psi] e^{-\bar{\psi} \cdot (-\mathcal{G}_{KS}^{-1}) \psi} = \det(-\mathcal{G}_{KS}^{-1})$$

Il corrispondente potenziale grancanonico Ω_{KS} è dato da:

$$\Omega_{KS} = -\frac{1}{\beta} \ln \mathcal{Z}_{KS} = -\frac{1}{\beta} \ln \det(-\mathcal{G}_{KS}^{-1}) = -\frac{1}{\beta} \text{Tr} \ln(-\mathcal{G}_{KS}^{-1})$$

D'altra parte, essendo il sistema in esame *libero*, non è necessario andare a scomodare gli integrali funzionali per il calcolo di Ω_{KS} , ma basta scrivere:

$$\Omega_{KS} = \sum_i n_i \epsilon_i - TS_s - \mu N$$

dove gli ϵ_i sono gli autovalori dell'energia che compaiono nell'equazione (5.21), n_i è il numero di occupazione dello stato i -esimo – che segue la statistica di Fermi-Dirac – e S_s è l'entropia associata ad un sistema libero, che dipende da n_i secondo la (5.24). Un confronto tra le due espressioni per Ω_{KS} mostra come sia possibile dedurre che:

$$-\frac{1}{\beta} \text{Tr} \ln(-\mathcal{G}_{KS}^{-1}) = \sum_i n_i \epsilon_i - TS_s - \mu N$$

Ma il primo membro di quest'espressione è proprio $\frac{1}{\hbar\beta} \mathcal{S}_{int}^{eff}[\varphi_{XC}]$, da cui l'espressione finale per il potenziale grancanonico all'equilibrio (l'equilibrio termico – e numerico – è già incorporato nella struttura stessa dell'integrale funzionale, proprio per come quest'ultimo è stato costruito nel primo capitolo):

$$\Omega[n(\mathbf{x})] = \sum_i n_i \epsilon_i - TS_s - E_H[n(\mathbf{x})] - \int d^3x n(\mathbf{x}) [u_{XC}(\mathbf{x}) + \mu] +$$

$$-\frac{1}{\beta} \ln \int \mathcal{D}[\varphi] \exp -\frac{1}{\hbar} \left\{ \varphi \cdot \left(-\frac{\nabla^2}{8\pi} \right) \varphi + \hbar \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n} \left(\frac{ie}{\hbar} \right)^n \text{Tr} [\mathcal{G}_{KS} \delta\varphi]^n \right\}$$

(6.33)

D'altra parte la DFT – nella formulazione di Kohn-Sham – ci fornisce un'analoga espressione per la forma del potenziale canonico all'equilibrio (che non è l'espressione della decomposizione “artificiale” di Kohn-Sham (5.17)), calcolata minimizzando il funzionale $\Omega[n(\mathbf{x})]$ rispetto al proprio argomento:

$$\Omega = \sum_i n_i \epsilon_i - TS_s - E_H[n(\mathbf{x})] - \int d^3x n(\mathbf{x}) (u_{XC}(\mathbf{x}) + \mu) + F_{XC}[n(\mathbf{x})] \quad (5.23)$$

Un confronto tra le due mostra come si possa scrivere la *exchange-correlation free energy* di Kohn-Sham nella forma di un integrale funzionale *esatto*, cioè:

$$F_{XC}[n(\mathbf{x})] = -\frac{1}{\beta} \ln \int \mathcal{D}[\varphi] \exp -\frac{1}{\hbar} \mathcal{S}_{XC}[\varphi]$$

$$\mathcal{S}_{XC}[\varphi] \equiv \varphi \cdot \left(-\frac{\nabla^2}{8\pi} \right) \varphi + \hbar \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n} \left(\frac{ie}{\hbar} \right)^n \text{Tr} [\mathcal{G}_{KS} \delta\varphi]^n \quad (6.34)$$

Queste equazioni costituiscono la generalizzazione al caso termico delle analoghe espressioni ricavate da M. Valiev e G. W. Fernando in [35] e, insieme al teorema 6.2.1 ed alle equazioni di Hedin, costituisce il principale risultato di questo lavoro.

La formula precedente per l'energia libera $F_{XC}[n(\mathbf{x})]$ può essere riscritta nella forma suggestiva:

$$e^{-\beta F_{XC}[\rho]} = \int \mathcal{D}[\varphi] e^{-\frac{1}{\hbar} \varphi \cdot \left(-\frac{\nabla^2}{8\pi}\right) \varphi - \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n} \left(\frac{ie}{\hbar}\right)^n \text{Tr}[\mathcal{G}_{KS} \delta\varphi]^n} \quad (6.35)$$

che mostra chiaramente come l'energia libera $F_{XC}[n(\mathbf{x})]$ può essere considerata – a meno di un fattore $\hbar\beta$ – come il *generatore delle funzione di Green connesse* relativo ad una teoria di campo bosonica il cui termine libero è quello canonico di Hubbard-Stratonovich e l'interazione è data dal termine:

$$\mathcal{S}_{int}[\varphi] = \hbar \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n} \left(\frac{ie}{\hbar}\right)^n \text{Tr}[\mathcal{G}_{KS} \delta\varphi]^n \quad (6.36)$$

Purtroppo quest'interazione – figlia dello sviluppo del logaritmo – è estremamente complicata, se non altro perché racchiude in sé *infiniti* termini di interazione – uno per ogni valore di n – il cui sviluppo al primo ordine è:

$$\mathcal{S}_{int}[\varphi] = -\frac{e^2}{2\hbar} \int d1d2 \delta\varphi(1) \mathcal{G}_{KS}(1,2) \mathcal{G}_{KS}(2,1) \delta\varphi(2) + \mathcal{O}\left(\frac{e^3}{\hbar^2}\right)$$

È facile riconoscere in questo primo termine il contributo RPA alla teoria; svilupperemo meglio quest'idea in un prossimo paragrafo, dove vedremo come sia possibile costruire un'espansione in potenze di \hbar per l'energia libera di scambio e correlazione di Kohn-Sham in termini dell'azione effettiva associata all'integrale (6.34).

Per ora – nonostante la forma solamente perturbativa del vertice – si può comunque concludere che F_{XC} sarà composta *unicamente* di *diagrammi connessi* (che è poi la stessa conclusione che si applica all'energia del ground state o al potenziale grancanonico) in cui il campo φ *auto*-interagirà con sé stesso attraverso lo sviluppo perturbativo della (6.36).

Ulteriori conclusioni generali sono contenute nel prossimo paragrafo.

6.3.1 Relazioni esatte tra F_{XC} e $u_{XC}(\mathbf{x})$

Nell'ambito della DFT (nella formulazione di Kohn e Sham), il potenziale $u_{XC}(\mathbf{x})$ e l'energia libera $F_{XC}[n(\mathbf{x})]$ non sono quantità tra loro indipendenti, ma sono legate tramite la relazione:

$$u_{XC}(\mathbf{x}) = \frac{\delta F_{XC}[n(\mathbf{x})]}{\delta n(\mathbf{x})}$$

con $u_{XC} = u_{XC}[n(\mathbf{x})]$ funzionale della densità, a sua volta esprimibile in termini del potenziale di Kohn-Sham attraverso l'identità – che definisce implicitamente $u_{XC}(\mathbf{x})$:

$$n(\mathbf{x}) = 2\mathcal{G}_{KS}(\mathbf{x}\tau, \mathbf{x}\tau^+)$$

dove il fattore 2 deriva dalla somma sugli spin di $\mathcal{G}_{\sigma\sigma'} = \delta_{\sigma\sigma'}\mathcal{G}$. In effetti queste due relazioni si possono riesprimere nelle due identità seguenti:

$$\boxed{u_{XC}(\mathbf{x}) = \frac{\delta F_{XC}}{\delta n(\mathbf{x})}} \quad (6.37)$$

$$\boxed{\left. \frac{\delta F_{XC}}{\delta u_{XC}(\mathbf{x})} \right|_{\mathcal{G}_{KS}} = 0} \quad (6.38)$$

La prima di queste non è altro che la (5.19), mentre la seconda esprime la dipendenza funzionale di $u_{XC}(\mathbf{x})$ da $n(\mathbf{x})$ calcolata autoconsistentemente dal propagatore di Kohn-Sham, a sua volta dipendente da $u_{XC}(\mathbf{x})$ stesso. È rilevante come queste due espressioni – immediate nella DFT – possano essere derivate direttamente dalla rappresentazione integrale (6.34) di F_{XC} .

La (6.38) è infatti immediata: è sufficiente derivare la (6.34) rispetto al campo φ_{XC} ($= \mathbf{u}_{XC}/ie$) e sfruttare la dipendenza funzionale di \mathcal{S}_{XC} da φ_{XC} :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\delta F_{XC}}{\delta \varphi_{XC}(1)} \right|_{\mathcal{G}_{KS}} &= -\frac{1}{\beta} \frac{1}{e^{-\beta F_{XC}}} \int \mathcal{D}[\varphi] \frac{\delta}{\delta \varphi_{XC}(1)} e^{-\mathcal{S}_{XC}[\varphi]/\hbar} = \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{1}{e^{-\beta F_{XC}}} \left\{ \int \mathcal{D}[\varphi] \frac{\delta}{\delta \varphi(1)} e^{-\mathcal{S}_{XC}[\varphi]/\hbar} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\hbar} \int \mathcal{D}[\varphi] \left(-\frac{\nabla^2}{4\pi} \right) \varphi(1) e^{-\mathcal{S}_{XC}[\varphi]/\hbar} \right\} \\ &= 0 \end{aligned}$$

dove il primo termine è l'integrale di una forma differenziale esatta, ed è quindi nullo, mentre il secondo contiene la quantità $\nabla^2\varphi(1)$, che è nulla avendo privato φ del termine di Hartree.

La seconda relazione è ugualmente derivabile nell'ambito del formalismo funzionale, sebbene il percorso per arrivarci sia decisamente più tortuoso. Partiamo da una facile identità: nello stesso modo in cui si è ricavata la (4.38), si può scrivere:

$$\frac{\delta \mathcal{G}_{KS}(1, 2)}{\delta u_{KS}(3)} = -\mathcal{G}_{KS}(1, 1') \frac{\delta \mathcal{G}_{KS}^{-1}(1', 2')}{\delta u_{KS}(3)} \mathcal{G}_{KS}(2', 2)$$

D'altra parte $\mathcal{G}_{KS}^{-1}(1, 2) = -(\hbar\delta/\delta\tau - \hbar^2\nabla^2/2m + u_{KS}(\mathbf{x}))\delta(1, 2)/\hbar$, da cui la precedente diventa:

$$\frac{\delta \mathcal{G}_{KS}(1, 2)}{\delta u_{KS}(3)} = \frac{1}{\hbar} \mathcal{G}_{KS}(1, 3) \mathcal{G}_{KS}(3, 2) \quad (6.39)$$

Con questa e con la (6.38) possiamo affrontare la seconda identità, che richiederà i seguenti due teoremi:

Teorema 6.3.1. *Vale l'identità:*

$$\frac{\delta F_{XC}}{\delta u_{KS}(3)} = \frac{1}{\hbar\beta} \int d1d2 \mathcal{G}_{KS}(1, 3) \mathcal{G}_{KS}(3, 2) \sum_{n=2}^{\infty} \left(\frac{ie}{\hbar} \right)^n \langle \Lambda_n(1, 2) \rangle_{XC} \quad (6.40)$$

con:

$$\Lambda_n(x, y) = \int d2 \dots d(n-1) \delta\varphi(x) \mathcal{G}_{KS}(x, 2) \delta\varphi(2) \mathcal{G}_{KS}(2, 3) \dots \dots \delta\varphi(n-1) \mathcal{G}_{KS}(n-1, y) \delta\varphi(y)$$

e il valor medio $\langle \cdot \rangle_{XC}$ è calcolato usando $e^{-\beta F_{XC}}$ come funzione di partizione, ovvero:

$$\langle f[\varphi] \rangle_{XC} = \frac{\int \mathcal{D}[\varphi] f[\varphi] \exp -\frac{1}{\hbar} \mathcal{S}_{XC}[\varphi]}{\int \mathcal{D}[\varphi] \exp -\frac{1}{\hbar} \mathcal{S}_{XC}[\varphi]}$$

Dimostrazione. L'espressione integrale (6.34) mostra come F_{XC} dipenda funzionalmente dal propagatore \mathcal{G}_{KS} e dal campo φ_{XC} ; la sua derivata rispetto al potenziale di Kohn-Sham può quindi essere espressa da (indici ripetuti integrati):

$$\frac{\delta F_{XC}}{\delta u_{KS}(3)} = \frac{\delta F_{XC}}{\delta \mathcal{G}_{KS}(1, 2)} \Big|_{u_{XC}} \frac{\delta \mathcal{G}_{KS}(1, 2)}{\delta u_{KS}(3)} + \frac{\delta F_{XC}}{\delta u_{XC}(1)} \Big|_{\mathcal{G}_{KS}} \frac{\delta u_{XC}(1)}{\delta u_{KS}(3)}$$

Il secondo addendo a secondo membro è nullo per via della (6.38), mentre il primo si può riscrivere – con l'ausilio della (6.39) – come:

$$\frac{\delta F_{XC}}{\delta u_{KS}(3)} = \frac{1}{\hbar} \mathcal{G}_{KS}(1, 3) \frac{\delta F_{XC}}{\delta \mathcal{G}_{KS}(1, 2)} \Big|_{u_{XC}} \mathcal{G}_{KS}(3, 2)$$

La derivata funzionale di F_{XC} rispetto al propagatore \mathcal{G}_{KS} può essere calcolata direttamente dalla forma funzionale (6.34):

$$\begin{aligned} \frac{\delta F_{XC}}{\delta \mathcal{G}_{KS}(1, 2)} \Big|_{\varphi_{XC}} &= \frac{1}{\beta} \frac{1}{e^{-\beta F_{XC}}} \int \mathcal{D}[\varphi] e^{-\frac{1}{\hbar} \mathcal{S}_{XC}[\varphi]} \sum_{n=2}^{\infty} \left(\frac{ie}{\hbar} \right)^n \Lambda_n(1, 2) = \\ &= \frac{1}{\beta} \sum_{n=2}^{\infty} \left(\frac{ie}{\hbar} \right)^n \langle \Lambda_n(1, 2) \rangle_{XC} \end{aligned}$$

Inserendo questa nella precedente si ottiene la tesi. \square

Dell'identità appena dimostrata, la quantità di difficile interpretazione è $\Lambda_n(1, 2)$; il prossimo teorema dà una diversa caratterizzazione di questa quantità.

Teorema 6.3.2. *Vale la relazione:*

$$\frac{1}{\hbar} \mathcal{G}_{KS}(1, 3) u_{XC}(3) \mathcal{G}_{KS}(3, 1) = \sum_{n=2}^{\infty} \left(\frac{ie}{\hbar} \right)^n \mathcal{G}_{KS}(1, 3) \langle \Lambda_n(1, 2) \rangle_{XC} \mathcal{G}_{KS}(3, 2) \quad (6.41)$$

Dimostrazione. Esplicitiamo la (6.38) utilizzando la rappresentazione integrale (6.34); dal fatto che $\nabla^2 \varphi(3) = 0$ si ha che $\delta F_{XC} / \delta \varphi_{XC}(3) = -\delta F_{XC} / \delta \varphi(3)$, e quindi:

$$0 = \frac{1}{\hbar \beta} \frac{1}{e^{-\beta F_{XC}}} \int \mathcal{D}[\varphi] e^{-\frac{1}{\hbar} \mathcal{S}_{XC}[\varphi]} \sum_{n=2}^{\infty} \left(\frac{ie}{\hbar} \right)^n \mathcal{G}_{KS}(1, 3) \Lambda_{n-1}(1, 2) \mathcal{G}_{KS}(3, 2)$$

Ridefinendo $n - 1 \rightarrow n$, la precedente equazione diventa:

$$0 = \frac{1}{\hbar\beta} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{ie}{\hbar}\right)^n \mathcal{G}_{KS}(1, 3) \langle \Lambda_n(1, 2) \rangle_{XC} \mathcal{G}_{KS}(3, 2)$$

Basta ora isolare il contributo $n = 1$ per ottenere:

$$0 = -\frac{1}{\hbar} \mathcal{G}_{KS}(1, 3) u_{XC}(3) \mathcal{G}_{KS}(3, 1) + \sum_{n=2}^{\infty} \left(\frac{ie}{\hbar}\right)^n \mathcal{G}_{KS}(1, 3) \langle \Lambda_n(1, 2) \rangle_{XC} \mathcal{G}_{KS}(3, 2)$$

cioè la tesi, avendo sfruttato la relazione $\langle \Lambda_1(1, 2) \rangle_{XC} = -\varphi_{XC}(1) \delta(1, 2)$. \square

Questi due teoremi rappresentano due modalità diverse per esprimere la stessa quantità; un confronto tra le due ha come immediata conseguenza la relazione:

$$\begin{aligned} \frac{\delta F_{XC}}{\delta u_{KS}(3)} &= \frac{1}{\hbar^2 \beta} \int d1 d2 \mathcal{G}_{KS}(1, 3) u_{XC}(3) \mathcal{G}_{KS}(3, 1) = \\ &= \frac{1}{\hbar \beta} \int d1 u_{XC}(3) \frac{\delta \mathcal{G}_{KS}(1, 1)}{\delta u_{KS}(3)} = \\ &= \frac{1}{\hbar \beta} \int d1 u_{XC}(3) \frac{\delta n(1)}{\delta u_{KS}(3)} \end{aligned}$$

che può essere usata per il calcolo di $\delta F_{XC} / \delta n(1)$:

$$\begin{aligned} \frac{\delta F_{XC}}{\delta n(1)} &= \int d2 \frac{\delta F_{XC}}{\delta u_{KS}(2)} \frac{\delta u_{KS}(2)}{\delta n(1)} = \\ &= \frac{1}{\hbar \beta} \int d2 d3 u_{XC}(2) \frac{\delta n(3)}{\delta u_{KS}(2)} \frac{\delta u_{KS}(2)}{\delta n(1)} = \\ &= \frac{1}{\hbar \beta} u_{XC}(1) \end{aligned}$$

Se infine si sceglie un campo statico: $\varphi_{XC}(\mathbf{x}, \tau) = \varphi_{XC}(\mathbf{x})$ che dia origine ad una densità dipendente solo dalla coordinata spaziale, si ottiene (integrando nel tempo immaginario) la (6.37).

6.3.2 Potenziale di Kohn-Sham ed azione effettiva

Una volta ottenuta la forma integrale (6.35) per F_{XC} , si pone naturalmente il problema di come calcolare tale quantità; un approccio possibile è quello di aggiungere all'azione un termine di sorgente esterna $\mathcal{S}_{sorg}[\varphi, \rho] = ie\varphi \cdot \rho$:

$$e^{-\beta F_{XC}[\rho]} = \int \mathcal{D}[\varphi] e^{-\frac{1}{\hbar} [\mathcal{S}_{XC}[\varphi] + \mathcal{S}_{sorg}[\varphi, \rho]]} \quad (6.42)$$

Manipolando l'integrale attraverso la sorgente esterna è possibile calcolare il valore di aspettazione del campo φ :

$$\varphi_c(1) = \langle \varphi(1) \rangle = \frac{\hbar \beta \delta F_{XC}[\rho]}{ie \delta \rho(1)} \quad (6.43)$$

In particolare, a sorgente esterna nulla, $\varphi_c(1) = 0$, come è ovvio essendo φ la differenza tra il vecchio campo di Hubbard-Stratonovich ed il campo classico di Hartree. Con questo nuovo campo è possibile costruire la trasformata di Legendre di $F_{XC}[\rho]$ rispetto a ρ , definita da:

$$\Gamma[\varphi_c] = \hbar\beta F_{XC}[\rho] - ie\varphi_c \cdot \rho \quad (6.44)$$

Derivando quest'ultima relazione rispetto al campo φ_c si ottiene la relazione coniugata alla (6.43):

$$\rho(1) = -\frac{1}{ie} \frac{\delta\Gamma[\varphi_c]}{\delta\varphi_c(1)} \quad (6.45)$$

Il sistema originario si ritrova ponendo la sorgente esterna a zero, e in particolare valgono le relazioni:

$$F_{XC} = \frac{1}{\hbar\beta} \Gamma[\varphi_c] \Big|_{\rho=0}$$

$$\frac{\delta\Gamma[\varphi_c]}{\delta\varphi_c(1)} \Big|_{\rho=0} = 0 \longrightarrow \varphi_c = 0$$

Dunque anziché calcolare direttamente l'energia libera di Kohn-Sham attraverso l'integrale (6.34) – poco fattibile in effetti – è più pratico partire dalla sua trasformata di Legendre $\Gamma[\varphi_c]$, per la quale possediamo l'espansione in loop (2.62), sapendo inoltre che il campo classico – quello che minimizza l'azione effettiva – è nullo a sorgente esterna nulla.

Sviluppando quindi $\Gamma[\varphi_c]$ in potenze di \hbar intorno al valore classico del campo φ_c si ottiene l'analoga bosonica della (2.62):

$$\Gamma[\varphi_c] = \mathcal{S}_{XC}[\varphi_c] + \frac{\hbar}{2} \text{Tr} \ln \left[\frac{\delta^2 \mathcal{S}_{XC}[\varphi]}{\delta\varphi_c(1)\delta\varphi_c(2)} \Big|_{\varphi=\varphi_c} \right] + \mathcal{O}(\hbar^2) \quad (6.46)$$

Il primo termine non banale nell'espansione dell'azione effettiva si ottiene fermando lo sviluppo di Γ al primo ordine in \hbar (come precedentemente accennato, lo sviluppo è solo formale, dal momento che fattori \hbar sono presenti esplicitamente nell'azione: non si può quindi qui parlare di espansione semiclassica nè ci si deve attendere un reale sviluppo in loop):

$$\Gamma[\varphi_c] = \varphi_c \cdot \left(-\frac{\nabla^2}{8\pi} \right) \varphi_c + \hbar \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n} \left(\frac{ie}{\hbar} \right)^n \text{Tr} \left[\mathcal{G}_{KS}(\varphi_c - \varphi_{XC}) \right]^n$$

$$+ \frac{\hbar}{2} \text{Tr} \ln \left[-\delta(x, y) \frac{\nabla^2}{4\pi} + \hbar \sum_{n=0}^{\infty} (n+1) \left(\frac{ie}{\hbar} \right)^{n+2} \mathcal{G}_{KS}(x, y) \cdot \int d1 \dots dn \mathcal{G}_{KS}(y, 1) \delta\varphi_c(1) \mathcal{G}_{KS}(1, 2) \delta\varphi_c(2) \dots \mathcal{G}_{KS}(n-1, n) \delta\varphi_c(n) \right] \quad (6.47)$$

L'energia libera F_{XC} si trova sostituendo a φ_c il suo valore classico $\varphi_c = 0$, cosa che permette l'introduzione del potenziale di Kohn-Sham $\mathbf{u}_{XC} = ie\varphi_{XC}$:

$$F_{XC} = \frac{1}{\hbar\beta} \Gamma[\varphi_c = 0] = \frac{1}{\beta} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n} \left(-\frac{1}{\hbar}\right)^n \text{Tr} \left[\mathcal{G}_{KS} \mathbf{u}_{XC} \right]^n + \\ + \frac{1}{2\beta} \text{Tr} \ln \left[-\delta(x, y) \frac{\nabla^2}{4\pi} - \frac{e^2}{\hbar} \sum_{n=0}^{\infty} (n+1) \left(-\frac{1}{\hbar}\right)^n \mathcal{G}_{KS}(x, y) \cdot \right. \\ \left. \int d1 \dots dn \mathcal{G}_{KS}(y, 1) u_{XC}(1) \mathcal{G}_{KS}(1, 2) u_{XC}(2) \dots u_{XC}(n) \mathcal{G}_{KS}(n, x) \right] \quad (6.48)$$

Il primo termine nello sviluppo è quello formalmente di ordine zero nel parametro perturbativo \hbar , che implicherà un potenziale di Kohn-Sham anch'esso di ordine zero in \hbar :

$$F_{XC}^{(0)} = \frac{1}{\beta} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n} \left(-\frac{1}{\hbar}\right)^n \text{Tr} \left[\mathcal{G}_{KS} \mathbf{u}_{XC}^{(0)} \right]^n$$

D'altra parte vale l'identità (6.38):

$$\left. \frac{\delta F_{XC}}{\delta \varphi_{XC}(1)} \right|_{\mathcal{G}_{KS}} = 0$$

che mostra chiaramente come, all'ordine zero in \hbar , $\mathbf{u}_{XC}^{(0)} = 0$ e $F_{XC}^{(0)}$ cioè – formalmente – potenziale di Kohn-Sham e contributo di scambio e correlazione all'energia libera sono effetti quantistici.

Del successivo contributo nell'espansione di F_{XC} si può studiare il primo termine $n = 2$, che è dato da:

$$F_{XC}^{(1)} = \frac{1}{2\beta} \text{Tr} \ln \left[-\delta(x, y) \frac{\nabla^2}{4\pi} - \frac{e^2}{\hbar} \mathcal{G}_{KS}(x, y) \mathcal{G}_{KS}(y, x) \right] \quad (6.49)$$

Introducendo la polarizzazione propria di Kohn-Sham in approssimazione RPA:

$$\Pi_{KS}^{*RPA}(1, 2) = \frac{1}{\hbar} \mathcal{G}_{KS}(1, 2) \mathcal{G}_{KS}(2, 1) \quad (6.50)$$

si vede che la precedente assume la forma compatta:

$$F_{XC}^{(1)} = \frac{1}{2\beta} \text{Tr} \ln \left[e^2 \mathcal{U}_{KS}^{-1 RPA} \right] \quad (6.51)$$

avendo definito l'interazione rivestita in approssimazione RPA come:

$$\mathcal{U}_{KS}^{RPA} = \mathcal{U}_0 + \mathcal{U}_0 \Pi_{KS}^{*RPA} \mathcal{U}_{KS}^{RPA}$$

La (6.51) costituisce una prima possibile espressione per l'energia libera di correlazione-scambio F_{XC} , ottenuta direttamente dall'espressione integrale (6.34); vedremo nei prossimi paragrafi come essa possa assumere – al primo ordine nello sviluppo del logaritmo – un aspetto più familiare. Per il momento è sufficiente riconoscere l'efficacia dell'uso dell'integrale funzionale nella determinazione dell'energia F_{XC} , che è formalmente individuata esattamente dalla (6.34) e approssimativamente dalla (6.51); una tale efficacia si riscontra anche nella derivazione di altre equazioni fondamentali della DFT, come vedremo nel prossimo paragrafo.

Equazione di Sham-Schlüter

In approssimazione RPA, ovvero con l'energia libera di Kohn-Sham data dalla (6.51), è possibile ottenere un'importante relazione soddisfatta dal potenziale di Kohn-Sham $u_{XC}^{(1)}(\mathbf{x})$; in effetti, partendo dall'equazione (6.37) messa "a sandwich" tra due propagatori, si ottiene l'identità:

$$\int d3 \mathcal{G}_{KS}(1, 3) u_{XC}^{(1)}(3) \mathcal{G}_{KS}(3, 1) = \hbar\beta \int d2d3 \mathcal{G}_{KS}(1, 3) \frac{\delta F_{XC}^{(1)}}{\delta u_{KS}(2)} \frac{\delta u_{KS}(2)}{\delta n(3)} \mathcal{G}_{KS}(3, 1) \quad (6.52)$$

Le due derivate funzionali al secondo membro sono rispettivamente date da:

$$\frac{\delta F_{XC}^{(1)}}{\delta u_{KS}(2)} = \frac{1}{\hbar\beta} \int dx dy \mathcal{G}_{KS}(2, x) \Sigma_{XC}^*(x, y) \mathcal{G}_{KS}(y, 2) \quad (6.53)$$

$$\frac{\delta u_{KS}(2)}{\delta n(3)} = \hbar \mathcal{G}_{KS}^{-1}(2, 3) \mathcal{G}_{KS}^{-1}(3^+, 2) \quad (6.54)$$

avendo introdotto la self-energia di Kohn-Sham propria in approssimazione RPA $\Sigma_{XC}^*(x, y) = -\frac{1}{\hbar} \mathcal{G}_{KS}(x, y) \mathcal{U}_{KS}^{RPA}(x, y)$. Dimostriamo questi risultati:

Dimostrazione. L'equazione (6.54) è una diretta conseguenza della (6.39), essendo $n(1) = \mathcal{G}_{KS}(1, 1^+)$: infatti vale l'identità:

$$\int d3 \frac{\delta \mathcal{G}_{KS}(1, 2)}{\delta u_{KS}(3)} \frac{\delta u_{KS}(3)}{\delta \mathcal{G}_{KS}(4, 5)} = \delta(1, 4) \delta(2, 5)$$

che si può riscrivere tramite la (6.39) come:

$$\int d3 \mathcal{G}_{KS}(1, 3) \mathcal{G}_{KS}(3, 2) \frac{\delta u_{KS}(3)}{\delta \mathcal{G}_{KS}(4, 5)} = \hbar \delta(1, 4) \delta(2, 5)$$

Moltiplicando da sinistra per $\mathcal{G}_{KS}^{-1}(6, 1)$ e da destra per $\mathcal{G}_{KS}^{-1}(2, 7)$ si deriva appunto la (6.54), una volta identificato il punto 5 con 4^+ per ottenere la densità.

La (6.53) deriva dalla forma esplicita (6.51) di $F_{XC}^{(1)}$; chiamando per semplicità $\mathcal{U}_{KS}^{RPA} \equiv \mathcal{U}$ e $\mathcal{G}_{KS} \equiv \mathcal{G}$, si ha:

$$\begin{aligned} \frac{\delta F_{XC}^{(1)}}{\delta u_{KS}(2)} &= \frac{1}{2\beta} \text{Tr} \left[\mathcal{U}(x, y) \frac{\delta \mathcal{U}^{-1}(y, z)}{\delta u_{KS}(2)} \right] = \\ &= -\frac{1}{2\hbar\beta} \text{Tr} \left[\mathcal{U}(x, y) \frac{\delta}{\delta u_{KS}(2)} \left(\mathcal{G}(y, z) \mathcal{G}(z, y) \right) \right] \end{aligned}$$

avendo usato il fatto che $\mathcal{U}^{-1}(y, z) = -\delta(y, z) \frac{\nabla^2}{4\pi e^2} - \Pi_{KS}^{*RPA}(y, z)$. Sfruttando ora la (6.39) per il calcolo delle derivate dei propagatori, si ottiene:

$$\frac{\delta F_{XC}^{(1)}}{\delta u_{KS}(2)} = -\frac{1}{\hbar^2 \beta} \int dx dy \mathcal{U}(x, y) \mathcal{G}(y, 2) \mathcal{G}(2, x) \mathcal{G}(x, y)$$

da cui la tesi data la definizione di $\Sigma_{XC}^*(x, y) = -\frac{1}{\hbar} \mathcal{G}(x, y) \mathcal{U}(x, y)$. \square

Inserendo la (6.53) e la (6.54) nella (6.52), ed accoppiando quindi i diversi propagatori presenti per formare funzioni di polarizzazione propria Π_{KS}^{*RPA} secondo la formula (6.50), il membro destro dell'equazione (6.52) diventa:

$$\hbar\beta \int d2d3dxdy \Pi_{KS}^{*RPA}(1,3)\Pi_{KS}^{*RPA}(3,2)^{-1}\mathcal{G}_{KS}(2,x)\Sigma_{XC}^*(x,y)\mathcal{G}_{KS}(y,2)$$

da cui infine l'equazione di Sham-Schlüter (5.34) (che qui è un'equazione valida al primo ordine formale in \hbar):

$$\boxed{\frac{1}{\hbar} \int d2 \mathcal{G}_{KS}(1,2)u_{XC}^{(1)}(2)\mathcal{G}_{KS}(2,1) = \int dxdy \mathcal{G}_{KS}(1,x)\Sigma_{XC}^*(x,y)\mathcal{G}_{KS}(y,1)} \quad (6.55)$$

in cui, a differenza dell'omologa presente nel lavoro originario di Sham [36], la self-energia è costruita (in approssimazione GW) a partire dal potenziale rivestito \mathcal{U}_{RPA} invece che dal potenziale nudo \mathcal{U}_0 . È interessante notare come questa equazione sia una naturale conseguenza del formalismo integrale e non debba essere ricercata separatamente nella formulazione canonica della DFT: si tratta in effetti di un ulteriore indizio che *tutta* la DFT sia riformulabile a partire dall'integrale funzionale (6.33).

Prima approssimazione dell'energia di scambio

Come ultima applicazione dell'integrale funzionale, è possibile dare un'espressione esplicita del funzionale F_{XC} al primo ordine perturbativo; in effetti il contributo $n = 2$ del primo termine dello sviluppo in loop di F_{XC} è dato in forma compatta dalla (6.51):

$$F_{XC}^{(1)} = \frac{1}{2\beta} \text{Tr} \ln [e^2 \mathcal{U}_{KS}^{-1 RPA}] \quad (6.51)$$

Questa quantità si può riscrivere come:

$$F_{XC}^{(1)} = \frac{1}{2\beta} \text{Tr} \ln [e^2 \mathcal{U}_0^{-1}] + \frac{1}{2\beta} \text{Tr} \ln [1 - \mathcal{U}_0 \Pi_{RPA}^*]$$

Il primo addendo non dipende dalle grandezze fisiche rilevanti, ed in effetti esso non è altro che il contributo E_{HS} al potenziale grancanonico dovuto all'energia del campo di Hubbard-Stratonovich φ – che infatti è stato aggiunto “a mano” come campo *bianco* ed è quindi naturale una sua manifestazione in Ω :

$$e^{-\beta E_{HS}} = \left\{ \det \left[-\delta(1,2) \frac{\nabla^2}{4\pi} \right] \right\}^{-\frac{1}{2}}$$

Il secondo addendo è invece rilevante, e si può riscrivere espandendo il logaritmo tramite la formula $\ln(1-x) = -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} x^n$; mettendo in evidenza il contributo $n = 1$ si ha:

$$F_{XC}^{(1)} = -\frac{1}{2\beta} \text{Tr} \ln [\mathcal{U}_0 \Pi_{RPA}^*] - \frac{1}{2\beta} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n} \text{Tr} \ln [\mathcal{U}_0 \Pi_{RPA}^*]^n$$

Il primo termine di quest'espressione diventa:

$$F_X^{(1)} = -\frac{1}{2\hbar\beta} \int dx dy \mathcal{U}_0(x, y) \mathcal{G}_{KS}(y, x) \mathcal{G}_{KS}(x, y)$$

che ammette la semplice forma diagrammatica (*first-order-bubble-diagram*):

$$F_X^{(1)} = \text{diagramma a bolla}$$

Introducendo la *matrice densità ad una particella* definita da $n(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = 2\mathcal{G}(\mathbf{x}_1\tau, \mathbf{x}_2\tau^+)$, con $n(\mathbf{x}, \mathbf{x}) = n(\mathbf{x})$ e sfruttando la forma del potenziale nudo $\mathcal{U}_0(\mathbf{x}_1\tau_1, \mathbf{x}_2\tau_2) = e^2 \frac{\delta(\tau_1 - \tau_2)}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|}$, si ottiene infine la cosiddetta *energia di scambio di Kohn-Sham*:

$$E_X = -\frac{e^2}{2} \int d^3x d^3y \frac{n(\mathbf{x}, \mathbf{y})n(\mathbf{y}, \mathbf{x})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} \quad (6.56)$$

che rappresenta l'esatta energia di scambio “alla Hartree-Fock” [37] [38] [39], dal momento che la matrice densità si può riscrivere come:

$$n(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \sum_i n_i \phi_i(\mathbf{x}) \phi_i^*(\mathbf{x}')$$

dove i $\phi_i(\mathbf{x})$ sono le autofunzioni dell'equazione di Kohn-Sham ed n_i è il numero di occupazione dello stato i . Il confronto con l'energia di Hartree – che costituisce il termine diretto nella HFA – scrivibile come:

$$E_H = \frac{e^2}{2} \int d^3x d^3y \frac{n(\mathbf{x}, \mathbf{x})n(\mathbf{y}, \mathbf{y})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|}$$

mostra chiaramente come la (6.56) sia effettivamente un'energia *di scambio*. In questo modo diventa chiaro come tutti i termini successivi nell'espansione di F_{XC} – sia per quanto riguarda lo sviluppo del logaritmo che per quanto riguarda lo sviluppo in potenze di \hbar – contribuiscono alla parte di correlazione (che è definita come “tutto ciò che va oltre la HFA”) dell'energia libera F_{XC} e sono dati, al primo ordine formale in \hbar , da:

$$F_C^{(1)} = -\frac{1}{2\beta} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n} \text{Tr} \ln [\mathcal{U}_0 \Pi_{RPA}^*]^n \quad (6.57)$$

ovvero – in quest'approssimazione – dagli infiniti *ring diagrams* tra i quali il singolo anello dà origine alla (6.56). Al secondo ordine nell'interazione, per esempio, i diagrammi che contribuiscono ad F_{XC} sono:

$$F_X^{(2)} = \text{diagramma 1} + \text{diagramma 2} + \text{diagramma 3}$$

dei quali il primo è un diagramma ad anello RPA derivante dal primo termine dell'espansione in loop e dal secondo nell'espansione del logaritmo (ovvero il

primo termine della (6.57)), mentre gli altri due derivano dal secondo termine dello sviluppo formale in \hbar dell'azione effettiva (diagrammi 1PI).

Continuando così nell'espansione, si ottiene una serie di diagrammi connessi irriducibili ad una particella (per quanto riguarda i propagatori bosonici) in cui le linee fermioniche sono i propagatori di Kohn-Sham mentre quelle bosoniche rappresentano l'interazione nuda. La convergenza o meno della serie dipende poi dalle condizioni fisiche del problema e può essere oggetto di ulteriori approfondimenti futuri.

6.4 Ulteriori formulazioni integrali della DFT

Il metodo appena presentato – sviluppato da Marat Valiev e Gayanath W. Fernando in [35] per un sistema di elettroni nel proprio ground state – appare come una naturale riformulazione nell'ambito dell'integrale funzionale delle *conclusioni* a cui giunge la DFT di Kohn-Sham. Questo formalismo, in particolare, garantisce un metodo concreto per la costruzione dell'energia di correlazione, che non è altro che lo sviluppo in loop dell'azione effettiva (6.46).

Nonostante queste promettenti premesse, tuttavia, il metodo di Valiev e Fernando inserisce soltanto “a mano” il potenziale di Kohn-Sham nella teoria (cfr. (6.31) e (6.32)), ed inoltre non dà una dimostrazione esplicita della dipendenza di F_{XC} dalla densità, per la quale è in effetti necessario ricorrere al teorema di Fukuda 6.2.3 il quale, d'altra parte, considera un'altra azione effettiva, cioè quella relativa alla teoria completa, anziché quella usata da Valiev-Fernando – relativa alla sola F_{XC} .

Per ovviare all'emergere simultaneo di due diverse azioni effettive ed all'artificialità dell'imposizione della presenza del potenziale di Kohn-Sham, una procedura alternativa è quella di affrontare direttamente l'azione effettiva della teoria completa e procedere con il *metodo dell'inversione* per il calcolo perturbativo della stessa, in termini di diagrammi di Feynman costruiti a partire dal propagatore di Kohn-Sham.

The Inversion Method

Anziché trasformare l'interazione a quattro campi in un'interazione mediata dal campo bosonico di Hubbard-Stratonovich, si individua un parametro λ nel termine di interazione dell'Hamiltoniana – che può per esempio essere e^2 – e si sviluppano le quantità di interesse per quanto riguarda la trasformata di Legendre da $\mathcal{W}_\lambda[\theta]$ a $\Gamma_\lambda[\mathbf{n}_c]$ in serie di tale parametro [34][40].

Così facendo la teoria di Kohn-Sham emerge naturalmente come sviluppo all'ordine 0 in λ – cioè appunto la teoria libera – e non deve essere imposta dall'esterno come è stato fatto nella (6.32). Inoltre la dipendenza funzionale da $n(\mathbf{x})$ è garantita dall'uso di $\Gamma_\lambda[\mathbf{n}_c]$ come azione effettiva, e non di $\Gamma[\varphi_c]$ come nella (6.44).

Ad esempio, al primo ordine nel parametro perturbativo e^2 , il metodo di inversione (dove l'*inversione* in questione è quella tra sorgente esterna e campo

classico nella costruzione della trasformata di Legendre) condurrebbe all'espressione:

$$\begin{aligned} \Omega [n(\mathbf{x})] = & \sum_i n_i \epsilon_i - TS_s - \mu N + \int d^3x n(\mathbf{x})u(\mathbf{x}) + E_H [n(\mathbf{x})] + \\ & + E_X [n(\mathbf{x}, \mathbf{x}')] + \frac{1}{\hbar\beta} \sum_{n=2}^{\infty} (e^2)^n \Gamma^{(n)} [n(\mathbf{x})] \end{aligned}$$

da confrontare con la decomposizione di Kohn-Sham (5.12) e (5.17): la conseguenza immediata è che l'energia libera di correlazione è data da:

$$F_C [n(\mathbf{x})] = \frac{1}{\hbar\beta} \sum_{n=2}^{\infty} (e^2)^n \Gamma^{(n)} [n(\mathbf{x})]$$

dove $\Gamma^{(n)}$ è il contributo all'ordine $(e^2)^n$ all'azione effettiva $\Gamma_\lambda[\mathbf{n}_c]$, sviluppabile perturbativamente in termine di diagrammi connessi irriducibili ad una particella.

Sorgenti bilocali

In linea di principio, una strada più immediata per costruire le diverse funzioni di correlazione è quella di accoppiare *ogni* termine dell'azione con un corrispondente termine di sorgente esterna, come viene fatto nei lavori di A. Rebei e W. N. G. Hitchon [41][42]; se infatti l'azione, a trasformazione di Hubbard-Stratonovich avvenuta, è del tipo (cfr. (3.17), (3.18), (3.19)):

$$\mathcal{S}_E = \varphi \cdot \left(-\frac{1}{8\pi} \nabla^2 \right) \varphi + \bar{\psi} \cdot \left(\hbar \frac{\partial}{\partial \tau} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u(\mathbf{x}) - \mu \right) \psi + ie\varphi \cdot \bar{\psi}\psi$$

è conveniente introdurre una sorgente esterna locale $\rho(1)$ e due sorgenti a *due* punti (che genereranno diagrammi irriducibili a *due* particelle!) non locali $\theta(1, 2)$ e $J(1, 2)$ che "ricreino" la forma di \mathcal{S}_E stessa:

$$\mathcal{S}_{sorg} = \int d1d2 \varphi(1)J(1, 2)\varphi(2) + \int d1d2 \bar{\psi}(1)\theta(1, 2)\psi(2) + ie\varphi \cdot \rho$$

In questo modo i campi classici – o più in generale le diverse funzioni a n -punti – sono esprimibili come derivate *semplici* del funzionale $\mathcal{W}[J, \theta, \rho]$ associato, e non come derivate doppie (il che costituisce una netta semplificazione computazionale):

$$\varphi_c(1) = \frac{1}{ie} \frac{\delta \mathcal{W}}{\delta \rho(1)} \quad \langle \bar{\psi}(1)\psi(2) \rangle_c = \frac{\delta \mathcal{W}}{\delta \theta(1, 2)} \quad \langle \varphi(1)\varphi(2) \rangle_c = 2 \frac{\delta \mathcal{W}}{\delta J(1, 2)}$$

Partendo poi dall'espressione integrale per $\Omega [J, \theta, \rho]$:

$$e^{-\beta \Omega [J, \theta, \rho]} = \int \mathcal{D}[\varphi] \mathcal{D}[\bar{\psi}] \mathcal{D}[\psi] e^{-\frac{1}{\hbar} \{ \mathcal{S}_E + \mathcal{S}_{sorg} \}}$$

si può effettuare una *saddle-point-expansion* attorno ai valori classici dei campi che estremizzano l'azione, cioè $\varphi = \varphi_H$, $\bar{\psi} = \psi = \mathbf{0}$, ed ottenere così un'espressione approssimata di $\Omega [J, \theta, \rho]$, dalla quale è possibile ricavare la sua trasformata di Legendre $\Gamma [\varphi_c(1), \langle \bar{\psi}(1)\psi(2) \rangle_c, \langle \varphi(1)\varphi(2) \rangle_c]$ che si può vedere essere

funzione del solo propagatore fermionico $\langle \bar{\psi}(1)\psi(2) \rangle_c$, ovvero della densità (almeno perturbativamente). In effetti, anche in questo caso, l'espressione finale di $\Omega = \Gamma/\hbar\beta$ è (cfr. [41] formula (59)):

$$\Omega = \sum_i n_i \epsilon_i - TS_s - \mu N + \int d^3x n(\mathbf{x})u(\mathbf{x}) + E_H[n(\mathbf{x})] + E_X[n(\mathbf{x}, \mathbf{x}')] + \dots$$

cioè nuovamente la separazione di Kohn-Sham del potenziale grancanonico, dove però l'energia F_C – i puntini di sospensione nella precedente equazione – ammette un'espressione perturbativa; inoltre in questo formalismo si riescono a scrivere (almeno) i primi termini dello sviluppo di F_{XC} esplicitamente in termini della *sola* densità $n(1) = \langle \bar{\psi}(1)\psi(1^+) \rangle_c$, ed inoltre il gradiente della densità (che porta alla GGA) emerge naturalmente nell'espansione.

Una terza azione effettiva

Nel formalismo dell'integrale funzionale che abbiamo sviluppato in dettaglio in questo capitolo, sono emerse due diverse azioni effettive; la prima è la (6.7), relativa al sistema nella sua totalità:

$$e^{-\beta\Omega_1[\boldsymbol{\theta}]} = \int \mathcal{D}[\boldsymbol{\varphi}] \mathcal{D}[\bar{\boldsymbol{\psi}}] \mathcal{D}[\boldsymbol{\psi}] e^{-\frac{1}{\hbar} [\boldsymbol{\varphi} \cdot \frac{\epsilon^2}{2} \mathcal{U}_0^{-1} \boldsymbol{\varphi} + \bar{\boldsymbol{\psi}} \cdot (-\hbar \mathcal{G}_0^{-1} + ie(\boldsymbol{\varphi} + \boldsymbol{\theta})\delta)\boldsymbol{\psi}]} \quad (6.58)$$

mentre la seconda riguarda solo il contributo di scambio-correlazione ad Ω , ovvero la (6.42):

$$e^{-\beta F_{XC}[\boldsymbol{\rho}]} = \int \mathcal{D}[\boldsymbol{\varphi}] e^{-\frac{1}{\hbar} [S_{XC}[\boldsymbol{\varphi}] + ie\boldsymbol{\varphi} \cdot \boldsymbol{\rho}]} \quad (6.59)$$

In effetti è possibile introdurre una *terza* azione effettiva, che sia sullo stesso piano della (6.58) per quanto riguarda il contenuto fisico – cioè descriva tutto il potenziale grancanonico Ω e non solo la sua parte di correlazione e scambio – e che sia d'altra parte espressa come un integrale sul solo campo bosonico $\boldsymbol{\varphi}$, come la (6.59): per far questo è sufficiente integrare i campi fermionici nell'espressione (3.16) della funzione di partizione \mathcal{Z} e quindi aggiungere un campo esterno $\boldsymbol{\rho}$ accoppiato linearmente al campo $\boldsymbol{\varphi}$:

$$e^{-\beta\Omega_2[\boldsymbol{\rho}]} = \int \mathcal{D}[\boldsymbol{\varphi}] e^{-\frac{1}{\hbar} [\boldsymbol{\varphi} \cdot \frac{\epsilon^2}{2} \mathcal{U}_0^{-1} \boldsymbol{\varphi} - \hbar \text{Tr} \ln(-\mathcal{G}_0^{-1}(1,2) + \frac{ie}{\hbar} \boldsymbol{\varphi}(1)\delta(1,2)) + ie\boldsymbol{\varphi} \cdot \boldsymbol{\rho}]} \quad (6.60)$$

I due funzionali introdotti, $\Omega_1[\boldsymbol{\theta}]$ e $\Omega_2[\boldsymbol{\rho}]$, hanno lo stesso contenuto fisico ma dipendono da due funzioni diverse, $\boldsymbol{\theta}$ e $\boldsymbol{\rho}$. La dipendenza da due diverse funzioni si fa ancora più esplicita passando all'azione effettiva attraverso due trasformate di Legendre: in effetti, dalla (6.58), il campo coniugato a $\boldsymbol{\theta}$ è la densità $n(1) = \langle \bar{\psi}(1)\psi(1^+) \rangle_{\Omega_1}$ mentre dalla (6.60) si vede che il campo coniugato a $\boldsymbol{\rho}$ è il campo classico $\varphi_c(1) = \langle \varphi(1) \rangle_{\Omega_2}$:

$$n(1) = \frac{\hbar\beta}{ie} \frac{\delta\Omega_1[\boldsymbol{\theta}]}{\delta\boldsymbol{\theta}(1)} \quad \varphi_c(1) = \frac{\hbar\beta}{ie} \frac{\delta\Omega_2[\boldsymbol{\rho}]}{\delta\rho(1)} \quad (6.61)$$

Si ottengono così i due diversi funzionali:

$$\Gamma_1[\mathbf{n}] = \hbar\beta\Omega_1[\boldsymbol{\theta}] - ie\boldsymbol{\theta} \cdot \mathbf{n} \quad (6.62)$$

$$\Gamma_2[\boldsymbol{\varphi}_c] = \hbar\beta\Omega_2[\boldsymbol{\rho}] - ie\boldsymbol{\rho} \cdot \boldsymbol{\varphi}_c \quad (6.63)$$

in cui le sorgenti sono implicitamente funzioni dei campi classici introdotti con le (6.61); le corrispondenti equazioni del moto si ottengono derivando le precedenti equazioni rispetto al proprio argomento:

$$\theta(1) = -\frac{1}{ie} \frac{\delta \Gamma_1[\mathbf{n}]}{\delta n(1)} \quad \rho(1) = -\frac{1}{ie} \frac{\delta \Gamma_2[\varphi_c]}{\delta \varphi_c(1)} \quad (6.64)$$

Ritornando al sistema originario, ovvero annullando le sorgenti esterne, le precedenti equazioni diventano relazioni di stazionarietà per l'azione effettiva che, a sorgenti esterne nulle, andrà a coincidere con il funzionale Ω relativo; in questo modo le equazioni precedenti si potranno riscrivere come:

$$\left. \frac{\delta \Omega_1[\boldsymbol{\theta}[\mathbf{n}]]}{\delta n(1)} \right|_{\boldsymbol{\theta}=0} = 0 \quad \left. \frac{\delta \Omega_2[\boldsymbol{\rho}[\varphi_c]]}{\delta \varphi_c(1)} \right|_{\boldsymbol{\rho}=0} = 0 \quad (6.65)$$

La prima di queste – che coincide con la (6.27) – è la riformulazione esatta del principio variazionale di Mermin della DFT nel formalismo dell'integrale funzionale; d'altra parte – a sorgenti esterne nulle – i due integrali funzionali (6.58) e (6.60) collassano nella stessa funzione, che è poi il potenziale grancanonico Ω , da cui ci si aspetterebbe che anche la seconda delle (6.65) sia una buona formulazione per la DFT alla Hohenberg-Kohn; questo garantirebbe la possibilità di lavorare in una teoria efficace col solo campo φ come variabile, anzichè nella teoria esatta in cui appaiono anche i campi fermionici $\bar{\psi}$ e ψ .

Per fare questo è necessario dimostrare che le due azioni effettive coincidano, per lo meno a sorgenti esterne nulle, in modo tale che la prima delle (6.65) implichi la seconda. È questo il contenuto del prossimo teorema:

Teorema 6.4.1. *Nel caso in cui le sorgenti esterne $\boldsymbol{\theta}$ e $\boldsymbol{\rho}$ siano collegate dalla $\rho(1) = ie \mathcal{U}_0^{-1}(1,2)\theta(2)$, tra i funzionali generatori valgono le relazioni:*

$$\Omega_1[\boldsymbol{\theta}] = \Omega_2[\boldsymbol{\rho}] + \frac{e^2}{2\hbar\beta} \boldsymbol{\theta} \cdot \mathcal{U}_0^{-1} \boldsymbol{\theta} \quad (6.66)$$

$$\Gamma_1[\mathbf{n}] = \Gamma_2[\varphi_c] - \frac{e^2}{2} \boldsymbol{\theta} \cdot \mathcal{U}_0^{-1} \boldsymbol{\theta} \quad (6.67)$$

Dimostrazione. Integrando la (6.58) nei campi fermionici, si ottiene la seguente teoria efficace:

$$e^{-\beta \Omega_1[\boldsymbol{\theta}]} = \int \mathcal{D}[\varphi] e^{-\frac{1}{\hbar} \left[\varphi \cdot \frac{e^2}{2} \mathcal{U}_0^{-1} \varphi - \hbar \text{Tr} \ln(-\mathcal{G}_0^{-1}(1,2) + \frac{ie}{\hbar}(\varphi(1) + \theta(1))\delta(1,2)) \right]}$$

Per rendere quest'equazione formalmente simile alla (6.60), è opportuno effettuare il cambio di variabili $\varphi + \boldsymbol{\theta} = \varphi'$, tramite il quale l'equazione precedente diventa:

$$e^{-\beta \Omega_1[\boldsymbol{\theta}]} = e^{-\frac{e^2}{2\hbar} \boldsymbol{\theta} \cdot \mathcal{U}_0^{-1} \boldsymbol{\theta}} \int \mathcal{D}[\varphi] e^{-\frac{1}{\hbar} \left[\varphi \cdot \frac{e^2}{2} \mathcal{U}_0^{-1} \varphi - \hbar \text{Tr} \ln(-\mathcal{G}_0^{-1} + \frac{ie}{\hbar} \varphi(1)\delta) - \varphi \cdot e^2 \mathcal{U}_0^{-1} \boldsymbol{\theta} \right]}$$

Facendo quindi l'identificazione di $\rho(1)$ con $ie \mathcal{U}_0^{-1}(1,2)\theta(2)$, si ottiene:

$$e^{-\beta \Omega_1[\boldsymbol{\theta}]} = e^{-\frac{e^2}{2\hbar} \boldsymbol{\theta} \cdot \mathcal{U}_0^{-1} \boldsymbol{\theta}} e^{-\beta \Omega_2[\boldsymbol{\rho}]} \Big|_{\boldsymbol{\rho}=ie \mathcal{U}_0^{-1} \boldsymbol{\theta}}$$

da cui infine la (6.66), che implica l'identità dei funzionali $\Omega_1[\boldsymbol{\theta}]$ e $\Omega_2[\boldsymbol{\rho}]$ a sorgenti esterne nulle.

La relazione tra i campi classici \mathbf{n} e $\boldsymbol{\varphi}_c$ si trova derivando la (6.66) rispetto a $\boldsymbol{\theta}$:

$$n(1) = ie \mathcal{U}_0^{-1}(1, 2) \left(\varphi_c(2) - \theta(2) \right)$$

Utilizzando questa e la (6.66) si ottiene una relazione tra le azioni effettive $\Gamma_1[\mathbf{n}]$ e $\Gamma_2[\boldsymbol{\varphi}_c]$:

$$\begin{aligned} \Gamma_1[\mathbf{n}] &= \hbar\beta\Omega_1[\boldsymbol{\theta}] - ie\boldsymbol{\theta} \cdot \mathbf{n} = \\ &= \hbar\beta \left(\Omega_2[\boldsymbol{\rho}] + \frac{e^2}{2\hbar\beta} \boldsymbol{\theta} \cdot \mathcal{U}_0^{-1}\boldsymbol{\theta} \right) - (ie)^2 \boldsymbol{\theta} \cdot \mathcal{U}_0^{-1}(\boldsymbol{\varphi}_c - \boldsymbol{\theta}) = \\ &= \left(\hbar\beta\Omega_2[\boldsymbol{\rho}] - ie\boldsymbol{\rho} \cdot \boldsymbol{\varphi}_c \right) - \frac{e^2}{2} \boldsymbol{\theta} \cdot \mathcal{U}_0^{-1}\boldsymbol{\theta} \end{aligned}$$

da cui la tesi essendo $\Gamma_2[\boldsymbol{\varphi}_c] = \hbar\beta\Omega_2[\boldsymbol{\rho}] - ie\boldsymbol{\rho} \cdot \boldsymbol{\varphi}_c$. □

Da questa breve rassegna si intuisce come i diversi utilizzi dell'integrale funzionale per ottenere la riformulazione esatta della DFT siano varianti più o meno vantaggiose del metodo che ci ha portato alla (6.33), e tutti conducano più o meno direttamente alla decomposizione di Kohn-Sham per il potenziale granca-nonico. In questo senso si può concludere che una formulazione della DFT in termini dell'integrale funzionale *esista*, e sia inoltre uno strumento fondamentale – data la versatilità d'utilizzo del path integral – per la determinazione *esatta* dell'energia libera $F_{XC}[n(\mathbf{x})]$. A tutt'oggi [34][40][41][43] sembrerebbe che tutti gli sforzi in questo senso si fermino ad un approccio perturbativo del calcolo, ma non è escluso che un metodo *esatto* sia possibile e persino individuabile.

Conclusioni

Dalla costruzione dell'integrale funzionale al suo utilizzo per riesprimere il potenziale di Kohn–Sham, passando per la derivazione delle equazioni di Hedin e la riformulazione della DFT in termini di trasformata di Legendre, sono emersi chiaramente tutti i vantaggi connessi all'utilizzo del path–integral nei sistemi a molte particelle. Più ancora, come spesso avviene nelle diverse applicazioni della quantum field theory, anche in questo lavoro è apparsa la complementarità che si viene ad instaurare tra formalismo funzionale e formalismo operatoriale: concetti difficilmente formulabili in un'ambientazione diventano naturali nell'altra e viceversa.

È questo il caso delle equazioni di Hedin, la cui derivazione originaria nel formalismo operatoriale non poggia su fondamenta così solide come sono le equazioni di Schwinger–Dyson, che derivano in maniera del tutto naturale dall'invarianza della misura di integrazione sotto una semplice traslazione. In effetti, generalizzando il discorso, il *cambio di variabili* nell'integrale funzionale è uno strumento tanto potente quanto difficilmente esprimibile in maniera altrettanto nitida nel formalismo operatoriale, tant'è che le stesse *identità di Ward* della QED emergono dal path–integral in modo naturale, mentre richiedono un maggior numero di artifici se si volessero utilizzare le relazioni di (anti)commutazione fondamentali.

La stessa stima di un generico integrale attraverso il *metodo del punto di sella*, che si traduce sia nell'espansione in loop dell'azione effettiva Γ che nell'estrazione del termine dominante da un certo integrale, è una possibilità preclusa nel formalismo operatoriale, dove alle stesse conclusioni si può arrivare per altre vie che possono essere più dirette o alternativamente più tortuose. È questo il caso, per esempio, dell'equazione del moto per il propagatore (2.10), la cui derivazione per via operatoriale richiede passaggi dal significato spesso oscuro [11] e risulta in ogni caso alquanto artificiosa (seppur esatta); al contrario nel formalismo dell'integrale funzionale la stessa equazione del moto non è altro che la derivata dell'equazione di Schwinger–Dyson associata, e in questo caso la derivazione è enormemente più pulita e lineare.

Infine, un ulteriore aspetto interessante riguardante la contrapposizione tra i due formalismi è che campi (fisici) e sorgenti (ausiliarie) vengono trattati sullo stesso livello all'interno dell'integrale funzionale, cosa resa ben evidente dalla trasformata di Legendre, che fa passare da una descrizione in termini di sorgenti (generatore \mathcal{W}) ad una *equivalente* in termini di campi classici (generatore Γ): campi e sorgenti diventano così “funzioni reciprocamente coniugate”, e questa osservazione all'apparenza solo formale permette da un lato l'elegante riformu-

lazione della DFT presentata nell'ultimo capitolo, basata proprio sul passaggio dall'una all'altra descrizione, e dall'altro conduce ad una derivazione lineare delle equazioni di Hedin, come è stato mostrato in dettaglio in questo lavoro.

Si può quindi concludere che – almeno per quanto riguarda gli aspetti presi in considerazione – l'integrale funzionale mostra tutta la sua superiorità sul più macchinoso formalismo operatoriale, concetto efficacemente espresso da Ruggero Ferrari nei suoi corsi sulla QFT: “*Se la quantizzazione canonica è sciare a spazzaneve, allora il path-integral equivale alla discesa libera*”.

Da quest'osservazione nasce poi in maniera del tutto naturale un'ulteriore quesito, ovvero quanto questa “forza” del path-integral si rifletta – oltre che in eleganti deduzioni e significative riflessioni – anche in *nuove* conclusioni che il formalismo operatoriale non sarebbe in grado di fornire. La formula (6.34), basata sull'articolo di Valiev–Fernando [40] esteso a valori finiti di temperatura, costituisce la migliore risposta a tale domanda nell'ambito di questo lavoro, come anche la deduzione della DFT a partire dalla trasformata di Legendre, che ne mette in luce aspetti nuovi legati alla realtà o meno del potenziale esterno: in questo senso il formalismo funzionale, oltre ad offrire un'elegante riformulazione di teorie già note, è anche un utilissimo strumento di lavoro per quanto riguarda le frontiere di tali teorie.

Questo aspetto “fecondo” dell'integrale funzionale non è peraltro esplicitamente emerso nella derivazione delle equazioni di Hedin presentata nel capitolo 4, anche se si è visto come il path-integral possa efficacemente descrivere le più comuni approssimazioni delle equazioni stesse; in particolare, per quanto riguarda la RPA, è stata data la deduzione esplicita della teoria in termini di integrale funzionale, cosicché le eventuali approssimazioni successive in serie di e^2 siano facilmente derivabili dalla formula integrale (4.53): in questo senso non è escluso immaginare un nuovo ed inedito utilizzo del path-integral per le approssimazioni (o direttamente per le soluzioni esatte) delle equazioni di Hedin, ovvero, equivalentemente, della teoria many-body di molti elettroni interagenti immersi in un potenziale esterno.

Sempre nell'ambito dell'approccio diagrammatico, un'altra necessaria linea di ricerca riguarda i rapporti tra polarizzazione Π^* ottenuta da sorgenti accoppiate linearmente ai campi (cfr. (4.25)) e la stessa quantità derivata però a partire da sorgenti accoppiate alla densità, come nella (6.24); entrambe le definizioni, come abbiamo visto, portano alla stessa equazione di Dyson per l'interazione rivestita, ma non è chiaro se le due definizioni si equivalgono; questo quesito può essere eventualmente oggetto di ulteriori indagini.

In maniera analoga, infine, possibili sviluppi futuri per quanto riguarda la DFT potrebbero trovare terreno fertile proprio nella formulazione funzionale, dove una prima espressione *esatta* per il potenziale di Kohn–Sham è data dalle (6.37) e (6.34); uno studio rigoroso dell'azione effettiva associata $\Gamma[\varphi_c]$ ed un'espansione “in loop” di questa che non si fermi al primo ordine perturbativo non banale, od un eventuale risommazione di una certa classe di diagrammi con tecniche analoghe a quelle impiegate per la RPA sono gli eventuali percorsi proponibili per una prosecuzione futura di questo lavoro.

Appendice A

L'algebra di Grassmann

L'algebra di Grassmann è un'algebra formata dall'identità e da un insieme di numeri anticommutanti $\{\theta_1, \dots, \theta_n\}$ detti *numeri di Grassmann*; la proprietà che li definisce è appunto quella di anticommutare tra di loro ma di commutare con i numeri ordinari in \mathbb{C} . Data la relazione fondamentale $\theta_i\theta_j = -\theta_j\theta_i$, il quadrato di ogni generatore è nullo¹: $\theta_i^2 = 0$. L'immediata conseguenza di quest'ultima identità è che una generica funzione delle variabili $\theta_1, \dots, \theta_n$ è al più lineare nei singoli generatori:

$$f(\theta_1, \dots, \theta_n) = c_0 + \sum_{k=1}^n \sum_{i_1 \dots i_k=1}^n c_{i_1 \dots i_k} \theta_{i_1} \dots \theta_{i_k} \quad (\text{A.1})$$

dove i coefficienti c_0 e $c_{i_1 \dots i_k}$ sono ordinari numeri complessi e gli indici $i_1 \dots i_k$ sono convenzionalmente ordinati in ordine crescente $i_1 < i_2 < \dots < i_k$. Dato che ciascun generatore θ_i è presente nell'espressione (A.1) o con la potenza 1 o con la potenza 0, i possibili addendi della (A.1) sono 2^n se i generatori sono n (contrariamente al caso bosonico dove i possibili termini che compongono lo sviluppo di una funzione sono infiniti)².

Ad esempio, "copiando" la definizione della funzione esponenziale dall'analoga complessa $e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}$, si può definire l'esponenziale di un numero di Grassmann e^θ come:

$$e^\theta := \sum_{n \in \{0;1\}} \frac{\theta^n}{n!} = 1 + \theta$$

Il significato fisico che si può leggere qui è che mentre nel caso bosonico i possibili valori del numero di occupazione dello stato i -esimo vanno da 0 all' ∞ , nel caso fermionico essi sono limitati ai due valori $\{0, 1\}$, come già visto a proposito della funzione di partizione (1.10).

¹Formalmente, si introduce un anello commutativo R ed n generatori anticommutanti $\theta_1, \dots, \theta_n$; l'algebra di Grassmann su R nei generatori $\theta_1, \dots, \theta_n$ è allora definita come l'anello $R[\theta_1, \dots, \theta_n]$ dei polinomi nelle variabili $\theta_1, \dots, \theta_n$ con coefficienti in R . Non essendo richiesto all'anello R di comprendere al suo interno l'elemento $\frac{1}{2}$, dalla relazione $\theta_i\theta_j = -\theta_j\theta_i$ non segue necessariamente che $\theta_i^2 = 0$, ma solo la più debole $2\theta_i^2 = 0$; allora, nel caso in cui $\frac{1}{2} \notin R$, la condizione $\theta_i^2 = 0$ va aggiunta indipendentemente.

²La conseguenza formale di quest'osservazione è che l'algebra di Grassmann è un'algebra finito dimensionale di dimensione 2^n , se i generatori sono n .

Algebra di Clifford

Una volta definiti i numeri di Grassmann, è naturale introdurre anche una nozione di derivazione rispetto a tali numeri, imponendo la regola:

$$\frac{\partial}{\partial \theta_i} \theta_j = \delta_{ij}$$

È ovvio che gli operatori di derivazione $\frac{\partial}{\partial \theta_i} \equiv \partial_i$ debbano *anticommutare* con i numeri θ_j , in modo che la regola di Leibniz non porti a delle contraddizioni³:

$$\left[\frac{\partial}{\partial \theta_i}, \theta_j \right]_+ = \delta_{ij}$$

Infine risulta naturale chiudere l'algebra richiedendo l'*anticommutazione* tra i diversi operatori di derivazione:

$$\left[\frac{\partial}{\partial \theta_i}, \frac{\partial}{\partial \theta_j} \right]_+ = 0$$

Una diretta conseguenza dell'imposizione di regole di anticommutazione invece che di commutazione⁴ è la *chain rule* per la derivazione alla Grassmann, dove l'ordine dei fattori è importante⁵:

$$\frac{\partial}{\partial \theta_i} f(g(\theta_i)) = \frac{\partial g}{\partial \theta_i} \frac{\partial f}{\partial g}$$

L'insieme dei numeri $\{\theta_i\}_{i=1}^n$, degli operatori $\{\partial_i\}_{i=1}^n$ e delle loro reciproche relazioni di anticommutazione forma l'algebra di *Clifford* 2^{2n} -dimensionale.

Integrale di Berezin

Non esiste un analogo dell'integrazione di Riemann-Lebesgue nel formalismo dei numeri di Grassmann, principalmente perchè qui manca il calcolo differenziale che poggia sull'esistenza di incrementi infinitesimi (o sviluppi infiniti). D'altra parte è possibile costruire una quantità che continueremo a chiamare *integrale* e

³Infatti dato un numero di Grassmann χ e il relativo operatore di derivazione ∂_χ , supponendo che χ e ∂_χ *commutino* si avrebbe:

$$0 = \frac{\partial}{\partial \chi}(0) = \frac{\partial}{\partial \chi}(\chi^2) = \frac{\partial}{\partial \chi}(\chi \cdot \chi) = \frac{\partial \chi}{\partial \chi} \chi + \chi \frac{\partial \chi}{\partial \chi} = 2\chi$$

Imponendo invece che $[\partial_\chi, \chi]_+ = 0$ non si ha nessuna contraddizione.

⁴In effetti, sostituendo i commutatori agli anticommutatori, si ottiene l'*algebra di Weyl*, che rappresenta l'usuale derivazione in \mathbb{C} : $[x_i, x_j]_- = 0$, $\left[\frac{\partial}{\partial x_i}, \frac{\partial}{\partial x_j} \right]_- = 0$, $\left[\frac{\partial}{\partial x_i}, x_j \right]_- = \delta_{ij}$.

⁵Infatti, con l'esempio elementare

$$\frac{\partial}{\partial \theta_i} (\theta_j \theta_i) = \frac{\partial}{\partial \theta_i} (-\theta_i \theta_j) = -\theta_j$$

si vede che è necessario spostare θ_i all'estrema *sinistra* del monomio prima di eseguire l'operazione di derivazione.

a scrivere come tale⁶, con alcune tra le più utili proprietà del comune integrale di Riemann.

Diverse (ed equivalenti) sono le vie percorribili; la più pratica consiste nel costruire l'integrale a partire dalle sue proprietà imprescindibili, due fra tutte la linearità e l'invarianza per traslazioni della variabile di integrazione; consideriamo allora un'unica variabile di Grassmann θ ed una funzione di essa $f(\theta) = a + b\theta$, con $a, b \in \mathbb{C}$. Integriamo simbolicamente f in θ operando lo shift $\theta \rightarrow \theta' = \theta + \chi$ e usando la linearità dell'integrale:

$$\begin{aligned} \int d\theta f(\theta) &= a \int d\theta + b \int d\theta\theta \\ &= \int d\theta' f(\theta') = \int d\theta f(\theta + \chi) = a \int d\theta + b \int d\theta\theta + b \int d\theta\chi \end{aligned}$$

Dal confronto delle due espressioni, $\int d\theta = 0$ mentre $\int d\theta\theta$ rimane indeterminato, e si può porre per convenzione uguale a uno. Le regole di integrazione sono allora estremamente semplici (ed esotiche):

$$\int d\theta = 0 \quad \int d\theta\theta = 1 \quad (\text{A.2})$$

In effetti, in questo formalismo *integrare* equivale a *derivare*! Risultano quindi ovvie (dato che $\partial_i^2 \equiv 0$) le proprietà fondamentali

$$\int d\theta_i \frac{\partial}{\partial \theta_i} f(\theta_1, \dots, \theta_n) = 0 \quad \frac{\partial}{\partial \theta_i} \int d\theta_i f(\theta_1, \dots, \theta_n) = 0$$

Cambio di variabili Un cambio di variabili elementare per l'integrale su θ di una generica funzione f è $\theta = a\theta' + b$; sfruttando il fatto che integrale e derivata sono la stessa operazione matematica, si ha:

$$I \equiv \int d\theta f(\theta) \equiv \frac{\partial}{\partial \theta} f(a\theta' + b) = \frac{\partial \theta'}{\partial \theta} \frac{\partial f}{\partial \theta'} = \frac{1}{a} \int d\theta' f(a\theta' + b)$$

contrariamente al caso bosonico⁷ in cui il prefattore sarebbe a e non a^{-1} . Considerando un integrale multidimensionale ed estendendo la classe di trasformazioni ad un più generale cambio di variabili $\theta_i = \theta_i(\theta'_1, \dots, \theta'_n)$, si ottiene la relazione simbolica:

$$d\theta_1 \dots d\theta_n = \left[\det \frac{\partial \theta_i}{\partial \theta'_j} \right]^{-1} d\theta'_1 \dots d\theta'_n \quad (\text{A.3})$$

ovvero lo *Jacobiano* fermionico è l'inverso dell'analogo bosonico.

⁶Scrivendo l'integrale di Berezin come $\int d\theta f(\theta)$ non si intende sottintesa un'idea di somma infinita su tutti i possibili valori della variabile θ , nè l'esistenza di un ipotetico incremento infinitesimo $d\theta$, esattamente come la derivata $\frac{\partial}{\partial \theta}$ non è formalmente il limite del rapporto incrementale.

⁷L'analogo bosonico è $I_B \equiv \int dx f(x) = \int dx f(ax' + b) = a \int dx' f(ax' + b)$.

Bibliografia

- [1] R. P. Feynman, Space-time Approach to Non-relativistic Quantum Mechanics, *Rev. Mod. Phys.* 20, 367–387 (1948).
- [2] R. J. Glauber, Coherent and incoherent states of radiation field, *Phys. Rev.* 131, 2766-2788 (1963).
- [3] S. S. Schweber, On Feynman Quantization, *J. Math. Phys.* 3, 831-842 (1962).
- [4] C. Itzykson e J. B. Zuber, *Quantum Field Theory*, MacGrawHill (1980).
- [5] J. Zinn-Justin, *Quantum Field Theory and Critical Phenomena*, The International Series of Monographs on Physics, 113 Oxford University Press (2002).
- [6] L. S. Brown, *Quantum Field Theory*, Cambridge University Press (1992).
- [7] A. Casher, D. Luriè and M. Revzen. Functional Integrals for Many-Boson Systems, *J. Math. Phys.* 9, 1312 (1968).
- [8] J. Hubbard, Calculation of Partition Functions, *Phys. Rev. Lett.* 3, 77 (1959).
- [9] J. W. Negele and H. Orland, *Quantum Many-Particle Systems*, Westview Press, Boulder (1998).
- [10] V. N. Popov, *Functional Integrals and Collective Excitations*, Cambridge Monographs on Mathematical Physics, Cambridge University Press (1987).
- [11] A. L. Fetter and J. D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems*, Dover, New York (2003).
- [12] P. Ramond, *Field Theory: A Modern Primer*, Addison-Wesley Publishing Company, Redwood City, California (1989).
- [13] R. D. Mattuck, *A guide to Feynman diagrams in the many-body problem*, Dover Publications, New York (1992).
- [14] L. Hedin, New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem, *Phys. Rev.* 139 (3A) A796–A823 (1965)

- [15] A. Pelster, H. Kleinert, M. Bachmann, Functional Closure of Schwinger–Dyson Equations in Quantum Electrodynamics, Generation of Connected and One-Particle Irreducible Feynman Diagrams, *Ann. Phys.* 297, 363-395 (2002).
- [16] G. Strinati, Application of the Green’s Functions Method to the Study of the Optical Properties of Semiconductors, *Riv. Nuovo Cim.* 11, 12 (1988).
- [17] F. Aryasetiawan, O. Gunnarsson, The GW method, *Rep. Prog. Phys.* 61 237 (1998).
- [18] K. Held, C. Taranto, G. Rohringer, A. Toschi, Hedin Equations, GW, GW+DMFT, and All That, arXiv:1109.3972 (2011).
- [19] M. Shishkin, M. Marsman, and G. Kresse, Accurate Quasiparticle Spectra from Self-Consistent GW Calculations with Vertex Corrections, *Phys. Rev. Lett.* 99, 246403 (2007).
- [20] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [21] W. Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [22] W. Kohn, Electronic Structure of Matter – Wave Functions and Density Functionals, 1998 Nobel Lecture (1999).
- [23] K. Capelle, A bird’s-eye view of density-functional theory, arXiv:cond-mat/0211443 (2002).
- [24] R. O. Jones, O. Gunnarsson, The density functional formalism, its applications and prospects, *Rev. Mod. Phys.* 61, 689 (1989).
- [25] G. Onida, L. Reining, A. Rubio, Electronic excitations: density-functional versus many-body Green’s-function approaches, *Rev. Mod. Phys.* 74, 601 (2002).
- [26] N. D. Mermin, Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 137, A1441 (1965).
- [27] G. Giuliani, G. Vignale, Quantum theory of the electron liquid, Cambridge University Press (2005).
- [28] R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press (1989).
- [29] A. Pribram-Jones, S. Pittalis, E. K. U. Gross, K. Burke, Thermal Density Functional Theory in Context, in “Frontiers and Challenges in Warm Dense Matter”, edited by F. Graziani, et al., Springer (2014).
- [30] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1990).
- [31] N. Nagaosa, Quantum Field Theory in Condensed Matter Physics, Springer, Berlin Heidelberg (1999).

- [32] N. Argaman, G. Makov, Density Functional Theory – an Introduction, arXiv:physics/9806013 (1999).
- [33] M. Rasamny, M. Valiev, G. W. Fernando, Interatomic potentials via the effective-action formalism, Phys. Rev. B 58, 9700 (1998).
- [34] R. Fukuda, T. Kotani, Y. Suzuki, S. Yokojima, Density Functional Theory through Legendre Transformation, Prog. Theor. Phys. 92 (4), 833 (1994).
- [35] M. Valiev, G. W. Fernando, Path-integral analysis of the exchange-correlation energy and potential in density-functional theory: Unpolarized systems, Phys. Rev. B 54, 7765 (1996).
- [36] L. J. Sham, Exchange and correlation in density-functional theory, Phys. Rev. B 32, 3876 (1985).
- [37] J. Harris, R. O. Jones, The surface energy of a bounded electron gas, J. Phys. F (1974).
- [38] H. J. Juretschke, Exchange Potential in the Surface Region of a Free-Electron Metal, Phys. Rev. 92, 1140 (1953).
- [39] V. Sahni, J. Gruenebaum, and J. P. Perdew, Study of the density-gradient expansion for the exchange energy, Phys. Rev. B 26, 4371 (1982).
- [40] M. Valiev, G. W. Fernando, Generalized Kohn-Sham Density-Functional Theory via Effective Action Formalism, arXiv:cond-mat/9702247 (1997)
- [41] A. Rebei, W. N. G. Hitchon, Generalized Random Phase Approximation: Zero and Non-Zero Temperature Properties of an Interacting Electron Gas, arXiv:cond-mat/9907025 (1999).
- [42] A. Rebei, W. N. G. Hitchon, Correlation energy of an electron gas: a functional approach, arXiv:cond-mat/0305643 (2003).
- [43] J. Polonyi, K. Sailer, Effective action and density-functional-theory, Phys. Rev. B 66, 155113 (2002).