Wick の定理と二体相関

[1] 縮約された密度行列

量子系では、相互作用がない場合にも、同種粒子間の置換対称性に基づく特異な相関が現れる。この量子相関を見るために、縮約された密度行列 $\rho^{(n)}$ を次式で定義する。

$$\rho^{(n)}(x_1,\cdots,x_n;x_1',\cdots,x_n') \equiv \langle \hat{\psi}^\dagger(x_1')\cdots\hat{\psi}^\dagger(x_n')\hat{\psi}(x_n)\cdots\hat{\psi}(x_1)\rangle. \tag{1}$$

その物理的意味は、$n=2$ で $x_1'=x_1$ および $x_2'=x_2$ の場合を考えると明らかになる。

$$\begin{aligned}\rho^{(2)}(x_1,x_2;x_1,x_2) &= \langle \hat{\psi}^\dagger(x_1)\hat{\psi}^\dagger(x_2)\hat{\psi}(x_2)\hat{\psi}(x_1)\rangle \\ &= \sum_{\nu N} \mathrm{e}^{\beta(\Omega-E_\nu+N\mu)}N(N-1)\int |\Psi_{\nu N}(x_1,x_2,y_3,\cdots,y_n)|^2 \mathrm{d}y_3\cdots\mathrm{d}y_n.\end{aligned} \tag{2}$$

(2) 式は 2 個の粒子が同時に位置 x_1 と x_2 を占める確率を $N(N-1)$ 倍したものと理解できる。このように、縮約された密度行列を評価することで、量子系の多体相関が明らかになる。

しかし (1) 式には $2n$ 個の演算子の積が現れる。この積の期待値をどのように評価すればよいのであろうか？ 相互作用のない系でこのことを可能にするのが、次の Wick の定理である。この定理は、散乱理論における S 行列の評価に関連して、最初に Wick により純粋系に対し証明が与えられた [G. C. Wick, Phys. Rev. **80** (1950) 268]。後に Bloch と de Dominicis は、混合系が関与する量子統計力学における証明を与えた [C. Bloch and C. T. de Dominicis, Nucl. Phys. **7** (1958) 459]。それゆえ、量子統計力学では Bloch-de Dominicis の定理とも呼ばれる。ここでの証明法は、より初等的で明快な Gaudin によるものである [M. Gaudin, Nucl. Phys. **15** (1960) 89]。

[2] Wick の定理

- **考える系**

以下では、次の第二量子化ハミルトニアンで表される相互作用のない大正準集合を考える。

$$\hat{\mathcal{H}} \equiv \hat{H} - \mu\hat{N} = \sum_k (\varepsilon_k-\mu)\hat{c}_k^\dagger\hat{c}_k. \tag{3}$$

ここで ε_k は一粒子エネルギー、μ は化学ポテンシャルを表し、また $\hat{c}_k$ は次の交換関係を満たす場の演算子である。

$$[\hat{c}_k,\hat{c}_{k'}^\dagger]_\sigma \equiv \hat{c}_k\hat{c}_{k'}^\dagger - \sigma\hat{c}_{k'}^\dagger\hat{c}_k = \delta_{kk'}, \qquad [\hat{c}_k,\hat{c}_{k'}]_\sigma = 0, \qquad \sigma = \begin{cases} 1 & ：\text{ボーズ粒子} \\ -1 & ：\text{フェルミ粒子} \end{cases}. \tag{4}$$

- **準備 — 恒等式の証明**

Wick の定理に入る前の準備として、まず、次の恒等式を証明しておく。

$$\hat{c}_k\mathrm{e}^{-\beta\hat{\mathcal{H}}} = w_k\mathrm{e}^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}\hat{c}_k, \qquad w_k \equiv \mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)}, \tag{5a}$$

$$\hat{c}_k^\dagger\mathrm{e}^{-\beta\hat{\mathcal{H}}} = \frac{1}{w_k}\mathrm{e}^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}\hat{c}_k^\dagger. \tag{5b}$$

(5b) 式は、(5a) 式のエルミート共役をとって w_k で割ると出てくる。そこで、(5a) 式を証明しよう。そのために次の演算子を定義する。

$$\hat{c}_k(\beta) \equiv \mathrm{e}^{\beta\hat{\mathcal{H}}}\hat{c}_k\mathrm{e}^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}. \tag{6}$$

この演算子を β で微分すると、以下のように変形できる。

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \hat{c}_k(\beta)}{\partial \beta} &= \mathrm{e}^{\beta\hat{\mathcal{H}}}(\hat{\mathcal{H}}\hat{c}_k - \hat{c}_k\hat{\mathcal{H}})\mathrm{e}^{-\beta\hat{\mathcal{H}}} \\
&= \mathrm{e}^{\beta\hat{\mathcal{H}}}\sum_{k'}(\varepsilon_{k'}-\mu)(\hat{c}^\dagger_{k'}\hat{c}_{k'}\hat{c}_k - \hat{c}_k\hat{c}^\dagger_{k'}\hat{c}_{k'})\mathrm{e}^{-\beta\hat{\mathcal{H}}} \\
&= \mathrm{e}^{\beta\hat{\mathcal{H}}}\sum_{k'}(\varepsilon_{k'}-\mu)[\hat{c}^\dagger_{k'}\sigma\hat{c}_k\hat{c}_{k'} - (\delta_{kk'}+\sigma\hat{c}^\dagger_{k'}\hat{c}_k)\hat{c}_{k'}]\mathrm{e}^{-\beta\hat{\mathcal{H}}} \\
&= -\mathrm{e}^{\beta\hat{\mathcal{H}}}(\varepsilon_k-\mu)\hat{c}_k\mathrm{e}^{-\beta\hat{\mathcal{H}}} \\
&= -(\varepsilon_k-\mu)\hat{c}_k(\beta).
\end{aligned} \tag{7}$$

これは β についての一階微分方程式であり、定義式 (6) より得られる初期条件 $\hat{c}_k(0)=0$ を考慮すると、以下のように解が求まる。

$$\hat{c}_k(\beta) \equiv \mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)}\hat{c}_k. \tag{8}$$

(6) 式の右辺と (8) 式の右辺を等式で結び、左から $\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}}$ をかけると、(5a) 式が得られる。

- **Wick の定理**

以上を準備として、Wick の定理

$$\langle \hat{C}_1\hat{C}_2\cdots\hat{C}_{2n}\rangle \equiv \mathrm{Tr}\,\mathrm{e}^{\beta(\Omega-\hat{\mathcal{H}})}\hat{C}_1\hat{C}_2\cdots\hat{C}_{2n} = \sum_P{}' \sigma^P\langle\hat{C}_{p_1}\hat{C}_{p_2}\rangle\langle\hat{C}_{p_3}\hat{C}_{p_4}\rangle\cdots\langle\hat{C}_{p_{2n-1}}\hat{C}_{p_{2n}}\rangle \tag{9a}$$

を証明しよう。ここで $\hat{C}$ は $\hat{c}$ もしくは $\hat{c}^\dagger$ を表すものとする。また、$\sum_P{}'$ は、置換

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \cdots & 2n-1 & 2n \\ p_1 & p_2 & p_3 & \cdots & p_{2n-1} & p_{2n} \end{pmatrix}$$

のうち、以下の条件を満たすものについての和を表すものとする。

$$p_1 < p_2,\ p_3 < p_4,\ \cdots,\ p_{2n-1} < p_{2n}, \quad p_1 < p_3 < \cdots < p_{2n-1}. \tag{9b}$$

まず、(4) 式の交換関係が、一般的に

$$[\hat{C}_i, \hat{C}_j]_\sigma = (ij)$$

と表すことができることに注意する。ここに (ij) は定数である。この交換関係を用いると、(9) 式左辺の期待値は、以下のように変形できる。

$$\begin{aligned}
\langle \hat{C}_1\hat{C}_2\cdots\hat{C}_{2n}\rangle &= (12)\langle\hat{C}_3\cdots\hat{C}_{2n}\rangle + \sigma\langle\hat{C}_2\hat{C}_1\hat{C}_3\cdots\hat{C}_{2n}\rangle \\
&= (12)\langle\hat{C}_3\cdots\hat{C}_{2n}\rangle + \sigma(13)\langle\hat{C}_2\hat{C}_4\cdots\hat{C}_{2n}\rangle + \cdots \\
&\quad +\sigma^{2n-2}(1,2n)\langle\hat{C}_2\hat{C}_3\cdots\hat{C}_{2n-1}\rangle + \sigma^{2n-1}\langle\hat{C}_2\cdots\hat{C}_{2n}\hat{C}_1\rangle.
\end{aligned}$$

ここで最後の項は、(5) 式を用いて次のように書き換えられる。

$$\langle \hat{C}_2 \cdots \hat{C}_{2n} \hat{C}_1 \rangle = w_1^\nu \langle \hat{C}_1 \hat{C}_2 \cdots \hat{C}_{2n} \rangle, \qquad \nu = \begin{cases} 1 & : \hat{C}_1 = \hat{c}_1 \\ -1 & : \hat{C}_1 = \hat{c}_1^\dagger \end{cases}.$$

上の 2 式より、$\langle \hat{C}_1 \hat{C}_2 \cdots \hat{C}_{2n} \rangle$ が $2n-2$ 個の演算子の積の期待値を用いて次のように表せる。

$$\begin{aligned} \langle \hat{C}_1 \hat{C}_2 \cdots \hat{C}_{2n} \rangle = \frac{(12)}{1-\sigma w_1^\nu} \langle \hat{C}_3 \hat{C}_4 \cdots \hat{C}_{2n} \rangle + \sigma \frac{(13)}{1-\sigma w_1^\nu} \langle \hat{C}_2 \hat{C}_4 \cdots \hat{C}_{2n} \rangle + \cdots \\ + \sigma^{2n-2} \frac{(1,2n)}{1-\sigma w_1^\nu} \langle \hat{C}_2 \hat{C}_3 \cdots \hat{C}_{2n-1} \rangle. \end{aligned}$$

ここで特に $n=1$ の場合を考えると、この式は

$$\langle \hat{C}_1 \hat{C}_2 \rangle = \frac{(12)}{1-\sigma w_1^\nu},$$

となる。従って、

$$\begin{aligned} \langle \hat{C}_1 \hat{C}_2 \cdots \hat{C}_{2n} \rangle = \langle \hat{C}_1 \hat{C}_2 \rangle \langle \hat{C}_3 \hat{C}_4 \cdots \hat{C}_{2n} \rangle + \sigma \langle \hat{C}_1 \hat{C}_3 \rangle \langle \hat{C}_2 \hat{C}_4 \cdots \hat{C}_{2n} \rangle + \cdots \\ + \sigma^{2n-2} \langle \hat{C}_1 \hat{C}_{2n} \rangle \langle \hat{C}_2 \hat{C}_3 \cdots \hat{C}_{2n-1} \rangle. \end{aligned}$$

この操作を繰り返すと、結局、(9) 式が得られる。

- **一般化**

以上の証明では $\hat{c}_k^\dagger$ と $\hat{c}_k$ は一粒子 Schrödinger 方程式の固有状態に対応する生成消滅演算子であると仮定した。しかし、Wick の定理は $\hat{c}$ の任意の線型結合 $\hat{b}_j \equiv \sum_k U_{kj} \hat{c}_k$ についても直接成立する。

$$\langle \hat{B}_1 \hat{B}_2 \cdots \hat{B}_{2n} \rangle = {\sum_P}' \sigma^P \langle \hat{B}_{p_1} \hat{B}_{p_2} \rangle \langle \hat{B}_{p_3} \hat{B}_{p_4} \rangle \cdots \langle \hat{B}_{p_{2n-1}} \hat{B}_{p_{2n}} \rangle. \tag{10}$$

このことは、(10) 式の左辺を $\hat{C}$ で表しておいて (9) 式を用い、最後に U_{kj} を平均値の中に挿入することにより容易に証明できる。(10) 式の特別の場合として、$\hat{b}_j$ と $\hat{b}_j^\dagger$ が

$$\hat{\psi}(x) = \sum_k \hat{c}_k \varphi_k(x), \qquad \hat{\psi}^\dagger(x) = \sum_k \hat{c}_k^\dagger \varphi_k^*(x) \tag{11}$$

の場合を考えよう。ここで $\varphi_k(x)$ は一粒子 Schrödinger 方程式の固有関数である。(10) 式を用いると、(2) 式が次のように Wick 分解できる。

$$\begin{aligned} \rho^{(2)}(x_1, x_2; x_1, x_2) &= \langle \hat{\psi}^\dagger(x_1) \hat{\psi}(x_1) \rangle \langle \hat{\psi}^\dagger(x_2) \hat{\psi}(x_2) \rangle + \sigma \langle \hat{\psi}^\dagger(x_1) \hat{\psi}(x_2) \rangle \langle \hat{\psi}^\dagger(x_2) \hat{\psi}(x_1) \rangle \\ &= n(x_1) n(x_2) + \sigma \rho^{(1)}(x_1, x_2) \rho^{(1)}(x_2, x_1). \end{aligned} \tag{12}$$

ここで $n(x) \equiv \rho^{(1)}(x,x)$ は位置 x における粒子密度である。このように、相互作用のない量子気体の二体相関は $\rho^{(1)}$ により記述できる。$\rho^{(1)}$ の具体形は次のように求められる。

$$\begin{aligned} \rho^{(1)}(x_1, x_2) &= \langle \hat{\psi}^\dagger(x_2) \hat{\psi}(x_1) \rangle \\ &= \sum_k \sum_{k'} \varphi_{k'}^*(x_2) \langle \hat{c}_{k'}^\dagger \hat{c}_k \rangle \varphi_k(x_1) \\ &= \sum_k \sum_{k'} \varphi_k(x_1) \varphi_{k'}^*(x_2) \langle \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_k \rangle \delta_{k'k} \\ &= \sum_k \varphi_k(x_1) \varphi_k^*(x_2) f_k, \qquad f_k \equiv \langle \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_k \rangle = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - \sigma}. \end{aligned} \tag{13}$$

[3] ３次元一様系の二粒子相関

ここでは、３次元自由粒子の二体相関を、スピンの z 成分を対角化する表示 ($x = \boldsymbol{r}m$; $m = s, s-1, \cdots, -s$) で計算する。このとき、一粒子固有関数は、波数 $\boldsymbol{k}$ とスピン量子数 m で指定され、$\varphi_{\boldsymbol{k}m}(\boldsymbol{r}) = V^{-1/2}\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$ で与えられる。

- **一粒子密度行列**

(12) 式から明らかなように、二体相関は一粒子密度行列 $\rho^{(1)}$ で表すことができる。固有関数 $\varphi_{\boldsymbol{k}m}(\boldsymbol{r}) = V^{-1/2}\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$ を (13) 式に代入すると、まず、一様系の $\rho^{(1)}$ が次のように得られる。

$$\begin{aligned}\rho^{(1)}_{m_1m_2}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) &= \delta_{m_1m_2}\left[\frac{1}{V}\sum_{\boldsymbol{k}}\frac{\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)}}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_{\boldsymbol{k}}-\mu)}\mp 1}+\frac{N_0(T)}{(2s+1)V}\right]\\ &\equiv \delta_{m_1m_2}\frac{\langle N\rangle}{(2s+1)V}\ell(k_{\mathrm{Q}}|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|). \end{aligned}\tag{14}$$

ここで、$N_0(T)$ の項はボーズ粒子系の $T < T_0$ における $\boldsymbol{k} = \boldsymbol{0}$ からの寄与であり、また、最後の式で無次元の関数 $\ell(\zeta)$ を定義した。この関数は次のように計算できる。

$$\begin{aligned}\ell(\zeta) &= \frac{1}{\langle N\rangle}\int \mathrm{d}\varepsilon\frac{D(\varepsilon)}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon-\mu)}\mp 1}\int_{-1}^{1}\frac{\mathrm{d}t}{2}\,\mathrm{e}^{ik(\zeta/k_{\mathrm{Q}})t}+\frac{N_0(T)}{\langle N\rangle}\\ &= \frac{\pi}{4}\int_0^\infty \mathrm{d}\tilde{\varepsilon}\frac{\tilde{\varepsilon}^{1/2}}{\mathrm{e}^{(\tilde{\varepsilon}-\tilde{\mu})/\tilde{T}}\mp 1}\frac{\mathrm{e}^{i\tilde{k}\zeta}-\mathrm{e}^{-i\tilde{k}\zeta}}{2i\tilde{k}\zeta}+\frac{N_0(T)}{\langle N\rangle}\\ &= \frac{\pi}{4}\int_0^\infty \mathrm{d}\tilde{\varepsilon}\frac{\tilde{\varepsilon}^{1/2}}{\mathrm{e}^{(\tilde{\varepsilon}-\tilde{\mu})/\tilde{T}}\mp 1}\frac{\mathrm{e}^{i\tilde{\varepsilon}^{1/2}\zeta}-\mathrm{e}^{-i\tilde{\varepsilon}^{1/2}\zeta}}{2i\tilde{\varepsilon}^{1/2}\zeta}+\frac{N_0(T)}{\langle N\rangle}\\ &= \frac{\pi}{4\zeta}\int_0^\infty \mathrm{d}\tilde{\varepsilon}\frac{\sin(\tilde{\varepsilon}^{1/2}\zeta)}{\mathrm{e}^{(\tilde{\varepsilon}-\tilde{\mu})/\tilde{T}}\mp 1}+\frac{N_0(T)}{\langle N\rangle}\ \longrightarrow\ \begin{cases}1 & :\zeta\to 0\\ 0+N_0(T)/\langle N\rangle & :\zeta\to\infty\end{cases}. \end{aligned}\tag{15}$$

特に $T < T_0$ のボーズ粒子系では、一粒子密度行列 $\rho^{(1)}_{mm}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$ が $|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2| \to \infty$ でも有限となる。この超流動状態を特徴づける特異な性質は、C. N. Yang により off-diagonal long-range order (ODLRO) と名づけられた [C. N. Yang: Rev. Mod. Phys. **34** (1962) 694]。

- **対分布関数 (pair distribution function)**

二粒子密度行列のかわりに、それと同じ情報をもつ対分布関数 $g_{m_1m_2}(r)$ を次式で定義する。

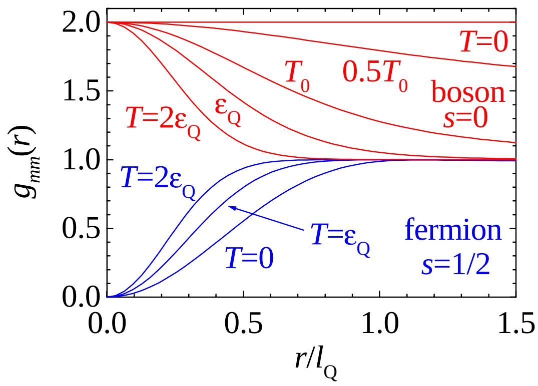
$$\rho^{(2)}(x_1,x_2;x_1,x_2) = \left[\frac{\langle N\rangle}{(2s+1)V}\right]^2 g_{m_1m_2}(|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|).\tag{16}$$

(12) 式に $n(x) = \langle N\rangle/[(2s+1)V]$、(14) 式、および (16) 式を代入すると、$g_{m_1m_2}(r)$ が次のように表せることがわかる。

$$g_{m_1m_2}(r) = 1+\sigma\delta_{m_1m_2}[\ell(k_{\mathrm{Q}}r)]^2.\tag{17}$$

次図に数値計算により得られた同一スピン粒子に対する対分布関数 $g_{mm}(r)$ のグラフを示す。ボーズ粒子系とフェルミ粒子系で顕著な違いが見られる。フェルミ粒子系では、二つの同一スピン粒子が同じ位置を占めることはできない (パウリ原理) ため、$r/\ell_{\mathrm{Q}} \leq 1$ で対分

布関数が急速に 0 に近づく。対分布関数の $r \sim 0$ における減少を示す領域を exhange hole と呼ぶ。一方、ボーズ粒子系では、$r = 0$ で対分布関数は 2 の値をとる。これは、ボーズ粒子間に働く有効引力が、粒子数揺らぎを反映する対分布関数に現れたものとみなせる。特に転移温度 T_0 以下では、ODLRO 出現のために、$g(r \to \infty) = 1 + [N_0(T)/N]^2$ と、g は $r \to \infty$ でも 1 より大きくなる。



対分布関数の距離依存性

- **対分布関数に対する総和則**

$\rho^{(2)}$ の空間積分を実行すると、以下の関係式が得られる。

$$
\begin{aligned}
\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle &= \int\!\!\int \mathrm{d}x_1 \mathrm{d}x_2\, \rho^{(2)}(x_1, x_2; x_1, x_2) \\
&= \left[\frac{\langle N \rangle}{(2s+1)V} \right]^2 \sum_{m_1 m_2} \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\, g_{m_1 m_2}(|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|) \\
&= \left[\frac{\langle N \rangle}{(2s+1)V} \right]^2 \left[(2s+1)^2 V^2 + \sigma (2s+1) V \int [\ell(k_\mathrm{Q} r)]^2 \, \mathrm{d}\boldsymbol{r} \right]
\end{aligned}
$$

この式を変形して、次式を得る。

$$
\frac{\langle N \rangle}{(2s+1)V} \int [\ell(k_\mathrm{Q} r)]^2 \, \mathrm{d}\boldsymbol{r} = \sigma \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 - \langle N \rangle}{\langle N \rangle}
$$

従って、対分布関数が次の総和則を満たすことがわかる。

$$
\frac{\langle N \rangle}{(2s+1)V} \int \sigma [g_{mm}(r) - 1] \, \mathrm{d}\boldsymbol{r} = \sigma \left[\frac{\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle}{\langle N \rangle} - 1 \right] > 0. \tag{18}
$$

粒子数の揺らぎ $\langle \Delta N \rangle \equiv \sqrt{\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle}$ は、通常、$\sqrt{\langle N \rangle}$ のオーダーである。一方、上式より、フェルミ粒子系 $(\sigma = -1)$ については $\langle \Delta N \rangle^2 / \langle N \rangle < 1$ が、また、ボーズ粒子系 $(\sigma = 1)$ については $\langle \Delta N \rangle^2 / \langle N \rangle > 1$ が成立することがわかる。このように、大正準集合のボーズ粒子系は大きな密度揺らぎにより特徴づけられる。