凝聚态物理导论

刘沛松[†]

[†] 抽象物理研究所

2025 年 11 月 18 日

目录

1 格林函数

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:

$$\int f(t)\delta(t-t_0)\,\mathrm{d}t = f(t_0) \tag{1}$$

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:

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

利用线性的特点, 我们可以构造出一个格林函数满足:

$$x(t) = \int G(t,t')f(t')\,\mathrm{d}t' \tag{5}$$

代入我们的线性微分方程, 我们可以得到:

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

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.

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.

1.1 经典力学回顾: 带有阻尼的谐振子

我们先来回顾一下经典力学中带有阻尼的谐振子系统. 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. 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:

$$m\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}G(t-t')+\gamma\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}G(t-t')+kG(t-t')=\delta(t-t') \tag{12}$$

我们先考虑 $t\neq t'$, 的区域, 也就是齐次方程:

$$m\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}G(t-t')+\gamma\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}G(t-t')+kG(t-t')=0 \tag{13}$$

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 $G^{>}(t-t')$. 我们先看特征方程:

$$m\lambda^2+\gamma\lambda+k=0 \tag{14}$$

解得:

$$\lambda=\frac{-\gamma\pm\sqrt{\gamma^2-4mk}}{2m} \tag{15}$$

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:

$$\beta = \frac{\gamma}{2m}, \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad \omega_1 = \sqrt{\omega_0^2 - \beta^2} = \sqrt{\frac{k}{m} - \left(\frac{\gamma}{2m}\right)^2} \tag{16}$$

对于每一种情况, 我们都可以写出齐次方程的通解.

以欠阻尼情况为例, 齐次方程的通解为:

$$G(t, t') = \mathrm{e}^{-\beta t}(C_1 \cos\omega_1 t + C_2 \sin\omega_1 t) \tag{17}$$

对于 $t < t'$ 的区域, 我们的解释:

$$G^{<}(t, t') = \mathrm{e}^{-\beta t}(A_1 \cos\omega_1 t + A_2 \sin\omega_1 t) \tag{18}$$

对于 $t > t'$ 的区域, 我们的解释:

$$G^{>}(t, t') = \mathrm{e}^{-\beta t}(B_1 \cos\omega_1 t + B_2 \sin\omega_1 t) \tag{19}$$

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:

$$G^{<}(t, t') = 0 \quad (t < t') \tag{20}$$

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:

$$G^{<}(t', t') = G^{>}(t', t') \tag{21}$$

由于 $G^{<}(t', t') = 0$, 所以我们有:

$$0 = \mathrm{e}^{-\beta t'}(B_1 \cos\omega_1 t' + B_2 \sin\omega_1 t') \tag{22}$$

接下来是跳跃条件, 我们对格林函数方程在 $t = t'$ 处积分:

$$\int_{t'-\varepsilon}^{t'+\varepsilon} \left[m\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}G(t-t') + \gamma\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}G(t-t') + kG(t-t') \right] \mathrm{d}t = \int_{t'-\varepsilon}^{t'+\varepsilon} \delta(t-t')\, \mathrm{d}t \tag{23}$$

取 $\varepsilon \to 0$, 我们得到:

$$m\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}G(t-t')\right]_{t=t'-0}^{t=t'+0} = 1 \tag{24}$$

也就是说:

$$m\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}G^{>}(t', t') - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}G^{<}(t', t')\right) = 1 \tag{25}$$

由于 $G^{<}(t', t') = 0$, 所以:

$$m\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}G^{>}(t', t') = 1 \tag{26}$$

从而我们可以解出 B_1 和 B_2:

$$B_1 = 0, \quad B_2 = \frac{1}{m\omega_1}\mathrm{e}^{\beta t'} \tag{27}$$

所以最终我们得到欠阻尼情况下的格林函数为:

$$G(t, t') = \Theta(t-t')\frac{1}{m\omega_1}\mathrm{e}^{-\beta(t-t')}\sin(\omega_1(t-t')) \tag{28}$$

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:

$$x(t)=\int_{-\infty}^{+\infty}G(t,t')f(t')\,\mathrm{d}t'=\int_{-\infty}^{t}\frac{1}{m\omega_1}\mathrm{e}^{-\beta(t-t')}\sin(\omega_1(t-t'))f(t')\,\mathrm{d}t' \tag{29}$$

这是我们之前在数学物理方法课程中学过的内容.

先咋我们考虑 Fourier 变换的方法来求解格林函数, 我们需要求解的函数是:

$$\hat{L}G(t-t')=\delta(t-t') \tag{30}$$

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:

$$\hat{L}G(\tau)=\delta(\tau) \tag{31}$$

我们对上式两边做 Fourier 变换:

$$\mathscr{F}\left[\frac{\mathrm{d}^2G(\tau)}{\mathrm{d}t^2}\right]=-\omega^2\tilde{G}(\omega),\quad \mathscr{F}\left[\frac{\mathrm{d}G(\tau)}{\mathrm{d}t}\right]=-\mathrm{i}\omega\tilde{G}(\omega),\quad \mathscr{F}\left[G(\tau)\right]=\tilde{G}(\omega) \tag{32}$$

所以我们得到:

$$(-m\omega^2-\mathrm{i}\gamma\omega+k)\tilde{G}(\omega)=1 \tag{33}$$

从而我们得到频域的格林函数为:

$$\tilde{G}(\omega)=\frac{1}{-m\omega^2-\mathrm{i}\gamma\omega+k}=\frac{1}{m(\omega_0^2-\omega^2)-\mathrm{i}\,\gamma\omega} \tag{34}$$

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.

$$(-m\omega^2-\mathrm{i}\gamma\omega+k)\tilde{G}(\omega)=1 \tag{35}$$

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:

$$|\tilde{G}(\omega)|=\frac{1}{\sqrt{(m(\omega_0^2-\omega^2))^2+(\gamma\omega)^2}} \tag{36}$$

以及相位:

$$\arg\tilde{G}(\omega)=\tan^{-1}\left(\frac{\gamma\omega}{m(\omega_0^2-\omega^2)}\right) \tag{37}$$

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:

$$\omega_{\mathrm{res}}=\sqrt{\omega_0^2-\frac{\gamma^2}{2m^2}} \tag{38}$$

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:

$$G(\tau)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\tilde{G}(\omega)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega\tau}\,\mathrm{d}\omega \tag{39}$$

这个数学技巧我们要熟悉:

$$G(\tau)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega\tau}}{-m\omega^2-\mathrm{i}\gamma\omega+k}\,\mathrm{d}\omega=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega\tau}}{-m(\omega^2+2\mathrm{i}\beta\omega-\omega_0^2)}\,\mathrm{d}\omega \tag{40}$$

我们自然是要把奇点找出来, 实际上之前解特征方程已经解出来了:

$$\omega_+=-\mathrm{i}\beta+\omega_1,\quad \omega_-=-\mathrm{i}\beta-\omega_1 \tag{41}$$

现在主要是把围道积分选对, 我们注意到被积因子中有 $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega\tau}$, 所以当 $\tau>0$ 的时候, 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). 使用留数定理, 我们考虑 $\omega=\omega_+$ 的留数:

$$\mathrm{Res}=\lim_{\omega\to\omega_+}(\omega-\omega_+)\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega\tau}}{-m(\omega-\omega_+)(\omega-\omega_-)}=\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_+\tau}}{-m(\omega_+-\omega_-)} \tag{42}$$

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):

$$\mathrm{Res}=\lim_{\omega\to\omega_-}(\omega-\omega_-)\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega\tau}}{-m(\omega-\omega_+)(\omega-\omega_-)}=\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_-\tau}}{-m(\omega_--\omega_+)} \tag{43}$$

所以我们得到:

$$\sum\mathrm{Res}=\frac{\mathrm{i}\,\mathrm{e}^{-\beta\tau}}{m\omega_1}\sin\omega_1\tau \tag{44}$$

这个时候应用留数定理要小心了!

$$\oint_\gamma f(\omega)\,\mathrm{d}\omega=-2\pi\mathrm{i}\sum\mathrm{Res} \tag{45}$$

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:

$$G(\tau)=\Theta(\tau)\frac{1}{m\omega_1}\mathrm{e}^{-\beta\tau}\sin\omega_1\tau \tag{46}$$

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.

目前为止, 我们还没有仔细探究过频域格林函数的相位延迟这个问题, 我们注意到:

$$\arg\tilde{G}(\omega)=\arctan\left(\frac{\gamma\omega}{m(\omega_0^2-\omega^2)}\right) \tag{47}$$

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.

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机会唯一方法: 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.

1.2 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). 就想象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:

$$\tilde{G}_R(\omega)=\int_{-\infty}^{+\infty} G_R(\tau)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega\tau}\,\mathrm{d}\tau=\int_{0}^{+\infty} G_R(\tau)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega\tau}\,\mathrm{d}\tau \tag{48}$$

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:

$$\tilde{G}_R(\omega)=\operatorname{Re}\tilde{G}_R(\omega)+\mathrm{i}\operatorname{Im}\tilde{G}_R(\omega) \tag{49}$$

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, $\omega=\operatorname{Re}\omega+\mathrm{i}\operatorname{Im}\omega$:

$$\tilde{G}_R(\omega)=\int_{0}^{+\infty} G_R(\tau)\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\operatorname{Re}\omega+\mathrm{i}\operatorname{Im}\omega)\tau}\,\mathrm{d}\tau=\int_{0}^{+\infty} G_R(\tau)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\operatorname{Re}\omega\tau}\mathrm{e}^{-\operatorname{Im}\omega\tau}\,\mathrm{d}\tau \tag{50}$$

我们的积分区间是从 0 到 $+\infty$, 所以只要 $\operatorname{Im}\omega>0$, 指数项 $\mathrm{e}^{-\operatorname{Im}\omega\tau}$ 就会让积分收敛. 所以我们可以断定, 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).

现在我们构造一个如下的围道积分:

$$I=\oint_{\gamma}\frac{\tilde{G}_R(\omega')}{\omega'-\omega}\,\mathrm{d}\omega' \tag{51}$$

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:

$$\oint_{\gamma} \frac{\tilde{G}_R(\omega')}{\omega' - \omega} \, \mathrm{d}\omega' = 0 \tag{52}$$

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:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\tilde{G}_R(\omega')}{\omega' - \omega} \, \mathrm{d}\omega' + \int_{\text{绕过}\omega} \frac{\tilde{G}_R(\omega')}{\omega' - \omega} \, \mathrm{d}\omega' = 0 \tag{53}$$

我们计算绕过 ω 点的积分, 我们参数化小圆弧:

$$\omega' = \omega + \epsilon \mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta}, \quad \mathrm{d}\omega' = \mathrm{i}\,\epsilon \mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta} \, \mathrm{d}\theta\,, \quad \theta : \pi \to 0 \tag{54}$$

所以我们有:

$$\int_{\text{绕过}\omega} \frac{\tilde{G}_R(\omega')}{\omega' - \omega} \, \mathrm{d}\omega' = \int_{\pi}^{0} \frac{\tilde{G}_R(\omega + \epsilon \mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta})}{\epsilon \mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta}} \mathrm{i}\,\epsilon \mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta} \, \mathrm{d}\theta = \mathrm{i} \int_{\pi}^{0} \tilde{G}_R(\omega + \epsilon \mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta}) \, \mathrm{d}\theta \tag{55}$$

然后我们取 $\epsilon \to 0$, 我们得到:

$$\int_{\text{绕过}\omega} \frac{\tilde{G}_R(\omega')}{\omega' - \omega} \, \mathrm{d}\omega' = -\mathrm{i}\pi \tilde{G}_R(\omega) \tag{56}$$

现在我们来看实轴上的积分:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\tilde{G}_R(\omega')}{\omega' - \omega} \, \mathrm{d}\omega' = \mathscr{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\tilde{G}_R(\omega')}{\omega' - \omega} \, \mathrm{d}\omega' \tag{57}$$

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

$$\mathscr{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\tilde{G}_R(\omega')}{\omega' - \omega} \, \mathrm{d}\omega' = \lim_{\epsilon \to 0} \left(\int_{-\infty}^{\omega - \epsilon} \frac{\tilde{G}_R(\omega')}{\omega' - \omega} \, \mathrm{d}\omega' + \int_{\omega + \epsilon}^{+\infty} \frac{\tilde{G}_R(\omega')}{\omega' - \omega} \, \mathrm{d}\omega' \right) \tag{58}$$

综上所述, 我们有:

$$\mathscr{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\tilde{G}_R(\omega')}{\omega' - \omega} \, \mathrm{d}\omega' - \mathrm{i}\pi \tilde{G}_R(\omega) = 0 \tag{59}$$

整理一下:

$$\tilde{G}_R(\omega) = \frac{1}{\mathrm{i}\,\pi} \mathscr{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\tilde{G}_R(\omega')}{\omega' - \omega} \, \mathrm{d}\omega' \tag{60}$$

我们把上式的实部和虚部分别写出来:

$$\operatorname{Re} \tilde{G}_R(\omega) + \mathrm{i} \, \operatorname{Im} \tilde{G}_R(\omega) = \frac{1}{\mathrm{i}\,\pi} \mathscr{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\operatorname{Re} \tilde{G}_R(\omega') + \mathrm{i} \, \operatorname{Im} \tilde{G}_R(\omega')}{\omega' - \omega} \, \mathrm{d}\omega' \tag{61}$$

从而我们得到 Kramers-Kronig 关系:

$$\operatorname{Re} \tilde{G}_R(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathscr{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\operatorname{Im} \tilde{G}_R(\omega')}{\omega' - \omega} \, \mathrm{d}\omega' \tag{62}$$

$$\operatorname{Im} \tilde{G}_R(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathscr{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\operatorname{Re} \tilde{G}_R(\omega')}{\omega' - \omega} \, \mathrm{d}\omega' \tag{63}$$

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, 这个涨落-耗散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.

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. 我们还是考虑之前的阻尼谐振子系统, 他的频域格林函数为:

$$\tilde{G}(\omega) = \frac{1}{m(\omega_0^2 - \omega^2) - \mathrm{i}\,\gamma\omega} \tag{64}$$

我们计算他的实部和虚部:

$$\tilde{G}(\omega) = \frac{m(\omega_0^2 - \omega^2)}{(m^2(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2)} + \mathrm{i}\,\frac{\gamma\omega}{(m^2(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2)} \tag{65}$$

现在我们考虑一个真实的例子, 我们的外力是一个强度为 F_0 的余弦波:

$$F(t) = F_0 \cos\omega t = \mathrm{Re}\left(F_0 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\omega t}\right) \tag{66}$$

从而我们可以完全的求解出来, 之前我们已经求过齐次解了:

$$x_h(t) = \mathrm{e}^{-\beta t}(C_1 \cos\omega_1 t + C_2 \sin\omega_1 t) \tag{67}$$

这就是一个阻尼震荡: 振幅会随着时间指数衰减, 在时间足够长的时候, 齐次解会消失殆尽. 我们现在只需要求一个特解, 我们猜测特解的形式为:

$$x_p(t) = A\cos(\omega t) + B\sin(\omega t) \tag{68}$$

代入方程, 我们得到:

$$A = \frac{F_0(k - m\omega^2)}{(k - m\omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2}, \quad B = \frac{F_0\gamma\omega}{(k - m\omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \tag{69}$$

所以我们最终的解为:

$$x(t) = \mathrm{e}^{-\beta t}(C_1 \cos\omega_1 t + C_2 \sin\omega_1 t) + \frac{F_0(k - m\omega^2)}{(k - m\omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2}\cos(\omega t) + \frac{F_0\gamma\omega}{(k - m\omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2}\sin(\omega t) \tag{70}$$

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:

$$x(t) = \frac{F_0(k - m\omega^2)}{(k - m\omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2}\cos(\omega t) + \frac{F_0\gamma\omega}{(k - m\omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2}\sin(\omega t) \tag{71}$$

这可以写为振幅-相位的形式:

$$x(t) = \frac{F_0}{\sqrt{(k - m\omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2}}\cos(\omega t - \delta) \tag{72}$$

其中相位延迟 δ 为:

$$\tan\delta = \frac{\gamma\omega}{k - m\omega^2} \Rightarrow \delta = \arctan\left(\frac{\gamma\omega}{k - m\omega^2}\right) \tag{73}$$

我们看到, 这个相位延迟 δ 恰好就是频域格林函数的相位:

$$\arg \tilde{G}(\omega) = \tan^{-1}\left(\frac{\gamma\omega}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}\right) \tag{74}$$

然后这个前面的系数就是频域格林函数的模长乘以 F_0.

现在我们计算瞬时功率:

$$P(t) = F(t)\frac{\mathrm{d}x(t)}{\mathrm{d}t} = F_0 \cos\omega t \cdot \left(-\omega\frac{F_0}{\sqrt{(k - m\omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2}}\sin(\omega t - \delta)\right) \tag{75}$$

我们对瞬时功率做时间平均:

$$\langle P\rangle = \frac{1}{T}\int_0^T P(t)\,\mathrm{d}t = \frac{1}{2}\omega F_0^2\frac{\gamma\omega}{(k - m\omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} = \frac{1}{2}\omega F_0^2 \,\mathrm{Im}\,\tilde{G}(\omega) \tag{76}$$

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 $\mathrm{Im}\,\tilde{G}(\omega)$ 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.

1.3 量子力学的格林函数方法

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:

$$\hat{A}\,|n\rangle = a_n\,|n\rangle\,, \quad \langle m|n\rangle = \delta_{mn}, \quad \sum_n |n\rangle\langle n| = \mathbb{1} \tag{77}$$

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:

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n\,|n\rangle\,, \quad c_n = \langle n|\psi\rangle \tag{78}$$

所以原来的算符 $\hat{A}$ 在这个基底下的矩阵元为:

$$\hat{A} = \sum_{n=1}^{\infty} a_n\,|n\rangle\langle n| \Rightarrow A_{mn} = \langle m|\hat{A}|n\rangle = a_n\delta_{mn} \tag{79}$$

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:

$$\hat{H}\,|n\rangle = E_n\,|n\rangle\,, \quad \langle m|n\rangle = \delta_{mn}, \quad \sum_n |n\rangle\langle n| = \mathbb{1} \tag{80}$$

考虑到:

$$\phi_n(x) \equiv \langle x|n\rangle \Rightarrow \int \phi_m^*(x)\phi_n(x)\,\mathrm{d}x = \delta_{mn}, \quad \sum_n \phi_n(x)\phi_n^*(x') = \delta(x - x') \tag{81}$$

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):

$$\hat{A}\,|n\rangle = a_n\,|n\rangle \tag{82}$$

然后我们考虑一个复数 z, 我们构造一个新的矩阵:

$$z\mathbb{1} - \hat{A} \tag{83}$$

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:

$$\hat{R}(z) := (z\mathbb{1} - \hat{A})^{-1} \tag{84}$$

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:

$$(z\mathbb{1} - \hat{A})\hat{R}(z) = \mathbb{1} \tag{85}$$

在 $\hat{A}$ 的本征态基底下, 我们有:

$$z\mathbb{1} - \hat{A} = \mathrm{diag}(z - a_1, z - a_2, \cdots, z - a_n) \tag{86}$$

这个逆还是好求一点:

$$\hat{R}(z) = \mathrm{diag}\left(\frac{1}{z - a_1}, \frac{1}{z - a_2}, \cdots, \frac{1}{z - a_n}\right) \tag{87}$$

翻译成对角矩阵的形式:

$$\hat{R}(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{z - a_n} |n\rangle\langle n| \tag{88}$$

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:

$$\hat{R}(z) = \sum_n \frac{1}{z - E_n} |n\rangle\langle n| + \int \frac{1}{z - E} |E\rangle\langle E| \,\mathrm{d}E \tag{89}$$

现在我们把 Resolvent 和格林函数联系起来, 首先我们注意到:

$$(z\mathbb{1} - \hat{H})\hat{R}(z) = \mathbb{1} \tag{90}$$

我们在坐标表象下写出来:

$$\langle x|(z\mathbb{1} - \hat{H})\hat{R}(z)|x'\rangle = \langle x|\mathbb{1}|x'\rangle = \delta(x - x') \tag{91}$$

我们把左边展开:

$$\int \langle x|(z\mathbb{1} - \hat{H})|x''\rangle \langle x''|\hat{R}(z)|x'\rangle \,\mathrm{d}x'' = \delta(x - x') \tag{92}$$

计算这个积分, 我们有:

$$\int (z\delta(x - x'') - H(x, x''))\langle x''|\hat{R}(z)|x'\rangle \,\mathrm{d}x'' = \delta(x - x') \tag{93}$$

如果 Hamiltonian 是局域的, 也就是说:

$$H(x, x'') = \delta(x - x'')\hat{H}_x \tag{94}$$

那么我们有:

$$(z - \hat{H}_x) \langle x|\hat{R}(z)|x'\rangle = \delta(x - x') \tag{95}$$

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!

$$G(x, x'; z) = \langle x|\hat{R}(z)|x'\rangle = \langle x|(z\mathbb{1} - \hat{H})^{-1}|x'\rangle \tag{96}$$

所以在这个角度下, Schrödinger 方程的格林函数就是 Hamiltonian 的 Resolvent 在坐标表象下的矩阵元.

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:

$$\langle x|\hat{A}|\psi\rangle = \int \langle x|\hat{A}|x'\rangle \langle x'|\psi\rangle \, \mathrm{d}x' = \int A(x, x')\psi(x') \, \mathrm{d}x' \tag{97}$$

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). 所以我们必须小心区分这两个概念.

所以从这角度上讲, 格林函数就是 Hamiltonian 的 Resolvent 在坐标表象下的核:

$$G(x, x'; z) = \langle x|(z\mathbb{1} - \hat{H})^{-1}|x'\rangle \tag{98}$$

我们也可以把他写成本征态展开的形式:

$$G(x, x'; z) = \sum_n \frac{\phi_n(x)\phi_n^*(x')}{z - E_n} + \int \frac{\phi_E(x)\phi_E^*(x')}{z - E} \, \mathrm{d}E \tag{99}$$

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

$$(z\mathbb{1} - \hat{H}) \, |\psi\rangle = |\phi\rangle \tag{100}$$

在位置表象下, 我们有:

$$(z - \hat{H}_x)\psi(x) = \phi(x) \tag{101}$$

考虑到:

$$R(z) = (z\mathbb{1} - \hat{H})^{-1} \tag{102}$$

我们自然可以写出来:

$$|\psi\rangle = R(z) \, |\phi\rangle \tag{103}$$

取位置表象:

$$\psi(x) = \langle x|R(z)|\phi\rangle = \int \langle x|R(z)|x'\rangle \langle x'|\phi\rangle \, \mathrm{d}x' = \int G(x, x'; z)\phi(x') \, \mathrm{d}x' \tag{104}$$

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.

$$\psi(x) = \int G(x, x'; z)\phi(x') \, \mathrm{d}x' \tag{105}$$

现在我们把这些数学问题翻译回物理问题. 我们考虑本征值问题:

$$\hat{H} \, |n\rangle = E_n \, |n\rangle \tag{106}$$

从线性代数的角度来看, 本征值的一个等价定义是:

$$(E_n \mathbb{1} - \hat{H})\,|n\rangle = 0 \tag{107}$$

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.

把 z 取成复数还有另外一个好处, 就是我们可以通过调节 z 的虚部来控制格林函数的收敛性, 以及容纳因果关系 (等价于施加自然的边界条件). 我们现在一次说清楚, 然后逐步分析:

$$\text{频域取} + \mathrm{i}\,\epsilon = \text{时域带}\theta(t - t') = \text{推迟格林函数} = \text{自然因果关系} \tag{108}$$

我们先来从数学上解释一下这个问题, 我们考虑如下的恒等式:

$$\frac{1}{x + \mathrm{i}\,\epsilon} = -\mathrm{i}\int_0^{+\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,(x+\mathrm{i}\,\epsilon)t}\,\mathrm{d}t\,, \quad \epsilon > 0 \tag{109}$$

我们把积分拆开看:

$$\int_0^{+\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,xt}\mathrm{e}^{-\epsilon t}\,\mathrm{d}t \tag{110}$$

只有当 $\epsilon > 0$ 的时候, 指数项 $\mathrm{e}^{-\epsilon t}$ 才能保证积分收敛. 现在我们对齐了第一个拼图: 当我们在频域格林函数中取 $z + \mathrm{i}\,\epsilon$ 的时候, 我们保证了格林函数的积分收敛. 我们做一个推广:

$$(z - \hat{H} + \mathrm{i}\,\epsilon)^{-1} = -\mathrm{i}\int_0^{+\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,(z-\hat{H}+\mathrm{i}\,\epsilon)t}\,\mathrm{d}t\,, \quad \epsilon > 0 \tag{111}$$

现在我们来看第二个问题, 为什么 $+\mathrm{i}\,\epsilon$ 对应于 retarded 推迟格林函数 (就是 $\theta(t - t')$ 出现的格林函数). 我们考虑时域的格林函数的 Fourier 逆变换:

$$G^R(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{G}^R(\omega)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\omega t}\,\mathrm{d}\omega \tag{112}$$

这个时候又有一个记号上必须明确的地方了.

1. 我们之前推导的是: 能量域格林函数 $\tilde{G}(z)$ 是 Resolvent 在坐标表象下的矩阵元 (我们现在给这个格林函数加了上标).

2. 如果我们不取坐标的矩阵元, 我们就成为了算符形式的格林函数 $\tilde{G}(z) = (z\mathbb{1} - \hat{H})^{-1}$. 以后我们管他叫能量域格林函数.

3. 然后我们说 z 是个复数对吧, 现在把他规定成一个实数 E 加上一个虚部 $+\mathrm{i}\epsilon$, 这个 E 就是我们常说的能量变量, 不是真的能量, 就是个符号 (此时说明 z 在复平面上半平面). 从而我们的格林函数变成了:
$$\tilde{G}^R(E) = (E + \mathrm{i}\,\epsilon - \hat{H})^{-1} \tag{113}$$
我们把这个叫做能量延迟格林函数 energy domain retarded Green function.

4. 如果我们把 z 取成 $E - \mathrm{i}\,\epsilon$ (此时说明 z 在复平面下半平面). 那么我们就叫做能量预先格林函数 energy domain advanced Green function:
$$\tilde{G}^A(E) = (E - \mathrm{i}\,\epsilon - \hat{H})^{-1} \tag{114}$$

5. 如果我们不使用能量作为变量, 而是使用频率 ω, 那么我们就把能量域格林函数写成:
$$\tilde{G}^{(R/A)}(\omega) = (\hbar\omega \pm \mathrm{i}\,\epsilon - \hat{H})^{-1} \tag{115}$$
他的量纲还是 [能量]$^{-1}$.

6. 还有很多文献喜欢直接让 $\epsilon \to 0^+$, 也就是直接写成:
$$\tilde{G}^{(R/A)}(E) = (E \pm \mathrm{i}\,0^+ - \hat{H})^{-1} \tag{116}$$
这些我们会交叉使用.

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. 我们考虑能量域延迟格林函数:
$$\tilde{G}^R(E) = \frac{1}{E - \hat{H} + \mathrm{i}\,\epsilon} \tag{117}$$
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 $|n\rangle$:
$$\tilde{G}^R_n(E) = \langle n|\tilde{G}^R(E)|n\rangle = \frac{1}{E - E_n + \mathrm{i}\,\epsilon} \tag{118}$$
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:
$$G^R_n(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{E - E_n + \mathrm{i}\,\epsilon} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,Et/\hbar}\,\mathrm{d}E \tag{119}$$
我们现在考虑 $t > 0$ 的情况, 重点关注:
$$\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,Et/\hbar} \quad t > 0 \tag{120}$$
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:
$$E = E_n - \mathrm{i}\,\epsilon \tag{121}$$
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:
$$G^R_n(t) = \frac{1}{2\pi}(-2\pi\mathrm{i})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,(E_n - \mathrm{i}\,\epsilon)t/\hbar} = -\mathrm{i}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,E_n t/\hbar}\mathrm{e}^{-\epsilon t/\hbar}, \quad t > 0 \tag{122}$$

此时再取极限:

$$\lim_{\epsilon\to 0^+} G_n^R(t) = -\mathrm{i}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,E_n t/\hbar}, \quad t>0 \tag{123}$$

没问题了, 继续看 $t<0$ 的情况, 这时候我们关注:

$$G_n^R(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{E-E_n+\mathrm{i}\,\epsilon}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,Et/\hbar}\,\mathrm{d}E \tag{124}$$

我们考虑 $t<0$ 的时候, 指数项变成:

$$\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,Et/\hbar} \quad t<0 \tag{125}$$

为了让围道远处的积分消失, 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上半平面. 这时候再看极点的位置, 极点在:

$$E = E_n - \mathrm{i}\,\epsilon \tag{126}$$

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:

$$G_n^R(t) = 0, \quad t<0 \tag{127}$$

综上所述, 我们有:

$$G_n^R(t) = -\mathrm{i}\Theta(t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,E_n t/\hbar} \tag{128}$$

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:

$$\tilde{G}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\,\mathrm{d}t\,, \quad G(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\tilde{G}(\omega)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\,\mathrm{d}\omega \tag{129}$$

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:

$$\tilde{G}^R(E) = \sum_n \frac{1}{E-E_n+\mathrm{i}\,\epsilon}|n\rangle\langle n| \tag{130}$$

整体做 Fourier 逆变换:

$$G^R(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\tilde{G}^R(E)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,Et/\hbar}\,\mathrm{d}E \tag{131}$$

我们对每一个能级都做同样的分析, 最终我们得到:

$$G^R(t) = \frac{1}{2\pi}\sum_n |n\rangle\langle n|\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{E-E_n+\mathrm{i}\,\epsilon}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,Et/\hbar}\,\mathrm{d}E = -\mathrm{i}\Theta(t)\sum_n |n\rangle\langle n|\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,E_n t/\hbar} \tag{132}$$

最终我们有:

$$G^R(t) = -\mathrm{i}\Theta(t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\hat{H}t/\hbar} \tag{133}$$

以及:

$$G^R(t-t') = -\mathrm{i}\Theta(t-t')\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\hat{H}(t-t')/\hbar} \tag{134}$$

现在我们重点强调一下单位问题:

1. 能量域格林函数 $\tilde{G}^R(E) = (E+\mathrm{i}\,\epsilon-\hat{H})^{-1}$ 的量纲是 [能量]$^{-1}$.

2. 频域格林函数 $\tilde{G}^R(\omega) = (\hbar\omega + \mathrm{i}\,\epsilon - \hat{H})^{-1}$ 的量纲也是 [能量]$^{-1}$, 只不过我们用 ω 代替了 $E/\hbar$.

3. 时域格林函数 $G^R(t-t') = -\mathrm{i}\theta(t-t')\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\hat{H}(t-t')/\hbar}$ 是无量纲的.

4. Heaviside 阶跃函数, $\Theta(t-t')$ 是无量纲的.

5. δ 函数 $\delta(t-t')$ 的量纲是 [时间]$^{-1}$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(t-t')\,\mathrm{d}t' = 1 \quad \frac{\mathrm{d}\Theta(t-t')}{\mathrm{d}t} = \delta(t-t') \tag{135}$$

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

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} \tag{136}$$

他的格林函数为:

$$(z - H_x)\tilde{G}(x,x';z) = \delta(x-x') \tag{137}$$

我们代入 Hamiltonian:

$$\left(z + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)\tilde{G}(x,x';z) = \delta(x-x') \tag{138}$$

引入如下记号:

$$k^2 := \frac{2mz}{\hbar^2} \Rightarrow z = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \tag{139}$$

我们有:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + k^2\right)G(x,x';z) = \frac{2m}{\hbar^2}\delta(x-x') \tag{140}$$

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:

$$\tilde{G}(x,x';z) = \begin{cases} C_{-}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,k(x-x')}, & x < x' \\ C_{+}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k(x-x')}, & x > x' \end{cases} \tag{141}$$

连续性要求我们有:

$$C_{-} = C_{+} := C \tag{142}$$

然后我们对方程两边在 $x = x'$ 处做积分:

$$\left.\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}x}\right|_{x=x'+0} - \left.\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}x}\right|_{x=x'-0} = \frac{2m}{\hbar^2} = 2\mathrm{i}\,kC \tag{143}$$

从而我们得到:

$$C = \frac{m}{\mathrm{i}\,\hbar^2 k} \tag{144}$$

所以我们最终得到一维自由粒子的格林函数为:

$$\tilde{G}(x,x';z) = \frac{m}{\mathrm{i}\,\hbar^2 k}\begin{cases} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,k(x-x')}, & x < x' \\ \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k(x-x')}, & x > x' \end{cases} \tag{145}$$

我们也可以写成:

$$\tilde{G}(x,x';z) = \frac{m}{\mathrm{i}\,\hbar^2 k}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k|x-x'|} \quad k = \sqrt{\frac{2mz}{\hbar^2}} \tag{146}$$

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:

$$\tilde{G}(x,x';z) = \langle x|(z\mathbb{1}-\hat{H})^{-1}|x'\rangle = \frac{m}{\mathrm{i}\,\hbar^2 k}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k|x-x'|} \quad k=\sqrt{\frac{2mz}{\hbar^2}} \tag{147}$$

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:

$$\tilde{G}^R(x,x';E) = \langle x|(E+\mathrm{i}\,\epsilon-\hat{H})^{-1}|x'\rangle = \frac{m}{\mathrm{i}\,\hbar^2 k}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k|x-x'|} \quad k=\sqrt{\frac{2m(E+\mathrm{i}\,\epsilon)}{\hbar^2}} \tag{148}$$

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:

$$\tilde{G}^R(E) = \frac{1}{E+\mathrm{i}\,\epsilon-\hat{H}} \tag{149}$$

留神了! 这是一个连续谱问题:

$$\tilde{G}^R(E) = \int \frac{|E_1\rangle\langle E_1|}{E+\mathrm{i}\,\epsilon-E'}\,\mathrm{d}E_1 \tag{150}$$

我们取位置表象:

$$\tilde{G}^R(x,x';E) = \langle x|\tilde{G}^R(E)|x'\rangle = \int \frac{1}{E+\mathrm{i}\,\epsilon-E_1}\phi_{E_1}(x)\phi^*_{E_1}(x')\,\mathrm{d}E_1 \tag{151}$$

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

$$\phi_{E_1}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k_1 x}, \quad E_1=\frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} \tag{152}$$

所以我们有:

$$\tilde{G}^R(x,x';E) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k_1(x-x')}}{E+\mathrm{i}\,\epsilon-\hbar^2k_1^2/2m}\,\mathrm{d}k_1 \tag{153}$$

做这个积分还是应用留数定理:

$$\tilde{G}^R(x,x';E) = \frac{m}{\mathrm{i}\,\hbar^2 k}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k|x-x'|} \quad k=\sqrt{\frac{2m(E+\mathrm{i}\,\epsilon)}{\hbar^2}} \tag{154}$$

这样就走通了:

$$\tilde{G}^R(x,x';E) = \langle x|(E+\mathrm{i}\,\epsilon-\hat{H})^{-1}|x'\rangle \tag{155}$$

现在我们看看时域格林函数:

$$G^R(x,t;x',t') = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\tilde{G}^R(x,x';E)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,E(t-t')/\hbar}\,\mathrm{d}E \tag{156}$$

代入能量延迟格林函数:

$$G^R(x,t;x',t') = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{m}{\mathrm{i}\,\hbar^2 k}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k|x-x'|}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,E(t-t')/\hbar}\,\mathrm{d}E \tag{157}$$

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:

$$E=\frac{\hbar^2k^2}{2m} \Rightarrow \mathrm{d}E = \frac{\hbar^2 k}{m}\,\mathrm{d}k \tag{158}$$

这一类 Gauss 积分我们已经很熟悉了, 最终我们得到:

$$G^R(x,t;x',t') = \Theta(t-t')\sqrt{\frac{m}{2\pi\mathrm{i}\,\hbar(t-t')}}\exp\left[\frac{\mathrm{i}\,m|x-x'|^2}{2\hbar(t-t')}\right] \tag{159}$$

单位是 $[\text{长度}]^{-1}$. 检查一下单位: $\tilde{G}^R(E)$ 的单位是 $[\text{能量}]^{-1}$, 投影到矩阵元上是 $[\text{能量}]^{-1}\times[\text{长度}]^{-1}$, 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 $[\text{长度}]^{-1}$, 和上面的结果是一致的.