

ries où le thermostat est quantifié (type Ia ou Ib) pourraient faire apparaître ces types d'absorption sans introduction de paramètres phénoménologiques comme le temps de relaxation.

Il n'existe pas de théorie rigoureuse de ce type et l'on tourne, en général, la difficulté en introduisant par exemple, comme dans la théorie de Debye (⁷) un coefficient de viscosité du solvant pour décrire l'influence du thermostat traité classiquement, ou encore, comme dans la théorie de Bloch, certains temps de relaxation attachés à l'interaction entre un spin nucléaire et le bain thermique constitué par l'ensemble de tous les autres spins.

Une dernière remarque relative au tableau I concerne la notion d'irréversibilité. Il est, en effet, facile de montrer que, si le thermostat ne contient qu'un nombre fini de molécules, les raies spectrales se réduisent en fin de calcul, à des singularités de la fonction $I(\omega)$ qui est ainsi nulle sauf dans des domaines de la variable ω très étroits et contenant les $\omega_{fi} = \hbar^{-1} (E_f - E_i)$. Dans ces domaines $I(\omega)$ possède alors une valeur extrêmement élevée (la surface totale de ces singularités restant néanmoins toujours donnée par une relation du type I_1). Ceci est évidemment contraire à l'expérience où les raies spectrales possèdent une largeur non nulle et une intensité maximum finie. Cet effet de largeur est directement relié à l'irréversibilité de l'interaction entre la molécule et le thermostat et ne peut être atteint dans un calcul rigoureux que si on fait tendre vers l'infini (à densité constante) le nombre des particules constituant le thermostat. Lorsque le thermostat est quantifié (théories Ia et Ib) ceci revient à écrire que le nombre de ses niveaux énergétiques dans un intervalle donné tend vers l'infini (dénombrable) et le calcul montre alors que les raies spectrales ne sont plus infiniment étroites. Néanmoins ce passage du comportement réversible au comportement réel (irréversible), bien que formellement aisé, comporte des difficultés de réalisations pratiques car le calcul nécessite alors la connaissance de la structure du spectre énergétique du thermostat. Ce dernier problème rejoint celui plus général, de l'étude des propriétés des systèmes de N corps en interaction dont la résolution présente déjà des difficul-