凝聚态物理导论

刘沛松†

† 抽象物理研究所

2025 年 11 月 22 日

目录

1 格林函数: 经典力学案例

我们现在复习一下在之前的数学物理方法课程中学过的格林函数的概念. 一切的起点来自于 δ 函数的分布性质:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(t)\delta(t-t_0)\,\mathrm{d}t = f(t_0) \tag{1}$$

对于任意的线性微分算符 $\hat{L}$, 我们需要满足:

$$\hat{L}[\alpha x_1(t) + \beta x_2(t)] = \alpha\hat{L}x_1(t) + \beta\hat{L}x_2(t) \tag{2}$$

所以对于一个线性微分方程:

$$\hat{L}x(t) = f(t) \tag{3}$$

我们可以构造出一个格林函数 $G(t,t')$, 使得:

$$\hat{L}x(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t')\delta(t-t')\,\mathrm{d}t' \tag{4}$$

利用线性的特点, 我们可以构造出一个格林函数满足, 注意啊, 这是一个特解, 不是通解, 通解还要加上齐次解哦:

$$x(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(t,t')f(t')\,\mathrm{d}t' \tag{5}$$

代入我们的线性微分方程, 我们可以得到:

$$\hat{L}\int_{-\infty}^{+\infty} G(t,t')f(t')\,\mathrm{d}t' = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t')\delta(t-t')\,\mathrm{d}t' \tag{6}$$

由于 $f(t')$ 是任意的, 我们可以得到格林函数需要满足的方程:

$$\hat{L}G(t,t') = \delta(t-t') \tag{7}$$

这个方程的意思就是, 如果我们对于一个线性系统施加一个 δ 函数的激励, 那么系统的响应就是格林函数 $G(t,t')$.

用生活化的方法理解也很简单, 就是我们考虑一个线性机器, 虽然你不知道他的具体工作机制, 但是你可以通过给他一个非常短暂的脉冲输入, 来观察他的输出, 来探测他的工作机制. 这个脉冲输入就是 δ 函数, 而机器的输出就是格林函数 $G(t,t')$. 因为机器的工作机制是线性的, 所以我们想知道机器对于任意输入的响应, 只需要把任意输入拆解成无数个 δ 函数脉冲的叠加, 然后把每个脉冲的响应叠加起来就可以了. 这就是格林函数方法在时域中的基本理解. 格林函数 $G(t,t')$ 实际上应该包含两层信息:

- 系统响应的强度, 也就是系统对于冲击的响应强度. 换句话说, 就是你敲打了一下这个机器, 他会响多大声.
- 系统响应的时间结构, 其实就是相位. 也就是说, 你敲打了一下这个机器, 他会在什么时候开始响, 响多长时间, 响的频率是多少等等.

这个我们会在接下来学习中仔细探索

对于大多数的系统来说, 我们的系统都满足时间平移不变性, 也就是说系统的性质不会随着时间的变化而变化. 比如说, 你敲打一个钟, 他会响, 这个钟的性质不会因为你在早上敲打和晚上敲打而变

化. 再比如说弹簧的刚度系数, 小物块的质量等等, 这些性质都是时间不变的. 所以我们的格林函数实际上只和时间差有关, 也就是说:

$$G(t,t') = G(t-t') \tag{8}$$

于是我们的时域方程变为:

$$\hat{L}G(t-t') = \delta(t-t') \Rightarrow \hat{L}G(\tau) = \delta(\tau) \tag{9}$$

对于时域的脉冲激励函数:

$$\delta(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\omega t}\,\mathrm{d}\omega \tag{10}$$

这实际上就是强度为 1 的所有频率的平面波的叠加. 所以现在我们可以提出一个新问题: 如何求得系统对于一个强度为 1 的任意频率 ω 做出的响应呢? 这个物理意思就是, 比如对于一个谐振子系统, 我们想知道当我们用频率为 ω 的外力去一直驱动它的时候, 它会做出什么样的响应 (包含两个层次, 响应的强度和相位).

如果我们考虑到系统的特性, 我们直觉上可以确定, 不同的系统一定对于自己的固有频率会有很强的响应, 而对于远离固有频率的驱动频率, 响应会很弱. 这个直觉来源于简单的力学实验: 共振现象发生于系统的驱动频率接近其固有频率的时候. 实际上, 我们会看到, 这个说法既是对的, 也是不完全对的: 对于没有阻尼的系统, 共振峰会出现在固有频率处, 并且峰值会发散; 对于有阻尼的系统, 共振峰会有偏移, 而且峰值是有限的.

接下来, 我们回顾一下经典力学中带有阻尼的谐振子系统, 来回忆一下格林函数的求解过程. 带有阻尼的谐振子系统的运动方程为:

$$m\frac{\mathrm{d}^2x(t)}{\mathrm{d}t^2} + \gamma\frac{\mathrm{d}x(t)}{\mathrm{d}t} + kx(t) = F(t) \tag{11}$$

其中 m 是质量, γ 是阻尼系数, k 是弹性系数, $F(t)$ 是外力. 我们首先采用最一般的方法来求解这个方程. 我们先看齐次方程:

$$m\frac{\mathrm{d}^2x(t)}{\mathrm{d}t^2} + \gamma\frac{\mathrm{d}x(t)}{\mathrm{d}t} + kx(t) = 0 \tag{12}$$

特征方程为:

$$m\lambda^2 + \gamma\lambda + k = 0 \tag{13}$$

解得:

$$\lambda = \frac{-\gamma \pm \sqrt{\gamma^2 - 4mk}}{2m} \tag{14}$$

根据判别式的不同, 我们有三种情况:

- $\gamma^2 > 4mk$: 过阻尼情况, 两个实根 λ_1, λ_2.
- $\gamma^2 = 4mk$: 临界阻尼情况, 一个重根 λ.
- $\gamma^2 < 4mk$: 欠阻尼情况, 一对共轭复根 $\lambda = -\beta \pm \mathrm{i}\omega_1$.

其中:

$$\beta = \frac{\gamma}{2m}, \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad \omega_1 = \sqrt{\omega_0^2 - \beta^2} = \sqrt{\frac{k}{m} - \left(\frac{\gamma}{2m}\right)^2} \tag{15}$$

对于每一种情况, 我们都可以写出齐次方程的通解, 在这个小节中, 我们主要考虑欠阻尼的情况, 也就是 $\gamma^2 < 4mk$. 现在我们可以写出欠阻尼情况下齐次方程的通解为:

$$x_h(t) = \mathrm{e}^{-\beta t}(C_1 \cos \omega_1 t + C_2 \sin \omega_1 t) \tag{16}$$

我们可以发现, 系统的响应是一个指数衰减的振荡, 衰减速率为 β, 振荡频率为 ω_1. 如果没有外部驱动的话, 系统最终会静止在平衡位置: 就像是商场里面的大门, 被人推开之后, 会来回摆动几次, 然后最终静止下来.

现在我们继续求特解, 我们考虑一个简单的情况 $F(t) = F_0 \cos(\omega t)$, 这个驱动频率 ω 是任意的. 我们现在只需要求一个特解, 我们猜测特解的形式为:

$$x_p(t) = A \cos(\omega t) + B \sin(\omega t) \tag{17}$$

代入方程, 我们得到:

$$A = \frac{F_0(k - m\omega^2)}{(k - m\omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2}, \quad B = \frac{F_0 \gamma\omega}{(k - m\omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \tag{18}$$

所以我们最终的解为:

$$x(t) = \mathrm{e}^{-\beta t}(C_1 \cos \omega_1 t + C_2 \sin \omega_1 t) + \frac{F_0(k - m\omega^2)}{(k - m\omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \cos(\omega t) + \frac{F_0 \gamma\omega}{(k - m\omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \sin(\omega t) \tag{19}$$

我们现在考虑系统在稳态下的行为, 也就是齐次解消失之后的行为:

$$x(t) = \frac{F_0(k - m\omega^2)}{(k - m\omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \cos(\omega t) + \frac{F_0 \gamma\omega}{(k - m\omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \sin(\omega t) \tag{20}$$

这可以写为振幅-相位的形式:

$$x(t) = \frac{F_0}{\sqrt{(k - m\omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2}} \cos(\omega t - \delta) \tag{21}$$

其中相位延迟 δ 为:

$$\tan \delta = \frac{\gamma\omega}{k - m\omega^2} \Rightarrow \delta = \arctan\left(\frac{\gamma\omega}{k - m\omega^2}\right) \tag{22}$$

这完全是力学中学过的内容, 没什么新鲜的.

现在我们考虑使用格林函数方法来求解这个方程, 格林函数需要满足:

$$m\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}G(t - t') + \gamma\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}G(t - t') + kG(t - t') = \delta(t - t') \tag{23}$$

我们先考虑 $t \neq t'$, 的区域, 也就是齐次方程:

$$m\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}G(t - t') + \gamma\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}G(t - t') + kG(t - t') = 0 \tag{24}$$

这又分为两个区域: $t < t'$ 和 $t > t'$, 他们的格林函数分别记为 $G^<(t - t')$ 和 $G^>(t - t')$. 对于这个辅助方程, 格林函数齐次方程的通解为:

$$G(t, t') = \mathrm{e}^{-\beta t}(C_1 \cos \omega_1 t + C_2 \sin \omega_1 t) \tag{25}$$

对于 $t < t'$ 的区域, 我们的解为:

$$G^<(t, t') = \mathrm{e}^{-\beta t}(A_1 \cos \omega_1 t + A_2 \sin \omega_1 t) \tag{26}$$

对于 $t > t'$ 的区域，我们的解为:

$$G^{>}(t,t') = \mathrm{e}^{-\beta t}(B_1 \cos\omega_1 t + B_2 \sin\omega_1 t) \tag{27}$$

我们现在考虑边界条件，就是最一般的因果关系，也就是说，系统不可能在受到激励之前就做出响应. 所以我们有:

$$G^{<}(t,t') = 0 \quad (t < t') \tag{28}$$

所以 $A_1 = A_2 = 0$. 接下来我们需要考虑在 $t = t'$ 处的连续性条件和跳跃条件. 首先是连续性条件:

$$G^{<}(t',t') = G^{>}(t',t') \tag{29}$$

由于 $G^{<}(t',t') = 0$，所以我们有:

$$0 = \mathrm{e}^{-\beta t'}(B_1 \cos\omega_1 t' + B_2 \sin\omega_1 t') \tag{30}$$

接下来是跳跃条件，我们对格林函数方程在 $t = t'$ 处积分:

$$\int_{t'-\varepsilon}^{t'+\varepsilon} \left[m\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}G(t-t') + \gamma\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}G(t-t') + kG(t-t')\right]\mathrm{d}t = \int_{t'-\varepsilon}^{t'+\varepsilon} \delta(t-t')\,\mathrm{d}t \tag{31}$$

取 $\varepsilon \to 0$，我们得到:

$$m\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}G(t-t')\right]_{t=t'-0}^{t=t'+0} = 1 \tag{32}$$

也就是说:

$$m\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}G^{>}(t',t') - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}G^{<}(t',t')\right) = 1 \tag{33}$$

由于 $G^{<}(t',t') = 0$，所以:

$$m\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}G^{>}(t',t') = 1 \tag{34}$$

从而我们可以解出 B_1 和 B_2:

$$B_1 = 0, \quad B_2 = \frac{1}{m\omega_1}\mathrm{e}^{\beta t'} \tag{35}$$

所以最终我们得到欠阻尼情况下的格林函数为:

$$G(t,t') = \Theta(t-t')\frac{1}{m\omega_1}\mathrm{e}^{-\beta(t-t')}\sin(\omega_1(t-t')) \tag{36}$$

其中 $\Theta(t-t')$ 是Heaviside 阶跃函数，保证了因果关系. 从而我们任意的一个解可以写为:

$$x(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(t,t')f(t')\,\mathrm{d}t' = \int_{-\infty}^{t} \frac{1}{m\omega_1}\mathrm{e}^{-\beta(t-t')}\sin(\omega_1(t-t'))f(t')\,\mathrm{d}t' \tag{37}$$

这是我们之前在数学物理方法课程中学过的内容. 他的物理意义是，系统的响应是过去所有时刻的外力 $f(t')$ 经过格林函数加权之后的叠加.

现在我们换一个思路来求解格林函数，我们考虑 Fourier 变换的方法来求解格林函数. 我们首先明确我们的 Fourier 变换定义为:

$$\tilde{f}(\omega) = \mathscr{F}[f(t)] = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\,\mathrm{d}t \tag{38}$$

对应的逆变换为:

$$f(t) = \mathscr{F}^{-1}[\tilde{f}(\omega)] = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{f}(\omega)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\,\mathrm{d}\omega \tag{39}$$

我们需要求解的函数是:

$$\hat{L}G(t-t')=\delta(t-t') \tag{40}$$

注意, 我们之前就说了, 因为系统是时间平移不变的, 所以格林函数只和时间差有关:

$$\hat{L}G(\tau)=\delta(\tau) \tag{41}$$

我们对上式两边做 Fourier 变换:

$$\mathscr{F}\left[\frac{\mathrm{d}^2G(\tau)}{\mathrm{d}t^2}\right]=-\omega^2\tilde{G}(\omega),\quad \mathscr{F}\left[\frac{\mathrm{d}G(\tau)}{\mathrm{d}t}\right]=-\mathrm{i}\omega\tilde{G}(\omega),\quad \mathscr{F}\left[G(\tau)\right]=\tilde{G}(\omega) \tag{42}$$

所以我们得到:

$$(-m\omega^2-\mathrm{i}\gamma\omega+k)\tilde{G}(\omega)=1 \tag{43}$$

从而我们得到频域的格林函数为:

$$\tilde{G}(\omega)=\frac{1}{-m\omega^2-\mathrm{i}\gamma\omega+k}=\frac{1}{m(\omega_0^2-\omega^2)-\mathrm{i}\,\gamma\omega} \tag{44}$$

我们先不着急往下算东西, 我们先来物理理解一下这个频域格林函数.

$$(-m\omega^2-\mathrm{i}\gamma\omega+k)\tilde{G}(\omega)=1 \tag{45}$$

这个方程的物理意义是, 当我们给系统一个频率为 ω 的驱动力的时候, 如果强度是 1, 那么系统会做出的响应就是 $\tilde{G}(\omega)$, 他的强度 $|\tilde{G}(\omega)|$, 反应了系统对于强度为 1 的频率为 ω 的驱动力的响应强度, 而相位 $\arg\tilde{G}(\omega)$ 则反应了系统响应的时间结构, 其实就是延迟. 我们可以计算出响应的强度:

$$|\tilde{G}(\omega)|=\frac{1}{\sqrt{(m(\omega_0^2-\omega^2))^2+(\gamma\omega)^2}} \tag{46}$$

我们可以看到, 当 ω 接近 ω_0 的时候, 响应的强度会变得很大, 这就是共振现象. 注意这里的共振峰是有限的, 因为我们有阻尼项 γ, 如果没有阻尼项, 那么在 $\omega=\omega_0$ 的时候, 响应强度会发散. 而且, 真正的共振峰位置会因为阻尼项的存在而发生偏移, 具体来说, 共振峰位置在:

$$\omega_{\mathrm{res}}=\sqrt{\omega_0^2-\frac{\gamma^2}{2m^2}} \tag{47}$$

如果我们看相位的话, 我们有:

$$\arg\tilde{G}(\omega)=\arctan\left(\frac{\gamma\omega}{m(\omega_0^2-\omega^2)}\right) \tag{48}$$

这就是我们之前用力学方法求解出来的相位延迟 δ, 这没什么新鲜的. 力学系统之前求出来的相位结果, 不就是假设了是单频驱动吗? 这和我们现在频域格林函数的相位结果是一致的. 如果力学系统是被多个频率的驱动同时驱动的话, 那么每个频率的驱动都会有一个对应的相位延迟, 这个相位延迟就是由频域格林函数的相位决定的. 我们看看这个相位在不同频率下的表现:

1. 当 $\omega\ll\omega_0$ 的时候, 也就是驱动频率远低于系统的固有频率, 这个时候 $\arg\tilde{G}(\omega)\approx 0$, 也就是(稳态之后) 说系统的响应和驱动力是同相的, 没有相位延迟. 换句话说, 我们系统的反应频率是可以跟上驱动力的频率的, 所以没有相位延迟.

2. 当 $\omega=\omega_0$ 的时候, 也就是驱动频率等于系统的固有频率, 这个时候 $\arg\tilde{G}(\omega)=\frac{\pi}{2}$, 也就是说(稳态之后) 系统的响应相对于驱动力有 $\frac{\pi}{2}$ 的相位延迟.

3. 当 $\omega \gg \omega_0$ 的时候, 也就是驱动频率远高于系统的固有频率, 这个时候 $\arg \tilde{G}(\omega) \approx \pi$, 也就是说 (稳态之后) 系统的响应相对于驱动力有 π 的相位延迟, 输出和输入是反相的. 这就是机械系统中的惯性效应.

现在我们必须把两个拼图拼在一起, 也就是时域和频域的格林函数之间的关系. 从频域出发, 我们知道, 对于频率为 ω 强度为 1 的波, 系统的响应为 $\tilde{G}(\omega)$. 如果我们回到时域来看, 我们时域的格林函数就是把不同的频率的响应叠加起来:

$$G(\tau)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\tilde{G}(\omega)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega\tau}\,\mathrm{d}\omega \tag{49}$$

这个数学技巧我们要熟悉:

$$G(\tau)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega\tau}}{-m\omega^2-\mathrm{i}\gamma\omega+k}\,\mathrm{d}\omega=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega\tau}}{-m(\omega^2+2\mathrm{i}\beta\omega-\omega_0^2)}\,\mathrm{d}\omega \tag{50}$$

把奇点找出来, 实际上之前解特征方程已经解出来了:

$$\omega_+=-\mathrm{i}\beta+\omega_1,\quad \omega_-=-\mathrm{i}\beta-\omega_1 \tag{51}$$

这两个奇点都是在复平面的下半平面, 而他们的移位就是来自于这个阻尼项 γ, 也就是 $\beta=\frac{\gamma}{2m}$. 这是一个非常有趣的现象, 我们会在本章结尾处讨论这个现象的物理意义, 但是在这里, 我们提醒大家: 因果关系不是因为阻尼项引入的, 因为即使没有阻尼项, 系统也是因果的. 阻尼项只是把奇点移到了下半平面而已.

现在主要是把围道积分选对. 注意到被积因子中有 $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega\tau}$, 经过解析延拓后, 他可以写成:

$$\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega\tau}=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\mathrm{Re}\{\omega\}+\mathrm{i}\,\mathrm{Im}\{\omega\})\tau}=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\mathrm{Re}\{\omega\}\tau}\mathrm{e}^{\mathrm{Im}\{\omega\}\tau} \tag{52}$$

而这个 $\tau=t-t'$, 所以我们分两种情况讨论:

1. 当 $\tau<0$ 的时候, 也就是 $t<t'$, 也就是说系统在受到激励之前的响应. 这个时候我们应该把围道闭合在上半平面, 这样积分在无穷远处的贡献会消失 (根据 Jordan 引理). 由于两个奇点都在下半平面, 所以围道内没有奇点, 根据 Cauchy 积分定理, 我们得到:

$$G(\tau)=0\quad(\tau<0) \tag{53}$$

   这正好符合我们的因果关系: 系统不可能在受到激励之前就做出响应.

2. 当 $\tau>0$ 的时候, 也就是 $t>t'$, 也就是说系统在受到激励之后的响应. 这个时候我们应该把围道闭合在下半平面, 这样积分在无穷远处的贡献会消失 (根据 Jordan 引理). 这就需要留数计算了.

把围道闭合在下半平面, 使用留数定理, 我们考虑 $\omega=\omega_+$ 的留数:

$$\mathrm{Res}=\lim_{\omega\to\omega_+}(\omega-\omega_+)\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega\tau}}{-m(\omega-\omega_+)(\omega-\omega_-)}=\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_+\tau}}{-m(\omega_+-\omega_-)} \tag{54}$$

还得考虑到 $\omega=\omega_-$ 的留数 (因为大家都在下半平面, 被围道包围):

$$\mathrm{Res}=\lim_{\omega\to\omega_-}(\omega-\omega_-)\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega\tau}}{-m(\omega-\omega_+)(\omega-\omega_-)}=\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_-\tau}}{-m(\omega_--\omega_+)} \tag{55}$$

所以我们得到:

$$\sum \operatorname{Res} = \frac{\mathrm{i}\,\mathrm{e}^{-\beta\tau}}{m\omega_1}\sin\omega_1\tau \tag{56}$$

这个时候应用留数定理要小心了!

$$\oint_\gamma f(\omega)\,\mathrm{d}\omega = -2\pi\mathrm{i}\sum \operatorname{Res} \tag{57}$$

这个负号是因为我们现在围道是顺时针方向的: 从负无穷到正无穷, 然后从正无穷的大半圆回到负无穷, 这是顺时针方向. 所以我们得到:

$$G(\tau) = \Theta(\tau)\frac{1}{m\omega_1}\mathrm{e}^{-\beta\tau}\sin\omega_1\tau \tag{58}$$

这就是我们之前求过的时域格林函数! 这样, 我们就确定了时域和频域格林函数之间的关系. 通过频域格林函数, 我们可以很方便地分析系统对于不同频率驱动力的响应特性, 包括共振现象和相位延迟等.

总结 1.1: 初识格林函数

格林函数朴素的像我们展示了我们探索世界的几乎唯一方法: 通过给系统一个脉冲激励, 然后观察系统的响应. 然后给系统不同频率的驱动力, 观察系统的响应, 探测系统的本征频率.

1. 我们知道了时域格林函数, 他的意义是, 当系统受到一个强度为 $\delta(t-t')$ 的冲击的时候, 系统会做出什么样的响应, 包括响应强度和时间结构.
2. 所以我们对于一个任意的外力 $f(t)$, 我们都可以通过把 $f(t)$ 拆解成无数个 δ 函数的叠加, 然后把每个 δ 函数激励下的响应叠加起来, 来求得系统的总响应.
3. 但是我们必须保持因果性: 系统不可能在受到激励之前就做出响应.
4. 我们也可以调查系统对于一个频率为 ω 强度为 1 的正弦波驱动力的响应, 这个响应就是频域格林函数 $\tilde{G}(\omega)$, 一旦你输入驱动频率 ω, 他就告诉你系统返回的波的强度和相位.
5. 所以我们立刻对应上了时域和频域格林函数之间的关系: 时间上的脉冲激励可以拆解成无数个频率为 ω 的正弦波驱动力的叠加, 而系统对于每个频率 ω 的响应就是频域格林函数 $\tilde{G}(\omega)$, 所以时域格林函数就是把所有频率的响应叠加起来.
6. 最后一个小提醒, 我们给出的格林函数的解其实是特解, 我们不关注齐次解是因为很多时候我们关注的是系统在长期稳定状态下的响应, 齐次解通常会随着时间衰减到零, 实际求解的时候要小心.

最后, 作为一个补充, 我们说一下阻尼项 γ 把奇点移到复平面下半平面的物理意义, 以及为什么即使没有阻尼项, 系统也是因果的. 我们先来看没有阻尼项的情况, 也就是 $\gamma=0$, 这时候我们的频域格林函数为:

$$\tilde{G}(\omega) = \frac{1}{m(\omega_0^2-\omega^2)} \tag{59}$$

他的奇点在 $\omega=\pm\omega_0$, 都在实轴上. 这个时候, 我们在做围道积分的时候, 会遇到奇点在实轴上的情况. 所以在这个时候, 我们需要引入一个小的虚部位移, 也就是所谓的Feynman $\mathrm{i}\epsilon$ 处置, 根据因果性, 我们希望采取:

$$\omega \to \omega + \mathrm{i}\epsilon \quad (\epsilon > 0) \tag{60}$$

这个对于 ω 的虚部位移, 也依赖于我们选择的时域 Fourier 变换的正负号 convention. 从而我们的频域格林函数变为:

$$\tilde{G}(\omega)=\frac{1}{m(\omega_0^2-(\omega+\mathrm{i}\epsilon)^2)} \tag{61}$$

这个时候, 奇点就被移到了复平面的下半平面, 从而我们就可以按照之前的方法来求解时域格林函数了. 所以即使没有阻尼项, 系统也是因果的, 只是我们需要通过 $\mathrm{i}\epsilon$ 处置来保证奇点在下半平面. 等价的说, 在这个宇宙里, 虽然没有阻尼, 但是为了数学上的方便, 我们假设了一个非常小的阻尼项, 这样就保证了因果性.

而当我们有阻尼项 γ 的时候, 这个阻尼项自然地把奇点移到了复平面的下半平面, 所以我们不需要再额外引入 $\mathrm{i}\epsilon$ 处置了. 我们千万不能小看这个阻尼, 阻尼的作用是破坏了时间反演对称性: 在深刻的物理图像中, 他沟通了宏观与微观, 量子与经典当我们写下带阻尼的谐振子方程时, 实际上做了一个巨大的近似: 这个阻尼代表了环境对系统的影响, 如果切换到微观的量子力学描述, 我们会发现, 系统和环境是纠缠在一起的, 系统的能量会通过各种复杂的相互作用传递给环境, 这就是阻尼的本质来源, 而这个阻尼项实际上是我们对环境的粗粒化近似的结果. 如果我们真的写出系统和环境的完整哈密顿量, 那么整个系统是没有阻尼的, 但是当我们只关注系统本身的时候, 我们会看到阻尼现象的出现, 这就是开放量子系统的基本思想 - 信息的丢失.

所以, 我们的整体逻辑是: 引入因果性 $\Rightarrow$ 所有响应必须在激励之后 $\Rightarrow$ 定义出推迟格林函数, 时域必带 $\Theta(t-t')$ 函数 $\Rightarrow$ 频域格林函数的奇点必须在复平面的下半平面. 实际上, 如果我们考虑 Θ 函数的分布表示, 我们可以完全的在数学上说明这个过程.

定理 1.1: H

eaviside 阶跃函数 $\Theta(t)$ 可以表示为:

$$\Theta(t)=-\frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}}{\omega+\mathrm{i}\eta}\,\mathrm{d}\omega\quad(\eta\to0^+) \tag{62}$$

我们来验证一下这个问题, 当 $t>0$ 的时候, 我们把围道闭合在下半平面, 这样积分在无穷远处的贡献会消失 (根据 Jordan 引理), 因为 $\omega=-\mathrm{i}\eta$ 在下半平面, 所以我们得到:

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}}{\omega+\mathrm{i}\eta}\,\mathrm{d}\omega=-2\pi\mathrm{i} \tag{63}$$

所以我们有:

$$\Theta(t)=1\quad(t>0) \tag{64}$$

当 $t<0$ 的时候, 我们把围道闭合在上半平面, 这样积分在无穷远处的贡献会消失 (根据 Jordan 引理), 由于没有奇点在上半平面, 所以我们得到:

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}}{\omega+\mathrm{i}\eta}\,\mathrm{d}\omega=0 \tag{65}$$

所以我们有:

$$\Theta(t)=0\quad(t<0) \tag{66}$$

这正好验证了 Θ 函数的定义. 然后我们对格林函数进行 Fourier 变换:

$$\tilde{G}(\omega)=\int_{-\infty}^{+\infty}G(\tau)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega\tau}\,\mathrm{d}\tau=-\frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\iint\frac{1}{m\omega_0}\sin(\omega_0\tau)\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\Omega\tau}}{\Omega+\mathrm{i}\eta}\,\mathrm{d}\Omega\,\mathrm{d}\tau \tag{67}$$

使用恒等式:

$$\sin(\omega_0\tau)=\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_0\tau}-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_0\tau}}{2\mathrm{i}} \tag{68}$$

以及:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\Omega-\omega)\tau}\,\mathrm{d}\tau = 2\pi\delta(\Omega-\omega) \tag{69}$$

我们可以证明:

$$\tilde{G}(\omega) = \frac{1}{m}\frac{1}{\omega_0^2 - (\omega + \mathrm{i}\,\eta)^2} \tag{70}$$

这就是我们之前得到的结果, 只是这里我们明确地看到了 $\mathrm{i}\,\eta$ 处置的来源: 他来自于时域格林函数中的 Θ 函数. 所以, 因果性 $\Rightarrow$ 时域格林函数带 Θ 函数 $\Rightarrow$ 频域格林函数奇点在下半平面.

2 格林函数: Kramers-Kronig 关系

Kramers-Kronig 关系是联系一个线性系统响应函数的实部与虚部的一组积分关系, 这个关系最根本的基石是因果性 (Causality). 就像我们之前讨论的格林函数一样, 因果性要求系统的响应不能在激励之前发生. 满足这个条件的格林函数, 我们称之为推迟格林函数 (Retarded Green Function) G^R, 因为系统的响应总是滞后于激励. 我们考虑他的 Fourier 变换:

$$\tilde{G}^R(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G^R(\tau)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega\tau}\,\mathrm{d}\tau = \int_0^{+\infty} G^R(\tau)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega\tau}\,\mathrm{d}\tau \tag{71}$$

一般来说, 推迟格林函数在时域上是复值的, 所以频域上的格林函数也是复值的:

$$\tilde{G}^R(\omega) = \mathrm{Re}\,\tilde{G}^R(\omega) + \mathrm{i}\;\mathrm{Im}\,\tilde{G}^R(\omega) \tag{72}$$

我们现在要证明实部和虚部之间的关系.

我们现在把 ω 推广到复平面上, $\omega = \mathrm{Re}\{\omega\} + \mathrm{i}\;\mathrm{Im}\{\omega\}$:

$$\tilde{G}^R(\omega) = \int_0^{+\infty} G^R(\tau)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,(\mathrm{Re}\{\omega\}+\mathrm{i}\;\mathrm{Im}\{\omega\})\tau}\,\mathrm{d}\tau = \int_0^{+\infty} G^R(\tau)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\;\mathrm{Re}\{\omega\}\tau}\mathrm{e}^{-\,\mathrm{Im}\{\omega\}\tau}\,\mathrm{d}\tau \tag{73}$$

我们的积分区间是从 0 到 $+\infty$, 所以只要 $\mathrm{Im}\,\omega > 0$, 指数项 $\mathrm{e}^{-\,\mathrm{Im}\,\omega\tau}$ 就会让积分收敛. 上一个小节中, 我们已经讨论过了, 对于推迟格林函数, 一定是要把 ω 往复平面的上半平面移动的, 这就等价于把奇点移到下半平面, 所有我们可以断定, 推迟格林函数的 Fourier 变换 $\tilde{G}^R(\omega)$ 在复平面的上半平面是解析的 (Analytic).

利用这个特性, 现在我们构造一个如下的围道积分:

$$I = \oint_\gamma \frac{\tilde{G}^R(\omega')}{\omega'-\omega}\,\mathrm{d}\omega' \tag{74}$$

其中 γ 是如下的围道: 从 $-\infty$ 到 $\omega-\epsilon$ 沿实轴走, 然后绕过 ω 点, 然后从 $\omega+\epsilon$ 沿实轴走到 $+\infty$, 然后沿着无穷远的大半圆回到 $-\infty$. 因为 $\tilde{G}^R(\omega')$ 在上半平面是解析的, 而我们选择的围道积分又绕过了 ω 点, 所以根据 Cauchy 积分定理, 我们有:

$$\oint_\gamma \frac{\tilde{G}^R(\omega')}{\omega'-\omega}\,\mathrm{d}\omega' = 0 \tag{75}$$

我们把围道积分拆成三部分: 实轴上的积分, 绕过 ω 点的积分, 以及无穷远大半圆的积分. 无穷远大半圆的积分根据 Jordan 引理会消失. 所以我们有:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\tilde{G}^R(\omega')}{\omega'-\omega}\,\mathrm{d}\omega' + \int_{\text{绕过}\omega} \frac{\tilde{G}^R(\omega')}{\omega'-\omega}\,\mathrm{d}\omega' = 0 \tag{76}$$

我们计算绕过 ω 点的积分, 我们参数化小圆弧:

$$\omega' = \omega + \epsilon\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta}, \quad \mathrm{d}\omega' = \mathrm{i}\,\epsilon\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta}\,\mathrm{d}\theta, \quad \theta : \pi \to 0 \tag{77}$$

所以我们有:

$$\int_{\text{绕过}\omega} \frac{\tilde{G}^R(\omega')}{\omega'-\omega}\,\mathrm{d}\omega' = \int_\pi^0 \frac{\tilde{G}^R(\omega+\epsilon\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta})}{\epsilon\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta}}\mathrm{i}\,\epsilon\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta}\,\mathrm{d}\theta = \mathrm{i}\int_\pi^0 \tilde{G}^R(\omega+\epsilon\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta})\,\mathrm{d}\theta \tag{78}$$

然后我们取 $\epsilon \to 0$, 我们得到:

$$\int_{\text{绕过}\omega} \frac{\tilde{G}^R(\omega')}{\omega' - \omega} \mathrm{d}\omega' = -\mathrm{i}\pi \tilde{G}^R(\omega) \tag{79}$$

现在我们来看实轴上的积分:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\tilde{G}^R(\omega')}{\omega' - \omega} \mathrm{d}\omega' = \mathscr{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\tilde{G}^R(\omega')}{\omega' - \omega} \mathrm{d}\omega' \tag{80}$$

其中 $\mathscr{P}$ 表示主值积分 (Principal Value Integral):

定义 2.1: 主值积分

主值积分是指在计算含有奇点的积分时, 忽略掉奇点处的无穷大贡献, 具体来说, 对于一个在 $x = a$ 处有奇点的函数 $f(x)$, 他的主值积分定义为:

$$\mathscr{P} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\, \mathrm{d}x = \lim_{\epsilon \to 0} \left(\int_{-\infty}^{a-\epsilon} f(x)\, \mathrm{d}x + \int_{a+\epsilon}^{+\infty} f(x)\, \mathrm{d}x \right) \tag{81}$$

从而我们有:

$$\mathscr{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\tilde{G}^R(\omega')}{\omega' - \omega} \mathrm{d}\omega' = \lim_{\epsilon \to 0} \left(\int_{-\infty}^{\omega-\epsilon} \frac{\tilde{G}^R(\omega')}{\omega' - \omega} \mathrm{d}\omega' + \int_{\omega+\epsilon}^{+\infty} \frac{\tilde{G}^R(\omega')}{\omega' - \omega} \mathrm{d}\omega' \right) \tag{82}$$

综上所述, 我们有:

$$\mathscr{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\tilde{G}^R(\omega')}{\omega' - \omega} \mathrm{d}\omega' - \mathrm{i}\pi \tilde{G}^R(\omega) = 0 \tag{83}$$

整理一下:

$$\tilde{G}^R(\omega) = \frac{1}{\mathrm{i}\,\pi} \mathscr{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\tilde{G}^R(\omega')}{\omega' - \omega} \mathrm{d}\omega' \tag{84}$$

我们把上式的实部和虚部分别写出来:

$$\operatorname{Re} \tilde{G}^R(\omega) + \mathrm{i} \operatorname{Im} \tilde{G}^R(\omega) = \frac{1}{\mathrm{i}\,\pi} \mathscr{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\operatorname{Re} \tilde{G}^R(\omega') + \mathrm{i} \operatorname{Im} \tilde{G}^R(\omega')}{\omega' - \omega} \mathrm{d}\omega' \tag{85}$$

从而我们得到 Kramers-Kronig 关系:

定理 2.1: Kramers-Kronig 关系

推迟格林函数的实部和虚部之间满足如下的积分关系:

$$\operatorname{Re} \tilde{G}^R(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathscr{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\operatorname{Im} \tilde{G}^R(\omega')}{\omega' - \omega} \mathrm{d}\omega' \tag{86}$$

$$\operatorname{Im} \tilde{G}^R(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathscr{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\operatorname{Re} \tilde{G}^R(\omega')}{\omega' - \omega} \mathrm{d}\omega' \tag{87}$$

这个推导表明, 任何一个 Retarded Green Function 的实部和虚部之间都满足 Kramers-Kronig 关系, 不是随便来的, 而是源于因果性这个基本物理原则.

实验上, 这个定理有重要的应用价值, 我们可以仅仅过测量一个物理量, 就能计算出另一个完全不同的物理量. 比如我们测量一个材料的吸收光谱很简单, 就是对着材料打光, 然后测量透射光的强

度就可以了, 这个就是直接对应于频域格林函数的虚部. 但是如果我们想知道材料的折射率, 直接测量就很麻烦, 需要复杂的干涉实验. 但是利用 Kramers-Kronig 关系, 我们可以通过测量吸收光谱 (频域格林函数的虚部), 然后通过积分计算出折射率 (频域格林函数的实部). 这就是因果性的巧妙之处.

例子 2.1: 阻尼谐振子

我们回到上一小节讨论的阻尼谐振子, 他的频域格林函数是:

$$\tilde{G}^R(\omega) = \frac{1}{k - m\omega^2 - \mathrm{i}\,\gamma\omega} = \frac{1}{m(\omega_0^2 - \omega^2) - \mathrm{i}\,\gamma\omega} = \frac{1}{m}\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - 2\mathrm{i}\,\beta\omega} \tag{88}$$

我们计算他的实部和虚部:

$$\mathrm{Re}\,\tilde{G}^R(\omega) = \frac{1}{m^2}\frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (2\beta\omega)^2} \quad \mathrm{Im}\,\tilde{G}^R(\omega) = \frac{1}{m^2}\frac{2\beta\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (2\beta\omega)^2} \tag{89}$$

我们验证一下 Kramers-Kronig 关系:

$$\mathrm{Re}\,\tilde{G}^R(\omega) = \frac{1}{\pi}\mathscr{P}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{Im}\,\tilde{G}^R(\omega')}{\omega' - \omega}\,\mathrm{d}\omega' \tag{90}$$

我们需要分析一下:

$$\frac{\mathrm{Im}\,\tilde{G}^R(\omega')}{\omega' - \omega} = \frac{1}{m^2}\frac{2\beta\omega'}{(\omega_0^2 - \omega'^2)^2 + (2\beta\omega')^2}\cdot\frac{1}{\omega' - \omega} \tag{91}$$

的奇点结构: 这个函数在 $\omega' = \omega$ 处有一个一阶极点, 这个需要被主值积分处理, 就是说我们要选一个绕过 ω 点的小半圆. 除此之外, 这个函数在复平面的四个点处有极点, 要分析他们, 需要求解如下的方程:

$$(\omega_0^2 - \omega'^2)^2 + (2\beta\omega')^2 = 0 \Rightarrow (\omega_0^2 - \omega'^2 + 2\mathrm{i}\,\beta\omega')(\omega_0^2 - \omega'^2 - 2\mathrm{i}\,\beta\omega') = 0 \tag{92}$$

解出:

$$\omega' = 2\mathrm{i}\,\beta \pm \sqrt{\omega_0^2 - 4\beta^2}, \quad \omega' = -2\mathrm{i}\,\beta \pm \sqrt{\omega_0^2 - 4\beta^2} \tag{93}$$

我们看到, 这四个极点中有两个在上半平面, 有两个在下半平面. 我们选择一个闭合的围道, 包含实轴和无穷远大半圆, 并且绕过 ω 点的小半圆在上半平面. 根据 Cauchy 积分定理, 我们有:

$$\oint_\gamma \frac{\mathrm{Im}\,\tilde{G}^R(\omega')}{\omega' - \omega}\,\mathrm{d}\omega' = 2\pi\mathrm{i}\mathrm{Res}[f, \omega_1'] + 2\pi\mathrm{i}\mathrm{Res}[f, \omega_2'] \tag{94}$$

其中 ω_1', ω_2' 是上半平面的两个极点. 无穷远大半圆的积分根据 Jordan 引理会消失. 绕过 ω 点的小半圆的积分我们已经计算过了, 是 $-\mathrm{i}\,\pi\tilde{G}^R(\omega)$. 所以我们有:

$$\mathscr{P}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{Im}\,\tilde{G}^R(\omega')}{\omega' - \omega}\,\mathrm{d}\omega' - \mathrm{i}\,\pi\tilde{G}^R(\omega) = 2\pi\mathrm{i}\left(\mathrm{Res}[f, \omega_1'] + \mathrm{Res}[f, \omega_2']\right) \tag{95}$$

剩下的就是机械的计算留数了, 最终我们会得到:

$$\frac{1}{\pi}\mathscr{P}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{Im}\,\tilde{G}^R(\omega')}{\omega' - \omega}\,\mathrm{d}\omega' = \frac{1}{m^2}\frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (2\beta\omega)^2} = \mathrm{Re}\,\tilde{G}^R(\omega) \tag{96}$$

验证了 Kramers-Kronig 关系.

现在我们要讨论一下为什么我们一直在强调频域格林函数的虚部和阻尼有关，以及实部和色散有关. 这个问题的答案在于能量在一个周期内是如何被吸收和释放的.

例子 2.2: 阻尼谐振子

对于上一小节的例子，我们考虑外力 $F(t) = F_0 \cos \omega t$ 作用下的阻尼谐振子. 如果我们计算瞬时功率:

$$P(t) = F(t)\frac{\mathrm{d}x(t)}{\mathrm{d}t} = F_0 \cos \omega t \cdot \left(-\omega \frac{F_0}{\sqrt{(k - m\omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2}} \sin(\omega t - \delta)\right) \tag{97}$$

我们对瞬时功率做时间平均:

$$\langle P \rangle = \frac{1}{T}\int_0^T P(t)\,\mathrm{d}t = \frac{1}{2}\omega F_0^2 \frac{\gamma\omega}{(k - m\omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} = \frac{1}{2}\omega F_0^2 \operatorname{Im}\tilde{G}(\omega) \tag{98}$$

我们看到，系统在一个周期内吸收的能量正比于频域格林函数的虚部.

我们注意到 $\operatorname{Im}\tilde{G}(\omega)$ 永远是非负的，也就是说外力总是给系统做正功，这是因为阻尼项的存在，能量最终会以热的形式耗散掉. 也就是说虚部描述了系统在频率 ω 下对于外界能量输入的吸收能力，也就是耗散特性.

3 格林函数：不含时的量子力学

我们从量子力学的一些基本观点出发，可观测量对应于 Hermitian 算符，无论是无穷维希尔伯特空间还是有限维希尔伯特空间，本征值都是实数. 而且，不同本征值对应的本征态是正交归一的，从而我们可以选取一组完备的本征态作为希尔伯特空间的基底满足:

$$\hat{A}\,|n\rangle = a_n\,|n\rangle\,, \quad \langle m|n\rangle = \delta_{mn}, \quad \sum_n |n\rangle\langle n| = \mathbb{1} \tag{99}$$

对于任意向量 $|\psi\rangle$，我们都可以把他展开在这个完备基底上:

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n\,|n\rangle\,, \quad c_n = \langle n|\psi\rangle \tag{100}$$

所以原来的算符 $\hat{A}$ 在这个基底下的矩阵元为:

$$\hat{A} = \sum_{n=1}^{\infty} a_n\,|n\rangle\langle n| \Rightarrow A_{mn} = \langle m|\hat{A}|n\rangle = a_n\delta_{mn} \tag{101}$$

如果我们选择能量本征态作为完备基底 (就是 Hamltonian 的本征态)，从而我们有:

$$\hat{H}\,|n\rangle = E_n\,|n\rangle\,, \quad \langle m|n\rangle = \delta_{mn}, \quad \sum_n |n\rangle\langle n| = \mathbb{1} \tag{102}$$

考虑到:

$$\phi_n(x) \equiv \langle x|n\rangle \Rightarrow \int \phi_m^*(x)\phi_n(x)\,\mathrm{d}x = \delta_{mn}, \quad \sum_n \phi_n(x)\phi_n^*(x') = \delta(x-x') \tag{103}$$

有了这些基础，我们先不要着急，回到矩阵的本征值问题 (甚至是有限维):

$$\hat{A}\,|n\rangle = a_n\,|n\rangle \tag{104}$$

然后我们考虑一个复数 z，我们构造一个新的矩阵:

$$z\mathbb{1} - \hat{A} \tag{105}$$

如果 $z\mathbb{1} - \hat{A}$ 是可逆的，那么我们可以定义一个叫做 Resolvent 的矩阵:

$$\hat{R}(z) := (z\mathbb{1} - \hat{A})^{-1} \tag{106}$$

这个 R 叫做 A 在点 z 的 Resolvent. 所以对于所有可能的 z，要么 $z\mathbb{1} - \hat{A}$ 是不可逆的 (就是谱 spectrum 上的点)，要么 $z\mathbb{1} - \hat{A}$ 是可逆的 (就是谱之外的点).

我们有:

$$(z\mathbb{1} - \hat{A})\hat{R}(z) = \mathbb{1} \tag{107}$$

在 $\hat{A}$ 的本征态基底下，我们有:

$$z\mathbb{1} - \hat{A} = \mathrm{diag}(z-a_1, z-a_2, \cdots, z-a_n) \tag{108}$$

这个逆还是好求一点:

$$\hat{R}(z) = \mathrm{diag}\left(\frac{1}{z-a_1}, \frac{1}{z-a_2}, \cdots, \frac{1}{z-a_n}\right) \tag{109}$$

翻译成对角矩阵的形式:

$$\hat{R}(z)=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{z-a_n}|n\rangle\langle n| \tag{110}$$

所以我们看到, Resolvent 的奇点就是算符 $\hat{A}$ 的本征值. 这就是我们为什么说 Resolvent 可以揭示算符的谱的原因. 如果我们考虑的是 Hamiltonian $\hat{H}$, 那我们可以同时有束缚态和散射态, 也就是说谱是离散的和连续的混合, 所以我们有:

$$\hat{R}(z)=\sum_{n}\frac{1}{z-E_n}|n\rangle\langle n|+\int\frac{1}{z-E}|E\rangle\langle E|\,\mathrm{d}E \tag{111}$$

现在我们把 Resolvent 和格林函数联系起来, 首先我们注意到:

$$(z\mathbb{1}-\hat{H})\hat{R}(z)=\mathbb{1} \tag{112}$$

我们在坐标表象下写出来:

$$\langle x|(z\mathbb{1}-\hat{H})\hat{R}(z)|x'\rangle=\langle x|\mathbb{1}|x'\rangle=\delta(x-x') \tag{113}$$

我们把左边展开:

$$\int\langle x|(z\mathbb{1}-\hat{H})|x''\rangle\langle x''|\hat{R}(z)|x'\rangle\,\mathrm{d}x''=\delta(x-x') \tag{114}$$

计算这个积分, 我们有:

$$\int(z\delta(x-x'')-H(x,x''))\langle x''|\hat{R}(z)|x'\rangle\,\mathrm{d}x''=\delta(x-x') \tag{115}$$

如果 Hamiltonian 是局域的, 也就是说:

$$H(x,x'')=\delta(x-x'')\hat{H}_x \tag{116}$$

那么我们有:

$$(z-\hat{H}_x)\langle x|\hat{R}(z)|x'\rangle=\delta(x-x') \tag{117}$$

仔细观察这个方程, 我们发现他和格林函数的定义方程是一样的!

定义 3.1: 量子力学中的格林函数

量子力学中的格林函数定义为满足如下方程的函数 $G(x,x';z)$:

$$(z-\hat{H}_x)G(x,x';z)=\delta(x-x') \tag{118}$$

其中格林函数是 Hamiltonian 的 Resolvent 在坐标表象下的矩阵元:

$$G(x,x';z)=\langle x|(z\mathbb{1}-\hat{H})^{-1}|x'\rangle \tag{119}$$

现在我们不得不面临一个灾难级的翻译了, 在线性代数中, 我们一说到 Kernel (核), 大家第一反应就是想到线性映射的核空间 (Null Space), 也就是所有被映射到零向量的向量构成的子空间. 但实际上, 我们在讨论积分方程和变换的时候, Kernel 指的就是积分核, 算符在某个表象下的核 = 这个算符在这组基底上的矩阵元. 比如我们考虑:

$$\langle x|\hat{A}|\psi\rangle=\int\langle x|\hat{A}|x'\rangle\langle x'|\psi\rangle\,\mathrm{d}x'=\int A(x,x')\psi(x')\,\mathrm{d}x' \tag{120}$$

这里的 $A(x,x') = \langle x|\hat{A}|x'\rangle$ 就是算符 $\hat{A}$ 在坐标表象下的核 (Kernel). 我们必须小心区分这两个概念. 从这角度上讲, 格林函数就是 Hamiltonian 的 Resolvent 在坐标表象下的核:

$$G(x,x';z) = \langle x|(z\mathbb{1} - \hat{H})^{-1}|x'\rangle \tag{121}$$

我们也可以把他写成本征态展开的形式:

$$G(x,x';z) = \sum_n \frac{\phi_n(x)\phi_n^*(x')}{z - E_n} + \int \frac{\phi_E(x)\phi_E^*(x')}{z - E}\,\mathrm{d}E \tag{122}$$

现在我们考虑一个算符方程 (先不说什么能量, Hamiltonian 之类的):

$$(z\mathbb{1} - \hat{H})\,|\psi\rangle = |\phi\rangle \tag{123}$$

在位置表象下, 我们有:

$$(z - \hat{H}_x)\psi(x) = \phi(x) \tag{124}$$

考虑到:

$$R(z) = (z\mathbb{1} - \hat{H})^{-1} \tag{125}$$

我们自然可以写出来:

$$|\psi\rangle = R(z)\,|\phi\rangle \tag{126}$$

取位置表象:

$$\psi(x) = \langle x|R(z)|\phi\rangle = \int \langle x|R(z)|x'\rangle\,\langle x'|\phi\rangle\,\mathrm{d}x' = \int G(x,x';z)\phi(x')\,\mathrm{d}x' \tag{127}$$

这就是我们一直在说的格林函数方法: 我们把原来的算符方程转化成一个积分方程, 积分核就是格林函数.

$$\psi(x) = \int G(x,x';z)\phi(x')\,\mathrm{d}x' \tag{128}$$

现在我们把这些数学问题翻译回物理问题. 考虑本征值问题:

$$\hat{H}\,|n\rangle = E_n\,|n\rangle \tag{129}$$

从线性代数的角度来看, 本征值的一个等价定义是:

$$(E_n\mathbb{1} - \hat{H})\,|n\rangle = 0 \tag{130}$$

也就是说, 当 $z = E_n$ 的时候, $z\mathbb{1} - \hat{H}$ 是不可逆的, 也就是说 Resolvent 在 $z = E_n$ 有奇点. 就是说 $z\mathbb{1} - \hat{H}$ 在 $z = E_n$ 的零空间 (Null Space) 非平凡. 所以能量本征值就是 Hamiltonian 的谱, 也是 Hamiltonian 的 Resolvent 的奇点所在, 也就是格林函数的奇点所在. 这就是我们为什么说格林函数揭示了系统的能谱结构的原因. 现在我们至少明确了一个问题: 我们实际上是求的算符 $(z\mathbb{1} - \hat{H})$ 的格林函数, 有的时候你看到文献上所谓的 "Hamiltonian 的格林函数", 其实就是指的这个算符的格林函数, 是省略的称呼.

可是我们为什么要带着这个 z 呢? 这个问题的答案在于, 不是所有的 Hamiltonian 都有良好的逆算符, 比如有 0 本征值的 Hamiltonian, 为了避免这个逆算符不存在的问题, 我们引入了一个复数 z, 取值任意, 从而达到一般意义下 $(z\mathbb{1} - \hat{H})$ 可逆的目的. 这样的话谱点就被反应在了格林函数的奇点上, 而不是 Hamiltonian 的逆算符不存在上. 另外, 我们可以直接通过调节 z 的虚部来控制格林

函数的解析性质. 如果我们选择把 z 写成 $E+\mathrm{i}\,\epsilon$, 其中 ϵ 是一个非常小的正实数, 那么我们就自然的引入了自然因果关系, 这就是之前我们提到的 retarded Green function (推迟格林函数).

$$\tilde{G}^R(E)=\frac{1}{E-\hat{H}+\mathrm{i}\,\epsilon} \tag{131}$$

同样的, 如果我们选择把 z 写成 $E-\mathrm{i}\,\epsilon$, 其中 ϵ 是一个非常小的正实数, 那么我们就自然的引入了反因果关系, 这叫做 advanced Green function (前进格林函数), 对应于:

$$\tilde{G}^A(E)=\frac{1}{E-\hat{H}-\mathrm{i}\,\epsilon} \tag{132}$$

现在我们就以上面的记号为基础, 来解释为什么 $+\mathrm{i}\,\epsilon$ 对应于推迟格林函数. 实际上我们第一节就计算过这个问题了, 我们这里再重复一遍, 以加深印象. 我们考虑能量域延迟格林函数:

$$\tilde{G}^R(E)=\frac{1}{E-\hat{H}+\mathrm{i}\,\epsilon} \tag{133}$$

这个时候还是算符, 我们取一个能级出来, 比如就是能量本征态 $|n\rangle$:

$$\tilde{G}^R_n(E)=\langle n|\tilde{G}^R(E)|n\rangle=\frac{1}{E-E_n+\mathrm{i}\,\epsilon} \tag{134}$$

我们先看这一个能量本征态怎么办, 然后等下在用谱分解方法把所有能级都考虑进来. 我们对这个能量本征态的格林函数做 Fourier 逆变换:

$$G^R_n(t)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{E-E_n+\mathrm{i}\,\epsilon}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,Et/\hbar}\,\mathrm{d}E \tag{135}$$

我们现在考虑 $t>0$ 的情况, 重点关注:

$$\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,Et/\hbar}\qquad t>0 \tag{136}$$

我们首先考虑解析延拓, 然后为了让围道远处的积分消失 (就是 $E\to+\infty$ 的时候), 我们必须要让 $\operatorname{Im}E<0$. 也就是说, 我们必须把积分路径闭合在下半平面. 这时候再看极点的位置, 极点在:

$$E=E_n-\mathrm{i}\,\epsilon \tag{137}$$

这个极点在下半平面, 所以我们把积分路径闭合在下半平面的时候 (注意啊, 下半平面, 留数带个负号了), 极点被包围住了. 根据留数定理, 我们有:

$$G^R_n(t)=\frac{1}{2\pi}(-2\pi\mathrm{i})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,(E_n-\mathrm{i}\,\epsilon)t/\hbar}=-\mathrm{i}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,E_nt/\hbar}\mathrm{e}^{-\epsilon t/\hbar},\quad t>0 \tag{138}$$

此时再取极限:

$$\lim_{\epsilon\to0^+}G^R_n(t)=-\mathrm{i}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,E_nt/\hbar},\quad t>0 \tag{139}$$

没问题了, 继续看 $t<0$ 的情况, 这时候我们关注:

$$G^R_n(t)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{E-E_n+\mathrm{i}\,\epsilon}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,Et/\hbar}\,\mathrm{d}E \tag{140}$$

我们考虑 $t<0$ 的时候, 指数项变成:

$$\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,Et/\hbar}\qquad t<0 \tag{141}$$

为了让围道远处的积分消失, 我们必须要让 $\mathrm{Im}\, E > 0$. 也就是说, 我们必须把积分路径闭合在上半平面. 这时候再看极点的位置, 极点在:

$$E = E_n - \mathrm{i}\,\epsilon \tag{142}$$

这个极点在下半平面, 所以我们把积分路径闭合在上半平面的时候, 极点没有被包围住了. 根据留数定理, 我们直接用 Cauchy 积分定理, 我们有:

$$G_n^R(t) = 0, \quad t < 0 \tag{143}$$

综上所述, 我们有:

$$G_n^R(t) = -\mathrm{i}\Theta(t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,E_n t/\hbar} \tag{144}$$

这就是推迟格林函数的形式, 我们看到, 频域格林函数中取 $+\mathrm{i}\,\epsilon$ 确实对应于时域格林函数中的 $\Theta(t)$ 因果关系.

重要提示: 以上的推导我们必须假设 Fourier 变换的定义是:

$$\tilde{G}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\omega t}\,\mathrm{d}t\,, \quad G(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{G}(\omega)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\omega t}\,\mathrm{d}\omega \tag{145}$$

如果你定义成相反的符号, 那么 $+\mathrm{i}\,\epsilon$ 就对应于预先格林函数了.

现在我们把所有能级都考虑进来, 我们有:

$$\tilde{G}^R(E) = \sum_n \frac{1}{E - E_n + \mathrm{i}\,\epsilon} |n\rangle\langle n| \tag{146}$$

整体做 Fourier 逆变换:

$$G^R(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{G}^R(E)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,Et/\hbar}\,\mathrm{d}E \tag{147}$$

我们对每一个能级都做同样的分析, 最终我们得到:

$$G^R(t) = \frac{1}{2\pi}\sum_n |n\rangle\langle n| \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{E - E_n + \mathrm{i}\,\epsilon}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,Et/\hbar}\,\mathrm{d}E = -\mathrm{i}\Theta(t)\sum_n |n\rangle\langle n|\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,E_n t/\hbar} \tag{148}$$

最终我们有:

$$G^R(t) = -\mathrm{i}\Theta(t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\hat{H}t/\hbar} \tag{149}$$

以及:

$$G^R(t-t') = -\mathrm{i}\Theta(t-t')\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\hat{H}(t-t')/\hbar} \tag{150}$$

例子 3.1: 一维自由粒子的格林函数

我们现在考虑一下一维自由粒子的格林函数. 他的 Hamiltonian 为:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} \tag{151}$$

对应的格林函数为:

$$(z - H_x)\tilde{G}(x, x'; z) = \delta(x - x') \tag{152}$$

我们代入 Hamiltonian:

$$\left(z + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)\tilde{G}(x, x'; z) = \delta(x - x') \tag{153}$$

引入如下记号:

$$k^2 := \frac{2mz}{\hbar^2} \Rightarrow z = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \tag{154}$$

我们有:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + k^2\right)\tilde{G}(x, x'; z) = \frac{2m}{\hbar^2}\delta(x - x') \tag{155}$$

注意啊, 这个时候我们考虑的不是时间问题了, 是一个空间问题. 这个翻译成自然的条件就是一开始波在 x' 处被激发出来, 然后向两边传播出去. 对于 $x > x'$ 的区域, 波自然是向右传播的, 对于 $x < x'$ 的区域, 波自然是向左传播的. 所以我们猜测格林函数的形式为:

$$\tilde{G}(x, x'; z) = \begin{cases} C_- \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\, k(x-x')}, & x < x' \\ C_+ \mathrm{e}^{\mathrm{i}\, k(x-x')}, & x > x' \end{cases} \tag{156}$$

连续性要求我们有:

$$C_- = C_+ := C \tag{157}$$

然后我们对方程两边在 $x = x'$ 处做积分:

$$\left.\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}x}\right|_{x=x'+0} - \left.\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}x}\right|_{x=x'-0} = \frac{2m}{\hbar^2} = 2\mathrm{i}\, kC \tag{158}$$

从而我们得到:

$$C = \frac{m}{\mathrm{i}\,\hbar^2 k} \tag{159}$$

所以我们最终得到一维自由粒子的格林函数为:

$$\tilde{G}(x, x'; z) = \frac{m}{\mathrm{i}\,\hbar^2 k}\begin{cases} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\, k(x-x')}, & x < x' \\ \mathrm{e}^{\mathrm{i}\, k(x-x')}, & x > x' \end{cases} \tag{160}$$

我们也可以写成:

$$\tilde{G}(x, x'; z) = \frac{m}{\mathrm{i}\,\hbar^2 k}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\, k|x-x'|} \quad k = \sqrt{\frac{2mz}{\hbar^2}} \tag{161}$$

这个格林函数描述了一个在 x' 处被激发出来的波, 然后向两边传播出去. 这个就是一维自由粒子的格林函数, 我们已经投影到了位置表象下:

$$\tilde{G}(x, x'; z) = \langle x|(z\mathbb{1} - \hat{H})^{-1}|x'\rangle = \frac{m}{\mathrm{i}\,\hbar^2 k}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\, k|x-x'|} \quad k = \sqrt{\frac{2mz}{\hbar^2}} \tag{162}$$

如果我们取 $z = E + \mathrm{i}\,\epsilon$, 那么我们就得到了能量延迟格林函数:

$$\tilde{G}^R(x, x'; E) = \langle x|(E + \mathrm{i}\,\epsilon - \hat{H})^{-1}|x'\rangle = \frac{m}{\mathrm{i}\,\hbar^2 k}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\, k|x-x'|} \quad k = \sqrt{\frac{2m(E + \mathrm{i}\,\epsilon)}{\hbar^2}} \tag{163}$$

可能刚开始学习的时候会有一个困惑: 这个能还原到我们之前的那种 1/... 的形式吗? 我们来看一下, 先写出来:

$$\tilde{G}^R(E) = \frac{1}{E + \mathrm{i}\,\epsilon - \hat{H}} \tag{164}$$

留神了! 这是一个连续谱问题:

$$\tilde{G}^R(E) = \int \frac{|E_1\rangle\langle E_1|}{E + \mathrm{i}\,\epsilon - E'}\,\mathrm{d}E_1 \tag{165}$$

我们取位置表象:

$$\tilde{G}^R(x,x';E) = \langle x|\tilde{G}^R(E)|x'\rangle = \int \frac{1}{E+\mathrm{i}\,\epsilon - E_1}\phi_{E_1}(x)\phi^*_{E_1}(x')\,\mathrm{d}E_1 \tag{166}$$

这里的 $\phi_{E_1}(x) = \langle x|E_1\rangle$ 是能量本征态:

$$\phi_{E_1}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k_1 x}, \quad E_1 = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} \tag{167}$$

所以我们有:

$$\tilde{G}^R(x,x';E) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k_1(x-x')}}{E+\mathrm{i}\,\epsilon-\hbar^2k_1^2/2m}\,\mathrm{d}k_1 \tag{168}$$

做这个积分还是应用留数定理:

$$\tilde{G}^R(x,x';E) = \frac{m}{\mathrm{i}\,\hbar^2 k}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k|x-x'|} \quad k = \sqrt{\frac{2m(E+\mathrm{i}\,\epsilon)}{\hbar^2}} \tag{169}$$

这样就走通了:

$$\tilde{G}^R(x,x';E) = \langle x|(E+\mathrm{i}\,\epsilon-\hat{H})^{-1}|x'\rangle \tag{170}$$

现在我们看看时域格林函数:

$$G^R(x,t;x',t') = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\tilde{G}^R(x,x';E)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,E(t-t')/\hbar}\,\mathrm{d}E \tag{171}$$

代入能量延迟格林函数:

$$G^R(x,t;x',t') = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{m}{\mathrm{i}\,\hbar^2 k}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k|x-x'|}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,E(t-t')/\hbar}\,\mathrm{d}E \tag{172}$$

做这个积分, 我们使用 k 做积分也行, 也可以直接用 E 做积分, 用 k 做积分的话稍微简单一些:

$$E = \frac{\hbar^2k^2}{2m} \Rightarrow \mathrm{d}E = \frac{\hbar^2 k}{m}\,\mathrm{d}k \tag{173}$$

这一类 Gauss 积分我们已经很熟悉了, 最终我们得到:

$$G^R(x,t;x',t') = \frac{1}{\mathrm{i}}\Theta(t-t')\sqrt{\frac{m}{2\pi\mathrm{i}\,\hbar(t-t')}}\exp\left[\frac{\mathrm{i}\,m|x-x'|^2}{2\hbar(t-t')}\right] \tag{174}$$

单位是 [长度]$^{-1}$. 检查一下单位: $\tilde{G}^R(E)$ 的单位是 [能量]$^{-1}$, 投影到矩阵元上是 [能量]$^{-1}\times$ [长度]$^{-1}$, 做 Fourier 逆变换的时候乘以 $\mathrm{d}E$, 所以时域格林函数的单位是 [长度]$^{-1}$, 和上面的结果是一致的.

4 格林函数: 传播子

我们现在应该已经很熟悉格林函数的物理意义以及基础的数学性质了. 现在我们专注于格林函数在量子力学中的应用. 我们现在考虑含时的 Hamiltonian, $\hat{H}$, 从而 Schrödinger 方程为

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = \hat{H}|\psi(t)\rangle \tag{175}$$

我们可以形式上写出它的解为

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t,t_0)|\psi(t_0)\rangle \tag{176}$$

其中 $|\psi(t_0)\rangle$ 是初始时刻 t_0 的波函数, 由初始条件给出. $\hat{U}(t,t_0)$ 是时间演化算符, 它将初始时刻的波函数演化到任意时刻 t. 时间演化算符满足以下方程:

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{U}(t,t_0) = \hat{H}\hat{U}(t,t_0) \tag{177}$$

并且满足初始条件 $\hat{U}(t_0,t_0) = \mathbb{1}$, 其中 $\mathbb{1}$ 是单位算符.

我们的量子学习告诉我们, 如果 Hamiltonian $\hat{H}$ 不显含时间, 那么时间演化算符可以写成指数形式:

$$\hat{U}(t,t_0) = \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)\right) \tag{178}$$

如果 Hamiltonian 显含时间, 但是在不同时刻 Hamiltonian 之间对易, 那么时间演化算符可以写成:

$$\hat{U}(t,t_0) = \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\hat{H}(t')\,\mathrm{d}t'\right) \tag{179}$$

如果 Hamiltonian 显含时间, 并且在不同时刻 Hamiltonian 之间不对易, 那么时间演化算符需要用时间序列算符 $\mathcal{T}$ 来表示:

$$\hat{U}(t,t_0) = \mathcal{T}\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\hat{H}(t')\,\mathrm{d}t'\right) \tag{180}$$

如果我们展开时间序列算符的指数, 我们有:

$$\hat{U}(t,t_0) = \mathbb{1} + \left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\right)\int_{t_0}^{t}\hat{H}(t_1)\,\mathrm{d}t_1 + \left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\right)^2\int_{t_0}^{t}\int_{t_0}^{t_1}\hat{H}(t_1)\hat{H}(t_2)\,\mathrm{d}t_2\,\mathrm{d}t_1 + \cdots \tag{181}$$

我们现在考虑一类带有源头的 Schrödinger 方程:

$$\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}\right)|\psi(t)\rangle = |S(t)\rangle \tag{182}$$

其中 $|S(t)\rangle$ 是源项, 我们暂且不谈论它的物理意义. 现在我们怎么求解这个方程呢? 标准的解法是考虑相互作用汇景, interaction picture. 在相互作用汇景中, 我们定义新的波函数 $|\psi_I(t)\rangle$ 和源项 $|S_I(t)\rangle$ 如下:

$$|\psi_I(t)\rangle = \hat{U}^\dagger(t,t_0)|\psi(t)\rangle \tag{183}$$

$$|S_I(t)\rangle = \hat{U}^\dagger(t,t_0)|S(t)\rangle \tag{184}$$

其中 $\hat{U}(t,t_0)$ 是无源 Schrödinger 方程的时间演化算符, 就是我们之前讨论的那些解. 在相互作用汇景中, Schrödinger 方程变成:

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_I(t)\rangle = \hat{U}^\dagger(t,t_0)|S(t)\rangle \tag{185}$$

这个方程的解可以直接写出:

$$|\psi_I(t)\rangle = |\psi_I(t_0)\rangle + \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_{t_0}^{t} \hat{U}^\dagger(t', t_0)\,|S(t')\rangle\,\mathrm{d}t' \tag{186}$$

其中 $|\psi_I(t_0)\rangle = |\psi(t_0)\rangle$ 是初始时刻的波函数. 把解变回到薛定谔汇景, 我们有:

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0)\,|\psi(t_0)\rangle + \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_{t_0}^{t} \hat{U}(t, t')\,|S(t')\rangle\,\mathrm{d}t' \tag{187}$$

我们使用了时间演化算符的半群性质 $\hat{U}(t, t_0)\hat{U}^\dagger(t', t_0) = \hat{U}(t, t')$. 上式的物理意义是, 波函数在时刻 t 由两部分组成: 第一部分是初始波函数经过时间演化算符演化到时刻 t, 实际上就是 Homogeneous solution; 第二部分是源项在过去各个时刻 t' 对波函数的贡献, 这些贡献经过时间演化算符从时刻 t' 演化到时刻 t, 实际上就是 Particular solution. 因此, 时间演化算符 $\hat{U}(t, t')$ 可以看作是从时刻 t' 到时刻 t 的传播子, propagator.

定义 4.1: 传播子

传播子 $\hat{U}(t, t')$ 是时间演化算符, 它将时刻 t' 的波函数演化到时刻 t. 我们常见的还有传播子的空间矩阵元:

$$K(x, t; x', t') = \langle x|\hat{U}(t, t')|x'\rangle \tag{188}$$

其中 $|x\rangle$ 是位置本征态.

于是我们可以把态的演化翻译成波函数语言:

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} K(x, t; x', t_0)\psi(x', t_0)\,\mathrm{d}x' + \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_{t_0}^{t}\int_{-\infty}^{+\infty} K(x, t; x', t')S(x', t')\,\mathrm{d}x'\,\mathrm{d}t' \tag{189}$$

好! 我们对于有源的 Schrödinger 方程已经找到了形式解, 我们先把他放在这里.

现在我们回头看看我们的格林函数. 对于含时的 Schrödinger 方程, 我们定义格林函数 $\hat{G}(t, t')$ 满足:

$$\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}\right)\hat{G}(t, t') = \delta(t - t')\mathbb{1} \tag{190}$$

注意这里的格林函数是一个算符, 而不是一个数值函数, 而且我们先不考虑投影到空间基底, 一次做太多事情过于复杂. 我们首先考虑 $t \neq t'$, 这时右边为零, 因此格林函数满足无源 Schrödinger 方程:

$$\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}\right)\hat{G}(t, t') = 0 \quad (t \neq t') \tag{191}$$

等一下? 这难道不就是说, 对于 $t \neq t'$, 格林函数 $\hat{G}(t, t')$ 就是时间演化算符 $\hat{U}(t, t')$? 所以我们可以猜测, 这个格林函数的一般解为:

$$\hat{G}(t, t') = \hat{C}(t')\hat{U}(t, t') \tag{192}$$

其中 $\hat{C}(t')$ 是一个只依赖于 t' 的算符, 它的形式需要通过在 $t = t'$ 处的奇点来确定. 为了确定 $\hat{C}(t')$, 我们把上式代入格林函数的定义方程:

$$\int_{t'-\epsilon}^{t'+\epsilon}\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}\right)\hat{G}(t, t')\,\mathrm{d}t = \int_{t'-\epsilon}^{t'+\epsilon}\delta(t - t')\mathbb{1}\,\mathrm{d}t \tag{193}$$

其中 ϵ 是一个非常小的正实数. 我们先计算左边:

$$\mathrm{i}\hbar\left[\hat{G}(t'+\epsilon, t') - \hat{G}(t'-\epsilon, t')\right] - \int_{t'-\epsilon}^{t'+\epsilon}\hat{H}\hat{G}(t, t')\,\mathrm{d}t \tag{194}$$

当 $\epsilon \to 0$, 第二项趋近于零, 因为积分区间变得非常小. 因此, 左边的极限为:

$$\lim_{\epsilon \to 0} \mathrm{i}\,\hbar \left[\hat{G}(t' + \epsilon, t') - \hat{G}(t' - \epsilon, t') \right] \tag{195}$$

右边的积分直接给出 $\mathbb{1}$. 因此, 我们有:

$$\hat{G}(t' + 0^+, t') - \hat{G}(t' - 0^-, t') = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar} \mathbb{1} \tag{196}$$

目前为止, 我们还没有引入任何边界条件. 为了唯一确定格林函数, 我们还是引入自然的因果关系:

$$\hat{G}(t, t') = 0 \quad t < t' \tag{197}$$

$$\hat{G}(t, t') = \hat{C}_R \hat{U}(t, t') \quad t > t' \tag{198}$$

这样我们的跃变条件变成:

$$\hat{G}^R(t' + 0^+, t') - 0 = \frac{1}{\mathrm{i}\,\hbar} \mathbb{1} \Rightarrow \hat{C}_R = \frac{1}{\mathrm{i}\,\hbar} \tag{199}$$

因此, 我们得到了含时格林函数的最终形式:

$$\hat{G}^R(t, t') = \frac{1}{\mathrm{i}\,\hbar} \Theta(t - t') \hat{U}(t, t') \tag{200}$$

这个格林函数叫做时域延迟格林函数, time domain retarded Green function. 我们的推导不依赖于 Hamiltonian 是否显含时间, 也没有投影到空间基底, 因此这个结果是非常一般的:

定义 4.2: Time domain retarded Green function, 时域延迟格林函数

对于一般的含时 Hamiltonian $\hat{H}(t)$, 以及时间演化算符 $\hat{U}(t, t')$, 时域延迟格林函数定义为:

$$\hat{G}^R(t, t') = \frac{1}{\mathrm{i}\,\hbar} \Theta(t - t') \hat{U}(t, t') \tag{201}$$

其中 $\Theta(t - t')$ 是 Heaviside 阶跃函数.

同样的, 如果我们逆转因果关系, 我们可以定义时域前进格林函数:

定义 4.3: Time domain advanced Green function, 时域前进格林函数

对于一般的含时 Hamiltonian $\hat{H}(t)$, 以及时间演化算符 $\hat{U}(t, t')$, 时域前进格林函数定义为:

$$\hat{G}^A(t, t') = -\frac{1}{\mathrm{i}\,\hbar} \Theta(t' - t) \hat{U}(t, t') \tag{202}$$

其中 $\Theta(t' - t)$ 是 Heaviside 阶跃函数.

我们注意到, time domain retarded Green function 和时间演化算符之间就差一个因果关系和一个常数因子 $1/\mathrm{i}\,\hbar$.

现在我们尝试把时域格林函数变换到频域. 问题来了! 我们之前讨论的频域格林函数是针对时间平移不变的系统定义的, 但是现在我们面对的是一个含时 Hamiltonian, 系统不再时间平移不变, 那么频域格林函数还存在吗? 它又该如何定义呢? 我们暂且回避这个问题, 转而考虑一个特殊情况: Hamiltonian $\hat{H}$ 不显含时间, 能否非扰动的求出不含时的 $\hat{H}$ 的本征值和本征态不要紧的. 在这种情况下, 时间演化算符为:

$$\hat{U}(t, t') = \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar} \hat{H}(t - t') \right) \tag{203}$$

因此，时域延迟格林函数为:

$$\hat{G}^R(t,t') = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\Theta(t-t')\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}(t-t')\right) \tag{204}$$

系统时间平移不变，格林函数仅仅依赖于时间差 $\tau = t - t'$，我们可以定义频域格林函数为:

$$\hat{G}^R(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{G}^R(\tau)\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E\tau\right)\mathrm{d}\tau \tag{205}$$

把时域格林函数代入上式，我们有:

$$\hat{G}^R(E) = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} \Theta(\tau)\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E-\hat{H})\tau\right)\mathrm{d}\tau \tag{206}$$

回忆起:

$$\Theta(\tau) = -\frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\lim_{\eta\to 0^+}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\exp(-\mathrm{i}\Omega\tau)}{\Omega+\mathrm{i}\eta}\mathrm{d}\Omega \tag{207}$$

从而我们有:

$$\hat{G}^R(E) = -\frac{1}{2\pi\hbar}\times\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\lim_{\eta\to 0^+}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}(E-\hat{H})\tau/\hbar}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\Omega\tau}}{\Omega+\mathrm{i}\eta}\mathrm{d}\Omega\,\mathrm{d}\tau \tag{208}$$

继续使用恒等式:

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{\mathrm{i}a\tau}\,\mathrm{d}\tau = 2\pi\delta(a) \tag{209}$$

我们得到:

$$\hat{G}^R(E) = \frac{1}{E-\hat{H}+\mathrm{i}\epsilon} \tag{210}$$

这里我们使用了 $\eta\hbar = \epsilon$，其中 ϵ 是一个非常小的正实数，单位为能量，η 也是一个非常小的正实数，单位为频率. 但是至于 $\hat{H}$ 怎么展开，怎么实际计算，我们先不关心.

现在我们来讨论一下，为什么一旦 $\hat{H}$ 显含时间，我们就很难这样简单的写出频域格林函数了. 首先，如果 $\hat{H}$ 显含时间，那么系统不再时间平移不变，格林函数 $\hat{G}(t,t')$ 不再仅仅依赖于时间差 $\tau = t - t'$，而是依赖于两个独立的时间变量 t 和 t'. 而这个特点直接反应在了系统的动力学问题上：尽管你可以瞬时地对 Hamiltonian 进行对角化，但是由于 Hamiltonian 随时间变化，你无法用一个固定的本征态基底来描述系统的演化，因为系统的本征态本身在随时间变化. 因此，你无法简单地通过傅里叶变换把时域格林函数变换到频域. 其次，即使你强行对两个时间变量分别进行傅里叶变换，你也会发现，频域格林函数 $\hat{G}(E,E')$ 现在依赖于两个独立的能量变量 E 和 E'，也就是说你还是绕不过去时间依赖性的问题. 因此，对于含时 Hamiltonian，频域格林函数的定义和计算变得非常复杂，通常需要借助数值方法或者近似方法来处理.

那么我们都有什么常用方法可以用呢？我们们概述一下. 如果 Hamiltonian 显含时间，但是变化的很慢，满足绝热近似，那么我们可以考虑 Wigner transformation + gradient expansion 方法. 如果 Hamiltonian 显含时间，并且有周期性 (其实这个很常见，比如外场驱动是周期性的)，那么我们可以使用 Floquet 理论来处理. 这是两个软方法，有没有硬的方法呢，也有，就是 Keldysh-NEGF (非平衡格林函数) 方法. 当然了，还有其实更实用的方法，就是暴力数值计算，比如 Trotter 分解 + 时间步进的方法，含时密度矩阵重正化群 (tDMRG) 方法，时间相关的变分原理 (TDVP) 方法等等. 这些方法我们以后有机会再详细讨论.

5 格林函数: 谱密度

我们还是从量子力学出发, 考虑一个体系的 Hamiltonian $\hat{H}$ 及其本征值问题

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle \tag{211}$$

我们就先假设这个谱是离散的, 后面再讨论连续谱的情况. 如果随便拿一个态, 比如 $|\psi\rangle$, 那么它可以展开为本征态的线性组合

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n|n\rangle \tag{212}$$

其中 $c_n = \langle n|\psi\rangle$. 那么这个态的能量期望值就是

$$\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle = \sum_n |c_n|^2 E_n \tag{213}$$

也就是说, 我们测的能量为 E_n 的概率就是 $|c_n|^2$. 一个重要的提示, 我们这里的 n 是量子态的编号, 不是能量的编号! 这就引出了谱密度 (spectral density) 的概念.

定义 5.1: 谱密度, spectral density

设 $\hat{H}$ 的本征值为 E_n, 本征态为 $|n\rangle$, 则态 $|\psi\rangle$ 的谱密度算符为:

$$\hat{\rho}(E) = \delta(E-\hat{H}) = \sum_n \delta(E-E_n)|n\rangle\langle n| \tag{214}$$

态 $|\psi\rangle$ 在能量 E 处的谱密度定义为: 对于态 $|\psi\rangle$ 进行一次能量测量, 测得能量为 E 的概率密度为:

$$S_{|\psi\rangle}(E) = \langle\psi|\hat{\rho}(E)|\psi\rangle = \sum_n |\langle n|\psi\rangle|^2\delta(E-E_n) \tag{215}$$

便于我们理解的说法, 就是谱密度告诉我们, 对于任意一个态, 它在不同能量处的"分量"有多大. 而这个 δ 函数, 就明确的筛选出来了, 必须是本征值对应的能量才有贡献. 谱密度的归一化条件是

$$\int_{-\infty}^{+\infty} S_{|\psi\rangle}(E)\,\mathrm{d}E = 1 \tag{216}$$

因为我们总是能测到某个能量值.

我们举个例子, 你手里拿着一个三棱镜, 让阳光通过它, 你会看到七彩的光谱. 这是因为阳光是由很多不同频率的光混合而成的, 三棱镜把不同频率的光分离开来, 你就能看到不同频率的光了. 然后你对着光谱, 拿着一个光度计, 测量每个频率处的光强. 你测得的光强分布, 就类似于谱密度: 它告诉你, 在不同频率处, 光的"分量"有多大. 如果你测得的光强在某个频率处特别大, 那么说明, 这个频率的光在阳光中占有很大的比例.

同样的,

现在我们转头补充一点数学上的内容.

定理 5.1: Sokhotski–Plemelj 定理

对于任意实数 x, 有

$$\lim_{\eta\to 0^+}\frac{1}{x\pm\mathrm{i}\,\eta}=\mathscr{P}\frac{1}{x}\mp\mathrm{i}\,\pi\delta(x) \tag{217}$$

其中 $\mathscr{P}$ 表示主值积分 (Cauchy principal value), 即

$$\mathscr{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{f(x)}{x}\,\mathrm{d}x=\lim_{\epsilon\to 0^+}\left(\int_{-\infty}^{-\epsilon}\frac{f(x)}{x}\,\mathrm{d}x+\int_{\epsilon}^{+\infty}\frac{f(x)}{x}\,\mathrm{d}x\right) \tag{218}$$

这个定理的使用一定是要在积分意义下的, 也就是说, 对于任意试函数 $f(x)$, 有

$$\lim_{\eta\to 0^+}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{f(x)}{x\pm\mathrm{i}\,\eta}\,\mathrm{d}x=\mathscr{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{f(x)}{x}\,\mathrm{d}x\mp\mathrm{i}\,\pi f(0) \tag{219}$$

这个定理在处理含有 δ 函数的表达式时非常有用, 我们后面会经常用到它.

现在我们来说明 (而不是严格证明), 这个定理的来源. 我们一切的起源就是对于如下积分的计算尝试:

$$I=\lim_{\eta\to 0^+}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{f(x)}{x\pm\mathrm{i}\,\eta}\,\mathrm{d}x \tag{220}$$

这里 $f(x)$ 是一个在光滑的, 在无穷远处足够快趋于零的试验函数. 我们专注于正号的情况, 负号的情况类似. 我们可以把这个积分拆成两部分:

$$I=\lim_{\eta\to 0^+}\left[\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{xf(x)}{x^2+\eta^2}\,\mathrm{d}x-\mathrm{i}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\eta f(x)}{x^2+\eta^2}\,\mathrm{d}x\right] \tag{221}$$

我们先看第二部分:

$$I_2=\lim_{\eta\to 0^+}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\eta f(x)}{x^2+\eta^2}\,\mathrm{d}x \tag{222}$$

这指示我们想到一类 Lorentzian 函数:

$$L_\eta(x)=\frac{1}{\pi}\frac{\eta}{x^2+\eta^2} \tag{223}$$

他满足:

$$\int_{-\infty}^{+\infty}L_\eta(x)\,\mathrm{d}x=1 \quad 且 \quad \lim_{\eta\to 0^+}L_\eta(x)=\delta(x) \tag{224}$$

因此, 我们有:

$$\lim_{\eta\to 0^+}\frac{\eta}{x^2+\eta^2}=\pi\delta(x) \tag{225}$$

所以虚部的积分就是:

$$I_2=\lim_{\eta\to 0^+}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\eta f(x)}{x^2+\eta^2}\,\mathrm{d}x=\pi\int_{-\infty}^{+\infty}f(x)\delta(x)\,\mathrm{d}x=\pi f(0) \tag{226}$$

现在我们得看看这个实部的积分:

$$I_1=\lim_{\eta\to 0^+}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{xf(x)}{x^2+\eta^2}\,\mathrm{d}x \tag{227}$$

我们还是把积分拆成两部分:

$$I_1=\int_{|x|>\epsilon}\frac{f(x)}{x}\,\mathrm{d}x+\lim_{\eta\to 0^+}\int_{-\epsilon}^{+\epsilon}\frac{xf(x)}{x^2+\eta^2}\,\mathrm{d}x \tag{228}$$

其中 ϵ 是一个很小的正数, 而且 $\epsilon \gg \eta$. 对于第一部分, 是我们直接取极限 $\eta \to 0^+$ 得到的, 这个时候 x 大于 ϵ, 所以分母里的 η^2 可以忽略不计, 而且也不会遇到 $x=0$ 的奇点. 对于第二部分, 我们注意到, 当 $\eta \to 0^+$ 时, $f(x)$ 在 $[-\epsilon, +\epsilon]$ 上可以近似看作常数 $f(0)$, 因为 $f(x)$ 是光滑的, 而且:

$$\frac{x}{x^2+\eta^2} \tag{229}$$

是一个奇函数, 所以第二部分的积分为零. 因此, 我们得到了:

$$I_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x f(x)}{x^2+\eta^2}\,\mathrm{d}x = \mathscr{P}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x)}{x}\,\mathrm{d}x \tag{230}$$

所以最后我们还是有:

$$I = \lim_{\eta\to 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x)}{x+\mathrm{i}\eta}\,\mathrm{d}x = \mathscr{P}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x)}{x}\,\mathrm{d}x - \mathrm{i}\pi f(0) \tag{231}$$

这就证明了 Sokhotski–Plemelj 定理:

$$\lim_{\eta\to 0^+} \frac{1}{x+\mathrm{i}\eta} = \mathscr{P}\frac{1}{x} - \mathrm{i}\pi\delta(x) \tag{232}$$

所以我们还可以写出来:

$$\lim_{\eta\to 0^+} \frac{1}{x-\mathrm{i}\eta} = \mathscr{P}\frac{1}{x} + \mathrm{i}\pi\delta(x) \tag{233}$$

还可以略略变形:

$$\lim_{\eta\to 0^+} \frac{1}{(x-y)\pm\mathrm{i}\eta} = \mathscr{P}\frac{1}{x-y} \mp \mathrm{i}\pi\delta(x-y) \tag{234}$$

例子 5.1: Θ 函数的积分表示

我们之前提到过:

$$\Theta(t) = -\frac{1}{2\pi\mathrm{i}} \lim_{\eta\to 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\mathrm{i}\omega t}}{\omega+\mathrm{i}\eta}\,\mathrm{d}\omega \tag{235}$$

应用 Sokhotski–Plemelj 定理, 我们有:

$$\frac{1}{\omega+\mathrm{i}\eta} = \mathscr{P}\frac{1}{\omega} - \mathrm{i}\pi\delta(\omega) \tag{236}$$

因此, 我们有:

$$\Theta(t) = -\frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\left[\mathscr{P}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\mathrm{i}\omega t}}{\omega}\,\mathrm{d}\omega - \mathrm{i}\pi\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mathrm{i}\omega t}\delta(\omega)\,\mathrm{d}\omega\right] \tag{237}$$

我们计算第二部分:

$$-\frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\left(-\mathrm{i}\pi\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mathrm{i}\omega t}\delta(\omega)\,\mathrm{d}\omega\right) = \frac{1}{2} \tag{238}$$

第一部分是个有趣的函数, 我们不多说了:

$$-\frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\mathscr{P}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\mathrm{i}\omega t}}{\omega}\,\mathrm{d}\omega = \frac{1}{2}\mathrm{sgn}(t) \tag{239}$$

其中 $\mathrm{sgn}(t)$ 是符号函数, 当 $t>0$ 时为 $+1$, 当 $t<0$ 时为 -1. 所以最后我们得到了:

$$\Theta(t) = \frac{1}{2}\left[\mathrm{sgn}(t)+1\right] \tag{240}$$

这正是 Θ 函数的定义.

有了这个恒等式，我们就可以把谱密度和格林函数联系起来．上一个小节，我们说了，对于不含时的 Hamiltonian，我们可以写出它的频域推迟格林函数为：

$$\tilde{G}^R(E) = \lim_{\eta\to 0^+} \frac{1}{E-\hat{H}+\mathrm{i}\,\eta} \tag{241}$$

对他进行谱分解，考虑本征谱：

$$\hat{H}\,|n\rangle = E_n\,|n\rangle \tag{242}$$

那么我们就有：

$$\tilde{G}^R(E) = \sum_n \lim_{\eta\to 0^+} \frac{|n\rangle\langle n|}{E-E_n+\mathrm{i}\,\eta} \tag{243}$$

应用 Sokhotski–Plemelj 定理，我们有：

$$\tilde{G}^R(E) = \sum_n \left[\mathscr{P}\frac{1}{E-E_n} - \mathrm{i}\,\pi\delta(E-E_n)\right]|n\rangle\langle n| \tag{244}$$

这个时候天然出现了谱密度这个东西，就是虚部：

$$\operatorname{Im}\tilde{G}^R(E) = -\pi\sum_n \delta(E-E_n)\,|n\rangle\langle n| = -\pi\hat{\rho}(E) \tag{245}$$

如果我们求他的期望值：

$$\operatorname{Im}\,\langle\psi|\tilde{G}^R(E)|\psi\rangle = -\pi\sum_n |\,\langle n|\psi\rangle\,|^2\delta(E-E_n) = -\pi S_{|\psi\rangle}(E) \tag{246}$$

从而我们得到：

$$S_{|\psi\rangle}(E) = -\frac{1}{\pi}\operatorname{Im}\,\langle\psi|\tilde{G}^R(E)|\psi\rangle \tag{247}$$

说来说去，谱密度到底有什么用呢？注意啊，我们目前的讨论都是基于不含时的 Hamiltonian 的．首先，他解决的第一个问题很简单，就是告诉我们，一个粒子，一开始处于某个态 $|\psi\rangle$，那么过了一段时间，他保持在这个状态的概率有多大．有的文献管这个叫做生存振幅，survival amplitude：

$$A_\psi(t) = \langle\psi|\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\hat{H}t/\hbar}|\psi\rangle \tag{248}$$

考虑谱分解：

$$A_\psi(t) = \sum_{n,m}\langle\psi|n\rangle\,\langle n|\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\hat{H}t/\hbar}|m\rangle\,\langle m|\psi\rangle = \sum_n |\,\langle n|\psi\rangle\,|^2\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,E_nt/\hbar} \tag{249}$$

如果我们再插入一个恒等式：

$$\mathbb{1} = \int_{-\infty}^{+\infty}\delta(E-\hat{H})\,\mathrm{d}E \tag{250}$$

我们有：

$$A_\psi(t) = \int_{-\infty}^{+\infty}\sum_n |\,\langle n|\psi\rangle\,|^2\delta(E-E_n)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,Et/\hbar}\,\mathrm{d}E \tag{251}$$

注意到谱密度的定义，我们有：

$$A_\psi(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} S_{|\psi\rangle}(E)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,Et/\hbar}\,\mathrm{d}E \tag{252}$$

也就是说，生存振幅就是谱密度的傅里叶变换．这就很有意思了，因为谱密度告诉我们，态 $|\psi\rangle$ 在不同能量处的“分量”有多大，而生存振幅告诉我们，态 $|\psi\rangle$ 随时间的演化情况．所以，态 $|\psi\rangle$ 在不同能量处的“分量”有多大，决定了它随时间的演化情况．这就是谱密度的第一个用途．

例子 5.2: 单色波

一个自然而然的推论: 如果态 $|\psi\rangle$ 恰好是某个本征态 $|n\rangle$, 那么他的谱密度就是:

$$S_{|n\rangle}(E) = \delta(E - E_n) \tag{253}$$

那么他的生存振幅就是:

$$A_n(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(E - E_n)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,Et/\hbar}\,\mathrm{d}E = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,E_n t/\hbar} \tag{254}$$

也就是说, 态 $|n\rangle$ 会一直保持不变, 只是多了一个相位因子. 这就是量子力学中的单色波 (monochromatic wave).

例子 5.3: 两个本征态的叠加

如果态 $|\psi\rangle$ 是两个本征态的叠加, 比如:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|n_1\rangle + |n_2\rangle) \tag{255}$$

那么他的谱密度就是:

$$S_{|\psi\rangle}(E) = \frac{1}{2}\left[\delta(E - E_{n_1}) + \delta(E - E_{n_2})\right] \tag{256}$$

那么他的生存振幅就是:

$$A_\psi(t) = \frac{1}{2}\left[\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,E_{n_1}t/\hbar} + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,E_{n_2}t/\hbar}\right] \tag{257}$$

概率为:

$$|A_\psi(t)|^2 = \frac{1}{2}\cos^2\left(\frac{E_{n_2} - E_{n_1}}{2\hbar}t\right) \tag{258}$$

也就是说, 态 $|\psi\rangle$ 会在两个本征态之间振荡.

例子 5.4: 有限宽度的谱

如果态 $|\psi\rangle$ 的谱密度在某个能量范围内是连续的, 比如:

$$S_{|\psi\rangle}(E) = \frac{1}{\pi}\frac{\Gamma/2}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \tag{259}$$

这是一个 Lorentzian 分布, 宽度为 Γ, 中心在 E_0. 那么他的生存振幅就是:

$$A_\psi(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\pi}\frac{\Gamma/2}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,Et/\hbar}\,\mathrm{d}E \tag{260}$$

这个积分可以通过留数定理计算, 结果是:

$$A_\psi(t) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,E_0 t/\hbar}\mathrm{e}^{-\Gamma t/(2\hbar)} \tag{261}$$

计算概率为:

$$|A_\psi(t)|^2 = \mathrm{e}^{-\Gamma t/\hbar} \tag{262}$$

也就是说, 态 $|\psi\rangle$ 会以指数形式衰减, 他会随着时间的推移逐渐转化成其他态. 这个问题我们会再次强调的

总而言之，谱密度越窄，态的时间演化就越接近单色波；谱密度越宽，态的时间演化就越复杂，可能会出现衰减等现象.

接下来，我们介绍和谱密度息息相关的一个概念：态密度，density of states. 我们之前说了，谱密度告诉我们，对于一个态 $|\psi\rangle$，它在不同能量处的分量有多大. 这里面就有一个观察：对于 $|\psi\rangle$ 来说，长的和他自己越像（交叠积分越大）的本征态，他在那个能量处的分量就越大. 所以谱密度还是在针对某个特定态 $|\psi\rangle$ 来说的. 那么如果我们不针对某个特定态，而是想知道，在某个能量处，有多少个本征态呢？这就引出了态密度的概念.

定义 5.2：态密度，density of states

设 $\hat{H}$ 的本征值为 E_n，本征态为 $|n\rangle$. 我们考虑一组完备的正交归一化基底 $\{|\phi_i\rangle\}$，对于其中一个基底态 $|\phi_i\rangle$，我们定义他在能量 E 处谱密度为：

$$S_{|\phi_i\rangle}(E) = \langle\phi_i|\hat{\rho}(E)|\phi_i\rangle = \sum_n |\langle n|\phi_i\rangle|^2\delta(E-E_n) \tag{263}$$

态密度就是这组基底态在能量 E 处的谱密度的总和：

$$N(E) = \sum_i S_{|\phi_i\rangle}(E) = \sum_{i,n} |\langle n|\phi_i\rangle|^2\delta(E-E_n) \tag{264}$$

这一下就告诉我们，$S_{|\phi_i\rangle}(E)$ 是依赖于 $|\phi_i\rangle$ 的，而态密度 $N(E)$ 则是和基底无关的. 实际上我们还能化简上述推导：

$$N(E) = \sum_{i,n} |\langle n|\phi_i\rangle|^2\delta(E-E_n) = \sum_n\left(\sum_i |\langle n|\phi_i\rangle|^2\right)\delta(E-E_n) = \sum_n \delta(E-E_n) \tag{265}$$

也就是说，我们把所有的满足能量为 E 的本征态 $|n\rangle$ 都数了一遍，这就是态密度. 这里面存在一个可能的疑惑：难道不是一个对应每个 E 都只有一个 E_n. 这个答案就很简单了：不是的，很多体系的 Hamiltonian 都存在简并现象，也就是说，可能有多个本征态对应同一个本征值，而且 n 是用来编号本征态的，不是编号能量的，所以很有可能：

$$E_{n_1} = E_{n_2} = \cdots = E_{n_k} = E \tag{266}$$

就是说，态 $|1\rangle$, $|2\rangle$, ..., $|k\rangle$ 都对应同一个能量 E. 所以态密度就是告诉我们，在某个能量 E 处，有多少个本征态. 从这个角度上说，谱密度是针对某个态的，而态密度则是针对整个体系的.

现在我们把所有的内容串一下，首先我们注意到，频域推迟格林函数为（算符形式，我们忽略了那个 $\tilde{}$，然后标上了算符标志）：

$$\hat{G}^R(E) = \lim_{\eta\to0^+}\frac{1}{E-\hat{H}+\mathrm{i}\,\eta} \tag{267}$$

从而我们的谱密度 (spectral density operator) 就是：

$$\hat{\rho}(E) = -\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\,\hat{G}^R(E) \tag{268}$$

态 $|\psi\rangle$ 的谱密度就是：

$$S_{|\psi\rangle}(E) = -\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\,\langle\psi|\hat{G}^R(E)|\psi\rangle \tag{269}$$

态密度就是：

$$N(E) = -\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\,\mathrm{Tr}\,\hat{G}^R(E) \tag{270}$$

这里面的 Tr 是算符的迹运算, 定义为:

$$\operatorname{Tr}\hat{A}=\sum_i\langle\phi_i|\hat{A}|\phi_i\rangle \tag{271}$$

其中 $\{|\phi_i\rangle\}$ 是一组完备的正交归一化基底.

最后, 我们再讲一个非常有用的例子. 我们之前定义了任意态的谱密度为:

$$S_{|\psi\rangle}(E)=\langle\psi|\hat{\rho}(E)|\psi\rangle=\langle\psi|\delta(E-\hat{H})|\psi\rangle \tag{272}$$

我们自然是可以选择位置本征态 $|\boldsymbol{x}\rangle$ 作为态 $|\psi\rangle$ 的, 就相当于, 我们把一个探针放到空间中的某个位置 $\boldsymbol{x}$, 然后测量这个位置处的谱密度. 这就是所谓的局域态密度, local density of states:

$$\rho(\boldsymbol{x},E)=S_{|\boldsymbol{x}\rangle}(E)=\langle\boldsymbol{x}|\delta(E-\hat{H})|\boldsymbol{x}\rangle \tag{273}$$

利用本征谱展开, 我们有:

$$\rho(\boldsymbol{x},E)=\sum_n|\langle n|\boldsymbol{x}\rangle|^2\delta(E-E_n)=\sum_n|\psi_n(\boldsymbol{x})|^2\delta(E-E_n) \tag{274}$$

其中 $\psi_n(\boldsymbol{x})=\langle\boldsymbol{x}|n\rangle$ 是本征态 $|n\rangle$ 在位置空间的波函数表示. 局域态密度告诉我们, 在位置 $\boldsymbol{x}$ 处, 能量为 E 时候, 我们找到例子的概率密度有多大. 注意啊, 局域态密度和态密度是不同的概念, 态密度是针对整个体系的, 而局域态密度是针对空间中的某个位置的. 同样的, 我们也可以把局域态密度和格林函数联系起来:

$$\rho(\boldsymbol{x},E)=-\frac{1}{\pi}\operatorname{Im}\langle\boldsymbol{x}|\hat{G}^R(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x};E)|\boldsymbol{x}\rangle \tag{275}$$

这就是说, 如果我们知道了格林函数在位置空间的表示 (对角元), 那么我们就可以计算出局域态密度.

这个理论在凝聚态物理中有非常重要的应用, 比如扫描隧道显微镜 (STM) 的工作原理, 就是基于局域态密度的测量. 我们有一个尖端, 把它放到样品表面附近, 然后施加一个小的电压. 电子会从尖端隧道到样品表面, 隧道电流的大小, 就和样品表面的局域态密度成正比. 通过扫描尖端的位置, 我们就可以得到样品表面的局域态密度分布, 从而得到样品的表面结构信息. 他可以直接固定电流, 然后扫描 $\boldsymbol{x}$, 记录下不同位置处的电压, 直接反映出电子云的整体形状. 他还可以固定位置, 然后扫描电压, 记录下不同电压下的电流, 直接反映出局域态密度随能量的分布情况, 这就是 scanning tunneling spectroscopy (STS). 这样一旦看到了格林函数的虚部, 我们就能直接得到局域态密度, 进而得到很多有用的信息.

6 格林函数：Dyson 方程

我们之前的学习，都是在一个宏观层次上讨论格林函数：对于一个不含时的 Hamiltonian，我们从来没有问过他的本征态本征值到底怎么算出来的，而是直接给出：

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle \tag{276}$$

然后我们可以写出他的时域推迟格林函数：

$$\hat{G}^R(t-t') = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\theta(t-t')\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\hat{H}(t-t')/\hbar} \tag{277}$$

以及频域推迟格林函数：

$$\hat{G}^R(E) = \lim_{\eta\to0^+}\frac{1}{E-\hat{H}+\mathrm{i}\eta} \tag{278}$$

其中我们不再给频域的格林函数标上 ~ 符号，要大家注意区分一下了.

可是我们从来没有问过，这个 Hamiltonian 究竟是怎么解的？根据量子力学的学习，我们知道，只有非常有限的几个模型，我们才能够解析地求出 Hamiltonian 的本征态和本征值. 对于大部分的 Hamiltonian，我们只能通过扰动计算，数值计算等方法，来近似地求出本征态和本征值.

仿照这个思路，我们现在看看我们能否仍然把 Hamiltonian 分成两部分：

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \tag{279}$$

其中 $\hat{H}_0$ 是一个我们能够解析地求出本征态和本征值的 Hamiltonian，比如自由粒子，简谐振子，无限深势阱等. 而 $\hat{V}$ 则是一个我们无法解析地求解的势能干扰，比如一个随机分布的杂质势，一个复杂的外场等等，总而言之就是，一旦有了 $\hat{V}$，我们就无法解析地求出 $\hat{H}$ 的本征态和本征值了.

那么，我们能否通过 $\hat{H}_0$ 的格林函数，配合一些计算方法，来扰动的求解出来 $\hat{H}$ 的动力学响应啥的呢？这就是 Dyson 方程要解决的问题. 为了和 QFT 里面的 Dyson 方程区分开来，我们把这个 Dyson 方程叫做 “单粒子量子力学 Dyson 方程”. 而且，我们这里暂时不假设 $\hat{V}$ 很小，也就是说，我们这个扰动计算，并不是小扰动计算，这个边学边体会即可.

现在我们管所有能求解的 Hamiltonian 的部分 $\hat{H}_0$ 称为自由 Hamiltonian，而把无法求解的部分 $\hat{V}$ 称为相互作用. 这样，对于 $\hat{H}_0$，我们可以写出他的频域推迟格林函数：

$$\hat{G}_0^R(E) = \lim_{\eta\to0^+}\frac{1}{E-\hat{H}_0+\mathrm{i}\eta} \tag{280}$$

这个下标 0 就表示这是自由粒子的格林函数. 而对于完整的 Hamiltonian $\hat{H}$，我们同样可以写出他的频域推迟格林函数：

$$\hat{G}^R(E) = \lim_{\eta\to0^+}\frac{1}{E-\hat{H}+\mathrm{i}\eta} \tag{281}$$

现在我们要做的，就是通过 $\hat{G}_0^R(E)$ 来求解 $\hat{G}^R(E)$.

定理 6.1: 一个代数恒等式

对于任意两个算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$，如果他们是非奇异的（即可逆的）算符，那么下面的代数恒等式成立：

$$\hat{A}^{-1} - \hat{B}^{-1} = \hat{B}^{-1}(\hat{B}-\hat{A})\hat{A}^{-1} \tag{282}$$

形式上，写成分母的形式就是：

$$\frac{1}{\hat{A}}-\frac{1}{\hat{B}}=\frac{1}{\hat{B}}(\hat{B}-\hat{A})\frac{1}{\hat{A}} \tag{283}$$

这个证明几乎是一眼就能看出来，不多说了.

现在我们把上面的定理应用到 $\hat{A}=E-\hat{H}+\mathrm{i}\eta$ 和 $\hat{B}=E-\hat{H}_0+\mathrm{i}\eta$ 上，那么就有：

$$\begin{aligned}\hat{G}^R(E)-\hat{G}^R_0(E)&=\hat{G}^R_0(E)\big[(E-\hat{H}_0+\mathrm{i}\eta)-(E-\hat{H}+\mathrm{i}\eta)\big]\hat{G}^R(E)\\&=\hat{G}^R_0(E)(\hat{H}-\hat{H}_0)\hat{G}^R(E)\\&=\hat{G}^R_0(E)\hat{V}\hat{G}^R(E)\end{aligned} \tag{284}$$

也就是说，我们得到了 Dyson 方程：

定义 6.1: Dyson 方程

$$\hat{G}^R(E)=\hat{G}^R_0(E)+\hat{G}^R_0(E)\hat{V}\hat{G}^R(E) \tag{285}$$

在代数意义上求解这个方程，我们可以把他变形为：

$$\hat{G}^R(E)=\frac{\hat{G}^R_0(E)}{1-\hat{V}\hat{G}^R_0(E)}=\frac{1}{(\hat{G}^R_0(E))^{-1}-\hat{V}}=\frac{1}{E-\hat{H}_0-\hat{V}+\mathrm{i}\eta}=\frac{1}{E-\hat{H}+\mathrm{i}\eta} \tag{286}$$

此处，我们没有对 V 做任何近似，只是单纯地把 Dyson 方程变形了一下，这个式子是能够处理强耦合情况的：奇点被反应在分母里面了.

我们根据几何级数的学习，我们知道，如果 $\hat{V}\hat{G}^R_0(E)$ 的谱半径小于 1，那么我们可以把上面的式子展开成：

$$\hat{G}^R(E)=\hat{G}^R_0(E)+\hat{G}^R_0(E)\hat{V}\hat{G}^R_0(E)+\hat{G}^R_0(E)\hat{V}\hat{G}^R_0(E)\hat{V}\hat{G}^R_0(E)+\cdots \tag{287}$$

这就是 Born 级数. 频域的图像数令人困惑的，我们现在把他变到时域上来看看：

$$\hat{G}^R(\tau)=\frac{1}{2\pi\hbar}\lim_{\eta\to0^+}\int_{-\infty}^{+\infty}\hat{G}^R(E)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E\tau/\hbar}\,\mathrm{d}E \tag{288}$$

注意，我们这前面的系数是 $1/(2\pi\hbar)$，因为我们定义的频域格林函数的变量是能量 E，而不是角频率 ω，这样不用担心单位对不上号. 计算这个积分，我们需要使用 Cauchy 积分公式，这里就不赘述了，直接给出结果：

$$\hat{G}^R(\tau)=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\theta(\tau)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\hat{H}\tau/\hbar} \tag{289}$$

就是我们之前算的时域推迟格林函数. 同样地，我们也可以把 $\hat{G}^R_0(E)$ 变到时域上：

$$\hat{G}^R_0(\tau)=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\theta(\tau)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\hat{H}_0\tau/\hbar} \tag{290}$$

现在我们把 Born 级数也变到时域上来，这里面有一个小技巧可以用：因为频域的乘积在时域上是卷积！考虑到：

$$\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}\hat{G}^R_0(E)\hat{V}\hat{G}^R_0(E)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E\tau/\hbar}\,\mathrm{d}E \tag{291}$$

把其中一个 $\hat{G}^R_0(E)$ 变到时域上：

$$=\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}\hat{G}^R_0(\tau_1)\mathrm{e}^{\mathrm{i}E\tau_1/\hbar}\,\mathrm{d}\tau_1\,\hat{V}\hat{G}^R_0(E)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E\tau/\hbar}\,\mathrm{d}E \tag{292}$$

交换积分顺序:

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{G}_0^R(\tau_1)\hat{V}\left[\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} \hat{G}_0^R(E)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,E(\tau-\tau_1)/\hbar}\,\mathrm{d}E\right]\mathrm{d}\tau_1 \tag{293}$$

注意到中括号里面的就是 $\hat{G}_0^R(\tau-\tau_1)$, 所以我们得到:

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{G}_0^R(\tau_1)\hat{V}\hat{G}_0^R(\tau-\tau_1)\,\mathrm{d}\tau_1 \tag{294}$$

我们要是展开这个式子:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\mathrm{i}\,\hbar}\theta(\tau_1)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\hat{H}_0\tau_1/\hbar}\hat{V}\frac{1}{\mathrm{i}\,\hbar}\theta(\tau-\tau_1)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\hat{H}_0(\tau-\tau_1)/\hbar}\,\mathrm{d}\tau_1 \tag{295}$$

这样物理图像就清楚了: 当我们把这一项作用在一个态上, 首先这个态要经过时间 $\tau-\tau_1$ 的自由演化, 然后受到相互作用 $\hat{V}$ 的扰动, 最后再经过时间 $\tau-\tau_1$ 的自由演化. 注意到 $\theta(\tau_1)\theta(\tau-\tau_1)$ 的存在, 说明 τ_1 的积分区间其实是从 0 到 τ 的. 中间这个积分变量 τ_1 描述了相互作用发生的时间点是 $\tau-\tau_1$, 对他做积分, 就把所有可能的相互作用时间点都考虑进去了. 我们不知道粒子到底是在哪一瞬间撞到了, 根据量子力学的叠加原理, 我们必须把'刚出门就撞了'和'走了一会儿才撞'这些可能性都考虑进去, 这就是量子力学的本质所在.

不需要繁复的推导, 我们只要用同样的思路, 就能写出 Born 级数的第三项:

$$\int_0^{\tau}\int_0^{\tau_1} \hat{G}_0^R(\tau_2)\hat{V}\hat{G}_0^R(\tau_1)\hat{V}\hat{G}_0^R(\tau-\tau_1-\tau_2)\,\mathrm{d}\tau_2\,\mathrm{d}\tau_1 \tag{296}$$

啥意思呢, 就是, 粒子先经过时间 $\tau-\tau_1-\tau_2$ 的自由演化, 然后在时间点 $\tau-\tau_1-\tau_2$ 受到一次相互作用 $\hat{V}$ 的扰动, 然后经过时间 τ_1 的自由演化, 然后在时间点 $\tau-\tau_1$ 受到第二次相互作用 $\hat{V}$ 的扰动, 最后经过时间 τ_2 的自由演化. 积分自然就是把所有可能的相互作用时间点都考虑进去, 所以 τ_2 的积分区间是从 0 到 τ_1, 而 τ_1 的积分区间是从 0 到 τ.

综上所述, 我们可以把 Born 级数写成时域的形式:

$$\begin{aligned}\hat{G}^R(\tau) = {} & \hat{G}_0^R(\tau)\\ & + \int_0^{\tau} \hat{G}_0^R(\tau_1)\hat{V}\hat{G}_0^R(\tau-\tau_1)\,\mathrm{d}\tau_1\\ & + \int_0^{\tau}\int_0^{\tau_1} \hat{G}_0^R(\tau_2)\hat{V}\hat{G}_0^R(\tau_1)\hat{V}\hat{G}_0^R(\tau-\tau_1-\tau_2)\,\mathrm{d}\tau_2\,\mathrm{d}\tau_1\\ & + \cdots\end{aligned} \tag{297}$$

这个式子看起来是不是更直观了一些? 这个式子告诉我们, 如果我们知道了自由粒子的格林函数 $\hat{G}_0^R(\tau)$, 那么我们就可以通过不断地把相互作用 $\hat{V}$ 插入到自由粒子的传播过程中, 来得到完整的格林函数 $\hat{G}^R(\tau)$. 这就是 Dyson 方程和 Born 级数的物理图像.

小小总结一下, Dyson 方程告诉我们:

$$\hat{G}^R(E) = \hat{G}_0^R(E) + \hat{G}_0^R(E)\hat{V}\hat{G}^R(E) \Rightarrow \hat{G}^R(\tau) = \hat{G}_0^R(\tau) + \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{G}_0^R(\tau_1)\hat{V}\hat{G}^R(\tau-\tau_1)\,\mathrm{d}\tau_1 \tag{298}$$

这两个式子都说了同一个事情: 现在的格林函数等于没有相互作用时的格林函数, 加上过去所有时刻发生的相互作用对现在的格林函数的贡献. 如果需要非微扰求解, 我们就需要考虑 Dyson 方程的代数形式, 如果需要微扰求解, 那么我们就可以使用 Born 级数展开.

迭代求解也需要假设 $\hat{V}$ 很小吗? 答案是肯定的, 因为迭代求解也需要收敛, 否则会得到一个没有意义的发散结果, 所以迭代求解同样需要假设 $\hat{V}$ 很小 (体现在余项很小):

$$\lim_{N\to\infty}(\hat{G}_0^R(E)\hat{V})^{N+1}\hat{G}^R(E)=0 \tag{299}$$

例子 6.1: 谐振子 + 扰动势能

考虑一个一维谐振子, 他的 Hamiltonian 是:

$$\hat{H}_0=\frac{\hat{p}^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 \tag{300}$$

他的本征态和本征值是众所周知的:

$$\hat{H}_0\left|n\right\rangle=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)\left|n\right\rangle,\quad n=0,1,2,\ldots \tag{301}$$

现在我们给这个谐振子加上一个扰动势能:

$$\hat{V}=\lambda\delta(x) \tag{302}$$

其中 λ 是一个很小的常数. 现在我们想要求解完整的 Hamiltonian:

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{V} \tag{303}$$

的格林函数 $\hat{G}^R(E)$, 以及新的能级. 我们先写出自由谐振子的频域格林函数的矩阵元 (因为波函数我们都知道了, 直接写就好了):

$$G_0^R(x,x';E)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\psi_n(x)\psi_n^*(x')}{E-\hbar\omega(n+1/2)+\mathrm{i}\,\eta} \tag{304}$$

现在我们使用 Dyson 方程的矩阵元形式:

$$G^R(x,x';E)=G_0^R(x,x';E)+\int_{-\infty}^{+\infty}G_0^R(x,x'';E)V(x'')G^R(x'',x';E)\,\mathrm{d}x'' \tag{305}$$

把 $\hat{V}$ 代入进去:

$$G^R(x,x';E)=G_0^R(x,x';E)+\lambda G_0^R(x,0;E)G^R(0,x';E) \tag{306}$$

现在我们先考虑精确求解: 非扰动求解的话, 我们把上面的式子在 $x=0$ 处取值:

$$G^R(0,x';E)=G_0^R(0,x';E)+\lambda G_0^R(0,0;E)G^R(0,x';E) \tag{307}$$

解出 $G^R(0,x';E)$:

$$G^R(0,x';E)=\frac{G_0^R(0,x';E)}{1-\lambda G_0^R(0,0;E)} \tag{308}$$

把他代回去:

$$G^R(x,x';E)=G_0^R(x,x';E)+\frac{\lambda G_0^R(x,0;E)G_0^R(0,x';E)}{1-\lambda G_0^R(0,0;E)} \tag{309}$$

新的能级就是这个格林函数的极点. 极点在哪里呢? 第一个可能性就是 $G_0^R(x,x';E)$ 的极点, 也就是原来的能级. 对于奇宇称的能级, 由于波函数在 $x=0$ 处为零, 所以 $G_0^R(0,0;E)$ 在这些能级处并不发散, 所以这些能级并不会被扰动势能影响. 而对于偶宇称的能级, 由于波函

数在 $x=0$ 处不为零, 所以 $G_0^R(0,0;E)$ 在这些能级处发散, 所以这些能级会被扰动势能影响. 第二个可能性就是分母为零:

$$1-\lambda G_0^R(0,0;E)=0\Rightarrow G_0^R(0,0;E)=\frac{1}{\lambda} \tag{310}$$

也就是:

$$\sum_{n=\text{even}}\frac{|\psi_n(0)|^2}{E-\hbar\omega(n+1/2)+\mathrm{i}\eta}=\frac{1}{\lambda} \tag{311}$$

求解这个方程, 就能得到被扰动势能影响的偶宇称能级的新位置, 能给出所有的新的能噗. 但是这里也体现出一个问题: 我们怎么真的把所有的波函数都加起来呢? 所以不可避免的, 还是会出现很多截断问题, 除非是有限维空间的问题, 否则我们还是没法完全求解出来. 不过好在, 通过这个式子, 我们已经把问题简化到一个只需要求解一个代数方程的问题了.

现在我们来看看怎么用格林函数, 尤其是微扰的情况下, 具体求出能级, 最好是能和我们之前学过的微扰理论联系起来. 我们从 Born 级数开始:

$$\hat{G}^R(E)=\hat{G}_0^R(E)+\hat{G}_0^R(E)\hat{V}\hat{G}_0^R(E)+\hat{G}_0^R(E)\hat{V}\hat{G}_0^R(E)\hat{V}\hat{G}_0^R(E)+\cdots \tag{312}$$

如果只考虑第一阶:

$$\hat{G}^R(E)\approx\hat{G}_0^R(E)+\hat{G}_0^R(E)\hat{V}\hat{G}_0^R(E) \tag{313}$$

有的文献也会说: 在 Dyson 方程中, 用 $\hat{G}_0^R(E)$ 代替 $\hat{G}^R(E)$ 来近似求解格林函数. 这个物理意义也很清楚: 我们只考虑粒子经历一次相互作用 $\hat{V}$ 的过程, 也就是所谓的“单次散射”过程. 我们现在暂时忽略掉推迟格林函数的 $\mathrm{i}\eta$ 项, 反正取了极限 $\eta\to0^+$ 以后, 他只是起到一个规定极点绕过方式的作用, 不影响我们现在的讨论. 要是想求一个能级的微扰修正, 自然是把格林函数的矩阵元算出来:

$$\langle n|\hat{G}^R(E)|n\rangle=\langle n|\hat{G}_0^R(E)|n\rangle+\langle n|\hat{G}_0^R(E)\hat{V}\hat{G}_0^R(E)|n\rangle \tag{314}$$

我们先算第一项:

$$\langle n|\hat{G}_0^R(E)|n\rangle=\frac{1}{E-E_n^{(0)}} \tag{315}$$

其中 $E_n^{(0)}$ 是 $\hat{H}_0$ 的本征值. 我们看第二项哈, $G_0^R(E)$ 是 $\hat{H}_0$ 的函数, 所以他和 $\hat{H}_0$ 有相同的本征态:

$$\langle n|\hat{G}_0^R(E)\hat{V}\hat{G}_0^R(E)|n\rangle=\frac{\langle n|\hat{V}|n\rangle}{(E-E_n^{(0)})^2} \tag{316}$$

所以我们得到:

$$\langle n|\hat{G}^R(E)|n\rangle=\frac{1}{E-E_n^{(0)}}+\frac{\langle n|\hat{V}|n\rangle}{(E-E_n^{(0)})^2}=\frac{1}{E-\left(E_n^{(0)}+\langle n|\hat{V}|n\rangle\right)} \tag{317}$$

我们考虑到:

$$\frac{1}{x-a}=\frac{1}{x}+\frac{a}{x^2} \tag{318}$$

所有后面两项可以加起来:

$$\frac{1}{E-E_n^{(0)}-\langle n|\hat{V}|n\rangle}=\frac{1}{E-E_n^{(0)}}+\frac{\langle n|\hat{V}|n\rangle}{(E-E_n^{(0)})^2} \tag{319}$$

这样读出奇点就容易了:

$$E_n\approx E_n^{(0)}+\langle n|\hat{V}|n\rangle \tag{320}$$

确实和扰动计算的结果一样!

我们再看二阶:

$$\hat{G}^R(E) \approx \hat{G}_0^R(E) + \hat{G}_0^R(E)\hat{V}\hat{G}_0^R(E) + \hat{G}_0^R(E)\hat{V}\hat{G}_0^R(E)\hat{V}\hat{G}_0^R(E) \tag{321}$$

同样地, 我们计算矩阵元:

$$\langle n|\hat{G}^R(E)|n\rangle = \langle n|\hat{G}_0^R(E)|n\rangle + \langle n|\hat{G}_0^R(E)\hat{V}\hat{G}_0^R(E)|n\rangle + \langle n|\hat{G}_0^R(E)\hat{V}\hat{G}_0^R(E)\hat{V}\hat{G}_0^R(E)|n\rangle \tag{322}$$

前两项我们已经算过了, 现在我们算第三项:

$$\langle n|\hat{G}_0^R(E)\hat{V}\hat{G}_0^R(E)\hat{V}\hat{G}_0^R(E)|n\rangle = \sum_m \frac{\langle n|\hat{V}|m\rangle\ \langle m|\hat{V}|n\rangle}{(E-E_n^{(0)})(E-E_m^{(0)})(E-E_n^{(0)})} \tag{323}$$

整理一下:

$$\langle n|\hat{G}^R(E)|n\rangle = \frac{1}{E-E_n^{(0)}} + \frac{\langle n|\hat{V}|n\rangle}{(E-E_n^{(0)})^2} + \sum_m \frac{|\langle n|\hat{V}|m\rangle|^2}{(E-E_n^{(0)})^2(E-E_m^{(0)})} \tag{324}$$

我们现在可以写成:

$$\langle n|\hat{G}^R(E)|n\rangle = \frac{1}{E-E_n^{(0)}} + \frac{1}{(E-E_n^{(0)})^2}\left[\langle n|\hat{V}|n\rangle + \sum_{m\neq n} \frac{|\langle n|\hat{V}|m\rangle|^2}{E-E_m^{(0)}}\right] \tag{325}$$

我们定义:

$$\Sigma_n^{(2)}(E) = \langle n|\hat{V}|n\rangle + \sum_{m\neq n} \frac{|\langle n|\hat{V}|m\rangle|^2}{E-E_m^{(0)}} \tag{326}$$

自然就有:

$$\Delta E_n^{(2)} = \Sigma_n^{(2)}(E_n^{(0)}) = \langle n|\hat{V}|n\rangle + \sum_{m\neq n} \frac{|\langle n|\hat{V}|m\rangle|^2}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}} \tag{327}$$

这个和我们之前学过的二阶微扰理论结果完全一致! 所以说, 通过格林函数的 Dyson 方程和 Born 级数, 我们完全可以重新导出微扰理论的结果.

我们现在来解释一下我们使用非微扰方法求解 Dyson 方程的时候的困难:

$$\hat{G}^R(E) = \frac{1}{E-\hat{H}_0-\hat{V}+\mathrm{i}\,\eta} \tag{328}$$

看起来, 我们只需要做一件事: 就是找到算符 $E-\hat{H}_0-\hat{V}$ 的逆, 然后这不就是我们学量子力学扰动理论时候遇到的问题吗? 如果投影到 $\hat{H}_0$ 的本征态空间上, 那么我们就需要求解:

$$\begin{bmatrix} E-E_0^{(0)}-V_{00} & -V_{01} & -V_{02} & \cdots \\ -V_{10} & E-E_1^{(0)}-V_{11} & -V_{12} & \cdots \\ -V_{20} & -V_{21} & E-E_2^{(0)}-V_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}^{-1} \tag{329}$$

这个矩阵的维度是无限的, 除非 $\hat{H}_0$ 的本征态空间是有限维的, 否则我们根本没法求出这个矩阵的逆. 如果能够求出这个矩阵的逆, 我们还费什么劲去用 Dyson 方程和 Born 级数呢? 只有在极少数情况下, 我们才能够解析地求出这个矩阵的逆, 比如我们就是考虑 exact diagonalization 的时候, 那就是说我们截断了这个矩阵, 只考虑有限维的子空间, 这样我们就能求出这个矩阵的逆了. 或者, 还有很少的一些可积模型 (integrable model), 我们也能解析地求出这个矩阵的逆. 所以说, Dyson 方程和 Born 级数的非微扰求解, 实际上并没有比直接求解 Hamiltonian 的本征态和本征值更简单多少.

7 格林函数：自能和展宽

我们之前讨论谱密度的时候，我们提到过，如果一个粒子是在 Hamiltonian 的本征态上的时候，那么它的谱密度就是一个 δ 函数. 而且我们计算告诉我们，他会一直保持在那个本征态上 (我们还是讨论的不含时的 Hamiltonian). 但是现在我们介绍了，粒子和其他粒子之间的相互作用，那么这个粒子就不再会一直保持在那个本征态上了. 更复杂的，如果这个例子和可能的连续态 $|k\rangle$ 相互作用 (黑话叫做耦合 coupling)，那么这个粒子就有可能从本征态 $|i\rangle$ 跃迁到连续态 $|k\rangle$ 上去. 因此，这个粒子在本征态 $|i\rangle$ 上的寿命就是有限的，也就是说，它在本征态 $|i\rangle$ 上的谱密度不再是一个 δ 函数了，而是一个有展宽 (broadening) 的峰.

我们现在的问题变成了：如果现在引入了耦合，原来的粒子变成什么了!? 他的能量怎么变的？他的谱密度又变成什么样子了？我们会发现，这个问题的答案和格林函数的自能 (self-energy) 有关.

现在我们来设置一下我们的问题. 假设单粒子能够存在的空间有两个部分：P 空间和 Q 空间. P 空间是我们感兴趣的空间，里面有我们想要研究的粒子. Q 空间是一个连续态空间，里面有一大堆连续态. Hamitlonian 自然是肯定包含了 P 空间和 Q 空间的部分，以及它们之间的耦合：

$$\hat{H} = \hat{H}_P + \hat{H}_Q + \hat{H}_{PQ} + \hat{H}_{QP} \tag{330}$$

其中 $\hat{H}_P$ 是 P 空间的 Hamiltonian，$\hat{H}_Q$ 是 Q 空间的 Hamiltonian，$\hat{H}_{PQ}$ 是从 Q 空间到 P 空间的耦合，$\hat{H}_{QP}$ 是从 P 空间到 Q 空间的耦合. 对应到我们的 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ 的形式，我们可以把 $\hat{H}_0 = \hat{H}_P + \hat{H}_Q$，把 $\hat{V} = \hat{H}_{PQ} + \hat{H}_{QP}$. 用矩阵表示起来就是：

$$\hat{H}_0 = \begin{bmatrix} \hat{H}_{pp} & 0 \\ 0 & \hat{H}_{qq} \end{bmatrix}, \quad \hat{V} = \begin{bmatrix} 0 & \hat{H}_{pq} \\ \hat{H}_{qp} & 0 \end{bmatrix} \tag{331}$$

我们的未耦合格林函数 $\hat{G}_0(E)$ 也是类似的：

$$\hat{G}_0(E) = \begin{bmatrix} (E - H_{pp})^{-1} & 0 \\ 0 & (E - H_{qq})^{-1} \end{bmatrix} \tag{332}$$

为了等下好写，我们定义：

$$g_{0,p}(E) \equiv (E - H_{pp})^{-1}, \quad g_{0,q}(E) \equiv (E - H_{qq})^{-1} \tag{333}$$

所以现在我们有：

$$\hat{G}_0(E) = \begin{bmatrix} g_{0,p}(E) & 0 \\ 0 & g_{0,q}(E) \end{bmatrix} \tag{334}$$

现在就是纯线性代数操作了，我们把 Dyson 方程：

$$\hat{G}(E) = \hat{G}_0(E) + \hat{G}_0(E)\hat{V}\hat{G}(E) \tag{335}$$

展开成矩阵形式：

$$\begin{bmatrix} G_{pp}(E) & G_{pq}(E) \\ G_{qp}(E) & G_{qq}(E) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_{0,p}(E) & 0 \\ 0 & g_{0,q}(E) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} g_{0,p}(E) & 0 \\ 0 & g_{0,q}(E) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & H_{pq} \\ H_{qp} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} G_{pp}(E) & G_{pq}(E) \\ G_{qp}(E) & G_{qq}(E) \end{bmatrix} \tag{336}$$

然后我们把矩阵乘法算出来，得到四个方程：

$$G_{pp}(E) = g_{0,p}(E) + g_{0,p}(E)H_{pq}G_{qp}(E) \tag{337}$$
$$G_{pq}(E) = g_{0,p}(E)H_{pq}G_{pp}(E) \tag{338}$$

$$G_{qp}(E) = g_{0,q}(E)H_{qp}G_{pp}(E) \tag{339}$$
$$G_{qq}(E) = g_{0,q}(E) + g_{0,q}(E)H_{qp}G_{pq}(E) \tag{340}$$

我们现在的目标是把 $G_{pp}(E)$ 算出来，因为 P 空间才是我们感兴趣的空间．我们把第二个方程代入第一个方程，得到：

$$G_{pp}(E) = g_{0,p}(E) + g_{0,p}(E)H_{pq}g_{0,q}(E)H_{qp}G_{pp}(E) \tag{341}$$

然后我们把这个方程整理一下，得到：

$$G_{pp}(E) = g_{0,p}(E) + g_{0,p}(E)(H_{pq}g_{0,q}(E)H_{qp})G_{pp}(E) \tag{342}$$

也就是说，P 空间的格林函数 $G_{pp}(E)$ 满足一个类似 Dyson 方程的形式，但是多了一个项 $H_{pq}g_{0,q}(E)H_{qp}$. 我们把这个项定义为 P 空间的自能 (self-energy):

定义 7.1: 自能, Self-Energy

对于两个子空间 P 和 Q，我们关心的 P 空间的自能定义为：

$$\Sigma_P(E) \equiv H_{pq}g_{0,q}(E)H_{qp} \tag{343}$$

其实就是有效的记录了 Q 空间对 P 空间的影响.

因此，我们可以把 P 空间的格林函数写成：

$$G_{pp}(E) = g_{0,p}(E) + g_{0,p}(E)\Sigma_P(E)G_{pp}(E) \tag{344}$$

其中：

$$\Sigma_P(E) = H_{pq}g_{0,q}(E)H_{qp} = H_{pq}\frac{1}{E - H_{qq}}H_{qp} \tag{345}$$

我们现在还是需要吧 $G_{pp}(E)$ 解出来．我们把上面的方程整理一下，得到：

$$(\mathbb{1} - g_{0,p}(E)\Sigma_P(E))G_{pp}(E) = g_{0,p}(E) \tag{346}$$

因此，我们得到：

$$G_{pp}(E) = (\mathbb{1} - g_{0,p}(E)\Sigma_P(E))^{-1}g_{0,p}(E) \tag{347}$$

我们把 $g_{0,p}(E)$ 代入，得到：

$$G_{pp}(E) = (\mathbb{1} - \frac{1}{E - H_{pp}}\Sigma_P(E))^{-1}\frac{1}{E - H_{pp}} \tag{348}$$

我们把上面的式子再整理一下，得到：

$$G_{pp}(E) = \frac{1}{E - H_{pp} - \Sigma_P(E)} \tag{349}$$

这就是我们想要的结果！我们发现，P 空间的格林函数 $G_{pp}(E)$ 和未耦合的格林函数 $g_{0,p}(E)$ 的区别就在于多了一个自能项 $\Sigma_P(E)$．这个自能项记录了 Q 空间对 P 空间的影响.

说来说去，咱们自能算符目前还是一个算符：

$$\Sigma_P(E) = H_{pq}\frac{1}{E - H_{qq}}H_{qp} \tag{350}$$

要是想要更具体一点，我们还是得给他投影到矩阵元上. 我们采取一个一般性的，但是没那么复杂的模型. 我们考虑 Q 空间的本征态 $|k\rangle$，以及 P 空间的本征态 $|n\rangle$. 自能是一个算符，所以如果我们想知道一个能级因为耦合而产生的变化，我们就需要计算自能在这个能级上的矩阵元:

$$\Sigma_{P,n}(E) = \langle n|\Sigma_P(E)|n\rangle = \langle n|H_{pq}\frac{1}{E - H_{qq}}H_{qp}|n\rangle \tag{351}$$

我们把 Q 空间的本征态 $|k\rangle$ 插入到上面的式子中，得到:

$$\Sigma_{P,n}(E) = \sum_{k,k'} \langle n|H_{pq}|k\rangle \langle k|\frac{1}{E - H_{qq}}|k'\rangle \langle k'|H_{qp}|n\rangle \tag{352}$$

注意，我们应用了 Q 空间的完备关系 $\mathbb{1}_Q = \sum_k |k\rangle \langle k|$. 这个单位只是针对 Q 空间的，不是针对整个空间的. 所以我们有:

$$\frac{1}{E - H_{qq}} = \sum_k \frac{1}{E - E_k} |k\rangle \langle k| \tag{353}$$

从而矩阵元化简为:

$$\Sigma_{P,n}(E) = \sum_k \frac{|\langle k|H_{qp}|n\rangle|^2}{E - E_k} \tag{354}$$

我们要是展开那个矩阵元 (分子上的)，我们有:

$$\langle n|H_{pq}|k\rangle \times \langle k|H_{qp}|n\rangle \tag{355}$$

第一个矩阵元是从 P 空间的本征态 $|n\rangle$ 跃迁到 Q 空间的本征态 $|k\rangle$ 的幅度，第二个矩阵元是从 Q 空间的本征态 $|k\rangle$ 跃迁回 P 空间的本征态 $|n\rangle$ 的幅度. 实际上很好理解: 我们了解国外的最好方法就是看看国外的情况，也就是先从国内跑到国外，然后再从国外跑回国内. 因此，这个矩阵元的乘积就是从 $|n\rangle$ 跃迁到 $|k\rangle$ 然后再跃迁回 $|n\rangle$ 的总幅度. 因为 $H_{qp} = H_{pq}^\dagger$，所以这个乘积等于:

$$|\langle k|H_{qp}|n\rangle|^2 := |V_{nk}|^2 \tag{356}$$

因此，我们最终得到自能的矩阵元:

$$\Sigma_{P,n}(E) = \sum_k \frac{|V_{nk}|^2}{E - E_k} \tag{357}$$

现在我们引入一些物理现实，真实的 Q 空间通常是一个连续态空间，也就是说，k 是连续变量. 所以我们把上面的求和改成积分:

$$\Sigma_{P,n}(E) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|V(\varepsilon)|^2}{E - \varepsilon}\rho(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon \tag{358}$$

其中 $\rho(\epsilon)$ 是 Q 空间的态密度. 现在，引入因果性，我们考察推迟格林函数，以及推迟格林函数的自能:

$$\Sigma^R_{P,n}(E) = \lim_{\epsilon\to 0^+}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{|V(\varepsilon)|^2}{E - \varepsilon + \mathrm{i}\,\epsilon}\rho(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon \tag{359}$$

我们永远把 ϵ 留作一个正的无穷小量，而 ε 是积分变量. 我们现在要计算上面的积分. 我们把分母拆成实部和虚部:

$$\frac{1}{E - \varepsilon + \mathrm{i}\,\epsilon} = \frac{E - \varepsilon}{(E-\varepsilon)^2 + \epsilon^2} - \mathrm{i}\frac{\epsilon}{(E-\varepsilon)^2 + \epsilon^2} \tag{360}$$

因此，自能的实部和虚部分别是:

$$\mathrm{Re}\,\Sigma^R_{P,n}(E) = \lim_{\epsilon\to 0^+}\int_{-\infty}^{\infty} |V(\varepsilon)|^2\rho(\varepsilon)\frac{E - \varepsilon}{(E-\varepsilon)^2 + \epsilon^2}\,\mathrm{d}\varepsilon \tag{361}$$

$$\operatorname{Im}\Sigma^R_{P,n}(E) = -\lim_{\epsilon\to 0^+}\int_{-\infty}^{\infty}|V(\varepsilon)|^2\rho(\varepsilon)\frac{\epsilon}{(E-\varepsilon)^2+\epsilon^2}\,\mathrm{d}\varepsilon \tag{362}$$

我们先来看实部. 我们注意到, 当 $\epsilon\to 0^+$ 的时候, 上面的积分就是**主值积分** (Cauchy principal value):

$$\operatorname{Re}\Sigma^R_{P,n}(E) = \mathscr{P}\int_{-\infty}^{\infty}|V(\varepsilon)|^2\rho(\varepsilon)\frac{1}{E-\varepsilon}\,\mathrm{d}\varepsilon \tag{363}$$

主值积分的意思是, 当积分变量 ε 靠近 E 的时候, 我们把那个点挖掉, 然后取极限. 换句话说就是, 这个主值积分会修正我们原本的能级的位置.

现在我们来看虚部:

$$\operatorname{Im}\Sigma^R_{P,n}(E) = -\lim_{\epsilon\to 0^+}\int_{-\infty}^{\infty}|V(\varepsilon)|^2\rho(\varepsilon)\frac{\epsilon}{(E-\varepsilon)^2+\epsilon^2}\,\mathrm{d}\varepsilon \tag{364}$$

还记得我们之前说的那个 Lorentzian 函数吗?

$$L(\varepsilon,\epsilon) = \frac{1}{\pi}\frac{\epsilon}{\varepsilon^2+\epsilon^2} \tag{365}$$

当 $\epsilon\to 0^+$ 的时候, 这个函数会变成 δ 函数:

$$\lim_{\epsilon\to 0^+} L(\varepsilon,\epsilon) = \delta(\varepsilon) \tag{366}$$

因此, 我们可以把虚部写成:

$$\operatorname{Im}\Sigma^R_{P,n}(E) = -\pi\lim_{\epsilon\to 0^+}\int_{-\infty}^{\infty}|V(\varepsilon)|^2\rho(\varepsilon)L(\varepsilon,\epsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon \tag{367}$$

从而我们得到:

$$\operatorname{Im}\Sigma^R_{P,n}(E) = -\pi\int_{-\infty}^{\infty}|V(\varepsilon)|^2\rho(\varepsilon)\delta(E-\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon \tag{368}$$

也就是说:

$$\operatorname{Im}\Sigma^R_{P,n}(E) = -\pi|V(E)|^2\rho(E) \tag{369}$$

我们看到, 自能的虚部和态密度成正比. 我们现在定义展宽 $\Gamma_n(E)$:

定义 7.2: 展宽, Broadening

对于 P 空间的本征态 $|n\rangle$, 我们定义展宽为:

$$\Gamma_n(E) = -2\operatorname{Im}\Sigma(E) = 2\pi|V(E)|^2\rho(E) \tag{370}$$

展宽描述了粒子从 P 空间的本征态 $|n\rangle$ 跃迁到 Q 空间的连续态的速率.

因此, 我们最终得到推迟格林函数的自能:

$$\Sigma^R_{P,n}(E) = \mathscr{P}\int_{-\infty}^{\infty}|V(\varepsilon)|^2\rho(\varepsilon)\frac{1}{E-\varepsilon}\,\mathrm{d}\varepsilon - \mathrm{i}\frac{\Gamma_n(E)}{2} \tag{371}$$

回头看看, 这个虚部怎么来的? 我们必须引入因果性, 所以我们必须考虑推迟格林函数, 然后我们在分母上加上一个 $\mathrm{i}\epsilon$. 但是因为粒子能够从 P 空间的本征态 $|n\rangle$ 跃迁到 Q 空间的连续态, 这个微小的虚部实际上是被"放大"了. 这就意味着, 粒子跳进了连续态之后, 他的相位信息 (虚部) 会和无数个连续态纠缠在一起, 从而很难在复杂的干涉之后再回到原来的态上, 这种无法回来的效应就

体现在虚部上，表现为概率幅的丢失．还有一个重要前提，就是，Q 空间是一个连续态空间，也就是说，态密度 $\rho(E)$ 是连续的，这样才能保证粒子一旦跳进连续态之后，就很难再回到原来的态上去．

物理学果然是双标的艺术？我们之前大多数推导和计算都是明目张胆的忽略了积分，求导，求极限等等操作的交换顺序问题．但是现在我们为了得到正确的结果，却不得不小心翼翼地处理这些操作的顺序问题．核心问题有三点：态的个数的极限：$N \to \infty$，无穷小参数 $\epsilon \to 0^+$，以及多密算够密？我们看看离散情况啊，我们的自能是：

$$\Sigma_{P,n}(E) = \sum_k \frac{|V_{nk}|^2}{E - E_k + \mathrm{i}\,\epsilon} \tag{372}$$

如果 E 不等于 E_k 中的任何一个，那么当我们让 $\epsilon \to 0^+$ 的时候，自能就是实数，虚部是 0：

$$\lim_{\epsilon \to 0^+} \frac{\eta}{\Delta^2 + \eta^2} = 0 \quad (\Delta \neq 0) \tag{373}$$

但是如果 E 恰好等于某个 $E_{k'}$，那么当我们让 $\epsilon \to 0^+$ 的时候，自能的虚部就会发散：

$$\lim_{\epsilon \to 0^+} \frac{\epsilon}{(E - E_{k'})^2 + \epsilon^2} = \lim_{\epsilon \to 0^+} \frac{\epsilon}{\epsilon^2} = +\infty \tag{374}$$

这个分母上的无穷小是没有办法被人抵消的，不像是连续态的情况，那里我们有一个积分测度，也是无穷小．这说明，在离散能级的情况下，自能的虚部要么是 0，要么是发散的．自能虚部是 0，格林函数也没有虚部，就是没有 $\mathrm{i}\,\Gamma$ 项，也就是说没有展宽！我们不能见到 Lorentzian 就说他是 δ 函数，有无那个趋向于 0 的极限很重要！

我们现在展示一下展宽真的就是在时域上的衰退，我们假设对于某个能级 n，能量 E_n，我们假设自能已经被计算出来了：

$$\Sigma^R(E) = \Delta(E) - \mathrm{i}\frac{\Gamma(E)}{2} \tag{375}$$

再进一步假设，他们甚至不依赖于能量 E，也就是说，$\Delta(E) = \Delta$，$\Gamma(E) = \Gamma$．那么，这个能级的推迟格林函数就是：

$$G^R(E) = \frac{1}{E - (E_n + \Delta) + \mathrm{i}\,\Gamma/2} \tag{376}$$

我们需要把这个格林函数变换到时域上去：

$$G^R(t) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Et/\hbar}}{E - (E_n + \Delta) + \mathrm{i}\,\Gamma/2}\,\mathrm{d}E \tag{377}$$

我们注意到，这个积分可以通过留数定理来计算．我们已经重复过无数次了：

$$G^R(t) = \frac{1}{\mathrm{i}\,\hbar}\Theta(t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(E_n+\Delta)t/\hbar}\mathrm{e}^{-\Gamma t/2\hbar} \tag{378}$$

这立刻提示了两个问题：1. 在时域，本来应该是按照 E 的本征态振荡的，现在多了一个 Δ 项，说明能级被移动了；2. 多了一个指数衰减项，说明粒子在这个能级上的寿命是有限的，寿命大约是 $\tau = \hbar/\Gamma$：

$$\tau = \frac{\hbar}{\Gamma} \quad \Gamma = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} |V(\varepsilon)|^2 \rho(\varepsilon)\delta(E - \varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon \tag{379}$$

我们看到，展宽 Γ 越大，寿命 τ 越短．这和我们之前的物理直觉是一致的：耗散越强，寿命越短．这个特征时间 τ 也被称为单粒子弛豫时间 (relaxation time)．

8 格林函数: 几个例子 1

现在我们整合一下, 把之前学过的内容放在一起, 看看格林函数的具体概念和细节是怎么应用的. 我们的第一个例子是一维连续空间中的 δ 势阱, 也就是

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \lambda\delta(x) \tag{380}$$

其中 m 是粒子的质量, λ 是势阱的强度, 如果 $\lambda < 0$ 则表示吸引势阱, $\lambda > 0$ 则表示排斥势阱 (势垒). 我们的目标自然是求出来这个系统的格林函数 (full Green function):

$$(z\mathbb{1} - \hat{H})\hat{G} = \mathbb{1} \tag{381}$$

我们已经知道, 这个格林函数可以通过无扰动格林函数 (free Green function) $\hat{G}_0$ 来表示, 也就是 Dyson 方程:

$$\hat{G} = \hat{G}_0 + \hat{G}_0\hat{V}\hat{G} \tag{382}$$

其中无扰动格林函数 $\hat{G}_0$ 满足

$$(z\mathbb{1} - \hat{H}_0)\hat{G}_0 = \mathbb{1} \tag{383}$$

投影到位置矩阵元上:

$$\left(z + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) G_0(x, x'; z) = \delta(x - x') \tag{384}$$

我们可以通过傅里叶变换来求解这个方程:

$$G_0(x, x'; z) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \tilde{G}_0(k; z)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k(x-x')}\,\mathrm{d}k \tag{385}$$

动量空间的无扰动格林函数 $\tilde{G}_0(k; z)$ 好求:

$$\tilde{G}_0(k; z) = \frac{1}{z - \hbar^2 k^2/(2m)} \tag{386}$$

我们考虑推迟格林函数, 也就是 $z = E + \mathrm{i}\,\epsilon$:

$$G_0^R(k) = \frac{1}{E - \hbar^2 k^2/(2m) + \mathrm{i}\,\epsilon} \tag{387}$$

代入 Fourier 反变换:

$$G_0^R(x, x'; E) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k(x-x')}}{E - \hbar^2 k^2/(2m) + \mathrm{i}\,\epsilon}\,\mathrm{d}k \tag{388}$$

整理一下再算留数:

$$G_0^R(x, x'; E) = -\frac{2m}{\hbar^2}\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k(x-x')}}{k^2 - k_0^2 - \mathrm{i}\,\eta}\,\mathrm{d}k \tag{389}$$

计算留数, 我们注意到, 奇点一个在上半平面, 一个在下半平面. 如果 $x - x' > 0$, 我们闭合上半平面, 积分结果为

$$2\pi\mathrm{i}\,\mathrm{Res} = 2\pi\mathrm{i}\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k_0(x-x')}}{2k_0} = \frac{\mathrm{i}\,\pi}{k_0}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k_0(x-x')} \tag{390}$$

如果 $x - x' < 0$, 我们闭合下半平面, 积分结果为

$$-2\pi\mathrm{i}\,\mathrm{Res} = \frac{\mathrm{i}\,\pi}{k_0}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,k_0(x-x')} \tag{391}$$

这样不管是哪种情况, 我们都可以把结果写成:

$$G_0^R(x,x';E) = -\frac{2m}{2\pi\hbar^2}\cdot\frac{\mathrm{i}\,\pi}{k_0}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k_0|x-x'|} = \frac{m}{\mathrm{i}\,\hbar^2 k_0}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k_0|x-x'|} \tag{392}$$

这个物理意义是, 从位置 x' 发出的波, 以动量 k_0 向四面八方传播, 没问题!

接下来我们回到 Dyson 方程:

$$G^R(x,x';E) = G_0^R(x,x';E) + \int \mathrm{d}x''\, G_0^R(x,x'';E)V(x'')G^R(x'',x';E) \tag{393}$$

由于势阱是 δ 函数, 所以积分一下就变成:

$$G^R(x,x';E) = G_0^R(x,x';E) + \lambda G_0^R(x,0;E)G^R(0,x';E) \tag{394}$$

我们把 $x=0$ 代入上式, 得到:

$$G^R(0,x';E) = G_0^R(0,x';E) + \lambda G_0^R(0,0;E)G^R(0,x';E) \tag{395}$$

整理一下:

$$G^R(0,x';E) = \frac{G_0^R(0,x';E)}{1-\lambda G_0^R(0,0;E)} \tag{396}$$

代入回去:

$$G^R(x,x';E) = G_0^R(x,x';E) + \frac{\lambda G_0^R(x,0;E)G_0^R(0,x';E)}{1-\lambda G_0^R(0,0;E)} \tag{397}$$

首先我们注意到:

$$G_0^R(0,0;E) = \frac{m}{\mathrm{i}\,\hbar^2 k_0} \tag{398}$$

从而那个分母是:

$$1-\lambda G_0^R(0,0;E) = 1 - \frac{m\lambda}{\mathrm{i}\,\hbar^2 k_0} = \frac{\hbar^2 k_0 + \mathrm{i}\,m\lambda}{\hbar^2 k_0} \tag{399}$$

然后我们算分子:

$$\lambda G_0^R(x,0;E)G_0^R(0,x';E) = \lambda\left(\frac{m}{\mathrm{i}\,\hbar^2 k_0}\right)^2 \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k_0|x|}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k_0|x'|} \tag{400}$$

最后我们把它们合起来:

$$G^R(x,x';E) = \frac{m}{\mathrm{i}\,\hbar^2 k_0}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k_0|x-x'|} - \frac{m^2\lambda}{\hbar^4 k_0^2 + \mathrm{i}\,m\lambda\hbar^2 k_0}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k_0(|x|+|x'|)} \tag{401}$$

这就是我们的一维 δ 势阱的推迟格林函数完整表达式. 第一项是粒子在没有势阱时的传播: 直接从 x' 到 x 的振幅, 就是和相对距离 $|x-x'|$ 成指数关系的波. 第二项则是粒子先从 x' 传播到势阱位置 0, 然后被势阱散射, 再从 0 传播到 x 的振幅: 不经过远点的势能井, 就没有这个贡献. 如果势能很弱: $\lambda\to 0$, 那么第二项就消失了, 我们恢复到自由粒子的格林函数. 如果势能很强: $\lambda\to\infty$, 那么我们就要考虑:

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k_0|x-x'|} - \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k_0(|x|+|x'|)} \tag{402}$$

如果我们有 x 和 x' 在势阱的同一侧, 比如说都大于零, 那么 $x=0$ 时候, 这两项正好抵消, 也就是说粒子不可能穿过这个无穷深的势垒, 这符合我们的物理直觉: 势垒无穷高, 粒子无法穿过的边界条件.

接下来我们讨论一个新例子: 一维紧束缚模型中的单杂质 (Single Impurity in 1D Tight-Binding Model). 这个模型就是一串原子, 每个原子上有一个轨道, 轨道之间通过近邻跃迁耦合, 但是在一开始的院子上有一个杂质. 这个模型的自由 Hamiltonian 是:

$$\hat{H}_0 = -t\sum_n (|n\rangle\langle n+1| + |n+1\rangle\langle n|) \tag{403}$$

其中 $t>0$ 是跃迁强度, $|n\rangle$ 是第 n 个原子的轨道. 杂质势能是:

$$\hat{V} = V_0\,|0\rangle\langle 0| \tag{404}$$

也就是说只有在 $n=0$ 位置上有一个额外的势能 V_0. 如果 V_0 是正的, 那么就是排斥杂质; 如果 V_0 是负的, 那么就是吸引杂质. 我们的想法是求出原点处的格林函数, 也就是 $G^R(0,0;E)$. 这个例子的来源是, 我们可以用 STM (扫描隧道显微镜) 来测量材料表面的局域态密度, 而局域态密度正好和格林函数的虚部成正比:

$$\rho(n,E) = -\frac{1}{\pi}\operatorname{Im} G^R(0,0;E) \tag{405}$$

我们考虑算符 Dyson 方程:

$$\hat{G} = \hat{G}_0 + \hat{G}_0\hat{V}\hat{G} \tag{406}$$

投影到位置矩阵元上:

$$\langle n|\hat{G}|m\rangle = \langle n|\hat{G}_0|m\rangle + \sum_{l,k} \langle n|\hat{G}_0|l\rangle\ \langle l|\hat{V}|k\rangle\ \langle k|\hat{G}|m\rangle \tag{407}$$

由于势能只有在 0 位置上有贡献, 所以上式变成:

$$G(n,m;E) = G_0(n,m;E) + V_0 G_0(n,0;E)G(0,m;E) \tag{408}$$

我们把 $n=0, m=0$ 代入上式, 得到:

$$G(0,0;E) = G_0(0,0;E) + V_0 G_0(0,0;E)G(0,0;E) \tag{409}$$

整理一下:

$$G(0,0;E) = \frac{G_0(0,0;E)}{1 - V_0 G_0(0,0;E)} \tag{410}$$

所以我们只需要算出无扰动格林函数在原点处的矩阵元 $G_0(0,0;E)$ 就可以了:

$$G_0^0(0,0;E) = \langle 0|\frac{1}{E-\hat{H}_0+\mathrm{i}\,\epsilon}|0\rangle \tag{411}$$

现在我们利用动量表象来计算, 因为 $\hat{H}_0$ 在动量表象下是对角的, 从而我们可以考虑 Fourier 变换:

$$|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_k |k\rangle = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{1}{2\pi}\,|k\rangle\,\mathrm{d}k \tag{412}$$

在 k 空间下, Hamiltonian 的本征值是:

$$\varepsilon(k) = -2t\cos(k) \tag{413}$$

从而我们有:

$$G_0^0(0,0;E) = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{1}{2\pi}\frac{1}{E+2t\cos(k)+\mathrm{i}\,\epsilon}\,\mathrm{d}k \tag{414}$$

对于这种三角函数在下面的积分, 我们可以考虑:

$$z = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k} \Rightarrow \mathrm{d}z = \mathrm{i}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k}\,\mathrm{d}k \Rightarrow \mathrm{d}k = \frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{i}\,z} \tag{415}$$

从而:

$$\cos k = \frac{z + z^{-1}}{2} = \frac{z^2 + 1}{2z} \tag{416}$$

现在我们需要计算的积分就是:

$$\oint_{|z|=1} \frac{1}{2\pi} \frac{1}{E + t(z + z^{-1}) + \mathrm{i}\,\epsilon} \cdot \frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{i}\,z} \tag{417}$$

从而我们有:

$$\frac{1}{2\pi\,\mathrm{i}} \oint_{|z|=1} \frac{1}{tz^2 + Ez + t + \mathrm{i}\,\epsilon}\,\mathrm{d}z \tag{418}$$

这个积分有两个极点, 分别是:

$$z_+ = \frac{-E + \sqrt{E^2 - 4t^2}}{2t}, \quad z_- = \frac{-E - \sqrt{E^2 - 4t^2}}{2t} \tag{419}$$

我们需要判断哪个极点在单位圆内, 哪个极点在单位圆外. 我们自然是研究束缚态, 也就是 $|E| > 2t$ 的情况, 此时 $E^2 - 4t^2 > 0$, 从而 z_+ 是在圆内的:

$$\mathrm{Res} = \frac{1}{\sqrt{E^2 - 4t^2}} \tag{420}$$

从而可以写出积分:

$$I = \frac{\mathrm{sgn}(E)}{\sqrt{E^2 - 4t^2}} \tag{421}$$