

c - Descriptions classiques et quantiques.

Notre but n'est pas ici de développer la théorie de l'absorption intégrale ($\int I d\omega$ évoquée en b), théorie que l'on peut trouver dans les ouvrages de mécanique quantique, mais plutôt d'étudier la fonction $I(\omega)$ elle-même (c'est-à-dire la forme du profil spectral). Or on sait que $I(\omega)$ dépend des conditions physiques du milieu dans lequel se trouve la molécule. Comme on ne considèrera ici que le cas où ce milieu extérieur est composé d'un très grand nombre de molécules ou d'atomes, en équilibre thermodynamique, on le désignera sous le vocable de "thermostat" ou encore de "bain thermique". Cette désignation n'est pas artificielle puisqu'il existe un parallélisme très étroit entre les phénomènes de perturbations spectrales et celui de la relaxation de l'état d'un système physique plongé au sein d'un thermostat (6).

Nous sommes donc conduits à compléter le modèle qui avait été proposé plus haut et à considérer qu'une expérience de spectroscopie est en fait l'étude de l'interaction entre trois partenaires : une onde électromagnétique, un système microphysique et un thermostat.

Or il existe deux façons de décrire l'état et l'évolution de chacun de ces systèmes pris séparément : classique ou quantique. De ce fait on pourrait envisager $2^3 = 8$ théories de la fonction densité spectrale. Les quatre types les plus usuels de théorie sont rassemblés dans le tableau I (ce sont ceux où le système microphysique est décrit par la mécanique quantique). Ces diverses approches théoriques (que nous numérotions Ia, Ib, IIa et IIb) possèdent leurs avantages et leurs inconvénients respectifs.

On peut par exemple considérer que, sur le plan de la rigueur, seule la théorie Ia est acceptable car elle n'introduit aucune inhomogénéité dans la description des partenaires de l'interaction, qui sont tous essentiellement de nature quantique. Mais si l'on se limite aux transitions à un quantum on peut utiliser la théorie Ib