高等量子理论专题系列讲座

[第 2 讲]

自由定态球面波解争论、中心场自然边条件、逆算符、*Green* 函数方法、*Lippmann-Schwinger* 方程求解

——从等式两边同除零说起！

4，磁可控，超精细诱导 *Feshbach* 共振

※ ※ ※

I，前言

在我们上初中时候，数学老师就强调过：一个等式两边不能同除以零。要不然，导出的下一步式子可能不再成立、不再有意义。然而，人们有时候就是不注意这件事。比如，有个等式 $A = B$，将它两边同除以变数 x，就当然地写成为 $\frac{A}{x} = \frac{B}{x}$。如果这个变数 x 永远不会取零值，这种除法当然不会出问题。但实际是变数 x 定义域包含了零点，于是在零点附近就要出问题。除以函数 $f(x)$ 情况类似。***Dirac*** 曾强调过 [1]，这时一般地应当有

$$\boxed{A = B \;\Rightarrow\; \frac{A}{x} = \frac{B}{x} + C\delta(x)} \tag{2.1}$$

系数 C 由乘以 x 作还原计算的自洽性决定。本讲谈这个简单但却时常会犯、犯后出了状况还难于找到原因、不知怎样解决的奇性处理问题。

II，$\exp(ikr)/r$ 是自由粒子定态球面波解吗？

1，结论：不是 [2]。

表达式 $\exp(ikr)/r$ 的确满足球坐标下自由粒子 ***Schrodinger*** 方程

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2}(r\psi) = E(r\psi) \tag{2.2a}$$

$k = \sqrt{2\mu E}/\hbar$。但是，它却并不是直角坐标下同一 ***Schrodinger*** 方程的

---

[1] ***P.A.M.Dirac***,《量子力学原理》，科学出版社，1965 年。

[2] ***J.R.Taylor***，"***Scattering Theory: The Quantum Theory on Non-relativistic Collisions***"，P.183，***John Wiley & Sons，Inc***. 1972；详细参见， 张永德，《大学物理》，1989 年第 9 期。或，张永德《量子力学(第 II 版)》，北京：科学出版社，2010 年。第 4 章。

解。因为代入之后会得到

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\left(\frac{e^{ikr}}{r}\right)=E\left(\frac{e^{ikr}}{r}\right)+\frac{2\pi\hbar^2}{\mu}\delta(r) \qquad (2.2b)$$

由于这个方程右边第二项不含波函数，它甚至连 *Schrodinger* 方程也不是。在通常验算这个解时，往往遗漏了右边含 δ 函数的第二项。对此可用半径为 R 球体积分的办法直接检验：

$$\text{左边}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\iiint_{R球}\nabla\cdot\nabla\left(\frac{e^{ikr}}{r}\right)dV=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\oiint_{r=R}\nabla\left(\frac{e^{ikr}}{r}\right)\cdot d\vec{S}$$

$$=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\oiint_{r=R}\frac{e^{ikr}}{r^2}(ikr-1)r^2d\Omega=\frac{2\pi\hbar^2}{\mu}(1-ikR)e^{ikR}$$

$$\text{右边}=E\iiint_{R球}\frac{e^{ikr}}{r}r^2drd\Omega+\frac{2\pi\hbar^2}{\mu}=4\pi E\int_0^R re^{ikr}dr+\frac{2\pi\hbar^2}{\mu}$$

$$=\frac{2\pi\hbar^2}{\mu}(1-ikR)e^{ikR}$$

显然，一个物理的解不应该受坐标系选择的影响。特别是它在原点附近并不满足直角坐标下 *Schrodinger* 方程，所以这个表达式不能看作是全空间中自由粒子运动的“定态解”。

但从检验中也看到，表达式 $\exp(\pm ikr)/r$ 实际上是表示在坐标原点有个（正、负）源头不断向外（内）发散（收敛）的球面“行波解”（通过计算径向流密度分量，或配上含时因子计算相速度即知）。其中对应正源头的行波解可用来表示散射。但无论如何，它不是全空间自由粒子运动的“定态解”，后者另有表达式（见脚注 2）。

III，从此处奇性说开去（I）——中心场自然边条件的由来

产生上述现象的原因在于：将自由运动 *Schrodinger* 方程从直角坐标转向球坐标（主要是其中 *Laplace* 算符从直角坐标表示转到球坐

标表示）的转换过程中，含有除以 r 的运算。由于 r 的定义域包含着零点，这个运算是带奇性的：在原点附近并不合法！这样做的后果之一是，比起直角坐标方程来，球坐标方程多出了一类解——有点源存在下的行波解（出射波和入射波）。这些解与现在全空间自由运动问题全无关系！正是原点附近的奇性运算，招致出现物理上不合理的解，使两个坐标系的解集合不等价。

为了剔除这些不合理的解，并提供解集合的等价性，不得不人为引入 $r\to 0$ 处径向波函数的自然边条件。这就是这个边条件的由来。

关于 $r\to 0$ 处径向波函数的自然边条件，有三种不同的形式：

i, $\int_{[O]}|\psi|^2 r^2 dr d\Omega =$ 有限，或 $\int_{[0]}|\chi(r)|^2 dr$ 平方可积;

ii, $r\psi \xrightarrow{r\to 0} 0$，或 $\chi(r)\xrightarrow{r\to 0} 0$；

iii, $\psi(0)$ 或 $R(0)$ 有限，或 $\chi(r)\xrightarrow{r\to 0} 0$ 不慢于 $r\to 0$。

这三个条件一个比一个苛刻。哪一种正确？物理和数学根据如何？

由于几何点本来在自然界中就不存在，所以条件 i 是依据波函数的物理意义，按实验测量的物理要求拟定的。到此本来就应该止步了。后面两个更严格的要求其实是非物理的。

考虑到应当剔除不合理的多余解，以保证两个解集合之间的等价，正确的条件应当选用条件 ii，

$$\boxed{r\psi \xrightarrow{r\to 0} 0 \quad or \quad \chi(r)\xrightarrow{r\to 0} 0} \qquad (2.3)$$

这个人为强加的条件，对于排除那一类由于 *Laplace* 算符在坐标系转换中不合理的奇性运算所带入的额外解（诸如 $\exp(\pm ikr)/r$）已经足够。至于条件 iii 的波函数在原点连续无奇性的要求应当是主观的苛求。

总之，引入$r \to 0$处径向波函数自然边条件是人为的，为了数学上逻辑自洽，并非物理的要求。

IV，从此处奇性说开去——（III）逆算符和算符取逆

1，逆算符与算符取逆问题[3]

[定义]：线性算符A存在有界逆算符B，是指B在整个H上满足

$$\boxed{AB = BA = I} \qquad (2.4)$$

这时简单记$B = A^{-1}$，并且$\mathcal{D}$（A）=$\mathcal{R}$（A）=$\mathcal{H}$。

这就是通常狭义上的逆算符。显然，逆总是相互的$\left(A^{-1}\right)^{-1} = \mathrm{A}$。

但是，无限维空间中算符的逆算符情况比有限维空间情况复杂很多。先叙述逆算符的三种定义——左逆算符、右逆算符、逆算符：

i，若$BA|\psi\rangle = |\psi\rangle, \forall |\psi\rangle \in \mathrm{H}$，称$B$为$A$的左逆算符；

ii，若$\langle\psi|AC = \langle\psi|, \forall \langle\psi| \in \mathrm{H}$对偶空间，称$C$为$A$右逆算符；

iii，若A既有左逆算符B，也有右逆算符C，则必有$B = C$。

[定理 1] 若A至少有一个左逆B（即$BA = I$）与至少一个右逆C（即$AC = I$），则只有一个左逆，也只有一个右逆，并且它们相等。就是说A存在有界逆算符A^{-1}。（斯米尔诺夫《高等数学教程》，V-2，P.434）。

[定理 2] 若A存在唯一的左逆，则右逆也存在；若存在唯一的右逆，则左逆也存在。在这两种情况下的左逆与右逆都是唯一的，并且它们相重合。（斯米尔诺夫《高等数学教程》，V-2，P.435）。

证明：先证[定理 2]。设有唯一的左逆，即$BA = I$。左乘以A，得$ABA = A$

---

[3] 张永德，《高等量子力学(第 II 版)》，科学出版社出版，2010 年。[附录 B] 量子力学算符简论。

或$(AB-I)A=0$。此等式右边的零表示零算符。两端都加上$BA=I$，可得$(AB-I+B)A=I$。但依条件B是唯一的左逆，所以$AB-I+B=B$，从而$AB=I$，即B也是右逆。证毕。

再证[定理 1]。按题设$BA=I$和$AC=I$。则由这两个式子分别右乘C和左乘B，得到$BAC=C$和$BAC=B$。将此两式相减，得$B=C$。证毕。

[定理 3] 逆算符A^{-1}存在的充要条件是若$A|\psi\rangle=0$则必须$|\psi\rangle=0$。或等价叙述为，存在正数C，使任意矢量均满足$\|A|\psi\rangle\|\geq C\||\psi\rangle\|$及$\|A^{+}\vec{a}\|\geq C\|\vec{a}\|$。

注意，定理 3 是就态矢而言的“为零”，并非下面等距算符的模长“为零”。而且后一提法更清楚说明还要求$\|A^{+}\vec{a}\|\geq\alpha\|\vec{a}\|$。

从前者推导后者：对全部$\|\vec{a}\|>0$的$\vec{a}$集合，均有$\|A\vec{a}\|>0$。对此集合中每一个$\vec{a}$，对应一个$\alpha_a>0$（它们必都是正的，因为$A^{+}A$为正的厄米算子$\langle\vec{a}|A^{+}A|\vec{a}\rangle\geq 0$，既然题设不等于零，就必有$\langle\vec{a}|A^{+}A|\vec{a}\rangle>0$，即$\|A\vec{a}\|>0$）。取这些$\alpha_a$中最小值作为$\alpha$即得后面结论。对$A^{+}$论证类似。

再指出，如果A有两个相异的左逆（或相异的右逆）算符B和C，则A定有无穷多个左逆算符。事实上，如果$BA=I$及$CA=I$，容易证明，对于任意数a，算符$B+a(C-B)$也是A的左逆：

$$(B+aC-aB)A=BA+aCA-aBA=I+aI-aI=I\ 。$$

总结存在以下四种情形。它们可利用由A组成的厄密算符$A^{+}A$与AA^{+}的下界（以$m(A^{+}A)$及$m(AA^{+})$表示，是充分必要判别条件）大于或等于零来区分判别（斯米尔诺夫《高等数学教程》，V-2，P.435-436）：

a) 存在唯一的左逆与右逆（$m\left(A^{+}A\right)>0$，$m\left(AA^{+}\right)>0$）

b) 既不存在左逆又不存在右逆（$m\left(A^{+}A\right)=0$，$m\left(AA^{+}\right)=0$）

c) 存在无穷多个左逆但无右逆（$m\left(A^{+}A\right)>0, m\left(AA^{+}\right)=0$）

d) 存在无穷多个右逆但无左逆（$m\left(A^{+}A\right)=0, m\left(AA^{+}\right)>0$）

一般情况：$\mathscr{D}$（A）$\neq\mathscr{R}$（A）$\neq\mathscr{H}$。在此情况下，只要$\mathscr{D}$（A）中的不同态矢能映射到$\mathscr{R}$（A）中不同态矢，成一对一映射，即可定义A^{-1}（这意味已将上述逆算符定义略加扩充了。参见 ***Taylor*P.12;** 斯斯米尔诺夫 **V-2，P.435**）。注意A、A^{-1}的$\mathscr{D}$和$\mathscr{R}$是相反的。当然，在全空间无逆算符的算符，却可能在某个子空间中有局域的逆算符。

ii，*QT* 算符只要既没有零也没有无穷大的本征值，有逆算符存在。否则将出现无逆、或者仅有左逆、仅有右逆等等多种情况。

算符有逆时，它和其逆算符之间的映射是反复可逆的。但算符若仅有左逆或右逆算符，映射的关联情况是复杂的。

iii，举例。一维 ***Gaussian*** 波包无限弥散：空间每一点的波函数都趋于零，即态矢每个分量都趋于零，但态矢本身并非零矢量。

2，*Fock* 空间算符举例

设系统 ***Fock-Space*** 为

$$\left\{|n\rangle, \langle m|n\rangle=\delta_{mn},\ m,n=0,1,\cdots\right\},\quad a|n+1\rangle=\sqrt{n+1}|n\rangle,\ a^{+}|n\rangle=\sqrt{n+1}|n+1\rangle$$

由此构造升降算符如下：

$$\boxed{\begin{cases}\hat{\Omega}:|n+1\rangle\rightarrow|n\rangle,|0\rangle\rightarrow 0;\quad \hat{\Omega}\equiv\dfrac{1}{\sqrt{N+1}}a=\displaystyle\sum_{n=0}^{\infty}|n\rangle\langle n+1| \\ \hat{\Omega}^{+}:|n\rangle\rightarrow|n+1\rangle;\quad \hat{\Omega}^{+}\equiv a^{+}\dfrac{1}{\sqrt{N+1}}=\displaystyle\sum_{n=0}^{\infty}|n+1\rangle\langle n|\end{cases}}\tag{2.5}$$

显然，算符$\hat{\Omega}^{+}$有左逆算符$\hat{\Omega}$，但无右逆算符，

$$\hat{\Omega}\hat{\Omega}^+ = \frac{1}{\sqrt{N+1}}aa^+\frac{1}{\sqrt{N+1}} = \sum_{n=0}^{\infty}|n\rangle\langle n+1|\sum_{n'=0}^{\infty}|n'+1\rangle\langle n'| = \sum_{n=0}^{\infty}|n\rangle\langle n| = I$$

$$\hat{\Omega}^+\hat{\Omega} \equiv a^+\frac{1}{\sqrt{N+1}}\frac{1}{\sqrt{N+1}}a = \sum_{n'=0}^{\infty}|n'+1\rangle\langle n'|\sum_{n=0}^{\infty}|n\rangle\langle n+1| = \sum_{n=0}^{\infty}|n+1\rangle\langle n+1| = I-|0\rangle\langle 0| \tag{2.6}$$

注意，第二行公式不可以简单地形式主义地如下计算，

$$\hat{\Omega}^+\hat{\Omega} = a^+\frac{1}{\sqrt{N+1}}\frac{1}{\sqrt{N+1}}a = a^+\frac{1}{N+1}a = a^+a\frac{1}{N}\overset{?}{=}I$$

最后一步取等号的运算并不是绝对的、对任何情况都成立的。就是说，该步运算有时（当作用到真空态时）是奇性运算（详细还可见下节）。

于是，虽然算符$\hat{\Omega}^+$能够保持任意态矢$|\varphi\rangle$的模长不变，

$$\langle\varphi|\Omega\cdot\Omega^+|\varphi\rangle = \langle\varphi|\varphi\rangle$$

但却不是幺正算符，只是等距算符。情况是算符$\hat{\Omega}$能够湮灭真空态$\hat{\Omega}|0\rangle = 0$，是个含有零本征值带有部分投影操作的、”有缺陷”的算符。

算符$\hat{\Omega}^+$的定义域$\mathcal{D}(\Omega^+)$虽然含有态矢$|0\rangle$，但其映射域$\mathcal{R}(\Omega^+)$不含有态矢$|0\rangle$。于是它的逆算符$(\Omega^+)^{-1}$的定义将因为缺失对态矢$|0\rangle$如何作用的规定，而不存在。这导致下面一般性结论。

3，等距算符 A 的逆算符 A^{-1} 与共轭算符 A^+ 的关系。将上面$\hat{\Omega}^+$推广为任意算符A，可以理解如下一般性关系：

$$\boxed{A^+ = \begin{cases} A^{-1}, & 在\mathcal{R}(A)上 \\ 0, & 在\mathcal{R}^{\perp}(A)上 \end{cases}} \tag{2.7}$$

与此同时，A^{-1}在此子空间$\mathcal{R}^{\perp}(A)$中无定义。

证明：由于A是等距算符，$A^+A = I$，即

$$A^+\left(A|\psi\rangle\right) = |\psi\rangle,\quad \forall|\psi\rangle\in\mathcal{D}(A)\equiv H$$

若记$A|\psi\rangle\equiv|\varphi\rangle$，上式即为$A^+|\varphi\rangle = |\psi\rangle$，也即

$$A^{+}|\varphi\rangle = A^{-1}|\varphi\rangle, \quad \forall|\varphi\rangle \in \mathcal{R}(A)$$

另一方面，假设存在正交子空间$\mathcal{R}^{\perp}(A)$，而且$|\varphi'\rangle \in \mathcal{R}^{\perp}(A)$，则有

$$0 = \langle\varphi'|\varphi\rangle = \langle\varphi'|, A|\psi\rangle, \quad \forall|\psi\rangle \in H$$

对上式取厄米共轭，利用标积性质和A^{+}定义，得到

$$\{\langle\varphi'|, A|\psi\rangle\}^{*} = \{\langle A^{+}\varphi'|, |\psi\rangle\}^{*} = \langle\psi|, |A^{+}\varphi'\rangle = \langle\psi|, A^{+}|\varphi'\rangle = 0, \quad \forall|\psi\rangle \in H$$

说明态矢$A^{+}|\varphi'\rangle$和所有态矢$\forall|\psi\rangle \in H$ 内积为零。于是应当有

$$A^{+}|\varphi'\rangle = 0, \quad \forall|\varphi'\rangle \in \mathcal{R}^{\perp}(A)$$

也即$A^{+} = 0 \quad for \quad \mathcal{R}^{\perp}(A)$。 证毕。

例如，上面例子的Ω只在$\mathcal{R}(\Omega^{+}) = \{|1\rangle, |2\rangle, \cdots\}$上可作为$\Omega^{+}$的逆算符；而在子空间$\mathcal{R}^{\perp}(\Omega^{+}) = \{|0\rangle\}$中，实际得$\Omega|0\rangle = 0$。此时，下面运算

$$\frac{1}{\sqrt{N+1}} a \neq a \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad for \quad \mathcal{R}^{\perp}(\Omega^{+}) = \{|0\rangle\}$$

不合法。因为右边分母为零。在此子空间上（而$(\Omega^{+})^{-1}|0\rangle$则无定义）：

$$\Omega = \frac{1}{\sqrt{N+1}} a = 0, \quad for \quad \mathcal{R}^{\perp}(\Omega^{+}) = \{|0\rangle\}$$

V，从此处奇性说开去——（IV）*Green* 函数方法

1，线性系统 *Green* 函数方法。此类方法核心内容有两条：

其一，核心思想是预先将方程的源项转成时间（**1** 维）、空间（**1-3** 维）、时空（**2-4** 维）$\delta-$函数，也就是预先求出系统的 ***Green*** 函数，再通过叠加求解；

其二，核心技术是 ***Hamiltonian*** H 的本征值总是实数，于是只要加上一个任意的纯虚数常数$H \pm i\eta$，则不问此H有无零本征值，$H \pm i\eta$都没有零本征值。取逆运算的奇性消失，也就存在逆算符$\frac{1}{H \pm i\eta}$。只

是，这时要注意添加的正负号，因为这涉及推迟或超前的因果性选择问题。于是，比如有微分方程$\hat{L}\varphi(x)=f(x)$，则有 **Green** 函数求解，

$$\boxed{\hat{L}\varphi(x)=f(x)\ \Rightarrow\ \varphi(x)=\left(\hat{L}\pm i\eta\right)^{-1}f(x)+g(x),\quad \hat{L}g(x)=0}$$

$g(x)$项是按照微分方程求解理论所添加的齐次通解，由初条件决定。

2，Green 函数方法 [4]

求解散射入态体系总能量为E （≥ 0）的定态 Schrödinger 方程解，该解$r\to\infty$时具有所要求的渐近形式：

$$\boxed{\begin{cases}\left[-\dfrac{\hbar^2}{2\mu}\Delta+V(\vec{r},\vec{s}_1,\vec{s}_2)\right]\left|\psi(\vec{r},\vec{s}_1,\vec{s}_2)\right\rangle=E\left|\psi(\vec{r},\vec{s}_1,\vec{s}_2)\right\rangle\\ \psi(\vec{r},\vec{s}_1,\vec{s}_2)\xrightarrow{r\to\infty}e^{ikz}\left|\omega_i\right\rangle+f(\theta,\varphi)_{f\leftarrow i}\dfrac{e^{ikr}}{r}\left|\omega_f\right\rangle\end{cases}}\tag{2.8}$$

求解：第一步，写出 Green 函数方程。记$U(\vec{r},\vec{s}_1,\vec{s}_2)=\dfrac{2\mu}{\hbar^2}V(r,\vec{s}_1,\vec{s}_2)$，$k=\sqrt{\dfrac{2\mu E}{\hbar^2}}$。上式改写为

$$\boxed{\left(\Delta+k^2\right)\left|\psi(\vec{r},\vec{s}_1,\vec{s}_2)\right\rangle=U(\vec{r},\vec{s}_1,\vec{s}_2)\left|\psi(\vec{r},\vec{s}_1,\vec{s}_2)\right\rangle}\tag{2.9}$$

引入与此方程相对应的**“Green 函数$G_k(\vec{r}-\vec{r}')$方程”**，

$$\boxed{\left(\Delta+k^2\right)G_k(\vec{r}-\vec{r}')=\delta(\vec{r}-\vec{r}')}\tag{2.10}$$

求得G_k将有助于求解ψ。乘(2.10)以$U(\vec{r}',\vec{s}_1,\vec{s}_2)\left|\psi(\vec{r}',\vec{s}_1,\vec{s}_2)\right\rangle$对$\vec{r}'$积分，

$$\left(\Delta+k^2\right)\int G_k(\vec{r}-\vec{r}')U(\vec{r}',\vec{s}_1,\vec{s}_2)\left|\psi(\vec{r}',\vec{s}_1,\vec{s}_2)\right\rangle d\vec{r}'=U(\vec{r},\vec{s}_1,\vec{s}_2)\left|\psi(\vec{r},\vec{s}_1,\vec{s}_2)\right\rangle$$

将此方程与（2. 9）式比较即知，积分$\int GU\left|\psi\right\rangle d\vec{r}'$与$\left|\psi\right\rangle$只相差一个齐次方程$(\Delta+k^2)\left|\varphi(\vec{r},\vec{s}_1,\vec{s}_2)\right\rangle=0$通解$\left|\varphi(\vec{r},\vec{s}_1,\vec{s}_2)\right\rangle$。于是得到

$$\boxed{\left|\psi(\vec{r},\vec{s}_1,\vec{s}_2)\right\rangle=\left|\varphi(\vec{r},\vec{s}_1,\vec{s}_2)\right\rangle+\int G_k(\vec{r}-\vec{r}')U(\vec{r}',\vec{s}_1,\vec{s}_2)\left|\psi(\vec{r}',\vec{s}_1,\vec{s}_2)\right\rangle d\vec{r}'}\tag{2.11}$$

---

[4] 脚注 2，张永德《量子力学(第 II 版)》，第 10 章，第 3 节。

方程(2.11)的物理意义很清楚：**在$\vec{r}'$点附近$d\vec{r}'$范围内发生势散射，形成了强度为$U(\vec{r}',\vec{s}_1,\vec{s}_2)\psi(\vec{r}',\vec{s}_1,\vec{s}_2)d\vec{r}'$的散射点源，这个点源按出射 *Green* 函数分布到$\vec{r}$点，就是对$\vec{r}$点所求概率幅的贡献。全部散射点贡献之和，再叠加上入射波波幅，即为$\vec{r}$点的总概率幅。**

第二步，解出 *Green* 函数。渐近条件下，右边第一项$|\varphi\rangle$即为e^{ikz}；而第二项内只有 *Green* 函数$G_k(\vec{r}-\vec{r}')$含变数$\vec{r}$，对$|\psi\rangle$的渐近要求将施加到G_k上。于是，往求$kr\to\infty$下，趋于出射球面波$\frac{1}{r}e^{ikr}$的$G_k(\vec{r}-\vec{r}')$。为此，将G_k方程两边同乘以无奇点正规算符$(\Delta+k^2\pm i\eta)^{-1}$（$\eta>0$），得

$$G_k(\vec{r}-\vec{r}')=\lim_{\eta\to 0}\frac{1}{\Delta+k^2\pm i\eta}\int e^{i\vec{k}'\cdot(\vec{r}-\vec{r}')}\frac{d^3\vec{k}'}{(2\pi)^3}$$

$$=\lim_{\eta\to 0}\int\frac{e^{i\vec{k}'\cdot(\vec{r}-\vec{r}')}}{-k'^2+k^2\pm i\eta}\frac{d^3\vec{k}'}{(2\pi)^3}$$

由下面推导知$i\eta$前应取正号，才能满足边条件$\frac{1}{r}e^{ikr}(kr\to\infty)$，得到出射 *Green* 函数(若取$-i\eta$，将给出入射 *Green* 函数。当$kr\to\infty$时它趋于渐近入射球面波$\frac{1}{r}e^{-ikr}$)。现在计算这个积分，

$$G_k(\vec{r}-\vec{r}')=\frac{1}{(2\pi)^3}\lim_{\eta\to 0}\int\frac{e^{i\vec{k}'\cdot(\vec{r}-\vec{r}')}}{-k'^2+k^2+i\eta}d\vec{k}'$$

$$=\frac{1}{(2\pi)^3}\lim_{\eta\to 0}\int_0^\infty\frac{k'^2dk'}{-k'^2+k^2+i\eta}\int_{4\pi}e^{ik'(\vec{r}-\vec{r}')\cos\theta}\sin\theta d\theta d\varphi$$

$$=\frac{1}{(2\pi)^2}\frac{1}{i(\vec{r}-\vec{r}')}\lim_{\eta\to 0}\int_0^\infty\frac{e^{ik'(\vec{r}-\vec{r}')}-e^{-ik'(\vec{r}-\vec{r}')}}{-k'^2+k^2+i\eta}k'dk'$$

$$=\frac{1}{4\pi^2 i(\vec{r}-\vec{r}')}\lim_{\eta\to 0}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{k'e^{ik'(\vec{r}-\vec{r}')}}{-k'^2+k^2+i\eta}dk'$$

现在可以将积分变数k'延拓到复平面，利用留数定理计算这个积分。

在 k' 为复数的平面上，被积函数有两个一阶极点 *A* 和 *B*，分别位于

$$k'^2 = k^2 + i\eta \quad \Rightarrow \quad k'_A \approx (k + i\frac{\eta}{2})\text{、}\ k'_B \approx -(k + i\frac{\eta}{2})$$

小量 $\eta > 0$ 的数值并不重要，因为积分完成后要令它趋于零。添加上半平面半圆形回路，构成闭路积分。按 *Jordan* 引理，此半圆形上积分随半径趋于无穷趋于零。由留数定理得到

$$\boxed{G_k(\vec{r}-\vec{r}') = \frac{1}{4\pi^2 i\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|}\lim_{\eta\to 0}\pi(i2\pi)\frac{k'_A e^{ik'_A\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|}}{-2k'_A} = -\frac{1}{4\pi}\frac{e^{ik(\vec{r}-\vec{r}')}}{(\vec{r}-\vec{r}')}} \qquad (10.12)$$

显然，此表达式满足 $kr \to \infty$ 时趋于 e^{ikr}/r 的渐近条件。显然，按 $e^{i(kr-\omega t)}$ 考察，若要结果表示出射球面波，应取 $\eta > 0$。

最后得到势散射理论中处于中心位置的积分方程：

$$\boxed{\left|\psi(\vec{r},\vec{s}_1,\vec{s}_2)\right\rangle = e^{ikz}\left|\omega_i\right\rangle - \frac{1}{4\pi}\int\frac{e^{ik\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|}}{\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|}U(\vec{r}',\vec{s}_1,\vec{s}_2)\left|\psi(\vec{r}',\vec{s}_1,\vec{s}_2)\right\rangle d\vec{r}'} \quad (2.13)$$

方程(2.13)右边第二项已经满足所设定的 $kr \to \infty$ 的边条件，并且它代表出射球面波。方程(2.13)是一个积分方程，正是以后迭代法近似求解的出发点。注意，*Green* 函数方法只用于线性微分方程情况。

VI，从此处奇性说开去——（V）*Lippmann-Schwinger* 方程求解

1，超冷全同原子凝聚体 *Feshbach* 共振的 *L--S* 方程 [5]，[6]

［定义］入射原子和靶原子的连续入射道——P 道，双原子分子准束缚态的封闭道——M 道。为了分离它们，引入投影算符：P 是由 *Hilbert* 空间向入射道子空间投影；M 是由 *Hilbert* 空间向封闭道子

[5] 最初是在核物理的中子散射研究里提出的：*H. Feshbach, Ann.Phys*. 19, 287(1962)。
[6] *E.Timmermans et al., Feshbach resonances in atomic Bose-Einstein condensates*, *Physics Reports*, 315(1999)199-230。

空间投影，

$$P^2 = P, \quad M^2 = M, \quad MP = PM = 0, \quad P + M = I \tag{2.14}$$

利用算符 P, M ，将此双原子系统 ***Schrodinger*** 方程全部散射定态解

$$\boxed{(E - H)|\psi\rangle = 0} \tag{2.15}$$

拆开为（记 $H_{PM} = PHM, H_{MP} = MHP, H_{PP} = PHP, H_{MM} = MHM$ ）：

$$\begin{cases} P(E - H)(P + M)(P + M)|\psi\rangle = 0 \Rightarrow (E - H_{PP} - H_{PM})(P|\psi\rangle + M|\psi\rangle) = 0 \\ M(E - H)(P + M)(P + M)|\psi\rangle = 0 \Rightarrow (E - H_{MM} - H_{MP})(M|\psi\rangle + P|\psi\rangle) = 0 \end{cases}$$

于是得到两个相互耦合的方程：

$$\boxed{(E - H_{PP})P|\psi\rangle = H_{PM}M|\psi\rangle; \quad (E - H_{MM})M|\psi\rangle = H_{MP}P|\psi\rangle} \tag{2.16}$$

从第一个方程出发，引入出射波传播子（***Green*** 函数算符）$G_p^{(+)}(E)$：

$$\boxed{G_p^{(+)}(E) = (E - H_{PP} + i\eta)^{-1}} \tag{2.17}$$

记齐次方程解为 $(E - H_{PP})P|\varphi_P^{(+)}\rangle = 0$ ，则 ***Lippmann-Schwinger*** 方程为

$$\boxed{P|\psi\rangle = |\varphi_p^{(+)}\rangle + G_p^{(+)}(E)H_{PM}M|\psi\rangle} \tag{2.18}$$

这里，散射态渐近边条件 $|\varphi_p^{(+)}\rangle$ 选作入射 P 道和出射球面波的叠加态，

$$\boxed{\lim_{r\to\infty}\langle r|\varphi_P^{(+)}\rangle = \exp(-ikr)/r - s_0\exp(ikr)/r} \tag{2.19}$$

此处最低阶 $s_0 = \exp(2i\delta_0)$ 。将**(18)** 式代入第二个方程，得

$$(E - H_{MM})M|\psi\rangle = H_{MP}|\varphi_p^{(+)}\rangle + H_{MP}G_p^{(+)}(E)H_{PM}M|\psi\rangle \tag{2.20}$$

由此方程得出 $M|\psi\rangle$ 的形式解

$$M|\psi\rangle = \frac{1}{E - H_{MM} - H_{MP}G_p^{(+)}(E)H_{PM}}H_{MP}|\varphi_p^{(+)}\rangle \tag{2.21}$$

再将此式代入 $P|\psi\rangle$ 的 ***Lippmann-Schwinger*** 方程**(11.18)**，得到

$$\boxed{P|\psi\rangle = |\varphi_p^{(+)}\rangle + G_p^{(+)}(E)H_{PM}\frac{1}{E - H_{MM} - H_{MP}G_p^{(+)}(E)H_{PM}}H_{MP}|\varphi_p^{(+)}\rangle} \tag{2.22}$$

$P|\psi\rangle$ 对核间距离 r 的渐近依赖为低能碰撞提供了 ***Feshbach*** 共振。下

面两条继续求解在 ***Feshbach*** 共振下的 ***Lippmann-Schwinger*** 方程。

2，*Feshbach* 共振宽度

实验观察到，**低能 *Feshbach* 共振很窄，各个峰的能量位置彼此很好地分开**。靠近峰 m 处（对应转-振动量子数中间分子态为 $|\varphi_m\rangle$），可以简化上面表达式：**算符谱表示展开中只保留相应的第 m 项，**

$$\boxed{\frac{1}{E-H_{MM}-H_{MP}G_p^{(+)}(E)H_{PM}} \Rightarrow |\varphi_m\rangle \frac{1}{E-E_m+i\Gamma_m/2}\langle\varphi_m|} \tag{2.23}$$

注意，一般说，算符 $H_{MP}G_p^{(+)}(E)H_{PM}$ 不厄米，所以虚部不为零。显然，

$$\boxed{\begin{cases} E_m = \mathrm{Re}\langle\varphi_m|H_{MM}+H_{MP}G_p^{(+)}(E)H_{PM}|\varphi_m\rangle \\ \Gamma_m/2 = -\mathrm{Im}\langle\varphi_m|H_{MP}G_p^{(+)}(E)H_{PM}|\varphi_m\rangle \end{cases}} \tag{2.24}$$

此外，由于这些共振峰的连续态和分子态之间耦合足够弱，使得可以根据微扰论按分子势的本征态来计算 $|\varphi_m\rangle$，而 E_m 则近似是其本征值。

特别地，就实验观察来说，峰宽度与低能的关系是很重要的。现在详细计算它 [7]。在式(24)的 $\Gamma_m/2$ 表达式中，插入连续的渐近散射态 $\{|\vec{k}\rangle, \forall\vec{k}\}$（注意此处不同于脚注 3 文献 P.446-447 中所用平面波态），将其展开，并利用公式

$$\frac{1}{2}\left\{\frac{f(\vec{k},m)}{E-E_m+i\eta}-\frac{f(\vec{k},m)}{E-E_m-i\eta}\right\}=\frac{1}{2}\frac{-2i\eta\, f(\vec{k},m)}{(E-E_m)^2+\eta^2};\quad \delta(x)=\lim_{\eta\to 0}\frac{\eta}{\pi(x^2+\eta^2)}$$

于是得到

$$\begin{aligned}\Gamma_m &= -2\,\mathrm{Im}\int\frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3}\langle\varphi_m|H_{MP}|\vec{k}\rangle\frac{2m}{\hbar^2}\frac{1}{k^2-k_E^2+i\eta}\langle\vec{k}|H_{PM}|\varphi_m\rangle \\ &= \frac{4\pi m}{\hbar^2}\int\frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3}\left|\langle\varphi_m|H_{MP}|\vec{k}\rangle\right|^2\delta(k^2-k_E^2)\end{aligned}$$

---

[7] 此段计算脚注 6 文献混合使用两种归一，计算较繁。现只用全空间连续谱归一计算。结合脚注 8。

$$= \frac{4\pi m}{\hbar^2}\left|\left\langle \varphi_m \left| H_{MP} \right| \vec{k}_E \right\rangle\right|^2 \frac{4\pi}{(2\pi)^3}\frac{k_E}{2} = \frac{M}{2\pi\hbar^2}\left|\left\langle \varphi_m \left| H_{MP} \right| \vec{k}_E \right\rangle\right|^2 k_E \qquad (2.25)$$

这里已将折合质量 m 换回成单原子质量 $M = 2m$ 。下面计算所含的矩阵元。**在分子相互作用区内，在所感兴趣的超低温能量下，矩阵元 $\left\langle \varphi_m \left| H_{MP} \right| \vec{k}_E \right\rangle$ 主要涉及连续态 $\left|\vec{k}_E\right\rangle$ 中的 s 波成分。**$\left|\vec{k}_E\right\rangle$ 波函数的 s 分波为

$$\left\langle r \middle| \vec{k}_E \right\rangle = \psi_k(r) \xrightarrow[s-wave]{k_E r \to \infty} \exp(i\delta_0) u_N(r) \qquad (2.26)$$

低能下，s 波 $u_N(r)$ 基本不依赖于入射能量。这令 $\left\langle \varphi_m \left| H_{MP} \right| \vec{k}_E \right\rangle$ 既不依赖于 $\vec{k}_E$ 的方向，也不依赖于它的数值。于是

$$\begin{aligned} &\left\langle \varphi_m \left| H_{MP} \right| \vec{k}_E \right\rangle = \int d^3 r \left\langle \varphi_m \left| H_{MP} \right| \vec{r} \right\rangle \left\langle \vec{r} \middle| \vec{k}_E \right\rangle \\ &\approx \exp(i\delta_0) \int d^3 r \varphi_m(r) H_{MP} u_N(r) = \exp(i\delta_0)\alpha \end{aligned} \qquad (2.27)$$

实数矩阵元 $\alpha = \int d^3 r \varphi_m(r) H_{MP} u_N(r)$ 的物理含义是：H_{MP} 扰动下 P 道连续态跃迁到 M 道准束缚态的概率幅。积分变数 r 是原子核间的相对距离。于是，

$$\boxed{\therefore \quad \Gamma_m(E) = \alpha^2 \left(\frac{M}{2\pi\hbar^2}\right) k_E = 2\alpha^2 \left(\frac{M}{4\pi\hbar^2}\right) k_E \equiv 2\gamma k_E} \qquad (2.28)$$

γ 与 k_E 无关，称作约化宽度。由此可知，$\Gamma_m(E)$ 通过相空间因子依赖于碰撞粒子能量[8] $E = \frac{\hbar^2 k_E^2}{2M}$。这个特征对超冷原子系统 Feshbach 共振十分重要。现在，虽然相互作用耦合常数 α 保持不变，但原子相对速度消失将导致 $k_E \to 0 \Rightarrow \Gamma_m(E) \to 0$。相应地，相移也线性地随 k_E 消

---

[8] Γ_m 表达式(25)，抽出因子 α^2 后的积分值（$Mk_E/2\pi\hbar^2$）是一个相空间因子，

$$\Gamma_m = \frac{4\pi m}{\hbar^2}\alpha^2 \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3}\delta\left(k^2 - k_E^2\right) = \pi\alpha^2 \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3}\delta(E - E_k) \Rightarrow \frac{\pi\alpha^2}{V}\sum_{\vec{k}} \delta(E - E_k)$$

后面箭头是转为箱归一。于是，共振峰宽度 Γ_m 的（28）式又可以理解为，Γ_m 之所以正比于波数 k_E，根源于（通过相空间积分或求和）相空间因子。

失。但下面看到，有效散射长度将趋向于确定的有限数值。

3，*Feshbach* 共振的散射矩阵

现在计算连续散射态 $P|\psi\rangle$ 波函数的渐近形式，$P|\psi\rangle$ 是

$$\boxed{\begin{cases} P|\psi\rangle = |\varphi_P^{(+)}\rangle + G_P^{(+)}(E)H_{PM}|\varphi_m\rangle \dfrac{1}{E-E_m+i\Gamma_m/2}\langle\varphi_m|H_{MP}|\varphi_P^{(+)}\rangle \\ \varphi_P^{(+)}(r) = \exp(-ikr)/r - \exp(2i\delta_0)\exp(ikr)/r \end{cases}} \qquad (2.29)$$

这里 $|\varphi_P^{(+)}\rangle$ 的波函数是(2.19)。下面计算上式 $P|\psi\rangle$ 中的两个成分。首先是态矢 $G_P^{(+)}(E)H_{PM}|\varphi_m\rangle$ 的波函数，

$$\langle\vec r|G_P^{(+)}(E)H_{PM}|\varphi_m\rangle = \int d^3r'\frac{d^3k'}{(2\pi)^3}\langle\vec r|(E-H_{PP}+i\eta)^{-1}|\vec k'\rangle\langle\vec k'|\vec r'\rangle\langle\vec r'|H_{PM}|\varphi_m\rangle$$

$$= \int d^3r'\left\{\frac{M}{\hbar^2}\int_0^\infty\frac{4\pi k'^2dk'}{(2\pi)^3}\frac{\langle\vec r|\vec k'\rangle\langle\vec k'|\vec r'\rangle}{k^2-k'^2+i\eta}\right\}\langle\vec r'|H_{PM}|\varphi_m\rangle$$

$$= \int d^3r'\left\{\frac{M}{2\hbar^2}\int_{-\infty}^\infty\frac{4\pi k'^2dk'}{(2\pi)^3}\frac{\langle\vec r|\vec k'\rangle\langle\vec k'|\vec r'\rangle}{k^2-k'^2+i\eta}\right\}\langle\vec r'|H_{PM}|\varphi_m\rangle \qquad (2.30)$$

超低温下，只需考虑 $\vec k'$ 积分中 s 分波成分 $\langle\vec r|\vec k'\rangle_0, \langle\vec k'|\vec r'\rangle_0$。注意，散射态径向变数 r 大于分子内部径向变数 r'，即有 $r>r'$。完成这个围道积分（脚注 3 文献第 446 页），接着等下去，

$$\xrightarrow{l=0,\ s-wave}\int d^3r'\left\{\frac{M}{2\hbar^2}\frac{4\pi}{(2\pi)^3}k^2\cdot 2\pi i\frac{h_0(kr+\delta_0)\cdot j_0(kr'+\delta_0)}{-2k}\right\}\cdot\langle\vec r'|H_{PM}|\varphi_m\rangle$$

注意，中间连续态 $|\vec k'\rangle$ 是渐近散射态，所以 s 分波自变数中多了个相移 δ_0（平面波的 s 分波无此相移）。由于

$$h_0(kr+\delta_0)\xrightarrow{kr\to\infty}\frac{-i}{kr}e^{ikr+i\delta_0}\ ,\quad j_0(kr'+\delta_0)\xrightarrow{kr'\to\infty}u_N(r')$$

代入上式，继续得

$$\xrightarrow{kr\to\infty}-\frac{M}{4\pi\hbar^2}\frac{\exp(ikr)}{r}\exp(i\delta_0)\int d^3r'u_N(r')H_{PM}(\vec r')\varphi_m(\vec r')$$

注意 $u_N(r),\varphi_m(r)$ 为实函数，由(32)式 $\int d^3 r u_N(r) H_{PM}\varphi_m(r) = \alpha$，于是得到

$$\boxed{\langle \vec{r}|G_P^{(+)}(E)H_{PM}|\varphi_m\rangle = -\frac{M}{4\pi\hbar^2}\frac{\exp(ikr)}{r}\exp(i\delta_0)\alpha}$$

其次，注意超低温下 $\varphi_P^{(+)}(r) \approx \varphi_0^{(+)}(r) = -2ik\exp(i\delta_0)u_N(r)$，于是有

$$\langle \varphi_m|H_{MP}|\varphi_P^{(+)}\rangle \approx -2ik\exp(i\delta_0)\int d^3 r\varphi_m(r)H_{PM}u_N(r) = -2ik\exp(i\delta_0)\alpha$$

将上面两式相乘，即得

$$\langle \vec{r}|G_P^{(+)}(E)H_{PM}|\varphi_m\rangle\langle \varphi_m|H_{MP}|\varphi_P^{(+)}\rangle = i\exp(2i\delta_0)\Gamma_m(E)\frac{\exp(ikr)}{r} \quad (2.31)$$

将（29）式 $P|\psi\rangle$ 向 $\langle r|$ 投影，将此式代入，即得散射态径向波函数的渐近表达式：

$$\boxed{\langle r|P|\psi\rangle \approx \frac{\exp(-ikr)}{r} - \left[1 - \frac{i\Gamma_m(E)}{E - E_m + i\Gamma_m(E)/2}\right]\exp(2i\delta_0)\frac{\exp(ikr)}{r}} \quad (2.32)$$

认出方括号量与 S 矩阵的关联，最后得到（$\delta_0 = -ka$）

$$\boxed{S = \exp(-2ika)\left[1 - i\frac{\Gamma_m(E)}{E - E_m + i\Gamma_m(E)/2}\right]} \quad (2.33)$$

注意，由于不存在有损失的散射道，S 矩阵应当是厄米的 $|S| = 1$。于是结果可以用有效散射长度 $S = \exp(-2ia_{eff}k)$，$a_{eff} = a + a'$ 表示。即有

$$\exp(-2ika') \equiv \left[1 - i\frac{\Gamma_m(E)}{E - E_m + i\Gamma_m(E)/2}\right] = \frac{E - E_m - i\Gamma_m(E)/2}{E - E_m + i\Gamma_m(E)/2} \quad (2.34)$$

$$a_{eff} = a + \frac{1}{k}\tan^{-1}\frac{\Gamma_m/2}{(E - E_m)} \quad (2.35)$$

在凝聚体的合适超低能极限下，E 和 $E_m \to 0$，$E - E_m \to -\varepsilon$。ε 是分子束缚态能量对 P 道连续态能量之差，是 *Feshbach* 共振的失谐度（*detuning*），数值可正可负。这时可将上式按 k 值的最低阶展开，

注意$\Gamma_m = 2\gamma k$，得

$$\boxed{\lim_{E\to 0} a_{eff}(E) = a + \frac{1}{2k}\frac{\Gamma_m}{(E - E_m)} = a - \frac{\gamma}{\varepsilon}} \qquad (2.36)$$

对于相互作用较弱的多体系统，用相互作用强度描述要比用散射长度a描述更为方便。假如粒子间散射能用 ***Born*** 近似，则“散射振幅$f(\theta,\varphi)$将正比于粒子间相互作用势$V_{hf}(\vec{r},\vec{s}_1,\vec{s}_2)$中相应的 ***Fourier*** 分量”。引入表示$V_{hf}(\vec{r},\vec{s}_1,\vec{s}_2)$ ***Fourier*** 变换中零动量成分的参数λ，即

$$f(\theta,\varphi)_{fi} - \frac{M}{4\pi\hbar^2}\int e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}'}\left\langle \omega_f \,|V(\vec{r}',\vec{s}_1,\vec{s}_2)|\,\omega_i\right\rangle d\vec{r}' \quad \Rightarrow$$

$$\vec{q} = 0 \;:\quad a = \frac{M}{4\pi\hbar^2}\left|\int \left\langle \omega_f \,|V(\vec{r}',\vec{s}_1,\vec{s}_2)|\,\omega_i\right\rangle d\vec{r}'\right| \equiv \frac{M}{4\pi\hbar^2}\lambda$$

可得标志相互作用强度λ（量纲是能量乘体积）和散射长度a的关系，

$$\lambda = \left(4\pi\hbar^2/M\right)a \qquad (2.37)$$

根据（36）式所述等效散射长度$a_{eff} = (a - \gamma/\varepsilon)$，可以引入等效强度$\lambda_{eff}$来描述低能双原子碰撞（代入约化宽度表达式$\gamma = \alpha^2\left(M/4\pi\hbar^2\right)$），得

$$\boxed{\lambda_{eff} = \left(4\pi\hbar^2/M\right)a_{eff} = \lambda - \left(\alpha^2/\varepsilon\right)} \qquad (2.38)$$