

N° d'ordre : 515

50376
1975
154

50376
1975
154

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

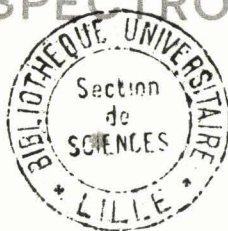
DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ

par

BOCQUET Henri

*

CONTRIBUTION A L'ETUDE
DU SPECTRE INFRA-ROUGE DE HBr
A L'AIDE D'UN SPECTROMETRE S.I.S.A.M



030 020113 1

Soutenue le 7 mars 1975 devant la Commission d'examen

Membres du Jury

M.	BÉCART	Président
M.	SCHILTZ	Rapporteur
Mme	LENOBLE	Examineurs
M.	BELLET	

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU SPECTRE INFRAROUGE DE HBR A L'AIDE D'UN SPECTROMETRE S.I.S.A.M.

INTRODUCTION

I° PARTIE - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

A - Spectromètre S.I.S.A.M.

- 1) Description de l'appareil
- 2) Rappel du fonctionnement de l'appareil
- 3) Nécessité de l'automatisation

B - Réglage de teinte plate

C - Réglage de fréquence

- 1) Principe du réglage
- 2) Méthode de réglage
- 3) Production du signal d'erreur
- 4) Réalisation
- 5) Résultats.

D - Méthode de mesure

- 1) Etalonnage
- 2) Echelle de mesure

E - Source d'absorption

- 1) Intérêt de l'association au S.I.S.A.M. d'une cellule à réflexions multiples
- 2) Principe de la cuve de White.
- 3) Réalisation

II° PARTIE - ETUDE DU SPECTRE D'ABSORPTION INFRAROUGE DE HBR

A - Travaux antérieurs

B - Enregistrement des bandes ν_{0-3} , ν_{0-4} , ν_{0-5}

- 1) Conditions expérimentales
- 2) Mesures effectuées.

C - *Traitement des résultats*

- 1) Rappel sur le rotateur vibrant
- 2) Détermination des constantes

D) *Critique des résultats*

CONCLUSION

INTRODUCTION

Un Spectromètre interférentiel à sélection par Amplitude de Modulation (S.I.S.A.M.) a été monté dans le laboratoire [4]. [5], prolongeant la zone spectrale accessible à l'infrarouge proche.

Après sa réalisation, il a été testé par un travail de spectrométrie atomique : ainsi ont été effectuées des mesures à haute précision de nombres d'ondes de raies du Thorium [6] utilisables comme étalons secondaires. Nous nous sommes intéressés à la spectrométrie par absorption, pour laquelle les sources sont d'un emploi commode car leur stabilité pour de longues durées est facile à assurer ; restait à résoudre le problème de l'intensité du signal à mesurer et, compte-tenu des temps d'enregistrement nécessaires, celui du réglage du spectromètre.

La première partie de ce travail présente les dispositifs expérimentaux. Nous avons réalisé l'automatisation de deux réglages indispensables de l'appareil : réglage de fréquence, inhérent au principe même du S.I.S.A.M., et réglage de "teinte plate", nécessité par la précision mécanique de l'appareil qui ne peut atteindre la perfection exigée par les méthodes interférométriques. Nous décrivons ensuite la méthode de mesure des nombres d'ondes, et nous présentons la source d'absorption utilisée.

La seconde partie expose les résultats obtenus sur le spectre de rotation-vibration de l'acide bromhydrique gazeux : nous avons mesuré pour les deux variétés isotopiques $H^{79}Br$ et $H^{81}Br$ les nombres d'ondes de nouvelles transitions mettant en jeu des niveaux de vibration harmoniques élevés, dans l'état électronique fondamental. Les résultats obtenus à partir de nos mesures et des mesures de nos prédécesseurs sont ensuite discutés.

I^o PARTIE - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

La description du spectromètre utilisé a fait l'objet de nombreuses publications antérieures [1] [2] [3] [4] [5] ; aussi insistons-nous surtout sur la présentation des perfectionnements qui rendent son utilisation très fiable . La méthode de mesure employée pour déterminer avec précision les nombres d'ondes des raies fera ensuite l'objet d'une étude séparée. Enfin nous soulignerons l'intérêt de l'adaptation d'une cuve d'absorption à un S.I.S.A.M.

A - PRESENTATION DU SPECTROMETRE

1) Description de l'appareil

Le spectromètre est un S.I.S.A.M. conçu par P. CONNES [1] réalisé par P. BERNAGE [4] et J.C. BEAUFILS [5]. Il permet l'étude des spectres situés entre les longueurs d'onde 800 nm et 2500 nm, avec une grande luminosité. Son pouvoir de résolution théorique, suivant l'ordre de diffraction des réseaux utilisé est rappelé dans le tableau I. La largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil de ce S.I.S.A.M. est en moyenne de 33 mk.

Le montage optique est présenté sur la figure 1.

Trois faisceaux lumineux traversent l'interféromètre. Le faisceau central provient de la source S étudiée ; on réalise pour ce faisceau les conditions de résolution optimales ; les deux autres sont issus chacun d'une lampe blanche : un faisceau "référence" pénètre directement, un faisceau "cannelures" traverse un étalon de Fabry-Perot. Ces deux faisceaux auxiliaires servent aux réglages de l'interféromètre, à l'obtention d'une référence de phase pour la détection synchrone, et à l'étalonnage du spectre étudié.

Les trois faisceaux sont reçus à leur sortie du spectromètre par trois cellules au sulfure de plomb. Les signaux électriques délivrés sont traités après amplification sélective, par une détection simple ou par une détection synchrone.

La chaîne de mesure est schématisée par la figure 2.

2) Rappel du principe du S.I.S.A.M.

Le S.I.S.A.M. est un interféromètre de Michelson dont les miroirs sont remplacés par deux réseaux identiques. Ces réseaux sont également inclinés mais non symétriques par rapport à la séparatrice ; ils sont éclairés par des faisceaux parallèles de lumière "blanche", provenant des miroirs sphé-

TABLEAU I

k	λ_m (nm)	λ_M (nm)	R_o
2	2 000	2 700	120 000
3	1 300	2 100	180 000
4	1 100	1 600	240 000
5	900	1 250	300 000
6	800	1 050	360 000
7	700	900	420 000

k ordre de diffraction
 λ_m longueur d'onde minimale } de la zone spectrale
 λ_M longueur d'onde maximale } accessible
 R_o pouvoir de résolution théorique.



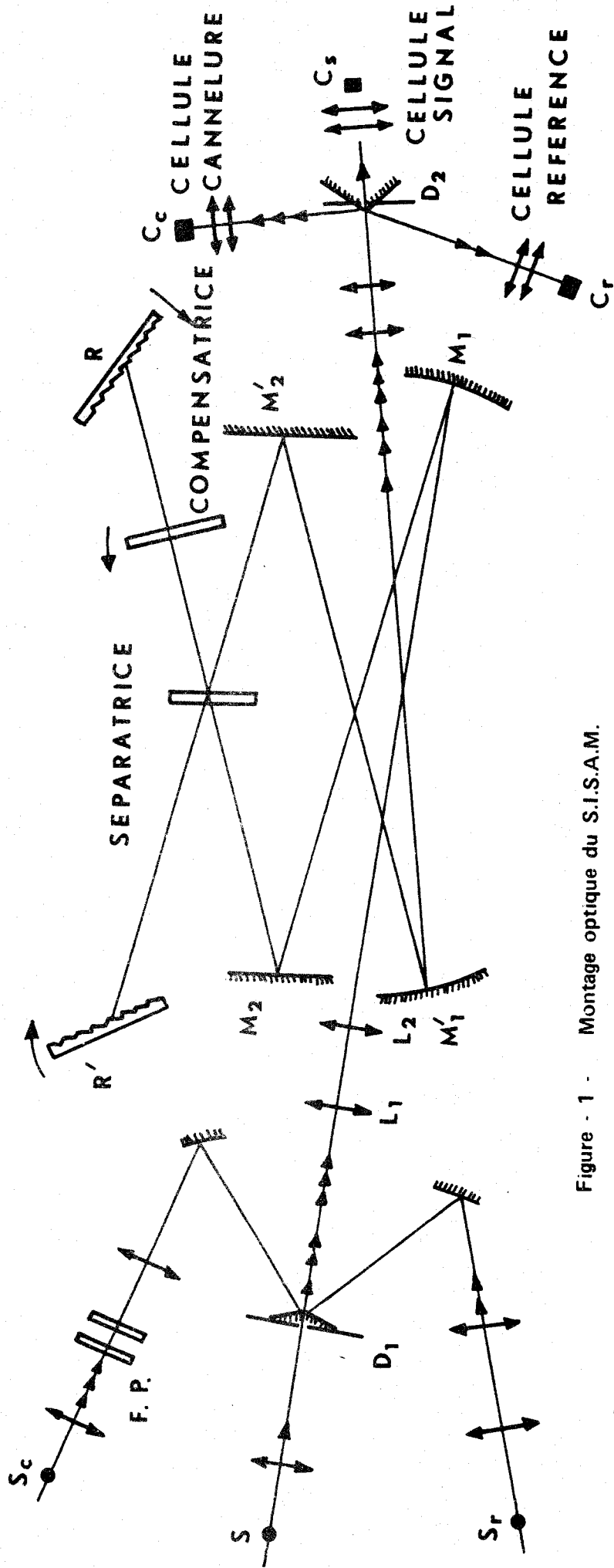


Figure - 1 - Montage optique du S.I.S.A.M.

- S source étudiée
- S_c source blanche «cannelures»
- S_r source blanche «référence»
- FP étalon Fabry Perot
- D₁ diaphragme d'entrée
- D₂ diaphragme de sortie
- M₁, M'₁ miroirs sphériques
- M₂, M'₂ miroirs plans
- R, R' réseaux



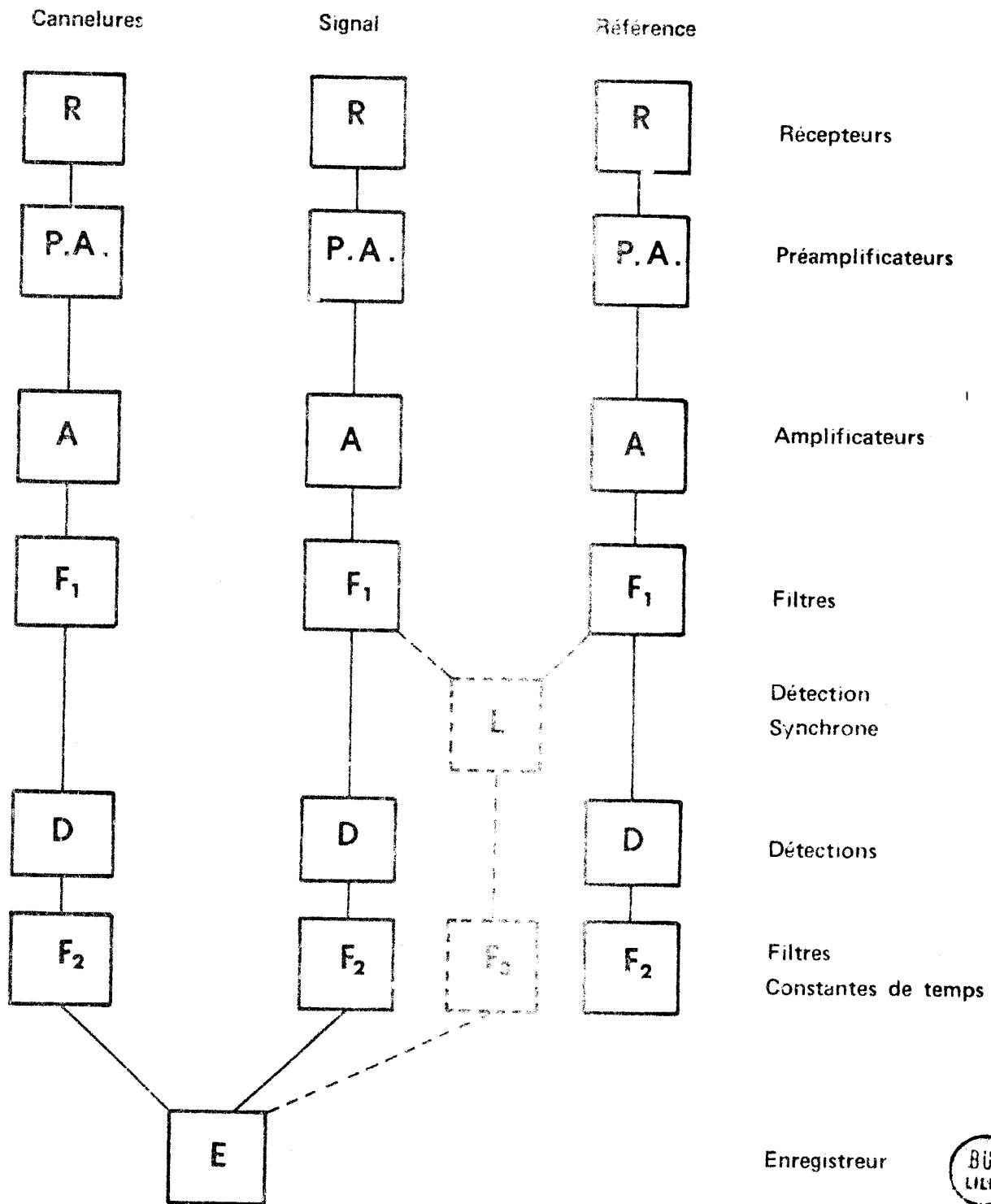


Figure - 2 - : Chaîne de mesure
(sans les dispositifs de correction)



riques (fig. 1). Ils tournent simultanément à la même vitesse, pour explorer le spectre.

Soit i l'angle d'incidence des faisceaux sur les réseaux (fig. 3). L'interféromètre se comporte comme un Michelson pour les radiations de nombre d'ondes

$$\sigma_0 = kn / 2 \sin i \quad (1)$$

où k est l'ordre de diffraction.

n le nombre de traits par centimètre des réseaux

Soit ε l'angle que fait le plan d'onde Σ diffracté par un réseau, correspondant à une radiation σ , avec Σ_0 , plan d'onde diffracté par le même réseau pour la radiation σ_0 (fig. 3). À la sortie de l'appareil les plans d'onde Σ et Σ' diffractés par les deux réseaux pour la radiation σ font entre eux un angle 2ε ; le flux reçu par le récepteur est

$$\phi = \frac{1}{2} \phi_0 \left(1 + \frac{\sin 2\pi\sigma\varepsilon a}{2\pi\sigma\varepsilon a} \cos 2\pi\sigma\delta \right) \quad (2)$$

où ϕ_0 désigne le flux incident

δ la différence de marche entre les deux bras de l'interféromètre

a la largeur apparente des réseaux.

La modulation du flux lumineux est obtenue par un mouvement en dent de scie de la compensatrice; cette lame introduit une différence de marche δ aussi proche que possible de la fonction linéaire du temps

$$\delta = vt \quad (3)$$

La fréquence N de modulation du flux lumineux reçu par le récepteur est

$$N = \sigma v \quad (4)$$

N est ainsi proportionnelle au nombre d'ondes de la radiation reçue. Pour la radiation de réglage σ_0 l'angle ε est nul, le taux de modulation est maximal. L'expression du flux devient

$$\phi = \frac{1}{2} \phi_0 (1 + \cos 2\pi\sigma_0 vt) \quad (5)$$

3) Nécessité de dispositifs automatiques

Il arrive fréquemment que le plan d'ondes diffracté par l'un des disperseurs subisse un décalage. Les plans d'ondes correspondant à la radiation de réglage forment un dièdre dont l'arête est horizontale, d'angle 2α très petit. Une telle rotation des plans d'ondes provient essentiellement de la définition mécanique des axes de rotation des réseaux, insuffisante

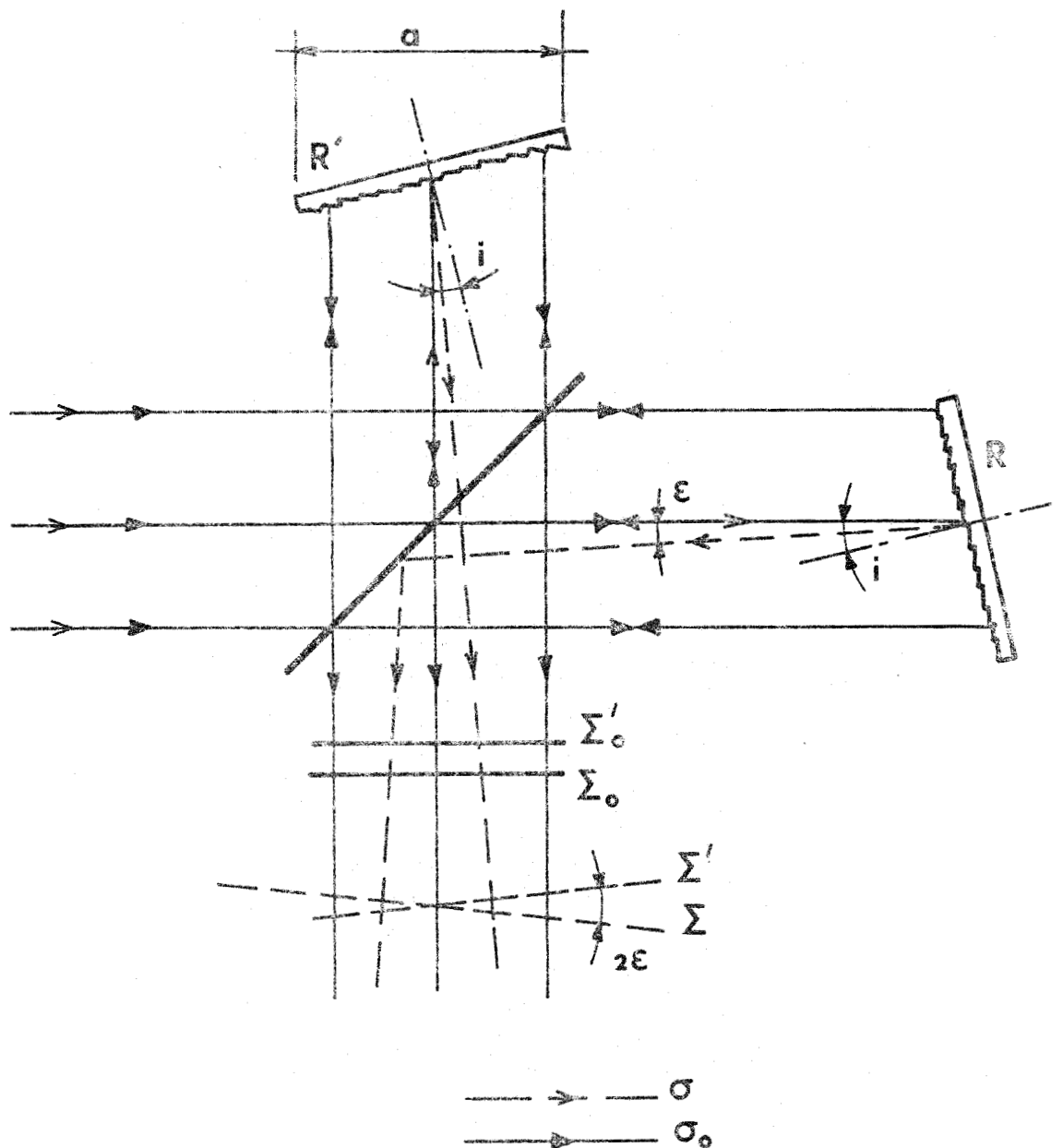


Figure - 3 - : Trajet des rayons



α largeur apparente des réseaux

σ_0 radiation de réglage

σ radiation voisine

Les plans d'ondes Σ et Σ' correspondant à la radiation σ font entre eux l'angle 2ϵ

à l'échelle interférentielle : malgré une réalisation soignée, exposée par P. BERNAGE [4], jeux et flexions ne peuvent être évités dans le montage. Lorsque ce décalage se produit, le taux de modulation de la radiation de réglage baisse, et il en résulte une diminution de "clarté" du S.I.S.A.M. Le parallélisme parfait des plans d'ondes diffractés par les réseaux doit donc être vérifié et maintenu en permanence durant les enregistrements, si l'on veut que la fonction d'appareil expérimentale reste très voisine de la fonction d'appareil théorique.

Or les enregistrements effectués sont toujours très longs. GRAMER [2] a montré la nécessité de réaliser une exploration lente du spectre afin d'éliminer, par des constantes de temps adaptées, les perturbations électriques dues au changement de sens de la rotation de la compensatrice. Ainsi pour une région spectrale de 300 cm^{-1} il faut 30 heures d'enregistrement continu. Il était donc indispensable de réaliser des dispositifs de correction automatiques, pour ne pas lier le fonctionnement correct du S.I.S.A.M. à la présence et au contrôle permanents d'un opérateur. Nous désignerons cette opération sous le nom de "réglage automatique de teinte plate".

D'autre part, puisque la fréquence de modulation de la lumière est proportionnelle à son nombre d'ondes, elle varie au cours de l'exploration du spectre, si la vitesse de la compensatrice ne change pas. Il semble possible de réaliser une détection synchrone, utilisant un signal de référence de fréquence variable provenant du faisceau auxiliaire "blanc" qui traverse le S.I.S.A.M. Mais ce faisceau comporte toutes les radiations, et à chaque ordre de diffraction correspond donc une radiation de réglage fournissant un signal de référence, à une fréquence donnée. La détection synchrone ne séparera pas les différents ordres, et, en particulier dans le cas de l'absorption par la vapeur d'eau atmosphérique, une radiation peu intense ne pourra être analysée. Il est donc indispensable d'adopter une fréquence de détection constante, et de soumettre le signal à une amplification sélective de bande passante assez étroite avant de le détecter.

Pour maintenir la fréquence de modulation identique à la fréquence d'accord des filtres électriques F_1 , il faut asservir la vitesse de la compensatrice. Nous décrirons cette opération sous le nom de "réglage automatique de fréquence".

B - REGLAGE AUTOMATIQUE DE TEINTE PLATE

1) Principe du réglage

Les cellules reçoivent les radiations provenant du réseau R' et de l'image du réseau R réalisée par la séparatrice sur R' (fig. 4). Les rayons diffractés, provenant d'un même rayon incident, sont répartis sur deux cônes de révolution dont les axes sont les directions t et t' des traits du réseau R' et de l'image du réseau R. Les dispersions étant opposées, quand t et t' sont confondues il existe une radiation σ pour laquelle les deux rayons diffractés sont confondus. Lors du montage on règle les réseaux pour que ces deux rayons soient dans la direction d'observation ; on prend alors comme rayon moyen le rayon de Littrow pour lequel l'incident est confondu avec le diffracté.

La rotation des réseaux fait tourner les deux cônes autour de l'axe de rotation. Les réseaux tournent dans le même sens, les cônes définis par t' (réseau R') et par t (image du réseau R) tournent donc en sens contraires. Si les vitesses de rotation sont les mêmes et si les axes de rotation sont confondus avec t et t', il y a toujours une radiation σ pour laquelle les deux rayons diffractés sont confondus, dans la direction d'observation, et pour laquelle l'expression (5) est vérifiée : c'est la radiation de réglage σ_0 .

L'identité des vitesses de rotation est vérifiée par la superposition des images diffractées du diaphragme d'entrée sur le diaphragme de sortie pour des rotations de grande amplitude ; il en est de même du parallélisme des axes de rotation.

Les directions t et t' sont superposées par l'obtention d'une teinte plate lorsque les réseaux sont éclairés par la radiation rouge du cadmium ($\lambda = 643,8$ nm). Cette teinte plate correspond au parallélisme approché des plans d'ondes diffractés. Le "coin d'air" qui subsiste entre ces plans fait alors un angle petit comparé à $\frac{\lambda}{2H}$ (λ longueur d'onde de la radiation utilisée, H hauteur des réseaux).

Il n'est malheureusement pas possible de maintenir un réglage parfait au cours de la rotation des disperseurs : il faudrait que les traits des réseaux soient toujours strictement parallèles aux axes de rotation, et que ces derniers soient toujours images l'un de l'autre dans la séparatrice. Les imperfections mécaniques du montage ne le permettent pas : le tableau 2 précise la valeur de l'angle des directions t et t' qui correspond à un dérèglement total, et donne ainsi une idée de la précision mécanique qu'il faudrait atteindre.

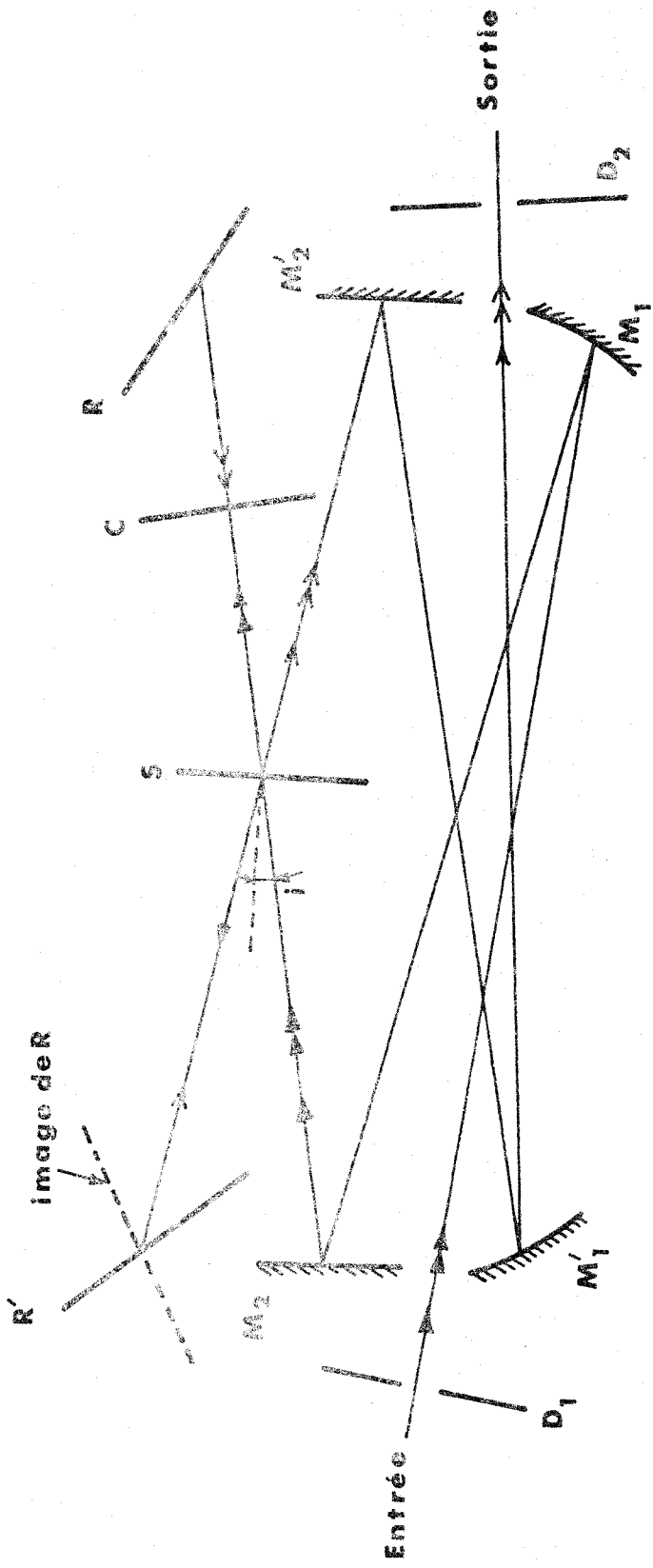


Figure - 4 - : Trajet des rayons moyens



TABEAU 2

σ_0	α_0		Δz_0
(cm^{-1})	(10^{-6} radian)	(secondes d'arc)	(μm)
4 000	10,4	2,15	1,25
5 000	8,3	1,72	1
6 000	6,9	1,43	0,83
7 000	5,9	1,23	0,71
8 000	5,2	1,07	0,62
9 000	4,6	0,95	0,55
10 000	4,2	0,86	0,5

σ_0 radiation de réglage

α_0 angle des directions des traits des réseaux, provoquant un angle $2 \alpha_0$ entre les plans d'ondes diffractés, correspondant au dérèglement total (taux de modulation nul)

Δz_0 déplacement correspondant sur la hauteur d'un réseau (12 cm).



Quand les directions des traits des réseaux font un angle α , il existe une radiation σ pour laquelle les deux plans d'ondes diffractés forment un dièdre d'arête horizontale, d'angle 2α . Pour cette radiation, le flux Φ transmis par l'interféromètre déréglé s'écrit :

$$\Phi = \frac{1}{2} \Phi_0 \left| 1 + \int_{-H/2}^{H/2} \cos 2 \pi \sigma (vt + 2 \alpha x) dx \right| \quad (6)$$

soit

$$\Phi = \frac{1}{2} \Phi_0 \left| 1 + \frac{\sin 2 \pi \sigma \alpha H}{2 \pi \sigma \alpha H} \cos 2 \pi \sigma vt \right| \quad (7)$$

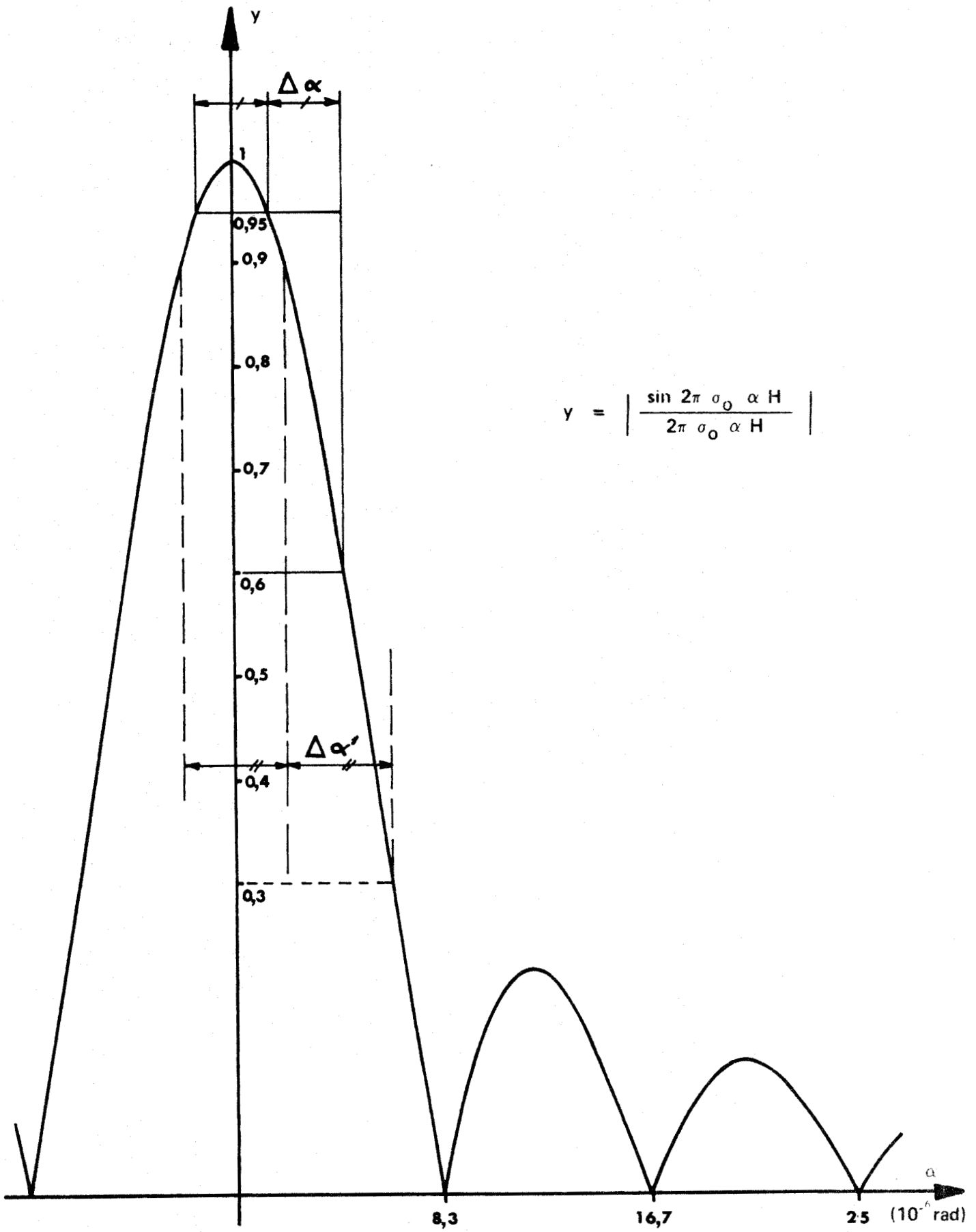
La figure 5 représente la variation du taux de modulation

$\left| \frac{\sin 2 \pi \sigma \alpha H}{2 \pi \sigma \alpha H} \right|$ en fonction de l'angle α , pour une radiation $\sigma = 5\,000 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 2\,000 \text{ nm}$). L'angle α entre les directions t et t' se traduit donc par une diminution rapide du taux de modulation et donc de la résolution de l'interféromètre.

En faisant tourner la séparatrice autour d'un axe horizontal, on peut compenser l'angle 2α existant entre les plans d'ondes diffractés et les rendre parallèles. La figure 4 montre le trajet suivi par les rayons moyens correspondants : ils tombent sur la séparatrice sous un angle i , dans le plan de la figure. L'un est réfléchi sur la séparatrice, diffracté par le réseau R' puis traverse la lame ; le second la traverse, est diffracté par R puis réfléchi sur la séparatrice. Quand celle-ci tourne d'un angle $+ \beta$, on incline le rayon incident sur R' , le rayon diffracté est alors dévié d'un angle $- 2 \beta \cos i$ par rapport au rayon primitif. Le rayon diffracté par R s'incline d'un angle $+ 2 \beta \cos i$ lors de la réflexion sur la séparatrice. Les plans d'ondes ont alors tourné l'un par rapport à l'autre d'un angle $4 \beta \cos i$.

La radiation σ est devenue radiation de réglage. Au cours de l'opération un léger glissement s'est produit dans l'échelle des fréquences, pendant l'enregistrement du spectre. Pour qu'il n'y ait pas de conséquence fâcheuse sur les mesures de nombres d'ondes, il faut d'une part que ce glissement ne soit pas trop important, donc que le réglage ait l'amplitude la plus faible possible, et d'autre part que la mesure soit effectuée en se référant à un spectre d'étalonnage dense plutôt qu'à une loi de dispersion.

D'ailleurs, pour tenir compte de ce glissement dans la précision de mesure, un marqueur d'évènement indique sur l'enregistrement lui-même l'instant du réglage.



$$y = \left| \frac{\sin 2\pi \sigma_0 \alpha H}{2\pi \sigma_0 \alpha H} \right|$$

Figure - 5 - : Taux de modulation



2) Méthode de réglage

Le léger basculement de la séparatrice qui doit compenser le dérèglement est produit par la tension ou la détente d'un ressort fixé sur le cadre de la lame. Ce moyen de réglage avait été réalisé par P. BERNAGE | 4 |.

La correction manuelle était effectuée en recherchant le maximum de l'amplitude d'un signal de référence issu d'une source "blanche". Outre la nécessité de la présence continuelle d'un opérateur, cette méthode a de multiples inconvénients.

Au moment où il est réalisé le réglage provoque toujours des variations d'amplitude notables, donc des déformations et des déplacements de raies.

D'autre part, la variation du taux de modulation étant symétrique de part et d'autre du réglage, l'opérateur doit choisir au hasard le sens de l'action sur la lame. Il a ainsi une chance sur deux d'accentuer le "dérèglement". En particulier dans les zones d'absorption par la vapeur d'eau ou le gaz carbonique atmosphériques, une baisse brutale du flux transmis peut faire croire à une action dans le mauvais sens. La correction manuelle inverse qui sera faite aussitôt va dérégler complètement le spectromètre.

Il peut même arriver que par tâtonnement on parvienne à un maximum secondaire du taux de modulation, et non au maximum principal (fig. 5). Dans tous les cas une partie de l'enregistrement sera inexploitable : en effet, comme nous le rappellerons dans l'exposé de la méthode de mesure, la rotation des disperseurs ne peut être interrompue en raison des contraintes mécaniques, et le spectre continue à défiler pendant toute la durée du réglage.

De plus, la correction est par nature peu précise ; comme on peut le vérifier facilement sur la figure 5, la même rotation $\Delta\alpha$ très faible peut conserver au taux de modulation une valeur supérieure ou égale à 0,95, ou au contraire faire passer ce taux de 0,95 à 0,60. Si le réglage a lieu seulement après une perte de 10 % du taux de modulation, le même basculement $\Delta\alpha'$ peut conserver un taux supérieur à 0,9 ou le faire passer à 0,3. Le réglage du maximum d'amplitude peut donc être perdu très rapidement.

Aussi avons-nous recherché un dispositif qui permette un contrôle plus précis du réglage et une correction plus fine, sans effet notable sur l'intensité du signal étudié.

3) Obtention d'un signal d'erreur

Pour nous affranchir de la mesure de l'amplitude d'un signal de référence, il semble a priori possible d'utiliser la variation de la différence de phase existant entre le signal "cannelures" et le signal "référence". Cette différence de phase peut être évaluée.

Les faisceaux lumineux correspondant à ces signaux sont décalés verticalement au niveau du diaphragme d'entrée (fig. 6). Ils font avec le rayon moyen du faisceau signal un angle $+\beta$ pour le faisceau "cannelures" et un angle $-\beta$ pour le faisceau "référence".

Soient i l'angle d'incidence du rayon moyen sur la compensatrice (fig. 7 a) et σ_0 la radiation étudiée ou radiation de réglage du S.I.S.A.M.

Pour ce rayon perpendiculaire aux traits des réseaux la différence de marche δ introduite par la compensatrice est

$$\delta(i) = 2e \left| (n^2 - \sin^2 i)^{1/2} - \cos i \right| \quad (8)$$

où n est l'indice de la lame. Le rayon incliné de $+\beta$ tombe sur la compensatrice sous un angle $(i - \beta)$ à l'aller et $(i + \beta)$ au retour, le rayon incliné de $-\beta$ sous un angle $(i + \beta)$ à l'aller et $(i - \beta)$ au retour. Pour ces rayons, la différence de marche devient :

$$\begin{aligned} \delta(i + \beta) &= \delta(i - \beta) = e \left| n^2 - \sin^2(i - \beta) \right|^{1/2} - e \cos(i - \beta) \\ &+ e \left| n^2 - \sin^2(i + \beta) \right|^{1/2} - e \cos(i + \beta) \end{aligned} \quad (9)$$

Après un "dérégage" correspondant à une légère rotation α d'un réseau les trajets des faisceaux sont modifiés (fig. 7 b). Le faisceau "cannelures" revient cette fois sur la lame sous un angle $(i + \beta + 2\alpha)$, le faisceau "référence" sous un angle $(i - \beta + 2\alpha)$. Les différences de marche introduites par la compensatrice sont maintenant

$$\begin{aligned} \delta(i - \beta, \alpha) &= e \left| n^2 - \sin^2(i - \beta) \right|^{1/2} - e \cos(i - \beta) \\ &+ e \left| n^2 - \sin^2(i + \beta + 2\alpha) \right|^{1/2} - e \cos(i + \beta + 2\alpha) \end{aligned} \quad (10-a)$$

$$\begin{aligned} \delta(i + \beta, \alpha) &= e \left| n^2 - \sin^2(i + \beta) \right|^{1/2} - e \cos(i + \beta) \\ &+ e \left| n^2 - \sin^2(i - \beta + 2\alpha) \right|^{1/2} - e \cos(i - \beta + 2\alpha) \end{aligned} \quad (10-b)$$

La différence de chemin optique entre les deux faisceaux est alors :

$$\Delta = \delta(i + \beta, \alpha) - \delta(i - \beta, \alpha) \quad (11)$$

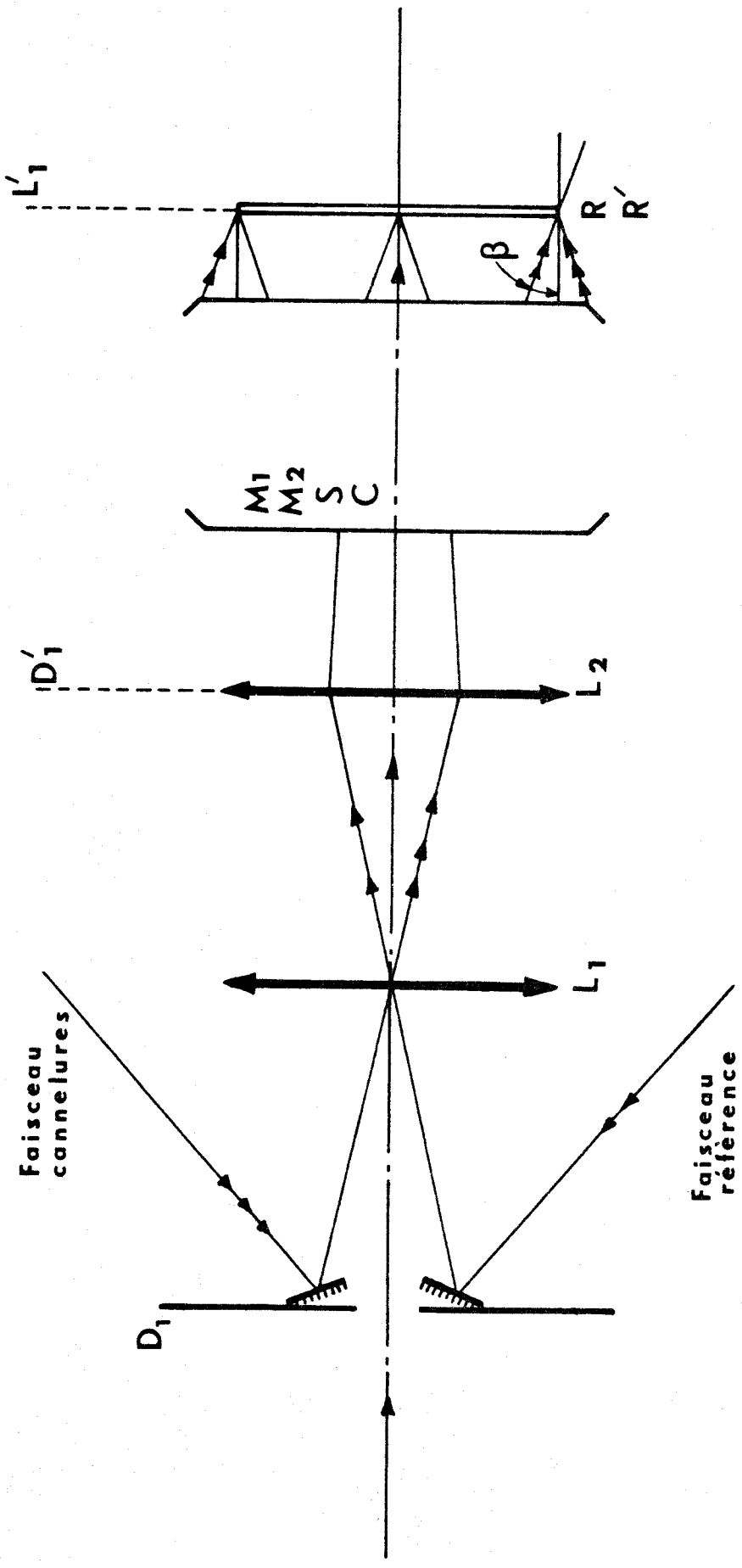
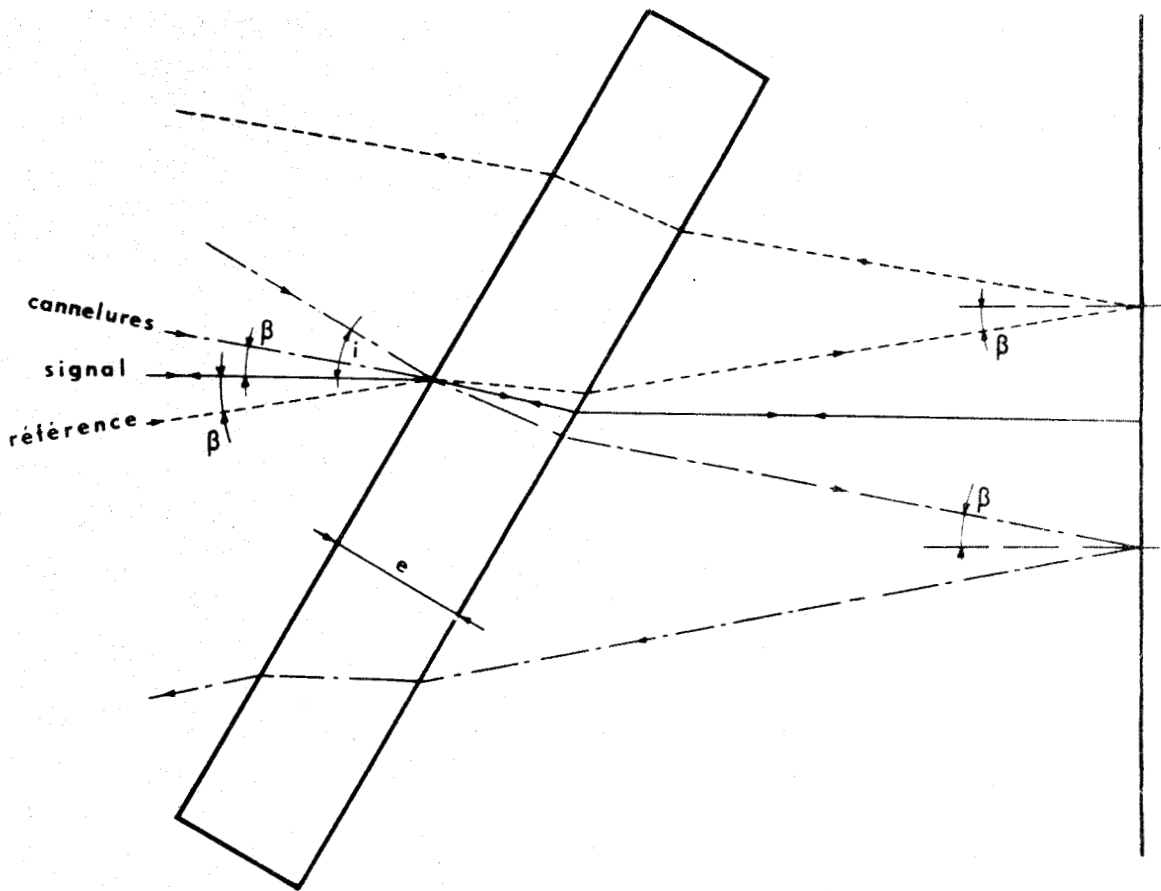
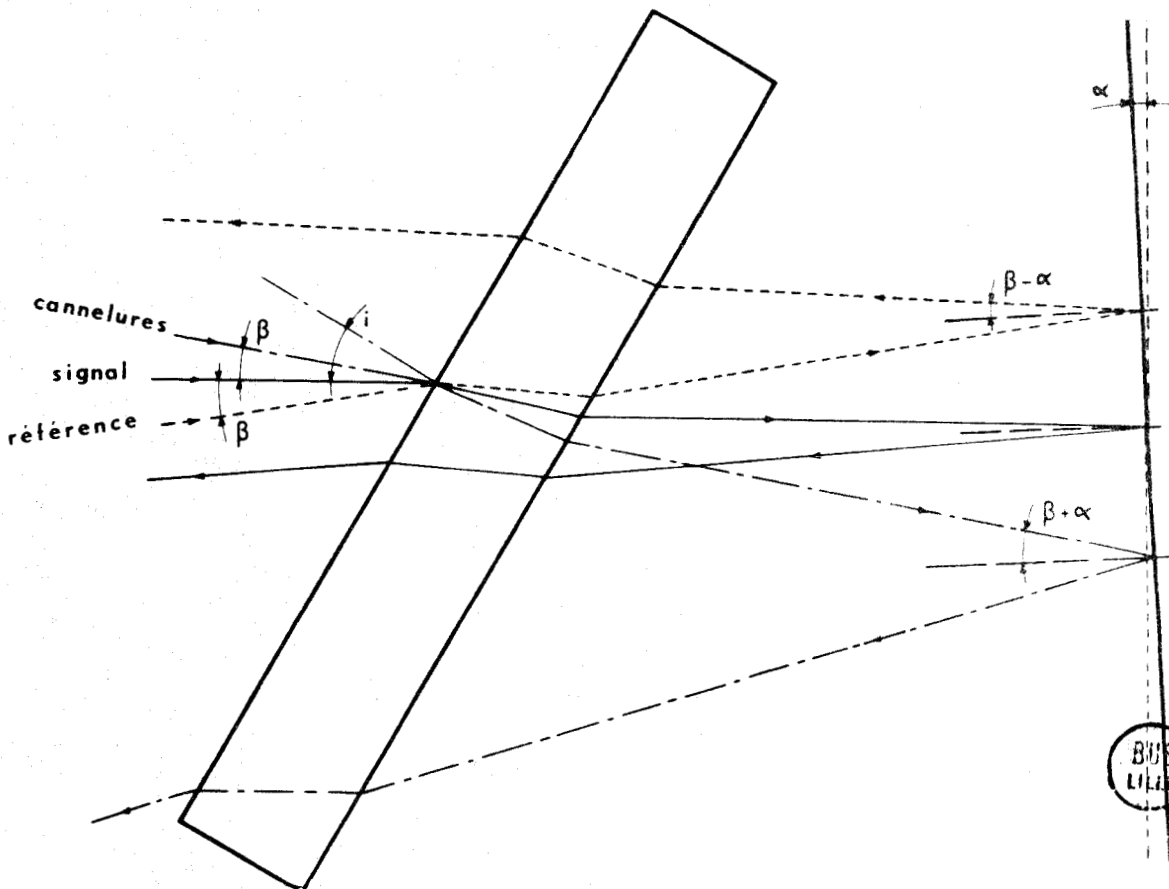


Figure - 6 - : Décalage vertical des faisceaux
(seuls les rayons moyens sont représentés)





a)



b)

Figure - 7 - : Incidence des rayons moyens sur la compensatrice

α et β sont des angles très petits : β est de l'ordre de 10^{-3} radian, α de l'ordre de 10^{-6} radian. Δ peut alors se mettre sous la forme

$$\Delta = 4 e^{-\alpha \beta} (\cos i + \cos 2 i) \quad (12)$$

Le déphasage introduit entre les deux faisceaux par la rotation α sera

$$\phi = 2 \pi \sigma_0 \Delta \quad (13)$$

$$\text{soit } \phi = 8 \pi \sigma_0 e^{-\alpha \beta} (\cos i + \cos 2 i)$$

Une application numérique permet d'évaluer l'ordre de grandeur de ϕ : la valeur moyenne de l'angle i est 27° ; σ_0 sera choisi voisin de $10\,000 \text{ cm}^{-1}$. Le déphasage aura la valeur

$$\phi = 24 \pi 10^4 \alpha \beta \quad (13-1)$$

$\alpha \beta$ est de l'ordre de 10^{-9} : le déphasage ϕ n'est pas décelable. Nous avons donc cherché à obtenir un déphasage plus important. Nous y sommes parvenus en occultant une partie du faisceau "référence". Ce faisceau couvre seulement le bas des réseaux sur une hauteur $(H - h)$ (fig. 8), alors que le faisceau "cannelures" les couvre entièrement.

Soient ϕ_C et ϕ_R les flux provenant respectivement des voies "cannelures" et "référence".

Le mouvement de la compensatrice introduit entre les bras de l'interféromètre une différence de marche $\delta = vt$, où v est alternativement positif et négatif pendant le balancement de la lame. Dans l'évaluation de la différence de phase les facteurs constants qui interviennent dans l'expression des flux seront omis car seule la partie modulée est utile. De même l'inclinaison des faisceaux, qui n'est pas décelable, sera désormais négligée.

Après une rotation α d'un réseau autour d'un axe horizontal Oy , l'expression des flux devient

$$\phi_C = \int_{-H/2}^{H/2} \cos 2 \pi \sigma_0 (v t + 2 \alpha x) dx \quad (14-a)$$

$$\phi_R = \int_{-H/2}^{H/2-h} \cos 2 \pi \sigma_0 (v t + 2 \alpha x) dx \quad (14-b)$$

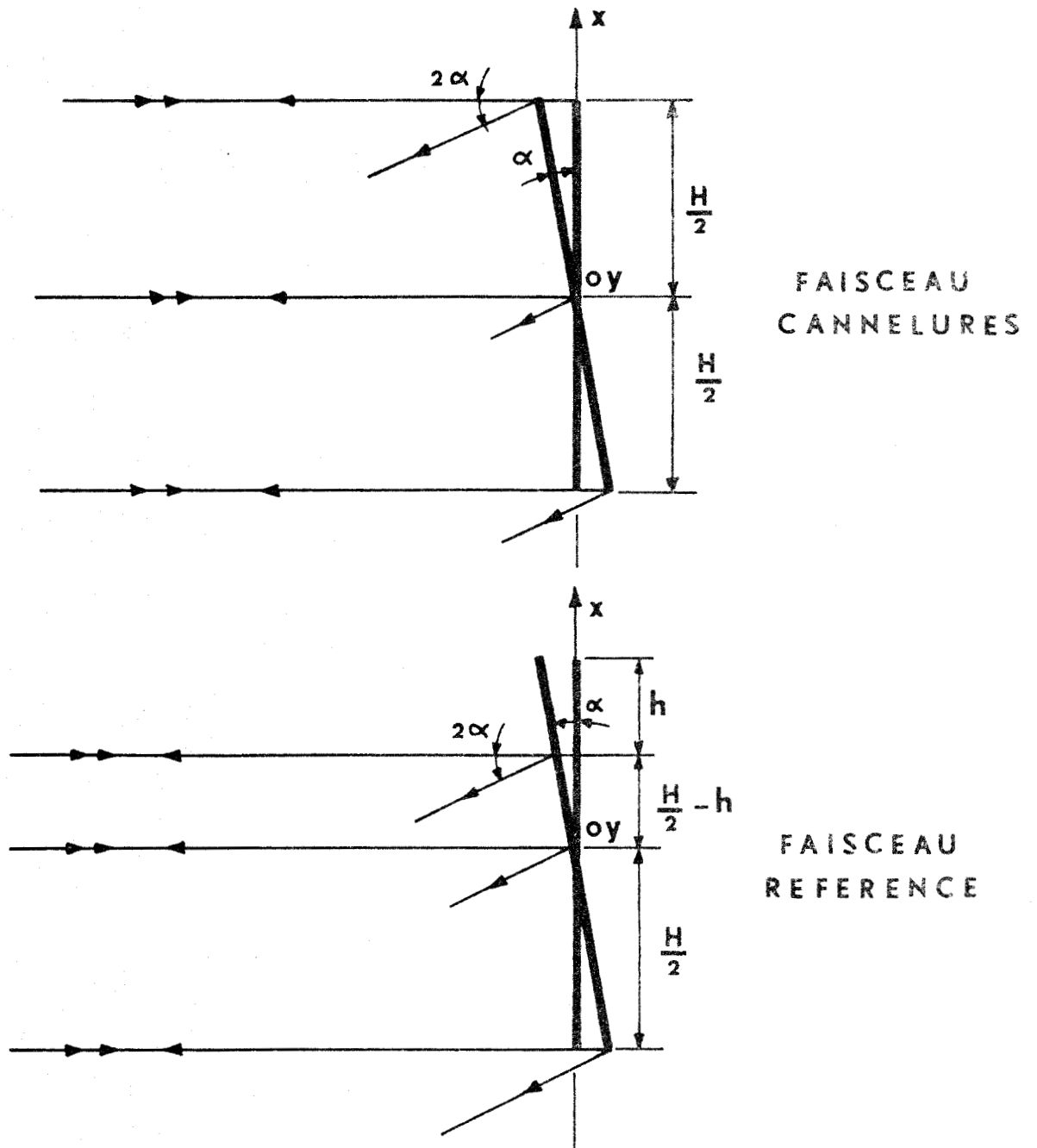


Figure - 8 - : Couverture des réseaux par les faisceaux

ce qui donne à un facteur près

$$\phi_C = \cos 2 \pi \sigma_0 vt \frac{\sin 2\pi \sigma_0 \alpha H}{2\pi \sigma_0 \alpha H} \quad (15-a)$$

$$\phi_R = \cos 2 \pi \sigma_0 (vt - \alpha h) \frac{\sin 2\pi \sigma_0 \alpha (H - h)}{2 \pi \sigma_0 \alpha (H - h)} \quad (15-b)$$

A la suite d'un "déréglage" d'amplitude α , on observe toujours la diminution du taux de modulation qui servait de témoin au réglage manuel ; mais à cette variation du second ordre, dont le sens ne dépend pas du signe de α , se superpose désormais une différence de phase

$$\phi = 2 \pi \sigma_0 \alpha h \quad (16)$$

du signal "cannelures" sur le signal "référence", proportionnelle à α , donc beaucoup plus importante et de signe lié au sens du dérèglement.

Par exemple si le faisceau "référence" est décalé de la moitié de la hauteur des réseaux ($h = \frac{H}{2}$), le "dérèglement" qui entraîne une diminution de 5 % du taux de modulation (minimum permettant de se prononcer avec certitude sur la variation de l'amplitude du signal) entraîne aussi un écart de phase $\phi = 16^\circ$, très supérieur au minimum décelable, qui est de l'ordre du degré et correspond à une baisse d'amplitude de l'ordre du millième.

Il est important de noter que pendant un "aller" de la compensatrice v est positif, ϕ_C est en avance de ϕ sur ϕ_R , alors que pour le "retour" de la compensatrice v est négatif, ϕ_C est en retard de ϕ sur ϕ_R .

Un détecteur de phase recevant les deux signaux donnera donc un signal d'erreur alternatif proportionnel au déphasage ; ce signal sera en phase ou en opposition de phase, selon le signe de α , avec le signal en créneaux qui commande le mouvement de la compensatrice.

4) Réalisation du dispositif de réglage

L'asservissement réalisé utilise le montage mécanique antérieur. Le réglage s'effectue toujours à l'aide d'un moteur très lent qui tend plus ou moins un ressort de faible raideur fixé au cadre de la séparatrice. Pour commander la rotation du moteur, nous avons préféré utiliser un dispositif à seuils. En effet, la réalisation d'un asservissement de ce type imposait moins de modifi-

cations au montage qu'un dispositif proportionnel, qui utiliserait l'amplitude du déphasage pour commander l'action du moteur. Certes cette seconde méthode présente habituellement l'avantage d'un réglage quasi instantané et permanent ; mais cet avantage ne peut être obtenu dans notre cas : la longue période du signal d'erreur alternatif, identique à celle du mouvement de la compensatrice, de l'ordre d'une demi-seconde, impose le choix d'une constante de temps élevée pour détecter ce signal d'erreur.

D'autre part le temps de réponse mécanique de la séparatrice est variable et n'est pas négligeable.

Après une correction il faut donc mettre hors service le dispositif pendant plusieurs secondes. Ceci est peu compatible avec l'utilisation d'un dispositif proportionnel.

Le franchissement d'un seuil d'erreur commandera donc une rotation du moteur, dont le sens est imposé par le signe du déphasage. Le principe du montage électronique est présenté sur la figure 9 ; sa réalisation pratique a été confiée à P. CARLIER [7].

Les signaux transmis par les récepteurs sont amplifiés sélectivement par deux voies absolument identiques, afin d'éliminer les glissements de phase qui pourraient se produire par variation de la fréquence, en particulier à la traversée des filtres électriques. Une détection de phase et une amplification synchrone, utilisant comme référence de phase le signal en créneau qui commande le mouvement de la compensatrice, transforment le déphasage en un signal continu E.

Un compensateur permet de choisir le seuil d'intervention du moteur de façon indépendante pour chacun des sens de rotation.

Une bascule et une temporisation commandent le moteur.

Les seuils et les temps d'action peuvent être modifiés suivant la région spectrale étudiée.

5) Résultats

Ce dispositif donne d'excellents résultats : le S.I.S.A.M. fonctionne maintenant de façon ininterrompue pendant plusieurs jours sans qu'aucun "déréglement" perturbe les signaux de façon visible, l'amplitude d'un signal "blanc" variant de moins de 1 % pendant le réglage. Le seul défaut qui se soit révélé à l'usage provient du montage électronique choisi.

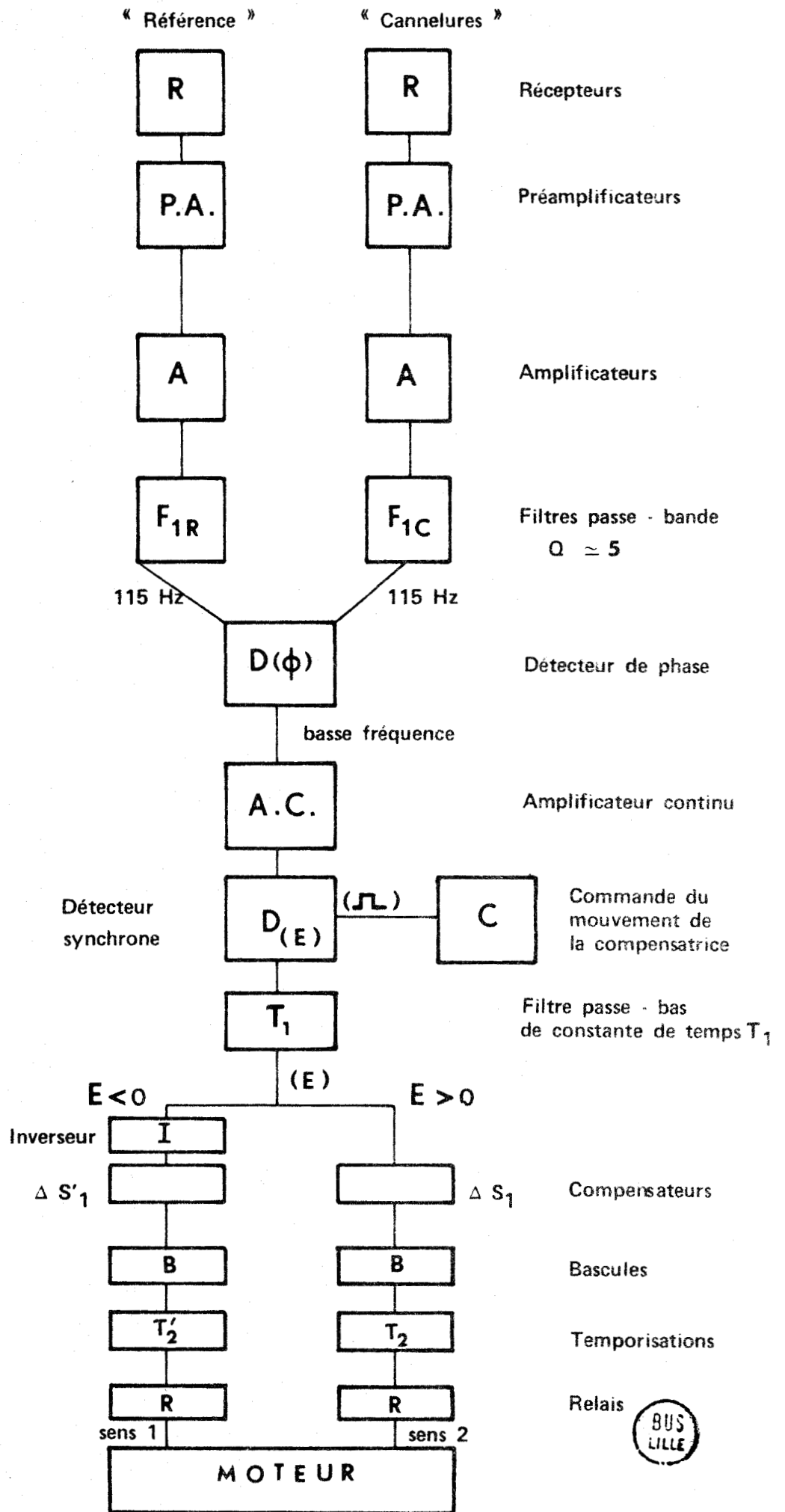


Figure - 9 - : Montage électronique

En effet, pour laisser au système mécanique le temps de réagir à la correction, une nouvelle correction ne peut avoir lieu avant que le signal d'erreur n'ait "ré-armé" le dispositif, en diminuant suffisamment pour franchir un second seuil, inférieur au seuil de correction. Il est arrivé, au cours d'un "déréglage" accidentel rapide et important, que la correction effectuée soit insuffisante pour que le signal d'erreur franchisse ce deuxième seuil. Le déphasage a augmenté alors jusqu'à dépasser π , et le dispositif au lieu de diminuer l'écart de phase, l'a amené à la valeur 2π . Le signal d'erreur est de nouveau nul pour cette valeur, un nouveau réglage de phase s'établit. Le déphasage $\phi = 2\pi$ correspond en raison de la valeur du décalage $\frac{H}{2}$, au "déréglage" total en amplitude : le terme $2\pi\sigma_0 \omega H$ a la valeur 4π , le taux de modulation est nul (fig. 5).

Nous pourrions donc remédier à ce défaut en ajoutant au critère de la diminution du signal d'erreur un critère de taux de modulation pour vérifier que la correction est bien réalisée. Mais un tel incident étant très rare la modification du dispositif n'est pas justifiée.

C - REGLAGE AUTOMATIQUE DE FREQUENCE

1) Principe du réglage

Le flux lumineux correspondant à la radiation de réglage σ_0 du S.I.S.A.M. est modulé à la fréquence

$$N = A \sigma_0 \omega \quad (17)$$

où ω est la vitesse angulaire de la compensatrice. Les circuits de mesure sont accordés à une fréquence fixe, et il faut ajuster la vitesse d'oscillation de la lame, quand la radiation de réglage change au cours de l'exploration d'un spectre.

2) Méthode de réglage

Dans le montage existant [4], l'oscillation est commandée par deux bobines doubles, dans lesquelles plongent deux barreaux aimantés. Deux enroulements servent à l'"aller" de la compensatrice, les deux autres au "retour". La commutation est commandée par le contact d'une lame métallique solidaire de la compensatrice, avec deux butées servant au renvoi mécanique de la lame. La vitesse d'oscillation peut être modifiée en agissant sur le courant qui traverse les bobines. Ce réglage s'effectue à l'aide de potentiomètres, sur des circuits distincts pour l'"aller" et le "retour".

Ce montage a été conservé d'une part pour ne pas modifier des pièces essentielles du spectromètre lui-même, d'autre part parce que l'utilisation de potentiomètres permet de garder en mémoire les conditions de réglage, par exemple lors d'un arrêt de l'appareil, ou après l'enregistrement d'une zone spectrale caractérisée par une forte absorption par la vapeur d'eau atmosphérique.

En effet chaque récepteur reçoit des radiations différentes, correspondant aux différents ordres de diffraction des réseaux ; il faut éviter que l'une d'elles beaucoup plus intense que celle du spectre étudié, ne s'y substitue pour imposer la fréquence. Le changement d'accord important correspondant au changement d'ordre ne peut s'effectuer que par intervention manuelle.

Le réglage est réalisé en comparant la fréquence du signal de référence à la fréquence d'un oscillateur stable, accordé à la fréquence des circuits de mesure. On peut ainsi obtenir un signal dont la fréquence est correcte en valeur moyenne. En effet, les récepteurs délivrent des trains d'ondes interrompus par les changements de sens du mouvement de la compensatrice et incohérents entre eux (fig. 10). Ces trains d'ondes peuvent être décomposés après le choc en trois parties : la première correspond à l'établissement de la vitesse limite de la compensatrice, la deuxième au mouvement de rotation uniforme, la troisième au freinage et à l'arrêt de la lame. Seule la seconde partie intervient dans l'enregistrement du spectre.

Même en supposant la compensatrice animée à ce moment d'un mouvement de rotation parfaitement uniforme, la fréquence de modulation ne serait pas constante, car elle dépend, comme l'a montré J.C. BEAUFILS [5], de l'angle de la lame et du faisceau. On ne peut donc en obtenir qu'une valeur moyenne correcte.

Cependant le signal reçu serait également altéré par le régime transitoire qui s'établit pendant la rotation du potentiomètre, au point de rendre l'enregistrement très défectueux. Pour échapper à cet inconvénient, les circuits qui produisent le courant d'entraînement "aller" et le courant d'entraînement "retour" étant indépendants, la correction du courant "aller" s'effectuera pendant le "retour" de la compensatrice et inversement.

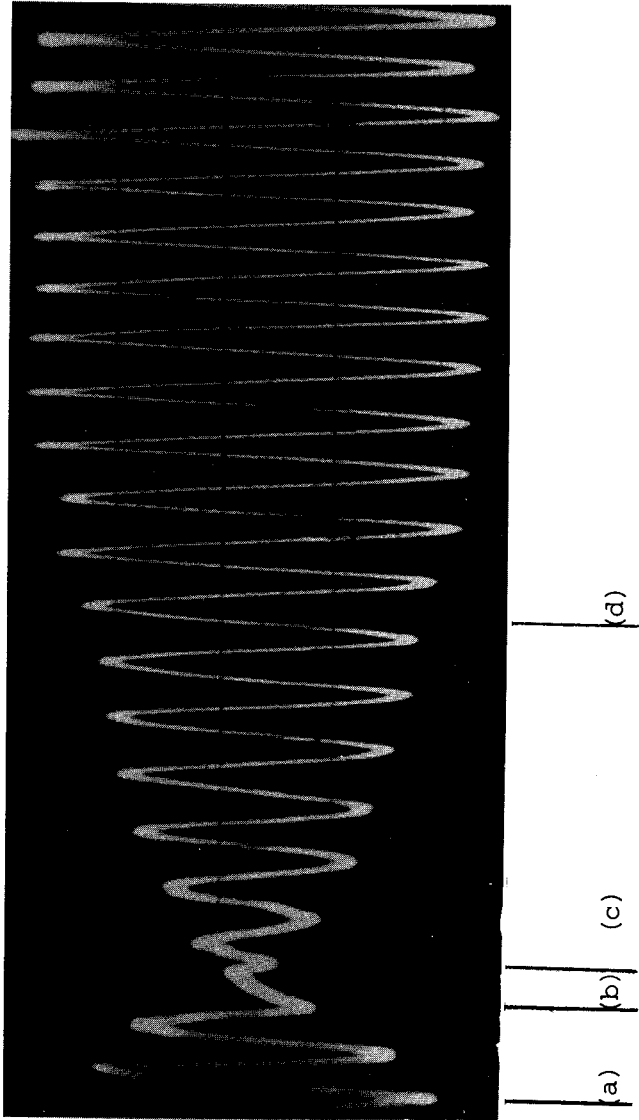


fig. 10 Train d'ondes délivré par les récepteurs
 (a) ralentissement (c) établissement de la vitesse limite
 (b) choc et inversion de sens (d) rotation uniforme.



3) Obtention du signal d'erreur

La valeur de l'écart en fréquence est mesurée à l'aide d'un circuit RLC.

Dans ce circuit la tension aux bornes du condensateur présente, par rapport à la tension d'entrée, un déphasage variable avec la fréquence, autour d'une valeur d'équilibre $\frac{\pi}{2}$ à la fréquence de réglage 115 Hz. Un détecteur de phase comparant ces deux tensions, fournit un signal d'erreur dont la valeur moyenne est proportionnelle à l'écart de fréquence. Le signal d'erreur et sa valeur moyenne sont représentés sur les figures 11, suivant que la fréquence a la valeur 115 Hz (fig. 11-a) ou une valeur différente (fig. 11-b).

4) Réalisation du dispositif de réglage

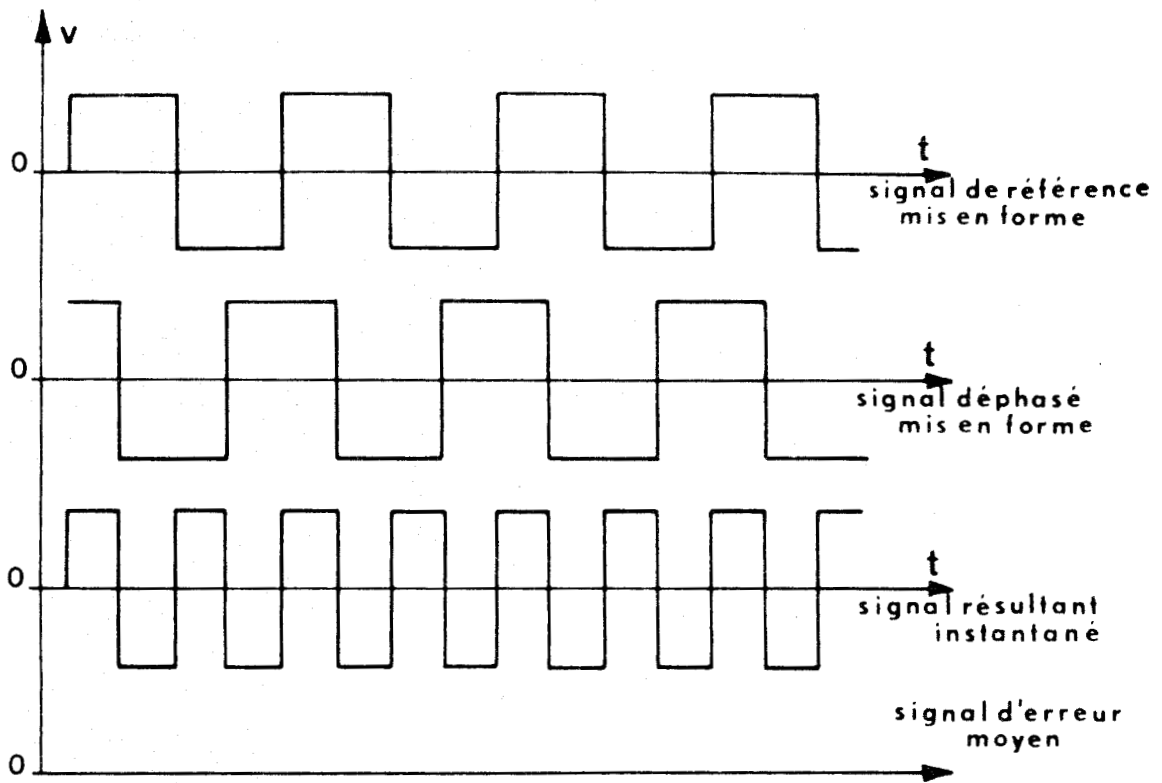
L'asservissement a été réalisé en modifiant le moins possible le montage antérieur. Seuls les potentiomètres de réglage grossier et de réglage fin ont été remplacés par des potentiomètres dix-tours commandés par des moteurs pas-à-pas. Ces derniers permettent, sans montage mécanique délicat, des rotations de faible amplitude, précises et de courte durée.

La rotation des moteurs est commandée par un dispositif à seuils, un dispositif proportionnel ne présentant pas de réels avantages. En effet la constante de temps d'intégration du signal d'erreur doit être supérieure à la durée d'un train d'ondes, pour intégrer les fluctuations rapides de la fréquence autour de la valeur moyenne au cours d'un train. De plus, suivant la radiation étudiée, une même correction de vitesse n'impose pas une même correction de fréquence. Un dispositif proportionnel n'est pas facilement réalisable, le contrôle permanent de la fréquence n'étant pas possible puisque la correction doit se faire sur le circuit inutilisé.

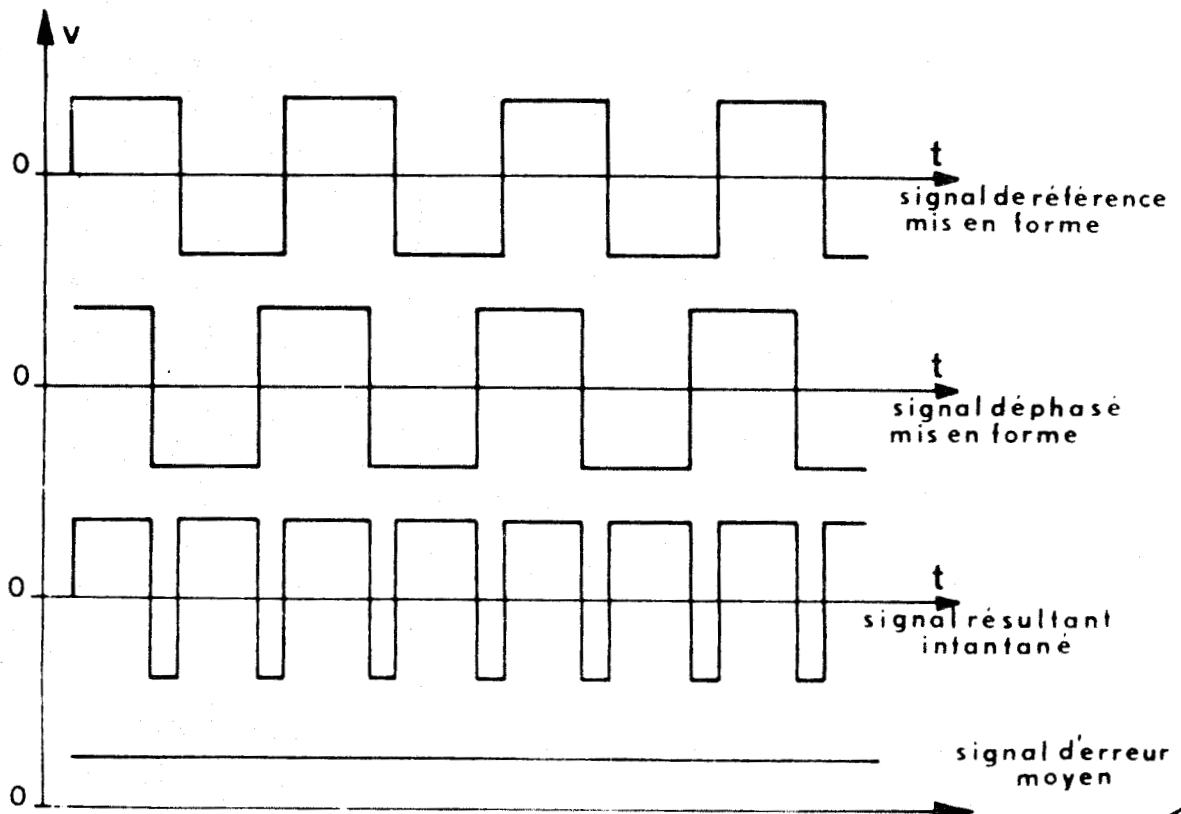
Le montage électronique réalisé par J. LIAGRE [8] et D. VANWINGEN [9] est présenté sur la figure 12.

Le signal d'erreur E délivré par le détecteur d'écart de fréquence est aiguillé sur la voie correspondant au sens du mouvement de la compensatrice, "aller" ou "retour".

L'aiguillage est réalisé à partir des signaux en créneaux qui commandent le mouvement de la compensatrice. Les voies "aller" et "retour" sont ensuite identiques.



a) Signal à la fréquence de réglage 115 Hz



b) Signal à une fréquence $f \neq 115$ Hz



Figure - 11 - : Production du signal d'erreur

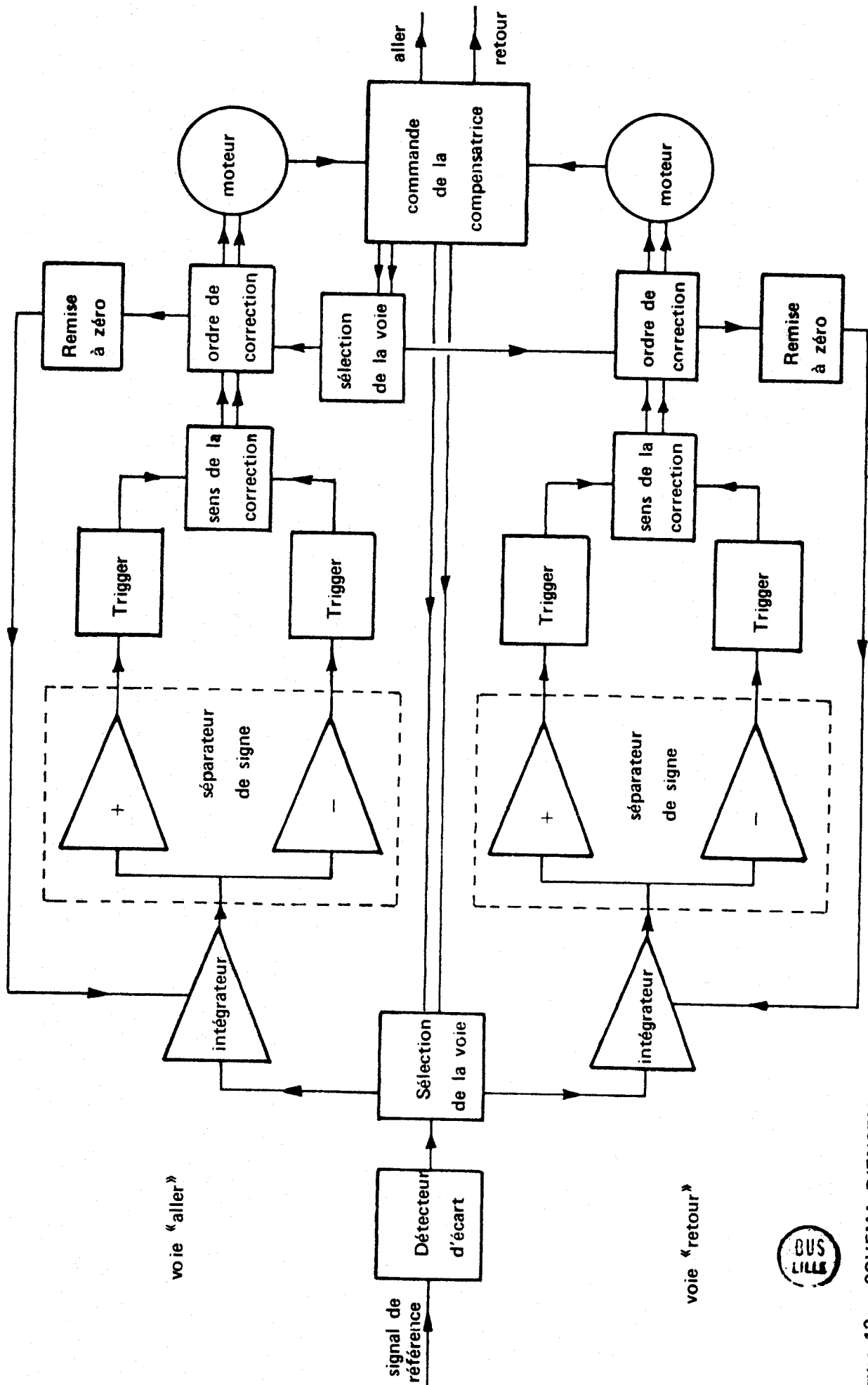


Figure 12 . SCHEMA D'ENSEMBLE



Le signal d'erreur E est intégré, puis, suivant son signe, comparé à un seuil positif ou à un seuil négatif. Le dépassement des seuils commande la correction et la remise à zéro de l'intégrateur. Un aiguillage intervient dans la commande des moteurs pas-à-pas, il est réalisé (fig. 13) par des impulsions de début et de fin de correction, commandées par les signaux de commande de la compensatrice, et permet d'effectuer la correction sur le circuit "aller" pendant le "retour" de la lame et inversement. La finesse du réglage de la fréquence peut être modifiée en choisissant les niveaux des seuils de commande, le nombre de pas effectués par les moteurs à chaque correction, ou la démultiplication entre les moteurs et les potentiomètres.

Un dispositif annexe permet encore d'effectuer un réglage manuel, en particulier pour changer d'ordre de diffraction.

5) Résultats

Le dispositif d'asservissement réalisé permet de compenser la variation de la fréquence de modulation au cours de la rotation des réseaux, même pour des explorations rapides du spectre, ou lors du changement de zone d'étude.

D'autre part un réglage manuel grossier suffit pour changer d'ordre. Il consiste à rendre la fréquence du signal voisine de 115 Hz. Le dispositif automatique intervient alors et amène très rapidement la fréquence à sa valeur optimale.

Ce dispositif apporte une amélioration très importante dans l'utilisation du S.I.S.A.M. En l'absence d'un expérimentateur il devient maintenant possible d'enregistrer une grande étendue spectrale sans constater de baisse de modulation par désaccord de fréquence. Il ne permet pas cependant d'augmenter la vitesse d'enregistrement : les trains d'ondes sont toujours interrompus au moment des chocs de la compensatrice, et l'emploi de grandes constantes de temps est toujours nécessaire. Cet inconvénient semble inévitable dans un S.I.S.A.M. où la modulation est produite par la rotation de la compensatrice : la modulation ne peut y être aussi régulière que dans un S.I.S.A.M. à double passage |10|.

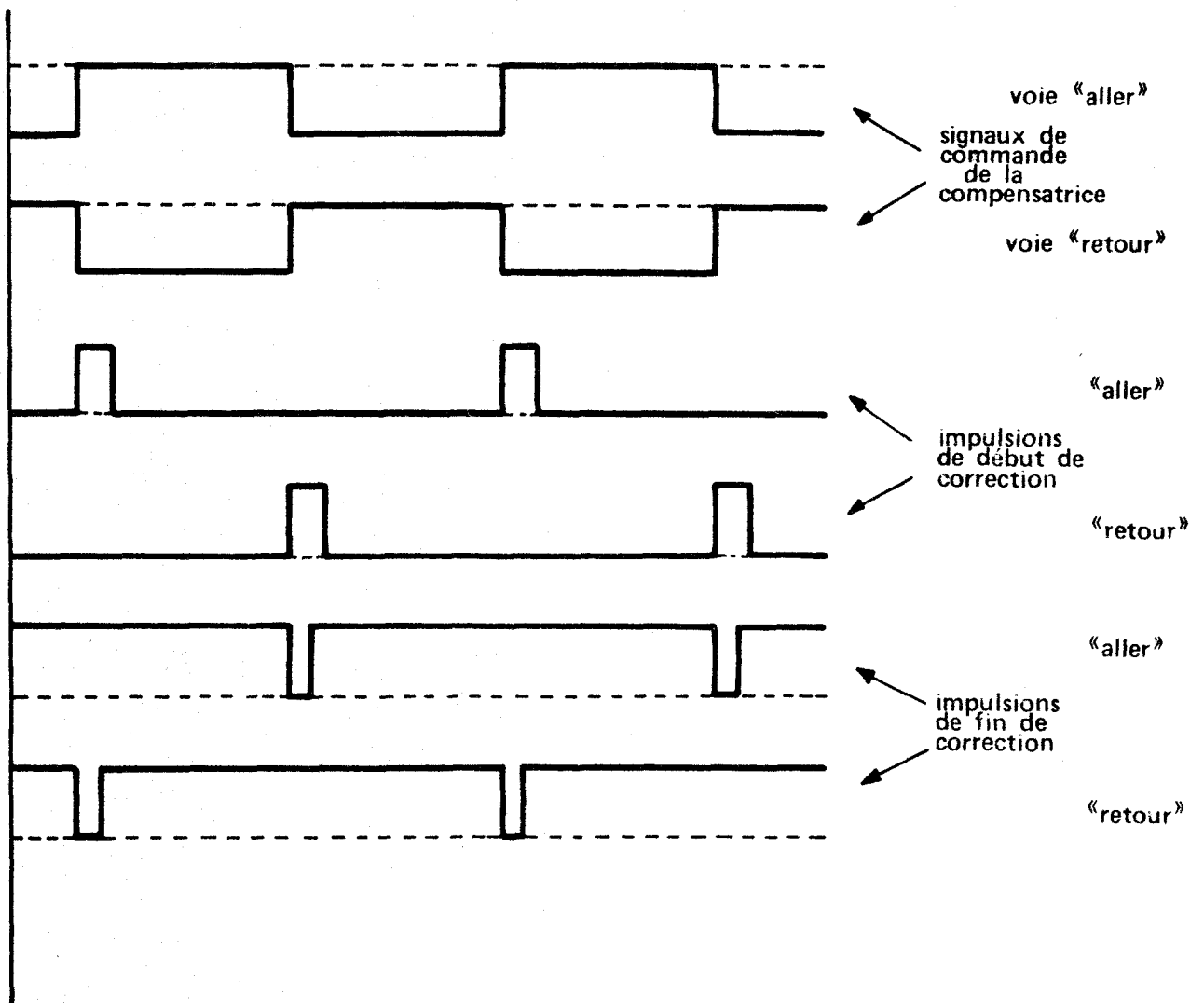


Figure - 13 - : Succession des ordres de corrections



D - METHODE DE MESURE

Les mesures des nombres d'ondes des raies doivent être effectuées avec la grande précision que permet la haute résolution du S.I.S.A.M. Un étalonnage dense est utilisé, avec un maximum de précautions, en même temps qu'une échelle continue très serrée qui permet les interpolations.

1) Étalonnage

On utilise le plus grand nombre possible de raies d'étalonnage. Les raies du thorium, obtenues par décharge haute fréquence sont assez nombreuses dans les zones étudiées ; elles ont été mesurées avec précision, et proposées récemment comme standards secondaires par GIACCHETTI et ses collaborateurs [11]. Chaque fois que c'est possible nous enregistrons également des raies d'émission des gaz rares (krypton, Argon, Xenon et Neon) dont les nombres d'ondes sont publiés comme standards principaux [12].

Pour éviter tout décalage en nombre d'ondes, le faisceau issu de la source étalon suit le même chemin que le faisceau provenant de la source étudiée. Le seul inconvénient de cette méthode est que certaines raies d'étalonnage, de nombres d'ondes très voisins de ceux des raies du spectre étudié, ne peuvent être utilisées.

Les enregistrements du spectre étalon et du spectre étudié sont effectués sans arrêt du défilement, aux mêmes vitesses et constantes de temps.

2) Echelle

Cet étalonnage est toujours trop espacé : la rotation des disperses n'est jamais parfaitement régulière, et la loi de dispersion du spectromètre dans le temps ne peut être connue avec assez de précision pour être la base de l'interpolation. De plus, comme nous l'avons indiqué précédemment, les réglages en inclinaison amènent de légers glissements de l'échelle des fréquences.

Aussi réalise-t-on un enregistrement simultané (fig. 14) du signal provenant du spectre étudié, et d'un signal issu d'un faisceau qui traverse un étalon de Fabry Perot. On obtient ainsi une échelle en nombres d'ondes en enregistrant les "bannelures" données par un étalon de 2 cm d'épaisseur, distantes de $0,25 \text{ cm}^{-1}$. L'origine de cette échelle, ainsi que l'écartement exact, susceptible de varier avec la température des cales de l'étalon de Fabry Perot, sont déterminés avec précision à partir des raies étalon.

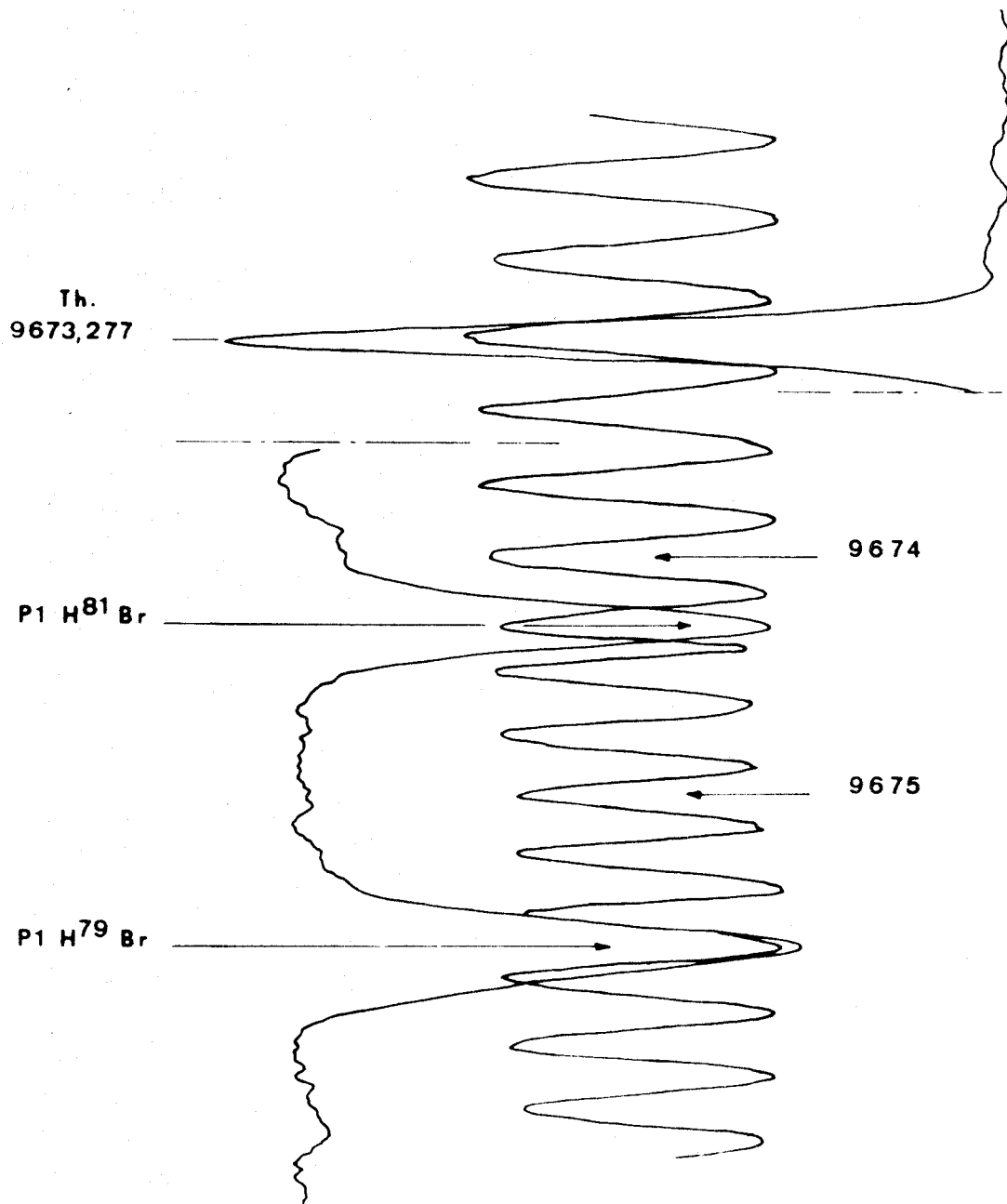


Figure - 14 - : Mesure à proximité d'une raie étalon



Des parties d'enregistrement (fig. 14 et 15) montrent comment s'effectue la mesure du nombre d'ondes des raies, dans le cas où une raie étalon en est voisine : l'interruption du signal principal est due aux changements de faisceau, mais l'enregistrement et la rotation des réseaux se poursuivent à la même vitesse, comme le montre l'enregistrement continu des cannelures. La figure 16 montre comment peut être faite une interpolation entre des raies d'étalonnage relativement éloignées.

L'enregistrement a été effectué en continu entre les différentes zones intéressantes, la mesure utilise comme précédemment l'échelle de cannelures.

Un étalon de cinq centimètres d'épaisseur est en cours de réalisation. L'échelle obtenue, plus resserrée, permettra de s'affranchir davantage des irrégularités de défilement. Cependant pour faciliter le comptage, par exemple quand une ou plusieurs cannelures sont masquées par les raies de la vapeur d'eau, un étalon d'un demi-centimètre d'épaisseur, de pouvoir réflecteur peu élevé, sera ajouté sur la voie "référence". Pour améliorer encore la précision, plusieurs enregistrements du même spectre sont toujours effectués. On élimine ainsi les erreurs fortuites, dues à un incident toujours possible au cours de l'enregistrement, et on peut définir aussi une précision statistique.

E - SOURCE D'ABSORPTION

1) Intérêt d'une cellule à réflexions multiples

Le gain d'étendue que procure le spectromètre S.I.S.A.M., par rapport à un spectromètre à fentes, permet l'étude de spectres d'absorption de faible intensité. C'est le cas en particulier des bandes de rotation-vibration des molécules diatomiques, appartenant à la zone spectrale accessible par le S.I.S.A.M. Elles correspondent à des transitions entre des niveaux harmoniques élevés de vibration, faiblement peuplés, et le niveau fondamental, dans l'état électronique fondamental.

Les figures 17 et 18 présentent des spectres d'exploration rapide, enregistrés à faible dispersion à l'aide d'un spectromètre JOBIN-YVON type HRS 2, de pouvoir de résolution théorique 62 000 dans le deuxième ordre. La cellule d'absorption réalisait 7,2 m de parcours optique dans l'acide bromhydrique gazeux à la précision de 500 torrs. Ces conditions expérimentales permettraient à la rigueur une étude de la bande $\nu_{0 \rightarrow 2}$ (fig. 17)

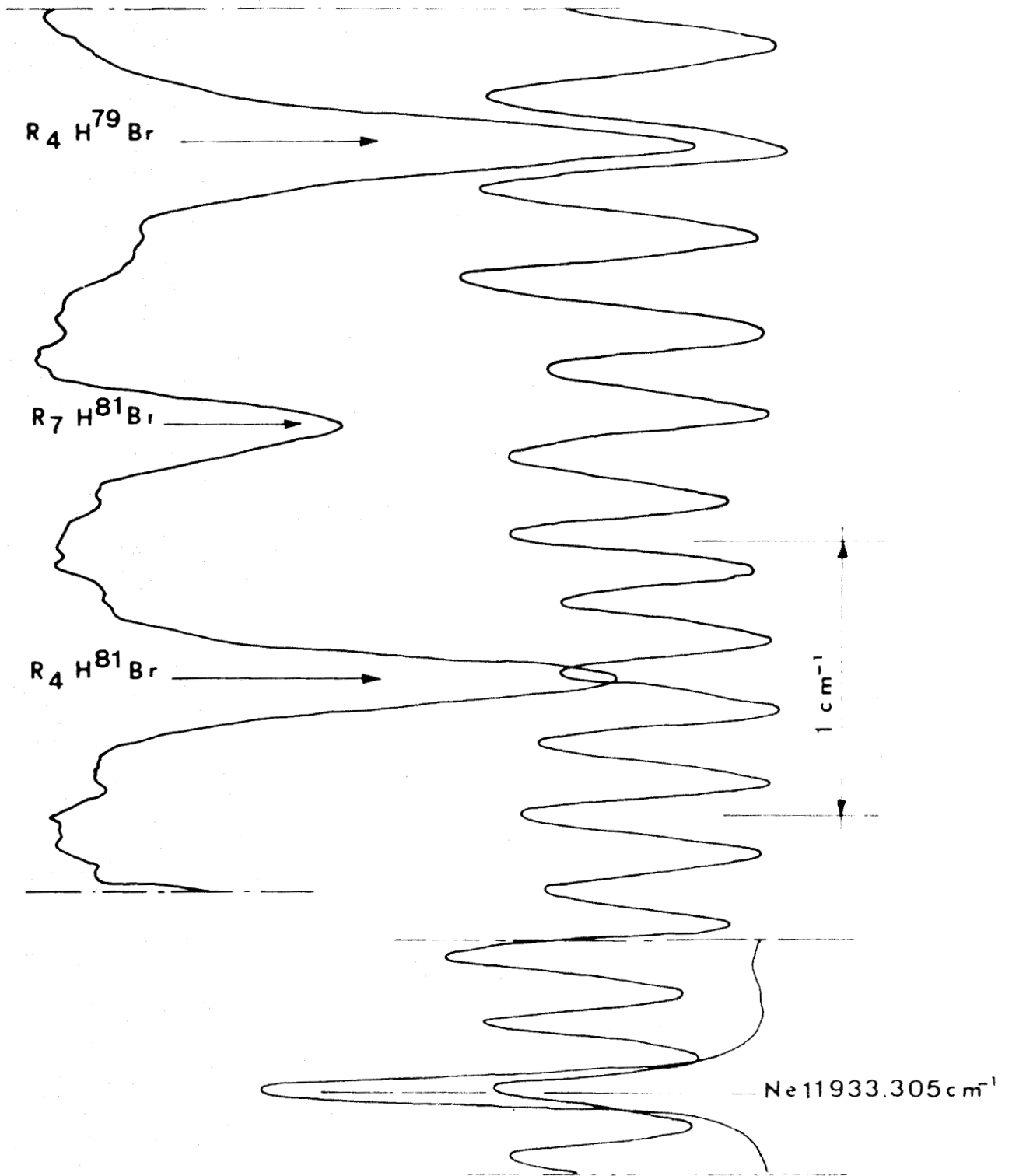


Figure - 15 - : Mesure à proximité d'une raie étalon



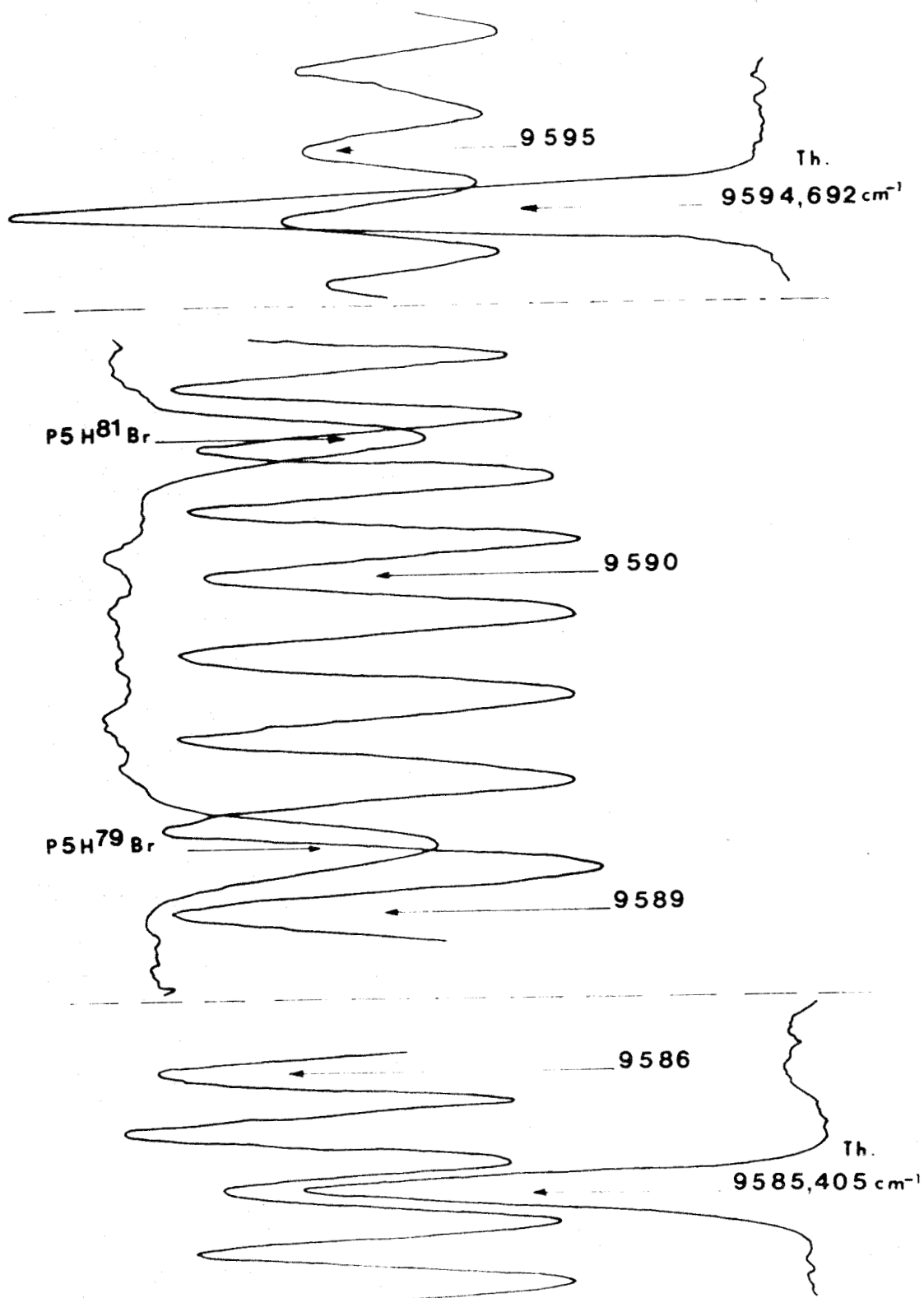


Figure - 16 - : Mesure par interpolation entre raies étalons éloignées



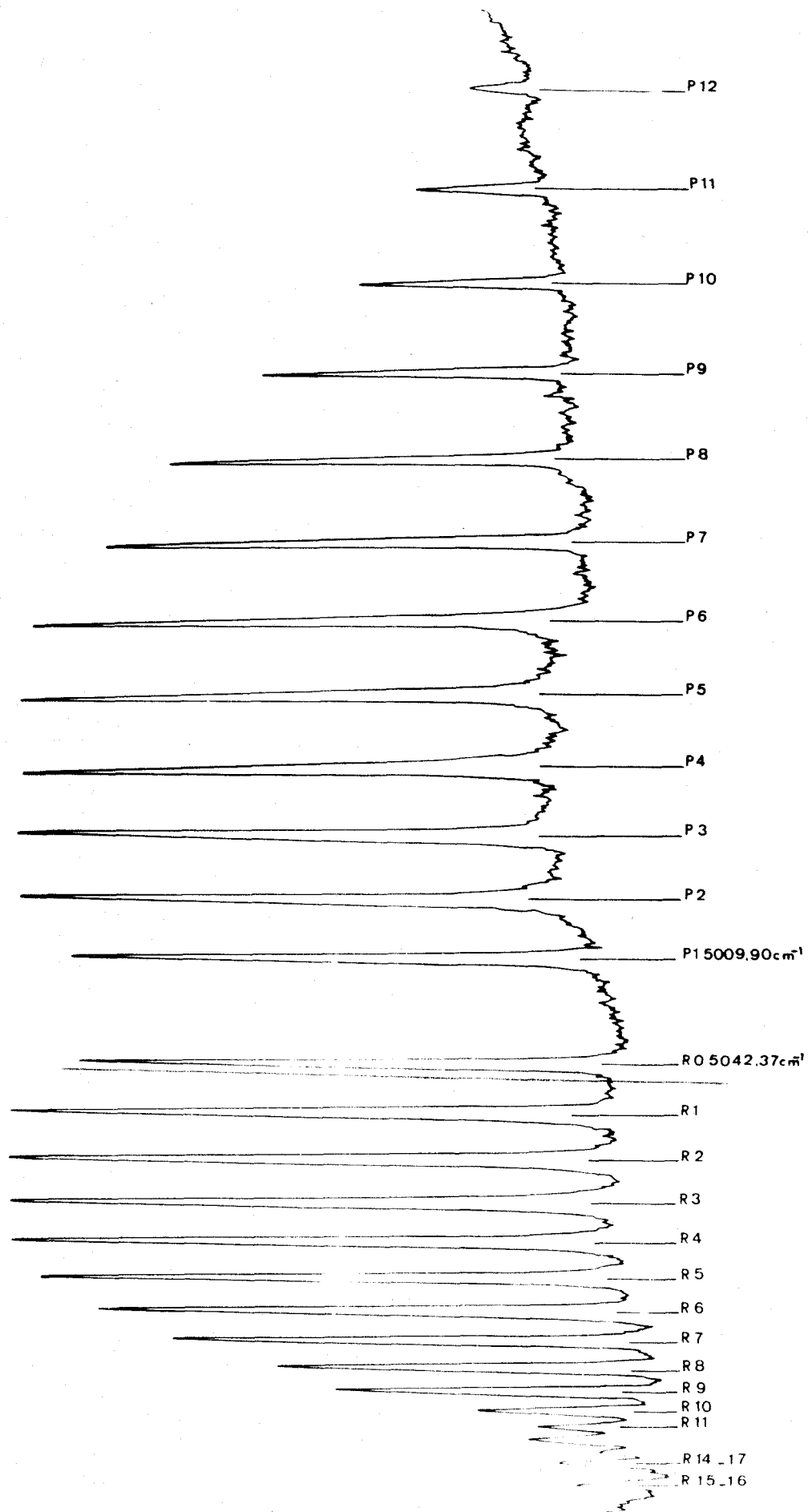


Figure - 17 - : Bande ν_{0-2} de HBr à faible résolution

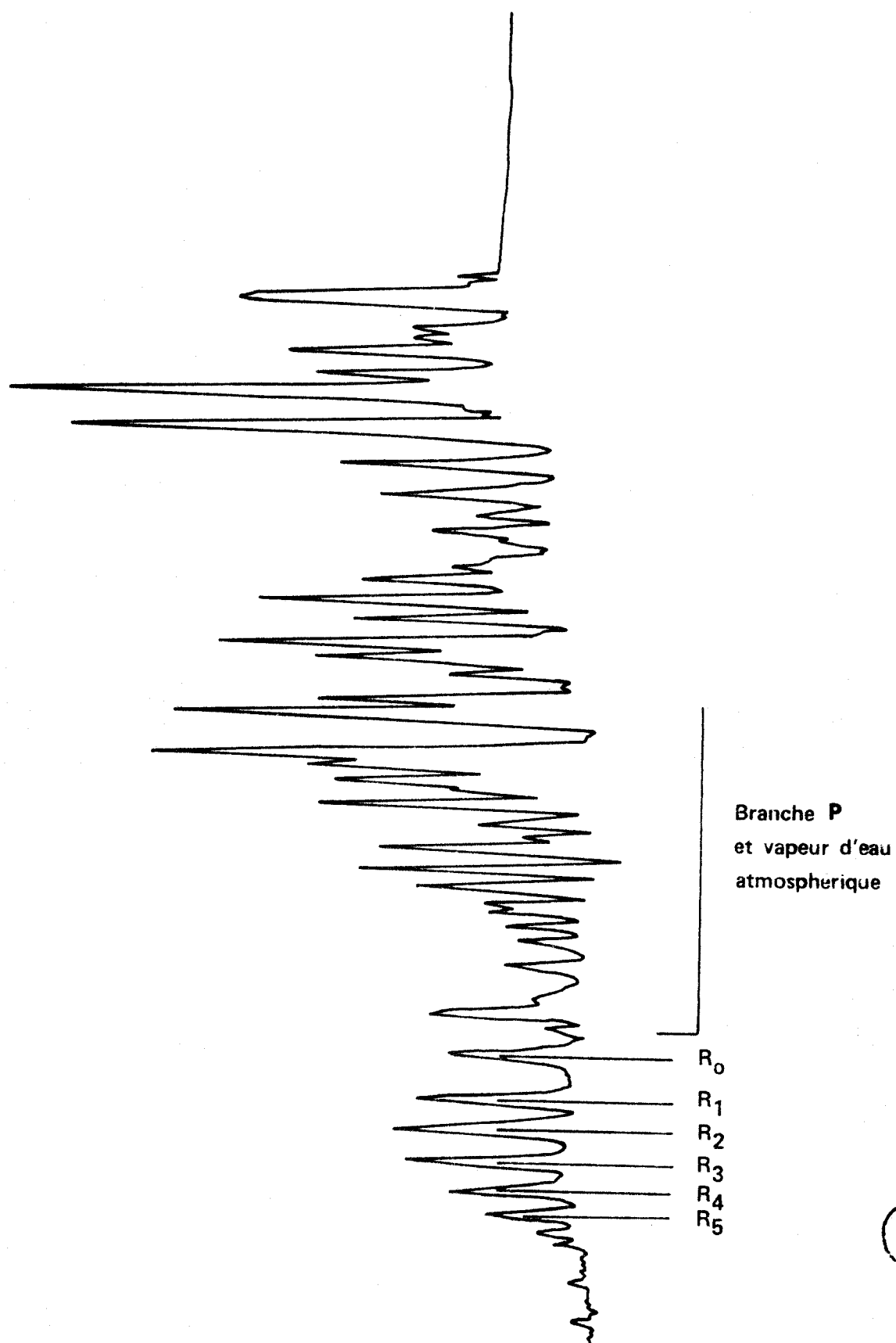


Figure - 18 - : Bande ν_{0-3} de HBr à faible résolution



- étude qui serait grossière, car la pression élevée élargit et déplace les raies -

La bande $\nu_{0 \rightarrow 3}$ (fig. 18) est masquée en partie par des raies d'absorption de la vapeur d'eau atmosphérique et ne peut être étudiée avec cette faible résolution. La bande $\nu_{0 \rightarrow 4}$ n'est pas mise en évidence.

Pour que l'absorption du signal blanc soit décelable, il est donc nécessaire de réaliser dans une cellule d'absorption de longs parcours au prix d'une baisse importante de l'intensité du fond continu lors des réflexions successives sur les miroirs. Le faible niveau du signal à détecter justifie dès lors l'emploi d'un spectromètre sensible de grand pouvoir de résolution.

Une étude détaillée des conditions expérimentales optimales de l'absorption est réalisée actuellement dans notre équipe. Elle montre que le pointé le plus précis des raies des bandes de vibration-rotation de HBr requiert des longueurs d'absorption comprises entre 40 m et 100 m, à des pressions de quelques dizaines de torrs. Cette étude tient compte de la fonction d'appareil du S.I.S.A.M., de la largeur spectrale des raies, de leur intensité et du rapport signal/bruit. La longueur d'absorption et la pression du gaz doivent être modifiées suivant la bande ou la raie étudiée.

Une cellule d'absorption à réflexions multiples, du type proposé par J.U. WHITE [13] est parfaitement adaptée à cette étude. "Repliant" le faisceau sur lui-même, elle offre la possibilité de changer facilement de longueur de parcours optique, sans modifier les conditions de réglage des montages d'entrée et de sortie. De plus elle a un encombrement réduit pour un montage à grande étendue.

2) Principe de la cuve de White

Le faisceau subit un nombre de réflexions variables, toujours impair, sur trois miroirs sphériques concaves de même rayon de courbure. Le grandissement est égal à - 1 à chaque réflexion, le grandissement total est donc aussi égal à - 1 quelle que soit la longueur du parcours optique.

Les deux miroirs "arrière" A et A' sont identiques et disposés symétriquement par rapport à l'axe du miroir de front F (fig. 19). Les centres de courbure C et C' des miroirs arrière sont situés à la surface du miroir de front, dont le centre de courbure C'' est au niveau de A et A'.

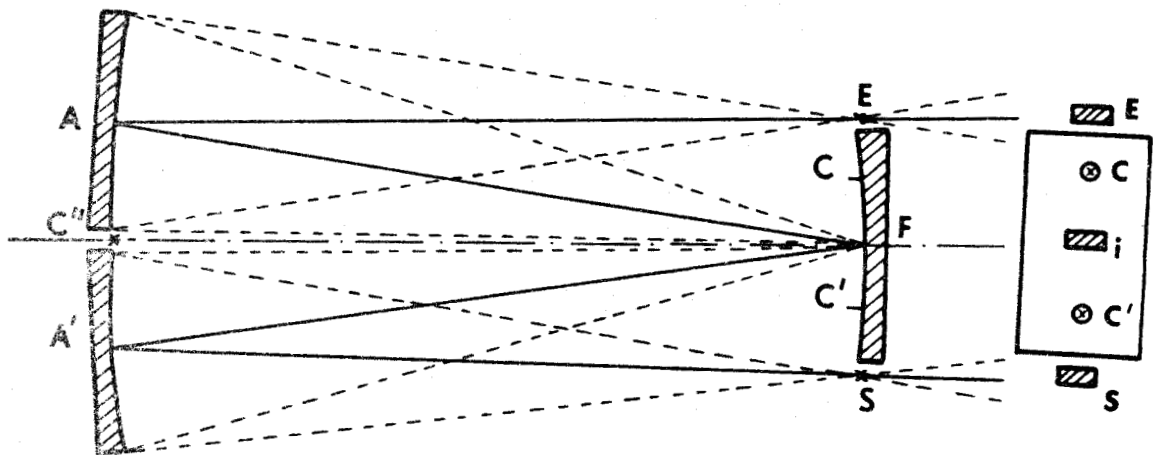


Figure - 19 - : a) Position des miroirs réalisant 4 passages
 (i image intermédiaire
 C, C', C'' centres de courbure de A, A' et F)

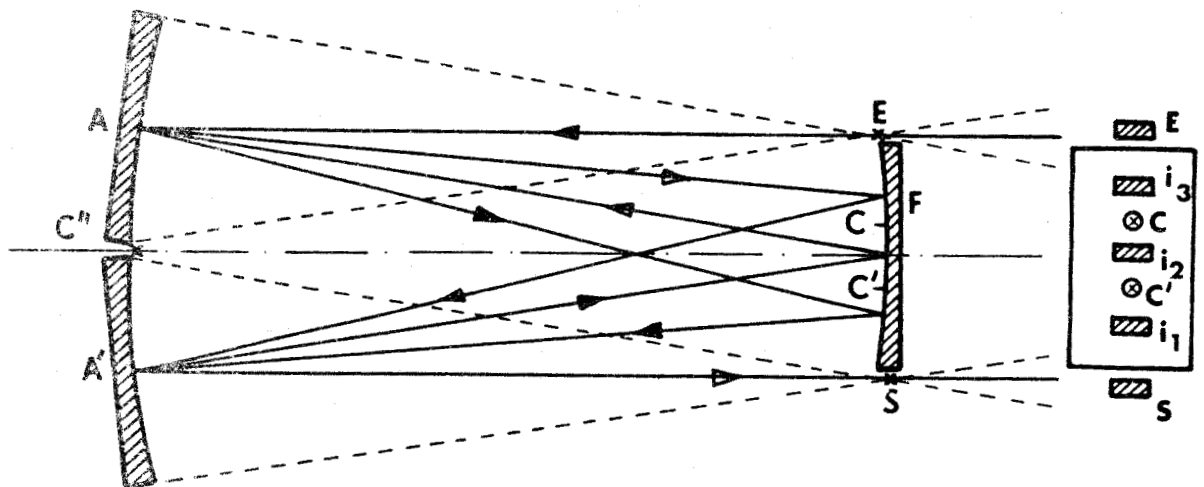


Figure - 19 - : b) Position des miroirs réalisant 8 passages
 (i_1, i_2, i_3 images intermédiaires successives)



L'image de la source, réalisée par le montage d'entrée, est située en E ; l'image finale, après réflexions sur les trois miroirs se trouve en S ; E et S sont sur la sphère F de centre C" (fig. 19).

Le nombre de passages sera augmenté en rapprochant les centres C et C' du sommet du miroir F. La figure 19-b représente le chemin optique parcouru par le rayon moyen dans le cas de huit "passages". En formant n images sur le miroir F on réalise $(2n + 2)$ passages avec $(2n + 1)$ réflexions sur les trois miroirs.

La longueur maximale du parcours optique est a priori fonction du nombre maximal d'images réalisables sur le miroir de front. Ce nombre dépend des dimensions de la source utilisée. De plus l'emploi de miroirs faiblement inclinés entraîne un élargissement progressif des images intermédiaires par astigmatisme, lors des réflexions successives. Le calcul de cet élargissement a été effectué pour T.R. REFSOR [14]. Nous avons adopté pour le miroir de front la forme décrite par H.J. BERNSTEIN et G. HERZBERG [15] qui permet, en inclinant le faisceau par rapport au plan des centres des miroirs, de doubler le nombre d'images réalisables.

3) Réalisation

La "cuve de White" réalisée [16] comporte trois miroirs de rayon de courbure 1 m, de diamètre 15 cm. L'ouverture du faisceau est ainsi légèrement supérieure à celle du S.I.S.A.M. Le parcours optique peut varier de 4 m à plus de 100 m. La plupart du temps nous utilisons des parcours de 60 m, ce qui permet de conserver une étendue de faisceau supérieure ou égale à celle du S.I.S.A.M. Le flux lumineux reçu par le spectromètre, après les réflexions successives sur les miroirs dont le pouvoir réflecteur est de 0,98 à $\lambda = 2000$ nm, représente encore 30 % du flux initial ; le rapport signal/bruit est encore très correct.

L'enceinte a un volume de 150 litres, la pression du gaz peut être fixée à toute valeur inférieure à la pression atmosphérique.

Cette "cuve de White" a déjà permis l'enregistrement de spectres de différents gaz : hydrogène sulfuré, anhydride sulfureux, acides bromhydrique et iodhydrique gazeux.

Nous ne pouvons cependant pas en faire varier la température, et, pour l'étude de composés isotopiques rares, la quantité de gaz nécessaire peut être prohibitive.

II^e PARTIE - ETUDE DU SPECTRE D'ABSORPTION INFRAROUGE DE HBR

En utilisant l'appareillage décrit dans la première partie, nous avons étudié des bandes de rotation-vibration de l'acide bromhydrique gazeux, pour les deux isotopes du brome. Résumons d'abord les travaux de nos prédécesseurs.

A - TRAVAUX ANTERIEURS

Les premières études dans l'infrarouge proche ont été entreprises en 1949 par S.M. NAUDE et H. VERLEGER [17]. Ils ont photographié sept raies de la bande 0-4, en utilisant une cellule d'absorption de douze mètres de longueur, traversée sept fois.

En 1960 E.K. PLYLER [18] analysa ensuite la bande fondamentale 0-1 obtenue en absorption.

H.M. MOULD, W.C. PRICE et G.R. WILKINSON [19] étudièrent en émission les bandes 0-1, 1-2, 2-3 et 3-4, en excitant le gaz par décharge haute-fréquence.

En 1965, une étude analogue, avec excitation par décharges électriques, a été réalisée par T.C. JAMES et R.J. THIBAUT [20].

D.H. RANK, U. FINK et T.A. WIGGINS [21] ont mesuré les nombres d'ondes de raies des bandes 0-1, 0-2 et 1-3 avec une précision de $0,02 \text{ cm}^{-1}$. Ils ont pu déterminer les constantes de rotation B_v , D_v , H_v , des niveaux $v = 0, 1, 2$, et 3 de vibration, en utilisant aussi la valeur de B_0 obtenue en spectroscopie hertzienne par G.E. JONES et W. GORDY [22] avec une précision de $1.10^{-5} \text{ cm}^{-1}$.

Ces différents travaux font apparaître des désaccords importants entre les valeurs des constantes de vibration obtenues par E.K. PLYLER [18] et celles de T.C. JAMES et R.J. THIBAUT [20] qui concordent avec les valeurs données par D.H. RANK et ses collaborateurs.

Nous avons donc jugé qu'il serait intéressant de mesurer les nombres d'ondes de quelques transitions nouvelles ; nous avons pu le faire pour les bandes 0-3 et 0-5, dont aucun de nos prédécesseurs ne fait mention.

B - ENREGISTREMENT DES BANDES DE VIBRATION-ROTATION 0-3, 0-4 et 0-5
DE L'ACIDE BROMHYDRIQUE GAZEUX.

Nous avons observé et analysé les bandes 0-3 et 0-5 non encore étudiées, et nous avons complété et précisé les mesures de NAUDE et VERLEGER sur la bande 0-4.

1) Conditions expérimentales

L'acide bromhydrique utilisé, fourni par la MATHESON Cie, d'une pureté chimique de 0,998, comprenait les deux variétés isotopiques ${}^1_{81}\text{H} \text{Br}$ et ${}^1_{79}\text{H} \text{Br}$ en proportions naturelles, c'est-à-dire 49,8 % et 50,2 %. Pour obtenir les bandes 0-3 et 0-4 la cuve d'absorption était réglée pour un parcours optique de 60 m dans le gaz à une pression de 100 torrs. La bande 0-5 a été enregistrée avec le même parcours (60 m) mais à une pression de 200 torrs.

Ces pressions peuvent sembler élevées. Il est pourtant indispensable d'adopter de telles valeurs : les bandes étudiées sont des harmoniques, d'intensité faible, et dans ces bandes la répartition d'intensité, à la température ambiante, favorise surtout les raies proches du centre de bande (cf. fig. 17 et 18). Les raies de nombre quantique de rotation J élevé, raies qui apportent le plus de précision sur les constantes, ne sont obtenues qu'avec des pressions élevées.

2) Mesures effectuées

Les résultats des mesures sont consignés dans les tableaux 3 à 8.

La première colonne de ces tableaux donne la valeur des nombres d'ondes des raies que nous avons mises en évidence, une dizaine de raies P et une dizaine de raies R pour chacune des bandes.

La deuxième colonne indique la précision obtenue. La lettre A correspond à une erreur de mesure inférieure à 20 mK. La lettre B - précision de 40 mK - a été affectée à certaines raies faibles, proches d'une raie plus intense de la même molécule isotopique ou de l'autre isotope, dans les retournements des branches R, ou à d'autres raies de la bande 0-3 proches de raies d'absorption de la vapeur d'eau atmosphérique.

Raie J	σ mesuré* cm ⁻¹	Précision	σ calculé* cm ⁻¹	Raie J	σ mesuré* cm ⁻¹	Précision	σ calculé* cm ⁻¹
R 0	7419,491	A	7419,489	P 1	7387,482	A	7387,485
R 1	7433,400	B	7433,401	P 2	7369,405	A	7369,410
R 2	7445,912	A	7445,908	P 3	7349,957	A	7349,964
R 3	7457,000	A	7457,003	P 4	7329,151	A	7329,155
R 4	7466,677	A	7466,677	P 5	7307,000	B	7306,992
R 5	7474,922	A	7474,923	P 6	7283,458	A	7283,480
R 6	7481,731	A	7481,731	P 7	7258,605	A	7258,630
R 7	7487,094	A	7487,093	P 8	(b) 7232,444	B	7232,453
R 8	7491,018	A	7491,002	P 9	(c) 7204,949	B	7204,953
R 9	7493,479	A	7493,449	P 10	7176,113	C	7176,139
R 10	(a) 7494,500	C	7494,425	P 11	(d) 7146,060	B	7146,021
R 11	7494,002	C	7493,923				

* nombre d'ondes dans le vide ⁷⁰
 (a) raie confondue avec R 9 de H¹⁸Br
 (b) (c) (d) raies absorbées par la vapeur d'eau.



Raie J	σ mesuré* cm ⁻¹	Précision	σ calculé* cm ⁻¹	Raie J	σ mesuré* cm ⁻¹	Précision	σ calculé* cm ⁻¹
R 0	7420,564	A	7420,566	P 1	7388,546	A	7388,553
R 1	7434,480	A	7434,481	P 2	7370,463	A	7370,470
R 2	7446,989	A	7446,990	P 3	7351,012	B	7351,018
R 3	7458,085	A	7458,086	P 4	7330,280	C	7330,201
R 4	7467,771	B	7467,760	P 5	7308,022	A	7308,027
R 5	7475,998	A	7476,003	P 6	7284,483	B	7284,506
R 6	7482,813	A	7482,809	P 7	7259,628	A	7259,646
R 7	7488,180	B	7488,168	P 8	(a) 7233,434	B	7233,455
R 8	7492,103	A	7492,071	P 9	7205,917	C	7205,941
R 9	7494,526	A	7494,512				
R 10	7495,545	B	7495,481				
R 11	7495,053	C	7494,971				



* nombre d'ondes dans le vide
(a) raie absorbée par la vapeur d'eau

Raie J	σ mesuré* cm ⁻¹	Précision	σ calculé* cm ⁻¹	Raie J	σ mesuré* cm ⁻¹	Précision	σ calculé* cm ⁻¹
R 0	9705,831	B	9705,829	P 1	9674,286	A	9674,290
R 1	9718,814	A	9718,812	P 2	9655,755	A	9655,751
R 2	9729,915	B	9729,926	P 3	9635,369	A	9635,376
R 3	9739,168	A	9739,163	P 4	9613,165	B	9613,173
R 4	9746,528	A	9746,514	P 5	9589,140	A	9589,150
R 5	9751,972	A	9751,972	P 6	9563,303	A	9563,317
R 6	9755,536	A	9755,528	P 7	9535,656	A	9535,681
R 7	9757,172	A	9757,174	P 8	9506,243	A	9506,251
R 8	(a) 9756,905	B	9756,902	P 9	9475,045	B	9475,034
R 9	9754,756	A	9754,703				
R 10	9750,654	B	9750,569				

* : nombre d'ondes dans le vide
 (a) : raie confondue avec R 6 de H⁷⁹Br



TABLEAU 6 Bande ν_{O-4} de H⁷⁹ Br

Raie J	σ mesuré* cm ⁻¹	Précision	σ calculé* cm ⁻¹	Raie J	σ mesuré* cm ⁻¹	Précision	σ calculé* cm ⁻¹
R 0	9707,206	B	9707,199	P 1	9675,644	A	9675,650
R 1	9720,197	A	9720,185	P 2	9657,120	A	9657,105
R 2	9731,304	A	9731,302	P 3	9636,719	A	9636,723
R 3	9740,540	A	9740,541	P 4	9614,514	B	9614,512
R 4	9747,904	B	9747,893	P 5	9590,468	A	9590,482
R 5	9753,359	B	9753,352	P 6	9564,630	A	9564,640
R 6	9756,919	A	9756,908	P 7	9536,975	B	9536,994
R 7	9758,564	A	9758,553	P 8	9507,540	A	9507,554
R 8	9758,285	B	9758,278	P 9	9476,314	A	9476,326
R 9	9756,134	B	9756,077				



TABLEAU 7 Bande v O-5 de H⁸¹ Br

Raie J	σ mesuré* cm ⁻¹	Précision	σ calculé* cm ⁻¹	Raie J	σ mesuré* cm ⁻¹	Précision	σ calculé* cm ⁻¹
R 0	11900,673	B	11900,667	P 1	11869,595	A	11869,595
R 1	11912,707	A	11912,715	P 2	11850,597	A	11850,589
R 2	11922,432	A	11922,427	P 3	11829,279	A	11829,279
R 3	11929,792	B	11929,794	P 4	11805,657	A	11805,674
R 4	11934,794	A	11934,809	P 5	11779,763	A	11779,782
R 5	11937,455	A	11937,463	P 6	11751,587	A	11751,612
R 6	11937,743	B	11937,748	P 7	11721,148	A	11721,173
R 7	11935,655	A	11935,656	P 8	11688,480	A	11688,471
R 8	11931,186	A	11931,177	P 9	11653,512	B	11653,515
R 9	11924,344	C	11924,305				

* nombre d'ondes dans le vide



TABLEAU 8 Bande ν_{0-5} de $H^{79}Br$

Raie J	$\bar{\nu}$ mesuré* cm^{-1}	Précision	$\bar{\nu}$ calculé* cm^{-1}	Raie J	$\bar{\nu}$ mesuré* cm^{-1}	Précision	$\bar{\nu}$ calculé* cm^{-1}
R 0	11902,322	B	11902,313	P 1	11871,244	A	11871,232
R 1	11914,357	A	11914,364	P 2	11852,230	A	11852,219
R 2	11924,070	A	11924,078	P 3	11830,896	A	11830,901
R 3	11931,435	A	11931,445	P 4	11807,269	A	11807,289
R 4	11936,448	A	11936,460	P 5	11781,369	A	11781,388
R 5	11939,106	A	11939,113	P 6	11753,191	A	11753,207
R 6	11939,384	A	11939,395	P 7	11722,742	B	11722,756
R 7	11937,313	A	11937,299	P 8	11690,040	B	11690,041
R 8	11932,820	B	11932,816	P 9	11655,039	C	11655,072
R 9	11925,960	B	11925,934				

* nombre d'ondes dans le vide



La lettre C indique une précision de 100 mK. Il s'agit toujours de raies très faibles que l'on extrait difficilement du bruit.

Cette précision a été évaluée en tenant compte de très nombreux facteurs. En particulier pour chaque bande ont été faits 5 enregistrements ; l'écart quadratique moyen a été calculé pour chaque série d'enregistrements. Pour chiffrer la précision A (20 mK), nous avons pris l'écart quadratique moyen des raies intenses non saturées ; pour une série de cinq mesures, la valeur réelle du nombre d'ondes a une probabilité de 0,98 d'être comprise dans l'intervalle de précision annoncé [23] ; nous y avons ajouté un écart possible de 5 mK provenant de l'incertitude sur les étalons secondaires utilisés. Cette valeur est d'ailleurs pessimiste : les nombres d'ondes des raies du thorium font partie d'un ensemble de valeurs rassemblées par A. GIACCHETTI et ses collaborateurs [11] ; proposés comme standards de classe B, elles ne présentent qu'un écart statistique de 1,6 mK.

La troisième colonne des tableaux contient les valeurs des nombres d'ondes des raies, recalculées à partir des constantes obtenues.

C - TRAITEMENT DES RESULTATS

Les résultats de nos mesures, associées à ceux de RANK et ses collaborateurs [21] pour les bandes O-1 et O-2, permettent de déterminer les constantes moléculaires de l'acide bromhydrique gazeux.

Cette étude de la molécule diatomique d'acide bromhydrique concerne l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$. Le niveau électronique excité le plus proche est à 67089 cm^{-1} , les perturbations qu'il peut provoquer dans les niveaux de vibration étudiés sont négligeables. La théorie quantique du rotateur vibrant [24][25] peut être appliquée à cette molécule.

1) Rappel des résultats de cette théorie

Les termes spectraux de vibration-rotation se mettent sous la forme

$$\begin{aligned}
 T(v, J) = & \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \\
 & - \omega_e z_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^4 + \dots + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \\
 & + H_v J^3(J+1)^3 + \dots
 \end{aligned}
 \tag{18}$$

Dans une bande $v'' \rightarrow v'$ de vibration-rotation les nombres d'ondes des raies suivent la loi

$$\nu = \nu_{v'' \rightarrow v'} + (B_{v'} - B_{v''}) m + (B_{v'} - B_{v''} - D_{v'} + D_{v''}) m^2 - 2 (D_{v'} + D_{v''}) m^3 + \dots \quad (19)$$

Le paramètre m a la valeur $(-J)$ pour les transitions $\Delta J = -1$ (branche P) et $(J+1)$ pour les transitions $\Delta J = +1$ (branche R).

Le centre de bande $\nu_{v'' \rightarrow v'}$ est défini par la relation :

$$\begin{aligned} \nu_{v'' \rightarrow v'} = & \omega_e (v' - v'') - \omega_e x_e \left| (v' + \frac{1}{2})^2 - (v'' + \frac{1}{2})^2 \right| \\ & + \omega_e y_e \left| (v' + \frac{1}{2})^3 - (v'' + \frac{1}{2})^3 \right| - \omega_e z_e \left| (v' + \frac{1}{2})^4 - (v'' + \frac{1}{2})^4 \right| + \dots \end{aligned} \quad (20)$$

La détermination du coefficient de m^3 , et a fortiori des coefficients des termes d'ordre supérieur non précisés ici, requiert des valeurs de J élevées ; la détermination de la constante $\omega_e z_e$ nécessite la mesure de bandes harmoniques élevées.

Les constantes de rotation B_v et D_v s'expriment en fonction du nombre quantique de vibration et des constantes moléculaires d'équilibre par les relations

$$B_v = B_e - \alpha_e (v + \frac{1}{2}) + \gamma_e (v + \frac{1}{2})^2 - \delta_e (v + \frac{1}{2})^3 \quad (21-a)$$

$$D_v = D_e + \beta_e (v + \frac{1}{2}) \quad (21-b)$$

2) Détermination des constantes

Pour calculer les constantes de l'état fondamental de vibration ($v'' = 0$), nous utilisons les raies correspondant à des transitions de même niveau rovibrationnel supérieur en formant dans chaque bande les quantités

$$\Delta_2 F''(J) = \nu_{R(J-1)} - \nu_{P(J+1)}$$

qui permettent d'obtenir B_0 et D_0 :

$$\Delta_2 F''(J) = 2 B_0 (2J + 1) - 4 D_0 (2J + 1) (J^2 + J + 1) \quad (22)$$

Cette expression est valable pour chacune des bandes étudiées, car aucune n'est perturbée, et la moyenne peut être calculée pour les trois bandes 0-3, 0-4 et 0-5. Le tableau 9 en présente les résultats ;

TABLEAU 9

 $\Delta_2 F''$ moyens

J	$H^{81} Br$		$H^{79} Br$
	$\Delta_2 F'' \text{ cm}^{-1}$	$\Delta_2 F''$ (RANK)	$\Delta_2 F''$
1	50,079	50,079	50,093
2	83,439	83,438	83,446
3	116,762	116,757	116,793
4	150,019	150,011	150,067
5	183,217	183,200	183,272
6	216,313	216,294	216,373
7	249,278	249,282	249,367
8	282,138	282,144 (a)	282,262



(a) valeur recalculée par RANK à partir des constantes

la deuxième colonne rassemble les valeurs trouvées par RANK et ses collaborateurs pour les bandes O-1 et O-2 de H⁸¹Br .

Un calcul par une méthode de moindres carrés appliqué à l'expression (22) permet d'obtenir les valeurs de B₀ et D₀ présentées, ainsi que leur précision et les valeurs trouvées par RANK, dans les tableaux 10 et 11.

Le calcul des constantes des états vibrationnels est effectué à partir des quantités Δ⁺(J) :

$$\begin{aligned} \Delta^+(J) &= \nu_{R(J-1)} + \nu_{P(J)} \\ \Delta^+(J) &= 2 \nu_{v'' \rightarrow v'} + 2 \left[(B_{v'} - B_{v''}) - (D_{v'} - D_{v''}) \right] J^2 \\ &\quad - 2 (D_{v'} - D_{v''}) J^4 \end{aligned} \quad (23)$$

Les valeurs obtenues pour les états v'' = 0, v' = 3, 4 et 5, présentées dans les tableaux 12 et 13, sont traitées par un calcul de moindres carrés appliqué à (23).

Les résultats de ce calcul ne concordent pas entre les trois bandes. Cette incohérence s'explique par la variation très faible de D_v en fonction du nombre quantique v : la détermination précise du coefficient du terme en J⁴ de l'expression (23) nécessite la mesure de raies de valeurs de J plus élevées que celles que nous avons mises en évidence.

Pour obtenir des résultats cohérents, nous avons donc supposé l'égalité entre les D_v et D₀, dans la limite de notre précision.

Les valeurs des constantes B_v et ν_{0→v} des deux molécules sont consignées dans les tableaux 14 et 15.

La relation (21-a), appliquée à ces valeurs B₃, B₄ et B₅ et aux valeurs B₀, B₁ et B₂ publiées par RANK [21], permet d'obtenir les constantes moléculaires d'équilibre pour les deux molécules.

$$\text{H}^{81}\text{Br} \left\{ \begin{aligned} B_e &= 8,4650 \pm 2.10^{-4} \text{ cm}^{-1} \\ \alpha_e &= 0,2336 \pm 5.10^{-4} \text{ cm}^{-1} \\ \gamma_e &= 0,0010 \pm 3.10^{-4} \text{ cm}^{-1} \\ \delta_e &= 0,00013 \pm 4.10^{-5} \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \right.$$

TABLEAU 10

Constantes de l'état fondamental de $H^{81}Br$

	Valeurs calculées	Valeurs de RANK
B_0 (cm ⁻¹)	$8,3487 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$8,348448 \pm 6 \cdot 10^{-5}$ (a)
D_0 (cm ⁻¹)	$3,4 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$3,4389 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-7}$

(a) à l'aide des données hertziennes de GORDY [22] RANK trouve la même valeur avec une précision de $\pm 1 \cdot 10^{-5}$

TABLEAU 11

Constantes de l'état fondamental de $H^{79}Br$

	Valeurs calculées	Valeurs de RANK (b)
B_0 (cm ⁻¹)	$8,3511 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$8,351030 \pm 6 \cdot 10^{-5}$
D_0 (cm ⁻¹)	$3,4 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$3,4410 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-7}$

(b) valeurs calculées à partir des constantes de $H^{81}Br$ et des différences isotopiques.



TABLEAU 12

Δ^+ de $H^{81}Br$

Δ^+ en cm^{-1}

J	ν_{O-3}	ν_{O-4}	ν_{O-5}
1	14806,973	19380,117	23770,268
2	14802,805	19374,569	23763,304
3	14795,869	19365,284	23751,711
4	14786,151	19352,333	23735,449
5	14773,677	19335,668	23714,558
6	14758,380	19315,275	23689,042
7	14740,336	19291,192	23658,891
8	14719,538	19263,415	23624,136
9	14695,967	19231,950	23584,698
10	14669,592		
11	14640,560		



TABLEAU 13

Δ^+ de H⁷⁹Br

Δ^+ en cm⁻¹

J	ν_{O-3}	ν_{O-4}	ν_{O-5}
1	14809,110	19382,850	23773,566
2	14804,943	19377,317	23766,587
3	14798,001	19368,023	23754,966
4	14788,365	19355,054	23738,704
5	14775,793	19338,372	23717,817
6	14760,481	19317,989	23692,297
7	14742,441	19293,894	23662,126
8	14721,614	19266,104	23627,353
9	14698,020	19234,599	23587,859



TABLEAU 14

Constantes des états vibrationnels de H^{81}Br

v'	$B_{v'} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{0 \rightarrow v'} \text{ cm}^{-1}$
3	$7,6546 \pm 5.10^{-4}$	$7404,181 \pm 5.10^{-3}$
4	$7,4223 \pm 5.10^{-4}$	$9690,986 \pm 5.10^{-3}$
5	$7,1886 \pm 5.10^{-4}$	$11886,291 \pm 5.10^{-3}$

TABLEAU 15

Constantes des états vibrationnels de H^{79}Br

v'	$B_{v'} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{0 \rightarrow v'} \text{ cm}^{-1}$
3	$7,6566 \pm 5.10^{-4}$	$7405,254 \pm 5.10^{-3}$
4	$7,4245 \pm 5.10^{-4}$	$9692,351 \pm 5.10^{-3}$
5	$7,1907 \pm 5.10^{-4}$	$11887,933 \pm 5.10^{-3}$



$$\text{H}^{79} \text{Br} \left\{ \begin{array}{l} B_e = 8,4677 \pm 2.10^{-4} \text{ cm}^{-1} \\ \alpha_e = 0,2337 \pm 5.10^{-4} \text{ cm}^{-1} \\ \gamma_e = 0,0010 \pm 3.10^{-4} \text{ cm}^{-1} \\ \delta_e = 0,00013 \pm 4.10^{-5} \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$$

Les constantes vibrationnelles, définies dans la relation (20), peuvent être déterminées avec une précision plus élevée. En effet les constantes des deux molécules isotopiques d'acide bromhydrique vérifient les relations

$$\begin{aligned} \omega_e^i &= \rho \omega_e \\ \omega_e^i x_e^i &= \rho^2 \omega_e x_e \\ \omega_e^i y_e^i &= \rho^3 \omega_e y_e \\ \omega_e^i z_e^i &= \rho^4 \omega_e z_e \end{aligned} \tag{24}$$

où $\rho^2 = \frac{\mu}{\mu_i}$, rapport des masses réduites, i indiquant une des molécules isotopiques μ_i ; la correction de DUNHAM [24] à ces relations a une valeur relative inférieure à 10^{-8} et peut être négligée, compte-tenu de la précision du résultat. La valeur de ρ est connue par des mesures au spectrographe de masse :

$$\rho^2 = \frac{\mu_{\text{H}^{81}\text{Br}}}{\mu_{\text{H}^{79}\text{Br}}} = 1,000\,311\,455 \pm 1.10^{-8}$$

En traitant simultanément les nombres d'ondes des centres de bandes des deux molécules, mesurés par RANK et par nous-mêmes, nous disposons d'un plus grand nombre de mesures pour déterminer les quatre constantes. Leurs valeurs sont ainsi obtenues avec une précision dix fois supérieure à la précision des constantes rotationnelles

$$\text{H}^{81} \text{Br} \left\{ \begin{array}{l} \omega_e = 2649,308 \pm 1.10^{-2} \text{ cm}^{-1} \\ \omega_e x_e = 45,516 \pm 1.10^{-2} \text{ cm}^{-1} \\ \omega_e y_e = 0,107 \pm 5.10^{-3} \text{ cm}^{-1} \\ \omega_e z_e = 0,0135 \pm 5.10^{-4} \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$$

$$\text{H}^{79} \text{Br} \left\{ \begin{array}{l} \omega_e = 2649,721 \pm 1.10^{-2} \text{ cm}^{-1} \\ \omega_e x_e = 45,50 \pm 1.10^{-2} \text{ cm}^{-1} \\ \omega_e y_e = 0,107 \pm 5.10^{-3} \text{ cm}^{-1} \\ \omega_e z_e = 0,0135 \pm 5.10^{-4} \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$$

D - CRITIQUE DES RESULTATS

La précision des constantes de rotation que nous avons obtenues semble moins bonne que celle qu'annoncent RANK et ses collaborateurs [21], pour les bandes qu'ils ont analysées. Deux raisons simples expliquent cette différence. Les bandes ν_{0-1} et ν_{0-2} sont plus intenses que celles que nous avons étudiées ; elles ont pu être analysées avec un rapport signal/bruit plus important (nous ne pouvons chiffrer cette comparaison, car nous ne disposons pas d'un moyen d'investigation comparable pour les deux zones spectrales). L'exploration de ces bandes a été réalisée à l'aide d'un spectromètre à réseau de 73,25 traits/mm, de 10 x 20 cm, utilisé en double passage, avec dispositif de translation fine de la fente. Dans le cas de la bande ν_{0-2} le pouvoir de résolution théorique était de 170 000. Le temps d'exploration assez réduit a permis des mesures nombreuses, ce qui conduit, avec la présence de raies étalon et la connaissance exacte de la loi de dispersion, à une précision statistique de 2 mK nettement supérieure à celle que nous obtenons dans les cas les plus favorables (20 mK).

D'autre part, le calcul des constantes a été effectué à partir d'un plus grand nombre de données. La mesure de quarante raies de chacune des bandes ν_{0-1} et ν_{0-2} , et de vingt-sept raies de la bande ν_{1-3} , a été possible en raison de l'intensité de l'absorption : la cellule d'absorption était à simple passage et pouvait être chauffée à 1000°C, ce qui a permis l'étude des raies de valeur de J supérieure à 14. (A cette température la pression du gaz atteignait 600 mm de mercure, et un léger effet de pression était visible sur ces raies mais n'affectait pas la précision des mesures).

Les résultats que nous avons obtenus concordent de façon très satisfaisante avec les valeurs obtenues par RANK et ses collaborateurs, pour les valeurs directement comparables des constantes de l'état fondamental. L'analyse des trois bandes nouvelles ne précise cependant pas davantage les autres constantes de rotation. En particulier les constantes de distorsion centrifuge D_v n'ont pu être déterminées séparément, car nous n'avons pas observé de raies correspondant à des valeurs de J suffisamment élevées.

Par contre l'analyse de ces bandes harmoniques élevées apporte de nouveaux renseignements sur les constantes de vibration. Les valeurs obtenues sont nettement différentes de celles déjà publiées, en particulier nous avons introduit le terme de quatrième degré en v .

CONCLUSION

L'utilisation du S.I.S.A.M. dans des conditions optimales de réglage et de fonctionnement pendant les durées très longues d'enregistrement, permet l'étude à haute résolution de spectres d'absorption de faible intensité. Sa luminosité est alors mise à profit, à condition de respecter l'étendue de faisceau lors du passage dans la cellule d'absorption. Les bandes de vibration-rotation correspondant à des transitions mettant en jeu des niveaux de vibration harmoniques élevés peuvent ainsi être analysées, améliorant la connaissance des constantes et des courbes de potentiel des molécules. La mesure précise des niveaux vibrationnels élevés est utile en particulier quand on veut réaliser des dissociations ou ionisations sélectives de composés isotopiques [26] ; les transitions avec le niveau fondamental ou des niveaux intermédiaires, connues avec précision, peuvent être utilisées pour peupler davantage les niveaux élevés. Il est aussi utile de connaître la courbe de potentiel et les conditions de pré-dissociation des molécules. Les bandes harmoniques plus élevées, accessibles en photographie, ne peuvent pratiquement être mises en évidence avec les mêmes conditions d'absorption. Des conditions d'excitation différentes - chauffage, décharges haute tension ou haute fréquence - sont actuellement étudiées, afin de continuer l'étude commencée par les bandes ν_{O-3} , ν_{O-4} et ν_{O-5} .

En même temps, nous essayons d'obtenir les spectres d'absorption des composés isotopiques deutérés, $^2_{81}\text{H Br}$ et $^2_{79}\text{H Br}$, afin de comparer les courbes de potentiel et les constantes de force des différentes molécules isotopiques.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 | P. CONNES Thèse Paris (1958) - Rev. Opt. 38 157,416 (1959)
Rev. Opt. 39 402 (1960)
- 2 | C. GRANER Thèse Paris (1965)
- 3 | J. VERGES Thèse Paris (1969)
- 4 | P. BERNAGE Thèse 3° Cycle Lille (1968)
- 5 | J.C. BEAUFILS Thèse 3° Cycle Lille (1968)
- 6 | P. NIAY Thèse 3° Cycle Lille (1970)
- 7 | P. BERNAGE, P. NIAY, H. BOCQUET, R. HOUDART, P. CARLIER
Nouv. Rev. Opt. Appl. 3, 89, 93 (1972)
- 8 | J. LIAGRE Rapport de stage I.U.T. (1972)
- 9 | D. VANWINGEN Rapport de stage I.U.T. (1973)
- 10 | J. DUPRE, P. PINSON, C. MEYER, P. BARCHEWITZ Appl. Opt. 10 n°5, 1177 (1971)
- 11 | A. GIACCHETTI, J. BLAISE, C.F. CORLISS, R. ZALUBAS J. Research of the NBS
78 A n° 2, 247-281 (1974)
- 12 | K. NARAHARI RAO, C.J. HUMPHREYS, D.H. RANK Wavelength Standards in the
Infrared (Academic Press)
- 13 | J.U. WHITE J. Opt. Soc. Am. 32 285 (1942)
- 14 | T.R. REESOR J. Opt. Soc. Am. 41 1059 (1951)
- 15 | H.J. BERNSTEIN, G. HERZBERG J. Chem. Phys. 16 30 (1948)
- 16 | H. BOCQUET D.E.A. Lille (1971)
- 17 | S.M. NAUDE, H. VERLEGER Proc. Phys. Soc. (London) A 63 470 (1950)
- 18 | E.K. PLYLER J. Research NBS 63 377 (1960)
- 19 | H.M. MOULD, W.C. PRICE, G.R. WILKINSON Spectrochimie Acta 16 479 (1960)
- 20 | T.C. JAMES, R.J. THIBAUT J. Chem. Phys. 42 1450 (1965)
- 21 | D.H. RANK, U. FINK, T.A. WIGGINS J. Mol. Spectr. 18 170 (1965)
- 22 | G.E. JONES, W. GORDY Phys. Rev. A 136 1229 (1964)
- 23 | E. BOREL, R. DELTHEIL, R. HURON Probabilités Erreurs (Armand Colin)
- 24 | J.L. DUNHAM Phys. Rev. 34 438 (1929). Phys. Rev. 41 721 (1932)
- 25 | G. HERZBERG Molecular Spectra and Molecular Structure (Van Nostrand Cie New York)
- 26 | R.V. AMBARTZUMIAN, V.S. LETOKHOV Appl. Opt. 11 n°2, 354 (1972)

Ce travail a été réalisé à l'U.E.R. de Physique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, dans le laboratoire de Spectroscopie Optique, sous la direction de Monsieur le Professeur SCHILTZ.

Je tiens à exprimer ma vive gratitude à Monsieur le Professeur SCHILTZ, pour les conseils et les encouragements qu'il m'a prodigués.

Je remercie Monsieur le Professeur BECART qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je remercie également Madame le Professeur LENOBLE et Monsieur le Professeur BELLET qui ont accepté d'en être membres.

J'exprime ma reconnaissance à tous les membres du laboratoire, en particulier P. BERNAGE, P. NIAY et R. HOUDART, qui ont collaboré étroitement à ce travail, ainsi qu'à P. CARLIER, J. LIAGRE et D. VANWINGEN qui ont participé à la réalisation des montages électroniques.

Je remercie également les membres du personnel technique et administratif et tous ceux qui ont participé, de près ou de loin, à ce travail.

Je remercie enfin ceux qui m'ont aidé dans la réalisation matérielle de ce mémoire, et en particulier Madame HUCHETTE, qui s'est chargée de dactylographier le manuscrit.

