

N° d'ordre 364

50376  
1976  
112-1

50376  
1976  
112-1

# THESE

*présentée à*

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES  
ET TECHNIQUES DE LILLE

*pour obtenir le grade de*

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

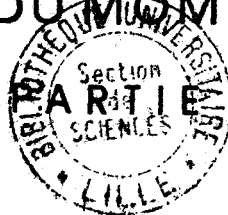
*par*

Pascal BERNAGE

\*

ETUDE A HAUTE RESOLUTION  
DES SPECTRES ROVIBRATIONNELS  
DES VARIETES HYDROGENEES ET DEUTEREES  
DE L'ACIDE BROMHYDRIQUE GAZEUX  
DETERMINATION DU MOMENT DIPOLAIRE

1<sup>ere</sup>



*Soutenue le 15/12/76 devant la Commission d'examen*

*Membres du Jury*

M. J. BELLET	<i>Président et Rapporteur</i>
M. R.H. TIPPING	<i>Rapporteurs</i>
M. A. FAYT	
M. J. SCHILTZ	
M. M. BECART	<i>Examineurs</i>
M. M. MIGEON	
M. J. MESSELYN	

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit  
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERRET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, SAVART, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. J. LOMBARD.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CÉLET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DECUYPER Marcel	Géométrie
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Michel	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie

Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M.	MONTREUIL Jean	Biochimie
M.	PARREAU Michel	Analyse
M.	POUZET Pierre	Analyse Numérique
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie
M.	SALMER Georges	Electronique
M.	SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M.	SEGUIER Guy	Electrotechnique
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M.	BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M.	DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
Mme	LEHMANN Josiane	Analyse
M.	LENTACKER Firmin	Géographie
M.	LOUAGE Francis	Electronique
Mlle	MARQUET Simone	Probabilités
M.	MIGEON Michel	Chimie Physique
M.	MONTEL Marc	Physique du Solide
M.	PANET Marius	Electrotechnique
M.	RACZY Ladislas	Electronique
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	SLIWA Henri	Chimie Organique

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés d'Enseignement)

M.	ADAM Michel	Sciences Economiques
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BKOUCHE Rudolphe	Algebre
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M.	BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M.	BOSCQ Denis	Probabilités
M.	BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie

M. CARREZ Christian	Informatique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBENEST Jean	Sciences Economiques
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
Me EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FONTAINE Jacques-Marie	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. FORELICH Daniel	Chimie Physique
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
Mlle KOSMAN Yvette	Géométrie
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOUCHET Pierre	Sciences de l'Education
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
Me N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MONTUELLE Bernard	Biologique Appliquée
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. RICHARD Alain	Biologie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. STEEN Jean-Pierre	Informatique

M.	THERY Pierre	Electronique
M.	TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M.	TREANTON Jean-René	Sociologie
M.	VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M.	VILLETTE Michel	Mécanique
M.	WALLART Francis	Chimie
M.	WERNIER Georges	Informatique
M.	WATERLOT Michel	Géologie Générale
Mme	ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

*Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie des Molécules Diatomiques de la Faculté des Sciences et Techniques de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur J. SCHILTZ à qui j'exprime ma reconnaissance pour son aide et ses constants encouragements.*

*J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur R.H. TIPPING de l'Université de Newfoundland (Canada) qui a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail.*

*Que Monsieur le Docteur A. FAYT, de l'Université de Louvain (Belgique) trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour son aimable accueil et son amicale collaboration lors de mon séjour dans son laboratoire.*

*Je remercie Monsieur le Professeur J. BELLET qui a bien voulu présider la commission d'examen, ainsi que Monsieur le Professeur M. BECART, directeur du Laboratoire, et Monsieur le Professeur J. MESSELYN d'avoir accepté d'en faire partie.*

*Je remercie également Monsieur le Professeur M. MIGEON d'avoir bien voulu s'intéresser à ce travail.*

*Mes vifs remerciements vont à Messieurs G. GUELACHVILI et C. AMIOT qui m'ont amicalement reçu lors de mon séjour au Laboratoire Aimé Cotton d'ORSAY et qui m'ont fait profiter de leur grande compétence.*

*Je remercie également toute l'équipe du Laboratoire et en particulier mes collègues et amis P. NIAY, J. SCHAMPS et R. HOUDART pour leur sincère collaboration.*

*Qu'il me soit permis de remercier L. GONZALES et J.J. LEDEE pour leur dévouement.*

*Je remercie Mademoiselle CHOMBART et Messieurs RAFFAUD, CAREY et VILAIN qui ont assuré la dactylographie, l'illustration et la mise en page du texte.*

# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION</b>	1
<b><u>Chapitre 1</u>    DEFINITION DES CONSTANTES MOLECULAIRES D'EQUILIBRE</b>	
INTRODUCTION	
I) EQUATION DE SCHRODINGER DE LA MOLECULE DIATOMIQUE	5
II) NIVEAUX D'ENERGIE DANS UN ETAT $1 \Sigma$	9
III) EFFETS DES SUBSTITUTIONS ISOTOPIQUES	12
IV) DETERMINATION DES CONSTANTES MOLECULAIRES DE L'ETAT FONDAMENTAL ELECTRONIQUE DES MOLECULES HBr ET DBr	13
BIBLIOGRAPHIE	15
<b><u>Chapitre 2</u>    METHODES DE DETERMINATION DES CONSTANTES                   MOLECULAIRES</b>	
INTRODUCTION	
I) METHODE GENERALE DU CALCUL PAR MOINDRES CARRES PONDERES	16
A- Principe.	16
B- Pondération.	18
C- Ecart-type sur les paramètres.	19
D- Matrice de corrélation.	20
E- Ecart-type sur les données.	20
F- Intervalle de confiance et degré $p$ des polynômes.	21
<i><math>\alpha</math>) Intervalle de confiance statistique</i>	
<i><math>\beta</math>) Erreur systématique</i>	
<i><math>\gamma</math>) Choix du nombre de termes dans les polynômes</i>	23
II) LES METHODES DE DETERMINATION DES CONSTANTES MOLECULAIRES $\gamma_{ij}$	26
A- Méthode directe.	26
B- Méthode bande par bande	27
1) Première étape	
2) Deuxième étape	
C- Etude comparée des deux méthodes.	31
BIBLIOGRAPHIE	33
<b><u>Chapitre 3</u>    CHOIX DES TECHNIQUES ET DES METHODES EXPERIMENTALES</b>	
INTRODUCTION	
I) CHOIX DE LA METHODE DE PRODUCTION DES SPECTRES	34
II) CHOIX DES SPECTROMETRES	37
A- Spectromètre par transformation de Fourier d'Aimé Cotton.	
B- Spectromètre à fentes de Louvain.	
C- Spectrographe du Laboratoire de Lille.	39

D- Spectromètre S.I.S.A.M. de Lille.	39
$\alpha$ ) <i>Présentation générale</i>	
$\beta$ ) <i>Fonctionnement automatique</i>	41
III) CHOIX DES METHODES DE MESURE	42
A- Spectromètre par T.F. d'Orsay.	42
B- Spectromètre à fentes de Louvain.	43
C- Spectromètre S.I.S.A.M. de Lille.	43
D- Spectrographe de Lille.	46
IV) CHOIX DES RAIES DE REFERENCE	46
V) REDUCTION DES CAUSES D'ERREURS	47
BIBLIOGRAPHIE	49

## Chapitre 4    OPTIMISATION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES EN SPECTROMETRIE D'ABSORPTION

### INTRODUCTION

I) OPTIMISATION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES EN SPECTROMETRIE D'ABSORPTION (Publication)	53
1- Choix d'un critère de qualité d'une mesure.	54
2- Transmittance de l'ensemble source d'absorption-spectromètre.	
3- Méthode de calcul numérique du maximum de $\rho$ .	55
4- Influence de l'ouverture des appareils.	
5- Choix des conditions expérimentales.	
II) REMARQUES CONCERNANT NOTRE PUBLICATION	59
A- Profil des raies.	59
B- Remarque concernant le rapport signal-sur-bruit.	60
III) APPLICATION AU CAS DE LA MOLECULE HBr	60
IV) CARACTERISTIQUES DES CUVES DE WHITE	64
A- Conservation d'étendue.	65
B- Réalisation des cuves.	67
Annexe 1 — MESURE D'UN POUVOIR REFLECTEUR VOISIN DE L'UNITE POUR UNE RADIATION DE NOMBRE D'ONDES CONNU	69
Annexe 2 — CONTROLE DE LA LINEARITE DE LA REPONSE DE LA CHAINE DE MESURE A L'AMPLITUDE DU FLUX INCIDENT	71
BIBLIOGRAPHIE	72

## Chapitre 5    SPECTRES DES VARIETES ISOTOPIQUES $H^{79}Br$ , $H^{81}Br$ , $D^{79}Br$ , $D^{81}Br$ DE L'ACIDE BROMHYDRIQUE GAZEUX

### INTRODUCTION

I) ASPECT GENERAL DES SPECTRES DE HBr ET DBr	73
A- Spectres de HBr.	
B- Spectres de DBr.	



II) CONDITIONS EXPERIMENTALES	74
III) RESULTATS DES MESURES	76
IV) ESTIMATION DES INCERTITUDES DE MESURES	77
Tableaux des nombres d'ondes dans le vide des raies des bandes 0-3, 0-4, 0-5, 0-6 et 0-7 de HBr et des bandes 0-1, 0-2, 0-3, 0-4 et 0-5 de DBr.	79
BIBLIOGRAPHIE	93

## Chapitre 6    CONSTANTES MOLECULAIRES D'EQUILIBRE DE HBr ET DBr

INTRODUCTION	
I) CALCUL DES CONSTANTES D'EQUILIBRE PAR LA METHODE «BANDE PAR BANDE»	94
A- Calcul des constantes $\nu_{0v}$ , $B_v$ , $D_v$ , et $H_v$ .	94
B- Détermination des constantes d'équilibre $Y_{0j}$ .	101
II) CALCUL DES CONSTANTES D'EQUILIBRE PAR LA METHODE «DIRECTE»	104
III) ESTIMATION DE L'INCERTITUDE SUR LES VALEURS DES CONSTANTES $Y_{0j}$	107
CONCLUSION	109
BIBLIOGRAPHIE	112

## Chapitre 7    COURBES DE POTENTIEL DES MOLECULES HBr ET DBr

INTRODUCTION	
I) FONCTION POTENTIELLE NUMERIQUE «R.K.R.»	115
A- Principe.	
B- Calcul de $E(R)$ .	115
C- Application de la méthode à la détermination des courbes de potentiel des molécules HBr et DBr.	117
II) FONCTION POTENTIELLE ANALYTIQUE DE DUNHAM	118
A- Principe.	118
B- Calcul des coefficients de Dunham.	120
C- Calcul du potentiel de Dunham.	123
III) FONCTION POTENTIELLE ANALYTIQUE DE SIMONS-PARR-FINLAN	123
A- Principe.	
B- Application au cas de HBr et DBr.	129
CONCLUSION	
<b>Annexe</b> — FONCTIONS POTENTIELLES EMPIRIQUES	130
BIBLIOGRAPHIE	133
Courbes représentatives des fonctions potentielles.	136

## Chapitre 8    **ETUDE COMPAREE DES CONSTANTES MOLECULAIRES DE HBr ET DBr**

### INTRODUCTION

I) ASPECT THEORIQUE	143
$\alpha$ ) Correction adiabatique.	144
$\beta$ ) Correction non adiabatique.	145
$\gamma$ ) Equation de Schrödinger radiale effective.	147
$\delta$ ) Relations isotopiques.	148
II) COMPARAISON DES CONSTANTES DE HBr ET DE DBr DANS LE CADRE DU MODELE THEORIQUE DE BORN-OPPENHEIMER	151
III) RELATIONS ISOTOPIQUES AVEC TERMES DE CORRECTIONS A L'APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER	155
IV) APPLICATION A LA DETERMINATION DES CONSTANTES DE TBr	163
V) DISCUSSION	167
BIBLIOGRAPHIE	168

## Chapitre 9    **MESURES DES INTENSITES DES BANDES D'ABSORPTION ROVI- BRATIONNELLES 0-2, 0-3, 0-4 ET 0-5 ET DETERMINATION DES CINQ PREMIERS COEFFICIENTS DU MOMENT DIPOLAIRE DE L'ACIDE BROMHYDRIQUE GAZEUX**

### INTRODUCTION

I) METHODE EXPERIMENTALE DE MESURE DES INTENSITES	175
a) Principe de la méthode.	175
b) Application de la méthode au cas de la molécule HBr.	177
c) Description des conditions expérimentales.	177
d) Résultats.	178
II) CALCUL DES ELEMENTS DE MATRICE DE MOMENT DIPOLAIRE A PARTIR DES MESURES DES INTENSITES $S_0$	183
III) DETERMINATION DES COEFFICIENTS $M_i$ DU DEVELOPPEMENT POLYNOMIAL DU MOMENT DIPOLAIRE	183
a) Aspect théorique.	
b) Détermination expérimentale des coefficients $M_i$ .	187
c) Comparaison de ces résultats avec les valeurs antérieures.	193
d) Coefficients d'Einstein d'émission spontanée.	194
CONCLUSION	196
Courbes représentatives des valeurs expérimentales et calculées de $ M(v'' v' m) ^2$	197
BIBLIOGRAPHIE	203

– Annexe 1 –	Relation entre l'intensité S et l'aire W	206
– Annexe 2 –	Relation entre W et $W_{app}$	210
– Annexe 3 –	Estimation des erreurs sur l'intensité intégrée $S_0$	215
– Annexe 4 –	Remarques sur les divergences des résultats	227
– Annexe 5 –	Relations entre l'élément de matrice de moment dipolaire de transition et l'intensité intégrée de la raie	229
– Annexe 6 –	Calcul des éléments non diagonaux en v et J de l'opérateur puissance du déplacement internucléaire relatif	237
	<b>CONCLUSION</b>	<b>244</b>

## - INTRODUCTION -

La présente étude a été entreprise en 1971 au sein du Laboratoire de Spectroscopie des Molécules Diatomiques. Nous venions d'achever la mise au point d'un spectromètre S.I.S.A.M. L'enregistrement et la mesure du spectre d'émission très dense du thorium entre  $5.400$  et  $6.400 \text{ cm}^{-1}$  nous avaient permis de contrôler les qualités métrologiques de l'appareil et de disposer d'un spectre de référence pouvant servir d'étalon secondaire dans cette région spectrale.

Le S.I.S.A.M. était à cette époque le spectromètre le plus performant par la valeur de son produit résolution-luminosité dans le domaine  $1 \mu\text{m} - 3 \mu\text{m}$ , puisque la mise au point d'un interféromètre par transformation de Fourier d'une résolution comparable n'était pas tout à fait achevée.

Nous avons alors commencé l'étude, à très haute précision, des spectres de ro vibration des quatre variétés isotopiques de l'acide bromhydrique gazeux ( $\text{H}^{79}\text{Br}$ ,  $\text{H}^{81}\text{Br}$ ,  $\text{D}^{79}\text{Br}$ ,  $\text{D}^{81}\text{Br}$ ) afin d'en déterminer les différents paramètres moléculaires. La forte anharmonicité de la courbe de potentiel, révélée par des études antérieures, nécessitait la mesure des nombres d'ondes de transitions entre états d'énergie élevée. L'observation en absorption de ces raies d'intensité très faible qu'aucun spectromètre infra-rouge «classique» n'avait pu déceler, devenait possible en associant au S.I.S.A.M. des cuves à réflexions multiples dont les caractéristiques ont été choisies de façon à respecter l'étendue du spectromètre.

Cependant, le progrès très rapide des techniques de spectrométrie par transformation de Fourier, nous a conduit à utiliser le plus souvent le spectromètre du Laboratoire Aimé Cotton\* pour poursuivre nos expériences sans en modifier le programme.

Nous avons également voulu déterminer les premiers coefficients du développement du moment dipolaire de la molécule HBr. Nous avons pour cela mesuré les intensités et les largeurs des raies de quatre bandes de vibration (0-2, 0-3, 0-4, 0-5).

Nous avons résumé dans le tableau A l'ensemble des travaux originaux qui font l'objet du présent mémoire, en y faisant figurer également les résultats expérimentaux antérieurs que nous avons utilisés. La précision absolue, indiquée dans ce tableau, sur la valeur des nombres d'ondes, permet une détermination très précise des paramètres moléculaires pour les quatre variétés isotopiques (chapitre 6).

De ce fait, la comparaison des quatre ensembles de constantes met en évidence des écarts significatifs par rapport aux relations isotopiques classiques déduites du modèle théorique de Born-Oppenheimer. Il faut pour en rendre compte faire intervenir les corrections adiabatiques et non-adiabatiques déterminées analytiquement par différents auteurs (chapitre 8). Une telle étude numérique avait d'ailleurs déjà été effectuée pour la constante de rotation à l'équilibre  $B_e$ , mais jamais à notre connaissance pour l'ensemble des constantes de vibration-rotation des variétés isotopiques de la molécule HBr. Nous déduisons de cette étude un ensemble de paramètres moléculaires très précis des variétés isotopiques tritiées  $\text{T}^{79}\text{Br}$  et  $\text{T}^{81}\text{Br}$ .

---

\* Nous tenons à remercier ici les Directeurs du Laboratoire et Messieurs GUELACHVILI et AMIOT.

La mesure des intensités de chacune des raies des bandes 0-1, 0-2, 0-3, 0-4, 0-5, et 1-2 permet de vérifier expérimentalement des travaux théoriques récents. Ils établissent en effet des relations analytiques approchées entre, d'une part les éléments de matrice des opérateurs puissance du déplacement relatif inter-nucléaire et, d'autre part les coefficients du potentiel anharmonique de Dunham. Le calcul numérique de ces éléments de matrice diagonaux et non-diagonaux en vibration, et la détermination expérimentale de la valeur du moment dipolaire de transition «sans rotation» des cinq premières bandes de vibrations, nous ont permis de déterminer les valeurs algébriques des cinq premiers coefficients de l'expression polynomiale du moment dipolaire.

La variation de l'intensité des raies d'une même transition o-v en fonction du nombre quantique de rotation j peut alors être prédite, puis comparée aux résultats de l'expérience. L'accord entre ces deux déterminations montre la cohérence de la représentation de l'intensité des bandes par des relations analytiques. D'autre part, il constitue une justification indirecte du choix du potentiel de J.L. DUNHAM dans la représentation des niveaux d'énergie de la molécule.

- TABLEAU A -

TRANSITIONS, MESUREES EN ABSORPTION, ENTRE ETATS ROVIBRATIONNELS DE  
L'ETAT ELECTRONIQUE FONDAMENTAL DES MOLECULES HBr ET DBr

Transition $v'' \quad v'$	HBr	DBr	HBr (intensité)
0 - 7	$\Delta\nu = 0,1 \text{ cm}^{-1}$		
0 - 6	$\Delta\nu = 0,05 \text{ cm}^{-1}$		
0 - 5	$\Delta\nu = 0,01 \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\nu = 0,01 \text{ cm}^{-1}$	X
0 - 4	$\Delta\nu = 0,005 \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\nu = 0,004 \text{ cm}^{-1}$	X
0 - 3	$\Delta\nu = 0,004 \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\nu = 0,003 \text{ cm}^{-1}$	X
0 - 2	$\Delta\nu = 0,004$ D.H. RANK et al. (1965)	$\Delta\nu = 0,005 \text{ cm}^{-1}$	X
0 - 1	$\Delta\nu = 0,004$	$\Delta\nu = 0,005 \text{ cm}^{-1}$	H.J. BABROV et al.  B.S. RAO et al.
1 - 3	$\Delta\nu = 0,004$		
0 - 0	F.A. VAN DIJK et A. DYNAMUS (1969) (1974)		
	$\Delta f = 0,2 \text{ KHz} (6,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1})$		
	$\Delta f = 0,4 \text{ KHz} (1,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1})$		

$\Delta\nu$  représente l'incertitude absolue sur les nombres d'ondes  
des raies de la bande considérée.



- CHAPITRE 1 -

**DEFINITION DES CONSTANTES MOLECULAIRES D'EQUILIBRE**  
~~~~~

*Ce chapitre rappelle des notions très classiques ; il est nécessaire pourtant d'y revenir, afin de bien distinguer et préciser les approximations faites.*

## INTRODUCTION

La molécule diatomique se compose de deux noyaux et d'un ensemble d'électrons. Chaque configuration électronique, désignée par  $n$ , est caractérisée par le moment orbital électronique  $\vec{L}$  et sa projection  $\Lambda$  sur l'axe internucléaire et par le spin électronique total  $\vec{S}$ . La molécule effectue des mouvements de vibration et de rotation, si bien que chaque niveau d'énergie doit être caractérisé par trois nombres quantiques ( $n, v, J$ ). L'état fondamental de la molécule HBr est un état  $^1\Sigma$  ( $\Lambda = 0, S = 0$ ). L'ensemble des niveaux d'énergie rovibrationnels de cet état se présente de la façon suivante : les niveaux de vibration  $v$ , assez écartés, se décomposent en nombreux niveaux de rotation  $J$  beaucoup plus serrés. Chacun de ces niveaux  $E_{vJ}$  peut lui-même être divisé en sous-niveaux si des effets autres que l'effet de la vibration et de la rotation sont pris en compte (par exemple le spin nucléaire).

Certaines hypothèses, que nous présentons dans ce chapitre, permettent de représenter l'ensemble des énergies des niveaux rovibrationnels d'un état électronique  $^1\Sigma$ , par une double série en  $v$  et en  $J$

$$E_{vJ} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} Y_{\ell j} \left(v + \frac{1}{2}\right)^{\ell} J^j (J+1)^j$$

Les coefficients  $Y_{\ell j}$  sont les constantes moléculaires d'équilibre de l'état électronique considéré.



### 1) EQUATION DE SCHRÖDINGER DE LA MOLECULE DIATOMIQUE

Désignons par  $m_a$  et  $m_b$  la masse de chacun des deux noyaux et par  $m$  la masse de l'un des électrons. Ces masses se déplacent dans un champ moyen créé par l'ensemble des charges électroniques et nucléaires ; ce champ possède la symétrie de révolution autour de l'axe nucléaire. Le Hamiltonien du système s'écrira, dans le repère du laboratoire, XYZ :

$$(1) \quad H = \frac{p_a^2}{2m_a} + \frac{p_b^2}{2m_b} + \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + U(X,Y,Z)$$

Les deux premiers termes représentent les énergies cinétiques des noyaux, le troisième l'énergie cinétique de l'ensemble des électrons et le dernier désigne les énergies d'interaction entre les noyaux, les électrons et les noyaux, et les électrons entre eux.

Puisque seules nous concernent les transitions entre niveaux d'énergie de la molécule isolée, nous pouvons exprimer le hamiltonien  $H$  dans un repère attaché au centre de masse des noyaux. Dans un tel repère, l'énergie ne dépend plus que de la distance  $R$  des noyaux et des distances  $r_i$  de chacun des électrons au centre de masse nucléaire (N.C.M.) ; l'expression (1) peut être écrite :

$$(2) \quad H = \frac{1}{2m} \sum_i p_i^2 + \frac{1}{2(m_a + m_b)} \sum_{ij} \vec{P}_i \cdot \vec{P}_j + \frac{1}{2\mu} p_R^2 + V(R, r_i)$$

Dans cette expression,  $\vec{P}$  est l'opérateur vectoriel moment conjugué de l'opérateur vectoriel position et  $\mu$  la masse réduite nucléaire. En mécanique ondulatoire, l'équation aux valeurs propres (3) prend la forme (4)

$$(3) \quad H\psi = E\psi$$

$$(4) \quad \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2(m_a + m_b)} \sum_{ij} \nabla_i \cdot \nabla_j + V(R, r_i) \right\} \psi = E\psi$$

La résolution de cette équation se fait en plusieurs étapes (schéma 1-A). On admet tout d'abord que les fonctions d'ondes électroniques et nucléaires sont séparables, de façon à calculer d'abord les énergies propres électroniques. On résout ensuite l'équation aux valeurs propres relative aux noyaux.

1) La séparation des fonctions d'ondes électroniques et nucléaires se justifie par le fait que, les masses des électrons et des noyaux étant très différentes, la vitesse des électrons est très supérieure à celle des noyaux. L'énergie propre des électrons est alors indépendante du mouvement des noyaux et ne dépend que de la distance R de ces derniers. Cette approximation, proposée par M. BORN et J.R. OPPENHEIMER [1] conduit à écrire :

$$(5) \quad \begin{aligned} \psi &= \psi_e^{BO} \psi_N^{BO} \\ E &= E_e^{BO} + E_N^{BO} \end{aligned}$$

Dans les expressions (5), les indices e et N désignent respectivement les grandeurs électroniques et nucléaires.

La première étape du calcul consiste donc à résoudre l'équation de Schrödinger relative aux électrons :

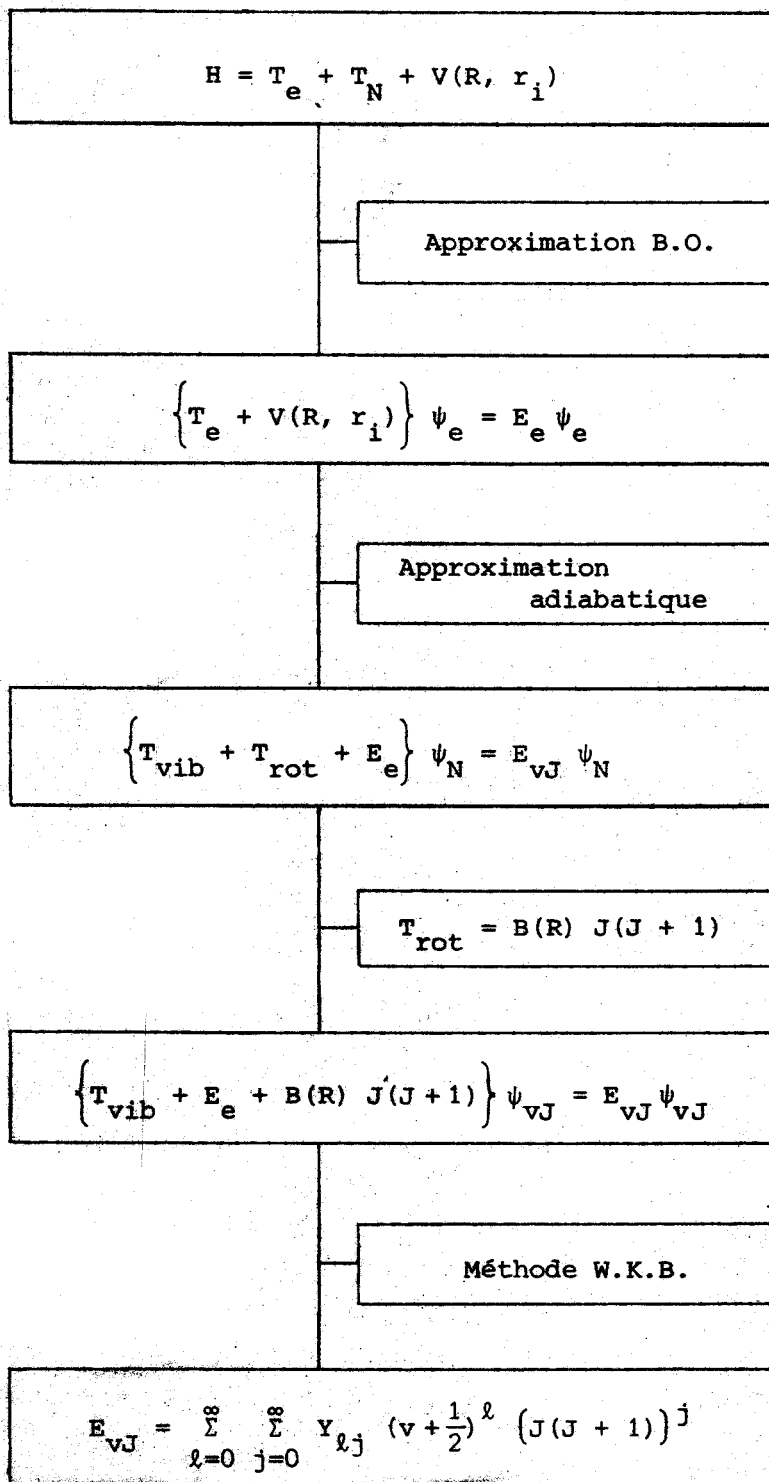
$$(6) \quad \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + V(R, r_i) - E_e^{BO}(R) \right\} \psi_e(R) = 0$$

Dans cette équation, la quantité  $\frac{1}{2(m_a + m_b)} \sum_{ij} \nabla_i \nabla_j$ , très petite devant  $\frac{1}{2m} \sum_i \nabla_i^2$ , a été négligée [2]. L'énergie  $E_e^{BO}(R)$  est déterminée pour une distance R des noyaux.

2) On admet que cette énergie  $E_e^{BO}(R)$ , calculée en supposant les noyaux fixes, peut se substituer aux trois derniers termes de l'expression (4) quand les noyaux sont mobiles. Cette approximation dite adiabatique est l'hypothèse de départ de la deuxième étape du calcul. Elle

- SCHEMA 1-A -

ETAPES DU CALCUL DES NIVEAUX  $E_{vJ}$  DANS  
LA THEORIE DE BORN-OPPENHEIMER



suppose que l'adaptation des mouvements électroniques aux mouvements nucléaires est instantanée. Les énergies nucléaires peuvent dès lors être déterminées en résolvant l'équation (7)

$$(7) \quad \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + E_e^{BO}(R) - E_N \right\} \psi_N = 0$$

La résolution de cette équation peut être effectuée en séparant les termes de rotation et de vibration des noyaux. La méthode consiste à calculer l'énergie moyenne de rotation  $T_{rot J}$  et à l'ajouter à l'énergie électronique  $E_e^{BO}(R)$  : il sera alors possible de résoudre l'équation (8) et donc de déterminer l'énergie  $E_{vJ}$  de chaque niveau de nombres quantiques  $v$  et  $J$

$$(8) \quad \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + E_e^{BO}(R) + T_{rot J} - E_{vJ} \right\} \psi_{vJ} = 0$$

Soit  $\hat{J}$  le moment cinétique total de la molécule dans un état pour lequel le spin total électronique  $\hat{S}$  est nul et soit  $\hat{L}$  le moment orbital des électrons. L'opérateur énergie de rotation des noyaux (le spin nucléaire est négligé) prendra la forme suivante :

$$B(R) (\hat{J} - \hat{L})^2$$

Dans cette expression,  $B(R)$  désigne la constante de rotation :

$$B(R) = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}$$

La valeur moyenne de l'énergie de rotation pour la valeur  $R$  est ajoutée à l'énergie électronique  $E_e^{BO}(R)$  pour former une nouvelle énergie potentielle  $V(R)$  pour la vibration des noyaux

$$(9) \quad V_R = E_e^{BO}(R) + B(R) \overline{(J - L)^2}$$

Le carré  $J^2$  du moment cinétique total de la molécule isolée a une valeur constante  $J(J+1)$ . Nous écrivons donc la relation (9) sous la forme :

$$(10) \quad V(R) = E_e^{BO}(R) + B(R) J(J+1) + B(R) (\bar{L}^2 - 2\bar{L}J)$$

Or nous savons que la valeur moyenne du moment cinétique électronique  $L$  est égal à la projection  $\Lambda$  de  $L$  sur l'axe joignant les centres des deux noyaux de la molécule diatomique [3]. En conséquence, si la molécule se trouve dans un état  $\Sigma$  ( $\Lambda = 0$ ), le dernier terme de l'expression (10) est indépendant du nombre quantique  $J$ . On peut donc inclure ce terme dans l'énergie  $E_e^{BO}$  et la fonction potentielle pour la vibration devient :

$$V(R) = E_e^{BO}(R) + B(R) J(J+1)$$

L'énergie des niveaux de vibration dans l'état électronique  $^1\Sigma$ , correspondants à une valeur de  $J$  donnée, est déterminée par la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + E_e^{BO}(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1) - E_{vJ} \right\} \psi_{vJ} = 0$$

## II) NIVEAUX D'ENERGIE DE LA MOLECULE DIATOMIQUE DANS UN ETAT ELECTRONIQUE $^1\Sigma$

Soit  $x$  la variation de distance relative des noyaux par rapport à la distance d'équilibre  $R_e$ . L'équation de Schrödinger prend la forme suivante [4] :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2\mu R_e^2}{h^2} \left[ E_{vJ} - E_e^{BO}(x) - \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 R_e \mu (1+x)^2} \right] \psi = 0$$

J.L. DUNHAM fait l'hypothèse que le potentiel est développable en série de Taylor.

$$(11) \quad E_e^{BO} = a_0 x^2 (1 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots)$$

Dans cette expression, les coefficients  $a_i$  sont les coefficients de Dunham ; ils sont indépendants de la masse nucléaire réduite  $\mu$  et sont sans dimension à l'exception de  $a_0$  dont l'unité est le plus souvent le  $\text{cm}^{-1}$ .

L'expression (11) est introduite dans l'équation de Schrödinger que l'on résout par la méthode semi-classique W.K.B. [5]. L'expression de  $E_{vJ}$  calculée par J.L. DUNHAM prend la forme :

$$(12) \quad E_{vJ} = \sum_{\ell j=0}^{\infty} Y_{\ell j} \left(v + \frac{1}{2}\right)^{\ell} J^j (J+1)^j$$

Dans le cas où l'énergie potentielle  $E_e^{BO}$  est limitée au premier terme  $a_0 x^2$  (cas du potentiel harmonique), l'expression (12) prend la forme simple (13)

$$(13) \quad E_{vJ} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + B_e J(J+1)$$

$$(14) \quad \text{avec} \quad B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} = \frac{\omega_e^2}{4 a_0}$$

N. BOHR avait écrit le terme spectral des molécules diatomiques sous la forme (15)

$$(15) \quad E_{vJ} = \omega'_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots$$

$$+ B_v J(J+1) - D_v J^2 (J+1)^2 + \dots$$

- TABLEAU 1-B (J.L. DUNHAM [4]) -

RELATIONS ENTRE LES  $Y_{\ell j}$  ET LES COEFFICIENTS  
DU POTENTIEL DE DUNHAM

$$Y_{00} = (B_e/8)(3a_2 - 7a_1^2/4)$$

$$Y_{10} = \omega_e [1 + (B_e^2/4\omega_e^2)(25a_4 - 95a_1a_3/2 - 67a_2^2/4 + 459a_1^2a_2/8 - 1155a_1^4/64)]$$

$$Y_{20} = (B_e/2)[3(a_2 - 5a_1^2/4) + (B_e^2/2\omega_e^2)(245a_6 - 1365a_1a_5/2 - 885a_2a_4/2 - 1085a_3^2/4 + 8535a_1^2a_4/8 + 1707a_2^3/8 + 7335a_1a_2a_3/4 - 23865a_1^3a_3/16 - 62013a_1^2a_2^2/32 + 239985a_1^4a_2/128 - 209055a_1^6/512)]$$

$$Y_{30} = (B_e^2/2\omega_e)(10a_4 - 35a_1a_3 - 17a_2^2/2 + 225a_1^2a_2/4 - 705a_1^4/32)$$

$$Y_{40} = (5B_e^3/\omega_e^2)(7a_6/2 - 63a_1a_5/4 - 33a_2a_4/4 - 63a_3^2/8 + 543a_1^2a_4/16 + 75a_2^3/16 + 483a_1a_2a_3/8 - 1953a_1^3a_3/32 - 4989a_1^2a_2^2/64 + 23265a_1^4a_2/256 - 23151a_1^6/1024)$$

$$Y_{01} = B_e [1 + (B_e^2/2\omega_e^2)(15 + 14a_1 - 9a_2 + 15a_3 - 23a_1a_2 + 21(a_1^2 + a_1^3)/2)]$$

$$Y_{11} = (B_e^2/\omega_e)[6(1 + a_1) + (B_e^2/\omega_e^2)(175 + 285a_1 - 335a_2/2 + 190a_3 - 225a_4/2 + 175a_5 + 2295a_1^2/8 - 459a_1a_2 + 1425a_1a_3/4 - 795a_1a_4/2 + 1005a_2^2/8 - 715a_2a_3/2 + 1155a_1^3/4 - 9639a_1^2a_2/16 + 5145a_1^2a_3/8 + 4677a_1a_2^2/8 - 14259a_1^3a_2/16 + 31185(a_1^4 + a_1^5)/128)]$$

$$Y_{21} = (6B_e^3/\omega_e^2)(5 + 10a_1 - 3a_2 + 5a_3 - 13a_1a_2 + 15(a_1^2 + a_1^3)/2)$$

$$Y_{31} = (20B_e^4/\omega_e^3)(7 + 21a_1 - 17a_2/2 + 14a_3 - 9a_4/2 + 7a_5 + 225a_1^2/8 - 45a_1a_2 + 105a_1a_3/4 - 51a_1a_4/2 + 51a_2^2/8 - 45a_2a_3/2 + 141a_1^3/4 - 945a_1^2a_2/16 + 435a_1^2a_3/8 + 411a_1a_2^2/8 - 1509a_1^3a_2/16 + 3807(a_1^4 + a_1^5)/128)$$

$$Y_{02} = -(4B_e^3/\omega_e^2)[1 + (B_e^2/2\omega_e^2)(163 + 199a_1 - 119a_2 + 90a_3 - 45a_4 - 207a_1a_2 + 205a_1a_3/2 - 333a_1^2a_2/2 + 693a_1^2/4 + 46a_2^2 + 126(a_1^3 + a_1^4/2))]$$

$$Y_{12} = -(12B_e^4/\omega_e^3)(19/2 + 9a_1 + 9a_1^2/2 - 4a_2)$$

$$Y_{22} = -(24B_e^5/\omega_e^4)(65 + 125a_1 - 61a_2 + 30a_3 - 15a_4 + 495a_1^2/4 - 117a_1a_2 + 26a_2^2 + 95a_1a_3/2 - 207a_1^2a_2/2 + 90(a_1^3 + a_1^4/2))$$

$$Y_{03} = 16B_e^5(3 + a_1)/\omega_e^4$$

$$Y_{13} = (12B_e^6/\omega_e^5)(233 + 279a_1 + 189a_1^2 + 63a_1^3 - 88a_1a_2 - 120a_2 + 80a_3/3)$$

$$Y_{04} = -(64B_e^7/\omega_e^6)(13 + 9a_1 - a_2 + 9a_1^2/4)$$

$$\omega_e^2 = 4B_e(a_0)$$

Nous voyons que les expressions (12) et (15) sont identiques si nous écrivons :

$$Y_{00} = 0, \quad \omega'_e = Y_{10}, \quad -\omega_e x_e = Y_{20} \dots$$

$$(16) \quad B_v = Y_{01} + Y_{11} \left(v + \frac{1}{2}\right) + \dots$$

$$(17) \quad -D_v = Y_{02} + Y_{12} \left(v + \frac{1}{2}\right) + \dots$$

L'intérêt du calcul développé par J.L. DUNHAM est donc de mettre en évidence le nouveau terme  $Y_{00}$ . En outre, il permet d'établir que les différentes constantes moléculaires d'équilibre  $Y_{\ell j}$  sont liées implicitement entre-elles par l'intermédiaire des coefficients  $B_e$  et  $a_i$ . La forme de ces relations est telle que la connaissance de l'ensemble des paramètres du type  $Y_{\ell 0}$  et  $Y_{\ell 1}$  suffit pour déterminer tous les coefficients  $a_i$  et la valeur de  $B_e$  et de  $\omega_e$  (tableau 1-B). La valeur des autres paramètres  $Y_{\ell j}$  (avec  $j \geq 2$ ), calculée à partir des coefficients  $B_e$  et  $a_i$ , et leur valeur déduite directement de la mesure doivent coïncider si les approximations faites au cours des calculs (Born-Oppenheimer et adiabatique) sont justifiées [4].

### III) EFFET DES SUBSTITUTIONS ISOTOPIQUES DANS LE CADRE DE LA THEORIE DE BORN-OPPENHEIMER

Dans cette théorie, on admet que l'énergie propre électronique  $E_e^{BO}(R)$ , calculée par la résolution de l'équation (6) où n'intervient pas la masse des noyaux, constitue l'énergie potentielle du mouvement nucléaire. Quand l'un des noyaux d'une molécule (ou les deux) est substitué par un isotope, la fonction potentielle  $E_e^{BO}(R)$  reste inchangée : les coefficients  $a_i$  sont par conséquent des invariants isotopiques.

Au contraire, la relation (14) permet d'établir que la constante de rotation  $B_e$  est proportionnelle à  $\mu^{-1}$  et que la constante de vibration  $\omega_e$  l'est à  $\mu^{-1/2}$ .



Les constantes moléculaires sont toutes fonction de  $\omega_e$ ,  $B_e$  et  $a_i$  : il est aisé de calculer le rapport entre le paramètre  $Y_{\ell j}$  et le paramètre  $Y_{\ell j}^I$  quand l'un des noyaux est substitué par un isotope

$$(19) \quad \frac{Y_{\ell j}^I}{Y_{\ell j}} = \left( \frac{\mu}{\mu_I} \right)^{\frac{\ell+2j}{2}} \left( 1 + \frac{B_e^2}{\omega_e^2} \left( \frac{\mu}{\mu_I} - 1 \right) A_{\ell j}(a_i) \right)$$

Dans cette équation, l'expression  $A_{\ell j}(a_i)$  est propre à chacun des paramètres  $Y_{\ell j}$  et ne dépend que des coefficients  $a_i$  de Dunham.

L'équation (19) diffère quelque peu de la relation approchée (20) habituellement utilisée [6]

$$(20) \quad \frac{Y_{\ell j}^I}{Y_{\ell j}} = \left( \frac{\mu}{\mu_I} \right)^{\frac{\ell+2j}{2}}$$

L'emploi de cette relation est généralement justifié, puisque le rapport  $B_e^2/\omega_e^2$ , qui est de l'ordre de  $10^{-3}$  pour l'hydrogène et de  $10^{-5}$  pour les hydrures, est inférieur à  $10^{-6}$  pour les autres molécules [4].

#### IV) DETERMINATION DES CONSTANTES MOLECULAIRES DE L'ETAT FONDAMENTAL ELECTRONIQUE DES MOLECULES HBr ET DBr

Pour déterminer les constantes moléculaires, il suffirait de connaître les valeurs des énergies de chacun des niveaux. Les méthodes spectroscopiques permettent en fait de mesurer le nombre d'ondes  $\sigma$  des radiations émises ou absorbées par la molécule quand elle passe d'un état  $E_{n'v'J'}$  à un état  $E_{n''v''J''}$ .

La détermination des constantes d'un état nécessite la formation de sommes ou de différences entre les différents nombres d'ondes observés  $\sigma$  [6], ou la formation de différences de termes  $E_{n'v'J'}$  et  $E_{n''v''J''}$  \* (chapitre 2).

\* Dans tout ce mémoire, l'indice ' désigne toujours l'état supérieur et l'indice '' l'état inférieur.

En conséquence, pour déterminer les constantes de l'état fondamental, nous pouvons utiliser les nombres d'ondes de transitions entre états électroniques, pourvu que le niveau inférieur électronique soit l'état fondamental. Plus simplement, nous pouvons utiliser les nombres d'ondes entre états rovibrationnels de l'état électronique fondamental.

Dans le cas des molécules HBr et DBr, des transitions entre états électroniques ont été observées dans le domaine ultraviolet [7][8][9]. Certaines de ces bandes correspondent à des transitions entre l'état électronique fondamental et des niveaux excités. Toutefois la précision sur les constantes de l'état fondamental obtenue à partir de ces transitions est très inférieure à celle que permet d'atteindre les mesures des transitions infra-rouges entre états rovibrationnels. Nous n'avons donc pas tenu compte des mesures réalisées dans le domaine ultraviolet.

La situation est très différente en ce qui concerne les résultats que nous pouvons déduire des nombres d'ondes des transitions entre états de rotation (domaine hertzien). La précision absolue des mesures effectuées sur des jets moléculaires par F.A. VAN DIJK et A. DYMANUS [10][11] est  $10^5$  fois plus grande que notre meilleure précision en infra-rouge. Il est donc évident que la seule mesure de la transition  $J = 0 \rightarrow 1$  de l'état de vibration fondamental améliore considérablement la précision sur les constantes moléculaires  $Y_{\ell j}$  que l'on aurait pu obtenir à partir de nos seules mesures dans le domaine infra-rouge.

- BIBLIOGRAPHIE -

- [1] M. BORN et J.R. OPPENHEIMER Ann. Physik, 84 (1927).
- [2] R.M. HERMAN et A. ASGHARIAN J. Molec. Spect., 19, 305 (1966).
- [3] L. LANDAU et E. LIFCHITZ "Mécanique Quantique" Editions MIR Moscou (1966).
- [4] J.L. DUNHAM Phys. Rev., 41, 721 (1932).
- [5] J.L. DUNHAM Phys. Rev., 41, 713 (1932).
- [6] G. HERZBERG "Spectra of Diatomic Molecules" Van Nostrand (1950).
- [7] R.F. BARROW and J.G. STAMPER Proc. Roy. Soc., A 263, 277 (1961).
- [8] J.G. STAMPER Can. Journ. of Physics, 40, 10 (1962).
- [9] M.L. GINTER J. Molec. Spectros., 37, 159 (1971).
- [10] F.A. VAN DIJCK and A. DYMANUS Chem. Phys. Letters, 4, 4 (1969).
- [11] F.A. VAN DIJCK and A. DYMANUS Chem. Phys., 6, 474 (1974).

- CHAPITRE 2 -

**METHODES DE DETERMINATION DES CONSTANTES MOLECULAIRES**



## INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présenterons en premier lieu la méthode générale du calcul par moindres carrés pondérés que nous avons utilisée pour déterminer les constantes d'équilibre  $Y_{lj}$ . Cette méthode générale peut dans notre cas particulier s'appliquer de deux façons distinctes : dans un cas, elle sera nommée méthode "directe" et dans l'autre, méthode "bande par bande".

L'étude comparée de ces deux méthodes montre qu'elles sont complémentaires et qu'elles doivent être appliquées concurremment à la détermination des constantes d'équilibre d'une molécule.

### I) METHODE GENERALE DU CALCUL PAR MOINDRES CARRES PONDERES

#### A- PRINCIPE DU CALCUL.

La détermination des constantes moléculaires se ramène à la résolution d'un système de  $n$  équations linéaires de la forme :

$$(1) \quad \sigma_i = \sum_{k=1}^p X_{ik} a_k$$

Dans cette expression,  $\sigma_i$  désigne une donnée expérimentale (par exemple un nombre d'ondes) et  $a_k$  la  $k^{\text{ième}}$  inconnue (par exemple  $Y_{lj}$ ). Dans l'exemple choisi,  $X_{ik}$  aurait comme expression :

$$X_{ik} = (v' + \frac{1}{2})^l (J' (J' + 1))^j - (v'' + \frac{1}{2})^l (J'' (J'' + 1))^j,$$

$$J' = J'' \pm 1.$$

On désigne par  $p$  le nombre de paramètres que nous nous proposons de déterminer.

Quand le nombre d'équations est supérieur à celui des inconnues, la résolution d'un tel système n'est généralement pas possible. Remarquons cependant que, si le modèle physique était correctement choisi et si les mesures n'étaient pas entachées d'erreurs expérimentales, le système d'équations admettrait une solution. Par conséquent, dans la réalité, il existe une solution approchée  $a^{1k}$  au problème telle que :

$$(2) \quad \sigma_i^1 = \sum_{k=1}^p X_{ik} a^{1k}$$

Cet ensemble d'équations peut être écrit sous une forme matricielle

$$(3) \quad [\Sigma^1] = [X] [A^1]$$

$[\Sigma^1]$  désigne la matrice des valeurs calculées (à  $n$  lignes et à une colonne),  $[X]$  une matrice à  $p$  colonnes et à  $n$  lignes dont les éléments sont déterminés par le modèle physique, et  $[A^1]$  la matrice des paramètres (à une colonne et à  $p$  lignes).

Appelons  $[R]$ , la matrice différence entre les matrices colonnes  $[\Sigma^1]$  des valeurs calculées et  $[\Sigma]$  des données expérimentales.

La méthode des moindres carrés consiste à rendre minimale la valeur du produit  $[R^T][R]$

$$(4) \quad [R^T][R] = \sum_{i=1}^n (\sigma_i - \sum_{k=1}^p X_{ik} a^{1k})^2$$

Cette quantité est minimale quand l'équation (5) est vérifiée [1] :

$$(5) \quad [N] [A^1] = [X^T] [\Sigma]$$

On désigne par  $[N]$  la matrice normale, matrice carrée de dimension  $p$  ; elle est indépendante des mesures expérimentales puisqu'on l'obtient en faisant le produit de la matrice  $[X]$  par sa matrice transposée  $[X^T]$ .

La détermination des coefficients  $a^1_k$  est donc ramenée à la résolution de l'équation matricielle :

$$(6) \quad [A^1] = [N^{-1}] [X^T] [\Sigma]$$

De façon à préciser l'accord entre nos mesures et la représentation que nous en donnons, nous calculons la variance par la relation :

$$(7) \quad v = \frac{[R^T] [R]}{n - p}$$

En effet, cette quantité est nulle si le modèle physique est exact et si les données  $\sigma_i$  sont dépourvues d'erreurs expérimentales. L'estimation  $[A^1]$  déduite du calcul par moindres carrés sera d'autant plus exacte que la variance  $V$  sera plus petite.

#### B- PONDERATION.

Il est nécessaire de tenir compte de l'éventuelle inégalité entre les incertitudes sur les données  $\sigma_i$  afin d'obtenir une solution  $[A^1]$  qui décrive le mieux possible le problème physique. Pour cela, nous cherchons à rendre minimale la somme pondérée des carrés des écarts :

$$(8) \quad \sum_{i=1}^n p_i (\sigma_i - \sum_{k=1}^p x_{ik} a^1_k)^2$$

Le terme  $p_i$  introduit représente le poids affecté à la mesure  $\sigma_i$ . Dans le cas d'une statistique de Gauss,  $p_i$  est proportionnel à l'inverse du carré de l'incertitude  $\Delta\sigma_i$ . Quand les mesures sont d'égale

précision, le poids affecté à chacune d'elles vaut l'unité, de sorte que la somme des poids est égale au nombre de données n. Quand les poids sont différents, cette propriété doit être conservée et nous déterminons dans ce but chaque poids  $p_i$  par la relation :

$$(9) \quad p_i = \frac{n}{\sum \left( \frac{1}{\Delta\sigma_i} \right)^2} \frac{1}{(\Delta\sigma_i)^2}$$

Dans ce cas, la variance prend la forme :

$$(10) \quad v = \frac{[R^T] [P] [R]}{n - p}$$

Dans l'expression (10), [P] désigne la matrice diagonale poids, de dimensions n.

Les expressions des matrices [N], [X] et [Σ] deviennent alors

$$(11) \quad [N'] = [X^T] [P] [X]$$

$$(12) \quad [X'] = \sqrt{[P]} [X]$$

$$(13) \quad [\Sigma'] = \sqrt{[P]} [\Sigma]$$

C- ECART-TYPE SUR LE PARAMETRE  $a_k$ .

Les écarts-types sur les paramètres  $a^k$  du polynôme sont déterminés à partir de la matrice de variance-covariance [B] de l'estimation [A<sup>1</sup>] des paramètres.

Cette matrice de terme  $B_{k\ell}$  est définie par la relation :

$$(14) \quad [B] = v [N'^{-1}]$$



L'écart-type sur le paramètre  $a^{1k}$  est égal à  $\sqrt{B_{kk}}$ .

D- MATRICE CORRELATION.

Les termes  $C_{kl}$  de la matrice corrélation mesurent le degré de corrélation statistique existant entre deux paramètres  $a^{1k}$  et  $a^{1l}$ . Les termes  $C_{kl}$  sont définis par :

$$(15) \quad C_{kl} = \frac{B_{kl}}{B_{kk}^{1/2} B_{ll}^{1/2}}$$

S'il existe une relation linéaire entre les  $X_{ik}$ , le déterminant de la matrice  $N'$  est nul,  $N'^{-1}$  n'est pas définie et le système (6) est indéterminé. Si le déterminant de la matrice  $N'$  est voisin de zéro, le système est qualifié de "mal conditionné". L'un des termes  $C_{kl}$  est alors très voisin de l'unité, ce qui traduit une forte corrélation entre les deux paramètres  $a^{1k}$  et  $a^{1l}$ . L'évaluation simultanée de ces paramètres est alors délicate.

E- ECART-TYPE SUR LES DONNEES.

Quand la détermination de  $[A^1]$  est réalisée, il importe de connaître la précision de l'estimation  $[\Sigma^{11}]$  des données calculée par la relation :

$$(16) \quad [\Sigma^{11}] = [X'] [A^1]$$

On forme dans ce but la matrice variance-covariance pour les données.

$$(17) \quad [B'] = v [X'] [N'^{-1}] [X'^T]$$

Le terme diagonal  $B'_{ii}$  de la matrice  $[B']$  a pour valeur l'écart-type sur la valeur calculée  $\sigma_i^1$ .

F- INTERVALLE DE CONFIANCE ET DEGRE p DES POLYNOMES.

a) Intervalle de confiance statistique

Le programme de calcul par moindres carrés permet la détermination des constantes  $a_k$  et des écarts-types  $\sqrt{B_{kk}}$  sur ces paramètres. Si la forme de l'expression (1) est déterminée sans ambiguïté et si les mesures ne comportent pas d'erreur systématique, cet ensemble de valeurs  $a_k$  est le meilleur possible, mais est entaché d'une erreur liée à l'imprécision des mesures. Dans ces conditions, le domaine  $[a^1_k - \Delta a^1_k, a^1_k + \Delta a^1_k]$  dans lequel on a la probabilité  $P$  de trouver la "vraie" valeur du paramètre  $a_k$  est lié à l'écart-type sur ce paramètre par la relation (18)

$$(18) \quad \Delta a^1_k = \gamma(P, n-p) \sqrt{B_{kk}}$$

$\gamma$  est un paramètre de Student fonction de deux variables : la probabilité  $P$  que l'on choisit et la différence  $n-p$ , qui est imposée par le système. En effet le nombre  $n$  de données  $\sigma_i$  est égal au nombre de mesures disponibles et le nombre  $p$  de paramètres est fixé au moment du choix du modèle physique. Les valeurs de  $\gamma$  ont été tabulées par STUDENT [1] (tableau 2-A).

Tous les calculs par moindres carrés que nous avons effectués pour ce travail comportaient un nombre de degrés de liberté  $n-p$  au moins égal à 5. En conséquence, l'intervalle de confiance que nous choisissons est toujours pris égal à deux fois l'écart-type  $\sqrt{B_{kk}}$  de façon à ce que la probabilité de trouver la "vraie" valeur du paramètre dans l'intervalle  $[a^1_k - 2\sqrt{B_{kk}}, a^1_k + 2\sqrt{B_{kk}}]$  soit supérieure à 90 %.

b) Erreur systématique

En fait, nous ne pouvons jamais affirmer que cet intervalle de confiance est suffisant, puisque les erreurs systématiques sont négligées dans le calcul statistique précédent. Par exemple, les expressions que

- TABLEAU 2-A -

VALEUR DU PARAMETRE  $\gamma$  DE STUDENT

(d'après Y.V. LINNIK [1])

| $\begin{matrix} P \\ n - p \end{matrix}$ | 0,99   | 0,95   | 0,90  |
|------------------------------------------|--------|--------|-------|
| 1                                        | 63,657 | 12,706 | 6,314 |
| 2                                        | 9,925  | 4,303  | 2,920 |
| 3                                        | 5,841  | 3,182  | 2,353 |
| 4                                        | 4,604  | 2,776  | 2,132 |
| 5                                        | 4,032  | 2,571  | 2,015 |
| 10                                       | 3,169  | 2,228  | 1,812 |
| 15                                       | 2,947  | 2,131  | 1,753 |
| 60                                       | 2,660  | 2,000  | 1,671 |
| 120                                      | 2,617  | 1,980  | 1,658 |
| $\infty$                                 | 2,576  | 1,960  | 1,645 |



nous devrions introduire dans le calcul (1,12 à 1,17) sont, d'après les hypothèses de Dunham, des séries infinies. Il est nécessaire de limiter ces séries à un nombre de termes fixé à l'avance pour pouvoir effectuer le calcul, mais l'expression tronquée ne peut plus rendre exactement compte du modèle physique : il en résulte une erreur systématique sur chaque paramètre, qui ne peut être évaluée que moyennant certaines hypothèses sur l'ordre de grandeur des termes négligés.

Une méthode d'évaluation de ces erreurs sera proposée au chapitre 6.

γ) Choix du nombre de termes dans les polynômes  $X_{ik} a_k$

Le nombre de termes est limité en premier lieu par le nombre  $n$  de données disponibles ; mais si l'on conserve  $n$  termes, dans la plupart des cas, l'intervalle de confiance sur certains paramètres sera très supérieur à la valeur absolue du paramètre. Un tel calcul est dépourvu de sens [2].

Nous convenons qu'un ensemble de paramètres est significatif si aucun d'entre-eux n'est inférieur à l'intervalle de confiance que nous lui avons associé, de telle sorte que la probabilité pour qu'il ne soit pas nul dépasse 90 % [2].

Pour arriver à ce résultat, il faut réduire progressivement le nombre de termes du polynôme  $X_{ik} a_k$ . Il est logique d'éliminer tout d'abord les termes les plus petits, de retenir ceux dont l'impact sur la valeur calculée  $\sigma_i^1$  sera plus grand que l'incertitude  $\Delta\sigma_i$  sur la donnée expérimentale  $\sigma_i$ .

Il n'est pas possible, dans le cas général, de réaliser une telle opération. Par contre, nous allons montrer, sur un cas particulier, qu'elle est possible dans le cas de la série de Dunham. Supposons que le polynôme introduit dans le calcul par moindres carrés soit le polynôme (2,25), qui lie le nombre d'ondes  $\sigma$  d'une transition aux constantes  $Y_{lj}$  et aux nombres quantiques  $v$  et  $J$  de vibration et de rotation.

I. SENDEMAN [3] a pu montrer, en choisissant comme exemple la fonction potentielle de Kratzer, que lorsque  $l$  et  $j$  augmentent, les paramètres  $Y_{lj}$  décroissent et sont de signes alternés. Dans cette hypothèse, l'ordre de grandeur de chaque paramètre a été calculé dans le cas de la molécule HBr et est indiqué dans la première colonne du tableau 2-B. L'ordre de grandeur du maximum de chaque terme  $X_{ik} a_k$  est donné dans la dernière colonne du tableau 2-B. Dans la mesure où le potentiel de Kratzer est voisin du potentiel de Dunham, le polynôme par lequel on exprime le nombre d'onde  $\sigma$  d'une transition rovibrationnelle constitue une série alternée décroissante.

Il est dès lors possible de réduire le nombre de termes du polynôme  $X_{ik} a_k$  en éliminant d'abord les plus petits. D'autre part, d'après le théorème de Leibnitz sur les séries alternées décroissantes, le reste de la série après le  $p^{\text{ième}}$  terme est majoré par le terme d'ordre  $p+1$  :

$$(19) \quad \left| \sum_{k=p+1}^{\infty} X_{ik} a_k \right| \leq X_{i,p+1} a_{p+1}$$

Par conséquent, si un paramètre de rang  $p+1$  n'est pas significatif, nous savons que la contribution de tous les termes de rang supérieur à  $p$  sera négligeable.

En fait, la série de Dunham est double. On peut la décomposer en séries de termes de rang  $l$  pour chaque valeur de  $j$  fixée ; chacune de ces séries est alternée décroissante et nous devons réduire séparément le nombre de termes de chaque série correspondant à une valeur de  $j$ . La contribution du dernier terme de chaque série devra être plus grande que l'incertitude  $\Delta\sigma_i$ , de sorte que :

$$(20) \quad \text{Terme en } Y_{lj} > \Delta\sigma_i > \text{Terme en } Y_{l+1,j}$$

Pratiquement, pour conduire un calcul par moindres carrés, nous opérons de la façon suivante :

- TABLEAU 2-B -

CLASSEMENT DES TERMES DE LA SERIE (2,25) CALCULES POUR UN  
POTENTIEL DE KRATZER DANS LE CAS DE LA MOLECULE HBr

| $a_k$    | Ordre de grandeur | $\sim X_{ik(\max)}$                     | $(X_{ik} a_k)_{\max}$ | ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|----------|-------------------|-----------------------------------------|-----------------------|----------------------|
| $Y_{10}$ | + 1      × 2.600  | $\sim v$ (7)                            | + 18.000              |                      |
| $Y_{01}$ | + 3 $10^{-3}$ "   | $\sim J$ (30)                           | + 230                 |                      |
| $Y_{20}$ | - 3 $10^{-3}$ "   | $\sim v^2$ (50)                         | - 300                 |                      |
| $Y_{11}$ | - 1 $10^{-5}$ "   | $\sim v \times J^2$ ( $2 \times 10^3$ ) | - 25                  |                      |
| $Y_{30}$ | + 1 $10^{-5}$ "   | $v^3$ (350)                             | + 9                   |                      |
| $Y_{02}$ | - 3 $10^{-8}$ "   | $J^3$ ( $3 \times 10^3$ )               | - 0,21                |                      |
| $Y_{21}$ | + 3 $10^{-8}$ "   | $v^2 \times J^2$ ( $2 \times 10^3$ )    | + 0,15                |                      |
| $Y_{40}$ | - 3 $10^{-8}$ "   | $v^4$ ( $2,5 \times 10^3$ )             | - 0,2                 |                      |
| $Y_{12}$ | + $10^{-10}$ "    | $v \times J^4$ ( $10^6$ )               | + 0,25                |                      |
| $Y_{31}$ | - $10^{-10}$ "    | $v^3 \times J^2$ ( $2 \times 10^3$ )    | - 0,005               |                      |
| $Y_{50}$ | + $10^{-10}$ "    | $v^5$ ( $2 \times 10^4$ )               | + 0,0045              |                      |
| $Y_{03}$ | + 3 $10^{-13}$ "  | $J^5$ ( $2 \times 10^6$ )               | + 0,0023              |                      |
| $Y_{22}$ | - 3 $10^{-13}$ "  | $v^2 \times J^4$ ( $4 \times 10^6$ )    | - 0,00001             |                      |
| $Y_{41}$ | + 3 $10^{-13}$ "  | $v^4 \times J^2$ ( $3 \times 10^7$ )    | + 0,00007             |                      |
| $Y_{60}$ | - 3 $10^{-13}$ "  | $v^6$ ( $10^5$ )                        | - 0,00007             |                      |
| $Y_{13}$ | - 1 $10^{-15}$ "  | $v J^6$ ( $10^8$ )                      | - 0,00025             |                      |
| $Y_{32}$ | + 1 $10^{-15}$ "  | $v^3 J^4$ ( $10^7$ )                    | + 0,00002             |                      |
| $Y_{51}$ | - 1 $10^{-15}$ "  | $v^5 \times J^2$ ( $10^6$ )             | - 0,000002            |                      |
| $Y_{70}$ | + 1 $10^{-15}$ "  | $v^7$ ( $10^6$ )                        | + 0,000002            |                      |

- nous faisons un premier calcul en introduisant un nombre suffisant de termes dans la série pour que les derniers soient non significatifs ;
- nous éliminons progressivement les plus petits termes des séries si l'un des paramètres peut prendre la valeur zéro dans son intervalle de confiance ;
- l'ensemble des paramètres, déterminé de cette façon, sera jugé comme le meilleur possible puisque la contribution des derniers termes à toutes les valeurs  $\sigma_i^1$  est plus grande que l'incertitude  $\Delta\sigma_i$ .

## II) LES METHODES DE DETERMINATION DES CONSTANTES MOLECULAIRES $Y_{\ell j}$

Nous nous limiterons ici à l'étude de deux méthodes, la méthode "directe" et la méthode "bande par bande".

### A- METHODE DIRECTE.

Avant de présenter la méthode elle-même, rétablissons l'expression qui lie le nombre d'ondes  $\sigma$  d'une transition rovibrationnelle aux constantes d'équilibre  $Y_{\ell j}$  et aux nombres quantiques de vibration  $v$  et de rotation  $J$ . Ce nombre d'ondes est la différence de deux termes d'énergie :

$$(23) \quad \sigma = E_{(v', J'' \pm 1)} - E_{(v'', J'')}$$

Rappelons que chaque terme  $E_{vJ}$  a pour expressions (1,12)

$$(24) \quad E_{vJ} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} Y_{\ell j} \left(v + \frac{1}{2}\right)^{\ell} J^j (J+1)^j$$

$$(25) \quad \sigma = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} Y_{\ell j} \left[ (v' + \frac{1}{2})^{\ell} J'^j (J'+1)^j - (v'' + \frac{1}{2})^{\ell} J''^j (J''+1)^j \right]$$

Il faut de plus tenir compte de la règle de sélection :

$$J' = J'' \pm 1$$

Le signe + correspond à une raie de la branche R, le signe - à une raie de la branche P.

La méthode "directe" de détermination des constantes moléculaires d'équilibre consiste à remplacer dans le calcul par moindres carrés la relation (1) par l'équation (25) où figurent p paramètres  $Y_{\ell j}$ . Parallèlement, la matrice colonne  $[\Sigma]$  est formée par l'ensemble des n mesures réalisées et chaque ligne est repérée par les quatre indices  $v''$ ,  $v'$ ,  $J''$ ,  $J'$ .

La matrice diagonale poids  $[P]$  de dimension n est formée par l'ordinateur à partir des incertitudes sur chaque nombre d'ondes \* repérées par les mêmes indices.

Cette méthode ne peut être mise en oeuvre qu'avec un ordinateur de capacité importante : en effet, dans le cas de la présente étude, le nombre n de données a atteint la valeur 800 (voir chapitre 8) et la dimension p de la matrice carrée  $[N]$  qu'il faut inverser, a atteint la valeur 20.

#### B- METHODE "BANDE PAR BANDE".

Avant l'apparition des gros ordinateurs, la détermination des constantes moléculaires ne pouvait être réalisée qu'en plusieurs étapes [4], par la méthode "bande par bande". Nous montrerons dans le paragraphe

---

\* L'incertitude expérimentale sur une mesure sera définie et calculée au chapitre 5.



suivant que cette méthode, qui peut sembler actuellement dépassée, est utile et que son application au calcul des constantes d'équilibre doit précéder celle de la méthode "directe".

Rappelons tout d'abord qu'il est possible d'exprimer un nombre d'ondes d'une transition à l'aide de constantes caractéristiques de chaque état de vibration :

$$(26) \quad \sigma = \nu_{V'V''} + B_{V'} J' (J' + 1) - D_{V'} [J' (J' + 1)]^2 + H_{V'} [J' (J' + 1)]^3 \\ - B_{V''} J'' (J'' + 1) + D_{V''} [J'' (J'' + 1)]^2 - H_{V''} [J'' (J'' + 1)]^3$$

avec  $J' = J'' \pm 1$  (+ pour une raie R, - pour une raie P).

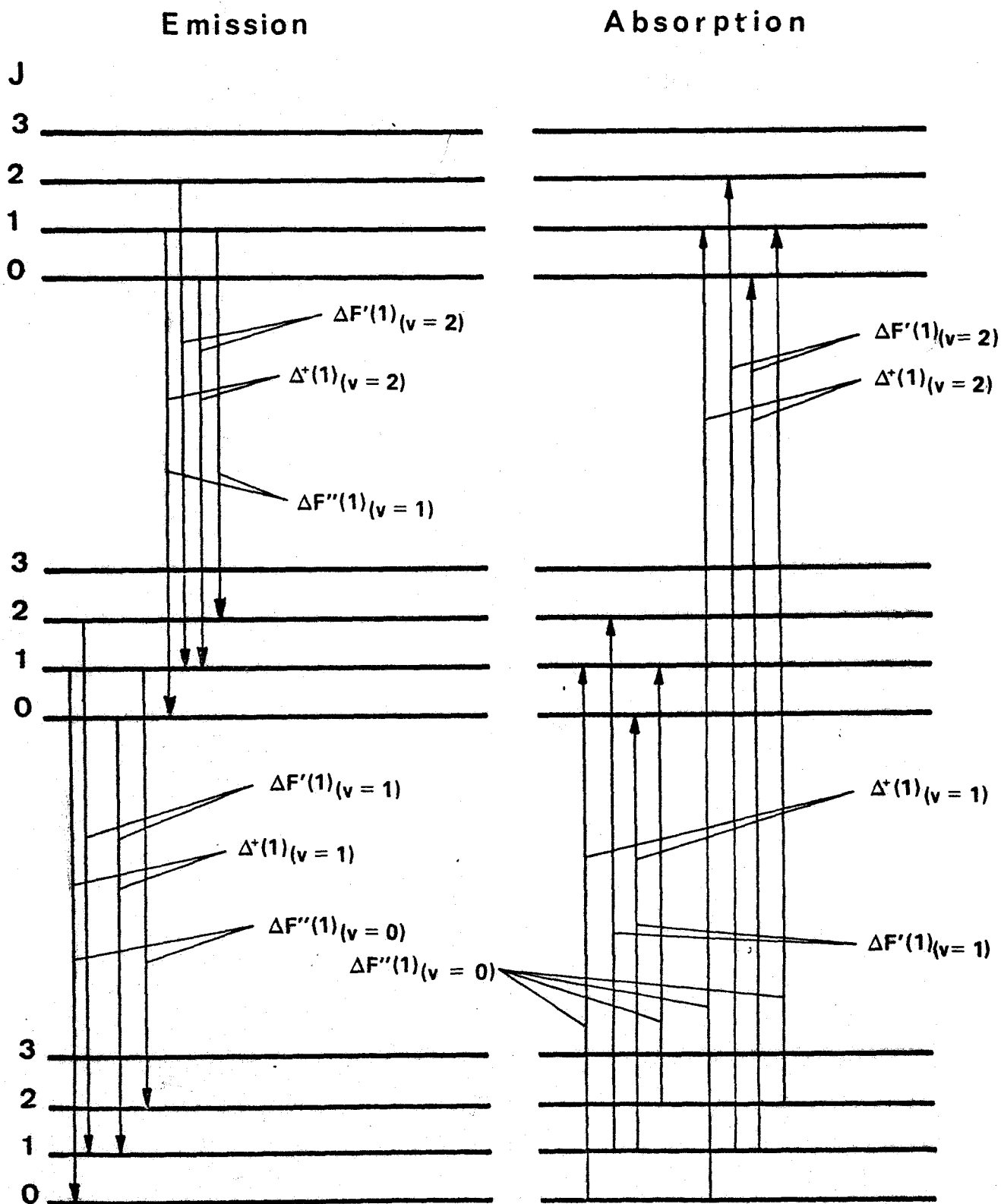
### 1) Première étape

Pour déterminer les constantes de l'état inférieur, on forme les différences  $\Delta F''(J'')$  (figure 2c)

$$(27) \quad \Delta F''(J'') = \sigma_{R(J''-1)} - \sigma_{P(J''+1)} \\ = (4 B_{V''} - 6 D_{V''}) (J'' + \frac{1}{2}) - (8 D_{V''} + 34 H_{V''}) (J'' + \frac{1}{2})^3 \\ + 12 H_{V''} (J'' + \frac{1}{2})^5 + \dots$$

On procède alors à un premier calcul par moindres carrés où les données expérimentales sont les valeurs des différences  $\Delta F''(J'')$  et où leurs expressions mathématiques ont la forme (27). De même, pour déterminer les constantes de l'état supérieur on forme soit les sommes  $\Delta^+(J'')$ , soit les différences  $\Delta F'(J'')$  (figure 2c).

Transitions les plus intenses en émission et en absorption.  
Formation des différentes quantités utilisées dans un calcul « bande par bande ».



- Figure 2-C -



$$\begin{aligned}
 \Delta F'(J'') &= \sigma_{R(J'')} - \sigma_{P(J'')} \\
 (28) \quad &= (4 B_{v'}, -6 D_{v'}) (J'' + \frac{1}{2}) - (8 D_{v'} + 34 H_{v'}) (J'' + \frac{1}{2})^3 \\
 &\quad + 12 H_{v'} (J'' + \frac{1}{2})^5 + \dots
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta^+(J'') &= \sigma_{R(J'' - 1)} + \sigma_{P(J'')} \\
 (29) \quad &= 2\nu_{v'v''} + 2[(B_{v'} - B_{v''}) - (D_{v'} - D_{v''})] J''^2 \\
 &\quad + 2[-(D_{v'} - D_{v''}) + 3(H_{v'} - H_{v''})] J''^4 \\
 &\quad + 2[Hv' - Hv''] J''^6
 \end{aligned}$$

Un (ou plusieurs) calcul par moindres carrés permet comme précédemment de calculer les constantes des états excités  $B_{v'}$ ,  $D_{v'}$ ,  $H_{v'}$  et le centre de bande  $\nu_{v'v''}$ .

## 2) Deuxième étape

La deuxième étape du calcul consiste à utiliser comme données, dans plusieurs calculs par moindres carrés pondérés, les centres de bandes  $\nu_{v''v'}$ , et les constantes  $B_v$ ,  $D_v$  et  $H_v$  de chacun des états. Les expressions introduites dans chacun des calculs successifs sont alors les équations (1, 16 et 17)

$$\begin{aligned}
 B_v &= Y_{01} + Y_{11} (v + \frac{1}{2}) + \dots \\
 -D_v &= Y_{02} + Y_{12} (v + \frac{1}{2}) + \dots \\
 H_v &= Y_{03} + Y_{13} (v + \frac{1}{2}) + \dots \\
 (30) \quad \nu_{v''v'} &= \sum_{\ell} Y_{\ell 0} \left[ (v'' + \frac{1}{2})^{\ell} - (v' + \frac{1}{2})^{\ell} \right]
 \end{aligned}$$

C- ETUDE COMPAREE DES DEUX METHODES.

- La méthode "bande par bande" comporte un processus de calcul en deux étapes. Dans la seconde étape, les données introduites ( $v_{v''v'}$ ,  $B_v$ ,  $D_v$ ,  $H_v$ ) sont le résultat d'un calcul par moindres carrés pondérés où les expressions mathématiques de  $\Delta F''(J'')$  et  $\Delta^+(J'')$  sont nécessairement tronquées. De ce fait, les données introduites sont déterminées avec une erreur systématique [5][6]. Or le calcul des constantes par la méthode des moindres carrés suppose que les données ne comportent aucune erreur systématique.
- De plus les constantes  $v_{v''v'}$ ,  $B_v$ ,  $D_v$  et  $H_v$  sont toutes corrélées entre elles, puisque d'une part les mêmes transitions interviennent dans la formation des différences  $\Delta F''$ ,  $\Delta F'$  et  $\Delta^+$  (figure 2c) et puisque d'autre part lorsque nous utilisons la relation  $\Delta^+$ , le calcul de chaque constante de l'état supérieur fait intervenir la constante correspondante de l'état inférieur.
- En outre, la méthode ne permet généralement pas l'utilisation de toutes les données disponibles. Il arrive qu'une raie ne puisse être mesurée parce qu'elle est masquée par une autre raie (vapeur d'eau, référence), ou parce qu'elle est d'intensité trop faible. Dans ce cas, on ne peut former les différences  $\Delta F''$ ,  $\Delta^+$  ou  $\Delta F'$  qui font intervenir cette raie R ou P non mesurée, bien que la raie correspondante de l'autre branche P ou R existe.
- Malgré ses imperfections, la méthode "bande par bande" présente, par rapport à la méthode "directe", un avantage fondamental. Son utilisation permet de mettre en évidence un accident local qui met en défaut le modèle théorique choisi (perturbation), puisqu'elle permet d'étudier séparément chaque bande du spectre [5]. La méthode "directe" peut au contraire masquer une telle perturbation.
- Les méthodes "directe" et "bande par bande" sont donc complémentaires. Les résultats obtenus par l'application de la première seront en général plus précis et plus exacts, puisque la différence n-p entre le

nombre de données  $n$  et le nombre de paramètres  $p$  sera beaucoup plus grande (dans notre cas, elle est de l'ordre de 300 au lieu de 5) et parce que le risque d'erreur systématique provoquée par la multiplication des calculs est éliminé.\*

---

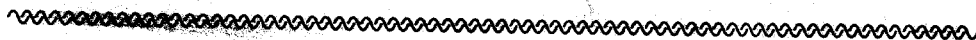
\* Nous avons mis au point les programmes de calcul par moindres carrés, présentés dans ce chapitre, avec l'aide de L. GONZALES que nous tenons à remercier ici.

- BIBLIOGRAPHIE -

- [1] Y.V. LINNIK "Méthode des moindres carrés", DUNOD PARIS (1963).
- [2] C. ATHENOUR Thèse Nice (1975).
- [3] I. SENDEMAN Proc. Roy. Soc. Edinburg, 60, 210 (1940).
- [4] G. HERZBERG "Spectra of Diatomic Molecules", Van Nostrand (1950).
- [5] N. ASLUND J. Mol. Spectros. 50, 424 (1974).
- [6] D.L. ALBRITTON, W.J. HARROP, A.L. SCHMELTEKOPF, R.N. ZARE  
and E.L. CROW J. Mol. Spectrosc. 46, 67 (1973).

— CHAPITRE 3 —

**CHOIX DES TECHNIQUES ET DES METHODES EXPERIMENTALES**



## INTRODUCTION

Nous avons entrepris notre étude à une époque où, avec l'apparition de spectromètres de types nouveaux, les progrès en spectroscopie infra-rouge ont été considérables.

- L'invention du spectromètre S.I.S.A.M., dont l'avantage essentiel sur les spectromètres à fentes est l'"avantage de Jacquinot" (gain d'étendue) rend possible dans l'infra-rouge la mise en évidence de raies d'intensité très faible.
- Le spectromètre par Transformation de Fourier jouit de plus de l'"avantage de Fellgett" puisqu'il analyse simultanément  $N$  éléments spectraux. De ce fait, le rapport signal-sur bruit ( $S/B$ ) résultant est  $\sqrt{N}$  fois plus grand que dans le cas d'une analyse séquentielle de même durée.

Dans la mesure du possible, nous nous sommes donc servis de ce dernier type d'appareil. A défaut nous avons utilisé le S.I.S.A.M. du laboratoire, ou le spectromètre à fentes de l'Université de Louvain. Les nombres d'ondes de toutes les raies étalon qui nous ont servi de référence ont été mesurés par spectrométrie de Fourier.

Dans ce chapitre, nous présenterons une étude détaillée des méthodes que nous avons utilisées pour les mesure de nombres d'ondes et nous examinerons dans chaque cas les causes d'incertitude qui y sont attachées.

La détermination de l'intensité des raies nécessite des précautions expérimentales particulières qui feront l'objet du chapitre 9.

### I) CHOIX DE LA METHODE DE PRODUCTION DES SPECTRES

Deux méthodes de production des spectres peuvent à priori être envisagées : l'émission et l'absorption.

Les spectres obtenus dans les sources d'émission (excitation par décharge haute fréquence ou haute tension, émission obtenue par



chimiluminescence, flamme) concernent des transitions entre niveaux de vibration excités. Les transitions qui correspondent à la règle de sélection  $\Delta v = 1$  sont les plus intenses. La fréquence de ces transitions a alors une limite supérieure voisine de  $\omega_e$ , si bien que tous ces spectres présentent l'intérêt de se situer dans une même région spectrale peu étendue.

Malgré cet avantage nous n'avons pas utilisé la technique de l'émission pour les raisons suivantes :

- Tout d'abord l'inhomogénéité du milieu émetteur peut être à l'origine d'erreurs systématiques lors de la mesure du nombre d'ondes des raies. En effet, il est difficile dans ces types de source de vérifier l'uniformité des températures, de la pression et autres paramètres spécifiques au processus envisagé. C'est ainsi par exemple qu'en raison d'éventuels gradients de température au sein du milieu émetteur, les vitesses des molécules risquent de ne pas être uniformes, ce qui aurait pour effet de déplacer le centre de gravité des raies par effet Doppler. Pour la même raison, l'auto-absorption par les couches les plus froides peut être dissymétrique. Il est possible d'écarter cette difficulté en utilisant comme source d'émission un jet moléculaire, mais alors le nombre de molécules émettrices est réduit et l'intensité faible.
- D'autre part, nous devons mesurer, pour la détermination des constantes moléculaires, les nombres d'ondes des raies de bandes faisant intervenir des niveaux de vibration de nombre quantique  $v$  aussi grand que possible. A notre connaissance il ne semble pas que, dans les sources d'émission mises au point par nos prédécesseurs, des transitions faisant intervenir des niveaux de nombre quantique  $v$  supérieur à six [1][2] aient pu être mises en évidence. Cela tient sans doute au fait que les mécanismes de l'excitation des niveaux dans leurs sources n'étaient pas clairement connus, si bien que les conditions expérimentales requises à l'excitation de niveaux d'énergie plus élevés ne pouvaient être réunies.
- Enfin, la détermination des éléments de matrice du moment dipolaire de transition nécessiterait, outre la connaissance précise du nombre de

molécules dans les niveaux excités, la mesure absolue de l'intensité des raies. Il faudrait pour cela connaître avec précision un très grand nombre de paramètres tels que, par exemple, la transmission et l'ouverture des spectromètres, la détectivité des récepteurs, les gains des amplificateurs et surtout connaître quantitativement les mécanismes d'excitation des molécules.

En utilisant l'absorption, nous pouvons au contraire déterminer l'intensité absolue des raies [3] en comparant les flux lumineux reçus par les récepteurs avec et sans gaz absorbant. Le nombre de molécules susceptibles d'effectuer la transition est ici parfaitement déterminé puisque la pression et la température du gaz sont des grandeurs uniformes et accessibles à l'expérimentateur.

Les transitions s'effectuent alors à température ordinaire entre le niveau fondamental de vibration et les niveaux supérieurs. Ces transitions  $0-v$ , autorisées seulement pour  $v=1$  dans le modèle de l'oscillateur harmonique, sont d'autant moins probables que  $v$  est plus grand [4]. Elles s'étendent de plus sur un large domaine spectral et de ce fait leur étude nécessite l'utilisation de plusieurs types de spectromètres.

Ces inconvénients sont mineurs, et nous avons préféré produire les spectres par absorption. Cette méthode permet d'effectuer la mesure à la fois des nombres d'ondes et de l'intensité absolue des raies, sans limiter à priori le nombre de niveaux vibrationnels que l'on peut étudier. Nous verrons dans la suite que la seule limitation théorique de ce nombre provient de la baisse du rapport Signal-sur-Bruit lors des augmentations de longueur dans les cuves à réflexions multiples. Dans le chapitre suivant, nous présenterons la manière dont nous avons pratiquement réalisé les sources d'absorption ainsi que l'ensemble des conditions expérimentales les mieux adaptées à la production des spectres d'absorption pour en effectuer une mesure aussi précise que possible.

## II) CHOIX DES SPECTROMETRES

Nous avons obtenu en absorption les spectres de bandes de l'acide bromhydrique hydrogéné et deutéré dans un domaine spectral qui s'étend de 1.000 à 16.000  $\text{cm}^{-1}$ . L'étendue de ce domaine a nécessité l'emploi de quatre spectromètres (schéma 3-A) dont nous décrivons les caractéristiques essentielles.

### A- SPECTROMETRE PAR TRANSFORMATION DE FOURIER D'ORSAY.

Le spectromètre par transformation de Fourier sous vide du Laboratoire Aimé Cotton fait partie des interféromètres de la "3ème génération" ; il a été décrit par G. GUELACHVILI [5]. Il peut atteindre une différence de marche de deux mètres, ce qui correspond à une résolution théorique de 0,005  $\text{cm}^{-1}$ . L'enregistrement de  $10^6$  points s'effectue en 10 heures environ.

Cet appareil bénéficie de trois avantages principaux :

- Grande étendue (avantage de Jacquinet) ;
- Rapidité (avantage de Fellgett) ;
- Fonction d'appareil "mathématique".

Cette dernière propriété provient du fait que l'on peut "déconvoluer" le spectre de la fonction d'appareil connue, au cours du calcul de la transformée de Fourier de l'interférogramme.

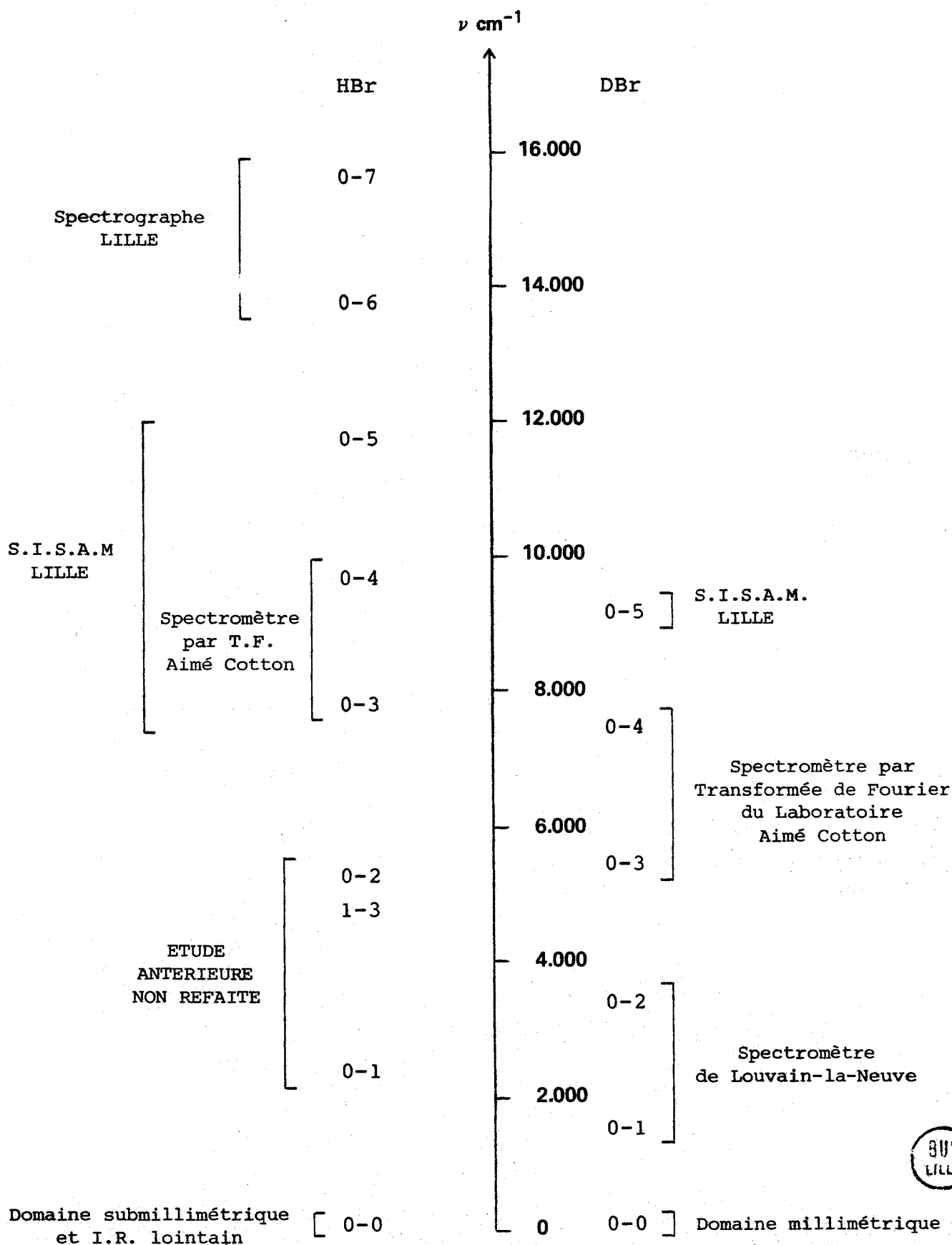
Nous avons pu effectuer la mesure des transitions 0-3 et 0-4 des quatre variétés isotopiques  $^79\text{Br}$ ,  $^81\text{Br}$ ,  $^79\text{D}$  et  $^81\text{D}$  avec cet appareil, qui est actuellement le mieux adapté aux problèmes métrologiques dans cette zone spectrale.

### B- SPECTROMETRE A FENTES DE LOUVAIN.

Ce spectromètre à réseau sous vide, de focale 3,52 m, est monté en double passage et sa résolution effective atteint 0,025  $\text{cm}^{-1}$  [6]. La mise en service d'un voltmètre digital suivi d'un dispositif de prise

- SCHEMA 3-A -

APPAREILS UTILISES POUR L'ETUDE DES BANDES DE HBr ET DE DBr



d'information sur ruban perforé permet un traitement numérique direct des enregistrements.

Cet appareil nous a semblé le plus adapté (en 1975) à la mesure des bandes 0-1 et 0-2 de DBr, mais comme la limite inférieure de son domaine spectral est  $1800\text{ cm}^{-1}$  il nous a été impossible de mesurer les raies P lointaines ( $P_7$  et au delà) de la bande 0-1.

C- SPECTROGRAPHE DU LABORATOIRE DE SPECTROSCOPIE DE LILLE.

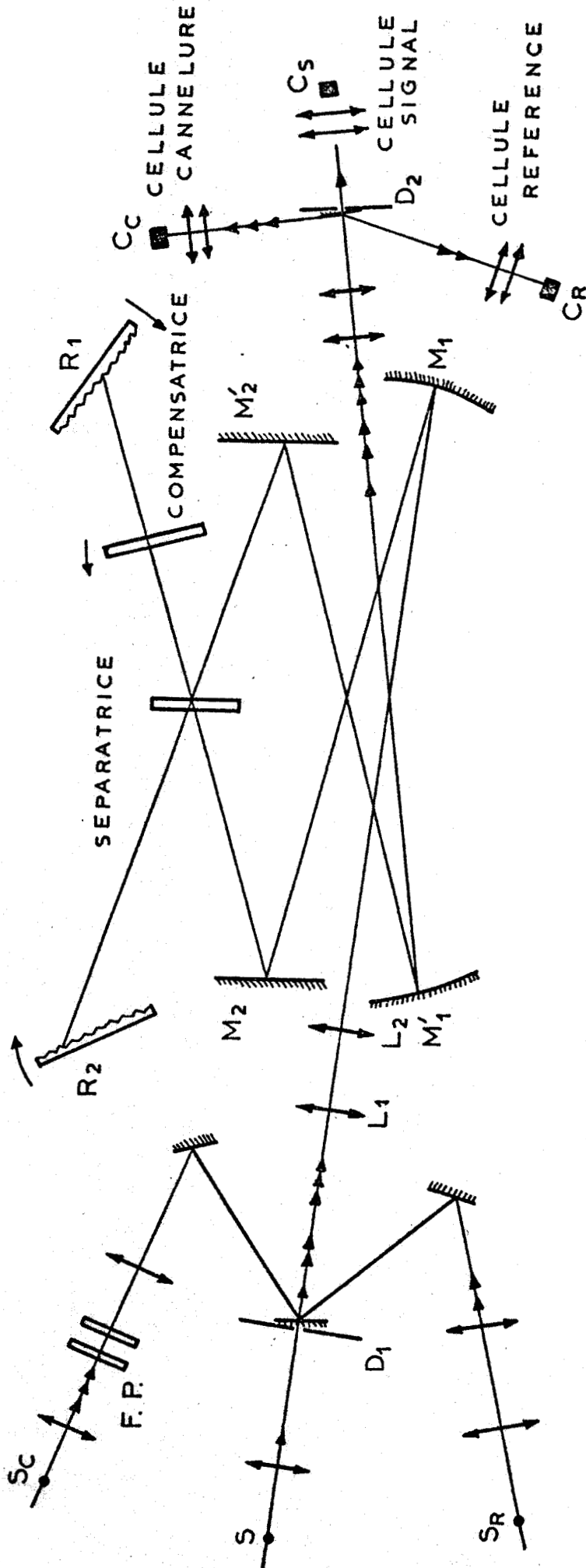
Nous avons mesuré les nombres d'ondes des bandes 0-6 et 0-7 de HBr à l'aide de cet appareil construit par P. NIAY et J. THIBAUT [7]. C'est un spectrographe à réseau utilisé suivant un montage de Littrov avec un miroir de 4 m de distance focale. Le réseau Bausch et Lomb de longueur 20 cm, de hauteur 10 cm, est gravé à raison de 1 200 traits par millimètre ; dans le premier ordre la longueur d'onde de miroitement est de  $1\text{ }\mu\text{m}$  et la résolution théorique de 240.000.

D- SPECTROMETRE S.I.S.A.M. DE LILLE.

a) Présentation générale

Le Spectromètre Interférentiel à Sélection par Amplitude de Modulation a été construit à Lille [8] dans le but d'étudier les spectres infra-rouges des molécules diatomiques. Le S.I.S.A.M. était, à cette époque, le spectromètre pour l'infra-rouge proche dont le facteur de mérite [9] était le plus élevé. De très nombreuses thèses ont traité du principe de l'appareil [10][11][12] et nous avons décrit dans plusieurs de nos travaux les améliorations successives apportées à ce S.I.S.A.M. [8][13][14][15]. Nous limiterons donc la présentation de l'appareil à ses caractéristiques essentielles.

Il est équipé de deux réseaux Bausch et Lomb de hauteur 12 cm, gravés sur 20 cm à raison de 300 traits par millimètre. La longueur d'onde de miroitement est de  $2\text{ }\mu\text{m}$  dans le troisième ordre. La résolution de



Principe du montage optique du S.I.S.A.M.

- Figure 3-B -



$0,028 \text{ cm}^{-1}$  est obtenue dans les conditions qui correspondent à l'optimum du produit résolution-luminosité [10 à 12].

Le domaine spectral d'utilisation ( $0,8 - 2,5 \mu\text{m}$ ) est limité du côté des grandes longueurs d'ondes par l'absorption des lames séparatrices et compensatrices en infrasil. En dessous de  $0,8 \mu\text{m}$ , cet interféromètre ne présente plus d'avantage sur un spectrographe.

Les trajets suivis par le faisceau lumineux issu de la source étudiée et par les deux faisceaux auxiliaires "cannelures" et "référence", sont représentés sur le schéma optique 3-B.

Ces faisceaux auxiliaires sont nécessaires d'une part pour la mise en oeuvre des réglages automatiques et de l'autre pour la mesure des nombres d'ondes des raies [15].

### B) Fonctionnement automatique du S.I.S.A.M.

- 1) Le balayage des spectres est effectué par rotation simultanée des deux réseaux. L'amplitude de la modulation du flux lumineux reste maximale si, dans la zone d'interférences, le parallélisme entre les plans d'ondes diffractés peut être maintenu au cours de la rotation des disperseurs malgré les imperfections mécaniques inévitables. Nous avons donc conçu et réalisé un dispositif automatique qui assure cette fonction, par action sur l'inclinaison de la lame séparatrice. La création de signaux d'erreurs nécessite l'utilisation des deux faisceaux lumineux auxiliaires. Le lecteur pourra trouver dans notre publication [15] la description détaillée de ce réglage automatique. L'influence des imperfections résiduelles a été étudiée par H. BOCQUET [14].
- 2) Au cours de la rotation des réseaux, le nombre d'ondes  $\sigma$  de la radiation sur laquelle l'appareil est réglé est modifié. Si nous désignons par  $v$  la vitesse de la compensatrice, la fréquence de modulation du flux lumineux est proportionnelle au produit  $\sigma v$  [10 à 15]

$$f = K \sigma v$$

Si  $v$  est constant, la fréquence du signal délivré pendant le mouvement de la compensatrice évolue donc au cours du balayage du spectre; or le traitement des signaux (amplification sélective) exige que la fréquence  $f$  du signal soit maintenue constante.

C'est le rôle du second dispositif automatique : il agit sur la vitesse angulaire de la compensatrice afin de maintenir constante la fréquence de modulation de chaque signal.

Ces améliorations essentielles présentent l'intérêt d'autoriser un fonctionnement permanent et autonome de l'appareil avec le meilleur rapport Signal-sur-Bruit.

### III) LES METHODES DE MESURE

Les méthodes de mesure des nombres d'ondes doivent être adaptées aux appareils : dans le cas des spectromètres à réseaux, la mesure se ramène généralement à une comparaison entre la position des raies étudiées et celle des raies de référence. Cette comparaison ne peut être directe, puisque la position des raies est fixée dans l'espace (spectrographe) ou dans le temps (spectromètre).

Le spectromètre par transformation de Fourier permet au contraire une comparaison directe des nombres d'ondes à celui d'un étalon secondaire.

#### A- SPECTROMETRE PAR TRANSFORMATION DE FOURIER D'ORSAY.

Ce spectromètre n'utilise qu'une seule raie étalon, la raie superradiante du Xénon de longueur d'onde  $3,5 \mu\text{m}$  ;  
( $\sigma = 2850,6393 \pm 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ). La différence de marche entre les deux bras de l'interféromètre est déterminée par l'ordre d'interférence correspondant à cette raie, et le calcul de la transformée de Fourier de l'enregistrement, effectué sur ordinateur selon un programme écrit par J. DELOUIS [16], permet la conversion de toutes les amplitudes enregistrées en nombres d'ondes des raies. Suivant la nature des sources et le nombre d'enregistrements effectués, la précision relative varie de 3 à  $5 \cdot 10^{-7}$  [5].



B- SPECTROMETRE A FENTES DE LOUVAIN.

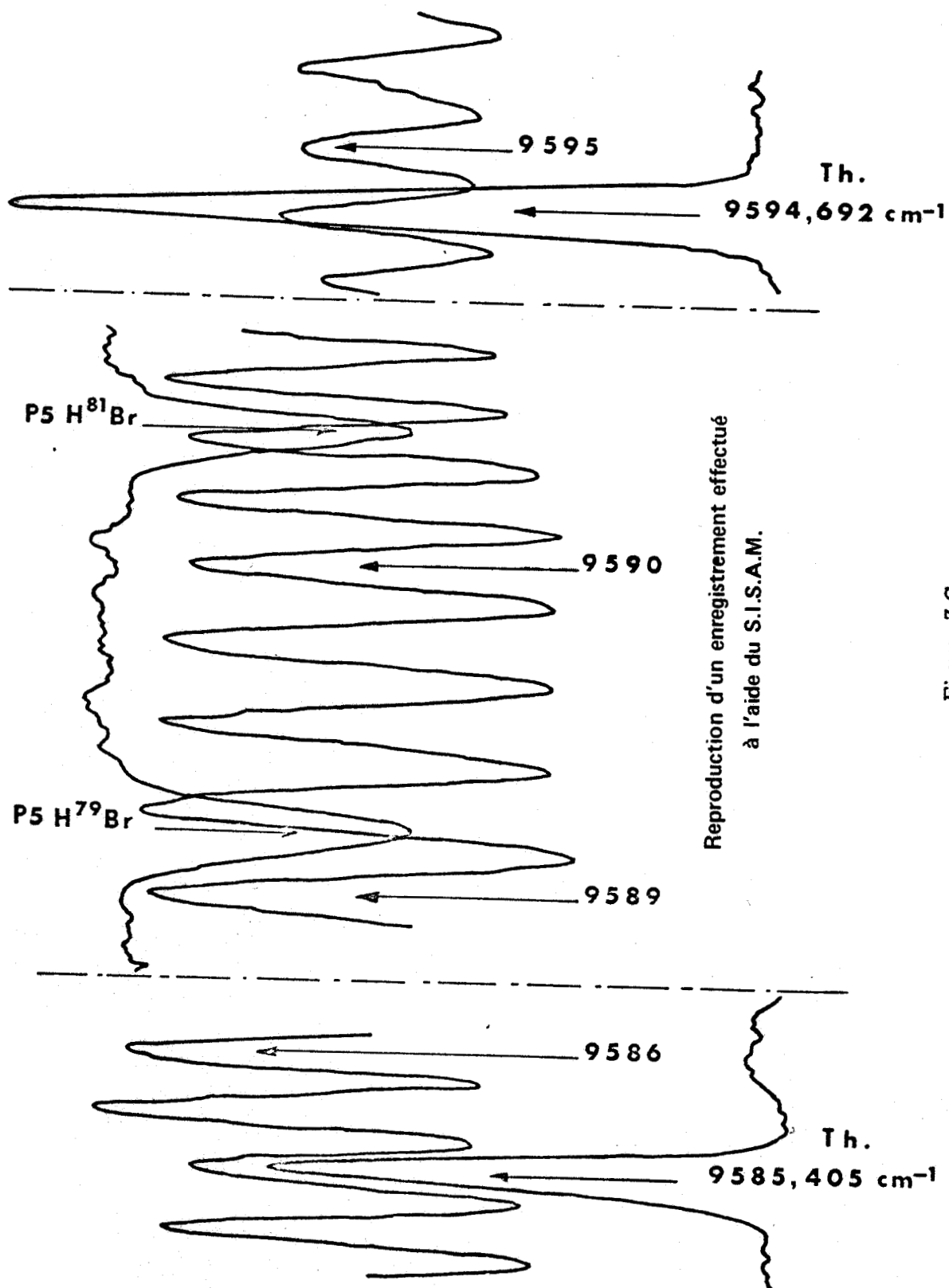
Pendant la rotation du réseau, que l'on suppose parfaitement régulière et continue, le spectre à étudier et le spectre d'étalonnage sont alternativement enregistrés sur un même ruban qui est perforé à un rythme commandé par une horloge à quartz. Si les deux spectres se trouvent dans des ordres différents du réseau, un monochromateur permet de passer de l'un à l'autre. Les signaux correspondants sont tous deux reçus par le même récepteur et subissent par conséquent exactement le même traitement électronique. Les raies à mesurer et les raies étalon, reconstituées par comparaison avec un profil type tenant compte de la fonction d'appareil, occupent donc une position dans l'échelle des temps.

Un calcul d'interpolation quadratique ou cubique par moindres carrés permet de déterminer le nombre d'ondes de la raie inconnue à partir de ceux des huit ou quatorze références les plus proches, selon l'espacement dans le temps des raies étalon. La précision relative obtenue est de l'ordre de  $1 \times 10^{-6}$ .

C- SPECTROMETRE S.I.S.A.M. DE LILLE.

Puisque le balayage du spectre s'effectue par rotation des réseaux, les raies que nous nous proposons de mesurer et les raies étalon sont repérées dans le temps. Il est en fait possible d'améliorer la précision des mesures en repérant directement les raies dans l'échelle des nombres d'ondes. A cet effet, nous enregistrons, sur l'une des voies d'un enregistreur, le signal provenant ou de la source d'absorption ou de la source étalon, et sur l'autre le signal issu d'un interféromètre de Perot-Fabry maintenu sous vide et à température constante. L'intervalle entre ordre  $\alpha$  est fixe et connu avec une incertitude relative de  $1 \times 10^{-5}$  [13].

Une première interpolation linéaire permet le calcul des nombres d'ondes provisoires  $\sigma^{\text{prov}}$  de la cannelure la plus proche de chacune des raies de référence (figure 3-C). L'erreur  $\Delta\sigma^{\text{prov}}$  sur ces nombres d'ondes résulte de trois incertitudes : la première sur l'intervalle entre ordres  $\alpha$ , la seconde sur les nombres d'ondes des raies de référence et la troisième sur les positions relatives des raies et des cannelures [13].



Reproduction d'un enregistrement effectué  
à l'aide du S.I.S.A.M.

- Figure 3-C -



Désignons par  $\sigma_0$  le nombre d'ondes arbitraire d'une cannelure prise comme origine. Le nombre d'ondes  $\sigma_n$  de la  $n^{\text{ième}}$  cannelure comptée à partir de la cannelure origine aura pour valeur :

$$\sigma_n = \sigma_0 + n \alpha$$

Si nous disposons de  $N$  références dans le spectre, il existe  $N$  cannelures dont les nombres d'ondes  $\sigma_n^{\text{prov}}$  sont mesurés. Par conséquent nous pouvons résoudre  $N$  équations à deux inconnues ( $\sigma_0$  et  $\alpha$ )

$$\sigma_n^{\text{prov}} = \sigma_0 + n \alpha$$

Un calcul par moindres carrés d'ordre deux permet de déterminer  $\sigma_0$  et  $\alpha$  à partir des  $N$  données  $\sigma_n^{\text{prov}}$  et de calculer le nombre d'ondes  $\sigma_n$  correspondant à chaque cannelure avec une précision d'autant plus grande que  $N$  est élevé.

Aussi, est-il évident que lors de l'étude d'un spectre, nous avons intérêt à enregistrer le plus grand nombre  $N$  possible de raies étalon.

Les nombres d'ondes des raies étudiées sont calculés, après une seconde interpolation linéaire, à partir des nombres d'ondes calculés correspondant aux cannelures.

Cette méthode permet donc, à partir d'interpolations linéaires, la détermination des nombres d'ondes des raies à partir de ceux de toutes les raies de référence enregistrées. L'incertitude absolue que nous avons obtenue avec cette méthode est de l'ordre de  $10^{-2} \text{ cm}^{-1}$  sur tout le domaine spectral couvert par le S.I.S.A.M. La précision relative est donc de  $2,5 \cdot 10^{-6}$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$  et de  $8 \cdot 10^{-7}$  à  $12500 \text{ cm}^{-1}$ .

D- SPECTROGRAPHE DU LABORATOIRE DE LILLE.

La position des raies est cette fois fixée dans l'espace, puisque le réseau est immobile et que les spectres sont photographiés. Pour pouvoir appliquer directement, à l'analyse d'un spectre, la méthode que nous venons de décrire, nous photographions sur un même film les raies étalon, les raies à mesurer et un spectre cannelé issu d'un Perot-Fabry. Dans le cas particulier de nos mesures, ce Perot-Fabry avait un centimètre d'épaisseur et une finesse de vingt. La précision relative obtenue est de l'ordre de  $3,5 \cdot 10^{-6}$ .

IV) CHOIX DES RAIES DE REFERENCE

Les raies d'absorption de la vapeur d'eau dans la région spectrale située à  $3\,600 \text{ cm}^{-1}$  (bandes  $2\nu_2$ ,  $\nu_1$  et  $\nu_3$ ) ont servi de références pour les spectres mesurés à l'aide du spectromètre de Louvain.

Elles ont été mesurées avec une précision relative de  $3 \cdot 10^{-7}$  à l'aide du spectromètre par transformation de Fourier d'Orsay [17]. Quelques raies du gaz carbonique [18] ont complété ces raies étalon.

Les références utilisées pour les mesures réalisées avec le S.I.S.A.M. sont les raies d'émission du Thorium obtenues par décharge haute fréquence. Les nombres d'ondes de ces raies, que nous avons mesurés en 1970 [19], ont été précisés par A. GIACCHETTI, J. BLAISE, C.H. CORLISS et R. ZALUBAS à l'aide du spectromètre par transformation de Fourier [20].

Le spectre d'émission du thorium de la région visible [21] a été utilisé comme référence pour les mesures faites avec le spectrographe de Lille (bande 0-6 et 0-7 de HBr). Les raies des gaz rares [22] [23] ont également été utilisées.

Remarquons qu'à l'exception de ceux des bandes 0-6 et 0-7 de HBr, tous les nombres d'ondes des raies ont été mesurés directement ou indirectement par le spectromètre à transformation de Fourier. Ce fait est particulièrement favorable à la détermination des constantes d'équilibre de vibration des molécules.

## V) REDUCTION DES CAUSES D'ERREURS SYSTEMATIQUES

- 1) Nous n'envisagerons pas ici les causes d'erreurs systématiques qui ont été analysées par G. GUELACHVILI dans le cas du spectromètre par transformation de Fourier. L'incertitude relative de 3 à  $5 \times 10^{-7}$  tient compte de toutes les erreurs possibles [5].
- 2) Pour les spectrographes photographiques à réseau fixe, l'incertitude provient principalement de la non simultanée de la photographie du spectre à étudier et du spectre de référence. Dans notre cas, nous avons dû effectuer des poses de 12 heures et davantage (bande 0-7 de HBr). Les variations de la pression atmosphérique et de la température, ainsi que les microséismes, ont pour effet de déplacer (ou d'élargir) les raies. Ces effets sont difficiles à réduire et leur incidence sur la mesure est estimée à la suite de plusieurs poses successives.
- 3) Pour les spectromètres à réseaux tournants, les trois principales causes d'incertitude sont :
  - L'introduction, dans le traitement électronique des signaux "à étudier" et "référence", de constantes de temps différentes.
  - Une variation de l'angle d'incidence des faisceaux lumineux sur les réseaux quand on passe des sources à étudier aux sources de référence ;
  - Une rotation non régulière des réseaux.

a) Les deux premières causes d'incertitude sont aisément éliminées si les deux faisceaux suivent dans le spectromètre des chemins identiques et si les signaux correspondants sont reçus par le même récepteur et amplifiés par le même canal électronique.

Le spectromètre de Louvain est étalonné grâce aux raies de la vapeur d'eau et du gaz carbonique résiduels à la pression de  $10^{-2}$  torrs dans le caisson étanche contenant le spectromètre. Une source blanche et un récepteur suffisent donc aux enregistrements des raies étalon et des raies à étudier. Nous avons déjà indiqué comment on peut passer facilement

des unes aux autres si ces différentes raies se trouvent dans des ordres différents du réseau.

Dans le cas du S.I.S.A.M., la source étalon est préréglée. Un miroir permet de couper le faisceau issu de la source d'absorption et d'orienter exactement dans la même direction le faisceau d'étalonnage. Le même récepteur et la même détection électronique sont donc utilisés pour les deux signaux. De plus, le spectre que nous étudions et le spectre de référence sont obtenus dans le même ordre des réseaux, si bien qu'aucune correction d'indice de l'air n'intervient dans le calcul des nombres d'ondes.

β) L'erreur due à une irrégularité éventuelle dans la rotation des réseaux, qui provoque un déplacement des raies dans l'échelle des temps, peut être réduite par l'amélioration des qualités mécaniques des appareils, mais ne peut être chiffrée à priori. Elle est décelée et estimée à la suite d'enregistrements successifs de spectres connus.

Lors de la mesure de spectres inconnus, cette erreur peut être réduite en enregistrant un nombre maximal de raies étalon. Malgré cela, le temps qui sépare l'enregistrement de deux de ces raies peut être trop grand pour permettre une mise en évidence d'un défaut dans la rotation des réseaux.

L'enregistrement permanent de cannelures issues d'un Perot-Fabry de grande épaisseur \*, nous procure, outre une méthode de mesure précise, un moyen de déceler et de mesurer ce type d'irrégularité.

---

\* Pour la plupart des spectres, l'épaisseur a été de deux centimètres.

- BIBLIOGRAPHIE -

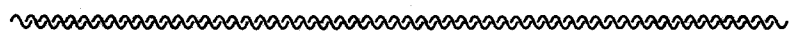
- [1] H.M. MOULD, W.C. PRICE et G.R. WILKINSON Spectrochim. Acta 16, 479 (1960).
- [2] J.K. CASHION and J.C. POLANYI Proc. Roy. Soc. A258, 570 (1960).
- [3] W.S. BENEDICT, R. HERMAN, G.E. MOORE, S. SILVERMAN Can. J. Phys. 34, 830 (1956).
- [4] G. HERZBERG "The Spectra of Diatomic Molecules" Van Nostrand, New Jersey (1950).
- [5] G. GUELACHVILI Thèse Orsay (1973).
- [6] A. FAYT Thèse Louvain (1969).
- [7] P. NIAY et J. THIBAUT D.E.A. Lille (1968).
- [8] J.C. BEAUFILS et P. BERNAGE Thèses de 3e Cycle Lille (1968).
- [9] P. JACQUINOT J. Phys. Radium 19, 223-229 (1958).
- [10] P. CONNES Thèse Paris (1955).
- [11] J. VERGES Thèse Orsay, (1969).
- [12] G. GRANER Thèse Paris (1965).
- [13] P. NIAY Thèse de 3e Cycle Lille (1970).
- [14] H. BOCQUET Thèse de 3e Cycle Lille (1975).
- [15] P. BERNAGE, P. NIAY, H. BOCQUET, R. HOUDART, P. CARLIER Nouv. Rev. d'Opt. Appl. 3 n°2, 89-93 (1972).
- [16] J. DELOUIS Thèse Orsay (1973).

- [17] C. CAMY-PEYRET, J.M. FLAUD, G. GUELACHVILI et C. AMIOT  
Molec. Phys. 26, 825 (1973).
  
- [18] T.K. Mc CUBBIN, J. PLIVA, R. PULFREY, W. TELFAIR, T. TOOD  
J. Molec. Spectrosc., 49, 136 (1974).
  
- [19] P. BERNAGE, R. HOUDART et P. NIAY Spectrochim. Acta 21B,  
261 (1971).
  
- [20] A. GIACCHETTI, J. BLAISE, C.H. CORLISS and R. ZALUBAS  
J. Res. N.B.S. 78A, 247 (1974).
  
- [21] A. GIACCHETTI, R.W. STANLEY and R. ZALUBAS J.O.S.A. 60, 4 (1970).
  
- [22] H.W. THOMPSON "Tables of Wavenumbers for the calibration of  
infrared spectrometers" London, Butterworths (1961).
  
- [23] K. NARAHARI RAO, C.J. HUMPHREYS and D.H. RANK "Wavelength Stan-  
dards in the Infrared" Academic Press, New York (1966).



— CHAPITRE 4 —

**OPTIMISATION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES**



**EN SPECTROMETRIE D'ABSORPTION**



## INTRODUCTION

L'étude de l'optimisation des conditions expérimentales en métrologie d'absorption a été entreprise pour répondre aux deux questions suivantes :

- Quelle forme et quelle amplitude doit avoir une raie d'absorption pour que l'on puisse en mesurer le nombre d'ondes avec un maximum de précision ?
- S'il existe une forme et une amplitude optimales, comment choisir la longueur d'absorption et la pression du gaz absorbant pour les obtenir ?

Il est vrai qu'une règle empirique veut que la profondeur d'absorption soit comprise entre 50 % et 75 % ; mais, outre l'absence de toute justification théorique, cette règle laisse à l'expérimentateur le choix entre une infinité de couples longueur d'absorption-pression du gaz absorbant.

Dans le cas particulier qui nous occupe, l'élément spectral résolu des spectromètres ( $\Delta\nu_0 \approx 0,025 \text{ cm}^{-1}$ ), la demi-largeur Doppler ( $\gamma_D \approx 0,003 \text{ cm}^{-1}$  à  $\sigma = 5.000 \text{ cm}^{-1}$ ), la demi-largeur du profil de Lorentz ( $\gamma_{OL} \approx 0,1 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ ) sont du même ordre de grandeur pour une pression de l'ordre de 100 torrs.

La forme de la raie enregistrée résulte de la convolution du profil de la raie par la fonction d'appareil et pourra donc être fortement modifiée pour une faible variation de la pression du gaz autour de cette valeur.

La connaissance de  $k_0$ , maximum du coefficient d'absorption d'une raie, ne permet de prévoir directement la profondeur maximale d'absorption pour une longueur de parcours donnée, que si la demi-largeur  $\gamma_L$  de la raie est très supérieure à la largeur de la fonction d'appareil.

Dans le cas où la largeur du profil Lorentzien n'est pas très grande devant la largeur Doppler et devant la largeur de la fonction

d'appareil, les conditions expérimentales doivent être déterminées par tâtonnements. Dans le cas de l'acide bromhydrique gazeux, cette méthode présente de graves inconvénients : comme les autres hydracides, ce gaz est très toxique et extrêmement corrosif. Sa manipulation doit être réduite au minimum et les enregistrements des spectres doivent être réalisés dans un court délai après le remplissage des cuves pour éviter la décomposition du gaz et l'attaque chimique des constituants métalliques.

Aussi proposons nous un critère de qualité de mesure qui permet à l'expérimentateur de déterminer les conditions expérimentales dans lesquelles la forme et la profondeur d'absorption des raies seront les plus favorables à la détermination de leurs nombres d'ondes.

Nous reprendrons d'abord une étude récemment publiée où nous montrons que l'optimisation du profil de la raie impose une valeur particulière à chacun des paramètres expérimentaux :

$P$ , pression du gaz en atmosphères

$L$ , longueur d'absorption en mètres.

Ces paramètres seront déterminés en fonction des grandeurs physiques suivantes :

$k_0$ , maximum du coefficient d'absorption en  $m^{-1}$

$\gamma_D$ , demi-largeur du profil Doppler en  $cm^{-1}$

$\gamma_{OL}$ , demi-largeur du profil de Lorentz à la pression atmosphérique en  $cm^{-1}.atm^{-1}$

$\Delta\nu_0$ , élément spectral résolu d'un disperser en  $cm^{-1}$

$R$ , pouvoir réflecteur des miroirs d'une cuve de White.

Dans une deuxième partie, nous montrerons quelles conditions expérimentales particulières en résultent pour l'enregistrement des spectres de HBr.

FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE  
LABORATOIRE DE SPECTROSCOPIE OPTIQUE  
(E.R.A. 303)

B.P. 36, F 59650 Villeneuve-d'Ascq (France)

## OPTIMISATION DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES EN SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION

PAR

P. BERNAGE et P. NIAY

MOTS CLÉS :

Conditions expérimentales  
Spectrométrie d'absorption

KEY WORDS :

Experimental conditions  
Absorption spectrometer

### Choosing of the best experimental conditions with an absorption spectrometer

**SUMMARY :** A test of quality determining the accuracy of the measurement of the wave-numbers of absorption lines is proposed. The research of its maximum enables the choice of the best conditions of experiment according to the shape of the absorption factor of the line and according to the resolving power of the spectrometer that is used. The pressure of the absorbing gas and the distance covered by the light in a « White » cell can be deduced from the system of the graphs to be seen in the paper.

**RÉSUMÉ :** Un critère de qualité qui caractérise la précision de la mesure des nombres d'ondes de raies d'absorption est proposé. La recherche de son maximum permet de choisir les conditions optimales d'expérience suivant la forme du coefficient d'absorption de la raie, et suivant la résolution du spectromètre employé.

La pression du gaz absorbant et la longueur parcourue par la lumière dans une cuve du type White se déduisent des réseaux d'abaques présentés.

### INTRODUCTION

Les études des distributions de population dans les gaz et la détermination des moments de transition nécessitent en spectroscopie d'absorption la connaissance des intensités et des largeurs des raies. De ce fait l'influence perturbatrice de la fonction d'appareil du dispositif d'enregistrement a fait l'objet de nombreux travaux [1, 2, 3, 4, 5, 6].

Nous pouvons retenir de ces publications que si l'intensité intégrée d'une raie d'absorption ne dépend pas de l'appareil de mesure, la forme de la raie y est par contre fortement assujettie.

Le but de ce travail n'est pas de retrouver la forme « vraie » des raies par un procédé de déconvolution, mais de chercher quelle est la convolution la mieux adaptée à une mesure exacte du nombre d'ondes d'une raie résolue.

En premier lieu, il est donc nécessaire de choisir un critère de qualité caractérisant la précision de la mesure, soit  $\rho$ . Il est alors possible d'en étudier l'évolution en fonction de différents paramètres expérimentaux (pression du gaz, longueur parcourue

par la lumière dans le milieu absorbant et fonction d'appareil). Les conditions optimales d'expérience correspondront pour chaque raie au maximum de  $\rho$ .

La présente étude est volontairement limitée au cadre d'une expérience « classique et idéale » d'absorption dans l'infrarouge proche. Une source de lumière blanche dont l'intensité est parfaitement stable pour toutes les longueurs d'onde éclaire une cuve d'absorption à réflexions multiples maintenue à une température constante. La pression du gaz dans la cuve et la longueur d'absorption peuvent être modifiées. Le faisceau lumineux pénètre ensuite dans un spectromètre où il est analysé soit par une méthode séquentielle, soit par une méthode multiplex. Un récepteur (par exemple une cellule au sulfure de plomb), un amplificateur à détection simple ou synchrone complètent une chaîne de mesure que nous supposons parfaitement linéaire.

De plus, nous supposons en particulier d'une part que les constantes de temps sont très inférieures au temps consacré à un élément spectral résolu et d'autre part que l'échelle des abscisses de l'enregistrement est linéaire en nombre d'ondes.

### I. — CHOIX D'UN CRITÈRE $\rho$ DE QUALITÉ D'UNE MESURE

L'expérimentateur qui effectue l'analyse d'un spectre ne mesure pas en général la position des minima des raies (les méthodes de mesure par différenciation ne rentrent pas dans le schéma classique que nous nous sommes fixés). Il choisit le plus souvent entre les différentes méthodes suivantes :

— Si la raie est symétrique, il peut déterminer les abscisses des points de plus grande pente situés à la même ordonnée de part et d'autre du minimum. L'abscisse correspondant au nombre d'ondes de la raie s'obtient alors par simple moyenne arithmétique.

— Dans cette même hypothèse, il peut choisir une méthode du type « Regnault » qui consiste à associer, dans le profil de la raie, des couples de points de même ordonnée et à déterminer l'abscisse du milieu de chaque segment ainsi formé. L'abscisse du centre de la raie se déduit par moyenne sur tous les segments.

— D'une façon plus efficace, il peut procéder par échantillonnage : l'information numérique sur l'intensité du spectre est enregistrée périodiquement. Le spectre est ensuite reconstitué par convolution avec un profil de raie idéal qui est calculé à partir des conditions expérimentales.

Cette dernière méthode est sans doute la plus puissante et trouve son application dans le cas d'un spectre dense où toutes les raies ne sont pas toujours bien résolues (cas des raies dissymétriques).

Quelle que soit la méthode utilisée, la précision finale obtenue sur le nombre d'ondes de la raie dépend plus ou moins directement de la précision avec laquelle l'abscisse de chaque point choisi dans le profil de la raie est définie.

Si  $\tau(\nu)$  caractérise la transmittance apparente du milieu, la pente en un point du profil est  $d\tau/d\nu$ . L'erreur de mesure  $\Delta\nu$  sur l'abscisse, qui résulte d'une imprécision  $\Delta\tau$  sur l'ordonnée est égale à la quantité  $\Delta\tau/(d\tau/d\nu)$ . L'imprécision  $\Delta\tau$  trouve son origine essentiellement dans le bruit de fond. Nous faisons l'hypothèse que  $\Delta\tau$  est égale au rapport bruit sur signal ( $B/S$ ).

L'erreur commise sur l'abscisse du point considéré devient :

$$\Delta\nu = \frac{1}{(d\tau/d\nu)} \left( \frac{B}{S} \right).$$

Cette erreur est minimale au point de la raie où la pente est maximale. D'autre part, en général, la pente évolue très peu entre trente et quatre vingt pour cent de l'absorption maximale. Nous pouvons donc admettre que, dans un tel domaine, l'erreur en chaque point est d'autant plus faible que la pente maximale est plus grande.

Pour toutes les méthodes envisagées précédemment, le critère de qualité de la mesure du nombre d'ondes d'une raie peut donc s'exprimer par :

$$\rho = \frac{1}{\Delta\nu_{\min}} = \left( \max \text{ de } \frac{d\tau}{d\nu} \right) \left( \frac{S}{B} \right).$$

En conclusion nous chercherons par la suite les conditions expérimentales qui rendent maximum le produit de la quantité ( $\max$  de  $d\tau/d\nu$ ) par la valeur du rapport signal sur bruit.

Si le récepteur infrarouge constitue la source principale de bruit, la quantité  $S/B$  est proportionnelle au flux que reçoit le récepteur pour chaque élément spectral résolu. Dans cette hypothèse que nous adoptons pour la suite, les bruits de modulation et d'amplification sont négligés.

### II. — TRANSMITTANCE DE L'ENSEMBLE SOURCE D'ABSORPTION-SPECTROMÈTRE

#### a) Transmittance de source

La source émet un spectre blanc d'intensité constante. Une radiation de fréquence  $\nu$  isolée dans ce spectre traverse une longueur  $L$  d'un gaz absorbant de coefficient d'absorption  $K(\nu)$ . Dans ces conditions la transmittance de source  $\tau_s(\nu)$  est égale à :

$$(1) \quad \tau_s(\nu) = e^{-K(\nu)L}$$

avec

$$(2) \quad K(\nu) = K_0 \left( \frac{\text{Log } 2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{\gamma D}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\text{Log} 2 \left( \frac{x}{\gamma D} \right)^2}}{1 + \left( \frac{\nu - \nu_0 - x}{\gamma L} \right)^2} dx.$$

L'expression (2) est le résultat de la convolution d'un profil Doppler de demi-largeur  $\gamma D$  par un profil Lorentzien de demi-largeur  $\gamma L$ ;  $K_0$  est égal à la quantité  $S/\pi\gamma L$  où  $S$  représente l'intensité intégrée de la raie. Plass et Fivel [7] ont montré que le coefficient  $K(\nu)$  est correctement représenté par (2) dans un domaine de pression s'étendant de quelques millitorrs à quelques atmosphères.

#### b) Transmittance apparente de l'ensemble source-spectromètre

La transmittance apparente est le rapport du flux reçu par le récepteur après traversée du gaz d'absorption au flux reçu lorsque le coefficient d'absorption est nul.

Le flux que reçoit le récepteur est proportionnel au produit de convolution de la transmittance de source  $\tau_s(\nu)$  par la fonction d'appareil  $A(\nu)$  du spectromètre. Dans le cas général  $A(\nu)$  est le résultat du produit de convolution d'une fonction diaphragme  $D(\nu)$  symétrique de largeur  $2a$  par une fonction profil de diffraction symétrique  $P(\nu)$

$$(3) \quad \varphi(\nu) \simeq \int_{-\infty}^{+\infty} A(\nu - \nu_1) e^{-K(\nu_1)L} d\nu_1.$$

Si le coefficient d'absorption était nul ( $K(v) = 0$ ) le flux  $\varphi_M$  reçu par le récepteur serait proportionnel à l'aire de la fonction d'appareil [8]

$$(4) \quad \varphi_M = \int_{-\infty}^{+\infty} A(v - v_1) dv_1.$$

L'expression de la transmittance apparente  $\tau(v)$  se déduit de sa définition :

$$(5) \quad \tau(v) = \frac{\varphi(v)}{\varphi_M} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} A(v - v_1) e^{-K(v_1)L} dv_1}{\int_{-\infty}^{+\infty} A(v - v_1) dv_1}.$$

### c) Rapport signal sur bruit

La cuve d'absorption à réflexions multiples de longueur  $l$  comprend trois miroirs de même pouvoir réflecteur  $R$  (cuve du type White). Pour réaliser une longueur  $L$  d'absorption, il faut effectuer  $\frac{L-l}{l}$  réflexions.

La transparence de la cuve en l'absence de gaz absorbant n'est pas égale à l'unité mais vaut  $R \frac{L-l}{l}$ .

Dans le cadre des hypothèses du § I, le rapport signal sur bruit prend la forme :

$$(6) \quad \frac{S}{B} \approx \varphi_M \cdot R \frac{L-l}{l}.$$

Dans cette expression, la valeur de  $\varphi_M$  n'est fonction que de la seule variable  $u$ , ouverture réduite du spectromètre utilisé. (L'ouverture réduite d'un spectromètre classique se définit comme étant le rapport entre la largeur de la fonction diaphragme et celle de la fonction profil du disperser.) Dans le cas particulier d'un spectromètre S.I.S.A.M., il faut, pour calculer  $u$ , considérer la largeur de la fonction profil d'un seul des dispersers.

## III. — MÉTHODE DE CALCUL NUMÉRIQUE DU MAXIMUM DE LA QUANTITÉ $\rho$

$\rho$  est une fonction des variables ouverture réduite  $u$ , demi-largeur du profil de Lorentz  $\gamma L$  et longueur d'absorption  $L$ ;  $K_0$  maximum du coefficient d'absorption et  $\gamma D$  demi-largeur Doppler sont des paramètres qui ne dépendent que de la nature du gaz étudié et de sa température d'équilibre

$$(7) \quad \rho = \left( \frac{d\tau}{dv} \right)_{\text{Max}} (u, \gamma L, L) \times \varphi_M(u) \times R(L).$$

Pour rechercher le maximum de  $\rho$  nous avons effectué un calcul numérique qui procède par plusieurs étapes.

Dans une première étape, les variables et les paramètres sont fixés, la fréquence  $\nu$  varie par pas  $\Delta\nu$ . Il en résulte un accroissement  $\Delta\tau$  de la transparence et l'existence d'un maximum du rapport  $\Delta\tau/\Delta\nu$ . Le nombre  $\rho$  s'obtient comme simple produit de ce rapport maximum par les quantités  $\varphi_M(u)$  et  $R(L)$ .

Dans une deuxième étape, une des variables est modifiée d'un pas. Le calcul recommence à l'étape 1. L'itération ne s'arrête que lorsque  $\rho$  diminue. Dans les étapes 3 et 4, les autres variables évoluent pas à pas à leur tour dans un calcul qui débute à chaque fois à la première étape et qui s'interrompt dès qu'un maximum est trouvé.

Cette méthode numérique permet donc de déterminer les conditions expérimentales optimales,  $u_{\text{opt}}$ ,  $\gamma L_{\text{opt}}$ ,  $L_{\text{opt}}$ , pour faire la mesure précise d'une raie d'absorption de  $k_0$  et  $\gamma D$  donnés.

Nous avons envisagé plusieurs expériences avec des spectromètres de types différents. Dans tous les cas nous avons supposé que la longueur  $l$  de cuve était égale à 1 m.

## IV. — INFLUENCE DE L'OUVERTURE DES APPAREILS

Dans ce paragraphe nous donnons un exemple de l'évolution de la quantité  $\rho$  avec l'ouverture réduite  $u$ . Les courbes I(Ⓐ) représentent cette évolution en unités arbitraires pour quelques appareils classiques. Dans tous les cas nous avons porté en ordonnée la quantité :

$$\left( \frac{d\tau}{dv} \right)_M (u, \gamma L_{\text{opt}}, L_{\text{opt}}) \times (k_0 = 1, \gamma D = 0, l \Delta\nu_0) \times R \frac{L-l}{L} \int_{-\infty}^{+\infty} A(v) dv.$$

Pour tous les spectromètres,  $\rho$  croît avec  $u$  et ne présente pas de maximum. Si  $u$  augmente, le maximum de la pente des raies diminue (courbes I(Ⓑ)) puisque la résolution diminue et que  $\gamma L_{\text{opt}}$  augmente (courbe I(Ⓒ)); mais l'accroissement du rapport signal sur bruit est prépondérant.

Dans la pratique, pour observer et séparer toutes les raies d'un spectre, il faut augmenter la résolution et diminuer  $\gamma L$ , donc la pression, et c'est le pouvoir de résolution nécessaire à l'étude du spectre qui fixe le choix de la valeur  $u$ . Le compromis, entre résolution et précision de la mesure s'effectue le plus souvent en choisissant  $u$  égal à l'unité.

C'est donc en choisissant, pour une résolution donnée, l'appareil le plus lumineux que la quantité  $\rho$  se trouvera réellement augmentée.

Les résultats qui suivent sont tous obtenus dans le cas où  $u$  est pris égal à l'unité.

## V. — CHOIX DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Les conditions expérimentales optimales de mesure d'une raie d'absorption sont présentées à l'aide du réseau de courbes II. La divergence des résultats entre

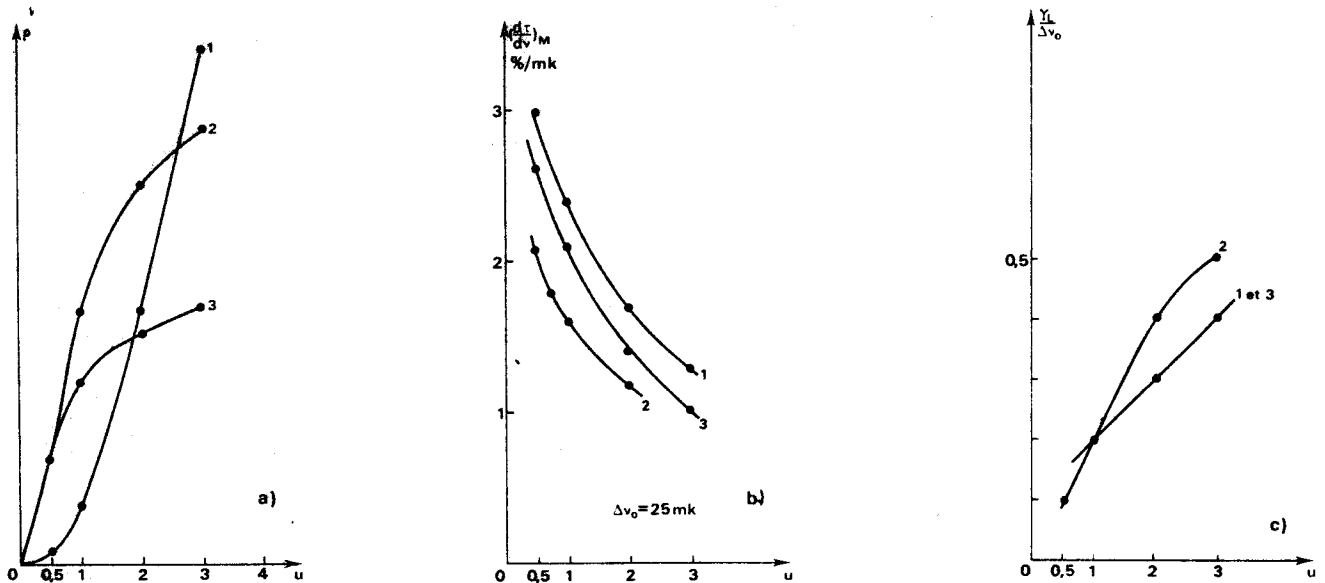


FIG. 1. — Evolution avec  $u$  de (a)  $\rho$ , (b)  $(\Delta\tau/\Delta\nu)_M$ , (c)  $\gamma_L$  (1. spectro fente, 2. S. I. S. A. M, 3. spectrographe).

les différents appareils n'est pas significative devant la précision des calculs et justifie un réseau commun à tous les spectromètres.

Il faut effectuer un enregistrement préliminaire à une pression  $P_1$  afin de déterminer les coefficients  $k_0$  et  $\gamma L$  pour chaque raie. La pression  $P_1$  doit être choisie de telle sorte que le profil des raies soit de type Lorentzien. Les relations (8) sont alors vérifiées.

$$(8) \quad \begin{aligned} \gamma_{P_1}^L &\gg \gamma D \\ \gamma_{P_1}^L &\gg \Delta\nu_0. \end{aligned}$$

Dans ce cas  $\gamma_{P_1}^L$  et  $k_0$  se calculent sans qu'il soit besoin de déconvoluer les raies. Il est alors possible d'utiliser les abaques (courbes II) afin de fixer la longueur d'absorption et la pression optimales.

Si  $k_0$  est inférieur à 0,1, cette longueur optimale est indépendante de  $\gamma D$  (courbe IIa) et ne dépend que de  $k_0$ . Les courbes II d permettent la détermination de la longueur si  $k_0$  est supérieur à 0,1. La valeur de  $\gamma L_{opt}$  doit être choisie à la fois en fonction de l'intensité de la raie et de sa largeur Doppler (courbes II b II c). La pression optimale  $P_{opt}$  se déduit de cette valeur  $\gamma L_{opt}$  à l'aide de l'expression (9)

$$(9) \quad P_{opt} = \frac{\gamma L_{opt} \times P_1}{\gamma_{P_1}^L}$$

L'évolution du facteur  $\rho$  dans le cas où seule la longueur est adaptée est représentée sur la courbe IIIa. Les variations de  $\rho$  au voisinage de son maximum sont relativement faibles et la valeur de la pression peut être choisie à quelques pour cent près sans que la qualité de la mesure soit très affectée.

Un résultat identique est obtenu lorsque seule la pression est adaptée (courbe III b).

Le réseau de courbes IV montre l'évolution du pourcentage d'absorption en fonction de  $k_0$  et  $\gamma D$  pour des longueurs et pressions adaptées. Une raie

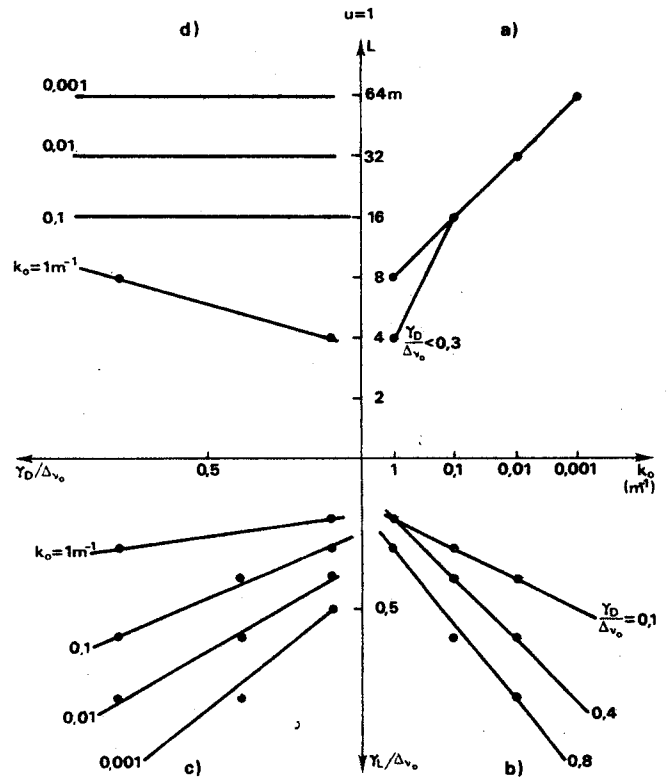


FIG. 2. — Système d'abaques pour  $R = 0,98$ .

n'est pas décelable si l'absorption en pour cent est plus faible que le rapport bruit sur signal. Pour mettre donc en évidence ces raies de faible intensité, il faut augmenter le rapport signal sur bruit ainsi que le pourcentage d'absorption. Un accroissement de la pression au delà de la valeur optimale pour la mesure permet d'améliorer le pourcentage d'absorption, (courbe IIIa en pointillé) mais le gain reste faible et

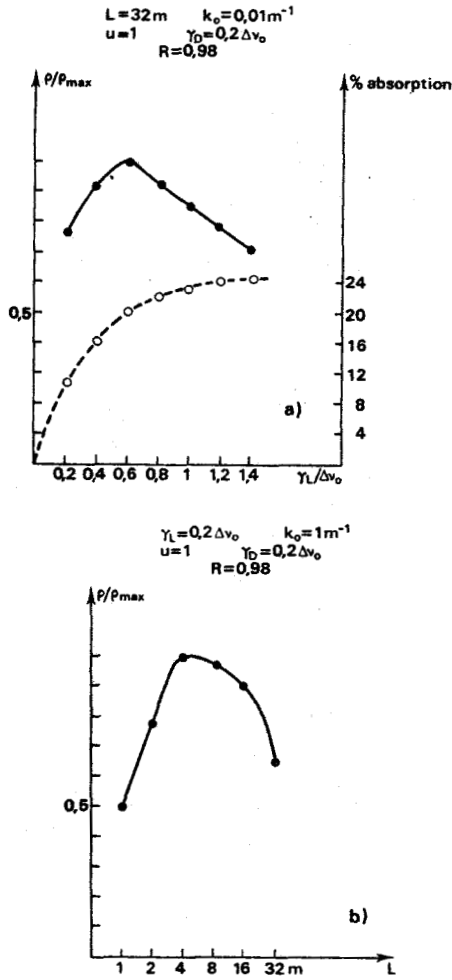


FIG. 3. — Evolution de  $\rho$  avec (a)  $\gamma_L$ , (b)  $L$ . Evolution de la profondeur d'absorption avec  $\gamma_L$  (en pointillé).

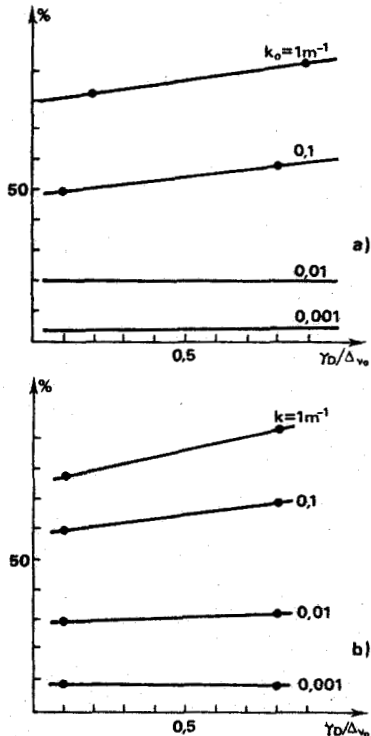


FIG. 4. — Evolution de la profondeur d'absorption avec  $\gamma_D$  pour (a)  $R = 0,98$ , (b)  $R = 0,99$ .

cette méthode n'est pas à préconiser. Par contre une augmentation de la longueur  $l$  de la cuve d'absorption permet la mise en évidence d'un plus grand nombre de raies faibles (courbe IIIb). A titre d'exemple nous avons tracé le réseau de courbes V qui correspond au réseau II dans le cas d'une longueur double de cuve (2 m). Cet allongement de cuve équivaut sensiblement à choisir un pouvoir réflecteur des miroirs, racine carrée du précédent. Une difficulté importante provient de ce que chaque raie doit être enregistrée avec des conditions expérimentales qui lui sont propres, ce qui est peu commode à réaliser dans la pratique. Il est plus simple, en général, d'effectuer plusieurs enregistrements dans des conditions différentes, chacun étant plus particulièrement approprié à une catégorie de raies.

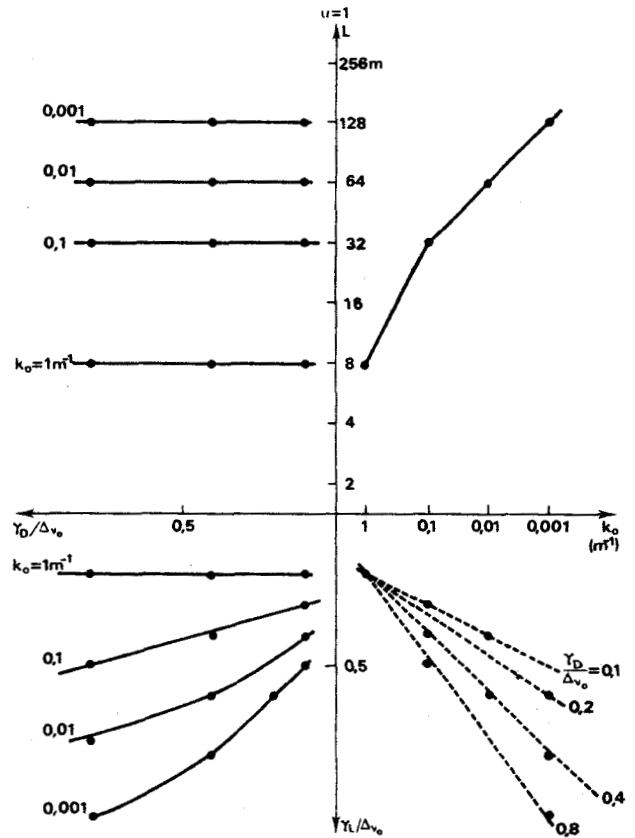


FIG. 5. — Système d'abaques pour  $R = 0,99$ .

## VI. — CONCLUSION

Cette étude permet de déterminer les conditions expérimentales optimales pour obtenir la meilleure précision de mesure des nombres d'ondes de raies d'absorption. Cette détermination a été rendue possible par le choix d'un critère de qualité qu'il est sans doute possible de discuter. Les hypothèses restrictives et la précision des calculs limitée par la largeur des pas ne permettent en fait que la détermination d'un domaine de pression et de longueur d'absorption. Cette étude a toutefois l'intérêt de fixer ce domaine



en fonction de très nombreux paramètres et de présenter les résultats sous forme d'abaques dont l'utilisation est aisée.

Elle montre en outre l'avantage que procure l'emploi d'un spectromètre de grand facteur de mérite lorsqu'il est associé à une cuve à réflexions

multiples, pour la mesure des nombres d'ondes des raies de très faible intensité.

---

REMERCIEMENTS : Nous ne voulons pas terminer la présentation de ce travail sans remercier M. le Pr. SCHILTZ qui nous a toujours prodigué conseils et encouragements.

\* \* \*

### BIBLIOGRAPHIE

- [1] AMAT. — Publications Scientifiques du ministère de l'Air, 1953, n° 276.
- [2] KOSTKOWSKI (H. J.), BASS (A. M.). — *J.O.S.A.*, 1956, 46, 12.
- [3] BENEDICT (W. S.), HERMAN (R.), MOORE (G. E.), SILVERMAN (S.). — *Canad. J. Phys.*, 1956, 34, 830.
- [4] BENEDICT (W. S.), HERMAN (R.), MOORE (G. E.), SILVERMAN (S.). — *Canad. J. Phys.*, 1956, 34, 850.
- [5] LEVY (A.), MARIEL-PIOLLET (E.), BOUANICH (J. P.), HAEUSLER (C.). — *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer.*, 10, 203.
- [6] ARCAS (P.), HOCHARD-DEMOLLIÈRE (L.). — *Canad. J. Phys.*, 1968, 46, 1697.
- [7] PLASS (G. N.), FIVEL (D. I.). — *Astrophys. J.*, 1953, 117, 225.
- [8] BOUSQUET (P.). — *Spectroscopie instrumentale*. Dunod Université, édit., Paris, 1969.

(Manuscrit reçu le 21 février 1975.)

## II) REMARQUES CONCERNANT NOTRE PUBLICATION

### A- PROFIL DES RAIES.

L'expression (2) qui figure dans notre publication s'obtient par la convolution d'une fonction profil de "Doppler" (demi-largeur  $\gamma_D$ ) avec celle d'un profil lorentzien de demi-largeur  $\gamma_L$ . Un certain nombre d'hypothèses simplificatrices sont à l'origine de ce résultat ; en particulier :

- les largeurs collisionnelles et "Doppler" des raies sont beaucoup plus grandes que la largeur naturelle ;
- La distribution des vitesses moléculaires est indépendante de la probabilité collisionnelle ; en d'autres termes, la largeur "Doppler" ne dépend pas de la pression.

Généralement, en spectrométrie infra-rouge, la largeur "Doppler" calculée dans le cas de la deuxième hypothèse est très grande devant la largeur naturelle ( $\sim 10^{-13} \text{ cm}^{-1}$ ) : par exemple, dans le cas de HBr,  $\gamma_D = 0,0035 \text{ cm}^{-1}$  à température ambiante et pour  $\sigma = 5000 \text{ cm}^{-1}$ . Comme nous venons de le montrer, en spectrométrie d'absorption, il convient de choisir la pression du gaz absorbant de telle sorte que la largeur du profil lorentzien soit du même ordre que la largeur Doppler. Il semble donc que la première hypothèse soit justifiée. Par contre, la deuxième hypothèse semble plus sujette à caution, puisque des variations de distribution des vitesses moléculaires de gaz absorbants ont été mise en évidence expérimentalement en les mélangeant à des gaz "tampons" (Air, Xe, Ar, Kr, etc...) [9, 10]. Une étude expérimentale récente [11] a été entreprise dans un but analogue sur une raie de rotation  $Q(8,7)$  de la bande de vibration  $\nu_2$  de  $\text{NH}_3$  gazeux, sans gaz étranger "tampon". Cette expérience a permis de mesurer la variation de la largeur de "Lorentz" avec la pression (entre 0,1 et 1 torr) pour différentes classes de vitesses moléculaires.

La variation a été trouvée égale à 24,2 MHz/torr pour la classe de vitesse nulle et de 26 MHz/torr pour la classe de vitesse égale à 1,84 u, u étant la vitesse la plus probable ( $u = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}$ ).

La largeur lorentzienne dépend donc peu, dans ce cas particulier, de la classe de vitesse. Nous pouvons donc faire l'hypothèse qu'inversement la distribution des vitesses est peu affectée par l'augmentation de la pression, puisque les molécules rapides ont une probabilité de collision à peine supérieure à celle des molécules lentes. Il faut donc seulement admettre, pour que la relation (2) soit justifiée, que ce résultat obtenu dans un cas particulier peut s'étendre aux autres gaz purs constitués par des molécules polaires.

B- REMARQUE CONCERNANT LE RAPPORT SIGNAL-SUR-BRUIT.

Dans notre publication, nous avons étudié la qualité d'une mesure en supposant que le rapport Signal-sur-Bruit est proportionnel au signal reçu par les récepteurs. En toute rigueur, cette hypothèse n'est pas juste dans le cas d'un récepteur photographique.

La détermination du rapport Signal-sur-Bruit d'un récepteur photographique est extrêmement complexe parce qu'il est fonction d'un très grand nombre de paramètres, tel que l'éclairement, le temps de pose, la densité, le seuil de détection [12]. Toutefois, pour de faibles éclaircissements, le rapport Signal-sur-Bruit est pratiquement proportionnel au signal [12]. Nous avons donc retenu cette loi de proportionnalité, puisque l'éclairement des plaques photographiques devient très faible après un grand nombre de réflexions de la lumière sur les miroirs des cuves de White : l'étude des spectres rovibrationnels dans le domaine visible exige, dans la plupart des cas, de grandes longueurs d'absorption.

III) APPLICATION AU CAS DE LA MOLECULE HBr

Les résultats présentés dans notre publication sous forme d'abaques, nous ont permis de définir les conditions expérimentales de l'enregistrement des différentes bandes de HBr et de DBr ; nous nous contenterons de reproduire ici, à titre d'exemple, l'étude faite dans le cas de HBr.

Il faut, pour appliquer notre méthode, connaître la valeur du maximum  $k_0$  du coefficient d'absorption et la demi-largeur  $\gamma_{1L}$  du profil de Lorentz à la pression  $P_1$ .

Nous avons donc tout d'abord réalisé un enregistrement des bandes 0-2 à 0-5 de HBr avec une longueur d'absorption de deux mètres et à la pression atmosphérique  $P_0$ , pression suffisante pour que les conditions définies par l'équation 8 de la publication soient vérifiées.

$$\gamma_{P_0}^L \gg \gamma_D$$

$$\gamma_{P_0}^L \gg \Delta\nu_0$$

Les valeurs des maximums  $k_0$  des coefficients d'absorption pour chacune des raies des quatre bandes ont pu ainsi être déterminées sans aucun calcul de déconvolution.

D'autre part, pour une pression de gaz donné, la demi-largeur à mi-hauteur  $\gamma_L$  est en première approximation indépendante du nombre quantique  $v$  [4]. Nous avons donc admis que les valeurs de  $\gamma_L$  étaient, pour chacune des raies de rotation des diverses bandes de vibration, égales à celles qui ont été mesurées dans le cas de la bande 0-1 [13].

Enfin, la demi-largeur Doppler  $\gamma_D$  se calcule aisément et  $\Delta\nu_0$ , élément spectral résolu d'un disperseur, nous est connu.

La valeur du pouvoir réflecteur des miroirs de la cuve de White (annexe de ce chapitre) permet donc de déterminer les longueurs d'absorption et les pressions de gaz optimales.

Pour effectuer les calculs présentés dans les tableaux 4-A et 4-B, nous avons considéré le cas de deux cuves de White, l'une de un mètre, l'autre de deux mètres de longueur et admis que le pouvoir réflecteur des miroirs restait égal à 0,98 pour les différentes régions spectrales.

Nous avons en outre fait l'hypothèse que le rapport  $k_0(v)/k_0(v+1)$ , trouvé de l'ordre de 7 dans le cas où  $v = 4$ , gardait la même valeur quand  $v$  augmente.

Les valeurs de  $\Delta\nu_0$  sont conditionnées par le spectromètre utilisé. Rappelons que nous nous sommes servis d'un S.I.S.A.M. pour les bandes 0-2,

- TABLEAU 4-A -

CONDITIONS EXPERIMENTALES OPTIMALES POUR LA MESURE DU  
NOMBRE D'ONDES DE LA RAIE R(3) DE CHACUNE DES BANDES DE VIBRATION DE HBr

| Bande | $k_0 \text{ m}^{-1}$ | $\gamma_D \text{ cm}^{-1} \times 10^3$ | $\Delta\nu_0 (\text{cm}^{-1}) \times 10^3$ | Cuve de 1 m de longueur |                        |                   | Cuve de 2 m de longueur |                        |                   |
|-------|----------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------|-------------------------|------------------------|-------------------|
|       |                      |                                        |                                            | $L_{\text{opt}}$ (en m) | $\gamma_L/\Delta\nu_0$ | $P_{\text{Torr}}$ | $L_{\text{opt}}$ (en m) | $\gamma_L/\Delta\nu_0$ | $P_{\text{Torr}}$ |
| 0-2   | 4,65                 | 3                                      | 25                                         |                         |                        |                   |                         |                        |                   |
| 0-3   | 0,2                  | 4,5                                    | 25                                         | 8                       | 0,2                    | 38                | 25                      | 0,2                    | 38                |
| 0-4   | 0,09                 | 6                                      | 25                                         | 16                      | 0,3                    | 57                | 32                      | 0,3                    | 57                |
| 0-5   | 0,013                | 7                                      | 25                                         | 30                      | 0,5                    | 95                | 60                      | 0,5                    | 95                |
| 0-6   | $2 \cdot 10^{-3}$    | 8                                      | 56                                         | 50                      | 0,5                    | 215               | 100                     | 0,5                    | 215               |
| 0-7   | $3 \cdot 10^{-4}$    | 9                                      | 31                                         | 110                     | 0,7                    | 168               | 200                     | 0,8                    | 192               |



$$\gamma_{P_0} L = 0,1 \text{ cm}^{-1}$$

- TABLEAU 4-B -

CONDITIONS OPTIMALES POUR LA MESURE DU NOMBRE D'ONDES  
DE LA RAIE R(10) DE CHACUNE DES BANDES DE VIBRATION DE HBr

| Bande | $k_0 \text{ m}^{-1}$ | $\gamma_D \text{ cm}^{-1} \times 10^3$ | $\Delta\nu_0 \text{ cm}^{-1} \times 10^3$ | Cuve de 1 m de longueur    |                          |                   | Cuve de 2 m de longueur    |                          |                   |
|-------|----------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------|--------------------------|-------------------|----------------------------|--------------------------|-------------------|
|       |                      |                                        |                                           | $L_{\text{opt}}$<br>(en m) | $\gamma_L / \Delta\nu_0$ | $P_{\text{Torr}}$ | $L_{\text{opt}}$<br>(en m) | $\gamma_L / \Delta\nu_0$ | $P_{\text{Torr}}$ |
| 0-2   | 0,46                 | 3                                      | 25                                        | 8                          | 0,2                      | 76                | 16                         | 0,2                      | 76                |
| 0-3   | 0,02                 | 4,5                                    | 25                                        | 24                         | 0,4                      | 152               | 50                         | 0,35                     | 133               |
| 0-4   | $9 \cdot 10^{-3}$    | 6                                      | 25                                        | 34                         | 0,5                      | 190               | 70                         | 0,5                      | 190               |
| 0-5   | $1,3 \cdot 10^{-3}$  | 7                                      | 25                                        | 60                         | 0,7                      | 266               | 120                        | 0,7                      | 266               |
| 0-6   | $2 \cdot 10^{-4}$    | 8                                      | 56                                        | 100                        | 0,6                      | 516               | 200                        | 0,6                      | 516               |
| 0-7   | $3 \cdot 10^{-5}$    | 9                                      | 31                                        | 220                        | 0,8                      | 384               | 500                        | 0,8                      | 384               |

$$\gamma_{P_0} L = 0,05 \text{ cm}^{-1}$$



0-3, 0-4 et 0-5 et d'un spectrographe à réseau de quatre mètres de focale pour les bandes 0-6 et 0-7. Nous avons effectué la détermination des longueurs d'absorption et des pressions de gaz absorbant optimales dans le cas de la raie la plus intense R(3) de chaque bande (tableau 4-A) et dans le cas de la raie R(10) d'intensité environ vingt fois plus faible (tableau 4-B).

La comparaison de ces deux tableaux appelle les commentaires suivants :

- les variations d'intensité des raies au sein d'une même bande est telle que chaque bande devra être enregistrée plusieurs fois dans des conditions de longueur et de pression différentes ;
- pour les raies très faibles, la longueur  $L_{opt}$  est doublée quand on passe de la cuve longue de un mètre à celle de longueur égale à deux mètres, sans que la pression  $P_{opt}$  soit sensiblement augmentée.

La qualité de la mesure est donc approximativement doublée.

Cette étude a non seulement permis de choisir les conditions expérimentales de longueur d'absorption et de pression de gaz qui conviennent le mieux à une mesure précise des nombres d'ondes, mais aussi de définir les caractéristiques des cuves de White que nous avons construites.

#### IV) CARACTERISTIQUES DES CUVES DE WHITE

Nous avons montré dans la publication "Optimisation des conditions expérimentales en spectrométrie d'absorption" que le rapport  $S/B$  (Signal-sur-Bruit) du signal délivré par la cellule est proportionnel d'une part au flux maximum  $\varphi_M$  transmis par l'ensemble source-spectromètre et d'autre part à la quantité  $R \frac{L-l}{l}$ .  $R$  désigne le pouvoir réflecteur des miroirs,  $L$  la longueur d'absorption et  $l$  la longueur de la cuve.

$$(1) \quad \frac{S}{B} = \varphi_M \cdot R \frac{L-l}{l}$$

Puisque le flux  $\varphi_M$  transmis est proportionnel à l'étendue du faisceau lumineux, il faut que sa limitation provienne du spectromètre, et non de la cuve, de façon à bénéficier du meilleur rapport S/B possible pour la résolution choisie.

A- CONDITIONS DE CONSERVATION D'ETENDUE.

Nous désignerons par D le diamètre de l'image de sortie S' que nous supposerons circulaire \*, et par  $D_1$  celui du faisceau qui recouvre les miroirs identiques (figure 4-C)  $M_1$  et  $M_2$ .

L'étendue  $\Gamma$  du faisceau qui sort de la cuve de longueur  $\ell$ , a pour expression

$$(2) \quad \Gamma = \frac{\pi^2}{16} \frac{D^2 D_1^2}{\ell^2}$$

Pour une cuve donnée,  $D_1$  et  $\ell$  sont fixes si les miroirs sont correctement couverts, ce que nous supposerons par la suite. Les dimensions de l'image S' peuvent être changées par simple modification de l'optique d'entrée de cuve. L'étendue  $\Gamma_S$  du faisceau admis par le spectromètre sera supposée constante au cours de l'enregistrement d'une bande (la résolution peut ne pas être modifiée en cours d'enregistrement).

L'adaptation d'étendue est réalisée quand l'équation suivante est satisfaite

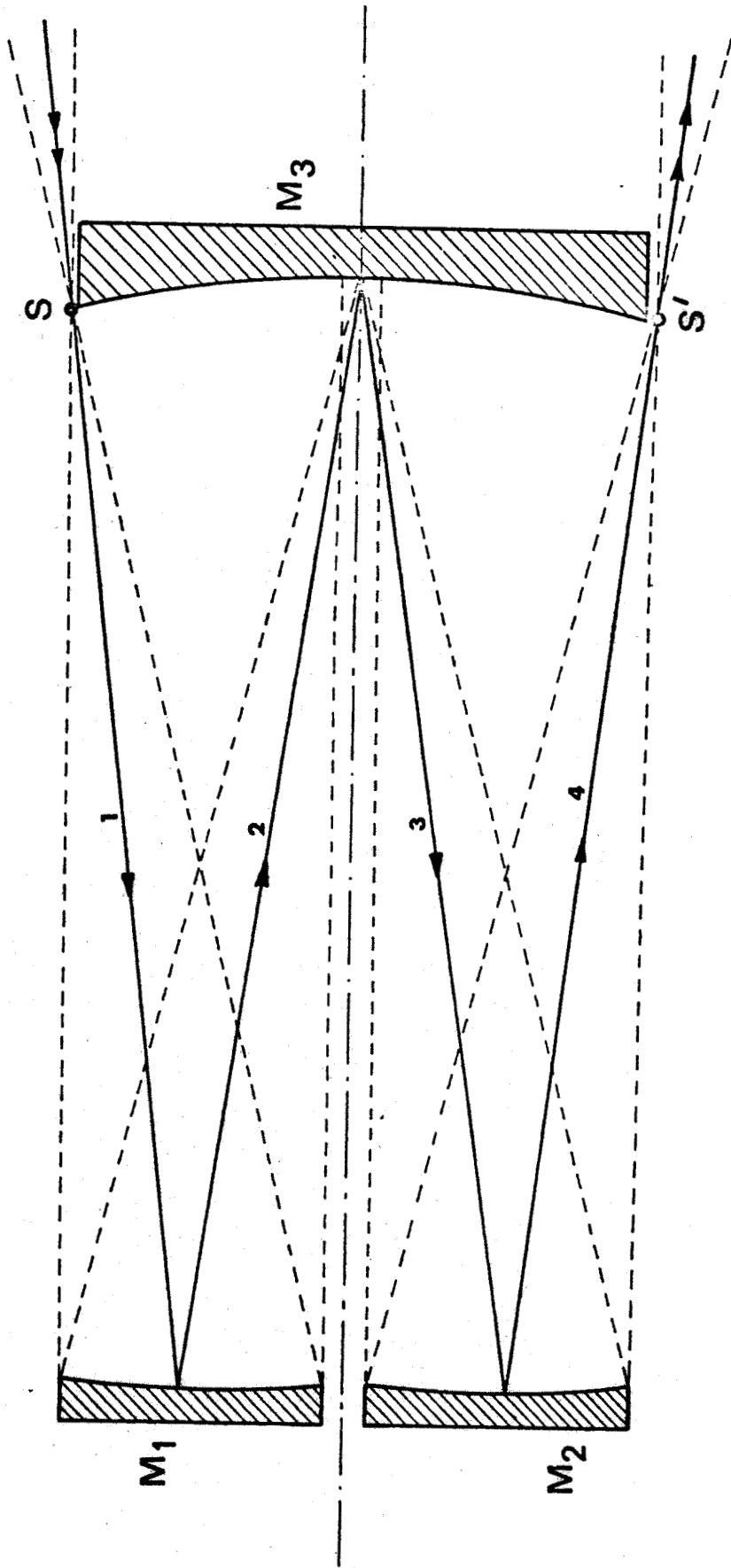
$$(3) \quad \Gamma_S = \Gamma = \frac{\pi^2}{16} \frac{D^2 D_1^2}{\ell^2}$$

---

\* Cette étude est donc directement applicable dans le cas d'utilisation de spectromètres à diaphragmes circulaires. Elle pourrait être facilement étendue aux cas de spectromètres à fentes.



Disposition des éléments et des faisceaux dans une cuve de White.



— Figure 4-C —



Cette relation implique que le diamètre  $D$  de l'image est imposé. Le nombre de réflexions sur le miroir  $M_3$  de dimension  $D_3$  ne peut donc dépasser  $2N - 1$  si  $N$  est égal à  $\frac{D_3}{D}$  (il est possible de faire deux rangées parallèles d'images sur le miroir  $M_3$ ).

La longueur d'absorption maximale qu'il est possible d'obtenir sans perte d'étendue sera donc :

$$(4) \quad L_M = 4 \frac{D_3}{D} \ell$$

Remplaçant  $D$  par sa valeur tirée de (3), nous obtenons

$$(5) \quad L_M = \frac{\pi D_3 D_1}{\sqrt{\Gamma_S}}$$

La longueur maximale est donc limitée dans ce cas uniquement par les dimensions des miroirs  $M_1$  ( $M_2$ ) et  $M_3$ . Ces dimensions doivent donc être choisies lors de la construction des cuves, pour que la longueur optimale  $L_{opt}$  précédemment calculée soit toujours plus petite que la longueur maximale  $L_M$ .

#### B- REALISATION DES CUVES.

Nous avons réalisé deux cuves d'absorption de longueur 1 m et de longueur 2 m. Les dimensions des trois miroirs  $M_1$ ,  $M_2$  et  $M_3$  sont de 15 cm pour la première. Pour la seconde, la largeur du miroir  $M_3$  atteint 25 cm. Nous donnons dans le tableau 4-D les longueurs maximales  $L_M$  que chacune de ces deux cuves permet d'obtenir dans l'hypothèse où l'étendue du faisceau reste supérieure à celle admise par le S.I.S.A.M. Ces longueurs maximales varient comme  $\sqrt{K}$ ,  $K$  étant l'ordre du réseau dans lequel la radiation de nombre d'ondes  $\sigma$  est étudiée.

- TABLEAU 4-D -

LONGUEUR D'ABSORPTION MAXIMALE  
COMPATIBLE AVEC L'ETENDUE DU S.I.S.A.M.

| Ordre des réseaux | Nombres d'ondes (cm <sup>-1</sup> ) | Longueur maximale L <sub>M</sub> en m |                     |
|-------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------------|
|                   |                                     | Cuve de un mètre                      | Cuve de deux mètres |
| 3                 | 5.000                               | 112                                   | 187                 |
| 4                 | 6.600                               | 130                                   | 216                 |
| 5                 | 8.300                               | 145                                   | 242                 |
| 6                 | 10.000                              | 160                                   | 265                 |
| 7                 | 11.660                              | 172                                   | 286                 |



- ANNEXE -

MESURE D'UN POUVOIR REFLECTEUR VOISIN DE L'UNITE  
POUR UNE RADIATION DE NOMBRE D'ONDES CONNU

Après  $n$  réflexions sur les miroirs de la cuve de White, le flux lumineux incident  $\phi_0$  prend à la sortie une valeur  $\phi_n$  donnée par l'expression :

$$\phi_n = R^n \phi_0$$

Nous supposons que les trois miroirs sont uniformément recouverts d'un revêtement de même pouvoir réflecteur  $R$ . (Si les miroirs avaient des pouvoirs réflecteurs différents, le raisonnement qui suit resterait correct, mais les formules seraient un peu plus complexes.) A la sortie de la cuve, la lumière pénètre dans un monochromateur qui laisse sortir dans sa bande passante un flux mesuré à l'aide d'une chaîne de mesure comprenant généralement un récepteur, un amplificateur et un enregistreur. L'amplitude  $S_n$  du signal enregistré est proportionnelle à la fois au gain  $A_n$  de la chaîne d'amplification et au flux  $\phi_n$  reçu par le récepteur

$$S_n = A_n \phi_n$$

Le gain  $A_n$ , dont l'un des paramètres est la réponse du récepteur au flux  $\phi_n$ , peut varier avec  $\phi_n$ . Quand nous augmentons le nombre de réflexions depuis  $n$  jusqu'à  $n+p$ , le gain devient  $A_{n+p}$  et le signal enregistré  $S_{n+p}$ .

Le rapport des amplitudes des signaux a pour expression :

$$\frac{S_{n+p}}{S_n} = \frac{A_{n+p}}{A_n} \frac{\phi_{n+p}}{\phi_n} = \frac{A_{n+p}}{A_n} R^p$$

Le pouvoir réflecteur peut alors être calculé à partir de la mesure  $\frac{S_{n+p}}{S_n}$ , si le rapport des gains  $A_{n+p}/A_n$  est connu

$$R = \left( \frac{S_{n+p}}{S_n} \frac{A_n}{A_{n+p}} \right)^{1/p}$$

Si le gain de la chaîne de mesure est constant, le pouvoir réflecteur se calcule facilement :

$$R = \left( \frac{S_{n+p}}{S_n} \right)^{1/p}$$

C'est ce qu'on admet souvent, pourtant, si la réponse de la chaîne de mesure n'était pas proportionnelle au flux incident, mais suivait, par exemple, une loi exponentielle  $A_n = A_0 e^{\alpha n}$  le pouvoir réflecteur apparent serait :

$$R = \left( \frac{S_{n+p}}{S_n} \right)^{1/p} e^{-\alpha}$$

Il en résulterait une erreur systématique qu'il est nécessaire de déceler et d'éliminer. Supposons donc d'abord que la chaîne soit linéaire et calculons dans cette hypothèse l'erreur sur la valeur de R ainsi déterminée : si les signaux sont mesurés avec une précision absolue  $\delta$ , l'erreur relative sur R est :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\delta}{A_n} \left( \frac{1}{p} + \frac{1}{pR^p} \right)$$

Puisque  $p$  n'est théoriquement limité que par le nombre d'images que l'on peut juxtaposer sur le miroir de front, l'erreur relative sur  $R$  peut dans la pratique être beaucoup plus petite que l'erreur relative  $\delta/A_n$ . Elle est minimale quand :

$$p = - \frac{1 + R^p}{\text{Log } R} = - \frac{1,278}{\text{Log } R}$$

Pour contrôler la linéarité de la réponse de la chaîne de mesure au flux incident, il faut pouvoir modifier ce flux d'une façon connue. La méthode qui consiste à disposer sur le faisceau lumineux des couches de matière absorbante ne peut convenir, car la transmission de telles couches devrait être mesurée par la méthode que nous venons d'indiquer.

Nous utilisons donc une méthode qui consiste à interposer sur le faisceau supposé parallèle des caches en forme de peigne (dont les dimensions sont suffisantes pour rendre la diffraction négligeable) pour pallier une éventuelle variation d'éclairement sur une section droite du faisceau. Nous mesurons pour différents caches l'amplitude du signal enregistré. La loi de réponse de la chaîne de mesure est alors connue à la précision des mesures. La mesure du pouvoir réflecteur  $R$  des miroirs est alors possible.

- BIBLIOGRAPHIE -

- [1] AMAT, Publications Scientifiques du ministère de l'Air, n° 276 (1953).
- [2] H.J. KOSTKOWSKI, A.M. BASSE J.O.S.A., 46, 12 (1956).
- [3] W.S. BENEDICT, R. HERMAN, G.E. MOORE, S. SILVERMAN  
Canad. J. Phys., 34, 830 (1956).
- [4] W.S. BENEDICT, R. HERMAN, G.E. MOORE, S. SILVERMAN  
Canad. J. Phys., 34, 850 (1956).
- [5] A. LEVY, E. MARIEL-PIOLLET, J.P. BOUANICH, C. HAEUSLER  
J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer., 10, 203 (1970).
- [6] P. ARCAS, L. HOCHARD-DEMOLLIERE Canad. J. Phys., 46, 1697 (1968).
- [7] G.N. PLASS, D.I. FIVEL Astrophys. J., 117, 225 (1953).
- [8] P. BOUSQUET Spectroscopie instrumentale, Dunod Université,  
édit., Paris (1969).
- [9] P.R. BERMAN Comments Atom. Mol. Phys., 5, 19 (1976).
- [10] R.S. ENG, A.R. CALAWÁ, T.C. HARMAN, P.L. KELLEY, A. JAVAN  
Appl. Phys. Letters, 21, 303 (1972).
- [11] A.T. MATTICK, N.A. KURNIT and A. JAVAN Chem. Phys. Letters,  
38, 176 (1976).
- [12] P. BOUCHAREINE Thèse Orsay (1970).
- [13] H.J. BABROV J. Chem. Phys., 40, 3 (1964).

- CHAPITRE 5 -

SPECTRES DES VARIETES ISOTOPIQUES  $H^{79}Br$ ,  $H^{81}Br$ ,

~~~~~

$D^{79}Br$ ,  $D^{81}Br$  DE L'ACIDE BROMHYDRIQUE GAZEUX

~~~~~



## INTRODUCTION

Après un bref exposé sur l'aspect général que présentent les bandes d'absorption de HBr et de DBr, nous résumerons les conditions expérimentales dans lesquelles les mesures ont été réalisées. Pour plus de détails, nous invitons le lecteur à se reporter aux articles que nous avons fait paraître et qui traitent de ces spectres [1 à 7].

Par contre, nous rassemblerons tous les nombres d'ondes que nous avons mesurés puisque ceux-ci n'ont été que partiellement publiés. Nous expliquerons également comment nous avons déterminé les incertitudes qui s'y rattachent.

### I) ASPECT GENERAL DES SPECTRES DE HBr ET DE DBr

#### A- SPECTRE DE HBr.

Il existe deux isotopes naturels du brome en abondances relatives 49,8 % pour le brome 81 et 50,2 % pour le brome 79 [8]. Puisque les deux variétés isotopiques  $H^{79}Br$  et  $H^{81}Br$  ont des masses très voisines, les raies de mêmes nombres quantiques  $v$  et  $J$  sont très proches : leurs distances varient de  $0,35 \text{ cm}^{-1}$  (bande 0-1) à  $2,5 \text{ cm}^{-1}$  (bande 0-7). Cette disposition particulière permet l'enregistrement simultané d'une même bande des deux variétés isotopiques. Par contre, comme dans toutes les molécules diatomiques dont un atome est l'hydrogène, les constantes de rotation  $B_v$  sont très grandes, de l'ordre de  $8 \text{ cm}^{-1}$ . Cet ordre de grandeur entraîne d'une part un espacement important entre les raies de la branche P, et d'autre part une variation très rapide de l'intensité des raies avec le nombre quantique  $J$ . En effet, l'intensité  $S_{vJ}$  des transitions d'une bande de vibration  $0-v$  est sensiblement proportionnelle à la quantité (1)

$$(1) \quad |m| e^{-\frac{hc}{KT} B_0 J''(J''+1)}$$

Dans cette expression,  $m = J'' + 1$  pour une raie R et  $m = -J''$  pour une raie P (voir chapitre 9).

De ce fait à température ordinaire la raie R(3) est toujours la plus intense et l'intensité des raies décroît très rapidement dès que J, atteint la valeur 10. Nous sommes donc amenés à réaliser plusieurs enregistrements de chaque bande avec des longueurs d'absorption et des pressions de gaz absorbant différentes.

#### B- SPECTRE DE DBr.

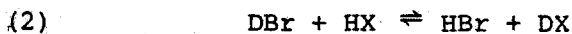
Puisque les constantes de rotation de DBr sont de l'ordre de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , les spectres sont plus serrés que ceux de HBr et la variation de l'intensité en fonction de J est moins rapide. Dans toutes les bandes la raie R(5) est la plus intense à température ordinaire.

## II) CONDITIONS EXPERIMENTALES

Le tableau 5-A donne les conditions expérimentales dans lesquelles les spectres ont été obtenus et mesurés.

Nous insisterons dans ce paragraphe plus particulièrement sur une difficulté expérimentale causée par des réactions de substitution isotopique entre l'hydrogène et le deutérium. Nous avons été amenés de ce fait à prendre quelques précautions supplémentaires avant d'effectuer les expériences sur les molécules deutérées.

Lors de la mise en présence d'un corps deutéré (DBr) et d'un corps hydrogéné solide (HX), les substitutions de H à D se produisent très rapidement suivant la réaction équilibrée



Pour éviter la décomposition du gaz DBr introduit dans les enceintes, il nous faut déplacer autant que possible l'équilibre de la réaction en milieu hétérogène dans le sens de la formation de DBr, en évitant toutefois d'introduire du gaz HBr pour ne pas élargir les raies de DBr. Il est préférable de saturer la cuve en produits non volatils DX. Pour cela, avant d'introduire DBr, nous enfermons du deutérium dans l'enceinte

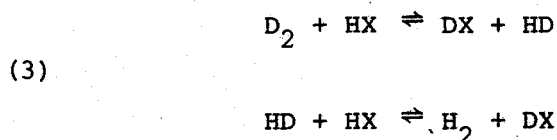
- TABLEAU 5-A -

CONDITIONS EXPERIMENTALES CHOISIES POUR L'ENREGISTREMENT DES SPECTRES

|            | Bandes | Spectromètre                           | Pression du gaz           | Longueur d'absorption | Température     |
|------------|--------|----------------------------------------|---------------------------|-----------------------|-----------------|
| <u>HBr</u> | 0-3    | S.I.S.A.M.<br>(T.F.)                   | de 100 Torr<br>à 250 Torr | de 16 m<br>à 60 m     | ambiante        |
|            | 0-4    |                                        |                           |                       |                 |
|            | 0-5    |                                        |                           |                       |                 |
|            | 0-6    | Spectrographe                          | 350 Torr                  | 380 m                 |                 |
|            | 0-7    | Spectrographe                          |                           | 224 m                 |                 |
| <u>DBr</u> | 0-1    | Spectromètre<br>à fentes<br>de Louvain | de 10<br>à 100 Torr       | 1,20 m                | jusqu'à 1 000°C |
|            | 0-2    |                                        |                           |                       |                 |
|            | 0-3    | T.F.                                   | 70 Torr                   | 120 m                 | ambiante        |
|            | 0-4    |                                        |                           |                       |                 |
|            | 0-5    | S.I.S.A.M.                             | 150 Torr                  | 230 m                 |                 |



pour provoquer les réactions suivantes :



Lorsque l'encreinte est saturée en deutérium, les corps hydrogénés (joints, graisses) sont complètement deutérés. Après avoir refait le vide dans la cuve, le gaz DBr peut être introduit et sa décomposition est alors réduite au minimum.

### III) RESULTATS DES MESURES

Nous avons rassemblé dans les tableaux 5-B à 5-K les résultats des mesures effectuées sur les spectres de HBr et de DBr.

Ces tableaux appellent quelques commentaires :

- Les résultats concernant chaque raie sont donnés par trois nombres : le premier est le nombre d'ondes  $\sigma$  mesuré exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ , le second se rapporte à l'erreur estimée exprimée en millième de  $\text{cm}^{-1}$  ; enfin le troisième est égal à l'écart entre les nombres d'ondes mesurés et leurs valeurs calculées. Ces valeurs ont été déterminées en utilisant les constantes moléculaires d'équilibre qui se déduisent de la méthode "globale" (chapitre suivant).
- Dans les tableaux 5-B et 5-C, nous avons fait figurer, à côté des résultats obtenus à l'aide du S.I.S.A.M., ceux qui proviennent du spectromètre par transformée de Fourier. Nous avons repéré ces derniers par les lettres T.F. pour les distinguer des premiers, repérés par la lettre S. Lors de la mesure du spectre de DBr, le spectre de HBr est en effet apparu comme impureté et a été de ce fait enregistré.

- Dans tous les tableaux, les nombres d'ondes des raies P(J) repérés par la lettre a sont calculés à partir des nombres d'ondes des raies R(J - 2) et des valeurs des quantités  $\Delta F''(J - 1)$ .
- Les nombres d'ondes marqués b correspondent à des raies masquées par des raies de la vapeur d'eau atmosphérique ou par des raies d'étalonnage et sont calculés à l'aide des constantes d'équilibre.

Nous avons établi cette distinction entre des raies absentes de nos enregistrements puisque nous avons tenu compte des raies a dans les calculs en omettant les raies b.

#### IV) ESTIMATION DES INCERTITUDES DE MESURES

##### 1- MESURES REALISEES A L'AIDE DU S.I.S.A.M. ET DES SPECTROMETRES A FENTE.

Nous avons montré au chapitre 3 qu'une erreur pratiquement irréductible provient d'irrégularités de rotation des (ou du) disperseurs. On peut réduire cette erreur en multipliant les mesures, à la condition d'éviter sa répétition systématique : nous avons donc effectué au minimum quatre enregistrements d'une même bande.

Nous avons alors admis que l'écart entre les mesures de deux enregistrements peut être traité comme une donnée aléatoire : nous avons retenu comme valeur probable des nombres d'ondes  $\sigma$  la valeur moyenne et comme incertitude de mesure sur  $\sigma$  l'écart quadratique moyen.

Nous avons alors calculé l'incertitude définitive sur les nombres d'ondes des raies en additionnant l'incertitude de mesure que nous venons de définir à l'incertitude d'étalonnage sur les nombres d'ondes des raies de référence utilisées.

2- MESURES REALISEES A L'AIDE DU SPECTROMETRE PAR TRANSFORMATION  
DE FOURIER.

Les erreurs sur ces mesures ont été déterminées, comme nous l'indiquons au chapitre 3, à partir de l'expression numérique donnée par G. GUELACHVILI [9]

$$\Delta\sigma = 5 \times 10^{-7} \times \sigma$$

Cette expression a été arbitrairement majorée pour les raies d'intensité très faible présentant un rapport Signal-sur-Bruit inférieur à 5.

- TABLEAU 5-B -

NOMBRES D'ONDES DANS LE VIDE DES RAIES DE LA BANDE 0-3 DE HBr

| Branche R : HBr 79 |                                     |                                               |                                                                                   | Branche R : HBr 81 |                                     |                                               |                                                                                   |
|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Raie               | $\sigma$ mesuré<br>cm <sup>-1</sup> | $\Delta$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | $\sigma_{\text{mes}} - \sigma_{\text{calc}}$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | Raie               | $\sigma$ mesuré<br>cm <sup>-1</sup> | $\Delta$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | $\sigma_{\text{mes}} - \sigma_{\text{calc}}$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> |
| R <sub>0</sub>     | S 7420,564<br>T.F. ,5727            | 4                                             | 1,0                                                                               | R <sub>0</sub>     | S 7419,491<br>T.F. ,4992            | 4                                             | 0,4                                                                               |
| R <sub>1</sub>     | S 7434,480<br>T.F. ,4846            | 4                                             | -0,6                                                                              | R <sub>1</sub>     | S 7433,400<br>T.F. ,4085            | 4                                             | 0,0                                                                               |
| R <sub>2</sub>     | S 7446,989<br>T.F. ,9929            | 4                                             | -0,3                                                                              | R <sub>2</sub>     | S 7445,912<br>T.F. ,9124            | 4                                             | -0,8                                                                              |
| R <sub>3</sub>     | S 7458,085<br>T.F. ,0891            | 4                                             | 1,0                                                                               | R <sub>3</sub>     | S 7457,000<br>T.F. ,0057            | 4                                             | 0,1                                                                               |
| R <sub>4</sub>     | S 7467,771<br>T.F. ,7623            | 4                                             | 0,2                                                                               | R <sub>4</sub>     | S 7466,677<br>T.F. ,6775            | 4                                             | -0,2                                                                              |
| R <sub>5</sub>     | S 7475,998<br>T.F. 7476,0077        | 4                                             | -0,1                                                                              | R <sub>5</sub>     | S 7474,922<br>T.F. ,9218            | 4                                             | -0,5                                                                              |
| R <sub>6</sub>     | S 7482,813<br>T.F. ,8190            | 4                                             | 0,6                                                                               | R <sub>6</sub>     | S 7481,731<br>T.F. ,7324            | 4                                             | -0,1                                                                              |
| R <sub>7</sub>     | S 7488,180<br>T.F. ,1870            | 4                                             | 0,5                                                                               | R <sub>7</sub>     | S 7487,094<br>T.F. ,1007            | 4                                             | -0,1                                                                              |
| R <sub>8</sub>     | S 7492,103<br>T.F. ,1057            | 5                                             | 0,0                                                                               | R <sub>8</sub>     | S 7491,018<br>T.F. ,0207            | 4                                             | -0,2                                                                              |
| R <sub>9</sub>     | S 7494,526<br>T.F. ,5696            | 5                                             | 0,8                                                                               | R <sub>9</sub>     | S 7493,479<br>T.F. ,4853            | 5                                             | 0,0                                                                               |
| R <sub>10</sub>    | S 7495,545<br>T.F. ,5700            | 5                                             | 0,2                                                                               | R <sub>10</sub>    | S 7494,500<br>T.F. ,4886            | 5                                             | 0,1                                                                               |
| R <sub>11</sub>    | S 7495,053<br>T.F. ,1034            | 10                                            | 1,2                                                                               | R <sub>11</sub>    | S 7494,002<br>T.F. ,0240            | 10                                            | 0,2                                                                               |

- TABLEAU 5-B -  
(suite)

NOMBRES D'ONDES DANS LE VIDE DES RAIES DE LA BANDE 0-3 DE HBr

| Branche P : HBr 79 |                                     |                                               |                                                                     | Branche P : HBr 81 |                                     |                                               |                                                                     |
|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Raie               | $\sigma$ mesuré<br>cm <sup>-1</sup> | $\Delta$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | $\sigma_{mes} - \sigma_{calc}$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | Raie               | $\sigma$ mesuré<br>cm <sup>-1</sup> | $\Delta$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | $\sigma_{mes} - \sigma_{calc}$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> |
| P <sub>1</sub>     | S 7388,546<br>T.F. ,5602            | 4                                             | 0,3                                                                 | P <sub>1</sub>     | S 7387,482<br>T.F. ,4966            | 4                                             | 0                                                                   |
| P <sub>2</sub>     | S 7370,463<br>T.F. ,4781            | 4                                             | 0,2                                                                 | P <sub>2</sub>     | S 7369,405<br>T.F. ,4208            | 4                                             | 0,3                                                                 |
| P <sub>3</sub>     | S 7351,012<br>T.F. ,0234            | 4                                             | 0,3                                                                 | P <sub>3</sub>     | S 7349,957<br>T.F. ,9723            | 4                                             | 0,1                                                                 |
| P <sub>4</sub>     | S 7330,280<br>T.F. ,2040            | 4                                             | 0                                                                   | P <sub>4</sub>     | S 7329,151<br>T.F. ,1598            | 4                                             | -0,3                                                                |
| P <sub>5</sub>     | S 7308,022<br>T.F. ,0297            | 4                                             | 0,2                                                                 | P <sub>5</sub>     | S 7307,000<br>T.F. 7306,9931        | 4                                             | -0,2                                                                |
| P <sub>6</sub>     | S 7284,483<br>T.F. ,5088            | 4                                             | 0,5                                                                 | P <sub>6</sub>     | S 7283,458<br>T.F. ,4806            | 4                                             | 0,2                                                                 |
| P <sub>7</sub>     | S 7259,628<br>T.F. ,6504            | 4                                             | 0,9                                                                 | P <sub>7</sub>     | S 7258,605<br>T.F. ,6312            | 4                                             | 0,6                                                                 |
| P <sub>8</sub>     | S 7233,434<br>T.F. ,4603            | 4                                             | -1,7                                                                | P <sub>8</sub>     | S 7232,444<br>T.F. ,4541            | 4                                             | 1,2                                                                 |
| P <sub>9</sub>     | S 7205,917<br>T.F. ,9574            | 4                                             | 1,6                                                                 | P <sub>9</sub>     | S 7204,949<br>T.F. ,9579            | 4                                             | 1,3                                                                 |
| P <sub>10</sub>    | S 7177,1408<br>T.F.                 | 4                                             | 1,5                                                                 | P <sub>10</sub>    | S 7176,113<br>T.F. ,1515            | 5                                             | 0,4                                                                 |
| P <sub>11</sub>    | S 7147,0235<br>T.F.                 | 5                                             | 0,7                                                                 | P <sub>11</sub>    | S 7146,060<br>T.F. ,0464            | 10                                            | 0,6                                                                 |



- TABLEAU 5-C -

NOMBRES D'ONDES DANS LE VIDE DES RAIES DE LA BANDE 0-4 DE HBr

| Branche R : HBr 79 |                                     |                                               |                                                                     | Branche R : HBr 81 |                                     |                                               |                                                                     |
|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Raie               | $\sigma$ mesuré<br>cm <sup>-1</sup> | $\Delta$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | $\sigma_{mes} - \sigma_{calc}$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | Raie               | $\sigma$ mesuré<br>cm <sup>-1</sup> | $\Delta$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | $\sigma_{mes} - \sigma_{calc}$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> |
| R <sub>0</sub>     | S 9707,206<br>T.F. ,2054            | 5                                             | -0,4                                                                | R <sub>0</sub>     | S 9705,831<br>T.F. ,8354            | 5                                             | 1,5                                                                 |
| R <sub>1</sub>     | S 9720,197<br>T.F. ,1868            | 5                                             | -3,5                                                                | R <sub>1</sub>     | S 9718,814<br>T.F. ,8141            | 5                                             | -0,8                                                                |
| R <sub>2</sub>     | S 9731,304<br>T.F. ,3063            | 5                                             | 1,4                                                                 | R <sub>2</sub>     | S 9729,915<br>T.F. ,9229            | 5                                             | -4                                                                  |
| R <sub>3</sub>     | S 9740,540<br>T.F. ,5412            | 5                                             | -0,5                                                                | R <sub>3</sub>     | S 9739,168<br>T.F. ,1612            | 5                                             | -0,9                                                                |
| R <sub>4</sub>     | S 9747,904<br>T.F. ,8909            | 5                                             | -2,5                                                                | R <sub>4</sub>     | S 9746,528<br>T.F. ,5122            | 5                                             | -0,8                                                                |
| R <sub>5</sub>     | S 9753,359<br>T.F. ,3522            | 5                                             | -0,6                                                                | R <sub>5</sub>     | S 9751,972<br>T.F. ,9725            | 5                                             | 0                                                                   |
| R <sub>6</sub>     | S 9756,919<br>T.F. ,9221            | 5                                             | 9                                                                   | R <sub>6</sub>     | S 9755,536<br>T.F. ,5325            | 6                                             | -0,9                                                                |
| R <sub>7</sub>     | S 9758,564<br>T.F. ,5652            | 6                                             | -1                                                                  | R <sub>7</sub>     | S 9757,172<br>T.F. ,1904            | 7                                             | 1,5                                                                 |
| R <sub>8</sub>     | S 9758,285<br>T.F. ,3056            | 7                                             | -1,4                                                                | R <sub>8</sub>     | S 9756,905<br>T.F.                  | 40                                            | 30                                                                  |
| R <sub>9</sub>     | S 9756,134<br>T.F. —                | 40                                            | 6                                                                   | R <sub>9</sub>     | S 9754,756<br>T.F. —                | 20                                            | 1                                                                   |
| R <sub>10</sub>    | S —<br>T.F. —                       |                                               |                                                                     | R <sub>10</sub>    | S 9750,654<br>T.F. —                | 40                                            | -3                                                                  |



- TABLEAU 5-C -  
(suite)

NOMBRES D'ONDES DANS LE VIDE DES RAIES DE LA BANDE 0-4 DE HBr

| Branche P : HBr 79 |                                     |                                               |                                                                     | Branche P : HBr 81 |                                     |                                               |                                                                     |
|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Raie               | $\sigma$ mesuré<br>cm <sup>-1</sup> | $\Delta$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | $\sigma_{mes} - \sigma_{calc}$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | Raie               | $\sigma$ mesuré<br>cm <sup>-1</sup> | $\Delta$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | $\sigma_{mes} - \sigma_{calc}$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> |
| P <sub>1</sub>     | S 9675,644<br>T.F. ,6634            | 5                                             | 4,9                                                                 | P <sub>1</sub>     | S 9674,286<br>T.F. ,2972            | 5                                             | 1,2                                                                 |
| P <sub>2</sub>     | S 9657,120<br>T.F. ,1069            | 5                                             | -5,1                                                                | P <sub>2</sub>     | S 9655,755<br>T.F. ,7570            | 5                                             | 1,5                                                                 |
| P <sub>3</sub>     | S 9636,719<br>T.F. ,7272            | 5                                             | -1                                                                  | P <sub>3</sub>     | S 9635,369<br>T.F. ,3771            | 5                                             | -1,4                                                                |
| P <sub>4</sub>     | S 9614,514<br>T.F. ,5158            | 5                                             | 0,2                                                                 | P <sub>4</sub>     | S 9613,165<br>T.F. ,1735            | 5                                             | -0,2                                                                |
| P <sub>5</sub>     | S 9590,468<br>T.F. ,4800            | 5                                             | -3,1                                                                | P <sub>5</sub>     | S 9589,140<br>T.F. ,1499            | 5                                             | 0,2                                                                 |
| P <sub>6</sub>     | S 9564,630<br>T.F. ,6393            | 5                                             | -0,3                                                                | P <sub>6</sub>     | S 9563,303<br>T.F. ,3172            | 5                                             | 1,5                                                                 |
| P <sub>7</sub>     | S 9536,975<br>T.F. ,9990            | 6                                             | 5                                                                   | P <sub>7</sub>     | S 9535,656<br>T.F. ,6821            | 6                                             | 1,4                                                                 |
| P <sub>8</sub>     | S 9507,540<br>T.F. ,5575            | 7                                             | 0,9                                                                 | P <sub>8</sub>     | S 9506,243<br>T.F. ,2575            | 8                                             | 3,5                                                                 |
| P <sub>9</sub>     | S 9476,314<br>T.F. —                | 20                                            | 20                                                                  | P <sub>9</sub>     | S 9475,045<br>T.F. ,0473            | 20                                            | 2,3                                                                 |

- TABLEAU 5-D -

NOMBRES D'ONDES DANS LE VIDE DES RAIES DE LA BANDE 0-5 DE HBr

| Branche R : HBr 79 |                                     |                                               |                                                                                   | Branche R : HBr 81 |                                     |                                               |                                                                                   |
|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Raie               | $\sigma$ mesuré<br>cm <sup>-1</sup> | $\Delta$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | $\sigma_{\text{mes}} - \sigma_{\text{calc}}$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | Raie               | $\sigma$ mesuré<br>cm <sup>-1</sup> | $\Delta$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | $\sigma_{\text{mes}} - \sigma_{\text{calc}}$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> |
| R <sub>0</sub>     | 11 902,322                          | 40                                            | 7                                                                                 | R <sub>0</sub>     | 11 900,673                          | 40                                            | 0,5                                                                               |
| R <sub>1</sub>     | 11 914,357                          | 20                                            | -6                                                                                | R <sub>1</sub>     | 11 912,707                          | 20                                            | 10                                                                                |
| R <sub>2</sub>     | 11 924,070                          | 20                                            | -3                                                                                | R <sub>2</sub>     | 11 922,432                          | 20                                            | 6                                                                                 |
| R <sub>3</sub>     | 11 931,435                          | 20                                            | -2                                                                                | R <sub>3</sub>     | 11 929,792                          | 40                                            | 2                                                                                 |
| R <sub>4</sub>     | 11 936,448                          | 20                                            | -0,6                                                                              | R <sub>4</sub>     | 11 934,795                          | 20                                            | -6                                                                                |
| R <sub>5</sub>     | 11 939,106                          | 20                                            | 6                                                                                 | R <sub>5</sub>     | 11 937,455                          | 20                                            | 1,5                                                                               |
| R <sub>6</sub>     | 11 939,384                          | 20                                            | 1                                                                                 | R <sub>6</sub>     | 11 937,743                          | 40                                            | 3,6                                                                               |
| R <sub>7</sub>     | 11 937,313                          | 20                                            | 21                                                                                | R <sub>7</sub>     | 11 935,656                          | 20                                            | 4                                                                                 |
| R <sub>8</sub>     | 11 932,820                          | 40                                            | 0,4                                                                               | R <sub>8</sub>     | 11 931,186                          | 20                                            | 1                                                                                 |
| R <sub>9</sub>     | 11 925,960                          | 40                                            | 0                                                                                 | R <sub>9</sub>     | 11 924,344                          | 100                                           | 13                                                                                |
| Branche P : HBr 79 |                                     |                                               |                                                                                   | Branche P : HBr 81 |                                     |                                               |                                                                                   |
| P <sub>1</sub>     | 11 871,244                          | 20                                            | 8                                                                                 | P <sub>1</sub>     | 11 869,595                          | 20                                            | -7                                                                                |
| P <sub>2</sub>     | 11 852,230                          | 20                                            | 9                                                                                 | P <sub>2</sub>     | 11 850,597                          | 20                                            | 3                                                                                 |
| P <sub>3</sub>     | 11 830,896                          | 20                                            | -5                                                                                | P <sub>3</sub>     | 11 829,279                          | 20                                            | -2,5                                                                              |
| P <sub>4</sub>     | 11 807,269                          | 20                                            | -15                                                                               | P <sub>4</sub>     | 11 805,657                          | 20                                            | -16                                                                               |
| P <sub>5</sub>     | 11 781,369                          | 20                                            | -9                                                                                | P <sub>5</sub>     | 11 779,763                          | 20                                            | -14                                                                               |
| P <sub>6</sub>     | 11 753,191                          | 20                                            | -4                                                                                | P <sub>6</sub>     | 11 751,587                          | 20                                            | -17                                                                               |
| P <sub>7</sub>     | 11 722,742                          | 40                                            | 1                                                                                 | P <sub>7</sub>     | 11 721,148                          | 20                                            | -14                                                                               |
| P <sub>8</sub>     | 11 690,040                          | 40                                            | 13                                                                                | P <sub>8</sub>     | 11 688,480                          | 20                                            | 20                                                                                |
| P <sub>9</sub>     | 11 655,039                          | 100                                           | -21                                                                               | P <sub>9</sub>     | 11 653,512                          | 40                                            | 4                                                                                 |

- TABLEAU 5-E -

**NOMBRES D'ONDES DANS LE VIDE DES RAIES DE LA BANDE 0-6 DE HBr**

| Branche R : HBr 79 |                                     |                                               |                                                                     | Branche R : HBr 81 |                                     |                                               |                                                                     |
|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Raie               | $\sigma$ mesuré<br>cm <sup>-1</sup> | $\Delta$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | $\sigma_{mes} - \sigma_{calc}$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | Raie               | $\sigma$ mesuré<br>cm <sup>-1</sup> | $\Delta$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | $\sigma_{mes} - \sigma_{calc}$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> |
| R <sub>0</sub>     | 14 004,73                           | 80                                            | -3                                                                  | R <sub>0</sub>     | 14 002,86                           | 80                                            | 10                                                                  |
| R <sub>1</sub>     | 14 015,85                           | 60                                            | 15                                                                  | R <sub>1</sub>     | 14 013,97                           | 60                                            | 20                                                                  |
| R <sub>2</sub>     | 14 024,15                           | 50                                            | 30                                                                  | R <sub>2</sub>     | 14 022,24                           | 60                                            | 5                                                                   |
| R <sub>3</sub>     | 14 029,61                           | 50                                            | 20                                                                  | R <sub>3</sub>     | 14 027,72                           | 50                                            | 15                                                                  |
| R <sub>4</sub>     | 14 032,25                           | 60                                            | 15                                                                  | R <sub>4</sub>     | 14 030,33                           | 60                                            | -20                                                                 |
| R <sub>5</sub>     | 14 032,10                           | 60                                            | 60                                                                  | R <sub>5</sub>     | 14 030,18                           | 60                                            | 20                                                                  |
| R <sub>6</sub>     | 14 029,02                           | 50                                            | 15                                                                  | R <sub>6</sub>     | 14 027,13                           | 60                                            | 0                                                                   |
| R <sub>7</sub>     | 14 023,12                           | 60                                            | -3                                                                  | R <sub>7</sub>     | 14 021,26                           | 60                                            | 10                                                                  |
| R <sub>8</sub>     | 14 014,40                           | 100                                           | 15                                                                  | R <sub>8</sub>     | 14 012,50                           | 100                                           | -20                                                                 |
| R <sub>9</sub>     | b) 14 002,78                        |                                               |                                                                     | R <sub>9</sub>     | b) 14 000,91                        |                                               |                                                                     |
| Branche P : HBr 79 |                                     |                                               |                                                                     | Branche P : HBr 81 |                                     |                                               |                                                                     |
| P <sub>1</sub>     | 13 974,12                           | 80                                            | 7                                                                   | P <sub>1</sub>     | 13 972,29                           | 80                                            | 35                                                                  |
| P <sub>2</sub>     | 13 954,62                           | 60                                            | -20                                                                 | P <sub>2</sub>     | 13 952,78                           | 50                                            | 8                                                                   |
| P <sub>3</sub>     | 13 932,40                           | 60                                            | 30                                                                  | P <sub>3</sub>     | 13 930,52                           | 50                                            | 8                                                                   |
| P <sub>4</sub>     | 13 907,35                           | 60                                            | 20                                                                  | P <sub>4</sub>     | 13 905,49                           | 60                                            | 7                                                                   |
| P <sub>5</sub>     | 13 879,54                           | 60                                            | 8                                                                   | P <sub>5</sub>     | 13 877,70                           | 60                                            | 7                                                                   |
| P <sub>6</sub>     | 13 849,00                           | 100                                           | 20                                                                  | P <sub>6</sub>     | 13 847,13                           | 100                                           | -21                                                                 |
| P <sub>7</sub>     | 13 815,70                           | 100                                           | 20                                                                  | P <sub>7</sub>     | 13 813,87                           | 100                                           | 3                                                                   |
| P <sub>8</sub>     | a) 13 779,66                        | 50                                            | 10                                                                  | P <sub>8</sub>     | a) 13 777,85                        | 60                                            | 0                                                                   |
| P <sub>9</sub>     | a) 13 740,89                        | 60                                            | -2                                                                  | P <sub>9</sub>     | a) 13 739,12                        | 60                                            | 10                                                                  |
| P <sub>10</sub>    | a) 13 699,43                        | 100                                           | 15                                                                  | P <sub>10</sub>    | a) 13 697,63                        | 100                                           | -20                                                                 |



- TABLEAU 5-F -

NOMBRES D'ONDES DANS LE VIDE DES RAIES DE LA BANDE 0-7 DE HBr

| Branche R : HBr 79 |                                     |                                               |                                                                     | Branche R : HBr 81 |                                     |                                               |                                                                     |
|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Raie               | $\sigma$ mesuré<br>cm <sup>-1</sup> | $\Delta$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | $\sigma_{mes} - \sigma_{calc}$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | Raie               | $\sigma$ mesuré<br>cm <sup>-1</sup> | $\Delta$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | $\sigma_{mes} - \sigma_{calc}$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> |
| R <sub>0</sub>     | 16 012,76                           | 200                                           | 10                                                                  | R <sub>0</sub>     | 16 010,64                           | 200                                           | -19                                                                 |
| R <sub>1</sub>     | 16 022,87                           | 100                                           | -16                                                                 | R <sub>1</sub>     | 16 020,78                           | 100                                           | -14                                                                 |
| R <sub>2</sub>     | 16 029,74                           | 80                                            | 10                                                                  | R <sub>2</sub>     | 16 027,65                           | 80                                            | 13                                                                  |
| R <sub>3</sub>     | 16 033,31                           | 80                                            | 40                                                                  | R <sub>3</sub>     | 16 031,20                           | 80                                            | 21                                                                  |
| R <sub>4</sub>     | 16 033,50                           | 100                                           | -3                                                                  | R <sub>4</sub>     | 16 031,41                           | 80                                            | -4                                                                  |
| R <sub>5</sub>     | 16 030,38                           | 80                                            | -40                                                                 | R <sub>5</sub>     | 16 028,31                           | 150                                           | -23                                                                 |
| R <sub>6</sub>     | 16 023,93                           | 100                                           | -80                                                                 | R <sub>6</sub>     | 16 021,87                           | 100                                           | -59                                                                 |
| Branche P : HBr 79 |                                     |                                               |                                                                     | Branche P : HBr 81 |                                     |                                               |                                                                     |
| P <sub>1</sub>     | b) 15 982,64                        |                                               |                                                                     | P <sub>1</sub>     | b) 15 980,55                        |                                               |                                                                     |
| P <sub>2</sub>     | 15 962,65                           | 80                                            | -6                                                                  | P <sub>2</sub>     | 15 960,56                           | 80                                            | -21                                                                 |
| P <sub>3</sub>     | 15 939,44                           | 100                                           | 15                                                                  | P <sub>3</sub>     | 15 937,37                           | 80                                            | 12                                                                  |
| P <sub>4</sub>     | 15 912,90                           | 200                                           | 40                                                                  | P <sub>4</sub>     | 15 910,85                           | 200                                           | 30                                                                  |
|                    | a) 15 912,95                        | 80                                            | 10                                                                  |                    | a) 15 910,90                        | 80                                            | 16                                                                  |
| P <sub>5</sub>     | a) 15 883,25                        | 100                                           | 40                                                                  | P <sub>5</sub>     | a) 15 881,19                        | 80                                            | 23                                                                  |
| P <sub>6</sub>     | a) 15 850,25                        | 80                                            | 0                                                                   | P <sub>6</sub>     | a) 15 848,21                        | 80                                            | -6                                                                  |
| P <sub>7</sub>     | a) 15 814,02                        | 80                                            | -40                                                                 | P <sub>7</sub>     | a) 15 812,02                        | 150                                           | -21                                                                 |
| P <sub>8</sub>     | a) 15 774,57                        | 100                                           | -80                                                                 | P <sub>8</sub>     | a) 15 772,59                        | 100                                           | -60                                                                 |

- TABLEAU 5-G -

NOMBRES D'ONDES DANS LE VIDE DES RAIES DE LA BANDE 0-1 DE DBr

| Branche R : DBr 79 |                                     |                                      |                                                                          | Branche R : DBr 81 |                                     |                                      |                                                                          |
|--------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Raie               | $\sigma$ mesuré<br>$\text{cm}^{-1}$ | $\Delta$<br>$10^{-3} \text{cm}^{-1}$ | $\sigma_{\text{mes}} - \sigma_{\text{calc}}$<br>$10^{-3} \text{cm}^{-1}$ | Raie               | $\sigma$ mesuré<br>$\text{cm}^{-1}$ | $\Delta$<br>$10^{-3} \text{cm}^{-1}$ | $\sigma_{\text{mes}} - \sigma_{\text{calc}}$<br>$10^{-3} \text{cm}^{-1}$ |
| R <sub>0</sub>     | 1848,423                            | 4                                    | 1                                                                        | R <sub>0</sub>     | 1847,858                            | 4                                    | -7                                                                       |
| R <sub>1</sub>     | 1856,578                            | 4                                    | -2                                                                       | R <sub>1</sub>     | 1856,015                            | 4                                    | -4                                                                       |
| R <sub>2</sub>     | 1864,564                            | 4                                    | -4                                                                       | R <sub>2</sub>     | 1864,001                            | 4                                    | 3                                                                        |
| R <sub>3</sub>     | 1872,383                            | 4                                    | 3                                                                        | R <sub>3</sub>     | 1871,811                            | 4                                    | 1                                                                        |
| R <sub>4</sub>     | 1880,011                            | 4                                    | -7                                                                       | R <sub>4</sub>     | 1879,437                            | 4                                    | -6                                                                       |
| R <sub>5</sub>     | 1887,482                            | 4                                    | 4                                                                        | R <sub>5</sub>     | 1886,904                            | 4                                    | 6                                                                        |
| R <sub>6</sub>     | 1894,755                            | 4                                    | -3                                                                       | R <sub>6</sub>     | 1894,174                            | 4                                    | 1                                                                        |
| R <sub>7</sub>     | 1901,854                            | 5                                    | -1                                                                       | R <sub>7</sub>     | 1901,264                            | 5                                    | -3                                                                       |
| R <sub>8</sub>     | 1908,768                            | 3                                    | -1                                                                       | R <sub>8</sub>     | 1908,175                            | 3                                    | -2                                                                       |
| R <sub>9</sub>     | 1915,497                            | 3                                    | 0                                                                        | R <sub>9</sub>     | 1914,902                            | 3                                    | 0                                                                        |
| R <sub>10</sub>    | 1922,039                            | 3                                    | 2                                                                        | R <sub>10</sub>    | 1921,440                            | 3                                    | 1                                                                        |
| R <sub>11</sub>    | 1928,390                            | 3                                    | 3                                                                        | R <sub>11</sub>    | 1927,784                            | 3                                    | -2                                                                       |
| R <sub>12</sub>    | 1934,547                            | 3                                    | 2                                                                        | R <sub>12</sub>    | 1933,943                            | 3                                    | 1                                                                        |
| R <sub>13</sub>    | 1940,510                            | 3                                    | 0                                                                        | R <sub>13</sub>    | 1939,906                            | 3                                    | 1                                                                        |
| R <sub>14</sub>    | 1946,278                            | 3                                    | -2                                                                       | R <sub>14</sub>    | 1945,672                            | 3                                    | 0                                                                        |
| R <sub>15</sub>    | 1951,851                            | 3                                    | -1                                                                       | R <sub>15</sub>    | 1951,241                            | 3                                    | -1                                                                       |
| R <sub>16</sub>    | 1957,226                            | 3                                    | 1                                                                        | R <sub>16</sub>    | 1956,612                            | 3                                    | -1                                                                       |
| R <sub>17</sub>    | 1962,399                            | 3                                    | 2                                                                        | R <sub>17</sub>    | 1961,779                            | 3                                    | -4                                                                       |
| R <sub>18</sub>    | 1967,366                            | 4                                    | 0                                                                        | R <sub>18</sub>    | 1966,748                            | 3                                    | -3                                                                       |
| R <sub>19</sub>    | 1972,131                            | 3                                    | 0                                                                        | R <sub>19</sub>    | 1971,513                            | 3                                    | -1                                                                       |
| R <sub>20</sub>    | 1976,689                            | 3                                    | -1                                                                       | R <sub>20</sub>    | 1976,071                            | 3                                    | -1                                                                       |
| R <sub>21</sub>    | 1981,041                            | 3                                    | 1                                                                        | R <sub>21</sub>    | 1980,421                            | 3                                    | 0                                                                        |
| R <sub>22</sub>    | 1985,181                            | 3                                    | 0                                                                        | R <sub>22</sub>    | 1984,555                            | 3                                    | -6                                                                       |
| R <sub>23</sub>    | 1989,112                            | 3                                    | 1                                                                        | R <sub>23</sub>    | 1988,487                            | 3                                    | -2                                                                       |
| R <sub>24</sub>    | 1992,829                            | 3                                    | 1                                                                        | R <sub>24</sub>    | 1992,207                            | 3                                    | 2                                                                        |
| R <sub>25</sub>    | 1996,330                            | 3                                    | 0                                                                        | R <sub>25</sub>    | 1995,707                            | 3                                    | 1                                                                        |
| R <sub>26</sub>    | 1999,616                            | 3                                    | 0                                                                        | R <sub>26</sub>    | 1998,994                            | 3                                    | 3                                                                        |
| R <sub>27</sub>    | 2002,688                            | 3                                    | 4                                                                        | R <sub>27</sub>    | 2002,059                            | 3                                    | 0                                                                        |
| R <sub>28</sub>    | 2005,533                            | 3                                    | 0                                                                        | R <sub>28</sub>    | 2004,907                            | 3                                    | 0                                                                        |
| R <sub>29</sub>    | 2008,162                            | 4                                    | 1                                                                        | R <sub>29</sub>    | 2007,538                            | 3                                    | 4                                                                        |
| R <sub>30</sub>    | 2010,560                            | 4                                    | -6                                                                       | R <sub>30</sub>    | b) 2009,939                         |                                      |                                                                          |
| R <sub>31</sub>    | 2012,745                            | 4                                    | -3                                                                       | R <sub>31</sub>    | 2012,119                            | 4                                    | 0                                                                        |
| R <sub>32</sub>    | 2014,703                            | 7                                    | -1                                                                       | R <sub>32</sub>    | 2014,077                            | 4                                    | 2                                                                        |
| R <sub>33</sub>    | 2016,428                            | 5                                    | -6                                                                       | R <sub>33</sub>    | 2015,803                            | 5                                    | 0                                                                        |
| R <sub>34</sub>    | 2017,932                            | 6                                    | -3                                                                       | R <sub>34</sub>    | 2017,315                            | 8                                    | 11                                                                       |
| R <sub>35</sub>    | 2019,200                            | 15                                   | -7                                                                       | R <sub>35</sub>    | 2018,570                            | 15                                   | -4                                                                       |
| R <sub>36</sub>    | 2020,240                            | 15                                   | -7                                                                       | R <sub>36</sub>    | 2019,616                            | 15                                   | 3                                                                        |



- TABLEAU 5-G -  
(suite)

NOMBRES D'ONDES DANS LE VIDE DES RAIES DE LA BANDE 0-1 DE DBr

| Branche P : DBr 79 |                                     |                                               |                                                                     | Branche P : DBr 81 |                                     |                                               |                                                                     |
|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Raie               | $\sigma$ mesuré<br>cm <sup>-1</sup> | $\Delta$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | $\sigma_{mes} - \sigma_{calc}$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | Raie               | $\sigma$ mesuré<br>cm <sup>-1</sup> | $\Delta$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | $\sigma_{mes} - \sigma_{calc}$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> |
| P <sub>1</sub>     | 1831,599                            | 4                                             | 3                                                                   | P <sub>1</sub>     | 1831,049                            | 4                                             | 1                                                                   |
| P <sub>2</sub>     | 1822,930                            | 5                                             | -6                                                                  | P <sub>2</sub>     | 1822,395                            | 5                                             | 3                                                                   |
| P <sub>3</sub>     | 1814,110                            | 4                                             | -1                                                                  | P <sub>3</sub>     | 1813,576                            | 4                                             | 3                                                                   |
| P <sub>4</sub>     | 1805,128                            | 6                                             | 3                                                                   | P <sub>4</sub>     | 1804,590                            | 6                                             | -3                                                                  |
| P <sub>5</sub>     | 1795,984                            | 8                                             | 4                                                                   | P <sub>5</sub>     | 1795,461                            | 8                                             | 7                                                                   |
| P <sub>6</sub>     | 1786,675                            | 8                                             | -4                                                                  | P <sub>6</sub>     | 1786,164                            | 8                                             | 5                                                                   |
| P <sub>7</sub>     | a) 1777,227                         | 5                                             | 4                                                                   | P <sub>7</sub>     | a) 1776,716                         | 5                                             | 7                                                                   |
| P <sub>8</sub>     | a) 1767,611                         | 5                                             | -3                                                                  | P <sub>8</sub>     | a) 1767,107                         | 5                                             | 0                                                                   |
| P <sub>9</sub>     | a) 1757,855                         | 6                                             | 0                                                                   | P <sub>9</sub>     | a) 1757,351                         | 6                                             | -4                                                                  |
| P <sub>10</sub>    | a) 1747,947                         | 4                                             | -3                                                                  | P <sub>10</sub>    | a) 1747,453                         | 4                                             | -2                                                                  |
| P <sub>11</sub>    | a) 1737,897                         | 4                                             | 1                                                                   | P <sub>11</sub>    | a) 1737,410                         | 4                                             | 1                                                                   |
| P <sub>12</sub>    | a) 1727,703                         | 4                                             | 3                                                                   | P <sub>12</sub>    | a) 1727,221                         | 4                                             | 1                                                                   |
| P <sub>13</sub>    | a) 1717,367                         | 10                                            | 4                                                                   | P <sub>13</sub>    | a) 1716,887                         | 5                                             | -3                                                                  |
| P <sub>14</sub>    | a) 1706,889                         | 10                                            | 2                                                                   | P <sub>14</sub>    | a) 1706,422                         | 10                                            | 1                                                                   |
| P <sub>15</sub>    | a) 1696,274                         | 11                                            | 0                                                                   | P <sub>15</sub>    | a) 1695,817                         | 10                                            | 2                                                                   |
| P <sub>16</sub>    | a) 1685,525                         | 11                                            | -1                                                                  | P <sub>16</sub>    | a) 1685,075                         | 10                                            | 1                                                                   |
| P <sub>17</sub>    | a) 1674,646                         | 11                                            | 0                                                                   | P <sub>17</sub>    | a) 1674,212                         | 25                                            | 10                                                                  |
| P <sub>18</sub>    | a) 1663,638                         | 11                                            | 2                                                                   | P <sub>18</sub>    | a) 1663,199                         | 12                                            | 0                                                                   |
| P <sub>19</sub>    | a) 1652,501                         | 11                                            | 3                                                                   | P <sub>19</sub>    | a) 1652,066                         | 11                                            | -2                                                                  |
| P <sub>20</sub>    | a) 1641,236                         | 13                                            | 1                                                                   | P <sub>20</sub>    | a) 1640,811                         | 12                                            | -1                                                                  |
| P <sub>21</sub>    | a) 1629,850                         | 24                                            | 2                                                                   | P <sub>21</sub>    | a) 1629,434                         | 15                                            | 1                                                                   |
| P <sub>22</sub>    | a) 1618,341                         | 18                                            | 1                                                                   |                    |                                     |                                               |                                                                     |
| P <sub>23</sub>    | a) 1606,716                         | 15                                            | 2                                                                   |                    |                                     |                                               |                                                                     |
| P <sub>24</sub>    | a) 1594,972                         | 12                                            | 2                                                                   |                    |                                     |                                               |                                                                     |

Les Raies a) sont calculées à partir des nombres d'ondes des raies de la branche R et des valeurs de  $\Delta F''(J)$ .

Les nombres d'ondes marqués b) correspondent à des raies masquées par une raie d'étalonnage et sont calculés.



- TABLEAU 5-H -

NOMBRES D'ONDES DANS LE VIDE DES RAIES DE LA BANDE 0-2 DE DBr

| Branche R : DBr 79 |                                     |                                               |                                                                     | Branche R : DBr 81 |                                     |                                               |                                                                     |
|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Raie               | $\sigma$ mesuré<br>cm <sup>-1</sup> | $\Delta$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | $\sigma_{mes} - \sigma_{calc}$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | Raie               | $\sigma$ mesuré<br>cm <sup>-1</sup> | $\Delta$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | $\sigma_{mes} - \sigma_{calc}$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> |
| R <sub>0</sub>     | 3642,454                            | 5                                             | 3                                                                   | R <sub>0</sub>     | 3641,367                            | 5                                             | 7                                                                   |
| R <sub>1</sub>     | 3650,279                            | 4                                             | 3                                                                   | R <sub>1</sub>     | b) 3649,194                         |                                               |                                                                     |
| R <sub>2</sub>     | 3657,758                            | 4                                             | -4                                                                  | R <sub>2</sub>     | 3656,675                            | 4                                             | 0                                                                   |
| R <sub>3</sub>     | 3664,899                            | 4                                             | -8                                                                  | R <sub>3</sub>     | 3663,813                            | 4                                             | -3                                                                  |
| R <sub>4</sub>     | 3671,703                            | 4                                             | -6                                                                  | R <sub>4</sub>     | 3670,617                            | 20                                            | 2                                                                   |
| R <sub>5</sub>     | 3678,170                            | 4                                             | 3                                                                   | R <sub>5</sub>     | 3677,069                            | 4                                             | 0                                                                   |
| R <sub>6</sub>     | 3684,280                            | 4                                             | 2                                                                   | R <sub>6</sub>     | 3683,172                            | 5                                             | -5                                                                  |
| R <sub>7</sub>     | 3690,040                            | 4                                             | 0                                                                   | R <sub>7</sub>     | 3688,941                            | 5                                             | 5                                                                   |
| R <sub>8</sub>     | 3695,455                            | 4                                             | 4                                                                   | R <sub>8</sub>     | 3694,338                            | 5                                             | -8                                                                  |
| R <sub>9</sub>     | 3700,514                            | 5                                             | 4                                                                   | R <sub>9</sub>     | 3699,406                            | 5                                             | 3                                                                   |
| R <sub>10</sub>    | 3705,215                            | 5                                             | 0                                                                   | R <sub>10</sub>    | 3704,111                            | 5                                             | 5                                                                   |
| R <sub>11</sub>    | 3709,558                            | 6                                             | -6                                                                  | R <sub>11</sub>    | 3708,454                            | 4                                             | 1                                                                   |
| R <sub>12</sub>    | 3713,549                            | 5                                             | -5                                                                  | R <sub>12</sub>    | 3712,439                            | 6                                             | -4                                                                  |
| R <sub>13</sub>    | 3717,182                            | 5                                             | -3                                                                  | R <sub>13</sub>    | 3716,071                            | 5                                             | -3                                                                  |
| R <sub>14</sub>    | 3720,455                            | 5                                             | 0                                                                   | R <sub>14</sub>    | 3719,342                            | 5                                             | -1                                                                  |
| R <sub>15</sub>    | 3723,367                            | 5                                             | 5                                                                   | R <sub>15</sub>    | 3722,253                            | 20                                            | 3                                                                   |
| R <sub>16</sub>    | 3725,902                            | 4                                             | -2                                                                  | R <sub>16</sub>    | 3724,792                            | 5                                             | -1                                                                  |
| R <sub>17</sub>    | 3728,084                            | 4                                             | 5                                                                   | R <sub>17</sub>    | 3726,976                            | 4                                             | 6                                                                   |
| R <sub>18</sub>    | 3729,887                            | 5                                             | 0                                                                   | R <sub>18</sub>    | 3728,780                            | 6                                             | 0                                                                   |
| R <sub>19</sub>    | b) 3731,325                         |                                               |                                                                     | R <sub>19</sub>    | 3730,221                            | 5                                             | 1                                                                   |
| R <sub>20</sub>    | 3732,399                            | 12                                            | 6                                                                   |                    |                                     |                                               |                                                                     |
| R <sub>21</sub>    | 3733,085                            | 6                                             | -2                                                                  |                    |                                     |                                               |                                                                     |
| R <sub>22</sub>    | 3733,407                            | 6                                             | -1                                                                  |                    |                                     |                                               |                                                                     |
| R <sub>23</sub>    | 3733,357                            | 10                                            | 4                                                                   |                    |                                     |                                               |                                                                     |





- TABLEAU 5-H -  
(suite)

NOMBRES D'ONDES DANS LE VIDE DES RAIES DE LA BANDE 0-2 DE DBr

| Branche P : DBr 79 |                                     |                                               |                                                                     | Branche P : DBr 81 |                                     |                                               |                                                                     |
|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Raie               | $\sigma$ mesuré<br>cm <sup>-1</sup> | $\Delta$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | $\sigma_{mes} - \sigma_{calc}$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | Raie               | $\sigma$ mesuré<br>cm <sup>-1</sup> | $\Delta$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | $\sigma_{mes} - \sigma_{calc}$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> |
| P <sub>1</sub>     | 3625,793                            | 4                                             | -1                                                                  | P <sub>1</sub>     | 3624,717                            | 4                                             | -10                                                                 |
| P <sub>2</sub>     | 3616,972                            | 4                                             | 6                                                                   | P <sub>2</sub>     | 3615,908                            | 4                                             | 5                                                                   |
| P <sub>3</sub>     | 3607,803                            | 4                                             | -4                                                                  | P <sub>3</sub>     | 3606,750                            | 4                                             | 0                                                                   |
| P <sub>4</sub>     | 3598,320                            | 4                                             | 0                                                                   | P <sub>4</sub>     | 3597,271                            | 4                                             | 2                                                                   |
| P <sub>5</sub>     | 3588,510                            | 6                                             | 3                                                                   | P <sub>5</sub>     | 3587,466                            | 4                                             | 3                                                                   |
| P <sub>6</sub>     | 3578,372                            | 4                                             | 2                                                                   | P <sub>6</sub>     | 3577,330                            | 4                                             | -2                                                                  |
| P <sub>7</sub>     | b) 3567,912                         |                                               |                                                                     | P <sub>7</sub>     | 3566,884                            | 4                                             | 3                                                                   |
| P <sub>8</sub>     | 3557,139                            | 7                                             | 5                                                                   | P <sub>8</sub>     | 3556,111                            | 4                                             | 0                                                                   |
| P <sub>9</sub>     | 3546,038                            | 5                                             | -2                                                                  | P <sub>9</sub>     | 3545,028                            | 10                                            | 4                                                                   |
| P <sub>10</sub>    | 3534,627                            | 4                                             | -5                                                                  | P <sub>10</sub>    | 3533,622                            | 4                                             | -1                                                                  |
| P <sub>11</sub>    | 3522,910                            | 4                                             | 0                                                                   | P <sub>11</sub>    | 3521,911                            | 5                                             | 1                                                                   |
| P <sub>12</sub>    | 3510,879                            | 4                                             | 0                                                                   | P <sub>12</sub>    | 3509,886                            | 5                                             | -1                                                                  |
| P <sub>13</sub>    | 3498,542                            | 4                                             | 2                                                                   | P <sub>13</sub>    | 3497,555                            | 5                                             | -2                                                                  |
| P <sub>14</sub>    | 3485,891                            | 4                                             | -4                                                                  | P <sub>14</sub>    | 3484,924                            | 4                                             | 3                                                                   |
| P <sub>15</sub>    | 3472,950                            | 5                                             | 1                                                                   | P <sub>15</sub>    | 3471,979                            | 5                                             | -5                                                                  |
| P <sub>16</sub>    | 3459,703                            | 5                                             | 1                                                                   | P <sub>16</sub>    | 3458,747                            | 5                                             | 1                                                                   |
| P <sub>17</sub>    | 3446,157                            | 6                                             | 1                                                                   | P <sub>17</sub>    | 3445,207                            | 6                                             | -3                                                                  |
| P <sub>18</sub>    | 3432,314                            | 6                                             | -1                                                                  | P <sub>18</sub>    | 3431,388                            | 6                                             | 9                                                                   |
| P <sub>19</sub>    | 3418,188                            | 6                                             | 7                                                                   | P <sub>19</sub>    | 3417,259                            | 6                                             | 4                                                                   |
| P <sub>20</sub>    | 3403,758                            | 6                                             | 2                                                                   | P <sub>20</sub>    | 3402,848                            | 6                                             | 6                                                                   |
| P <sub>21</sub>    | 3389,051                            | 20                                            | 8                                                                   | P <sub>21</sub>    | 3388,146                            | 12                                            | 7                                                                   |
| P <sub>22</sub>    | 3374,054                            | 8                                             | 11                                                                  | P <sub>22</sub>    | 3373,143                            | 10                                            | -8                                                                  |
| P <sub>23</sub>    | 3358,761                            | 8                                             | 0                                                                   | P <sub>23</sub>    | 3357,886                            | 8                                             | 6                                                                   |
| P <sub>24</sub>    | 3343,193                            | 8                                             | -4                                                                  | P <sub>24</sub>    | 3342,321                            | 10                                            | 3                                                                   |



- TABLEAU 5-I -

**NOMBRES D'ONDES DANS LE VIDE DES RAIES DE LA BANDE 0-3 DE DBr**

| Branche R : DBr 79 |                                     |                                               |                                                                     | Branche R : DBr 81 |                                     |                                               |                                                                     |
|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Raie               | $\sigma$ mesuré<br>cm <sup>-1</sup> | $\Delta$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | $\sigma_{mes} - \sigma_{calc}$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | Raie               | $\sigma$ mesuré<br>cm <sup>-1</sup> | $\Delta$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | $\sigma_{mes} - \sigma_{calc}$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> |
| R <sub>0</sub>     | 5390,6425                           | 3                                             | 0,3                                                                 | R <sub>0</sub>     | 5389,0684                           | 3                                             | 0,5                                                                 |
| R <sub>1</sub>     | 5398,1331                           | 3                                             | -0,2                                                                | R <sub>1</sub>     | b) 5396,5541                        |                                               |                                                                     |
| R <sub>2</sub>     | 5405,1187                           | 3                                             | -0,2                                                                | R <sub>2</sub>     | 5403,5367                           | 3                                             | 0,2                                                                 |
| R <sub>3</sub>     | 5411,5967                           | 3                                             | -0,2                                                                | R <sub>3</sub>     | 5410,0110                           | 3                                             | 0                                                                   |
| R <sub>4</sub>     | 5417,5653                           | 3                                             | 0                                                                   | R <sub>4</sub>     | 5415,9768                           | 3                                             | -0,2                                                                |
| R <sub>5</sub>     | 5423,0212                           | 3                                             | -1                                                                  | R <sub>5</sub>     | 5421,4290                           | 3                                             | -2                                                                  |
| R <sub>6</sub>     | 5427,9677                           | 3                                             | 2                                                                   | R <sub>6</sub>     | 5426,3731                           | 3                                             | 0                                                                   |
| R <sub>7</sub>     | 5432,3943                           | 3                                             | 0                                                                   | R <sub>7</sub>     | 5430,7999                           | 3                                             | -0,1                                                                |
| R <sub>8</sub>     | 5436,3075                           | 3                                             | 1,8                                                                 | R <sub>8</sub>     | 5434,7109                           | 3                                             | 0,5                                                                 |
| R <sub>9</sub>     | 5439,6979                           | 3                                             | -0,3                                                                | R <sub>9</sub>     | 5438,1023                           | 3                                             | -0,2                                                                |
| R <sub>10</sub>    | 5442,5697                           | 3                                             | -0,4                                                                | R <sub>10</sub>    | 5440,9741                           | 3                                             | -0,3                                                                |
| R <sub>11</sub>    | 5444,9199                           | 3                                             | 0                                                                   | R <sub>11</sub>    | 5443,3257                           | 3                                             | 1                                                                   |
| R <sub>12</sub>    | 5446,7454                           | 3                                             | -0,2                                                                | R <sub>12</sub>    | 5445,1496                           | 4                                             | -2                                                                  |
| R <sub>13</sub>    | 5448,0466                           | 3                                             | 0,8                                                                 | R <sub>13</sub>    | b) 5446,4537                        |                                               |                                                                     |
| R <sub>14</sub>    | 5448,8266                           | 3                                             | 7                                                                   | R <sub>14</sub>    | 5447,2286                           | 4                                             | 0,5                                                                 |
|                    |                                     |                                               |                                                                     | R <sub>15</sub>    | 5447,4765                           | 4                                             | 1,6                                                                 |
| Branche P : DBr 79 |                                     |                                               |                                                                     | Branche P : DBr 81 |                                     |                                               |                                                                     |
| P <sub>1</sub>     | b) 5374,1510                        |                                               |                                                                     | P <sub>1</sub>     | 5372,5853                           | 3                                             | -1,9                                                                |
| P <sub>2</sub>     | 5365,1558                           | 3                                             | -0,4                                                                | P <sub>2</sub>     | 5363,5972                           | 3                                             | -0,3                                                                |
| P <sub>3</sub>     | 5355,6645                           | 3                                             | 0,7                                                                 | P <sub>3</sub>     | 5354,1090                           | 3                                             | -2                                                                  |
| P <sub>4</sub>     | 5345,6763                           | 3                                             | -0,1                                                                | P <sub>4</sub>     | 5344,1313                           | 3                                             | 1                                                                   |
| P <sub>5</sub>     | 5335,1959                           | 3                                             | -0,4                                                                | P <sub>5</sub>     | 5333,6571                           | 3                                             | -0,2                                                                |
| P <sub>6</sub>     | 5324,2255                           | 3                                             | -0,2                                                                | P <sub>6</sub>     | 5322,6940                           | 3                                             | -0,2                                                                |
| P <sub>7</sub>     | 5312,7671                           | 3                                             | 0                                                                   | P <sub>7</sub>     | 5311,2431                           | 3                                             | -0,3                                                                |
| P <sub>8</sub>     | 5300,8226                           | 3                                             | 0                                                                   | P <sub>8</sub>     | 5299,3074                           | 3                                             | 0,1                                                                 |
| P <sub>9</sub>     | 5288,3943                           | 3                                             | -0,3                                                                | P <sub>9</sub>     | 5286,8871                           | 3                                             | -1                                                                  |
| P <sub>10</sub>    | 5275,4859                           | 3                                             | 0,3                                                                 | P <sub>10</sub>    | 5273,9889                           | 3                                             | 0,6                                                                 |
| P <sub>11</sub>    | 5262,0984                           | 3                                             | 0,5                                                                 | P <sub>11</sub>    | 5260,6097                           | 3                                             | -0,6                                                                |
| P <sub>12</sub>    | 5248,2340                           | 4                                             | 0                                                                   | P <sub>12</sub>    | 5246,7572                           | 4                                             | 0,7                                                                 |
| P <sub>13</sub>    | b) 5233,8986                        |                                               |                                                                     | P <sub>13</sub>    | 5232,4304                           | 4                                             | 1                                                                   |



- TABLEAU 5-J -

NOMBRES D'ONDES DANS LE VIDE DES RAIES DE LA BANDE 0-4 DE DBr

| Branche R : DBr 79 |                                     |                                               |                                                                                   | Branche R : DBr 81 |                                     |                                               |                                                                                   |
|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Raie               | $\sigma$ mesuré<br>cm <sup>-1</sup> | $\Delta$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | $\sigma_{\text{mes}} - \sigma_{\text{calc}}$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | Raie               | $\sigma$ mesuré<br>cm <sup>-1</sup> | $\Delta$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | $\sigma_{\text{mes}} - \sigma_{\text{calc}}$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> |
| R <sub>0</sub>     | 7092,9792                           | 5                                             | 0                                                                                 | R <sub>0</sub>     | b) 7090,9392                        |                                               |                                                                                   |
| R <sub>1</sub>     | 7100,1337                           | 4                                             | -3                                                                                | R <sub>1</sub>     | 7098,0931                           | 4                                             | 1,1                                                                               |
| R <sub>2</sub>     | 7106,6236                           | 4                                             | 2                                                                                 | R <sub>2</sub>     | b) 7104,5743                        |                                               |                                                                                   |
| R <sub>3</sub>     | 7112,4335                           | 4                                             | 1                                                                                 | R <sub>3</sub>     | 7110,3812                           | 4                                             | -0,3                                                                              |
| R <sub>4</sub>     | 7117,5669                           | 5                                             | 0                                                                                 | R <sub>4</sub>     | b) 7115,5144                        |                                               |                                                                                   |
| R <sub>5</sub>     | 7122,0233                           | 4                                             | 0                                                                                 | R <sub>5</sub>     | 7119,9681                           | 4                                             | -0,6                                                                              |
| R <sub>6</sub>     | 7125,7989                           | 4                                             | -0,6                                                                              | R <sub>6</sub>     | 7123,7415                           | 4                                             | -2                                                                                |
| R <sub>7</sub>     | 7128,8932                           | 4                                             | -0,7                                                                              | R <sub>7</sub>     | 7126,8377                           | 4                                             | -0,6                                                                              |
| R <sub>8</sub>     | 7131,3050                           | 4                                             | 0,3                                                                               | R <sub>8</sub>     | 7129,2476                           | 4                                             | -2                                                                                |
| R <sub>9</sub>     | 7133,0269                           | 4                                             | -3                                                                                | R <sub>9</sub>     | 7130,9758                           | 4                                             | -0,3                                                                              |
| R <sub>10</sub>    | 7134,0716                           | 4                                             | 3                                                                                 | R <sub>10</sub>    | 7132,0186                           | 4                                             | 2                                                                                 |
| R <sub>11</sub>    | 7134,4180                           | 5                                             | -0,5                                                                              | R <sub>11</sub>    | 7132,3658                           | 5                                             | -2,6                                                                              |
| Branche P : DBr 79 |                                     |                                               |                                                                                   | Branche P : DBr 81 |                                     |                                               |                                                                                   |
| P <sub>1</sub>     | 7076,6573                           | 5                                             | 2                                                                                 | P <sub>1</sub>     | 7074,6237                           | 5                                             | -0,5                                                                              |
| P <sub>2</sub>     | 7067,4917                           | 4                                             | -1,5                                                                              | P <sub>2</sub>     | 7065,4697                           | 5                                             | 2                                                                                 |
| P <sub>3</sub>     | 7057,6687                           | 4                                             | 1,5                                                                               | P <sub>3</sub>     | 7055,6510                           | 4                                             | 3                                                                                 |
| P <sub>4</sub>     | 7047,1797                           | 4                                             | 0,4                                                                               | P <sub>4</sub>     | 7045,1692                           | 4                                             | 2                                                                                 |
| P <sub>5</sub>     | 7036,0307                           | 4                                             | -1,2                                                                              | P <sub>5</sub>     | 7034,0268                           | 4                                             | -0,8                                                                              |
| P <sub>6</sub>     | 7024,2285                           | 4                                             | 1                                                                                 | P <sub>6</sub>     | 7022,2328                           | 4                                             | 1,4                                                                               |
| P <sub>7</sub>     | 7011,7670                           | 4                                             | -1                                                                                | P <sub>7</sub>     | 7009,7793                           | 4                                             | -15                                                                               |
| P <sub>8</sub>     | 6998,6556                           | 4                                             | 0                                                                                 | P <sub>8</sub>     | 6996,6776                           | 4                                             | -0,8                                                                              |
| P <sub>9</sub>     | 6984,8958                           | 5                                             | 1,5                                                                               | P <sub>9</sub>     | 6982,9235                           | 5                                             | -2,9                                                                              |
| P <sub>10</sub>    | 6970,4869                           | 5                                             | 2,3                                                                               | P <sub>10</sub>    | 6968,5300                           | 5                                             | 2,5                                                                               |

- TABLEAU 5-K -

NOMBRES D'ONDES DANS LE VIDE DES RAIES DE LA BANDE 0-5 DE DBr

| Branche R : DBr 79 |                                     |                                               |                                                                                   | Branche R : DBr 81 |                                     |                                               |                                                                                   |
|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Raie               | $\sigma$ mesuré<br>cm <sup>-1</sup> | $\Delta$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | $\sigma_{\text{mes}} - \sigma_{\text{calc}}$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | Raie               | $\sigma$ mesuré<br>cm <sup>-1</sup> | $\Delta$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> | $\sigma_{\text{mes}} - \sigma_{\text{calc}}$<br>10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> |
| R <sub>0</sub>     | 8749,368                            | 20                                            | 5                                                                                 | R <sub>0</sub>     | 8746,877                            | 20                                            | -6                                                                                |
| R <sub>1</sub>     | 8756,188                            | 12                                            | 2                                                                                 | R <sub>1</sub>     | 8753,703                            | 10                                            | 0,1                                                                               |
| R <sub>2</sub>     | 8762,170                            | 10                                            | 0,5                                                                               | R <sub>2</sub>     | 8759,668                            | 10                                            | -15                                                                               |
| R <sub>3</sub>     | 8767,318                            | 15                                            | 6                                                                                 | R <sub>3</sub>     | 8764,832                            | 30                                            | 8                                                                                 |
| R <sub>4</sub>     | 8771,605                            | 20                                            | -5                                                                                | R <sub>4</sub>     | 8769,114                            | 10                                            | -7                                                                                |
| R <sub>5</sub>     | 8775,064                            | 10                                            | -0,1                                                                              | R <sub>5</sub>     | 8772,573                            | 15                                            | -1                                                                                |
| R <sub>6</sub>     | 8777,662                            | 10                                            | -8                                                                                | R <sub>6</sub>     | 8775,181                            | 15                                            | -0,2                                                                              |
| R <sub>7</sub>     | 8779,433                            | 10                                            | 5                                                                                 | R <sub>7</sub>     | 8776,935                            | 10                                            | -4                                                                                |
| R <sub>8</sub>     | 8780,321                            | 15                                            | -14                                                                               | R <sub>8</sub>     | 8777,849                            | 15                                            | 0,6                                                                               |
| R <sub>9</sub>     | 8780,391                            | 15                                            | 2                                                                                 | R <sub>9</sub>     | 8777,904                            | 15                                            | -1                                                                                |
| R <sub>10</sub>    | 8779,582                            | 10                                            | -8                                                                                | R <sub>10</sub>    | 8777,104                            | 10                                            | -5                                                                                |
|                    |                                     |                                               |                                                                                   | R <sub>11</sub>    | 8775,433                            | 15                                            | -25                                                                               |
| Branche P : DBr 79 |                                     |                                               |                                                                                   | Branche P : DBr 81 |                                     |                                               |                                                                                   |
| P <sub>1</sub>     | 8733,210                            | 15                                            | 4                                                                                 | P <sub>1</sub>     | 8730,743                            | 15                                            | 1                                                                                 |
| P <sub>2</sub>     | 8723,884                            | 11                                            | 7                                                                                 | P <sub>2</sub>     | 8721,415                            | 10                                            | 2                                                                                 |
| P <sub>3</sub>     | b) 8713,716                         |                                               |                                                                                   | P <sub>3</sub>     | 8711,263                            | 10                                            | 4                                                                                 |
| P <sub>4</sub>     | 8702,722                            | 12                                            | -5                                                                                | P <sub>4</sub>     | 8700,285                            | 10                                            | 7                                                                                 |
| P <sub>5</sub>     | 8690,916                            | 10                                            | 5                                                                                 | P <sub>5</sub>     | 8688,470                            | 10                                            | -0,1                                                                              |
| P <sub>6</sub>     | 8678,277                            | 10                                            | 6                                                                                 | P <sub>6</sub>     | b) 8675,839                         |                                               |                                                                                   |
| P <sub>7</sub>     | 8664,809                            | 15                                            | 0,1                                                                               | P <sub>7</sub>     | 8662,390                            | 10                                            | 3                                                                                 |
| P <sub>8</sub>     | 8650,527                            | 10                                            | -0,1                                                                              | P <sub>8</sub>     | 8648,116                            | 10                                            | 0,6                                                                               |
| P <sub>9</sub>     | 8635,461                            | 20                                            | 32                                                                                | P <sub>9</sub>     | 8633,021                            | 20                                            | -6                                                                                |

- BIBLIOGRAPHIE -

- [1] P. BERNAGE, P. NIAY, H. BOCQUET, R. HOUDART  
Rev. Phys. Appl., 8, 333 (1973).
- [2] P. BERNAGE, P. NIAY C.R.A.S., t. 278B, 235 (1974).
- [3] A. FAYT, D. VANLERBERGHE, G. GUELACHVILI, C. AMIOT, P. BERNAGE,  
P. NIAY "Communication Colloque de Tours" (1975).
- [4] P. BERNAGE, P. NIAY C.R.A.S., t. 282B, 243 (1976).
- [5] A. FAYT, D. VANLERBERGHE, G. GUELACHVILI, C. AMIOT, P. BERNAGE,  
P. NIAY Molecular Physics, à paraître (1976).
- [6] P. BERNAGE, P. NIAY Journal of Molec. Spectrosc., à paraître (1976).
- [7] H. BOCQUET Thèse de 3e Cycle, Lille (1975).
- [8] J.H. BEYNON and A.E. WILLIAMS "Mass and Abondance. Table for use  
in Mass Spectroscopy" Elsevier (1963).
- [9] G. GUELACHVILI Communication privée.

— CHAPITRE 6 —

**CONSTANTES MOLECULAIRES D'EQUILIBRE DE HBr ET DE DBr**



## INTRODUCTION

Nous nous proposons maintenant de calculer les constantes moléculaires propres à chacune des quatre variétés isotopiques  $H^{79}Br$ ,  $H^{81}Br$ ,  $D^{79}Br$  et  $D^{81}Br$ , à partir des mesures que nous avons réalisées.

Nous tiendrons également compte dans cette détermination d'une part des mesures hertziennes très récentes [1][2][3] portant sur des transitions de rotation dans l'état fondamental de vibration de ces molécules, et d'autre part des mesures infra-rouges des bandes 0-1, 0-2 et 1-3 de HBr réalisées par D.H. RANK et al. [4].

Par contre, nous n'utiliserons aucune des très nombreuses mesures réalisées antérieurement [5 à 13] dans le domaine hertzien ou infra-rouge. Ces mesures sont en effet beaucoup moins précises que celles que nous venons de citer et sont surtout entachées d'erreurs systématiques importantes (par exemple :  $0,05 \text{ cm}^{-1}$  pour la bande 0-2 de DBr). A titre indicatif, nous avons résumé dans le tableau 6-A l'ensemble des travaux réalisés par nos prédécesseurs, en indiquant l'ordre de grandeur de l'écart entre leurs résultats de mesure et les nôtres. Nous n'y avons pas présenté les résultats des mesures réalisées dans le domaine ultraviolet.

### I) CALCUL DES CONSTANTES D'EQUILIBRE PAR LA METHODE "BANDE PAR BANDE"

Rappelons que cette méthode entraîne un calcul des constantes d'équilibre en deux étapes. La première consiste à déterminer les constantes  $\nu_{ov}$ ,  $B_v$ ,  $D_v$  et  $H_v$  de chaque état de vibration et la seconde à en déduire les constantes d'équilibre.

#### A- CALCUL DES CONSTANTES $\nu_{ov}$ , $B_v$ , $D_v$ ET $H_v$ .

Nous avons déterminé les constantes  $B_0$ ,  $D_0$ ,  $H_0$  de l'état fondamental de vibration et les constantes  $\nu_{ov}$ ,  $B_v$ ,  $D_v$  et  $H_v$  des états excités, à l'aide d'un calcul par moindres carrés à partir d'une part des quantités  $\Delta F''(J'')$  et d'autre part des quantités  $\Delta^+(J')$

- TABLEAU 6-A -

ETUDES DES SPECTRES ROVIBRATIONNELS  
DE HBr ET DBr ANTERIEURES A LA NOTRE

|      | HBr                                                                                           | DBr                                                                                               |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1949 | NAUDE, VERLEGER [13]<br>Bande 0-4 en absorption ; erreur : $2 \text{ cm}^{-1}$                |                                                                                                   |
| 1952 | THOMPSON, WILLIAMS, CALLOMON [12]<br>Bande 0-1 en absorption                                  |                                                                                                   |
| 1954 |                                                                                               | KELLER, NIELSEN [11]<br>Bandes 0-1, 0-2, 0-3 en absorption ; erreur : $0,2 \text{ cm}^{-1}$       |
| 1958 |                                                                                               | M. COWAN et GORDY [10]<br>Bande 0-0 $J=0 \rightarrow 1$                                           |
| 1960 | E.K. PLYLER [9]<br>Bande 0-1 en absorption                                                    |                                                                                                   |
| 1960 | MOULD, PRICE, WILKINSON [8]<br>Bandes 1-0, 2-1, 3-2, 4-3 en émission<br>Bande 1-0 en émission |                                                                                                   |
| 1965 | JAMES et THIBAUT [7]<br>Bandes 1-0, 2-1, 3-2 en émission (erreur $0,01 \text{ cm}^{-1}$ )     |                                                                                                   |
| 1964 | JONES et GORDY [6]<br>Bande 0-0 $J=0 \rightarrow 1$                                           |                                                                                                   |
| 1965 | RANK, FINK, WIGGINS [4]<br>Bandes 0-1, 0-2 et 1-3 (incertitude $0,005 \text{ cm}^{-1}$ )      |                                                                                                   |
| 1967 |                                                                                               | T.F. DEUTCH [5]<br>Bandes 1-0, 2-1, 3-2, 4-3, 5-4 (laser chimique)                                |
| 1969 | VAN DIJK et DYMANUS [1]<br>Bande 0-0 $J=0 \rightarrow 1$                                      |                                                                                                   |
| 1970 |                                                                                               | DE LUCIA, HELMINGER, GORDY [3]<br>Bande 0-0 $J=0 \rightarrow 1, 1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3$ |
| 1974 |                                                                                               | VAN DIJK et DYMANUS [2]<br>Bande 0-0 $J=0 \rightarrow 1$                                          |



$$\begin{aligned}\Delta F''(J) &= \sigma_{R(J''-1)} - \sigma_{P(J''+1)} \\ &= (4B_O - 6D_O) \left(J'' + \frac{1}{2}\right) - (8D_O + 34H_O) \left(J'' + \frac{1}{2}\right)^3 + 12H_O \left(J'' + \frac{1}{2}\right)^5\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta^+(J'') &= \sigma_{R(J''-1)} + \sigma_{P(J'')} \\ &= 2\nu_{V'O} + 2[(B_V - B_O) - (D_V - D_O)]J''^2 \\ &\quad + 2[-(D_V - D_O) + 3(H_V - H_O)]J''^4 \\ &\quad + 2(H_V - H_O)J''^6\end{aligned}$$

Nous avons déjà montré par ailleurs [14 à 18] comment nous avons pu tirer parti des mesures très précises des transitions de rotation pure réalisées dans le domaine Hertzien [1 à 3] en calculant à partir de ces dernières les quantités  $\Delta F''(1)$  pour chacune des quatre variétés isotopiques. Nous montrons dans le tableau 6-B le gain en précision qu'apportent nos travaux sur les constantes  $B_O$  et  $D_O$  des molécules  $H^{81}\text{Br}$  et  $H^{79}\text{Br}$ .

Par contre nous n'avons ni modifié ni précisé la valeur de la constante  $H_O$  de HBr donnée par RANK et al. [4]. De même, lors du calcul des constantes des états excités, nous avons dans tous les cas constaté que l'intervalle de confiance correspondant au paramètre  $(H_V - H_O)$  était de l'ordre de grandeur de ce paramètre. Aussi avons-nous pris comme valeurs pour  $H_1$ ,  $H_2$  et  $H_3$  de HBr celles données par RANK et al. [4] et déduit de ces données, à l'aide des relations isotopiques classiques, les valeurs des constantes  $H_0$ ,  $H_1$ ,  $H_2$  pour les molécules de DBr.

L'ensemble des valeurs des constantes est rassemblé dans le tableau 6-C dans le cas des molécules de HBr et dans le tableau 6-D dans le cas des molécules de DBr.

- TABLEAU 6-B -

COMPARAISON ENTRE LES DIFFERENTES DETERMINATIONS DES CONSTANTES  
DE L'ETAT FONDAMENTAL DE VIBRATION DE LA MOLECULE HBr

|                    |                | G.E. JONES et W. GORDY [6]<br>(1964) | T.C. JAMES et R.J. THIBAUT [7]<br>(1965)      | F.A. VAN DIJK et A. DYMANUS [1]<br>(1969) |
|--------------------|----------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------|
| H <sup>81</sup> Br | B <sub>0</sub> | 8,348538 ± 4 10 <sup>-6</sup>        | 8,348440 ± 15 10 <sup>-5</sup>                | 8,3485338 ± 4 10 <sup>-6</sup>            |
|                    | D <sub>0</sub> | 3,866 10 <sup>-4</sup> [12]          | 3,4386 10 <sup>-4</sup> ± 41 10 <sup>-8</sup> | 3,866 10 <sup>-4</sup> [12]               |
|                    | H <sub>0</sub> | 8,3511366 ±                          |                                               |                                           |
| H <sup>79</sup> Br | B <sub>0</sub> | 8,3511366 ± 4 10 <sup>-6</sup>       |                                               | 8,3511146 ± 4 10 <sup>-6</sup>            |
|                    | D <sub>0</sub> | 3,8626 [12]                          |                                               | 3,8626 [12]                               |
|                    | H <sub>0</sub> |                                      |                                               |                                           |



- TABLEAU 6-B -  
(suite)

COMPARAISON ENTRE LES DIFFERENTES DETERMINATIONS DES CONSTANTES  
DE L'ETAT FONDAMENTAL DE VIBRATION DE LA MOLECULE HBr

|                    | F.C. DE LUCIA et al. [3]<br>(1971) | D.H. RANK et al. [4] <sup>*</sup><br>(1965)      | CE TRAVAIL <sup>*</sup>                       |                                              |
|--------------------|------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------|
| <sup>81</sup> H Br | B <sub>0</sub>                     | 8,3484614 ± 5 10 <sup>-6</sup>                   | 8,348448 ± 1 10 <sup>-5</sup>                 | 8,3484484 ± 2 10 <sup>-7</sup>               |
|                    | D <sub>0</sub>                     | 3,4824 10 <sup>-4</sup> ± 2 10 <sup>-6</sup> [9] | 3,4389 10 <sup>-4</sup> ± 1 10 <sup>-7</sup>  | 3,4381 10 <sup>-4</sup> ± 5 10 <sup>-8</sup> |
|                    | H <sub>0</sub>                     |                                                  | 7,37 10 <sup>-9</sup> ± 1,6 10 <sup>-10</sup> |                                              |
| <sup>79</sup> H Br | B <sub>0</sub>                     | 8,351061 ± 5 10 <sup>-6</sup>                    | 8,351030 ± 1 10 <sup>-5</sup>                 | 8,3510302 ± 2 10 <sup>-7</sup>               |
|                    | D <sub>0</sub>                     | 3,4824 10 <sup>-4</sup> ± 2 10 <sup>-6</sup> [9] | 3,4410 10 <sup>-4</sup> ± 1 10 <sup>-7</sup>  | 3,4408 10 <sup>-4</sup> ± 5 10 <sup>-8</sup> |
|                    | H <sub>0</sub>                     |                                                  | 7,38 10 <sup>-9</sup> ± 1,6 10 <sup>-10</sup> |                                              |

<sup>\*</sup> En utilisant les mesures de [6]

<sup>\*</sup> En utilisant les mesures de [1]



- TABLEAU 6-C -

CONSTANTES DES ETATS EXCITES DES DEUX VARIETES ISOTOPIQUES DE HBr

|                                            | $H^{79}Br$                              | $H^{81}Br$                              |
|--------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
| <u>Constantes de vibration</u>             |                                         |                                         |
| $\nu_{01}$                                 | 2558,9150 $\pm 1 \times 10^{-3}$        | 2558,5308 $\pm 1 \times 10^{-3}$        |
| $\nu_{13}$                                 | 4846,3449 $\pm 3 \times 10^{-3}$        | 4845,6610 $\pm 3 \times 10^{-3}$        |
| $\nu_{02}$                                 | 5027,3408 $\pm 1,6 \times 10^{-3}$      | 5026,6005 $\pm 1,6 \times 10^{-3}$      |
| $\nu_{03}$                                 | 7405,2610 $\pm 2 \times 10^{-3}$        | 7404,1928 $\pm 2 \times 10^{-3}$        |
| $\nu_{04}$                                 | 9692,3579 $\pm 5 \times 10^{-3}$        | 9690,9914 $\pm 5 \times 10^{-3}$        |
| $\nu_{05}$                                 | 11887,931 $\pm 1 \times 10^{-2}$        | 11886,289 $\pm 1 \times 10^{-2}$        |
| $\nu_{06}$                                 | 13990,845 $\pm 5 \times 10^{-2}$        | 13988,961 $\pm 5 \times 10^{-2}$        |
| $\nu_{07}$                                 | 15999,34 $\pm 1 \times 10^{-1}$         | 15997,243 $\pm 1 \times 10^{-1}$        |
| <u>Constantes de rotation</u>              |                                         |                                         |
| $B_1$                                      | 8,119000 $\pm 1,4 \times 10^{-5}$       | 8,116527 $\pm 1,4 \times 10^{-5}$       |
| $B_2$                                      | 7,887636 $\pm 2 \times 10^{-5}$         | 7,885270 $\pm 2 \times 10^{-5}$         |
| $B_3$                                      | 7,656236 $\pm 3 \times 10^{-5}$         | 7,653993 $\pm 3 \times 10^{-5}$         |
| $B_4$                                      | 7,424038 $\pm 6 \times 10^{-5}$         | 7,421813 $\pm 6 \times 10^{-5}$         |
| $B_5$                                      | 7,19006 $\pm 1,2 \times 10^{-4}$        | 7,188029 $\pm 1,2 \times 10^{-4}$       |
| $B_6$                                      | 6,95290 $\pm 6 \times 10^{-4}$          | 6,950918 $\pm 6 \times 10^{-4}$         |
| $B_7$                                      | 6,71072 $\pm 3 \times 10^{-3}$          | 6,70986 $\pm 3 \times 10^{-3}$          |
| <u>Constantes de distorsion centrifuge</u> |                                         |                                         |
| $D_1$                                      | 3,4083 $10^{-4} \pm 1,1 \times 10^{-7}$ | 3,4057 $10^{-4} \pm 1,1 \times 10^{-7}$ |
| $D_2$                                      | 3,3842 $10^{-4} \pm 1,4 \times 10^{-7}$ | 3,3816 $10^{-4} \pm 1,4 \times 10^{-7}$ |
| $D_3$                                      | 3,3675 $10^{-4} \pm 2 \times 10^{-7}$   | 3,3655 $10^{-4} \pm 2 \times 10^{-7}$   |
| $D_4$                                      | 3,3605 $10^{-4} \pm 2 \times 10^{-6}$   | 3,3460 $10^{-4} \pm 2 \times 10^{-6}$   |
| $D_5$                                      | 3,3603 $10^{-4} \pm 1 \times 10^{-6}$   | 3,358 $10^{-4} \pm 1 \times 10^{-6}$    |
| $D_6$                                      | 3,369 $10^{-4} \pm 2 \times 10^{-6}$    | 3,367 $10^{-4} \pm 2 \times 10^{-6}$    |
| $D_7$                                      | 3,386 $10^{-4} \pm 4 \times 10^{-6}$    | 3,384 $10^{-4} \pm 4 \times 10^{-6}$    |
| <u>Constantes de correction</u>            |                                         |                                         |
| $H_1$                                      | 6,77 $10^{-9} \pm 1,7 \times 10^{-10}$  | 6,76 $10^{-9} \pm 1,7 \times 10^{-10}$  |
| $H_2$                                      | 6,27 $10^{-9} \pm 2,2 \times 10^{-10}$  | 6,26 $10^{-9} \pm 2,2 \times 10^{-10}$  |
| $H_3$                                      | 5,66 $10^{-9}$                          | 5,65 $10^{-9}$                          |



## - TABLEAU 6-D -

CONSTANTES MOLECULAIRES DES DEUX VARIETES ISOTOPIQUES DE DBr

|                                            | $D^{79}Br$             |                       | $D^{81}Br$             |                       |
|--------------------------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| <u>Constantes de vibration</u>             |                        |                       |                        |                       |
| $\nu_{01}$                                 | 1840,093               | $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ | 1839,539               | $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ |
| $\nu_{02}$                                 | 3634,290               | $\pm 3 \cdot 10^{-3}$ | 3633,217               | $\pm 3 \cdot 10^{-3}$ |
| $\nu_{03}$                                 | 5382,647               | $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ | 5381,077               | $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ |
| $\nu_{04}$                                 | 7085,151               | $\pm 2 \cdot 10^{-3}$ | 7083,116               | $\pm 2 \cdot 10^{-3}$ |
| $\nu_{05}$                                 | 8741,703               | $\pm 6 \cdot 10^{-3}$ | 8739,224               | $\pm 4 \cdot 10^{-3}$ |
| <u>Constantes de rotation</u>              |                        |                       |                        |                       |
| $B_0$                                      | 4,2481935              | $\pm 3 \cdot 10^{-7}$ | 4,2455957              | $\pm 5 \cdot 10^{-7}$ |
| $B_1$                                      | 4,16443                | $\pm 3 \cdot 10^{-5}$ | 4,16193                | $\pm 3 \cdot 10^{-5}$ |
| $B_2$                                      | 4,08089                | $\pm 4 \cdot 10^{-5}$ | 4,07844                | $\pm 4 \cdot 10^{-5}$ |
| $B_3$                                      | 3,99749                | $\pm 3 \cdot 10^{-5}$ | 3,99513                | $\pm 3 \cdot 10^{-5}$ |
| $B_4$                                      | 3,91406                | $\pm 8 \cdot 10^{-5}$ | 3,91176                | $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ |
| $B_5$                                      | 3,83064                | $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ | 3,82843                | $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ |
| <u>Constantes de distorsion centrifuge</u> |                        |                       |                        |                       |
| $D_0$                                      | $8,8506 \cdot 10^{-5}$ | $\pm 4 \cdot 10^{-8}$ | $8,8335 \cdot 10^{-5}$ | $\pm 7 \cdot 10^{-8}$ |
| $D_1$                                      | $8,7895 \cdot 10^{-5}$ | $\pm 5 \cdot 10^{-8}$ | $8,775 \cdot 10^{-5}$  | $\pm 8 \cdot 10^{-8}$ |
| $D_2$                                      | $8,74 \cdot 10^{-5}$   | $\pm 1 \cdot 10^{-7}$ | $8,72 \cdot 10^{-5}$   | $\pm 1 \cdot 10^{-7}$ |
| $D_3$                                      | $8,70 \cdot 10^{-5}$   | $\pm 1 \cdot 10^{-7}$ | $8,68 \cdot 10^{-5}$   | $\pm 1 \cdot 10^{-7}$ |
| $D_4$                                      | $8,66 \cdot 10^{-5}$   | $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ | $8,65 \cdot 10^{-5}$   | $\pm 3 \cdot 10^{-7}$ |
| <u>Constantes de correction</u>            |                        |                       |                        |                       |
| $H_0$                                      | 9,5                    | $10^{-10}$            | 9,5                    | $10^{-10}$            |
| $H_1$                                      | 9,1                    | $10^{-10}$            | 9,1                    | $10^{-10}$            |
| $H_2$                                      | 8,7                    | $10^{-10}$            | 8,7                    | $10^{-10}$            |



B- DETERMINATION DES CONSTANTES D'EQUILIBRE  $Y_{lj}$ .

Nous devons, pour déterminer successivement les constantes d'équilibre  $Y_{l0}$ ,  $Y_{l1}$ ,  $Y_{l2}$ , effectuer trois calculs par la méthode des moindres carrés appliquée à chacune des expressions (2,31)

$$v_{v'v''} = \sum_{l=0}^{\infty} Y_{l0} \left[ \left(v' + \frac{1}{2}\right)^l - \left(v'' + \frac{1}{2}\right)^l \right]$$

$$B_v = \sum_{l=0}^{\infty} Y_{l1} \left(v + \frac{1}{2}\right)^l$$

$$D_v = - \sum_{l=0}^{\infty} Y_{l2} \left(v + \frac{1}{2}\right)^l$$

Dans les publications déjà citées [14 à 18], nous expliquons comment nous avons conduit les calculs. Rappelons toutefois les points essentiels :

- Nous associons dans un même calcul les paramètres  $Y_{lj}$  de chacune des deux variétés isotopiques  $Br^{79}$  et  $Br^{81}$  à l'aide de la relation isotopique approchée (1,20)

$$Y_{lj}^{79} / Y_{lj}^{81} = \left( \frac{\mu^{81}}{\mu^{79}} \right)^{\frac{l+2j}{2}}$$

- Nous avons justifié ce procédé en montrant que l'erreur introduite sur les coefficients  $Y_{lj}$  par l'emploi d'une formule approchée était toujours très inférieure aux écarts-types sur ces paramètres.
- Cette association permet de réduire considérablement l'intervalle de confiance sur les paramètres. En effet, l'augmentation du nombre de données pour un même nombre de paramètres à déterminer, diminue le coefficient de Student  $\gamma$  et augmente la précision du calcul. Les calculs correspondant aux deux molécules isotopiques de HBr et aux deux molécules isotopiques de DBr, ont été conduits tout à fait indépendamment. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux 6-E et 6-F. Nous avons fait figurer à côté de chaque valeur numérique l'écart-type correspondant.

- TABLEAU 6-E -

CONSTANTES MOLECULAIRES D'EQUILIBRE (en  $\text{cm}^{-1}$ ) POUR LES DEUX MOLECULES ISOTOPIQUES  $\text{H}^{79}\text{Br}$  ET  $\text{H}^{81}\text{Br}$  (METHODE "BANDE PAR BANDE") :

|                              | $\text{H}^{79}\text{Br}$ | $\text{H}^{81}\text{Br}$ | Ecart-type            |
|------------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|
| <u>Vibration</u>             |                          |                          |                       |
| $Y_{10}$                     | 2649,604                 | 2649,191                 | $7 \times 10^{-3}$    |
| $Y_{20}$                     | -45,432                  | -45,418                  | $7 \times 10^{-3}$    |
| $Y_{30}$                     | 6,286 $10^{-2}$          | 6,283 $10^{-2}$          | $2 \times 10^{-3}$    |
| $Y_{40}$                     | -4,81 $10^{-3}$          | -4,80 $10^{-3}$          | $4 \times 10^{-4}$    |
| $Y_{50}$                     | -6,32 $10^{-4}$          | -6,31 $10^{-4}$          | $2 \times 10^{-5}$    |
| <u>Rotation</u>              |                          |                          |                       |
| $Y_{01}$                     | 8,467468                 | 8,464832                 | $1,6 \times 10^{-5}$  |
| $Y_{11}$                     | -0,23322                 | -0,23311                 | $5 \times 10^{-5}$    |
| $Y_{21}$                     | 7,219 $10^{-4}$          | 7,215 $10^{-4}$          | $3,5 \times 10^{-5}$  |
| $Y_{31}$                     | -6,911 $10^{-5}$         | -6,905 $10^{-5}$         | $1 \times 10^{-5}$    |
| $Y_{41}$                     | -5,56 $10^{-6}$          | -5,56 $10^{-6}$          | $9 \times 10^{-7}$    |
| <u>Distorsion centrifuge</u> |                          |                          |                       |
| $Y_{02}$                     | -3,4602 $10^{-4}$        | -3,4581 $10^{-4}$        | $3 \times 10^{-8}$    |
| $Y_{12}$                     | 4,085 $10^{-6}$          | 4,082 $10^{-6}$          | $7 \times 10^{-8}$    |
| $Y_{22}$                     | -4,11 $10^{-7}$          | -4,10 $10^{-7}$          | $2 \times 10^{-8}$    |
| <u>Correction</u>            |                          |                          |                       |
| $Y_{03}$                     | 7,64 $10^{-9}$           | 7,63 $10^{-9}$           | $1,6 \times 10^{-10}$ |
| $Y_{13}$                     | -0,55 $10^{-9}$          | -0,55 $10^{-9}$          | $0,6 \times 10^{-10}$ |

$$\rho^2 = \frac{\mu^{81}}{\mu^{79}} = 1,000311455 \pm 5 \cdot 10^{-8}$$



- TABLEAU 6-F -

CONSTANTES MOLECULAIRES D'EQUILIBRE (en  $\text{cm}^{-1}$ ) POUR LES DEUX MOLECULES ISOTOPIQUES  $\text{D}^{79}\text{Br}$  ET  $\text{D}^{81}\text{Br}$  (METHODE "BANDE PAR BANDE")

|                              | $\text{D}^{79}\text{Br}$ | $\text{D}^{81}\text{Br}$ | Ecart-type           |
|------------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------|
| <u>Vibration</u>             |                          |                          |                      |
| $y_{10}$                     | 1886,1169                | 1885,5373                | $8 \times 10^{-3}$   |
| $y_{20}$                     | - 23,06307               | - 23,04890               | $6 \times 10^{-3}$   |
| $y_{30}$                     | 3,6154 $10^{-2}$         | 3,6121 $10^{-2}$         | $1,7 \times 10^{-3}$ |
| $y_{40}$                     | 3,2807 $10^{-3}$         | 3,2767 $10^{-3}$         | $1,6 \times 10^{-4}$ |
| <u>Rotation</u>              |                          |                          |                      |
| $y_{01}$                     | 4,290185                 | 4,287548                 | $2,3 \times 10^{-5}$ |
| $y_{11}$                     | - 8,40697 $10^{-2}$      | - 8,39923 $10^{-2}$      | $2,3 \times 10^{-5}$ |
| $y_{21}$                     | 1,8308 $10^{-4}$         | 1,828 $10^{-4}$          | $1 \times 10^{-5}$   |
| $y_{31}$                     | 1,6279 $10^{-5}$         | - 1,625 $10^{-5}$        | $1,3 \times 10^{-6}$ |
| <u>Distorsion centrifuge</u> |                          |                          |                      |
| $y_{02}$                     | - 8,8831 $10^{-5}$       | - 8,8722 $10^{-5}$       | $3 \times 10^{-8}$   |
| $y_{12}$                     | 7,03 $10^{-7}$           | 7,02 $10^{-7}$           | $4 \times 10^{-8}$   |
| $y_{22}$                     | - 4,68 $10^{-8}$         | - 4,67 $10^{-8}$         | $1 \times 10^{-8}$   |
| <u>Correction</u>            |                          |                          |                      |
| $y_{03}$                     | 9,92 $10^{-10}$          | 9,91 $10^{-10}$          |                      |
| $y_{13}$                     | - 5,0 $10^{-11}$         | - 5,0 $10^{-11}$         |                      |

$$\rho^2 = \frac{\mu^{81}}{\mu^{79}} = 1,000614887 \pm 5 \cdot 10^{-8}$$





Le nombre de bandes introduites dans les calculs a été progressivement augmenté (de 5 à 7 pour HBr, de 4 à 5 pour DBr). La variation des constantes les plus grandes ( $Y_{10}$ ,  $Y_{20}$ ,  $Y_{01}$ ,  $Y_{11}$ ) n'a pas été significative eu égard aux écarts-types sur ces constantes. Ceci semble indiquer qu'il n'existe aucune perturbation sensible des niveaux d'énergie rovibrationnels de l'état électronique fondamental de la molécule.

Il devient dès lors possible d'appliquer la méthode "directe" à la détermination des constantes d'équilibre des molécules.

## II) CALCUL DES CONSTANTES D'EQUILIBRE $Y_{\ell j}$ PAR LA METHODE "DIRECTE"

Rappelons que cette méthode consiste à introduire, dans un seul calcul par moindres carrés, tous les nombres d'ondes  $\sigma$  disponibles. L'expression polynômiale de  $\sigma$  (2,25) fait intervenir directement les paramètres  $Y_{\ell j}$

$$\sigma = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} Y_{\ell j} \left[ \left( v' + \frac{1}{2} \right)^{\ell} J'^j (J' + 1)^j - \left( v'' + \frac{1}{2} \right)^{\ell} J''^j (J'' + 1)^j \right]$$

avec  $J' - J'' = \pm 1$ .

Cette méthode simple présente l'avantage de permettre une réduction des intervalles de confiance sur les paramètres d'équilibre, puisque le nombre de degrés de liberté ( $n - p$ ) est beaucoup plus grand que ceux que nous rencontrons lors de l'application de la méthode "bande par bande".

Nous avons introduit dans nos calculs toutes les données hertziennes et infra-rouges dont nous disposions et avons maintenu entre les paramètres  $Y_{\ell j}$  des deux variétés isotopiques "81" et "79", la relation isotopique approchée que nous avons utilisée dans la méthode "bande par bande" [19][20]. Les erreurs systématiques sur les valeurs des paramètres qui proviennent de l'emploi de cette contrainte sont très inférieures aux écarts-types.

- TABLEAU 6-G -

CONSTANTES MOLECULAIRES D'EQUILIBRE (en  $\text{cm}^{-1}$ ) POUR LES  
DEUX MOLECULES ISOTOPIQUES  $\text{H}^{79}\text{Br}$  ET  $\text{H}^{81}\text{Br}$  (METHODE "DIRECTE")

|                              | $\text{H}^{79}\text{Br}$ | $\text{H}^{81}\text{Br}$  | Ecart-type            |
|------------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------|
| <u>Vibration</u>             |                          |                           |                       |
| $y_{10}$                     | 2649,590                 | 2649,178                  | $7,5 \times 10^{-3}$  |
| $y_{20}$                     | -45,4208                 | -45,4066                  | $6,7 \times 10^{-3}$  |
| $y_{30}$                     | $5,858 \cdot 10^{-2}$    | $5,856 \cdot 10^{-2}$     | $2,5 \times 10^{-3}$  |
| $y_{40}$                     | $-4,0709 \cdot 10^{-3}$  | $-4,0683 \cdot 10^{-3}$   | $4 \times 10^{-4}$    |
| $y_{50}$                     | $-6,7734 \cdot 10^{-4}$  | $-6,7675 \cdot 10^{-4}$   | $2,3 \times 10^{-5}$  |
| <u>Rotation</u>              |                          |                           |                       |
| $y_{01}$                     | 8,467451                 | 8,464815                  | $1,7 \times 10^{-5}$  |
| $y_{11}$                     | -0,23317                 | -0,23307                  | $4,8 \times 10^{-5}$  |
| $y_{21}$                     | $7,179 \cdot 10^{-4}$    | $7,175 \cdot 10^{-4}$     | $3,4 \times 10^{-5}$  |
| $y_{31}$                     | $-7,234 \cdot 10^{-5}$   | $-7,228 \cdot 10^{-5}$    | $9 \times 10^{-6}$    |
| $y_{41}$                     | $-5,19 \cdot 10^{-6}$    | $-5,18 \cdot 10^{-6}$     | $8,5 \times 10^{-7}$  |
| <u>Distorsion centrifuge</u> |                          |                           |                       |
| $y_{02}$                     | $-3,4603 \cdot 10^{-4}$  | $-3,458197 \cdot 10^{-4}$ | $5,4 \times 10^{-8}$  |
| $y_{12}$                     | $3,898 \cdot 10^{-6}$    | $3,8949 \cdot 10^{-6}$    | $5,6 \times 10^{-8}$  |
| $y_{22}$                     | $-3,716 \cdot 10^{-7}$   | $-3,712 \cdot 10^{-7}$    | $1,4 \times 10^{-8}$  |
| <u>Correction</u>            |                          |                           |                       |
| $y_{03}$                     | $7,68 \cdot 10^{-9}$     | $7,67 \cdot 10^{-9}$      | $6,6 \times 10^{-11}$ |
| $y_{13}$                     | $-5,154 \cdot 10^{-10}$  | $-5,15 \cdot 10^{-10}$    | $3,4 \times 10^{-11}$ |

$$\rho^2 = \frac{\mu^{81}}{\mu^{79}} = 1,000311455 \pm 5 \cdot 10^{-8}$$



- TABLEAU 6-H -

CONSTANTES MOLECULAIRES D'EQUILIBRE (en  $\text{cm}^{-1}$ ) POUR LES  
DEUX MOLECULES ISOTOPIQUES D<sup>79</sup>Br ET D<sup>81</sup>Br (METHODE "DIRECTE")

|                              | D <sup>79</sup> Br |            | D <sup>81</sup> Br |            | Ecart-type            |
|------------------------------|--------------------|------------|--------------------|------------|-----------------------|
| <u>Vibration</u>             |                    |            |                    |            |                       |
| Y <sub>10</sub>              | 1886,123           |            | 1885,543           |            | $3 \times 10^{-3}$    |
| Y <sub>20</sub>              | - 23,0668          |            | - 23,05266         |            | $2 \times 10^{-3}$    |
| Y <sub>30</sub>              | 3,6996             | $10^{-2}$  | 3,696              | $10^{-2}$  | $5 \times 10^{-4}$    |
| Y <sub>40</sub>              | - 3,343            | $10^{-3}$  | - 3,339            | $10^{-3}$  | $4,4 \times 10^{-5}$  |
| <u>Rotation</u>              |                    |            |                    |            |                       |
| Y <sub>01</sub>              | 4,290206           |            | 4,287569           |            | $6,7 \times 10^{-6}$  |
| Y <sub>11</sub>              | - 8,4125           | $10^{-2}$  | - 8,4048           | $10^{-2}$  | $1,7 \times 10^{-5}$  |
| Y <sub>21</sub>              | 2,1451             | $10^{-4}$  | 2,142              | $10^{-4}$  | $7,8 \times 10^{-6}$  |
| Y <sub>31</sub>              | - 2,102            | $10^{-5}$  | - 2,099            | $10^{-5}$  | $9,6 \times 10^{-7}$  |
| <u>Distorsion centrifuge</u> |                    |            |                    |            |                       |
| Y <sub>02</sub>              | - 8,888096         | $10^{-5}$  | - 8,87717          | $10^{-5}$  | $4 \times 10^{-8}$    |
| Y <sub>12</sub>              | 7,4264             | $10^{-7}$  | 7,4149             | $10^{-7}$  | $2,4 \times 10^{-8}$  |
| Y <sub>22</sub>              | - 5,9272           | $10^{-8}$  | - 5,916            | $10^{-8}$  | $7,7 \times 10^{-9}$  |
| <u>Correction</u>            |                    |            |                    |            |                       |
| Y <sub>03</sub>              | 1,069              | $10^{-9}$  | 1,067              | $10^{-9}$  | $7,2 \times 10^{-11}$ |
| Y <sub>13</sub>              | - 6,55             | $10^{-11}$ | - 6,54             | $10^{-11}$ | $9,7 \times 10^{-12}$ |

$$\rho^2 = \frac{\mu^{81}}{\mu^{79}} = 1,000614887 \pm 5 \cdot 10^{-8}$$



Les valeurs numériques des constantes que nous avons obtenues par ce dernier calcul (Tableau 6-G et 6-H) ne diffèrent d'ailleurs pas sensiblement des résultats qui se déduisent par la méthode "bande par bande". Toutefois, dans la plupart des cas, (surtout dans le cas de DBr), les écarts-types sur les paramètres se révèlent plus petits. Aussi l'emploi de la méthode "directe" nous a-t-il permis de réduire l'intervalle de confiance (à 90 %) sur chaque paramètre dans des rapports qui varient entre 1,2 et 3,1 suivant les constantes.

### III) ESTIMATION DE L'INCERTITUDE SUR LES VALEURS DES CONSTANTES $Y_{\ell j}$

Nous avons indiqué dans les tableaux 6-E, 6-F, 6-G et 6-H l'écart-type d'origine purement statistique attaché à l'estimation de chaque paramètre. Nous nous proposons maintenant de déterminer l'erreur systématique sur cette estimation qui résulte de la limitation en  $\ell$  et  $j$  du nombre de termes des séries introduites dans les calculs par moindres carrés.

Cette étude constitue la première partie de l'article "Etude comparée des constantes de HBr et DBr" soumis au Canadian Journal of Physics [21] dont nous reproduisons ici un extrait.

Les incertitudes sur la détermination des constantes  $Y_{\ell j}$  ont donc une double origine. D'une part les erreurs de mesure sur les nombres d'ondes des raies et d'autre part l'utilisation d'une formule plus ou moins tronquée dans le calcul numérique.

Le programme de calcul comporte une estimation statistique des incertitudes ayant pour origine les erreurs de mesure, en admettant naturellement l'absence d'erreur systématique. Cependant, les valeurs des paramètres aussi bien que celles des écarts-types évoluent lorsque le nombre de termes du développement est changé. Rien ne prouve que ces deux types d'erreurs soient indépendants et que l'incertitude totale résulte d'une simple addition.

Pourtant, faute de mieux, voici la méthode que nous proposons pour déterminer l'incertitude sur chaque paramètre. Au départ, nous donnons au développement autant de termes que le nombre des mesures permet d'en

déterminer. Nous supprimons ensuite l'un après l'autre les termes du degré le plus élevé jusqu'à ce qu'aucun des coefficients ne prenne la valeur 0 à l'intérieur de son intervalle de confiance (Athenour 1975). De plus, la contribution à  $\sigma$  des derniers termes de la série doit rester significatrice devant l'incertitude  $\Delta\sigma$  de la mesure de  $\sigma^*$ . Les incertitudes  $\Delta_{\ell j}$  que nous affecterons aux paramètres  $Y_{\ell j}$  seront la somme des deux erreurs  $\Delta_{1\ell j}$  et  $\Delta_{2\ell j}$ .

La première  $\Delta_{1\ell j}$  (erreur d'origine statistique) est choisie double de l'écart-type sur le paramètre  $Y_{\ell j}$  correspondant de sorte qu'en raison du grand nombre des mesures, nous avons 95 % de chances de trouver la valeur exacte dans l'intervalle de confiance (Athenour 1975). L'exemple qui suit montre comment se fait l'estimation de la seconde erreur  $\Delta_{2\ell j}$ . Nous disposons, pour la molécule HBr, de mesures sur huit bandes pour lesquelles  $\nu$  atteint au maximum la valeur 7 et  $J$  la valeur 29. Si nous retenons toutes les mesures, la méthode exposée amène à représenter le spectre par une formule à quinze constantes ( $Y_{10}$  à  $Y_{50}$ ,  $Y_{01}$  à  $Y_{41}$ ,  $Y_{02}$  à  $Y_{22}$ ,  $Y_{03}$ ,  $Y_{13}$ ).

Lors de la diminution progressive du nombre des paramètres, chacune des valeurs  $Y_{\ell j}$  a varié d'une quantité  $\Delta Y_{\ell j}$ . Par exemple, une variation  $\Delta Y_{\ell 0}$  de chacun des paramètres  $Y_{\ell 0}$  est intervenue lors de l'élimination de  $Y_{60}$ . La variation  $\Delta Y_{\ell 0}$  ainsi observée est retenue comme l'incertitude  $\Delta_{2\ell 0}$  provenant de l'ajustement polynômial. Les incertitudes sur les paramètres  $Y_{\ell 1}$ ,  $Y_{\ell 2}$ ,  $Y_{\ell 3}$  seront déterminées d'une manière analogue.

---

\* Il est en principe plus exact de choisir un nombre de termes tel que la contribution du reste majoré de la série (1) soit inférieure à  $\Delta\sigma$ . Cette remarque pourrait jouer dans un schéma théorique où  $E(\nu, J)$  serait connu sous une forme analytique développable en série polynômiale de Taylor, mais dans la méthode numérique semi-empirique que nous avons choisie nous ne pouvons utiliser que la limitation usuelle indiquée dans le texte.

Nous admettons alors que la valeur  $Y_{\ell j}$  et l'incertitude  $\Delta_{\ell j}$  ( $\Delta_{\ell j} = \Delta_{1\ell j} + \Delta_{2\ell j}$ ) définissent une valeur physiquement acceptable de la constante moléculaire  $Y_{\ell j}$  et de l'incertitude qui lui est attachée.

Un exemple numérique de détermination "physique" des paramètres  $Y_{\ell 0}$  de la molécule  $H^{81}Br$  est présenté dans le tableau I. Dans le cas où l'ordre de développement polynômial est égal à 6 pour les constantes moléculaires d'équilibre de vibration  $Y_{\ell 0}$ , les intervalles de confiance des constantes  $Y_{60}$  et  $Y_{50}$  sont respectivement supérieurs à ces constantes. L'ordre de développement est donc abaissé à la valeur 5. Il en résulte une variation  $\Delta_{2\ell 0}$  sur chacune des cinq constantes  $Y_{\ell 0}$ , qui, ajoutée à l'intervalle de confiance  $\Delta_{1\ell 0}$ , permet de déterminer chacune des incertitudes finales qui figurent dans le tableau 1. Une méthode analogue est utilisée pour déterminer toutes les incertitudes sur les constantes de HBr et DBr. Le tableau 2 présente l'ensemble des résultats obtenus.

## CONCLUSION

Les calculs effectués à partir des nombres d'ondes de plus de 470 raies de HBr et de 320 raies de DBr ont permis de déterminer quinze paramètres d'équilibre pour HBr et treize pour DBr.

Ces constantes d'équilibre sont le point de départ des trois études que nous allons maintenant aborder :

- Courbe de potentiel des molécules ;
- Comparaison isotopique des molécules HBr et DBr ;
- Intensité des raies de HBr.

- TABLEAU 1 -

DETERMINATION DES PARAMETRES  $Y_{\ell 0}$  DE LA MOLECULE HBr (en  $\text{cm}^{-1}$ )

| $Y_{\ell 0}$ | Ordre 6               | $\Delta_{1\ell 0}$  | Ordre 5                | $\Delta_{1\ell 0}$  | $\Delta_{2\ell 0}$  | $\Delta_{\ell 0} = \Delta_{1\ell 0} + \Delta_{2\ell 0}$ |
|--------------|-----------------------|---------------------|------------------------|---------------------|---------------------|---------------------------------------------------------|
| $Y_{10}$     | 2649.198              | $3.8 \cdot 10^{-2}$ | 2649.178               | $1.5 \cdot 10^{-2}$ | $2 \cdot 10^{-2}$   | $3.5 \cdot 10^{-2}$                                     |
| $Y_{20}$     | -45.429               | $4.2 \cdot 10^{-2}$ | -45.4066               | $1.4 \cdot 10^{-2}$ | $2.3 \cdot 10^{-2}$ | $3.7 \cdot 10^{-2}$                                     |
| $Y_{30}$     | $7.005 \cdot 10^{-2}$ | $2 \cdot 10^{-2}$   | $5.8557 \cdot 10^{-2}$ | $5 \cdot 10^{-3}$   | $1.1 \cdot 10^{-2}$ | $1.6 \cdot 10^{-2}$                                     |
| $Y_{40}$     | $-6.96 \cdot 10^{-3}$ | $6 \cdot 10^{-3}$   | $-4.068 \cdot 10^{-3}$ | $8 \cdot 10^{-4}$   | $3 \cdot 10^{-3}$   | $3.8 \cdot 10^{-3}$                                     |
| $Y_{50}$     | $-3.25 \cdot 10^{-4}$ | $6 \cdot 10^{-4}$   | $-6.768 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-5}$   | $3.5 \cdot 10^{-4}$ | $3.9 \cdot 10^{-4}$                                     |
| $Y_{60}$     | $-1.64 \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-5}$   |                        |                     |                     |                                                         |



- TABLEAU 2 -

CONSTANTES MOLECULAIRES DE HBr ET DE DBr.

| $Y_{\ell j}$ | $H^{81}Br$                | $H^{79}Br$               | $\Delta_{\ell j}$   | $D^{81}Br$               | $D^{79}Br$                | $\Delta_{\ell j}$   |
|--------------|---------------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------|
| $Y_{10}$     | 2649.178                  | 2649.590                 | $3.5 \cdot 10^{-2}$ | 1885.543                 | 1886.123                  | $3 \cdot 10^{-2}$   |
| $Y_{20}$     | -45.4066                  | -45.4208                 | $3.7 \cdot 10^{-2}$ | -23.05266                | -23.0668                  | $2 \cdot 10^{-2}$   |
| $Y_{30}$     | $5.856 \cdot 10^{-2}$     | $5.858 \cdot 10^{-2}$    | $1.6 \cdot 10^{-2}$ | $3.696 \cdot 10^{-2}$    | $3.6996 \cdot 10^{-2}$    | $7 \cdot 10^{-3}$   |
| $Y_{40}$     | $-4.0683 \cdot 10^{-3}$   | $-4.0709 \cdot 10^{-3}$  | $3.8 \cdot 10^{-3}$ | $3.339 \cdot 10^{-3}$    | $-3.343 \cdot 10^{-3}$    | $1 \cdot 10^{-3}$   |
| $Y_{50}$     | $-6.7676 \cdot 10^{-4}$   | $-6.773 \cdot 10^{-4}$   | $3.9 \cdot 10^{-4}$ |                          |                           |                     |
| $Y_{01}$     | 8.464815                  | 8.467451                 | $4 \cdot 10^{-5}$   | 4.287569                 | 4.290206                  | $5 \cdot 10^{-5}$   |
| $Y_{11}$     | -0.23307                  | -0.23317                 | $1 \cdot 10^{-4}$   | $-8.4048 \cdot 10^{-2}$  | $-8.4125 \cdot 10^{-2}$   | $5 \cdot 10^{-5}$   |
| $Y_{21}$     | $7.175 \cdot 10^{-4}$     | $7.179 \cdot 10^{-4}$    | $1 \cdot 10^{-4}$   | $2.142 \cdot 10^{-4}$    | $2.1451 \cdot 10^{-4}$    | $1 \cdot 10^{-4}$   |
| $Y_{31}$     | $-7.228 \cdot 10^{-5}$    | $-7.234 \cdot 10^{-5}$   | $5 \cdot 10^{-5}$   | $-2.099 \cdot 10^{-5}$   | $-2.102 \cdot 10^{-5}$    | $2.8 \cdot 10^{-5}$ |
| $Y_{41}$     | $-5.18 \cdot 10^{-6}$     | $-5.19 \cdot 10^{-6}$    | $5 \cdot 10^{-6}$   |                          |                           |                     |
| $Y_{02}$     | $-3.458197 \cdot 10^{-4}$ | $-3.46030 \cdot 10^{-4}$ | $2 \cdot 10^{-7}$   | $-8.87717 \cdot 10^{-5}$ | $-8.888096 \cdot 10^{-5}$ | $6 \cdot 10^{-8}$   |
| $Y_{12}$     | $+3.8949 \cdot 10^{-6}$   | $3.898 \cdot 10^{-6}$    | $2 \cdot 10^{-7}$   | $7.4149 \cdot 10^{-7}$   | $7.4264 \cdot 10^{-7}$    | $6 \cdot 10^{-8}$   |
| $Y_{22}$     | $-3.712 \cdot 10^{-7}$    | $-3.716 \cdot 10^{-7}$   | $2.4 \cdot 10^{-7}$ | $-5.916 \cdot 10^{-8}$   | $-5.9272 \cdot 10^{-8}$   | $5 \cdot 10^{-8}$   |
| $Y_{03}$     | $7.67 \cdot 10^{-9}$      | $7.68 \cdot 10^{-9}$     | $4 \cdot 10^{-10}$  | $1.067 \cdot 10^{-9}$    | $1.069 \cdot 10^{-9}$     | $2 \cdot 10^{-10}$  |
| $Y_{13}$     | $-5.150 \cdot 10^{-10}$   | $-5.154 \cdot 10^{-10}$  | $3 \cdot 10^{-10}$  | $-6.54 \cdot 10^{-11}$   | $-6.55 \cdot 10^{-11}$    | $3 \cdot 10^{-10}$  |





- BIBLIOGRAPHIE -

- [1] F.A. VAN DIJK et A. DYMANUS Chem. Phys. Letters, 4, 4 (1969).
- [2] F.A. VAN DIJK et A. DYMANUS Chem. Phys., 6, 474 (1974).
- [3] F.C. DELUCIA, P. HELMINGER, W. GORDY Phys. Rev. A3, 1849 (1971).
- [4] D.H. RANK, U. FINK, T.A. WIGGINS J. Molec. Spectros. 18, 170 (1965).
- [5] T.F. DEUTCH J. Quant. Electron., 3, 419 (1967).
- [6] G.E. JONES et W. GORDY Phys. Rev., 136A, 1229 (1964).
- [7] T.C. JAMES et R.J. THIBAUT J. Chem. Phys., 42, 1450 (1965).
- [8] H.M. MOULD, W.G. PRICE, G.R. WILKINSON Spectrochim. Acta, 16, 479 (1960).
- [9] E.K. PLYLER J. Res. Nat. Bur. Stand, 63, 377 (1960).
- [10] M. COWAN et W. GORDY Phys. Rev., 111, 209 (1958).
- [11] F.L. KELLER, A.H. NIELSEN J. Chem. Phys., 22, 294 (1954).
- [12] H.W. THOMPSON, R.L. WILLIAMS, H.J. CALLOMON Spectrochim. Acta, 5, 313 (1952).
- [13] S.M. NAUDE et H. VERLEGER Proc. Roy. Soc., A63, 470 (1950).
- [14] P. BERNAGE, P. NIAY, H. BOCQUET, R. HOUDART Rev. Phys. App., 8, 333 (1973).
- [15] P. BERNAGE, P. NIAY C.R.A.S., t. 278B, 235 (1974).

- [16] A. FAYT, D. VANLERBERGUE, G. GUELACHVILI, C. AMIOT, P. BERNAGE, P. NIAY Communication au Colloque de Tours (1975).
- [17] A. FAYT, D. VANLERBERGHE, G. GUELACHVILI, C. AMIOT, P. BERNAGE, P. NIAY Mol. Phys., à paraître (1976).
- [18] H. BOCQUET Thèse de 3e Cycle, Lille (1975).
- [19] P. BERNAGE, P. NIAY C.R.A.S., t. 282B, 243 (1976).
- [20] P. BERNAGE, P. NIAY J. Molec. Spectros., à paraître (1976).
- [21] P. BERNAGE, P. NIAY Soumis au Can. J. Phys. (1976).