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 :

$$\exp\left(-i\hbar^{-1}\left(E^{o}_{\alpha'} + E^{o}_{\xi'} - E^{o}_{\alpha} - E^{o}_{\xi}\right)t\right)$$

$$\times\left(\left\{1 + \sum_{1}^{\infty}(-i\hbar^{-1})^{n}\int_{o}^{t}\cdots\int_{o}^{t}\Delta V(t')\Delta V(t'')\ldots\Delta V(t^{(n)})dt'\ldots dt^{(n)}\right\}\alpha\xi\middle|\mu\middle|\left\{\quad\right\}\alpha'\xi'\right) \qquad \text{(III,15)}$$

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 :

$$e^{-i\hbar^{-1}(E^{o}_{\alpha'} - E^{o}_{\alpha})t}\,(\alpha\xi|\vec{\mu}|\alpha'\xi')\,\delta_{\xi\xi'}=e^{-i\hbar^{-1}(E^{o}_{\alpha'} - E^{o}_{\alpha})t}\,(\alpha\xi|\vec{\mu}|\alpha'\xi)$$

Il rend donc compte de <u>transitions rotationnelles pures</u>(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 $|\alpha)$ ni dans celui des vecteurs $|\xi)$. 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') :

$$(\alpha\xi|\ V(t')|\alpha''\xi)(\alpha''\xi|\vec{\mu}|\alpha'\xi) \qquad \text{(A)}$$
$$(\alpha\xi|\ V(t')|\alpha''\xi')(\alpha''\xi'|\vec{\mu}|\alpha'\xi') \qquad \text{(B)}$$
$$(\alpha\xi|\ V(t')|\alpha''\xi')(\alpha''\xi'|\vec{\mu}|\alpha\xi') \qquad \text{(C)}$$

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 $(\alpha''\xi'|\vec{\mu}|\alpha'\xi')$ 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