

où $G_r(\omega)$ est la composante de Fourier de fréquence angulaire de la fonction de Green monomoléculaire retardée

$$G_r(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-}^{+} G_r(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau \quad (\text{III,3})$$

$$G_r(\tau) = -i\theta(\tau) \langle \text{Trace} \{ \rho(0) [\vec{\mu}, \vec{\mu}(\tau)] \} \rangle \quad (\text{III,4})$$

où

$$\theta(\tau) = \begin{cases} 1 & \text{pour } \tau > 0 \\ 0 & \text{pour } \tau < 0 \end{cases}$$

De plus

$$\vec{\mu}(\tau) = \exp\left\{i\hbar^{-1} \int_0^\tau (H_a + V(t')) dt'\right\} \vec{\mu} \exp\left\{-i\hbar^{-1} \int_0^\tau (H_a + V(t')) dt'\right\} \equiv G(\tau) \vec{\mu}$$

il vient alors

$$G_r(\tau) = -i\theta(\tau) \langle \text{Trace} \{ \rho(0) \vec{\mu} \cdot \vec{\mu}(\tau) - \rho(0) \vec{\mu}(\tau) \cdot \vec{\mu} \} \rangle \quad (\text{III,5})$$

D'où en prenant la trace dans une base arbitraire complète $\{\Psi_i\}$ définie sur l'ensemble Ω des variables angulaires d'orientation du moment dipolaire $\vec{\mu}$ d'une molécule, il vient

$$G_r(\tau) = -i\theta(\tau) \sum_{i,j,k} \left\{ (i|\rho(0)|j)(j|\vec{\mu}|k)(k|G(\tau)\vec{\mu}|i) - (i|\rho(0)|j)(j|G(\tau)\vec{\mu}|k)(k|\vec{\mu}|i) \right\} \quad (\text{III,6})$$

avec

$$(i|A|j) \equiv \int \Psi_i^* A \Psi_j d\Omega$$