

Nerovnovážná termodynamika

Fázový prostor

Dimenze $6N$

Bod ve fázovém prostoru („phase point“) – jednoznačně určuje dynamiku systému
– „pohybuje se“

Soubor – podmnožina fázového prostoru

Hustota bodů ve fázovém prostoru: frakce bodů v objemu $dq_1 \dots dp_N$

Distribuční funkce → $f_N(q_1, q_2, \dots, p_{3N}, t) = f_N(q, p, t)$

Normovací podmínka

$$\int f_N(q, p, t) dp dq = 1$$

Nerovnovážná termodynamika

Fázový prostor

Dimenze $6N$

Bod ve fázovém prostoru („phase point“) – jednoznačně určuje dynamiku systému
– „pohybuje se“

Soubor – podmnožina fázového prostoru

Hustota bodů ve fázovém prostoru: frakce bodů v objemu $dq_1 \dots dp_N$

Distribuční funkce → $f_N(q_1, q_2, \dots, p_{3N}, t) = f_N(q, p, t)$

Normovací podmínka

$$\int f_N(q, p, t) dp dq = 1$$

Počet bodů fázového prostoru v objemu v

$$n = N \int_v f_N(q, p, t) dp dq$$

Rychlost změny počtu bodů

$$\frac{dn}{dt} = N \int_v \frac{\partial f_N}{\partial t} dp dq$$

- odpovídá „toku“ bodů povrchem oblasti v

$$\frac{dn}{dt} = -N \int_S f_N \mathbf{u} \cdot d\mathbf{S} = -N \int_v \nabla \cdot (f_N \mathbf{u}) dp dq$$

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} + \nabla \cdot (f_N \mathbf{u}) = 0$$

$$\mathbf{u} = (\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_{3N}, \dot{p}_1, \dots, \dot{p}_{3N})$$

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} + \nabla \cdot (f_N \mathbf{u}) = 0$$

Podmínka zachování fázových bodů

$$\nabla \cdot (f_N \mathbf{u}) = \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial}{\partial q_j} (f_N \dot{q}_j) + \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial}{\partial p_j} (f_N \dot{p}_j) = \sum_{j=1}^{3N} \left\{ \frac{\partial f_N}{\partial q_j} \dot{q}_j + \frac{\partial f_N}{\partial p_j} \dot{p}_j \right\} + \underbrace{\sum_{j=1}^{3N} \left\{ \frac{\partial \dot{q}_j}{\partial q_j} + \frac{\partial \dot{p}_j}{\partial p_j} \right\} f_N}_{=0}$$

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} + \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial f_N}{\partial q_j} \dot{q}_j + \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial f_N}{\partial p_j} \dot{p}_j = 0$$

Hamiltonova pohybová rovnice:

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} + \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial H}{\partial p_j} \frac{\partial f_N}{\partial q_j} - \frac{\partial H}{\partial q_j} \frac{\partial f_N}{\partial p_j} \right) = 0$$

„Poissonova závorka“ $\{H, f_N\}$

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} + \{H, f_N\} = 0$$

Liouvilleova rovnice

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} + \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j}{m_j} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_j} f_N + \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_j \cdot \nabla_{\mathbf{p}_j} f_N = 0$$

v kart. koord.

$$i \frac{\partial f_N}{\partial t} = L f_N$$

Stejná forma jako Schrödingerova rovnice

Liouvilleův operátor

$$L = -i \left(\sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j}{m_j} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_j} + \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_j \cdot \nabla_{\mathbf{p}_j} \right)$$

$$f_N(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = e^{-iLt} f_N(\mathbf{p}, \mathbf{r}, 0)$$

„Time displacement operator“ – posunuje f_N o čas t

Průměrná hodnota dynamické veličiny v čase t

$$\langle A(t) \rangle = \int A(p, q, t) f_N(p, q, t) dp dq$$

Časově závislý souborový průměr

↙
Závisí pouze na několika proměnných

$$\langle U \rangle = \sum_{i,j} \int \cdots \int u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) f_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, t) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{p}_N$$

Má smysl integrovat přes ostatní (většinu) proměnných → *Redukovaná distribuční funkce*

$$f_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_n, t) = \frac{N!}{(N-n)!} \int \cdots \int f_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, t) d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_{n+1} \dots d\mathbf{p}_N$$

↙

$$f^{(n)}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n, t)$$

Distribuční funkce

(N, V, T)

Pravděpodobnost, že molekula 1 bude v dr_1 okolo r_1 ... N v dr_N okolo r_N

$$P^{(N)}(r_1, \dots, r_N) dr_1 \dots dr_N = \frac{e^{-\beta U_N} dr_1 \dots dr_N}{Z_N}$$

Pravděpodobnost, že molekula 1 bude v dr_1 okolo r_1 , ..., n v dr_n okolo r_n a ostatní molekuly kdekoliv:

$$P^{(n)}(r_1, \dots, r_n) dr_1 \dots dr_n = \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} dr_{n+1} \dots dr_N}{Z_N}$$

Pravděpodobnost, že kterákoliv molekula bude v dr_1 okolo r_1 , ..., n v dr_n okolo r_n a ostatní molekuly kdekoliv:

$$\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{N!}{(N-n)!} P^{(n)}(r_1, \dots, r_n)$$

$\rho^{(1)}$

Nejjednodušší distribuční funkce
Krystal – periodická funkce
Kapalina – konstanta

$$\frac{\int \rho^{(1)}(r_1) dr_1}{V} = \rho^{(1)} = \frac{N}{V} = \rho$$

Průměrná hodnota dynamické veličiny v čase t

$$\langle A(t) \rangle = \int A(p, q, t) f_N(p, q, t) dp dq$$

Časově závislý souborový průměr

↙
Závisí pouze na několika proměnných

$$\langle U \rangle = \sum_{i,j} \int \cdots \int u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) f_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, t) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{p}_N$$

Má smysl integrovat přes ostatní (většinu) proměnných → *Redukovaná distribuční funkce*

$$f_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_n, t) = \frac{N!}{(N-n)!} \int \cdots \int f_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, t) d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_{n+1} \dots d\mathbf{p}_N$$

↙
 $f^{(n)}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n, t)$

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} + \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j}{m_j} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_j} f_N + \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_j \cdot \nabla_{\mathbf{p}_j} f_N = 0$$



$$\frac{\partial f^{(n)}}{\partial t} + \sum_{j=1}^n \frac{\mathbf{p}_j}{m_j} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_j} f^{(n)} + \sum_{j=1}^n \mathbf{X}_j \cdot \nabla_{\mathbf{p}_j} f^{(n)} + \sum_{i,j=1}^n \mathbf{F}_{ij} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_j} f^{(n)} + \sum_{j=1}^n \int \int \mathbf{F}_{j,n+1} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_j} f^{(n+1)} d\mathbf{r}_{n+1} d\mathbf{p}_{n+1} = 0$$

Bogoliubov, Born, Green, Kirkwood, Yvon hierarchy (BBGKY).

Časově závislá analogie rovnic pro rovnovážné stavy kapalin (Kirkwood).
řešení ???

Kirkwoodova rovnice

$$kT \ln \rho^{(n)}(1, \dots, n, \xi) = kT \ln \rho + kT \ln \rho_{N-1}^{(n-1)}(2, \dots, n) - \xi \sum_{j=2}^n u(r_{ij}) + \frac{1}{N} \int_0^\xi \int_V \int u(r_{12}) \rho^{(2)}(r_1, r_2, \xi) dr_1 dr_2 d\xi$$

$$- \int_0^\xi \int u(r_{1,n+1}) \frac{\rho^{(n+1)}(1, \dots, n, n+1, \xi)}{\rho^{(n)}(1, \dots, n, \xi)} dr_{n+1} d\xi$$

n=2

$$-kT \ln g^2(1, 2, \xi) = \xi u(r_{12}) + \rho \int_0^\xi \int_V u(r_{13}) \left[\frac{g^{(3)}(1, 2, 3, \xi)}{g^{(2)}(1, 2, \xi)} - g^{(2)}(1, 3, \xi) \right] dr_3 d\xi$$

Bez aproximací nelze řešit

$$\frac{\partial f^{(n)}}{\partial t} + \sum_{j=1}^n \frac{\mathbf{p}_j}{m_j} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_j} f^{(n)} + \sum_{j=1}^n \mathbf{X}_j \cdot \nabla_{\mathbf{p}_j} f^{(n)} + \sum_{i,j=1}^n \mathbf{F}_{ij} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_j} f^{(n)} + \sum_{j=1}^n \int \int \mathbf{F}_{j,n+1} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_j} f^{(n+1)} d\mathbf{r}_{n+1} d\mathbf{p}_{n+1} = 0$$

Řešení pro speciální případy – plyny o nízké hustotě

- Mezimolekulové srážky jsou málo pravděpodobné
- vlastnosti závisí na jednotlivých molekulách
- Potřebujeme pouze redukovanou distribuční funkci prvního řádu

$$f_j^{(1)}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n, t)$$

... „singletová“ distribuce složky j

- Ústřední vztah v teorii transportních jevů
- Umožňuje vyjádření látkového toku

$$f_j(\mathbf{r}, \mathbf{v}_j, t)$$

Zjednodušená notace pro plyny.

Normalizační podmínky:

$$\rho_j(\mathbf{r}, t) = \int f_j(\mathbf{r}, \mathbf{v}_j, t) d\mathbf{v}_j$$

Hustota částic j v okolí $\mathbf{r}$

$$N_j = \int \int f_j(\mathbf{r}, \mathbf{v}_j, t) d\mathbf{r} d\mathbf{v}_j$$

Celkový počet molekul j

Průměrná rychlost molekul j v okolí $\mathbf{r}$
 $\sim$ tok molekul j

$$\mathbf{v}_j(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\rho_j} \int \mathbf{v}_j f_j(\mathbf{r}, \mathbf{v}_j, t) d\mathbf{v}_j$$

Boltzmannova rovnice

Předpokládáme, že má smysl uvažovat pouze interakce dvou částic

Počet částic v objemovém elementu fázového prostoru $d\mathbf{r}d\mathbf{v}_j$ v okolí bodu $(\mathbf{r}, \mathbf{v}_j)$:

$$f_j d\mathbf{r}d\mathbf{v}_j$$

Žádná srážka:

$$f_j(\mathbf{r}, \mathbf{v}_j, t) = f_j\left(\mathbf{r} + \mathbf{v}_j dt, \mathbf{v}_j + \frac{\mathbf{X}_j}{m_j} dt, t + dt\right) \quad (\mathbf{X} - \text{vnější síly})$$

Pohyb molekul, které se v čase dt nesrazí

Molekuly se pohybují podle dané trajektorie (rychlost $\mathbf{v} \rightarrow \mathbf{v} + d\mathbf{v}$) v okolí $\mathbf{r}$

$$\Gamma_{ji}^{(-)}$$

Počet molekul odchýlených od trajektorie v důsledku srážky s molekulou typu i

$$\Gamma_{ji}^{(+)}$$

Počet molekul, které přibudou na trajektorii v důsledku srážky s molekulou typu i

$$f_j\left(\mathbf{r} + \mathbf{v}_j dt, \mathbf{v}_j + \frac{\mathbf{X}_j}{m_j} dt, t + dt\right) d\mathbf{r}d\mathbf{v}_j = f_j(\mathbf{r}, \mathbf{v}_j, t) d\mathbf{r}d\mathbf{v}_j + \sum_i (\Gamma_{ji}^{(+)} - \Gamma_{ji}^{(-)}) d\mathbf{r}d\mathbf{v}_j dt$$

$$\frac{\partial f_j}{\partial t} + \mathbf{v}_j \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f_j + \frac{\mathbf{X}_j}{m_j} \cdot \nabla_{\mathbf{v}_j} f_j = \sum_i (\Gamma_{ij}^{(+)} - \Gamma_{ij}^{(-)})$$

Změna f_j v důsledku pohybu
bez kolizí („streaming“)

Změna v důsledku
mezimolekulových srážek

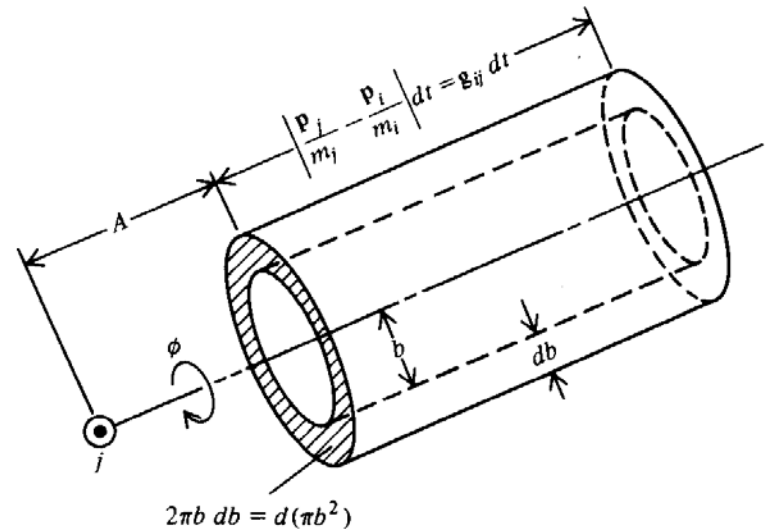
THE EFFECTS OF STRESS AND THE POLITICAL

Molekula j v $(\mathbf{r}, \mathbf{v}_j)$

Impaktní parameter v ($b, b+db$)

Relativní rychlost molekul $\mathbf{g}_{ij} = (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j)$

A ... Dosah mezimolekulových sil



Počet molekul i v objemu vylindru:

$$2\pi f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t) g_{ij} b db dt$$

Počet kolizí mezi i a j za dt:

$$2\pi dt \int \int f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t) g_{ij} b db d\mathbf{v}_i$$

Počet molekul j v drd $\mathbf{v}_j$

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_j, t) d\mathbf{r} d\mathbf{v}_j$$

$$\Gamma_{ji}^{(-)} d\mathbf{r} d\mathbf{v}_j dt = 2\pi d\mathbf{r} d\mathbf{v}_j dt \int \int f_j(\mathbf{r}, \mathbf{v}_j, t) f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t) g_{ij} b db d\mathbf{v}_i$$

$$\Gamma_{ji}^{(-)} = 2\pi \int \int f_j(\mathbf{r}, \mathbf{v}_j, t) f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t) g_{ij} b db d\mathbf{v}_i$$

Předpokládáme, že f_i a f_j nejsou korelovány!
„Molecular chaos assumption“

$$\Gamma_{ji}^{(+)} = 2\pi \int \int f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_j', t) f_j(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i', t) g_{ij} b db d\mathbf{v}_i' = 2\pi \int \int f_i' f_j' g_{ij} b db d\mathbf{v}_i'$$



$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \mathbf{v}_j \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f_j + \frac{\mathbf{X}_j}{m_j} \cdot \nabla_{\mathbf{v}_j} f_j = \sum_i (\Gamma_{ij}^{(+)} - \Gamma_{ij}^{(-)})$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \mathbf{v}_j \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f_j + \frac{\mathbf{X}_j}{m_j} \cdot \nabla_{\mathbf{v}_j} f_j = 2\pi \sum_i \int \int \{ f_i' f_j' - f_i f_j \} g_{ij} b db d\mathbf{v}_i$$

Boltzmannova rovnice

Integro-diferenciální rovnice, nelineární

Řešení – aproximace – Hilbert, Chapman, Enskog

Pro každou složku plynné fáze

Závislost na charakteru mezimolekulových potenciálů – f_i'

Time-correlation function

Green, Kubo

Time-correlation function – nerovnovážná statistická mechanika

- odpovídá partiční funkci v rovnovážné statistické mechanice

Klasická limita i kvantová statistika

Fázový prostor: $p(0), q(0) \rightarrow p(t), q(t)$

$$p(t) = p(p, q; t)$$

$$q(t) = q(p, q; t)$$

$$A\{p(t), q(t)\} = A(p, q; t) = A(t)$$

A je funkce definovaná ve fázovém prostoru

$$C(t) = \langle A(0)A(t) \rangle = \int \cdots \int dp dq A(p, q; 0) A(p, q; t) f(p, q)$$

Klasická t-c funkce

Rovnovážná distribuční funkce

$$C(t) = \langle A(0)A(t) \rangle = \int \cdots \int dp dq A(p, q; 0) A(p, q; t) f(p, q)$$

Jednoduchý příklad – A je rychlost určité molekuly:

$$C(t) = \langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(t) \rangle$$

$$C(t) = \int \cdots \int dp dq \mathbf{v}(p, q; 0) \mathbf{v}(p, q; t) f(p, q)$$

- řešení pohybových rovnic částice v „prostředí“ ostatních částic
- zprůměrování počátečních podmínek přes rovnovážný soubor
- složité řešení

Výhoda – získání jinak obtížně dostupných veličin (transportní koeficienty)
– výhodné počítačové zpracování

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(t) \rangle dt$$

Difuzní koeficient – platí pro:

- jakékoliv hustoty prostředí
- libovolné interakční potenciály (úhlově závislé)
- polyatomické molekuly

Pro různé transportní jevy – potřeba různých t-c funkcí

$$C(t) = \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(t) \rangle$$

Korelační funkce pro rychlost částice



$$C(0) = \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(0) \rangle$$

Odpovídá průměrné $v^2 \dots (3kT/m)$

S rostoucím časem přibývá počet srážek a rychlost se odchyluje od počáteční
Za určitou dobu bude rychlost v t nekorelovaná s počáteční: $C(t)=0$

$$C(0) = 3kT / m$$

$$C(t) = 0$$

Aproximace:
exponenciální pokles

$$C(t) = (3kT / m) \exp(-t / \tau)$$

Aplikace TC metodiky:

Časově závislá porucha – časově závislá odezva:

Fourierovská analýza „frekvenčně závislé susceptibility“

Příklad – časově závislé externí elektrické pole – časově závislý proud ve vodiči

Proudová hustota popsána pomocí frekvenčně závislé vodivosti $\sigma(\omega)$
(interakce molekul se světlem)

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{kT} \int_0^\infty dt e^{-i\omega t} \langle J(0) J(t) \rangle$$

Fourier-Laplace transformace

$$J(t) = \sum_j q_j v_j$$

Náboj
Rychlost ve směru pole

Obecně – aplikace časově závislé poruchy, sledování časově závislé „response“
Odezva je lineárně závislá na poruše **LINEAR RESPONSE THEORY**

Korelace dvou různých vlastností:

$$\psi(\omega) = \int_0^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle A(0)B(t) \rangle$$

$$A\{p(t), q(t)\}$$

$$B\{p(t), q(t)\}$$

ψ ... zobecněná susceptibilita

Příklad: **Absorbce záření**

Tvar IR pásů je dán Fourier-Laplace transformací autokorelační funkce dipólového momentu !

Systém N interagujících molekul v kvantovém stavu i
Systém interaguje s el. polem o frekvenci ω

$$\mathbf{E}(t) = E_0 \boldsymbol{\varepsilon} \cos \omega t = \frac{E_0 \boldsymbol{\varepsilon}}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$$

Interakce mezi polem a molekulou:

$$H^{(1)}(t) = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{E}(t)$$

Operátor celkového dipólového m.

Zlaté pravidlo: pravděpodobnost přechodu

$$P_{i \rightarrow f}(\omega) = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar^2} \left| \langle f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{M} | i \rangle \right|^2 \left[\delta(\omega_{fi} - \omega) + \delta(\omega_{fi} + \omega) \right]$$

Násobení $\hbar\omega/2\pi \rightarrow$ rychlost ztáty energie záření
přechodem do stavu f

Sumace přes všechny i a $f \rightarrow$ celková ztráta

Násobení pravděpodobností, že systém je v i

$$-\dot{E}_{rad} = \sum_i \sum_f \rho_i \hbar\omega_{fi} P_{i \rightarrow f}(\omega) = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar^2} \sum_f \sum_i \omega_{fi} \rho_i \left| \langle f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{M} | i \rangle \right|^2 \left[\delta(\omega_{fi} - \omega) + \delta(\omega_{fi} + \omega) \right]$$

$$-\dot{E}_{rad} = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar^2} \sum_f \sum_i \omega_{fi} (\rho_i - \rho_f) \left| \langle f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{M} | i \rangle \right|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega)$$

Systém v rovnováze:

$$\rho_f = \rho_i e^{-\beta \hbar \omega_{fi}}$$

$$\rho_i - \rho_f = \rho_i (1 - e^{-\beta \hbar \omega_{fi}})$$

$$-\dot{E}_{rad} = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar^2} (1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \omega \sum_f \sum_i \rho_i \left| \langle f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{M} | i \rangle \right|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega)$$

dE_{rad} ... Intenzita záření (vyjádřena tokem) x pravděpodobnost přechodu (cross section)

$$S = \frac{v}{8\pi} \epsilon E_0^2 = \frac{c}{8\pi} n E_0^2 \quad \text{Poyntingův vektor}$$

$$\left(-\frac{\dot{E}_{rad}}{S} \right) \alpha(\omega) = \frac{4\pi^2}{\hbar c n} (1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \omega \sum_f \sum_i \rho_i \left| \langle f | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{M} | i \rangle \right|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega)$$

„Absorption lineshape“ / $I(\omega) = \frac{3\hbar c n \alpha(\omega)}{4\pi^2 \omega (1 - e^{-\beta \hbar \omega})} = 3 \sum_f \sum_i \rho_i \left| \langle f | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{M} | i \rangle \right|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega)$

Časová závislost vlnové funkce vs. Časová závislost operátoru

$$(\chi(0), A(t)\psi(0)) = (\chi(t), A(0)\psi(t))$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi$$

$$\psi(t) = \exp\left(-\frac{iHt}{\hbar}\right) \psi(0) = U(t)\psi(0)$$

$$(\chi(0), A(t)\psi(0)) = (\chi(t), A(0)\psi(t)) = (U(t)\chi(0), A(0)U(t)\psi(0)) = (\chi(0), U(t)^* A(0)U(t)\psi(0))$$

$$A(t) = e^{iHt/\hbar} A(0) e^{-iHt/\hbar}$$

$$I(\omega) = \frac{3\hbar c n \alpha(\omega)}{4\pi^2 \omega (1 - e^{-\beta \hbar \omega})} = 3 \sum_f \sum_i \rho_i \left| \langle f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{M} | i \rangle \right|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega)$$

Převod na Heisenbergův tvar pomocí FT delata funkce

$$\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty e^{i\omega t} dt$$

$$I(\omega) = \frac{3}{2\pi} \sum_f \sum_i \rho_i \langle i | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{M} | f \rangle \langle f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{M} | i \rangle \int_{-\infty}^\infty dt \cdot \exp \left[\frac{(E_f - E_i)}{\hbar} - \omega \right] it$$

i a f jsou vlastní funkce H :

$$e^{-iE_i t / \hbar} |i\rangle = e^{-iH_0 t / \hbar} |i\rangle$$

$$\langle f | e^{iE_f t / \hbar} = \langle f | e^{iH_0 t / \hbar}$$

$$I(\omega) = \frac{3}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty dt \cdot e^{-i\omega t} \sum_f \sum_i \rho_i \langle i | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{M} | f \rangle \langle f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{M}(t) | i \rangle$$

$$\mathbf{M}(t) = e^{iH_0 t / \hbar} \mathbf{M} e^{-iH_0 t / \hbar}$$

$$I(\omega) = \frac{3}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot e^{-i\omega t} \sum_i \rho_i \langle i | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{M}(0) \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{M}(t) | i \rangle$$

Sumace přes i – souborový průměr

$$I(\omega) = \frac{3}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot e^{-i\omega t} \langle \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{M}(0) \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{M}(t) \rangle$$

V izotropickém prostředí se intenzity zprůměrují přes všechny směry

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot e^{-i\omega t} \langle \mathbf{M}(0) \cdot \mathbf{M}(t) \rangle$$

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot e^{-i\omega t} \langle \mathbf{M}(0) \cdot \mathbf{M}(t) \rangle$$

Vyžaduje znalost celkového dipólového momentu systému:

$$\langle \mathbf{M}(0) \cdot \mathbf{M}(t) \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i(0) \right\rangle \cdot \left\langle \sum_{j=1}^N \boldsymbol{\mu}_j(t) \right\rangle$$

Vystupují zde i „cross-terms“ mezi molekulami i a j

Obecně nelze interpretovat jako změnu orientace dipólového momentu

V případě dostatečného zředění lze křížové členy zanedbat:

$$\langle \mathbf{M}(0) \cdot \mathbf{M}(t) \rangle = \left\langle \sum_{j=1}^N \boldsymbol{\mu}_j(0) \cdot \boldsymbol{\mu}_j(t) \right\rangle = N \langle \boldsymbol{\mu}_j(0) \cdot \boldsymbol{\mu}_j(t) \rangle$$

Jsou-li k dispozici spektra v celé oblasti určitého vibračního pásu – zpětná FT poskytne korelační funkci:

$$\langle \boldsymbol{\mu}_j(0) \cdot \boldsymbol{\mu}_j(t) \rangle = \int_{band} I(\omega) e^{i\omega t} d\omega$$