

qui fait l'objet de travaux en cours. Rappelons seulement que, si l'on connaît les propriétés statistiques de la fonction aléatoire $V(t)$, on peut calculer $G_r(t)$; donc, en portant III,9 dans III,3 et III,2 et en utilisant la relation fondamentale II,23 on obtient ainsi pour le coefficient d'absorption par molécule :

$$\alpha(\omega) = -\frac{4\pi}{c} \left[\frac{\epsilon_w^{(i)}}{\epsilon_w^{(e)}} \right]^2 \sum_{l,m} \left[\sum_{i,j} \rho_{ii} (i|\vec{\mu}|j)(l|\vec{\mu}|m) \int_{-\infty}^{+\infty} \theta(\tau) e^{i\omega\tau} \left\{ (ji|G(\tau)|lm) - (ij|G(\tau)|lm) \right\} d\tau \right] \quad (\text{III},10)$$

Cette relation permet de calculer le profil du spectre d'absorption si l'on a pu obtenir au préalable les fonctions d'autocorrélation de la fonction aléatoire $V(t)$ qui caractérise l'effet perturbateur du solvant.

Ce sont les fonctions d'autocorrélation qui interviennent dans les éléments de matrice de $G(\tau)$ qui jouent, eux, le rôle de fonction de relaxation pour le moment dipolaire. Ces éléments de matrice introduisent un élargissement des raies dans le cas des gaz ou déterminent le détail des massifs d'absorption dans le cas des solutions liquides.

II - Cas particuliers très simples.

1°) Nous allons d'abord utiliser la relation (III,10) dans un cas instructif et particulièrement simple qui est celui où il n'existe pas de thermostat. (Soit $V(t) \equiv 0$). Dans ce cas le comportement de la molécule ne peut être que réversible.

On a ainsi $G(\tau) = \exp(ih^{-1}H_0^X\tau)$ et $G(\tau)$

ne peut avoir que des éléments non nuls du type $(lk|G|lm)$, $(jk|G|lk)$ ou $(jk|G|jk)$.

D'où en posant $\omega_{ij} = h^{-1} (E_i - E_j)$: