

Pour obtenir plus de détails sur la nature de ces transitions, on étudiera maintenant l'élément de matrice (III,14). Il s'écrit, en effet :

$$\exp(-i\hbar^{-1}(E_{\alpha'}^0 + E_{\xi'}^0 - E_{\alpha}^0 - E_{\xi}^0)t) \times \left\{ 1 + \sum_1^{\infty} (-i\hbar^{-1})^n \int_0^t \dots \int_0^t \Delta V(t') \Delta V(t'') \dots \Delta V(t^{(n)}) dt' \dots dt^{(n)} \right\} \langle \alpha \xi | \mu | \alpha' \xi' \rangle \quad (III,15)$$

avec

$$\Delta V(t) = \exp(i\hbar^{-1}(H_r + H_t + V(r))t) \Delta V \exp(-i\hbar^{-1}(H_r + H_t + V(r))t)$$

Le terme de (III,15), indépendant de V, peut se mettre, puisque $\vec{\mu}$ ne dépend pas de la coordonnée r, sous la forme :

$$e^{-i\hbar^{-1}(E_{\alpha'}^0 - E_{\alpha}^0)t} \langle \alpha \xi | \vec{\mu} | \alpha' \xi' \rangle \delta_{\xi \xi'} = e^{-i\hbar^{-1}(E_{\alpha'}^0 - E_{\alpha}^0)t} \langle \alpha \xi | \vec{\mu} | \alpha' \xi \rangle$$

Il rend donc compte de transitions rotationnelles pures (analogues à celles rencontrées en 1).

Si le solvant est très dilué, on peut considérer V(t) comme une faible perturbation et se limiter au développement de l'élément de matrice (III,15) jusqu'au terme en $\Delta V(t')$ inclus. Puisque $\Delta V(t')$ dépend à la fois de r et de θ , cet opérateur n'est diagonal ni dans l'ensemble des vecteurs $|\alpha\rangle$ ni dans celui des vecteurs $|\xi\rangle$. Ainsi, les termes du premier ordre en ΔV donnent lieu aux contributions de type suivant (contributions qui sont par la suite à intégrer sur t') :

$$\langle \alpha \xi | V(t') | \alpha'' \xi \rangle \langle \alpha'' \xi | \vec{\mu} | \alpha' \xi \rangle \quad (A)$$

$$\langle \alpha \xi | V(t') | \alpha'' \xi' \rangle \langle \alpha'' \xi' | \vec{\mu} | \alpha' \xi' \rangle \quad (B)$$

$$\langle \alpha \xi | V(t') | \alpha'' \xi' \rangle \langle \alpha'' \xi' | \vec{\mu} | \alpha' \xi \rangle \quad (C)$$

La contribution (A) peut être interprétée comme due à une transition portant sur l'état rotationnel seul. Dans la transition de type (B) au contraire le quantum lumineux mis en jeu par la rotation dans $\langle \alpha'' \xi' | \vec{\mu} | \alpha' \xi' \rangle$ est immédiatement partagé entre rotation et translation. Ainsi l'énergie de translation de la molécule a la possibilité d'augmenter, ou de diminuer, au profit, ou au détriment, de l'énergie qui aurait été mise en jeu par la rotation en l'absence