

de toute molécule perturbatrice extérieure. Enfin, dans les termes contenant des éléments de matrice du type (C), c'est la totalité de l'énergie acquise par la rotation à partir du rayonnement qui est, grâce à la présence de l'interaction ΔV , transférée sur la translation.

Enfin, si la dilution du solvant n'est plus telle que ΔV puisse être considéré comme une perturbation (c'est le cas des liquides), on doit tenir compte pour calculer les éléments de matrice (III, 14), de toutes les puissances successives de ΔV . Ainsi le terme général provenant du développement de (III, 15) s'écrira, avant intégration sur les t :

$$\begin{aligned}
 & (i\hbar^{-1})^n (-i\hbar^{-1})^m \sum_{\alpha_1 \alpha_2 \dots} (\alpha_1 \xi_1 | \Delta V(t^{(1)}) | \alpha_2 \xi_2) \dots \\
 & \quad \xi_1 \xi_2 \dots \quad (\alpha_{n-1} \xi_{n-1} | \Delta V(t^{(n)}) | \alpha_n \xi_n) \\
 & \times (\alpha_n \xi_n | \vec{\mu} | \alpha_{n+1} \xi_{n+1}) \delta_{\xi_n \xi_{n+1}} (\alpha_{n+1} \xi_{n+1} | \Delta V(t^{(n+1)}) | \alpha_{n+2} \xi_{n+2}) \dots \\
 & \quad \quad \quad (\alpha_{n+m} \xi_{n+m} | \Delta V(t^{(n+m)}) | \alpha' \xi')
 \end{aligned}$$

Il est possible de représenter graphiquement ce terme dans un système d'axes orthogonaux (E_α^0, E_ξ^0) par une ligne polygonale ouverte AB dont chacun des segments correspond à une interaction entre états $|\alpha \xi\rangle$, interaction due, soit à un $\Delta V(t^{(p)})$ soit à $\vec{\mu}$ (fig. 2).

