

Remarquons que l'aspect statistique qui apparaît dans l'équation (I,5) ne porte que sur l'état initial du système. Il est totalement indépendant des considérations statistiques évoquées plus haut en c) et qui tendent à rendre compte phénoménologiquement du caractère irréversible de l'évolution du système total entre l'état initial et l'état final.

e - Comment effectuer le bilan énergétique ?

Indiquons maintenant brièvement, sur deux exemples, comment on peut mettre en oeuvre les équations (I,3) et (I,5) pour effectuer le bilan spectroscopique.

1) Dans le cas de la théorie (I,a), on écrira l'Hamiltonien total H sous la forme

$$H = H_a + H_R + H_b + V + F \quad (I,6)$$

(H_a : système microphysique, H_R : rayonnement, H_b : bain thermique, V et F : interactions entre le système microphysique et le bain et entre le système microphysique et le rayonnement. On néglige l'influence de H_{bR} . On introduira alors les jeux de fonctions propres $\{\varphi_a\}$, $\{\varphi_b\}$ et $\{\varphi_R\}$ relatifs aux Hamiltoniens H_a , H_b et H_R .)

Puisque le rayonnement est quantifié, on fera le bilan sur le rayonnement ou plus exactement sur le contenu d'un mode particulier ν_j du rayonnement. Les autres modes seront considérés comme faisant partie du thermostat (l'irréversibilité du comportement du mode ν_j par rapport à tous les autres modes est responsable de la largeur dite naturelle). Leur énergie est incluse dans H_b avec celle du thermostat proprement dit responsable, pour sa part, de l'élargissement par interactions moléculaires (Fig.1).