

2°) Transfert énergétique direct entre rayonnement et degrés de liberté de translation dans un champ extérieur constant.

Considérons enfin une molécule caractérisée par deux degrés de liberté : rotation et translation ; on supposera de plus que cette molécule est en interaction avec un ensemble de perturbateurs privés de degrés de liberté internes et fixés en des points répartis arbitrairement. Cet ensemble ne peut pas constituer un thermostat puisqu'il n'est pas apte à échanger de l'énergie avec la molécule et, encore moins, à l'échanger de façon irréversible. Néanmoins il peut servir de modèle pour un solvant liquide, dans la mesure où l'on fait abstraction de l'influence de l'excitation possible des degrés de liberté du thermostat sur la forme du spectre et où l'on se limite à une théorie "réversible", où les transitions se traduiront sur le spectre d'absorption par des singularités sans largeur. Bien que très schématique, ce modèle n'est pas sans intérêt car il met en évidence certaines possibilités d'absorption n'existant pas pour la molécule isolée et pouvant aider à la compréhension des mécanismes qui interviennent dans les processus d'absorption réels.

Soit :

$$H = H_r + H_t + V = \frac{-\hbar^2}{2I} \nabla_{\theta}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + V(r, \theta)$$

L'Hamiltonien attaché à la molécule; I est le moment d'inertie de la molécule par rapport à son centre de gravité, m sa masse et r et θ symbolisent respectivement l'ensemble des coordonnées de translation et de rotation de cette molécule. V est le potentiel d'interaction avec les molécules voisines. Puisque celles-ci sont supposées fixes et immobiles, V est indépendant du temps et peut être considéré comme un potentiel extérieur constant dans lequel évolue la molécule. Le coefficient d'absorption par molécule en milieu polaire dilué est donné dans ce cas par une relation identique à (III, 11) où les ψ_i sont maintenant les diverses fonctions propres de H et les ω_{ij} les diverses fréquences de transitions possibles entre ces états propres. Le profil est donc constitué, d'après (III, 12)