

par la juxtaposition de singularité du type :

$$\alpha_{ij}(\omega) = \frac{4\pi\omega}{c} \cdot \left[\frac{\mathcal{E}_\omega^{(i)}}{\mathcal{E}_\omega^{(e)}} \right]^2 (\rho_{ii} - \rho_{jj}) | \langle i | \vec{\mu} | j \rangle |^2 \delta(\omega + \omega_{ij})$$

Il faut remarquer ici que, puisque le volume occupé par la molécule mobile dans le "solvant" peut être très grand, les niveaux E_j peuvent être très rapprochés de sorte qu'en définitive, la sommation sur j se transforme en intégration et que $\sum_{ij} \alpha_{ij}(\omega)$ soit une fonction continue de ω .

Néanmoins, comme le spectre énergétique de H est difficile à connaître à cause de la complexité de $V(r, \theta)$, ce résultat n'a pas beaucoup d'intérêt. Par contre, on peut étudier la structure de ce spectre par approximations en prenant la Trace non plus dans la base des fonctions propres de H mais dans la base des fonctions propres de $H_r + H_t + V(r)$ ou $V(r)$ est un potentiel indépendant de θ qui tient déjà compte, par exemple, des caractéristiques principales des actions répulsives qui s'exercent entre la molécule mobile et les molécules fixes. Les fonctions propres de H_r (rotation) seront désignées par $|\alpha\rangle$ et celles de $H_t + V(r)$ (translation) par $|\xi\rangle$, les valeurs propres correspondantes étant E_α^0 et E_ξ^0 . Avec ces notations, le coefficient d'absorption par molécule, s'écrit :

$$\alpha(\omega) = k \int_0^\infty \text{Trace} \{ \rho(0) \vec{\mu} \vec{\mu}(\tau) - \rho(0) \vec{\mu}(\tau) \vec{\mu} \} e^{i\omega\tau} d\tau \quad (\text{III}, 13)$$

avec

$$k = \frac{4\pi\omega}{c} \cdot \left[\frac{\mathcal{E}_\omega^{(i)}}{\mathcal{E}_\omega^{(e)}} \right]^2$$

$\vec{\mu}$ est l'opérateur moment dipolaire de la molécule polaire (*). Si, comme il a été dit plus haut, la Trace est prise dans la base des $|\alpha\rangle|\xi\rangle = |\alpha\xi\rangle$ l'opérateur $\vec{\mu}(\tau)$ est égal à $U^{-1}(\tau) \vec{\mu} U(\tau)$ avec

$$U(\tau) = \exp(-i\hbar^{-1}(H_r + H_t + V(r) + (V(r, \theta) - V(r))\tau))$$

(*) On remarquera que dans l'équation (III, 13) la moyenne $\langle \rangle$ qui figure dans la relation (III, 10) a disparu. En effet dans le modèle simplifié étudié ici, V n'est pas une fonction aléatoire puisque les molécules perturbatrices sont fixes.