

et ceci à l'aide du potentiel dû au rayonnement lui-même, alors que la relation (II,12) mettrait plutôt en évidence la variation d'énergie interne de la molécule. Remarquons que dans l'une et l'autre de ces relations, le thermostat et l'onde incidente interviennent tous deux implicitement dans la variation de $\rho(t)$ avec t à cause de la présence de $V(t)$ et de $F(t)$ dans l'équation du mouvement de $\rho(t)$.

b - Calcul du coefficient d'absorption.

Supposons, à titre d'exemple, que le couplage entre la molécule et le champ électromagnétique soit de type dipolaire électrique. On a alors :

$$F(t) = -\vec{\mu} \vec{E}^{(i)}(t) = -\sum_{\omega} \mathcal{E}_{\omega}^{(i)} \vec{e}_{\omega} \cos(\omega t + \varphi_{\omega}) \quad (\text{II},19)$$

Il convient de remarquer ici que la valeur $|\vec{E}^{(i)}(t)|$ du champ qui atteint la molécule est plus faible que celle qui caractérise le champ électromagnétique à l'extérieur du fluide, soit :

$|\vec{E}^{(e)}(t)|$. Cet amoindrissement est dû à l'effet d'environnement sur la molécule et le rapport $\mathcal{E}_{\omega}^{(i)}/\mathcal{E}_{\omega}^{(e)}$ pourrait être exprimée en fonction des constantes diélectriques ϵ_0 et ϵ_{∞} du fluide lui-même, par exemple (¹⁴) :

$$\left(\frac{\mathcal{E}_{\omega}^{(i)}}{\mathcal{E}_{\omega}^{(e)}}\right)^2 = \frac{(\epsilon_0 + 2)(\epsilon_{\infty} + 2)}{9}$$

Dans (II,19) on a décomposé $\vec{E}^{(i)}(t)$ en ondes sinusoïdales de fréquence angulaire ω , d'amplitude $\mathcal{E}_{\omega}^{(i)}$, de polarisation \vec{e}_{ω} et de phase à l'origine du temps φ_{ω} . Soit $\vec{\mu}$ l'opérateur moment dipolaire permanent de la molécule. En portant (II,19) dans (II,18) il vient, après intégration par parties et en ne conservant que le terme dont la contribution sera proportionnelle à T :

$$\bar{E}'(T) = \sum_{\omega} \mathcal{E}_{\omega}^{(i)} \vec{e}_{\omega} \omega \int_0^T \langle \text{Trace} \{ \vec{\mu} \rho(t) \} \sin(\omega t + \varphi_{\omega}) \rangle dt \quad (\text{II},20)$$