

$$P_{k \rightarrow l}(T) = \left([\Psi_l(T)]_{F(t') \equiv 0} \middle| \Psi_k(T) \right) \quad (I,9)$$

Dans cette équation $[\Psi_l(T)]_{F(t') \equiv 0}$ est la fonction d'état au temps T provenant de $\Psi(0) \equiv \varphi_{al}$ par une évolution où seule intervient l'interaction $V(T)$ de la molécule avec le thermostat.

La probabilité moyenne par unité de temps de passage $k \rightarrow l$ induit par le rayonnement est donc donnée par :

$$P_{k \rightarrow l} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \left\langle \left| P_{k \rightarrow l}(T) \right|^2 \right\rangle \quad (I,10)$$

où le symbole $\langle \rangle$ désigne une moyenne pondérée sur toutes les évolutions du système en l'absence de rayonnement, c'est-à-dire sur toutes les formes possibles de la fonction aléatoire $V(t)$. En vertu du principe de conservation de l'énergie, et bien que cela ne soit pas cohérent avec l'hypothèse faite au départ suivant laquelle l'onde électromagnétique n'est pas quantifiée, on écrit alors que l'énergie mise en jeu sur cette onde par unité de temps par le système microphysique, (énergie effectivement observable dans une expérience de spectroscopie, où l'on mesure l'atténuation de l'onde par traversée de la matière) est donnée par :

$$T \xrightarrow{\infty} \frac{W_{i \rightarrow f}}{T} = h \nu \quad P_{k \rightarrow l} \quad (I,11)$$

Dans cette égalité ν est la fréquence de l'onde électromagnétique utilisée. Notons que la relation (I,11) peut être démontrée rigoureusement ⁽¹²⁾ dans le cadre d'une théorie de type IIa où le rayonnement a été introduit sous forme quantifiée.