

($\int I(\omega) d\omega$, l'intégrale étant étendue au domaine spectral occupé par la raie). Sans entrer pour le moment dans les détails, disons que l'intensité intégrée est proportionnelle à la probabilité pour que, par unité de temps, le système passe de l'état initial caractérisé par la fonction propre φ_i de l'Hamiltonien H du système matériel isolé à l'état final φ_f .

Cette probabilité $W_{i \rightarrow f}$ est elle-même donnée par la "règle d'or de Fermi" :

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2}{h} \rho_f \left| \int \varphi_f^* F \varphi_i d\tau \right|^2 \quad (I,1)$$

où F est l'Hamiltonien d'interaction entre l'atome et le champ électromagnétique :

$$F = \sum_k \left\{ i\hbar \frac{e_k}{m_k c} \vec{A} \cdot \text{grad}_k + \frac{e_k^2}{2m_k c^2} A^2 \right\}$$

et où ρ_f est le nombre d'états par unité de l'échelle énergétique au voisinage de l'énergie propre E_f de l'état final φ_f . La formule (I,1) n'est donc applicable que si les états finaux du système sont très rapprochés les uns des autres. Dans le cas où il n'en est pas ainsi, il est néanmoins possible de montrer (4) à condition que le rayonnement utilisé ne soit pas strictement monochromatique, qu'il existe une probabilité de passage $i \rightarrow f$ par unité de temps, proportionnelle à la quantité

$$\left| \int \varphi_f^* F \varphi_i d\tau \right|^2$$

qui, dans le cas où l'on ne considère que des transitions de type dipolaire, est elle-même proportionnelle à :

$$\left| \int \varphi_f^* \vec{\mu} \varphi_i d\tau \right|^2$$

où $\vec{\mu}$ est le moment dipolaire permanent du système matériel.

Dans le domaine des ondes plus intenses, on peut pousser le calcul de perturbation jusqu'aux termes quadratiques par rapport à l'amplitude du champ électrique de l'onde incidente. On obtient ainsi la théorie de l'intensité totale des raies correspondant à des transitions à deux quanta (diffusion, absorption de deux quanta, émission de deux quanta) (5).