Временная теория возмущений. Случай независимого от времени невозмущенного гамильтониана.

Рассмотрим вариант теории возмущений, полагая, что невозмущенный гамильтониан не зависит от времени, а возмущение зависит. Возмущенный гамильтониан может быть разложен по степеням параметра возмущения λ:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{V} = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H}^{(1)}(t) + \lambda^2\hat{H}^{(2)}(t) + \ldots$$

Используя формализм временной теории возмущений, аппроксимируем решение $\Psi(\mathbf{r}, t)$ временного уравнения Шредингера:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}(t)\Psi$$

В произвольный момент t функция $\Psi(\mathbf{r}, t)$ может быть разложена в полном базисе собственных функций $\psi_m^{(0)}(\mathbf{r})$ невозмущенного гамильтониана $\hat{H}^{(0)}$:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_m b_m(t)\psi_m^{(0)}(\mathbf{r})$$

Переобозначим коэффициенты разложения для упрощения дальнейших выкладок $b_m(t) = a_m(t)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_m^{(0)}t\right)$:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_m a_m(t)\psi_m^{(0)}(\mathbf{r})\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_m^{(0)}t\right)$$

Подставляя данное разложение во временное уравнение Шредингера, получаем (используем бракет нотацию $\psi_m^{(0)} = |m^{(0)}\rangle$):

$$i\hbar\sum_m \frac{da_m(t)}{dt}|m^{(0)}\rangle\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_m^{(0)}t\right) = \sum_m a_m(t)\lambda\hat{V}(t)|m^{(0)}\rangle\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_m^{(0)}t\right)$$

Умножаем слева обе части на бра-вектор $\langle k^{(0)}|$ и используем ортонормированность собственных функций невозмущенного гамильтониана:

$$i\hbar\frac{da_k(t)}{dt}\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_k^{(0)}t\right) = \sum_m a_m(t)\lambda\langle k^{(0)}|\hat{V}(t)|n^{(0)}\rangle\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_m^{(0)}t\right)$$

При дальнейших преобразованиях будем использовать вариант теории возмущения первого порядка, возмущение будем считать линейным по параметру разложения λ: $\hat{H}(t) = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H}^{(1)}(t)$. Разрешаем уравнения относительно производных коэффициентов $a_k(t)$:

$$\frac{da_k(t)}{dt} = -\frac{i\lambda}{\hbar}\sum_m a_m(t)H_{mk}^{(1)}(t)\exp\left(i\omega_{mk}t\right),$$

где были введены обозначения резонансной частоты $\omega_{mk} = \frac{1}{\hbar}\left(E_k^{(0)} - E_m^{(0)}\right)$ и матричного элемента $H_{mk}^{(1)}(t) = \langle m^{(0)}|\hat{H}^{(1)}|k^{(0)}\rangle$.

Интегрируя дифференциальные уравнения, получаем

$$a_k(t) - a_k(0) = -\frac{i\lambda}{\hbar}\sum_m\int\limits_0^t a_m(t')H_{mk}^{(1)}(t')\exp\left(i\omega_{mk}t'\right)dt' \qquad (1)$$

Разложим коэффициенты $a_k(t)$ в ряд по степеням параметра возмущения λ:

$$a_k(t) = a_k^{(0)}(t) + \lambda a_k^{(1)}(t) + \lambda^2 a_k^{(2)}(t) + \dots \tag{2}$$

Имеем ввиду, что параметр возмущения λ никак не связан со временем t. Считаем, что в момент времени t система не возмущена и мы все о ней знаем, для коэффициентов $a_k(t)$ это имеет следующее значение:

$$a_k(0) = a_k^{(0)}(0)$$

Дополнительно положим

$$a_m^{(0)}(0) = \delta_{mj}, \tag{3}$$

имея ввиду, что в момент времени $t = 0$ система находится исключительно в состоянии $|j^{(0)}\rangle$. Подставляя разложение (2) в уравнения (1), получим

$$a_k^{(0)}(t) - a_k^{(0)}(0) = 0$$

$$a_k^{(1)}(t) - a_k^{(1)}(0) = -\frac{i}{\hbar}\sum_m \int\limits_0^t a_m^{(0)}(t')H_{mk}^{(1)}(t')\exp(i\omega_{mk}t')dt'$$

$$a_k^{(2)}(t) - a_k^{(2)}(0) = -\frac{i}{\hbar}\sum_m \int\limits_0^t a_m^{(1)}(t')H_{mk}^{(1)}(t')\exp(i\omega_{mk}t')dt'$$

$$\dots$$

Полученные уравнения являются рекурсивными и позволяют найти значения коэффициентов более высокого порядка разложения $a_k^{(s+1)}(t)$ при наличии коэффициентов предыдущего уровня $a_k^{(s)}(t)$. Используя дополнительное предположение (3) о невозмущенном состоянии, преобразуем выражение для коэффициентов разложения первого порядка $a_k^{(1)}(t)$:

$$a_k^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar}\sum_m \int\limits_0^t a_m^{(0)}(t')H_{mk}^{(1)}(t')\exp\left(i\omega_{mk}t'\right)dt' = -\frac{i}{\hbar}\int\limits_0^t H_{jk}^{(1)}(t')\exp\left(i\omega_{jk}t'\right)dt' \tag{4}$$

Вероятность найти систему в состоянии $|k^{(0)}\rangle$ в момент времени t определяется квадратом модуля коэффициента $a_k(t)$:

$$P_k(t) = |a_k(t)|^2 = |a_k^{(0)}(t) + \lambda a_k^{(1)} + \lambda^2 a_k^{(2)}(t) + \dots|^2$$

Полагая $H_{jk}^{(1)}$ в (4) не зависящим от t:

$$a_k^{(1)}(t) = -\frac{H_{jk}^{(1)}}{\hbar}\frac{\exp\left(i\omega_{jk}t\right) - 1}{\omega_{jk}}, \quad k \neq j$$

Определим для этого случая вероятность нахождения частицы в состоянии $|k\rangle$ в момент времени t:

$$P_k = |a_k^{(1)}|^2 = |H_{jk}^{(1)}|^2\frac{1}{\omega_{jk}^2\hbar^2}|\exp\left(i\omega_{jk}t\right) - 1|^2$$

$$\begin{matrix} Re\left\{\exp\left(i\omega_{jk}t\right)\right\} = \cos\left(\omega_{jk}t\right) - 1 \\ Im\left\{\exp\left(i\omega_{jk}t\right)\right\} = \sin\left(\omega_{jk}t\right) \end{matrix} \implies |\exp\left(i\omega_{jk}t\right) - 1|^2 = 2 - 2\cos\left(\omega_{jk}t\right) = 4\sin^2\left(\frac{1}{2}\omega_{jk}t\right)$$

$$P_k = 4|H_{jk}^{(1)}|^2\,\frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}\omega_{jk}t\right)}{\left(\omega_{jk}\hbar\right)^2}$$

Функция $\dfrac{\sin^2\left(\frac{1}{2}\omega_{jk}t\right)}{(\omega_{jk}\hbar)^2}$ от ω_{jk} – ядро Фейера (Fejer kernel) – представляет собой периодическую функцию с центральным пиком и осциллирующим “хвостом“, высота центрального пика растет как t^2, а ширина уменьшается как $1/t$. Таким образом, наиболее вероятные переходы в состояния $|k\rangle$, которые лежат под центральным пиком:

$$|E_k - E_j| < \frac{2\pi\hbar}{t}$$

Дополнительно полагая, что состояния распределены непрерывным образом вокруг $|k\rangle$, определим вероятность перехода в некоторую группу состояний вокруг $|k\rangle$. Обозначим плотность состояния вокруг $|k\rangle$ за $\rho(E_k)$, будем считать $|H_{jk}^{(1)}|^2$ слабо зависящей от k (вынесем из под интеграла по E_k):

$$P_k = \frac{1}{\hbar^2}|H_{jk}^{(1)}|^2 \int^* \rho(E_k)\left(\frac{\sin\left(\omega_{jk}t/2\right)}{\omega_{jk}/2}\right)^2 dE_k \approx \frac{1}{\hbar^2}|H_{jk}^{(1)}|^2\rho(E_k)\int\limits_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{\sin(\omega_{jk}t/2)}{\omega_{jk}/2}\right)^2 dE_k =$$

$$= \frac{t^2}{\hbar}|H_{jk}^{(1)}|^2\rho(E_k)\int\limits_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{\sin\left(\omega_{jk}\,t/2\right)}{\omega_{jk}\,t/2}\right) d\omega_{jk} = \left[x = \frac{\omega_{jk}t}{2}\right] = \frac{2t}{\hbar}|H_{jk}^{(1)}|^2\rho(E_k)\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{\sin^2 x}{x^2}dx =$$

$$= \frac{2\pi t}{\hbar}|H_{jk}^{(1)}|^2\rho(E_k),$$

где $*$ в первом интеграле означает интегрирование по близким к E_k энергиям (при больших t центральный пик ядра Фейера сужается и его интеграл становится практически равен интегралу от $-\infty$ до $+\infty$). Полученное выражение известно как *Золотое правило Ферми.*

Поглощение излучения молекулярной системой

Рассмотрим систему N взаимодействующих молекул в квантовом состоянии $|j\rangle$. Обозначим гамильтониан системы частицы $\hat{H}_0$. Пусть система подвергается воздействию электрического поля частоты ω, которое вызывает переход в рассматриваемой системе в состояние $|k\rangle$, если частота (близка?) к $\left(E_k - E_j\right)/\hbar$.

$$\mathbf{E}(t) = E_0\,\boldsymbol{\varepsilon}\cos\omega t = \frac{E_0\,\boldsymbol{\varepsilon}}{2}\left(\exp\left(i\omega t\right) + \exp\left(-i\omega t\right)\right),$$

где E_0 – амплитуда волны, $\boldsymbol{\varepsilon}$ – единичный вектор вдоль направления распространения волны. Будем считать, что длина волны рассматриваемого поля λ много больше размеров молекул, с которыми оно взаимодействует, поэтому в локальной окрестности молекул поле можно считать однородным (и рассматривать лишь его изменение во времени, но не в пространстве).

Энергия взаимодействия молекулярной системы с электрическим полем в дипольном приближении равна

$$\lambda V(t) = -E_0\left(\mathbf{M}\cdot\boldsymbol{\varepsilon}\right)\cos\omega t = -\frac{E_0}{2}\left(\mathbf{M}\cdot\boldsymbol{\varepsilon}\right)\left(\exp\left(i\omega t\right) + \exp\left(-i\omega t\right)\right),$$

где $\mathbf{M}$ – суммарный дипольный момент системы.

Запишем матричный элемент H_{jk} и используем его для нахождения коэффициента $a_k^{(1)}$:

$$H_{jk}^{(1)} = -\frac{E_0}{2} \langle j| \mathbf{M}\cdot\boldsymbol{\varepsilon} |k\rangle \Big[\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t) \Big]$$

$$i\hbar \frac{da_k^{(1)}}{dt} = H_{jk}^{(1)} \exp(i\omega_{jk} t) = -\frac{E_0}{2} \langle j| \mathbf{M}\cdot\boldsymbol{\varepsilon} |k\rangle \Big[\exp\left(i\left(\omega_{jk}+\omega\right)t\right) + \exp\left(i\left(\omega_{jk}-\omega\right)t\right) \Big]$$

$$a_k^{(1)} = -\frac{E_0}{2\hbar} \langle j| \mathbf{M}\cdot\boldsymbol{\varepsilon} |k\rangle \left[\frac{\exp\left(i\left(\omega_{jk}+\omega\right)t\right)-1}{\left(\omega_{jk}+\omega\right)} + \frac{\exp\left(i\left(\omega_{jk}-\omega\right)t\right)-1}{\left(\omega_{jk}-\omega\right)} \right]$$

$$|a_k^{(1)}|^2 = \frac{E_0^2}{4\hbar^2} |\langle j| \mathbf{M}\cdot\boldsymbol{\varepsilon} |k\rangle|^2 \left[\frac{|\exp\left(i\left(\omega_{jk}+\omega\right)t\right)-1|^2}{\left(\omega_{jk}+\omega\right)} + \frac{|\exp\left(i\left(\omega_{jk}-\omega\right)t\right)-1|^2}{\left(\omega_{jk}-\omega\right)} + \right.$$

$$\left. + \frac{|\exp\left(i\left(\omega_{jk}+\omega\right)t\right)-1||\exp\left(i\left(\omega_{jk}-\omega\right)t\right)-1|}{\left(\omega_{jk}+\omega\right)\left(\omega_{jk}-\omega\right)} \right] =$$

$$= \frac{E_0^2}{\hbar^2} \left[\frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}\left(\omega_{jk}+\omega\right)t\right)}{\left(\omega_{jk}+\omega\right)^2} + \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}\left(\omega_{jk}-\omega\right)t\right)}{\left(\omega_{jk}-\omega\right)^2} + \frac{8\cos(\omega t)\sin\left(\frac{1}{2}\left(\omega_{jk}+\omega\right)t\right)\sin\left(\frac{1}{2}\left(\omega_{jk}-\omega\right)t\right)}{\left(\omega_{jk}+\omega\right)\left(\omega_{jk}-\omega\right)} \right]$$

$$P_{j\to k} = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar^2} |\langle j| \mathbf{M}\cdot\boldsymbol{\varepsilon} |k\rangle|^2 \Big[\delta(\omega_{jk}-\omega) + \delta(\omega_{jk}+\omega) \Big] \tag{5}$$

(Вот не могу понять откуда взялся $8\cos(\omega t)$ в предпоследней строчке, мне кажется, что там должно быть просто произведение синусов. И, что более важно, не понимаю последний переход к дельта-функциям. Здесь же должно быть что-то сильно похожее на прием, примененный на предыдущей странице, где рассматривается непрерывный спектр в окрестности уровня $|k\rangle$. Но это приводит к появлению плотности уровней $\rho(E_k)$, ее здесь нет. И непонятно куда делось последнее слагаемое в скобке.)

Спектральная функция и автокорреляция дипольного момента

Используя выражение (5) получим скорость излучения энергии системой (скорость потому что вероятность $P_{j\to k}$ в выражении (5) нормирована на единицу времени). Умножая вероятность $P_{j\to k}$ на $\hbar\omega_{jk}$, получаем скорость поглощения энергии системой в переходах $j \to k$; просуммировав по всем состояниям $|k\rangle$, получаем скорость поглощения в переходах с уровня $|j\rangle$. И, наконец, просуммировав по начальным состояниям $|j\rangle$ с соответствующими весами ρ_j – вероятностью нахождения системы в состоянии $|j\rangle$, получим суммарную скорость поглощения:

$$-\dot{E}_{rad} = \sum_j \sum_k \rho_j \hbar\omega_{jk} P_{j\to k} = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \sum_j \sum_k \omega_{jk}\rho_j |\langle j| \mathbf{M}\cdot\boldsymbol{\varepsilon} |k\rangle|^2 \Big[\delta\left(\omega_{jk}-\omega\right) + \delta\left(\omega_{jk}+\omega\right) \Big] \tag{6}$$

Раскрыв скобку в (6), отдельно рассмотрим вторую сумму (первая замена возможна, поскольку оба суммирования производятся по всем квантовым состояниям системы, индексы неразличимы):

$$\frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \sum_j \sum_k \omega_{jk}\rho_j |\langle j| \mathbf{M}\cdot\boldsymbol{\varepsilon} |k\rangle|^2 \delta\left(\omega_{jk}+\omega\right) = [j \leftrightarrow k] = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \sum_j \sum_k \omega_{kj}\rho_k |\langle k| \mathbf{M}\cdot\boldsymbol{\varepsilon} |j\rangle|^2 \delta\left(\omega_{kj}+\omega\right) =$$

$$= \left[\omega_{kj} = -\omega_{jk}, \delta\left(\omega-\omega_{jk}\right) = \delta\left(\omega_{jk}-\omega\right)\right] = -\frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \sum_j \sum_k \omega_{jk}\rho_k |\langle j| \mathbf{M}\cdot\boldsymbol{\varepsilon} |k\rangle|^2 \delta\left(\omega_{jk}-\omega\right)$$

Подставляя полученный результат в (6), получаем:

$$-\dot{E}_{rad} = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \sum_{j,k} \omega_{jk} \left(\rho_j - \rho_k\right) |\left\langle j\right| \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \left|k\right\rangle|^2 \delta\left(\omega_{jk} - \omega\right)$$

Применим Больцмановскую статистику предполагая, что система изначально находится в состоянии теплового равновесия:

$$\rho_k = \rho_j \exp\left(-\beta\hbar\omega_{jk}\right)$$

$$-\dot{E}_{rad} = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \sum_{j,k} \omega_{jk} \rho_j \left(1 - \exp\left(-\beta\hbar\omega_{jk}\right)\right) |\left\langle j\right| \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \left|k\right\rangle|^2 \delta\left(\omega_{jk} - \omega\right) = \tag{7}$$

$$= \frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \left(1 - \exp\left(-\beta\hbar\omega\right)\right) \omega \sum_{j,k} \rho_j |\left\langle j\right| \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \left|k\right\rangle|^2 \delta\left(\omega_{jk} - \omega\right) \tag{8}$$

Переход от (7) к (8) обосновывается тем, что дельта-функционал $\delta\left(\omega_{jk} - \omega\right)$ отсечет все значения ω кроме ω_{jk}.

Вектор Пойнтинга определяет поток энергии, переносимый волной (S – модуль вектора Пойнтинга):

$$S = \frac{c}{8\pi} n E_0^2,$$

где n – показатель преломления среды. Показатель поглощения среды $\alpha(\omega)$ определим как отношение энергии, поглощенной средой, и энергии, переносимой полем:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi^2}{\hbar c n} \omega \left(1 - \exp\left(-\beta\hbar\omega\right)\right) \sum_{j,k} \rho_j |\left\langle j\right| \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \left|k\right\rangle|^2 \delta\left(\omega_{jk} - \omega\right)$$

"Удобно определить" (?) спектральную функцию (absorption lineshape) $J(\omega)$ следующим образом

$$J(\omega) = \frac{3\hbar c n \alpha(\omega)}{4\pi^2 \omega \left(1 - \exp\left(-\beta\hbar\omega\right)\right)} = 3 \sum_{j,k} \rho_j |\left\langle j\right| \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \left|k\right\rangle|^2 \delta\left(\omega_{jk} - \omega\right) \tag{9}$$

В дальнейшем рассуждении применяется представление Гейзенберга квантовой механики, в котором эволюция системы заложена в операторах, а не в состояниях, которые остаются постоянными. Эволюция оператора, как в Шредингеровском представлении эволюция состояния, описывается оператором эволюции $U(t)$:

$$A(t) = U^*(t) A(0) U(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t\right) A(0) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t\right)$$

В выражении (9) подставим дельта-функционал как преобразование Фурье экспоненты:

$$\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \exp\left(i\omega t\right) dt$$

$$J(\omega) = \frac{3}{2\pi} \sum_{j,k} \rho_j \left\langle j\right| \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \left|k\right\rangle \left\langle k\right| \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \left|j\right\rangle \int\limits_{-\infty}^{\infty} \exp\left(i\left(\frac{E_k - E_j}{\hbar} - \omega\right) t\right) dt$$

Соберем под интегралом Гейзенберговское представление оператора дипольного момента:

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_j t\right)|j\rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t\right)|j\rangle, \quad \exp\left(\frac{i}{\hbar}E_k t\right)\langle k| = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t\right)\langle k|$$

$$\exp\left(\frac{i}{\hbar}\left(E_k - E_j\right)t\right)\langle k|\,\mathbf{M}\cdot\boldsymbol{\varepsilon}\,|j\rangle = \langle k|\,\boldsymbol{\varepsilon}\exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t\right)\mathbf{M}\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t\right)|j\rangle = \langle k|\,\mathbf{M}(t)\cdot\boldsymbol{\varepsilon}\,|j\rangle$$

$$J(\omega) = \frac{3}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\sum_{j,k}\rho_j\,\langle j|\,\mathbf{M}\cdot\boldsymbol{\varepsilon}\,|k\rangle\,\langle k|\,\mathbf{M}(t)\cdot\boldsymbol{\varepsilon}\,|j\rangle\exp\left(-i\omega t\right)dt \tag{10}$$

Заметим, что в подынтгреальном выражении сумма по k дает единичный проектор:

$$\sum_k |k\rangle\,\langle k| = 1$$

$$J(\omega) = \frac{3}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\sum_{j}\rho_j\,\langle j|\,\mathbf{M}(0)\cdot\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\mathbf{M}(t)\cdot\boldsymbol{\varepsilon}\,|j\rangle\exp\left(-i\omega t\right)dt$$

Сумма в подынтегральном выражении является средним по ансамблю значением оператора $\mathbf{M}(0)\cdot\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\mathbf{M}(t)\cdot\boldsymbol{\varepsilon}$, далее будем обозначать его $\langle\mathbf{M}(0)\cdot\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\mathbf{M}(t)\cdot\boldsymbol{\varepsilon}\rangle$. Считая среду изотропной, опустим единичные векторы $\boldsymbol{\varepsilon}$. Таким образом, спектральная функция $J(\omega)$ является преобразованием Фурье автокорреляционной функции дипольного момента (автокорреляции оператора дипольного момента).

$$J(\omega) = \frac{3}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\langle\mathbf{M}(0)\mathbf{M}(t)\rangle\exp\left(-i\omega t\right)dt$$

Соответствие $\sum_j \rho_j\,\langle j|\,\mathbf{M}(0)\mathbf{M}(t)\,|j\rangle \to \langle\int\limits_{-\infty}^{\infty}\mathbf{M}(\tau)\mathbf{M}(t+\tau)dt\rangle$?

Корреляционная теорема и спектральная функция

$$f\bigstar g = \int\limits_{-\infty}^{\infty}\bar{f}(\tau)g(t+\tau)d\tau = \int\limits_{-\infty}^{\infty}\left[\int\limits_{-\infty}^{\infty}\bar{F}(\omega)\exp(-i\omega\tau)\frac{d\omega}{2\pi}\right]\left[\int\limits_{-\infty}^{\infty}G(\omega')\exp\left(i\omega'(t+\tau)\right)\frac{d\omega'}{2\pi}\right]d\tau =$$

$$= \int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\bar{F}(\omega)G(\omega')\exp\left(i\omega' t\right)\left[\int\limits_{-\infty}^{\infty}\exp\left(i\tau(\omega'-\omega)\right)\frac{d\tau}{2\pi}\right]\frac{d\omega}{2\pi}\frac{d\omega'}{2\pi} = \int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\bar{F}(\omega)G(\omega')\exp\left(i\omega' t\right)\delta\left(\omega-\omega'\right)\frac{d\omega}{2\pi}d$$

$$= \int\limits_{-\infty}^{\infty}\bar{F}(\omega)G(\omega)\exp\left(i\omega t\right)\frac{d\omega}{2\pi} = F^{-1}\left[\bar{F}(\omega)G(\omega)\right]$$

$$F\left[f\bigstar g\right] = \bar{F}(\omega)G(\omega)$$

Обозначим $C(t)$ автокорреляцию дипольного момента:

$$C(t) = \int\limits_{-\infty}^{\infty}\boldsymbol{\mu}(\tau)\boldsymbol{\mu}(t+\tau)d\tau = \sum_{\alpha=x,y,z}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\mu_\alpha(\tau)\mu_\alpha(t+\tau)d\tau = C_x(t)+C_y(t)+C_z(t)$$

Рассмотрим преобразование Фурье от автокорреляционной функции дипольного момента:

$$F[C(t)] = \int\limits_{-\infty}^{\infty} C(t) \exp(-i\omega t)\, dt = \sum_{\alpha=x,y,z} \int\limits_{-\infty}^{\infty} C_\alpha(t) \exp(-i\omega t)\, dt = \sum_{\alpha=x,y,z} \left| \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mu_\alpha(t) \exp(-i\omega t)\, dt \right|^2$$

Заметим, что этот результат можно представить как комплексный скалярный квадрат вектора $\mathbf{F}$, определенного следующим образом:

$$\mathbf{F}(\omega) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} \boldsymbol{\mu}(t) \exp(-i\omega t)\, dt = \begin{bmatrix} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mu_x(t) \exp(-i\omega t)\, dt \\ \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mu_y(t) \exp(-i\omega t)\, dt \\ \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mu_z(t) \exp(-i\omega t)\, dt \end{bmatrix}, \quad \mathbf{F}^*(\omega) = \begin{bmatrix} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mu_x(t) \exp(+i\omega t)\, dt \\ \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mu_y(t) \exp(+i\omega t)\, dt \\ \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mu_z(t) \exp(+i\omega t)\, dt \end{bmatrix}$$

$$F[C(t)] = \int\limits_{-\infty}^{\infty} C(t) \exp(-i\omega)\, dt = \sum_{\alpha} F_\alpha^* F_\alpha = (\mathbf{F}, \mathbf{F})_{\mathbb{C}^n}$$