

$$\begin{aligned}
\text{Trace}\{\rho(T)\tilde{\mathcal{H}}(T)\} &= \text{Trace}\{u(T)\rho(0)u^{-1}(T)\tilde{\mathcal{H}}(T)\} \\
&= \text{Trace}\{u(T)\rho(0)\tilde{\mathcal{H}}(T)u^{-1}(T)\} \\
&= \text{Trace}\{\rho(0)\tilde{\mathcal{H}}(T)\} \\
&= \text{Trace}\{\rho(0)\mathcal{H}(T)\} \\
&= \text{Trace}\left\{\rho(0) \left[H_a + \frac{1}{T} \int_0^T \text{Trace}\{\rho(0)V(T')dT'\} \right]\right\}
\end{aligned}$$

Pour $T \rightarrow \infty$ le second terme est négligeable devant le premier et il vient :

$$\bar{E}(T) = \left\langle \text{Trace}\{\mathcal{H}(T)\rho(T) - \mathcal{H}(0)\rho(0)\} \right\rangle \quad (\text{II},12)$$

Cette relation exprime que l'énergie échangée par le système A avec l'extérieur entre 0 et T est la différence entre les valeurs moyennes de l'opérateur :

$$\frac{1}{t} \int_0^t H(t') dt'$$

calculées aux instants 0 et T, compte tenu de toutes les évolutions possibles du potentiel $V(t)$ dû au thermostat, entre 0 et T; C'est donc un bilan entre 0 et T portant sur l'énergie contenue dans A.

Il est maintenant possible de transformer la relation (II,12) (ou la relation équivalente (II,11)) pour la mettre sous une dernière forme, d'utilisation plus commode en spectroscopie.

Pour cela, on remarquera que :

$$\rho(T) - \rho(0) = \int_0^T \dot{\rho}(t) dt \quad (\text{II},13)$$

D'où, en portant (II,13) dans (II,12) :

$$\bar{E}(T) = \int_0^T \left\langle \text{Trace}\{\mathcal{H}(T)\dot{\rho}(t)\} \right\rangle dt + \left\langle \text{Trace}\{\mathcal{H}(T)\rho(0) - \mathcal{H}(0)\rho(0)\} \right\rangle$$