

N° d'ordre 364

50 376
1 976
112-2

50376
1976
112-2

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

2^{eme} PARTIE

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

Membres du Jury

M. J. BELLET
M. R.H. TIPPING
M. A. FAYT
M. J. SCHILTZ
M. M. BECART
M. M. MIGEON
M. J. MESSELYN

Président et Rapporteur

Rapporteurs

Examineurs

- CHAPITRE 7 -

COURBES DE POTENTIEL DES MOLECULES HBr ET DBr



INTRODUCTION

Nous aurons besoin, dans la dernière partie de ce mémoire, de calculer les éléments de matrice de l'opérateur puissance de la distance R internucléaire, pour déterminer la fonction moment dipolaire $M(R)$ de la molécule HBr à partir des intensités des raies d'absorption.

Ce calcul exige la connaissance des fonctions d'ondes des états rovibrationnels et donc celle de la fonction potentielle pour l'état électronique fondamental.

Nous avons, pour déterminer expérimentalement cette fonction potentielle, le choix entre les méthodes suivantes :

- Une méthode purement numérique (R.K.R.) qui permet le calcul des points tournants de chaque état de vibration. La fonction numérique qui lie les niveaux d'énergie potentielle $E(R)$ à la distance internucléaire R est calculé par interpolation.
- Une méthode empirique, qui consiste à ajuster les paramètres de fonctions dont les formes sont choisies empiriquement (Annexe de ce chapitre).
- Une méthode analytique, qui consiste à représenter la fonction potentielle par une série polynômiale dont le nombre de termes, en principe infini, peut être augmenté jusqu'à ce que toutes les données expérimentales soient correctement représentées.

Il est important de pouvoir comparer ces méthodes, car plusieurs types de potentiel peuvent représenter correctement les niveaux d'énergies et être en bon accord sur un domaine de variation $[R_1, R_2]$ de la variable distance internucléaire R .

L'objet de ce chapitre, qui est de déterminer la fonction potentielle de la molécule HBr , est aussi de justifier l'utilisation des coefficients a_i de Dunham au calcul des éléments de matrice que nous présenterons au chapitre 9. Il nous faut donc montrer que ces coefficients a_i permettent de calculer une fonction potentielle exacte au moins dans une large région autour de la position d'équilibre R_e .

I) FONCTION POTENTIELLE NUMERIQUE "R.K.R."

A- PRINCIPE.

La méthode R.K.R. (RYDBERG - KLEIN - REES) [1][2] est une méthode numérique de détermination des fonctions potentielles. Elle suppose que les fonctions d'ondes de rotation, de vibration et électronique sont complètement séparables : c'est donc une méthode valable dans le cadre de la théorie de Born-Oppenheimer. Les noyaux effectuent, dans chaque niveau de vibration, des mouvements périodiques de période T. La distance interatomique oscille donc entre une distance minimale a et une distance maximale b appelées points tournants de l'état de vibration considéré. L'énergie de rotation est ajoutée à l'énergie potentielle du mouvement de vibration E(R) et la somme constitue l'énergie potentielle totale V_t . La méthode consiste donc à déterminer numériquement E(R), énergie potentielle pour la vibration, qui satisfait l'équation de Schrödinger :

$$(1) \quad \left\{ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 \mu} \frac{d}{dR^2} + E(R) \right\} \psi_v = E_v \psi_v$$

La résolution de cette équation par des méthodes semi-quantiques permet le calcul de E(R), puisque les quantités E_v sont accessibles par l'expérience.

B- CALCUL DE E(R).

L'intégrale d'action indépendante du temps, sur une période d'oscillation complète T, a pour expression :

$$(2) \quad I = \oint p_R dR \quad T = 2 \int_a^b \frac{dR}{v_R}$$

v_R est la vitesse radiale classique du mouvement,
a et b les points tournants,
 p_R la quantité de mouvement radiale.

Si U est l'énergie totale de la molécule, μ sa masse réduite, et V_t l'énergie potentielle totale, la composante radiale p_R a pour expression :

$$(3) \quad p_R = \sqrt{(U - V_t) 2\mu}$$

Si K_θ désigne la composante du moment cinétique perpendiculaire à l'axe internucléaire, nous pouvons écrire :

$$(4) \quad V_t = E(R) + \frac{K_\theta^2}{2\mu R^2}$$

$$(5) \quad U = \frac{p_R^2}{2\mu} + V_t$$

La continuité des fonctions d'ondes qui se déduisent de l'équation (1) exige que l'intégrale I soit quantifiée [3]

$$(6) \quad I = \oint p_R dR = \oint \sqrt{(U - V_t) 2\mu} dR = h(v + \frac{1}{2})$$

Nous avons, en première approximation, la relation suivante entre K_θ^2 et B_v :

$$(7) \quad \frac{K_\theta^2}{2\mu R^2} = B_v J(J+1)$$

On peut en déduire une expression faisant intervenir la constante de rotation B_v [4 à 6].

$$(8) \quad B_v = \frac{1}{\sqrt{2\mu}} \frac{1}{T_v} \oint \frac{1}{\sqrt{(U - V_t)}} \frac{dR}{R^2}$$

Les valeurs expérimentales de U , T_v^* et B_v sont introduites dans les équations (6) et (8). $E(R)$ est ajusté pour qu'elles soient satisfaites [4].

Les méthodes utilisées pour la résolution des équations (6) et (8), d'abord graphiques, ont été successivement améliorées par de nombreux auteurs [4][5]. Le programme et la méthode utilisés à Lille ont été mis au point par R.N. ZARE^{*}.

L'exactitude des résultats numériques a été vérifiée pour quelques molécules : tous les niveaux de vibration de l'hydrogène ont été recalculés avec une erreur de l'ordre de 1 cm^{-1} [6] et les intensités en émission des raies de l'iode ont été retrouvées d'une manière jugée satisfaisante par R.N. ZARE [7] (à mieux que 10 %).

C- APPLICATION DE LA METHODE R.K.R. A LA DETERMINATION DES COURBES DE POTENTIEL DES MOLECULES HBr ET DBr.

La théorie de Born-Oppenheimer a comme conséquence l'identité des courbes de potentiel des variétés isotopiques d'une même molécule. Nous verrons au chapitre 8 qu'en réalité elles diffèrent, dans le cas de HBr et de DBr, d'une quantité très faible qui reste en tout cas inférieure à 1 cm^{-1} , puisque les valeurs des niveaux de DBr calculées à partir des constantes de HBr et des relations isotopiques^{*}, diffèrent des valeurs expérimentales de moins que $0,5 \text{ cm}^{-1}$.

Nous avons donc calculé par la méthode "R.K.R." les courbes de potentiel de DBr et de HBr pour tester la précision du calcul "R.K.R.",

* $T_v = \frac{2\pi}{\omega}$ dans le cas quasi-classique.

* Nous remercions Madame LEFEBVRE-BRION de nous avoir aimablement procuré ce programme.

* Relation (1,20).

puisque les mesures effectuées sur les deux variétés hydrogénée et deutérée sont indépendantes*.

La différence d'énergie potentielle reste de l'ordre de 1 cm^{-1} dans le domaine d'étude commun aux deux molécules (énergies inférieures à celle du niveau $v=5$ de DBr). Nous remarquons par contre que les valeurs calculées par extrapolation divergent.

Nous avons donc conclu que le calcul "R.K.R." ne donne de résultats satisfaisants qu'en interpolation et que sa précision est de l'ordre de 1 cm^{-1} dans le cas de HBr comme dans celui de l'hydrogène ; la fonction potentielle calculée jusqu'au niveau $v=7$, dans le cas de HBr, nous servira donc de référence pour l'étude des fonctions potentielles analytiques.

II) FONCTION POTENTIELLE ANALYTIQUE DE DUNHAM

A- PRINCIPE.

Rappelons que la fonction potentielle des molécules diatomiques a été mise par J.L. DUNHAM sous la forme d'une série polynômiale [9]

$$(9) \quad V(x) = a_0 x^2 \left(1 + \sum_{i=1}^{\infty} a_i x^i \right), \quad x = \frac{R - R_e}{R_e}$$

Remarquons toute de suite que cette série doit présenter un point singulier pour $R=0$ (le potentiel devient infini) ; quand la distance R est nulle, la variable x vaut moins un, de sorte que le rayon de convergence de la série est au plus égal à $x_M = \pm 1$. La distance R est alors égale à $2R_e$.

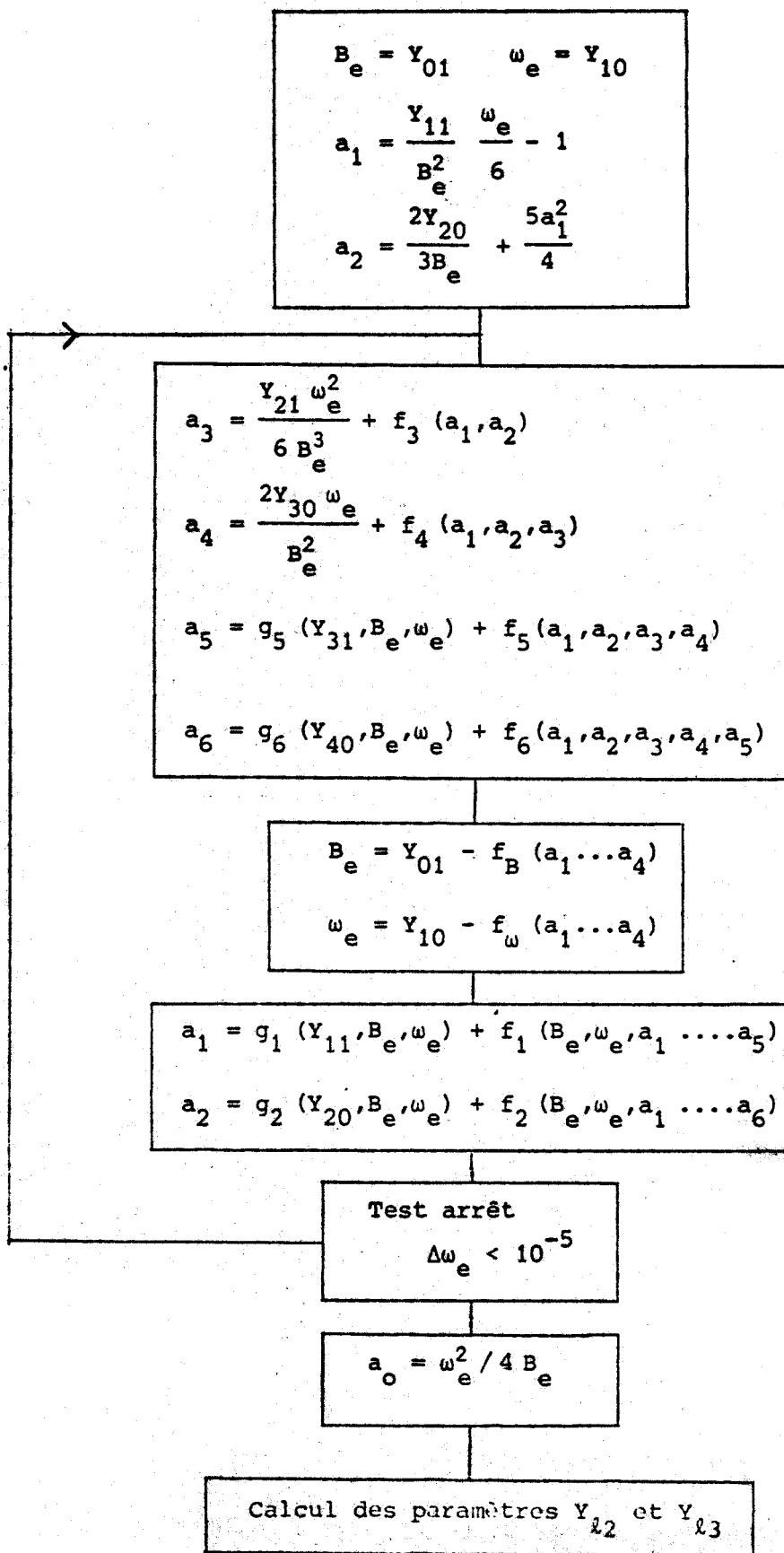
* Excepté toutefois les valeurs de l'énergie de dissociation

$$D_0 : D_{0\text{HBR}} = 30.246,4 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad D_{0\text{DBR}} = 30.622,63 \text{ cm}^{-1}.$$

La seconde valeur a été calculée à l'aide des constantes moléculaires d'équilibre et de la valeur de $D_{0\text{HBR}}$ donnée par A.G. GAYDON [8].

- SCHEMA 7-A -

PRINCIPE DU PROGRAMME "DUNHAM"



Ainsi la série de Dunham diverge avant que x n'ait atteint la valeur 1 : elle ne pourra donc réellement représenter la fonction potentielle de la molécule qu'au voisinage de la position d'équilibre.

B- CALCUL DES COEFFICIENTS DE DUNHAM.

Nous avons effectué le calcul des coefficients de Dunham ω_e , B_e , a_i ($i=1$ à 6) par itération. En effet, les coefficients de Dunham n'interviennent pas linéairement dans les équations que nous pouvons déduire de l'expression des paramètres $Y_{\ell 0}$ et $Y_{\ell 1}$ du Tableau 1-B. Dans une première étape, les coefficients a_i sont calculés en identifiant Y_{01} à B_e et Y_{10} à ω_e : a_1 est obtenu à partir de la valeur de Y_{11} , a_2 l'est à partir des valeurs de Y_{20} et de a_1 , etc... (Tableau 7-A).

Quand les valeurs de a_i ($i=1$ à 6) sont déterminées, les valeurs de ω_e et B_e sont corrigées et un nouveau calcul des a_i recommence. L'itération est arrêtée quand la variation de la valeur de ω_e entre deux itérations est inférieure à $1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$.

Nous avons déterminé deux séries de coefficients ω_e , B_e et a_i à partir d'une part des paramètres de HBr et d'autre part de ceux de DBr. Les coefficients de Dunham sont invariants par substitution isotopique dans la théorie de Born-Oppenheimer : nous vérifions cette loi puisque l'accord entre les deux séries de coefficients est satisfaisant eu égard aux incertitudes calculées à partir des erreurs sur les paramètres d'équilibre $Y_{\ell j}$ (Tableau 7-B).

Afin de vérifier la validité de notre méthode de calcul des a_i , nous les avons utilisés pour déterminer les valeurs des paramètres d'équilibre $Y_{\ell 2}$ et $Y_{\ell 3}$ (Tableau 7-C), puisque ces paramètres ne sont pas employés dans le calcul itératif des a_i . Nous constatons que les écarts aux valeurs expérimentales ne sont pas significatifs en regard des incertitudes associées aux valeurs calculées et expérimentales de chacun de ces paramètres.

Nous pouvons donc en déduire que les paramètres $Y_{\ell j}$ et les coefficients a_i forment un ensemble cohérent à la précision des calculs près.

- TABLEAU 7-B -

VALEUR DES COEFFICIENTS DE DUNHAM

	H ⁸¹ Br	D ⁸¹ Br	Moyenne
w_e	2649,313	1885,584	
B_e	8,465004	4,287607	
a_0	207 290 ± 20	207 308 ± 20	207 299 ± 14
a_1	-2,4363 ± 0,003	-2,4366 ± 0,003	-2,4364 ± 0,002
a_2	+3,843 ± 0,01	+3,836 ± 0,01	+3,840 ± 0,007
a_3	-5,10 ± 0,1	-5,01 ± 0,1	-5,06 ± 0,07
a_4	+5,78 ± 0,2	+5,57 ± 0,2	+5,7 ± 0,14
a_5	-4,62 ± 1	5,91 ± 1	-5,25 ± 0,7
a_6	+0,09 ± 5	+10,14 ± 5	+5 ± 3,5



- TABLEAU 7-C -

COMPARAISON DES VALEURS DES CONSTANTES γ_j , CALCULEES A PARTIR DES
COEFFICIENTS a_j ET DE CELLES DEDUITES DE L'EXPERIENCE

	Valeur expérimentale	Valeur calculée	Ecart
^{81}Br			
Y02	$-3,458197 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-7}$	$-3,457167 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Y12	$3,8949 \cdot 10^{-6} \pm 2 \cdot 10^{-7}$	$3,6068 \cdot 10^{-6} \pm 4 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$
Y22	$-3,712 \cdot 10^{-7} \pm 2,4 \cdot 10^{-7}$	$-2,851 \cdot 10^{-7} \pm 2 \cdot 10^{-7}$	$8,6 \cdot 10^{-8}$
Y03	$7,67 \cdot 10^{-9} \pm 4 \cdot 10^{-10}$	$7,96 \cdot 10^{-9} \pm 6 \cdot 10^{-11}$	$2,9 \cdot 10^{-10}$
Y13	$-5,15 \cdot 10^{-10} \pm 3 \cdot 10^{-10}$	$-3,10 \cdot 10^{-10} \pm 1 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-10}$
^{81}Br			
Y02	$-8,87717 \cdot 10^{-5} \pm 6 \cdot 10^{-8}$	$-8,86816 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-8}$
Y12	$7,4149 \cdot 10^{-7} \pm 6 \cdot 10^{-8}$	$6,4119 \cdot 10^{-7} \pm 1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Y22	$-5,916 \cdot 10^{-8} \pm 5 \cdot 10^{-8}$	$-2,948 \cdot 10^{-8} \pm 5 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$
Y03	$1,067 \cdot 10^{-9} \pm 2 \cdot 10^{-10}$	$1,033 \cdot 10^{-9} \pm 4 \cdot 10^{-11}$	$3,4 \cdot 10^{-11}$
Y13	$-6,54 \cdot 10^{-11} \pm 3 \cdot 10^{-10}$	$-2,36 \cdot 10^{-11} \pm 1 \cdot 10^{-11}$	$4,2 \cdot 10^{-11}$



C- CALCUL DU POTENTIEL DE DUNHAM.

Nous avons calculé les valeurs de la série polynômiale représentative du potentiel, limitée à sept termes

$$(10) \quad V_{(x)} = a_0 x^2 \left(1 + \sum_{i=1}^6 a_i x^i \right)$$

L'écart entre les énergies "R.K.R." et "Dunham" reste inférieur à 1 cm^{-1} pour des valeurs de R comprises entre 1,15 et 1,7 Å ($|x| \leq 0,2$). Ensuite les deux courbes divergent très rapidement (10 cm^{-1} pour $R = 1,8 \text{ Å}$) (figures 7-H (1 à 6)).

Cette divergence a une double origine :

- Le rayon de convergence de la série est au maximum égal à $2R_e$;
- L'incertitude sur a_5 et a_6 est très grande (Tableau 7-B). On peut, en modifiant arbitrairement les valeurs de ces deux coefficients dans leurs domaines d'incertitude, diminuer l'écart entre les courbes "R.K.R." et "Dunham" dans le domaine de distance internucléaire (1,7 - 1,9 Å).

Pour ces deux raisons, la comparaison entre les courbes "R.K.R." et "Dunham" n'est réellement possible qu'au voisinage de la position d'équilibre.

III) FONCTION POTENTIELLE ANALYTIQUE DE G. SIMONS, G. PARR ET J.M. FINLAN

A- PRINCIPE.

G. PARR et R.J. WHITE [10] ont montré que l'énergie potentielle $V(R)$ d'une molécule pouvait se développer sous la forme :

$$(11) \quad V = W_0 + \frac{W_1}{R} + \frac{W_2}{R^2} + \dots$$

G. SIMONS et al. en ont déduit [11][12] une nouvelle forme polynômiale représentative de l'énergie potentielle :

$$(12) \quad V = b_0 x'^2 \left(1 + \sum_{i=1}^{\infty} b_i x'^{(i)} \right)$$

Dans cette expression, x' désigne la quantité $\frac{x - R_e}{R}$. Le point singulier $R=0$ de la fonction V correspond à $x' = -\infty$. Il se peut donc que la série converge pour toutes les valeurs de R . Cette nouvelle série, contrairement à la série de Dunham, peut en principe représenter l'énergie potentielle aussi bien aux petites qu'aux grandes distances interatomiques.

Les coefficients de l'une et de l'autre des séries sont liés entre-eux si bien qu'il est commode de calculer les coefficients b_i en fonction des coefficients a_i . A cet effet nous établissons tout d'abord la relation qui lie x à x' :

$$(13) \quad \begin{cases} R = R_e (1 + x) = \frac{R_e}{1 - x'} \\ x = \frac{x'}{1 - x'} \end{cases}$$

Nous en déduisons que les coefficients b_i peuvent être exprimés en fonction des coefficients a_i par la relation :

$$(14) \quad b_i = a_i + (i+1) a_{i-1} + \frac{i(i+1)}{2} a_{i-2} + \dots$$

$$(i+1) + \frac{i(i+1)}{2!} a_1 + \frac{(i-1)(i)(i+1)}{3!} a_2 + \frac{(i-2)(i-1)(i)(i+1)}{4!} a_3 + \dots$$

Les sept premières expressions de b_i sont rassemblées dans le Tableau 7-D. Le calcul numérique des coefficients b_i à partir des coefficients a_i est immédiat : il est donc inutile de calculer directement les coefficients du développement de G. SIMONS à partir des constantes d'équilibre Y_{lj} quand les coefficients de Dunham sont connus.

La forme de la série de SIMONS conduit à une relation particulièrement simple entre l'énergie de dissociation D_e et les coefficients b_i . En effet, aux grandes distances internucléaires, ($R \rightarrow \infty$), la variable x' tend vers l'unité, de sorte que l'équation (12) devient :

$$(15) \quad D_e = b_0 \left(1 + \sum_{i=1}^{\infty} b_i \right)$$

Quand on a déterminé n coefficients b_i , on peut regarder si l'égalité (15) est vérifiée. Si il y a un écart entre les deux membres de l'égalité significatif devant la précision, on peut estimer la valeur de la somme des coefficients que l'on ne connaît pas.

G. SIMONS, G. PARR et J.M. FINLAN [11,12] ont proposé une méthode de détermination de plusieurs des coefficients inconnus à l'aide d'une loi d'interaction [7] des atomes aux grandes distances

$$(16) \quad V = D_e - \frac{K}{R^6} = D_e - K' (1 - x')^6$$

Les cinq premières dérivées par rapport à x' du potentiel sont nulles pour $x' = 1$ et il en résulte cinq équations qui permettent de calculer les cinq coefficients b_i qui suivent les n coefficients que l'on a déjà déterminés directement.

Cette méthode est applicable si les coefficients b_{n+6} et suivants peuvent être considérés comme négligeables et si les atomes interagissent suivant la loi de Van der Waals (16).

- TABLEAU 7-D -

EXPRESSION DES SIX PREMIERS COEFFICIENTS
DU DEVELOPPEMENT DE SIMONS

$$b_0 = a_0$$

$$b_1 = a_1 + 2$$

$$b_2 = a_2 + 3 a_1 + 3$$

$$b_3 = a_3 + 4 a_2 + 6 a_1 + 4$$

$$b_4 = a_4 + 5 a_3 + 10 a_2 + 10 a_1 + 5$$

$$b_5 = a_5 + 6 a_4 + 15 a_3 + 20 a_2 + 15 a_1 + 6$$

$$b_6 = a_6 + 7 a_5 + 21 a_4 + 35 a_3 + 35 a_2 + 21 a_1 + 7$$



- TABLEAU 7-E -

VALEURS DES SIX PREMIERS COEFFICIENTS b_i
DU DEVELOPPEMENT DE SIMONS

	$H^{81}Br$	$D^{81}Br$	Moyenne
b_0	207 290	207 308 ± 20	207 299 ± 14
b_1	-0,4363	-0,4366	-0,4364 ± 0,0021
b_2	-0,4659	-0,4730	-0,4693 ± 0,006
b_3	-0,3457	-0,2880	-0,3168 ± 0,08
b_4	-0,6490	-0,5077	-0,578 ± 1
b_5	-0,111	-1,55	-0,830 ± 2
b_6	+0,988	+0,258	+0,623



- TABLEAU 7-F -

COEFFICIENTS DE SIMONS CALCULES PAR EXTENSION DE LA SERIE

	Déduits des a_i	Extension
b_0	207 299 10^3	
b_1	- 0,43645	
b_2	- 0,4693	
b_3	- 0,3168	
b_4	- 0,578	- 0,522
b_5	- 0,830	2,722
b_6	+ 0,623	- 2,3817
b_7		0,7169
b_8		- 0,0422
b_9		(+ 0,110)
b_{10}		



B- APPLICATION AU CAS DE HBr ET DE DBr.

Nous avons calculé d'abord sept coefficients b_i qui se déduisent des sept premiers coefficients a_i de Dunham. La courbe de potentiel construite à partir de ces valeurs "accompagne" la courbe "R.K.R." avec un écart inférieur à 5 cm^{-1} jusqu'à $R=2,1 \text{ \AA}$ et inférieur à 50 cm^{-1} au delà, jusqu'à $R=2,8 \text{ \AA}$ (figures 7-H (1 à 6)).

Si nous admettons que la courbe R.K.R. représente la fonction potentielle réelle, la représentation de SIMONS est donc meilleure que celle de DUNHAM.

Pour diminuer encore l'écart entre les courbes aux grandes distances interatomiques R ; nous avons tenté d'étendre la série de SIMONS en appliquant la méthode proposée par G. SIMONS et al. [11,12].

Compte tenu de l'imprécision sur les coefficients b_4 , b_5 et b_6 , nous avons étendu la série en supposant que seuls les quatre premiers coefficients (b_0 , b_1 , b_2 , b_3) étaient connus. Le Tableau 7-F présente les résultats obtenus : ces résultats ne sont pas cohérents avec les valeurs des coefficients b_i précédemment obtenues et la courbe de potentiel s'éloigne davantage de la courbe "R.K.R.". Il est donc probable que la loi d'interaction de Van der Waals en R^{-6} des atomes aux grandes distances ne peut s'appliquer aux atomes de la molécule Hbr.

CONCLUSION

Il ressort de cette étude que nous avons trouvé un accord satisfaisant entre les valeurs du potentiel calculées par la méthode "R.K.R." et par la méthode proposée par G. SIMONS et al. [11]. Puisque les coefficients du potentiel de Simons ont été déduits de ceux du potentiel de Dunham, nous pouvons penser que seule la forme mathématique de cette dernière limite son rayon de convergence.

Les coefficients a_i pourront donc être utilisés pour le calcul des fonctions d'ondes et des éléments de matrice du moment dipolaire de transition entre les niveaux $v=0$ et $v=n$ ($n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$) (chapitre 9) où n'interviendront que a_1 , a_2 , a_3 , a_4 et a_5 .

- ANNEXE -

FONCTIONS POTENTIELLES EMPIRIQUES

Y.P. VARSHNI [13] a publié une étude très complète des différentes fonctions potentielles empiriques. Les valeurs numériques du potentiel obtenues à l'aide de ces diverses fonctions ont été calculées dans le cas de nombreuses molécules [14], puis comparées aux valeurs obtenues par la méthode "R.K.R.". En aucun cas l'accord n'est satisfaisant.

Nous avons nous-mêmes utilisé trois types de potentiels pour nous guider dans notre étude (voir chapitre 2)

- Le potentiel de P.M. MORSE [15] (figure 7-G1)

$$(1) \quad V(x) = D_e \left[1 - e^{-ax} \right]^2$$

En développant cette fonction, on obtient par identification avec les termes de la série de Dunham [16]

$$(2) \quad a_0 = D_e a^2$$

$$a_1 = \frac{2^{i+2} - 2}{(i+2)!} a^i$$

- Le potentiel de J.E. LENNARD-JONES [17]

$$(3) \quad V = D_e \left[1 - \frac{1}{(1+x)^n} \right]^2 = D_e \left[1 - (1-x')^n \right]^2$$

L'expression des coefficients a_i devient dans ce cas [16] :

$$(4) \quad a_0 = n^2 D_e$$

$$a_i = \frac{2(-1)^i}{n(i+2)!} \left[\frac{(2n+i+1)!}{(2n)!} - \frac{(n+i+1)!}{n!} \right]$$

• Nous avons utilisé dans le chapitre 2 le potentiel de K. KRATZER [17][18]. Il s'identifie au potentiel de Lennard-Jones quand n a pour valeur l'unité

$$(5) \quad v = a_0 \frac{x^2}{(1+x)^2} = a_0 x'^2$$

On reconnaît donc ici le potentiel de SIMONS limité à son premier terme. Il s'ensuit que les coefficients a_i ont pour expression (Tableau 7-E) :

$$(6) \quad a_i = (-1)^i (i+1)$$

Ces potentiels, commodes pour estimer l'ordre de grandeur des paramètres Y_{lj} ou des paramètres a_i (Tableau 1), sont impuissants à rendre compte du potentiel réel sur tout le domaine de variation de la variable R .

- TABLEAU 1 -

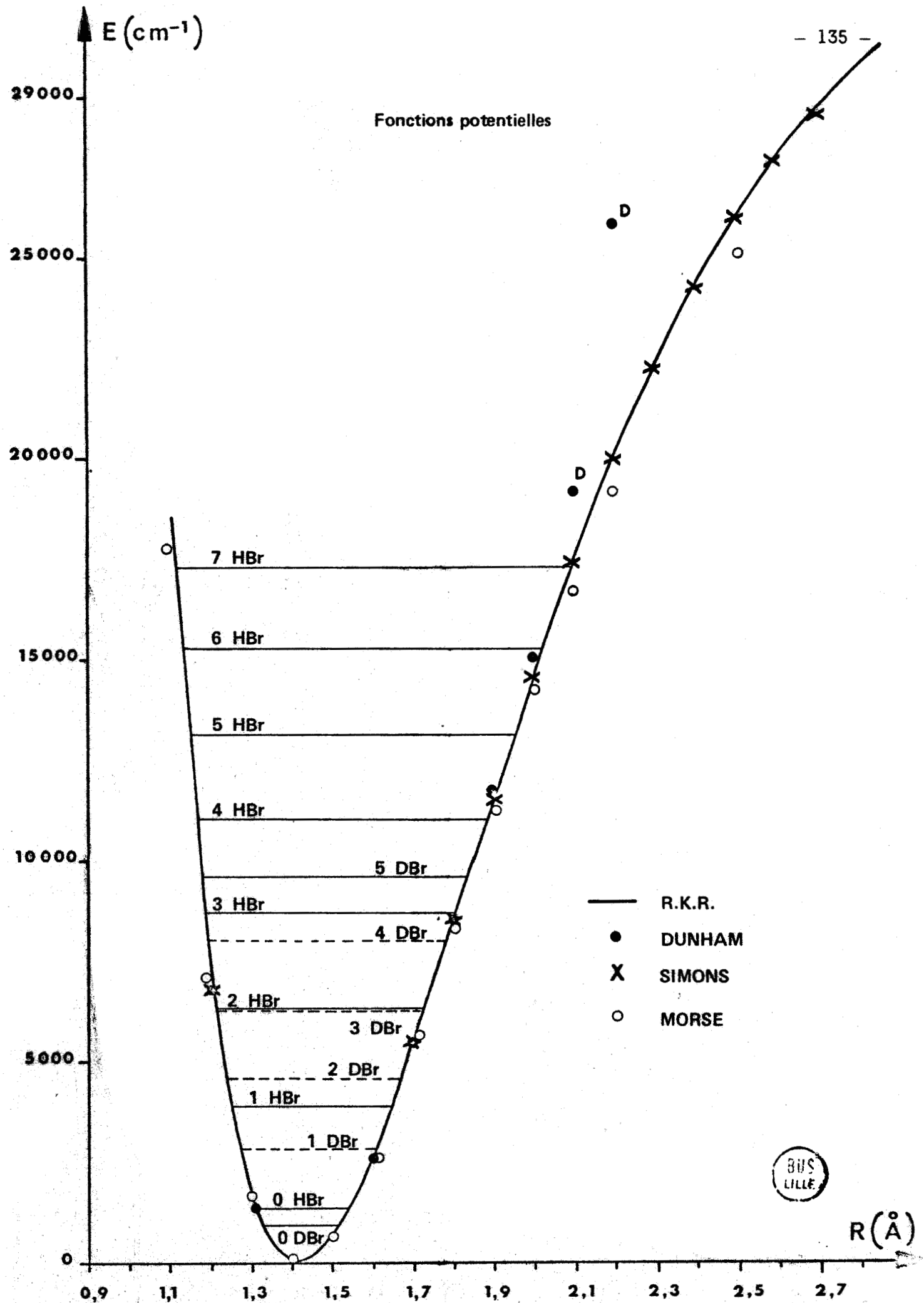
VALEUR DES COEFFICIENTS DE DUNHAM CALCULES A PARTIR DES
FONCTIONS POTENTIELLES EMPIRIQUES DE MORSE ET DE KRATZER

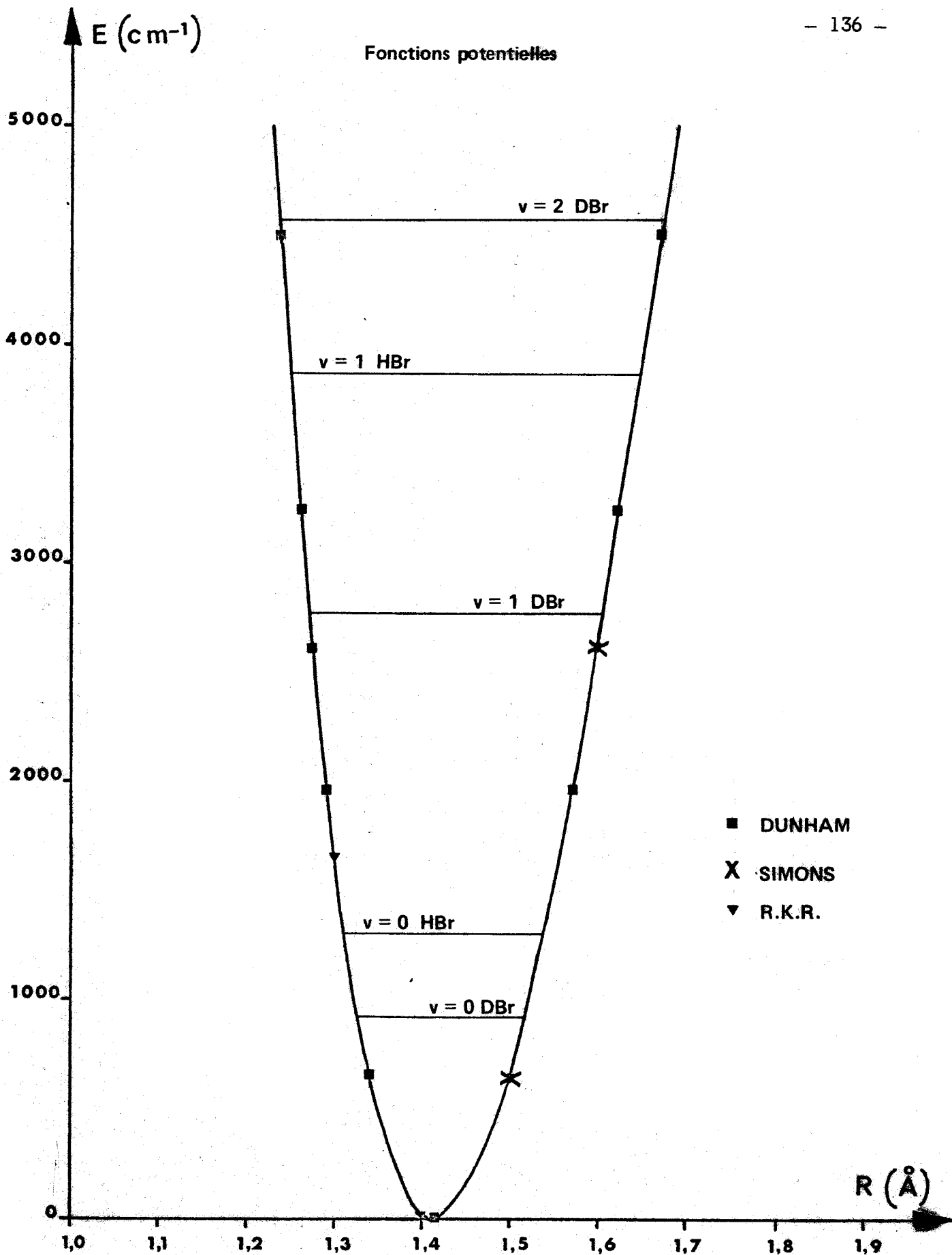
	Potentiel de Kratzer	Potentiel de Morse	Valeur Expérimentale
a_0	207 299	207 299	207 299
a_1	- 2	- 2,56	- 2,43645
a_2	+ 3	+ 3,83	3,840
a_3	- 4	- 4,21	- 5,06
a_4	+ 5	+ 3,71	+ 5,7
a_5	- 6	- 2,76	- 5,25
a_6	+ 7	1,78	5

BIBLIOGRAPHIE -

- [1] D. KLEIN Z. Phys., 76, 226 (1932).
- [2] A.G.L. REES Proc. Phys. Soc., 59, 998 (1947).
- [3] L. LANDAU et E. LIFCHITZ "Mécanique Quantique" MIR Moscou (1966).
- [4] J.T. VANDERSLICE, E.A. MASON, W.G. MAISCH et E.R. LIPPINCOTT
J. Molec. Spectrosc., 3, 17 (1959).
- [5] W.G. RICHARDS et R.F. BARROW Proc. Phys. Soc., 83, 1045 (1964).
- [6] J. HORSLEY "Courbe de potentiel par la méthode R.K.R."
Orsay (France).
- [7] R.N. ZARE J. Chem. Phys., 40, 1934 (1964).
- [8] A.G. GAYDON "Dissociation Energies and Spectra of Diatomic
Molecules" Chappman and Hall, L.T.D. London (1968).
- [9] J.L. DUNHAM Phys. Rev., 721 (1932).
- [10] G. PARR and R.J. WHITE J. Chem. Phys., 49, 3 (1968).
- [11] G. SIMONS, G. PARR et J.M. FINLAN J. Chem. Phys., 59, 6 (1973).
- [12] J.M. FINLAN et G. SIMONS J. Molec. Spectrosc., 57, 1 (1975).
- [13] Y.P. VARSHNI Rev. Mod. Phys., 29, 664 (1957).
- [14] D. STEELE, E.R. LIPPINCOTT et J.T. VANDERSLICE Rev. Mod. Phys.,
34, 239 (1962).
- [15] P.M. MORSE Phys. Rev., 34, 57 (1929).

- [16] R.H. TIPPING et J.F. OGILVIE *J. Molec. Structure*, 35, 1 (1976).
- [17] J.E. LENNARD-JONES *Proc. Roy. Soc. (London)* A106, 463 (1924),
A107, 636 (1925).
- [18] K. KRATZER *Ann. Phys.*, 67, 127 (1922).
- [19] I. SANDEMAN *Proc. Roy. Soc. (Edinburg)*, 60, 120 (1940).



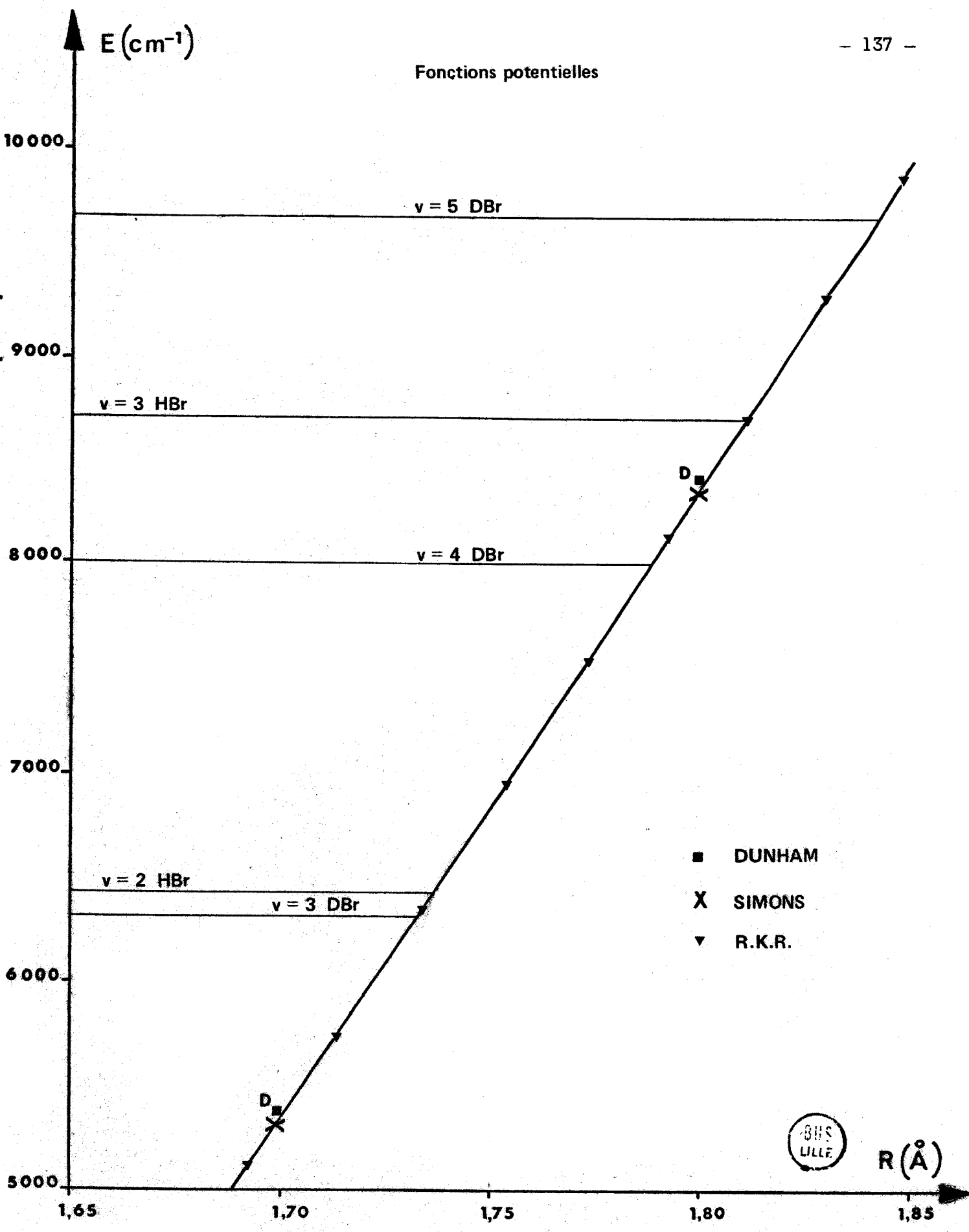


- DUNHAM
- X SIMONS
- ▼ R.K.R.

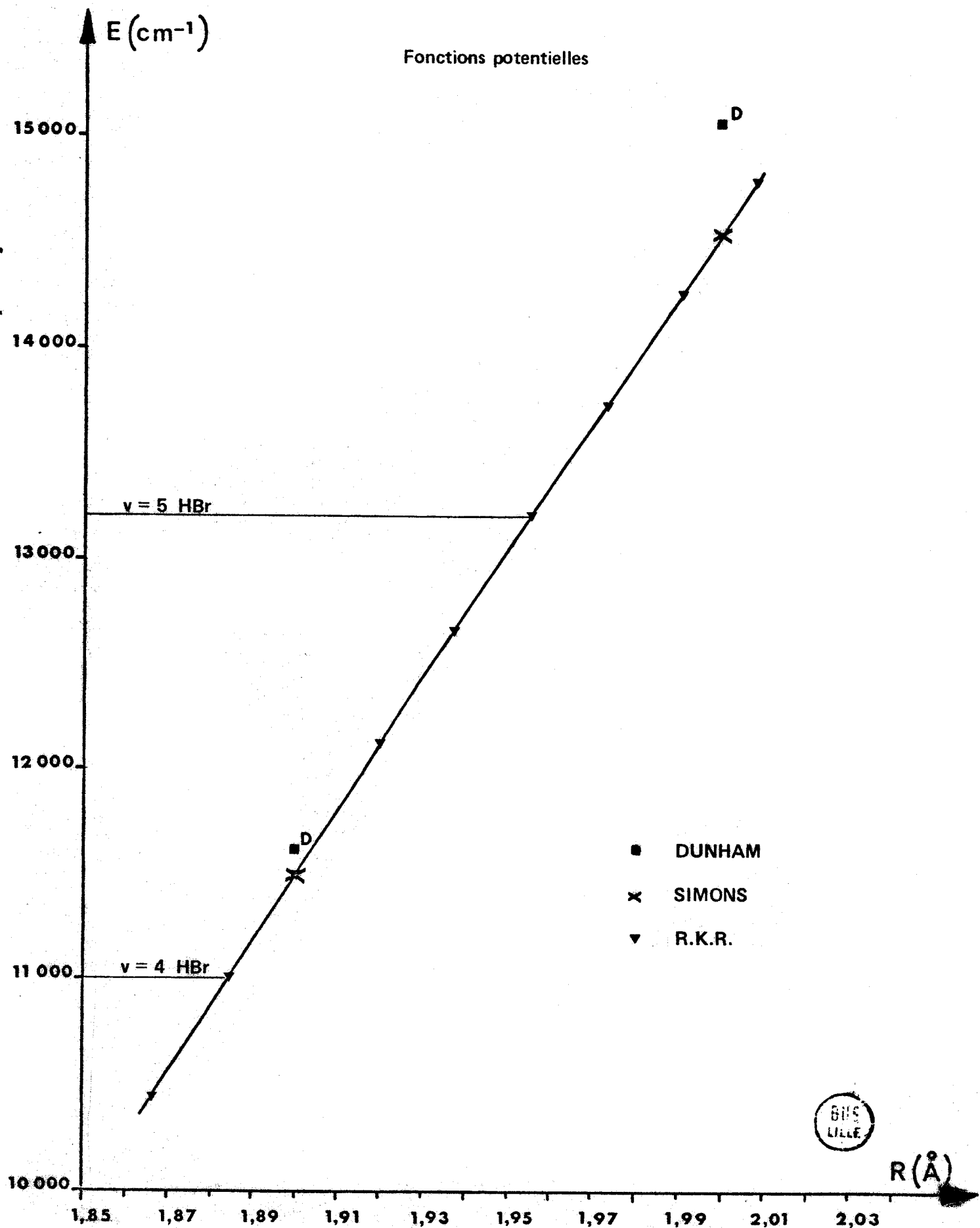
- Figure 7:H2 -



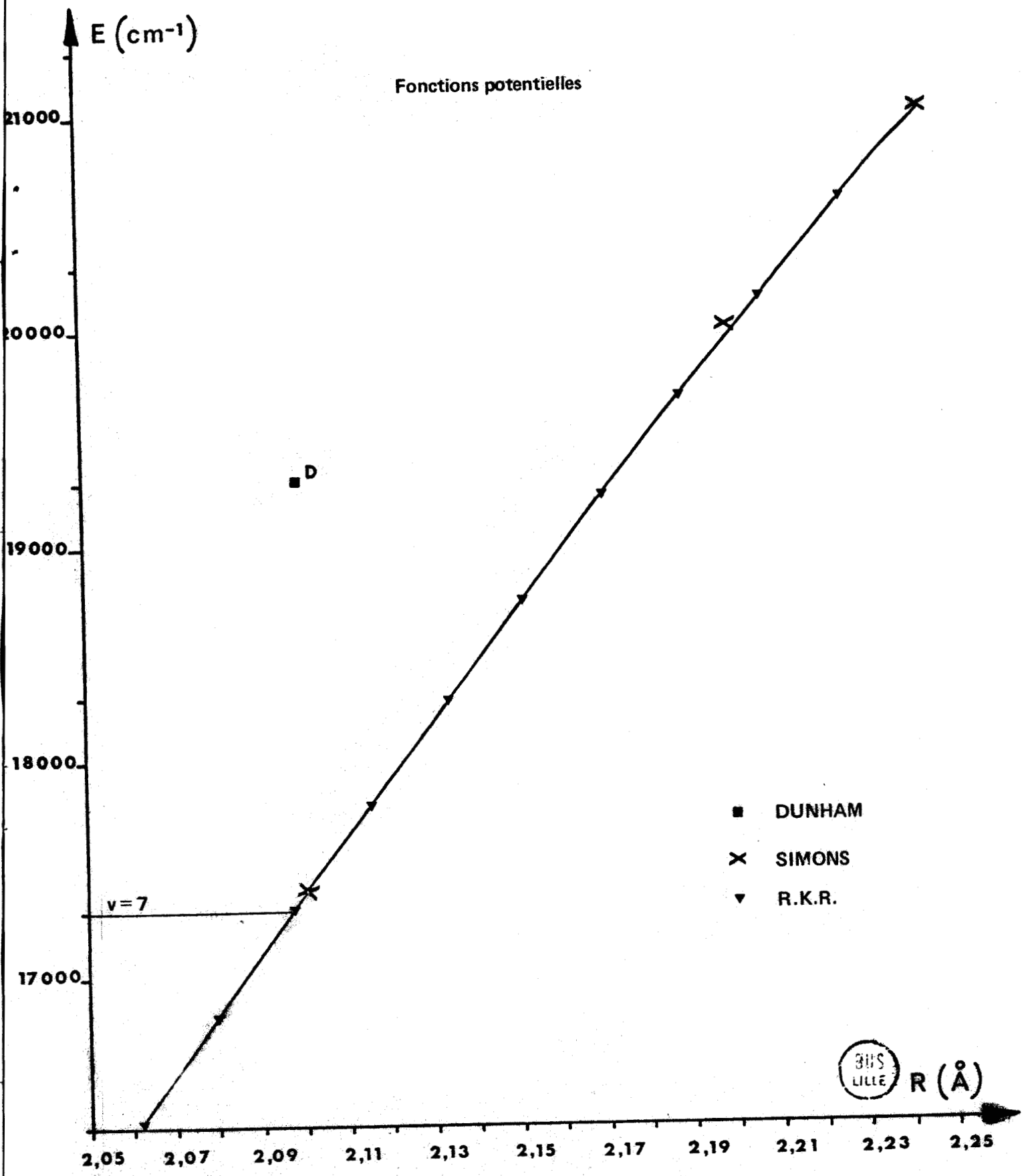
Fonctions potentielles



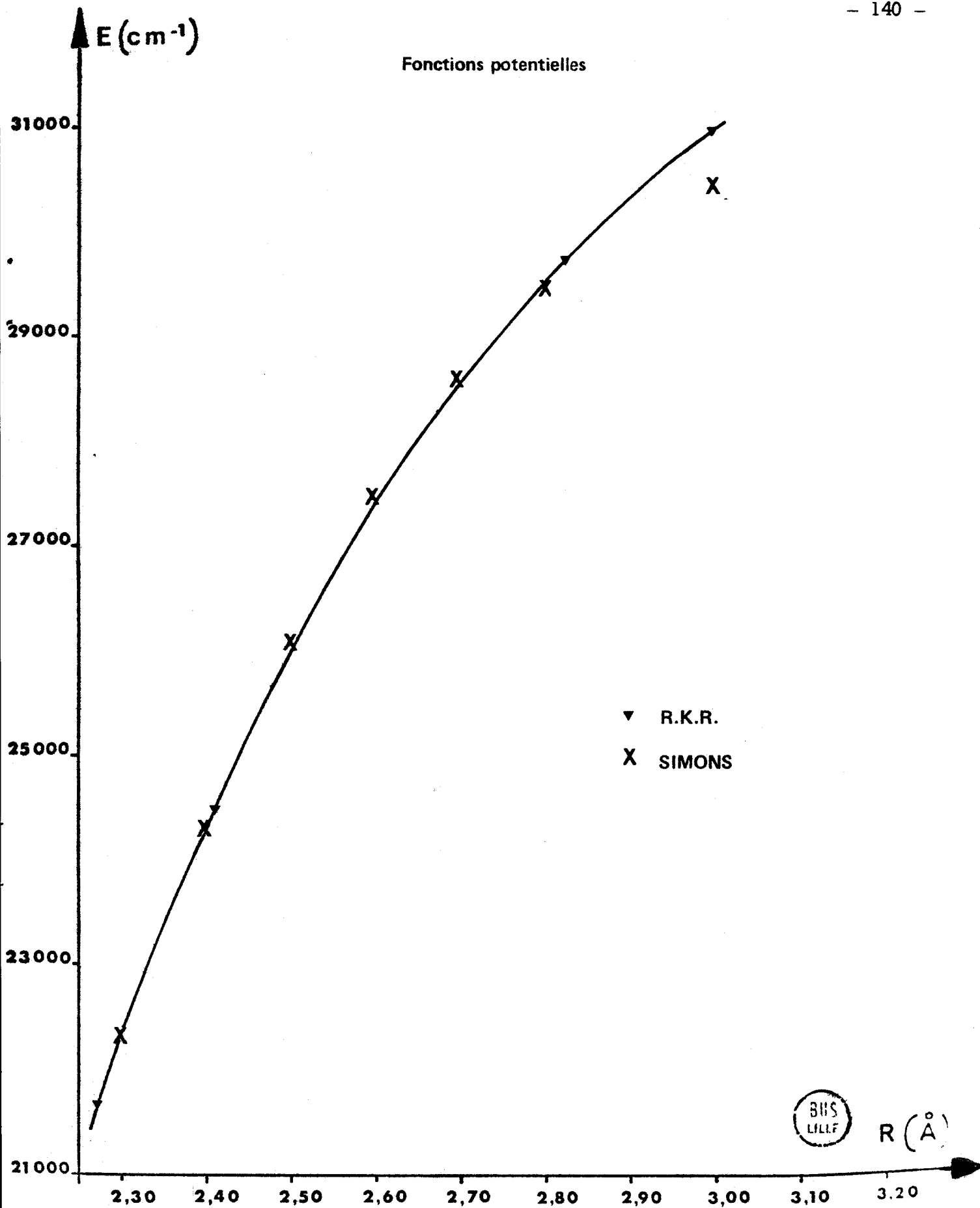
- Figure 7-H3 -



- Figure 7-H4 -



- Figure 7-H5 -



- Figure 7-H6 -



- CHAPITRE 8 -

ETUDE COMPAREE DES CONSTANTES



MOLECULAIRES DE HBr ET DE DBr



Ce chapitre est constitué par une publication soumise au "Canadian Journal of Physic".

La première partie de cette publication était consacrée à la détermination de l'erreur d'origine systématique sur les constantes d'équilibre $V_{\ell j}$: nous avons terminé le chapitre 6 de cette thèse par cette première partie.

Nous l'avons remplacée ici par la présentation du calcul théorique des corrections adiabatiques et non adiabatiques à l'approximation de Born-Oppenheimer.

Les autres parties de cette publication restent inchangées. Nous avons donc conservé le système de renvoi bibliographique recommandé par le "Canadian Journal of Physic".

ETUDE COMPAREE DES CONSTANTES MOLECULAIRES

DE HBr ET DE DBr

APPLICATION A LA DETERMINATION DES CONSTANTES MOLECULAIRES DE TBr

P. BERNAGE *et* P. NIAY

Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire

Equipe Associée au CNRS. (ERA 303)

Université des Sciences et Techniques de Lille

Boite postale 36 - 59650 VILLENEUVE D'ASCQ (France)

INTRODUCTION.

Les bandes d'absorption infrarouge des molécules HBr et DBr correspondant à des transitions o-v (avec v allant de 1 à 5 pour DBr, v allant de 1 à 7 pour HBr) ont fait l'objet de récentes publications (Rank *et al.* 1965 ; Bernage *et al.* 1973, 1974, 1976 ; Fayt *et al.* 1976).

L'étude de ces bandes harmoniques élevées permet de déterminer pour chaque molécule un jeu de constantes nombreuses et précises qui réalisent une description très fine du spectre. La comparaison entre isotopes à laquelle il est alors possible de se livrer mène à d'intéressantes conclusions qui font l'objet de cet article.

L'examen des incertitudes associées à chaque constante prouvera en effet que les valeurs de quotients des paramètres moléculaires présentent des écarts significatifs par rapport aux relations isotopiques classiques (Dunham 1932) déduites du modèle théorique de Born-Oppenheimer. Il faudra faire intervenir pour en ren-

dre compte les corrections adiabatiques et nonadiabatiques, déterminées analytiquement par divers auteurs (Van Vleck 1936 ; Herman et Asgharian 1966 ; Bunker 1968). Une telle application numérique a d'ailleurs déjà été faite pour quelques constantes de rotation de l'état $v=0$ (De Lucia *et al.* 1971), mais jamais à notre connaissance pour l'ensemble des constantes de vibration rotation des variétés isotopiques de la molécule HBr.

Le calcul numérique de ces corrections nécessite l'utilisation des constantes associées à la fois aux deux variétés isotopiques (HBr et DBr), si bien que nous ne pouvons reconstituer le spectre de DBr, connaissant seulement les paramètres moléculaires de HBr. Par contre, il semble que nous puissions légitimement déduire les constantes moléculaires de la molécule TBr de celles de HBr et de DBr par une méthode d'extrapolation linéaire décrite par P.R. Bunker (Bunker 1970)

I) ASPECT THEORIQUE

Nous avons montré au chapitre 1 comment la séparation des fonctions d'ondes électroniques et nucléaires (approximation de Born-Oppenheimer) permet de transformer l'équation de Schrödinger moléculaire en deux équations "électronique" et "nucléaire" : le calcul des énergies propres nucléaires est possible quand les énergies propres électroniques sont précédemment déterminées (approximation adiabatique).

En fait le hamiltonien de la molécule est celui d'un ensemble d'électrons et de deux (ou plusieurs) noyaux, interagissant les uns sur les autres et les fonctions d'ondes électroniques et nucléaires ne sont pas séparables. Le calcul des corrections à l'approximation de Born-Oppenheimer s'effectue en deux étapes : dans la première, on détermine, en supposant les fonctions d'ondes électroniques et nucléaires toujours séparables, la correction (adiabatique) à l'énergie propre électronique E_e^{BO} qui résulte de la prise en compte de petits termes qui avaient été négligés dans ce calcul (chapitre 1). Dans la seconde étape, il est nécessaire de ne plus séparer les fonctions d'ondes électroniques et nucléaires et de déterminer par un calcul de perturbation la correction résultante à l'énergie propre nucléaire (correction non adiabatique).

a) Correction adiabatique

Reprenons l'expression (1,4) de l'équation de Schrödinger du système moléculaire

$$(1,4) \quad \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2(m_a + m_b)} \sum_{i,j} \nabla_i \nabla_j - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + V(R, r_i) \right\} \psi(R, r_i) = E \psi(R, r_i)$$

La séparation des fonctions d'ondes électroniques et nucléaires permettait d'écrire :

$$(1,5) \quad \psi(R, r_i) = \psi_e(R, r_i) \psi_N^e(R)$$

On résolvait alors une équation "électronique" :

$$(1,6) \quad \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(R, r_i) \right\} \psi_e(R, r_i) = E_e^{B.O.}(R) \psi_e(R, r_i)$$

Pour corriger les valeurs propres E_e , il suffit dans un premier temps de ne pas négliger les deuxième et troisième termes de l'expression (1,4), tout en supposant que les fonctions d'ondes électroniques et nucléaires sont séparables :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2(m_a + m_b)} \sum_{i,j} \nabla_i \nabla_j - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + V(R, r_i) \right\} \psi_e(R, r_i) = E_e^{ad}(R) \psi_e(R, r_i)$$

L'équation obtenue n'est pas réellement une équation aux valeurs propres, du fait de la présence de l'opérateur ∇_R^2 ; elle est cependant soluble puisque l'effet de cet opérateur est petit et peut être considéré comme une perturbation. Les énergies propres se trouvent corrigées de la

correction dite "adiabatique", c'est-à-dire d'une correction qui ne tient pas compte des termes d'interaction entre mouvements électroniques et nucléaires

$$E_e^{ad}(R) - E_e^{BO}(R) = - \frac{\hbar^2}{2(m_a + m_b)} \langle e | \sum_{i,j} \nabla_i \nabla_j | e \rangle - \frac{\hbar^2}{2\mu} \langle e | \nabla_R^2 | e \rangle$$

En vue de développements ultérieurs, rappelons que J.H. VAN VLECK (1936) fait l'hypothèse que cette correction peut être développée en une série de Taylor où interviennent les puissances successives du déplacement relatif ξ des noyaux.

$$E_e^{ad}(R) - E_e^{BO}(R) = - B_e (k_0 + k_1 \xi + k_2 \xi^2)$$

A ce stade d'approximation, l'équation aux valeurs propres nucléaires (1,7) devient :

$$(8,1) \quad \left\{ - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + E_e^{ad}(R) - E_{eN} \right\} \psi_N^e = 0$$

β) Correction non adiabatique

Pour établir l'équation de Schrödinger relative aux mouvements nucléaires, R.M. HERMAN et A. ASGHARIAN (1966) ont exprimé la fonction d'onde ψ sous la forme d'une combinaison linéaire des produits $\psi_e \psi_N^e$

$$\psi = \sum_{e,N} C_{eN} \psi_e \psi_N^e$$

L'équation (8,1) devient alors :

(8,2)

$$\sum_{e,N} c_{eN} \left\{ \psi_e \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + E_e^{\text{ad}}(R) - E'_{eN} \right] \psi_N^e(R) - \frac{\hbar^2}{\mu} \nabla_R \psi_e \cdot \nabla_R \psi_N^e(R) \right\} = 0$$

Le deuxième terme est un terme de perturbation dont l'introduction dans l'équation (8,1) modifie les valeurs propres nucléaires E_{eN} d'une quantité $\Delta E_{eN}^{\text{non ad}}$:

$$\Delta E_{eN}^{\text{non ad}} = -\frac{\hbar^4}{\mu^2} \langle N | \sum_{e' \neq e} \frac{\langle e | \nabla_i | e' \rangle \nabla_i \langle e' | \nabla_i | e \rangle \nabla_i}{E_{e'} - E_e} | N \rangle$$

Cette somme contient trois types de termes que l'on regroupe sous la forme de trois fonctions $g_1^e(R)$, $g_2^e(R)$ et $g_3^e(R)$.

Si l'on identifie ∇_z à $\frac{\partial}{\partial R}$, on obtient :

$$g_1^e(R) = \frac{m_p}{m} \frac{2\hbar^2}{\mu} \sum_{e' \neq e} \frac{\langle e | \nabla_x | e' \rangle \langle e' | \nabla_x | e \rangle}{E_{e'} - E_e}$$

$$= \frac{m_p}{m} \frac{2\hbar^2}{\mu} \sum_{e' \neq e} \frac{\langle e | \nabla_y | e' \rangle \langle e' | \nabla_y | e \rangle}{E_{e'} - E_e}$$

$$g_2^e(R) = \frac{m_p}{m} \frac{2\hbar^2}{\mu} \sum_{e' \neq e} \frac{\langle e | \nabla_z | e' \rangle \langle e' | \nabla_z | e \rangle}{E_{e'} - E_e}$$

$$g_3^e(R) = \frac{m_p}{m} \frac{\hbar^2 R}{\mu} \sum_{e' \neq e} \frac{\langle e | \nabla_z | e' \rangle (\partial \langle e' | \nabla_z | e \rangle / \partial z)}{E_{e'} - E_e}$$

Exprimée en fonction de g_1^e , g_2^e et g_3^e , la correction non adiabatique prend la forme :

$$\Delta E_{eN}^{\text{non ad}} = - \frac{\hbar^2}{2\mu} \langle N \left| \frac{m}{m_p} \left(g_1^e \nabla_R^2 + (g_2^e - g_1^e) \frac{\partial^2}{\partial R^2} + g_3^e \frac{2\partial}{R\partial R} \right) \right| N \rangle$$

γ) Equation de Schrödinger radiale effective

Le facteur rotationnel g_J que l'on peut obtenir par la mesure de l'effet Zeeman, a pour expression :

$$g_J = \frac{m_p}{I_e} \left\{ \sum_a Z_a z_a^2 - \frac{2}{m_e} \sum_{e' \neq e} \frac{\langle e | \nabla_x | e' \rangle \langle e' | \nabla_x | e \rangle}{E_{e'} - E_e} \right\}$$

Il est donc possible d'exprimer le terme correctif g_1^e en fonction de g_J , pour obtenir une expression de l'équation de Schrödinger effective pour le mouvement nucléaire, faisant intervenir la masse réduite atomique μ_{at}

$$\left\{ - \frac{\hbar^2}{2\mu_{at}} \left(1 + \frac{m}{m_p} g_J \right) \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_{at}} \frac{m}{m_p} \left[(g_2 - g_J) \frac{\partial^2}{\partial R^2} + g_3 \frac{2\partial}{R\partial R} + E_e^{\text{ad}} - E_{en} \right] \right\} \psi_N^e = 0$$

Si l'on sépare maintenant la rotation de la vibration des noyaux, on obtient l'équation radiale effective de Schrödinger

$$\left\{ - \frac{\hbar^2}{2\mu_{at}} \left[\left(1 + \frac{m}{m_p} g_2(R) \right) \frac{d^2}{dR^2} + 2 \left(1 + \frac{m}{m_p} (g_J(R) + g_3^e(R)) \frac{d}{RdR} \right) \right] + E_e^{\text{ad}}(R) + \frac{\hbar^2 \left(1 + \frac{m}{m_p} g_J(R) \right) J(J+1)}{2\mu_{at} R^2} - E_{vJ} \right\} R_{vJ}^e = 0$$

On ne peut résoudre cette équation directement par la méthode W.K.B. adoptée par J.L. DUNHAM (1932) puisqu'elle contient un terme en $\frac{d}{RdR}$ et qu'une fonction de R factorise le terme $\frac{d^2}{dR^2}$.

Après deux transformations successives* et après avoir négligé des termes dont l'ordre de grandeur est $\left(\frac{m}{\mu}\right)^2$, R.M. HERMAN et A. ASGHARIAN (1966) ont proposé une équation de type Schrödinger qu'il est possible de résoudre par la méthode W.K.B. :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu_{at}} \left[1 + \frac{m}{m_p} g_2(R_e) \right] \frac{d^2}{dR^2} + A E_e^{ad}(R) + \left(A + \frac{m}{m_p} g_J \right) \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu_{at} R^2} - A E_{vJ} \right\} S_{vJ}^e = 0$$

$$A = 1 - \frac{m}{m_p} \left[g_2(R) - g_2(R_e) \right]$$

La résolution de cette équation permet de calculer les relations entre les paramètres d'équilibre Y_{lj}^{BO} , $Y_{lj}^{non ad}$ et Y_{lj}^{ad} (ces derniers paramètres étant obtenus en négligeant les corrections non adiabatiques qui font intervenir g_J et g_2).

δ) Relations isotopiques

L'équation établie par R.M. HERMAN et A. ASGHARIAN (1966) fait intervenir la masse réduite atomique μ_{at} alors que l'équation de Dunham faisait intervenir la masse réduite nucléaire μ_N .

* Remplacement de R_{vJ}^e par $S_{vJ}^e = \frac{1}{R} R_{vJ}^e$

et multiplication de l'équation par A.

Les relations isotopiques approchées entre les constantes de deux isotopes prennent alors une nouvelle forme :

$$Y_{\ell j}^I / Y_{\ell j} = \left(\frac{\mu_{at}}{\mu_{at}^I} \right)^{\frac{\ell + 2j}{2}}$$

Avant d'entreprendre l'étude des corrections à l'approximation de Born-Oppenheimer, nous avons calculé à l'aide de cette relation les rapports isotopiques théoriques entre les constantes d'équilibre de HBr et de DBr (Tableau 1). Nous constatons que des écarts significatifs apparaissent entre ces valeurs théoriques et le rapport expérimental dans le cas des constantes Y_{10} , Y_{20} et Y_{01} . Pour nous assurer que ces écarts ne sont pas dus aux erreurs systématiques introduites par le calcul des paramètres d'équilibre, nous avons tenté de déterminer par un seul calcul "direct" les constantes des quatre variétés isotopiques à partir de toutes les raies mesurées de HBr et DBr, suivant la technique (exposée au chapitre 6) que nous avons utilisée pour traiter par un seul calcul les constantes des deux variétés isotopiques XBr^{79} et XBr^{81} .

Nous n'avons pas pu rendre compte des mesures en introduisant entre les paramètres des relations isotopiques faisant intervenir les masses réduites nucléaires ou les masses réduites atomiques, puisque même dans ce dernier cas, les écarts entre valeurs mesurées et calculées des nombres d'onde des raies sont supérieurs aux incertitudes. Bien que les valeurs de ces écarts soient inférieures à celles que l'on obtient en calculant les rapports isotopiques théoriques à partir des masses réduites nucléaires, il reste nécessaire de déterminer les termes correctifs à l'approximation de Born-Oppenheimer pour calculer les paramètres d'équilibre de la molécule TBr.

- TABLEAU 1 -

VALEUR DES RAPPORTS ISOTOPIQUES ENTRE LES CONSTANTES DE H⁸¹Br ET D⁸¹Br

CALCULEES A PARTIR DES MASSES REDUITES ATOMIQUES

$Y_{\ell j}$	Valeur théorique	Valeur expérimentale
	$\left(\frac{\mu_{at}(\text{HBr})}{\mu_{at}(\text{DBr})} \right)^{\ell + 2j} \frac{1}{2}$	$Y_{\ell j}(\text{DBr}) / Y_{\ell j}(\text{HBr})$
Y_{10}	$0,71170940 \pm 1,4 \cdot 10^{-7}$	$0,7117464 \pm 2 \cdot 10^{-5}$ désaccord
Y_{20}	$0,5065303 \pm 2 \cdot 10^{-7}$	$0,50794 \pm 8,6 \cdot 10^{-4}$ désaccord
Y_{01}	$0,5065303 \pm 2 \cdot 10^{-7}$	$0,5065166 \pm 9 \cdot 10^{-6}$ désaccord
Y_{11}	$0,3605023 \pm 2 \cdot 10^{-7}$	$0,360612 \pm 3,6 \cdot 10^{-4}$ accord
Y_{02}	$0,25657291 \pm 2 \cdot 10^{-7}$	$0,2567 \pm 3 \cdot 10^{-4}$ accord



II. COMPARAISON DES CONSTANTES DE HBr et de DBr DANS LE CADRE
DU MODELE THEORIQUE DE BORN-OPPENHEIMER.

La relation qui lie deux paramètres d'équilibre $Y_{\ell j}$ et $Y_{\ell j}^I$ de deux molécules isotopiques peut être écrite en première approximation sous la forme [3] (l'une des variétés isotopiques est notée I) (Dunham 1932).

$$[3] \quad Y_{\ell j}^I / Y_{\ell j} = \left(\mu_N / \mu_N^I \right)^{\frac{\ell + 2j}{2}}$$

Dans l'expression [3], μ_N et μ_N^I désignent les masses nucléaires réduites de chacun des isotopes.

Les corrections d'anharmonicité précisent la relation [3] dans le cadre de l'approximation Born-Oppenheimer (Dunham 1932).

$$[4] \quad Y_{\ell j}^I / Y_{\ell j} = \left(\mu_N / \mu_N^I \right)^{\frac{\ell + 2j}{2}} \left[1 + \left(\frac{\mu_N}{\mu_N^I} - 1 \right) \frac{B_e^2}{\omega_e^2} A_{\ell j}(a_i) \right]$$

Dans la relation [4], les expressions $A_{\ell j}(a_i)$ sont spécifiques à chacun des paramètres $Y_{\ell j}$ et peuvent s'exprimer simplement en fonction des coefficients a_i qui interviennent dans la forme polynomiale de l'énergie potentielle adoptée par Dunham (Dunham 1932).

B_e et ω_e désignent respectivement les constantes moléculaires d'équilibre de rotation et de vibration harmonique pure en l'absence de couplage.

TABLEAU 2(a)

CONSTANTES MOLECULAIRES DE HBr et de DBr

Y_{lj}	$H^{81}Br$	$H^{79}Br$	Δ_{lj}	$D^{81}Br$	$D^{79}Br$	Δ_{lj}
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}	$-6.7675 \cdot 10^{-4}$	$-6.773 \cdot 10^{-4}$	$3.9 \cdot 10^{-4}$			
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}	$-5.150 \cdot 10^{-10}$	$-5.154 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-10}$	$-6.54 \cdot 10^{-11}$	$-6.55 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-10}$



TABLEAU 2(b)

CONSTANTES ET COEFFICIENTS DE DUNHAM

	$H^{81}Br$	$D^{81}Br$
ω_e DUNHAM	2649.313	1885.585
B_e DUNHAM	8.465004	4.287607
a_0	207300 ± 14	
a_1	-2.4364 ± 0.002	
a_2	+3.84 ± 0.007	
a_3	-5.06 ± 0.07	
a_4	+5.7 ± 0.14	



RAPPORTS ISOTOPIQUES ENTRE LES CONSTANTES DE $H^{81}Br$ et $D^{81}Br$

	$\frac{\left(\frac{\mu_N}{\mu_I}\right)_N^{\ell+2j}}{2}$	$\frac{\ell+2j}{2} \left(1 + \left(\frac{\mu_N}{\mu_{NI}} - 1 \right) \frac{B_{eD}^2}{\omega_{eD}^2} A_{\ell j}(a_i) \right)$	$Y_{\ell j}^i / Y_{\ell j}$	
Y ₁₀	0.7116136 ± 1.4 10 ⁻⁷	0.7116312	0.7117464 ± 2.0 10 ⁻⁵	désaccord
Y ₂₀	0.5063940 ± 2 10 ⁻⁷	0.5064459	0.50794 ± 8.6 10 ⁻⁴	désaccord
Y ₃₀	0.3603568 ± 2 10 ⁻⁷		0.63 ± 0.4	
Y ₄₀	0.2564348 ± 2 10 ⁻⁷		0.82 ± 0.8	
Y ₅₀	0.1824825 ± 2 10 ⁻⁷			
Y ₀₁	0.5063940 ± 2 10 ⁻⁷	0.5063995	0.5065166 ± 9. 10 ⁻⁶	désaccord
Y ₁₁	0.3603568 ± 2 10 ⁻⁷	0.3603764	0.360612 ± 3.6 10 ⁻⁴	limite
Y ₂₁	0.2564348 ± 2 10 ⁻⁷		0.29 ± 0.2	
Y ₃₁	0.1824825 ± 1.8 10 ⁻⁷		0.29 ± 0.4	
Y ₄₁	0.1298571 ± 1.6 10 ⁻⁷			
Y ₀₂	0.2564348 ± 2 10 ⁻⁷	0.2564093	0.2567 ± 3 10 ⁻⁴	limite
Y ₁₂	0.1824825 ± 1.8 10 ⁻⁷		0.19 ± 0.02	
Y ₂₂	0.1298571 ± 1.6 10 ⁻⁷		0.16 ± 0.18	
Y ₀₃	0.1298571 ± 1.6 10 ⁻⁷		0.139 ± 0.03	
Y ₁₃	0.9240805 ± 1.4 10 ⁻⁷		0.13 ± 0.1	
ω_{eD}	0.7116136 ± 1.4 10 ⁻⁷		0.711726	
B_{eD}	0.506394 ± 2 10 ⁻⁷		0.5065097	

315
MILE

Les relations [3] et [4] ont été successivement appliquées aux constantes rassemblées dans le tableau 2 pour déterminer les valeurs numériques des quotients $Y_{\ell j}^I / Y_{\ell j}$. $Y_{\ell j}^I$ désigne, dans ce rapport, un paramètre moléculaire de $D^{81}\text{Br}$, tandis que $Y_{\ell j}$ représente la constante similaire de $H^{81}\text{Br}$.

Les seconds membres des deux équations [3] [4] ont été calculés directement à partir des valeurs numériques de μ_N , μ_N^I , B_e , ω_e et $A_{\ell j}$ (a_i), puis comparés à chacun des quotients $Y_{\ell j}^I / Y_{\ell j}$ correspondants (tableau 3). Les valeurs numériques de μ_N et μ_N^I proviennent de données expérimentales obtenues par spectrométrie de masse (Beynon 1963) et sont déterminées avec une précision relative de 2×10^{-7} . Les expressions B_e , ω_e et $A_{\ell j}$ (a_i) ont été calculées par une méthode itérative appliquée aux formules de Dunham (Dunham 1932).

La comparaison entre les deux premières colonnes et la dernière colonne du tableau 3 montre que les relations [3] ou [4] ne peuvent représenter correctement les rapports entre constantes isotopiques dans le cas des paramètres Y_{10} , Y_{20} , Y_{01} , Y_{11} et Y_{02} puisque les domaines d'incertitudes théoriques et expérimentaux ne se recouvrent pas, même partiellement. Pour les autres paramètres, la précision relative est plus faible, si bien que nous ne pouvons savoir si l'égalité [3] est vérifiée ou non.

La comparaison isotopique des constantes des deux molécules HBr et DBr , met donc en évidence l'insuffisance du modèle théorique de Born-Oppenheimer, aussi bien dans le cas des constantes de vibration (Y_{10} , Y_{20}) que dans celui des constantes de rotation (Y_{01} , Y_{02} , Y_{11}).

III. RELATIONS ISOTOPIQUES AVEC TERMES DE CORRECTIONS A L'APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER.

L'approximation de Born-Oppenheimer suppose que les fonctions d'onde électroniques et nucléaires sont séparables et

néglige tous les termes d'interaction entre mouvements électronique et nucléaire dans l'expression du Hamiltonien moléculaire exprimé dans un repère attaché au centre de gravité des noyaux.

La résolution de l'équation de Schrödinger s'effectue en deux étapes. L'énergie totale électronique $E_e(R)$ se détermine dans un premier temps, en faisant agir le hamiltonien électronique sur la fonction d'onde électronique, les noyaux étant fixes. Leur distance R intervient alors comme un paramètre. Dans une seconde étape, cette énergie est introduite comme un terme d'énergie potentielle dans l'expression du hamiltonien nucléaire qui s'applique à la fonction d'onde nucléaire : cette méthode constitue l'approximation adiabatique. Celle-ci suppose que l'énergie électronique ne dépend pas du mouvement des noyaux.

En fait, l'interaction entre mouvement nucléaire et électronique modifie la valeur de l'énergie $E_e(R)$. Si la nouvelle valeur $E^{ad}(R)$ de l'énergie électronique est introduite dans le calcul sans que soit remise en cause l'approximation adiabatique, les valeurs des coefficients Y_{ij}^{ad} caractérisant les niveaux vibrationnels peuvent être calculées par une méthode de perturbation.

Van Vleck fait l'hypothèse que la correction de l'énergie potentielle $(E^{BO}(R) - E^{ad}(R))$ est développable en série de Taylor (Van Vleck 1932).

$$[5] \quad E^{BO}(R) - E^{ad}(R) = B_e(k_0 + k_1 \xi + k_2 \xi^2 + \dots)$$

Dans l'expression [5], ξ désigne le déplacement relatif des noyaux autour de la position R_e , correspondant au minimum de la fonction potentielle $E^{BO}(R)$.

$$[6] \quad \xi = \frac{R - R_e}{R_e}$$

Les coefficients k_i sont sans dimension et indépen-

dants des masses nucléaires réduites, donc invariants par substitution isotopique (Bunker 1970).

Les niveaux d'énergie $E(v, J)$ de la molécule peuvent alors être représentés par l'expression [7].

$$[7] \quad E(v, J) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} y_{\ell j}^{\text{ad}} \left(v + \frac{1}{2}\right)^{\ell} J^j (J+1)^j$$

$$[8] \quad y_{\ell j}^{\text{ad}} = y_{\ell j}^{\text{BO}} \left[1 + \frac{B_{\ell}^2}{\omega_e^2} B_{\ell j}(k_i) \right]$$

Dans la relation [8], les coefficients $B_{\ell j}(k_i)$ désignent des expressions spécifiques à chacune des constantes $y_{\ell j}^{\text{ad}}$ et s'expriment en fonction des paramètres a_i et k_i

L'expression des $B_{\ell j}(k_i, a_i)$ a été calculée dans le cas des paramètres $Y_{01}, Y_{11}, Y_{10}, Y_{20}$ (Van Vleck 1932 ; Bunker 1970)

$$[9] \quad B_{01} = 4k_1$$

$$[10] \quad B_{11} = 9a_1k_1 + (8k_1 - 2k_2 - 6a_1k_2 + 4k_3 - 8a_2k_1) / (1 + a_1)$$

$$[11] \quad B_{10} = 2k_2 - 3a_1k_1$$

$$[12] \quad B_{20} = \left[\frac{30a_3k_1 + 12k_4 - 12a_2k_2 + 78a_1a_2k_1 - 30a_1k_3 + 30a_1^2k_2 - 45a_1^3k_1}{3(a_2 - 5/4 a_1^2)} \right]$$

Un traitement global plus rigoureux du calcul des niveaux d'énergie d'une molécule diatomique dans son état fondamental électronique noté $|0\rangle$ ne suppose plus que l'hypothèse d'adiabaticité est vérifiée. Le calcul de perturbation non adiabatique tient compte des termes de couplage qu'introduisent tous les autres niveaux électroniques notés $|n\rangle$ et conduit aux expressions [13] [14] des coefficients expérimentaux $y_{10}^{\text{non ad}}$ et $y_{01}^{\text{non ad}}$ (Bunker 1970)

$$[13] \quad Y_{10}^{\text{non ad}} = \omega_e \left\{ 1 + \frac{B_e^2}{4\omega_e^2} \left[25a_4 - \frac{95a_1a_3}{2} - \frac{67a_2^2}{4} + \frac{459a_1^2a_2}{8} \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1155a_1^4}{64} + 8k_2 - 12a_1k_1 - 32a_0R_e^2 \Delta_e \right] \right\} \\ \Delta_e = \sum_n \frac{\left| \langle n | \frac{\partial}{\partial R} | 0 \rangle_{R=R_e} \right|^2}{E_n - E_0}$$

Dans la relation [13] l'expression entre crochets [] est invariante par substitution isotopique (Bunker 1970)

$$[14] \quad Y_{01}^{\text{non ad}} = B_e^{\text{at}} \left\{ 1 + \frac{B_e^2}{2\omega_e^2} \left[15 + 14a_1 - 9a_2 + 15a_3 - 23a_1a_2 + \frac{21}{2}(a_1^2 + a_1^3) + 8k_1 \right] + \frac{m_e}{m_p} g_j \right\}$$

- B_e^{at} fait intervenir la masse réduite atomique μ^{at}
- m_e représente la masse de l'électron, m_p celle du proton et g_j le facteur rotationnel exprimé en magnéton nucléaire.

Dans l'expression [14], le terme entre crochets [] est un invariant isotopique et nous supposerons avec Bunker (1970) que g_j est proportionnel à l'inverse de la masse nucléaire réduite. Watson a montré que cette hypothèse n'est vérifiée (Watson 1973) que dans le cas d'une molécule homopolaire alors que dans celui d'une molécule hétéropolaire g_j peut se mettre sous la forme [15].

$$[15] \quad g_j = \frac{(\mu g_j)_b}{M_a} + \frac{(\mu g_j)_a}{M_b}$$

$(g_j)_a$ ou $(g_j)_b$ représentent les facteurs rotationnels calculés en prenant les noyaux a ou b comme origine. Les déterminations

de ces facteurs $(g_j)_a$ et $(g_j)_b$ par effet Zeeman dans le domaine hertzien, n'ont à notre connaissance pas été effectuées pour la molécule HBr, et dans le cas de DBr le facteur global g_j a seul été déterminé ; encore ne s'agit-il que d'une moyenne pour les deux isotopes du brome (Burrus 1959). Numériquement, nous ne pouvons donc pas tenir compte de la relation [15] mais l'hypothèse faite par Bunker se trouve vérifiée à 1/100 près si on admet que HBr présente une ionicité de 11 % (Herzberg 1950). Nous vérifierons par la suite que l'erreur qu'introduit cette hypothèse est très inférieure à la précision expérimentale obtenue sur la valeur du terme correctif non adiabatique.

Les expressions [13] et [14] peuvent se mettre sous une forme plus synthétique [16], [17].

$$[16] \quad \mu_N^{1/2} Y_{10}^{\text{non ad}} = \mu_N^{1/2} \omega_e + \frac{1}{\mu_N} C_{10}$$

$$C_{10} = \left[25a_4 - \frac{95a_1 a_3}{2} - \frac{67a_2^2}{4} + \frac{459}{8} a_1^2 a_2 - \frac{1155}{64} a_1^4 + 8k_2 - 12a_1 k_1 - 32a_0 R_e^2 \Delta_e \right] \\ \times \mu_N^{3/2} \frac{B_e^2}{4\omega_e}$$

$$[17] \quad \mu^{\text{at}} Y_{01} = \mu_N B_e + \frac{1}{\mu_N} C_{01}$$

$$C_{01} = \left(15 + 14a_1 - 9a_2 + 15a_3 - 23a_1 a_2 + \frac{21a_1^2 + a_1^3}{2} + 8k_1 \right) \mu_N^2 \frac{B_e^3}{2\omega_e^2} \\ + \mu_N B_e \frac{m_e}{m_p} \mu_N g_j$$

C_{10} , C_{01} , $\mu_N^{1/2} \omega_e$ et $\mu_N B_e$ représentent des expressions invariantes par substitution isotopique et se déduisent de l'étude de $\mu_N^{1/2} Y_{10}$ et $\mu^{\text{at}} Y_{01}$ en fonction de $\frac{1}{\mu_N}$ lorsque μ_N varie par substitution de H en D dans la molécule HBr. Leurs valeurs numériques

TABLEAU 4.

ETUDE DES FONCTIONS $\mu_N^{1/2} Y_{10}$ et $\mu_N^{at} Y_{01}$

a) Etude de $\mu_N^{1/2} Y_{10}$

	$\mu_N^{1/2} Y_{10}$	$\mu_N^{1/2} \omega_e$	C_{10}	Correction B.O.	Correction Dunham
HBr	$2642.398 \pm 0,04$	$2643.397 \pm 0,12$	-1,0	-0.86	-0.14
DBr	$2642.891 \pm 0,04$			-0.3	-0.04

b) Etude de $\mu_N^{at} Y_{01}$

	$\mu_N^{at} Y_{01}$	$\mu_N B_e$	C_{01}	$\frac{4B_e^3}{\omega_e^2} k_1$	$\frac{m_e}{m_p} g_j Y_{01}$	$\frac{B_e^3}{2\omega_e^2} A_{01}(a_1)$
HBr	$8.426100 \pm 4 \cdot 10^{-5}$	$8.425640 \pm 2.4 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-4}$	$-10.3 \cdot 10^{-4}$	$16.6 \cdot 10^{-4}$ (calc.)	$-1.9 \cdot 10^{-4}$
DBr	$8.425873 \pm 1 \cdot 10^{-4}$				$4.3 \cdot 10^{-4}$ (exp.)	$-0.4 \cdot 10^{-4}$

(*₁ = 3.0)



sont rassemblées dans le tableau 4.

Si, avec Tipping et Herman (1966), nous faisons l'hypothèse que les coefficients a_1 , a_2 et a_3 calculés grâce aux expressions de Dunham ne diffèrent que par des termes de 2ème ordre de ceux qui résulteraient de l'étude théorique non adiabatique nous pouvons déduire la valeur de la constante k_1 de celle de C_{01} (tableau 4). Les valeurs de k_2 et de Δ_e ne peuvent être déterminées par la seule expression numérique de C_{10} . Il est donc impossible de calculer les valeurs de Y_{01} et Y_{10} de la variété isotopique DBr à partir de celles de HBr tant que les valeurs de k_1 , Δ_e , k_2 et g_j n'auront pas été déterminées ab initio. Par contre, la connaissance de ω_e , B_e , C_{01} et C_{10} permet de calculer les valeurs des paramètres Y_{10} et Y_{01} de TBr.

Les autres coefficients Y_{11} , Y_{20} et Y_{02} pour lesquels la correction à l'approximation de Born-Oppenheimer est également nécessaire, sont représentés par les relations [18], [19] et [20] lorsque seules les corrections adiabatiques sont retenues.

$$[18] \quad \mu_N Y_{20}^{ad} = \mu_N \frac{B_e}{2} \left\{ 3 \left(a_2 - \frac{5a_1^2}{4} \right) \right\} + \frac{1}{\mu_N} C_{20}$$

$$[19] \quad \mu_N^{3/2} Y_{11}^{ad} = \mu_N^{3/2} \frac{B_e^2}{\omega_e} \left\{ 6 (1 + a_1) \right\} + \frac{1}{\mu_N} C_{11}$$

$$[20] \quad \mu_N^2 Y_{02}^{ad} = -\mu_N^2 \frac{4B_e^3}{\omega_e^2} + \frac{1}{\mu_N} C_{02}$$

Dans ces expressions, C_{20} , C_{11} et C_{02} sont des invariants isotopiques. L'étude de $\mu_N Y_{20}$, $\mu_N^{3/2} Y_{11}$ et $\mu_N^2 Y_{02}$ en fonction de $\frac{1}{\mu_N}$ permet de déterminer d'une part C_{20} , C_{11} et C_{02} ,

et d'autre part les invariants isotopiques $\mu_N \frac{B_e}{2} \left\{ 3 \left(a_2 - \frac{5a_1^2}{4} \right) \right\}$

TABLEAU 5.

ETUDE DES FONCTIONS $\mu_N Y_{20}$, $\mu_N^{3/2} Y_{11}$ et $\mu_N^2 Y_{02}$

a) Etude de $\mu_N Y_{20}$

	$\mu_N Y_{20}$	$\mu_N \frac{B_e}{4} \left(6a_2 - \frac{15a_1^2}{2} \right)$	valeur calculée directement.
HBr	-45.175 ± 0.037		
		-45.408 ± 0.12	-45.246 ± 0.1
DBr	-45.289 ± 0.040		

b) Etude de $\mu_N^{3/2} Y_{11}$

	$\mu_N^{3/2} Y_{11}$	$\frac{6(\mu_N B_e)^2}{\mu_N^{1/2} \omega_e} (1 + a_1)$	valeur calculée directement.
HBr	$-0.23128 \pm 1 \cdot 10^{-4}$		
		$-0.23164 \pm 3.8 \cdot 10^{-4}$	$-0.2314 \pm 3 \cdot 10^{-4}$
DBr	$-0.23146 \pm 1.4 \cdot 10^{-4}$		

c) Etude de $\mu_N^2 Y_{02}$

	$\mu_N^2 Y_{02}$	$4\mu_N^2 \frac{B_e^3}{\omega_e^2}$	valeur calculée directement.
HBr	$-3.4229 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-7}$		
		$-3.430 \cdot 10^{-4} \pm 6.8 \cdot 10^{-7}$	$3.4241 \cdot 10^{-4} \pm 6 \cdot 10^{-8}$
DBr	$-3.4264 \cdot 10^{-4} \pm 2.4 \cdot 10^{-7}$		



$\frac{B_e^2}{\omega_e} 6(1+a_1) \mu_N^{3/2}$ et $\frac{4B_e^3}{\omega_e^2} \mu_N^2$. Les valeurs numériques de ces trois expressions (tableau 5) sont en accord avec celles que nous pouvons calculer directement à partir des valeurs de a_1 , a_2 et de B_e et ω_e (tableau 4) déduits des équations non adiabatiques [16] et [17].

Nous admettrons donc qu'en regard de la précision de nos mesures, les termes $\mu_N Y_{20}^{\text{non ad}}$, $\mu_N^{3/2} Y_{11}^{\text{non ad}}$ et $\mu_N^2 Y_{02}^{\text{non ad}}$ peuvent se représenter par des expressions identiques aux relations [18], [19] et [20] établies dans l'hypothèse adiabatique. Nous calculerons les paramètres Y_{20} , Y_{11} et Y_{02} de la molécule TBr, en utilisant les valeurs numériques des coefficients C_{11} , C_{20} et C_{02} supposées invariantes par substitution isotopique.

IV. APPLICATION A LA DETERMINATION DES CONSTANTES DE TBr.

Les valeurs des masses nucléaires réduites des molécules $T^{81}\text{Br}$ et $T^{79}\text{Br}$ sont connues avec une précision relative de 10^{-6} (Li et al. 1951) et sont introduites dans les relations [16], [17], [18], [19] et [20]. Ainsi, les coefficients Y_{01} , Y_{10} , Y_{11} , Y_{02} , Y_{20} de chaque variété isotopique $T^{81}\text{Br}$ et $T^{79}\text{Br}$ sont déterminés en fonction des paramètres homologues des molécules HBr et DBr. Les autres paramètres moléculaires seront estimés à l'aide de la relation approchée [3] appliquée d'une part au couple de molécules HBr et TBr, d'autre part au couple DBr et TBr. Les deux déterminations du même paramètre Y_{ij} qui se déduisent de ces deux associations sont supposées indépendantes ; leur moyenne pondérée conduit au résultat cherché. Le tableau 6 rassemble les valeurs des constantes moléculaires de $T^{81}\text{Br}$ et $T^{79}\text{Br}$.

TABLEAU 6.

CONSTANTES MOLECULAIRES D'EQUILIBRE DE TBr (en cm^{-1})

Y_{ij}	$T^{81}\text{Br}$	$T^{79}\text{Br}$	Δ
Y_{10}	1550.152	1550.857	0.025
Y_{20}	-15.592	-15.606	0.01
Y_{30}	1.61 10^{-2}	1.6 10^{-2}	3 10^{-3}
Y_{40}	1.0 10^{-3}	1 10^{-3}	5 10^{-4}
Y_{50}	4.6 10^{-5}	4.6 10^{-5}	4 10^{-5}
			5
Y_{01}	2.89779	2.90043	3 10^{-5}
Y_{11}	-4.6705 10^{-2}	-4.6770 10^{-2}	5 10^{-5}
Y_{21}	9.10 10^{-5}	9.11 10^{-5}	6 10^{-6}
Y_{31}	-6.42 10^{-6}	-6.43 10^{-6}	3 10^{-6}
Y_{41}	-2.08 10^{-7}	2.08 10^{-7}	2 10^{-7}
Y_{02}	-4.05573 10^{-5}	-4.06311 10^{-5}	2 10^{-7}
Y_{12}	2.73 10^{-7}	2.73 10^{-7}	6 10^{-8}
Y_{22}	-1.65 10^{-8}	-1.66 10^{-8}	1 10^{-8}
Y_{03}	3.185 10^{-10}	3.194 10^{-10}	2 10^{-11}
Y_{13}	-1.4 10^{-11}	-1.4 10^{-11}	4 10^{-12}



TABLEAU 7.

COMPARAISON DES FREQUENCES OBSERVEES ET CALCULEES
DE LA TRANSITION $J = 0 \rightarrow 1$ DANS L'ETAT DE VIBRATION FONDAMENTAL

$T^{81}\text{Br}$	$T^{79}\text{Br}$
172343.07 \pm 0.40 MHz	172499.10 \pm 0.40 MHz (Rosenblum et al 1955)
172343.23 \pm 0.40 MHz	172499.05 \pm 0.30 MHz (Burrus et al 1955)
172343.43 \pm 3.3 MHz	172499.67 \pm 3.3 MHz (ce travail)
172309.57 MHz	172465.81 MHz (a)
172344.19 MHz	172500.43 MHz (b)

$$c = 299792456.2 \text{ m/s}$$

(a) (b) Moyenne calculées en utilisant la relation isotopique [3]

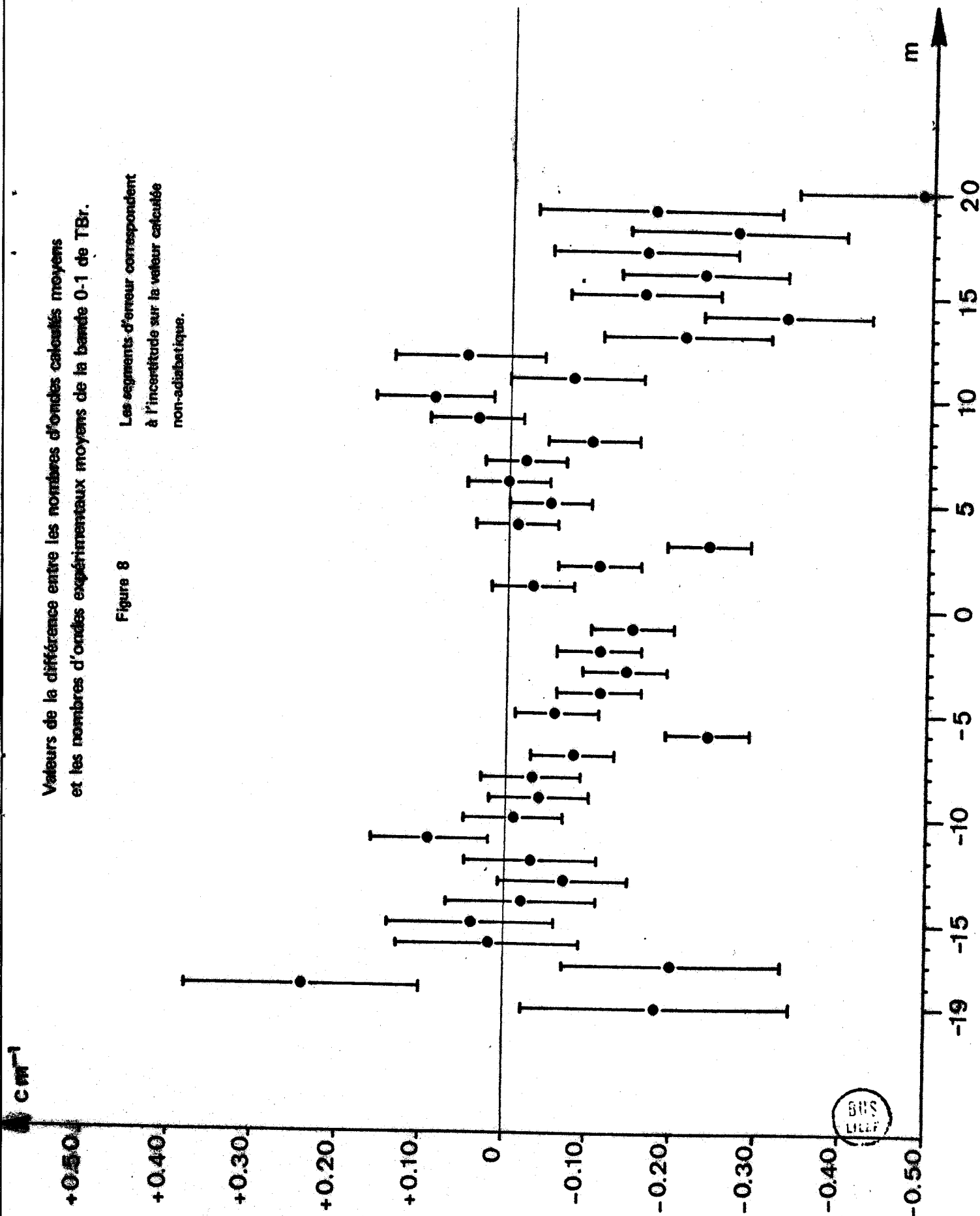
$$\text{avec (a) } \mu_N^I / \mu_N^I = \frac{\mu_N \text{ HBr ou DBr}}{\mu_N \text{ TBr}}$$

$$(b) \frac{\mu_{at}^I}{\mu_{at}^I} = \frac{\mu_{at} \text{ HBr ou DBr}}{\mu_{at} \text{ TBr}}$$

Valeurs de la différence entre les nombres d'ondes calculés moyens et les nombres d'ondes expérimentaux moyens de la bande 0-1 de TBr.

Figure 8

Les segments d'erreur correspondent à l'incertitude sur la valeur calculée non-adiabatique.



V. DISCUSSION.

La détermination des termes de correction à l'approximation B.O. appliquée au cas des molécules HBr et DBr, permet de calculer les constantes moléculaires de TBr et de reconstituer le spectre de cette molécule. La validité des hypothèses qui ont été retenues pour mener à terme le calcul, ne peut trouver sa confirmation que si des mesures très précises sur TBr sont effectuées dans le domaine hertzien et infrarouge. A notre connaissance, les travaux expérimentaux concernant ce sujet se sont limités à l'étude de la transition de rotation 0-1 dans le niveau fondamental de vibration (Rosenblum et Nethercot 1955 ; Burrus et al 1955) et à l'étude de la transition de vibration 0-1 (Jones et al 1956). La précision annoncée dans le domaine millimétrique est supérieure à celle que nous pouvons atteindre par le calcul, et l'accord entre les deux déterminations est satisfaisant (tableau 7).

La situation est très différente en ce qui concerne les mesures dans l'infrarouge où la résolution ne devait pas atteindre $0,7 \text{ cm}^{-1}$ puisque la séparation entre les raies de T^{81}Br et T^{79}Br n'a pas été possible. Si nous faisons la moyenne entre les nombres d'ondes calculés des raies de T^{81}Br et T^{79}Br^* , et si nous comparons cette moyenne à la valeur expérimentale des nombres d'ondes (figure 8), nous constatons des écarts d'environ $0,1 \text{ cm}^{-1}$ que nous ne pouvons pas expliquer par l'incertitude sur la valeur calculée de la moyenne. Des mesures infrarouges plus précises permettraient de lever cette ambiguïté.

* Les isotopes du Brome sont, dans l'état naturel, en proportion sensiblement égale.

- C. ATHENOUR. Thèse. Nice (1975).
- P. BERNAGE, P. NIAY. C.R.A.S. t.278 B.235 (1974)
C.R.A.S. t.282 B.243 (1976)
soumis au J. of molec. spectrosc. (1976).
- P. BERNAGE, P. NIAY, H. BOCQUET, R. HOUDART. Rev. Phys. Appl. 8. 333 (1973).
- J.H. BEYNON and A.E. WILLIAMS "Mass and Abundance. Table for use in mass spectrometry". Elsevier, New-York (1963).
- P.R. BUNKER. J. of Molec. Spectrosc. 28, 422-443 (1968).
J. of Molec. Spectrosc. 35, 306-313 (1970).
- C.A. BURRUS. J. Chem. Phys. 30, 4 (1959).
- C.A. BURRUS, W. GORDY, B. BENJAMIN and R. LIVINGSTONE. Phys. Review. 97, 6 (1955).
- F.G. DE LUCIA, P. HELMINGER, W. GORDY. Phys. Review. 3, 6 (1971).
- J.L. DUNHAM. Phys. Review. 41 (1932).
- A. FAYT, D. VAN LERBERGHE, G. GUELACHVILI, C. AMIOT, P. BERNAGE, P. NIAY.
à paraître : Mol. Physics (1976).
- R.M. HERMAN and A. ASGHARIAN. J. of Molec. Spectrosc. 19, 305-324 (1966).
- G. HERZBERG "Molecular Spectra and Molecular Structure", tome I, p.377
Van Nostrand, New-York (1950)
- L.H. JONES and E.S. ROBINSON. J. Chem. Phys. 24, 6 (1956).
- C.W. LI, W. WHALING, W.A. FOWLER and C.C. LAURITSEN. Phys. Rev. 83, 3 (1951).
- D.H. RANK, U. FINCK and T.A. WIGGINS. J. of molec. spectrosc. 18, 170 (1965).
- B. ROSENBLUM and A.H. NETHERCOT. Phys. Review, 97 (1955)
- R. TIPPING and R.M. HERMAN. J. Chem. Phys. 44, 8 (1966).
- J.H. VAN VLECK. J. Chem. Phys. 4, 6 (1936).
- J.K.G. WATSON. J. of Molec. Spectrosc. 45, 99-113 (1973).

— CHAPITRE 9 —

MESURE DES INTENSITES DES BANDES D'ABSORPTION

~~~~~

ROVIBRATIONNELLES 0-2, 0-3, 0-4 ET 0-5 ET DETERMINATION DES

~~~~~

CINQ PREMIERS COEFFICIENTS DU MOMENT DIPOLAIRE

~~~~~

DE L'ACIDE BROMHYDRIQUE GAZEUX

~~~~~

Pour la commodité de l'exposé, nous présentons dans ce chapitre une étude très condensée sous la forme d'un article soumis au *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*.

Le lecteur intéressé par une étude très détaillée pourra se reporter aux nombreuses annexes de ce chapitre.

INTRODUCTION

La mesure des intensités des raies d'absorption entre deux états rovibrationnels notés (v'', J'') pour le niveau inférieur et (v', J') pour le niveau supérieur permet le calcul des carrés des éléments de matrice de moment dipolaire associés à ces transitions $|M_{v'', J''; v', J'}(\vec{R})|^2$. Le vecteur \vec{R} , dont le module est égal à la distance internucléaire, est parallèle à l'axe défini par les centres des deux noyaux.

Chacun des deux états (v'', J'') , (v', J') est caractérisé par une fonction d'onde nucléaire $\psi(\vec{R})$. Le moment dipolaire électrique $M(\vec{R})$ est propre à l'état électronique étudié. La relation (1) définit $M_{v'', J''; v', J'}(\vec{R})$

$$(1) \quad M_{v'', J''; v', J'}(\vec{R}) = \langle \psi_{v'', J''}(\vec{R}) | M(\vec{R}) | \psi_{v', J'}(\vec{R}) \rangle$$

Cet élément de matrice (1) se décompose en un produit de deux éléments $M_{v'', J''; v', J'}(\text{vib})$ et $M_{v'', J''; v', J'}(\text{Rot})$. Le premier terme représente un élément de matrice associé à la vibration où le moment dipolaire n'est fonction que de la distance internucléaire R et le second un élément de matrice associé à la rotation qui n'est fonction que des angles θ et φ qui définissent l'orientation de la molécule dans le repère du laboratoire.

L'élément de matrice du moment dipolaire associé à la vibration est défini par la relation (2)

$$(2) \quad M_{v'', J''; v', J'}(\text{vib}) = \langle \psi_{v'', J''}(x) | M(x) | \psi_{v', J'}(x) \rangle$$

Dans cette expression, x désigne le déplacement relatif des noyaux à partir de leur distance d'équilibre R_e .

$$(3) \quad x = \frac{R - R_e}{R_e}$$

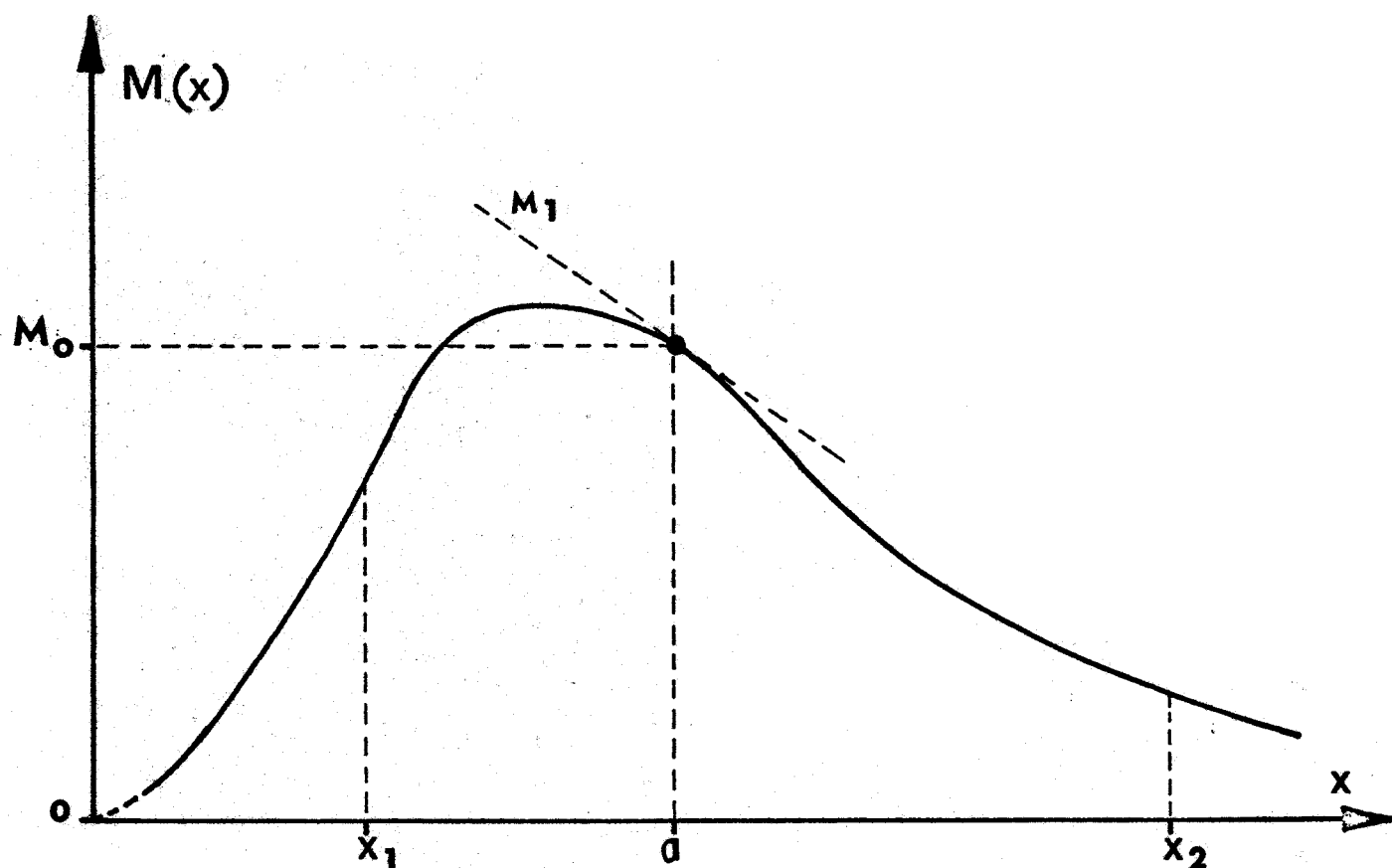
La fonction $M(x)$ peut être développée en série polynômiale de Taylor suivant la relation (4)

$$(4) \quad M(x) = M_0 + \sum_{i=1}^{\infty} M_i x^i$$

Les termes M_i du développement sont déterminés numériquement à partir des valeurs des éléments $|M_{v''J'',v'J'}(\text{vib})|^2$, qui se déduisent des mesures d'intensité. La méthode que nous avons suivie pour aboutir à ces déterminations fait l'objet de ce chapitre.

La figure 9-A montre l'aspect du graphe de $M(x)$ en fonction de x dans le cas d'une molécule diatomique. La fonction tend vers zéro lorsque x tend vers -1 et lorsque x tend vers l'infini si bien que son développement en série de Taylor nécessite un grand nombre de termes pour en décrire convenablement le comportement dans tout l'intervalle de variation de x . Nous montrerons que la mesure de l'intensité de la bande $0-n$ permet d'atteindre M_n si les n premiers coefficients (M_0, M_1, \dots, M_{n-1}) sont connus. Dans le cas particulier de HBr où les mesures d'intensité ont été effectuées sur les cinq bandes $0-1, 0-2, 0-3, 0-4$ et $0-5$, il est donc possible de déterminer les cinq premiers coefficients M_1, M_2, M_3, M_4 et M_5 . La valeur du moment dipolaire permanent M_0 est déterminée à partir de la mesure du déplacement de la transition $J = 0 \rightarrow 1$ par effet Stark.

Une solution analytique de l'équation intégrale (2) a été établie par R.H. TIPPING et al. dans le cas où $v' \ll 5$. Nous montrerons par la suite que l'avantage principal de cette solution réside dans le fait qu'aucune hypothèse arbitraire n'est effectuée sur l'ordre de développement de $M(x)$ dans le calcul de l'expression (2). De plus cette méthode permet de fixer le signe de $M_{v''J'',v'J'}(x)$ sans ambiguïté par simple étude de la variation de l'intensité des raies à l'intérieur de la bande $v'' \rightarrow v'$. Ce résultat n'est pas sans intérêt puisque seul le carré de $M_{v''J'',v'J'}(x)$ se déduit des expériences. Cette méthode présente en outre l'avantage de permettre un test d'autocohérence puisqu'il est possible connaissant M_0, M_1, M_2 , etc.



Variation du moment dipolaire avec la distance relative internucléaire x d'après G. HERZBERG [3]

- Figure 9-A -



(déduts des seuls éléments $|M_{v',0} v''_0(x)|^2$) de prédire théoriquement l'évolution de l'intensité des raies à l'intérieur d'une même bande. Cette évolution théorique peut facilement être comparée à celle déduite des expériences.

Notons pour terminer que les seules anharmonicités mécaniques de la molécule, représentées par l'intermédiaire des coefficients a_i ($i \geq 1$) du potentiel de DUNHAM, ne suffiront pas à rendre compte des mesures d'intensités de ces bandes harmoniques élevées. La détermination des coefficients a_i , et l'introduction des termes M_1, M_2 , etc., se révèlent nécessaires à l'interprétation théorique des résultats expérimentaux.

MESURE DES INTENSITES DES BANDES D'ABSORPTION ROVIBRATIONNELLES 0-2, 0-3, 0-4 ET 0-5 DE L'ACIDE BROMHYDRIQUE GAZEUX HBr. DETERMINATION DES CINQ PREMIERS COEFFICIENTS DU MOMENT DIPOLAIRE.

INTRODUCTION

La mesure des intensités des raies d'absorption entre deux états rovibrationnels notés (v'', j'') pour le niveau inférieur et (v', j') pour le niveau supérieur permet le calcul des carrés des éléments de matrice de moment dipolaire associés à ces transitions.

$$M(v'', j''; v', j') = \langle v'', j'' | M(x) | v', j' \rangle \quad [1]$$

Dans cette expression, $M(x)$ désigne le moment dipolaire fonction de la distance relative x des noyaux autour de la position d'équilibre R_e .

$$x = \frac{R - R_e}{R_e}$$

La fonction $M(x)$ peut être développée en série polynomiale de Taylor ⁽¹⁾ suivant la relation :

$$M(x) = M_0 + \sum_{i=1}^{\infty} M_i x^{(i)} \quad [2]$$

Une solution analytique de l'équation intégrale [1] établie par R.M. HERMAN, R.H. TIPPING et S. SHORT ⁽²⁾ permet de calculer autant de coefficients M_i que de bandes mesurées à condition de connaître les valeurs des coefficients a_i et γ ($\gamma = 2B_e/\omega_e$) du potentiel de Dunham.

La valeur du moment dipolaire permanent M_0 de la molécule HBr est déterminée par la mesure du déplacement Stark de la transition hertzienne $j = 0 \rightarrow 1$ ⁽³⁾. Nous avons calculé les cinq premiers coefficients M_i en

utilisant dans l'équation [1] d'une part les valeurs numériques de $M(0, j''; 1, j')$ déterminées par nos prédécesseurs ^{(4) (5)} et d'autre part les résultats de nos mesures d'intensité sur les bandes 0-2, 0-3, 0-4 et 0-5 qui figurent dans le présent article. Les coefficients a_i et γ du potentiel de Dunham que nous avons précédemment publiés ⁽⁶⁾ ont été utilisés pour calculer les valeurs numériques des éléments de matrice $\langle 0 | x^i | v' \rangle$ à partir de leurs expressions analytiques. Ces expressions ont déjà été publiées ^{(7) (8)} par R.H. TIPPING et al. dans le cas où $v' = 1, 2, 3$ et $i = 1, 2, 3, 4, 5$ et 6 et nous ont été communiquées avant publication par R.H. TIPPING et J.F. OGILVIE dans le cas où $v' = 4$ ou 5 ⁽⁹⁾.

I- METHODE EXPERIMENTALE DE MESURE DES INTENSITES

a) PRINCIPE DE LA METHODE

Nous nous proposons de déterminer l'intensité S d'une raie caractérisée par son coefficient d'absorption $k(\nu)$

$$S = \int_0^{\infty} k(\nu) d\nu = S_0 P \quad [3]$$

A cet effet, nous avons mesuré les aires W sous les enregistrements des raies pour différents trajets l d'absorption suivant une méthode expérimentale décrite par W.S. BENEDICT et al. ⁽¹⁰⁾, méthode qui suppose que la pression P du gaz absorbant est suffisante pour que le profil du coefficient d'absorption soit lorentzien.

$$W = \int_0^{\infty} (1 - e^{-k(\nu)l}) d\nu \quad [4]$$

Dans une telle hypothèse, la demi-largeur γ_L du profil de Lorentz est proportionnelle à la pression P .

$$\gamma_L = \gamma_{0L} P \quad [5]$$

$$k(\nu)\ell = \frac{S_0 \ell}{\pi \gamma_{OL}} \frac{1}{1 + \left(\frac{\nu - \nu_0}{\gamma_L}\right)^2} = \frac{2X}{1 + \left(\frac{\nu - \nu_0}{\gamma_L}\right)^2} \quad [6]$$

$$X = \frac{S_0 \ell}{2\pi \gamma_{OL}} \quad [7]$$

Nous avons effectué les mesures en choisissant des longueurs ℓ d'absorption telles que le paramètre X défini par [7] reste toujours inférieur à 0,5. (Annexe 1)

La relation qui lie W à S , (relation de R. LADENBURG et F. REICHE ⁽¹¹⁾) prend dans ce cas une forme simplifiée donnée par les équations :

$$W = 2\pi \gamma_L f(X) \quad [8]$$

$$f(X) = X\left(1 - \frac{X}{2} + \frac{X^2}{4} + \dots\right)$$

L'expérience nous a montré que la contribution des termes de degré supérieur à deux reste toujours inférieure à la précision que nous avons obtenue sur la mesure de W , ce qui justifie le choix de l'ordre de développement [9]. L'étude expérimentale de la quantité $W/P\ell$ en fonction de la longueur ℓ d'absorption pour chaque raie permet de déterminer S_0 et γ_{OL} à l'aide de la relation :

$$W/P\ell = S_0 - \frac{S_0^2 \ell}{4\pi \gamma_{OL}} + \frac{S_0^3 \ell^2}{16\pi^2 \gamma_{OL}^2} \quad [9]$$

La mesure de l'aire W oblige en pratique à limiter le domaine d'absorption à $g \text{ cm}^{-1}$ de part et d'autre du centre ν_0 de la raie. Cette limitation revient à supposer que l'absorption est nulle en dehors du domaine spectral $[\nu_0 - g, \nu_0 + g]$ et entraîne de ce fait une erreur par défaut sur la mesure de l'aire W de la raie. Une analyse très précise des conséquences de cette pratique a été effectuée par C.L. KORB et al. ⁽¹²⁾ et conduit à la relation de correction suivante entre l'aire mesurée W_{app} et l'aire vraie W :

$$W = W_{app} + \frac{4 W_{app} \gamma_L}{\pi g} \quad [10]$$

b) APPLICATION DE LA METHODE AU CAS DE LA MOLECULE HBr

Dans le cas particulier de la molécule HBr, la difficulté de mesure est augmentée par le fait que les raies de chaque variété isotopique se recouvrent partiellement puisque leur distance moyenne d varie de $0,7 \text{ cm}^{-1}$ pour la bande 0-2 à $1,6 \text{ cm}^{-1}$ pour la bande 0-5. Nous devons donc mesurer l'aire W_{Tapp} de l'ensemble des deux raies et en déduire l'aire W correspondant à une seule raie. Les deux variétés isotopiques H^{79}Br et H^{81}Br sont en abondances très sensiblement égales (respectivement 50,2 p.cent et 49,8 p.cent) si bien qu'il est possible d'exprimer simplement W en fonction de W_{Tapp} ⁽¹³⁾ (Annexe 2)

$$W = \frac{W_{\text{Tapp}}}{2} + \frac{2 W_{\text{Tapp}} \times \gamma_L}{\pi g} + \frac{\pi \gamma_L f^3(X)}{X \left[1 + \left(\frac{f(X) d}{2\gamma_L X} \right)^2 \right]} \quad [11]$$

Les différents termes correctifs de l'expression [11] dépendent des valeurs de S et γ_L et de ce fait la détermination de S_0 et de γ_{0L} nécessite un calcul par itération : dans la première étape du calcul les quantités S_0 et γ_0 sont déterminées par la relation [9] où W est identifiée à $W_{\text{Tapp}}/2$; ensuite les termes correctifs sont calculés et l'aire W correspondant à chaque longueur d'absorption est déterminée par la relation [11] avant d'être introduite dans l'équation [9] pour un nouveau calcul de S_0 et de γ_{0L} . Le calcul est arrêté lorsque la variation de S_0 entre deux pas est inférieure à deux p.cent.

c) DESCRIPTION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES (Annexe 3)

Le gaz fourni par la "Matheson et Cie", garanti pur à 99,8 pour cent a malgré tout été purifié par une série de liquéfactions fractionnées avant d'être utilisé. La température des enceintes d'absorption a été maintenu à 293 K avec une incertitude de 0,5 K. La pression fixe a toujours été choisie entre 400 torr et 760 torr, suivant les bandes, pour que le coefficient d'absorption $k(\nu)$ ait un profil lorentzien. L'incertitude sur la mesure de la pression a été évaluée à 2 Torr.

La méthode de détermination de S_0 et de γ_{0L} suppose qu'une même raie soit enregistrée pour trois longueurs λ d'absorptions différentes au

minimum. Les longueurs supérieures à 4 m ont été réalisées dans une cuve de White longue d'un mètre. Dans tous les cas, nous estimons l'erreur relative sur λ à $2 \cdot 10^{-3}$ au plus.

La totalité des mesures a été effectuée à l'aide d'un spectromètre de type S.I.S.A.M. ⁽¹⁴⁾ de résolution $0,030 \text{ cm}^{-1}$ dont la dispersion était contrôlée en permanence par l'enregistrement d'un spectre cannelé provenant d'un étalon Perot-Fabry de 5 cm d'épaisseur ⁽¹⁵⁾. Pour chaque raie et chaque longueur d'absorption, nous avons procédé au minimum à trois enregistrements. La dispersion entre les différentes déterminations de W_{app} ne dépasse pas 5 pour cent pour des valeurs de X de l'ordre de 0,4 mais peut atteindre 20 pour cent pour de très faibles valeurs de X ($X = 0,05$). Nous pouvons en déduire que l'incertitude finale sur la détermination de S_0 reste inférieure à 10 pour cent, même probablement pour les raies les plus faibles.

d) RESULTATS

Nous n'avons pas décelé de variation du coefficient γ_{0L} en fonction du nombre quantique v de vibration qui soit significative devant l'incertitude de l'ordre de 15 pour cent attachée à sa détermination. En conséquence, nous avons admis avec W.S. BENEDICT et al. ⁽¹⁶⁾ (cas de HCl) et C. HAEUSLER ⁽¹⁷⁾ (cas de HI) que γ_{0L} ne dépend que du nombre quantique J de rotation.

Les valeurs de l'intensité S_0 des raies de la bande 0-2 sont rassemblées dans le tableau 1. Nous y avons également fait figurer les résultats obtenus par nos prédécesseurs. Les valeurs que nous avons déterminées se situent en moyenne entre les valeurs données par H.J. BABROV et al. ⁽¹⁸⁾ et celles données par B.S. RAO et L.H. LINDQUIST ⁽¹⁹⁾. Le tableau 2 réunit l'ensemble des résultats que nous avons obtenus pour l'intensité S_0 des raies des trois bandes 0-3, 0-4 et 0-5.

Les valeurs des intensités S_0 des raies des bandes 0-1 et 1-2, obtenues par nos prédécesseurs, sont rassemblées dans le Tableau 1' et 1" (Annexe 4).

- TABLEAU 1 -

INTENSITE S₀ DES RAIES DE LA BANDE 0-2
EXPRIMEE EN (cm⁻².atm⁻¹) × 10³

m	H. J. BABROV (298 K)	B.S.RAO (298 K)	NOS MESURES (293 K)
- 10		1,12	
- 9	2,74	2,41	
- 8	4,62	3,58	4
- 7	7,37	5,61	6,7
- 6	10,41	8,25	9,5
- 5	13,55	10,37	12,4
- 4	16,47	13,20	15
- 3	16,73	13,05	15
- 2	14,57	10,28	15
- 1	7,95	5,79	7
+ 1	8,32	7,04	8
+ 2	14,39	11,45	14,5
+ 3	19,33	15,69	17
+ 4	19,45	17,42	18
+ 5	17,96	15,73	
+ 6	13,66	12,52	
+ 7		7,81	8
+ 8	5,76	5,90	5,5
+ 9			
+ 10			
+ 11			0,8
+ 12			0,3



- TABLEAU 1' -

RESULTATS DES MESURES DE S_{O} en $\text{cm}^{-2} \text{atm}^{-1}$
ET DE γ_{O} en $\text{cm}^{-1} \text{atm}^{-1}$ DE LA BANDE 0-1 DE HBr

H.J. BABROV (298 K)

B.P. GUSTAFSON et

B.S. RAO (298 K)

m	S_{O}	γ_{O}	S_{O}
- 9	0,2273	0,0778	
- 8	0,3976	0,0882	
- 7	0,6404	0,0982	0,399
- 6	0,9183	0,1108	0,560
- 5	1,2113	0,1244	0,698
- 4	1,4260	0,1313	0,808
- 3	1,4337	0,1312	0,832
- 2	1,1810	0,1322	0,670
- 1	0,6925	0,1331	0,388
0			
+ 1	0,7089	0,1323	0,410
+ 2	1,2666	0,1323	0,729
+ 3	1,5932	0,1328	0,948
+ 4	1,6318	0,1315	0,963
+ 5	1,4326	0,1270	0,849
+ 6	1,1237	0,1148	0,683
+ 7	0,8081	0,1016	0,499
+ 8	0,5235	0,0906	0,312
+ 9	0,3039	0,0806	0,185
+10	0,1661	0,0690	
+11	0,0821	0,0640	
+12	0,0388	0,0649	



- TABLEAU 1" -

INTENSITE S_o , EXPRIMEE en $\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$, DES RAIES DE LA
BANDE CHAUDE 1-2 (D'APRES H.J. BABROV) A 1 200 K

m	S_o
- 9	0,558 10^{-2}
- 8	1,650
- 7	1,650
- 6	1,524
- 5	1,406
- 4	1,228
- 3	0,972
+ 1	0,346
+ 2	0,654
+ 3	0,926
+ 4	1,217
+ 6	1,387
+ 7	1,383
+ 8	1,317
+11	0,922
+12	0,858
+14	0,562
+17	0,270



- TABLEAU 2 -

INTENSITE S₀ DES RAIES DES BANDES 0-3, 0-4 ET 0-5
EXPRIMEE EN (cm⁻².atm⁻¹) × 10⁴ (T = 293 K)

m	bande 0-3	bande 0-4	bande 0-5
- 7	1,13		
- 6	1,94	0,94	
- 5	2,62	1,36	0,23
- 4	3,22	1,67	0,23
- 3		1,80	0,26
- 2	2,98	1,54	0,25
- 1	1,83	0,88	0,12
+ 1		0,98	0,16
+ 2	3,76	1,98	0,24
+ 3	4,85	2,51	0,38
+ 4	5,32	2,49	0,36
+ 5	4,88	2,38	0,33
+ 6	3,84	1,80	
+ 7	2,80	1,40	
+ 8	1,86		
+ 9	1,13		



II- CALCUL DES ELEMENTS DE MATRICE DE MOMENT DIPOLAIRE A PARTIR DES MESURES DES INTENSITES S_0 (Annexe 5)

A la température de l'expérience, le nombre de molécules dans les états excités de vibration ($v' \geq 1$) est négligeable devant celui des molécules qui peuplent l'état fondamental. La fonction de partition vibrationnelle Q_v a pour valeur l'unité à 3.10^{-6} près, si bien que le carré de l'élément de matrice de moment dipolaire s'exprime simplement par la relation [12]

$$|M_{(0,v',m)}|^2 = \frac{3hc}{8\pi^3} \frac{Q_R}{|m|} \frac{e^{+\frac{hc}{kT} B_0 J''(J''+1)}}{N(P_0, T) \nu} S_{0(0,v',m)} \quad [12]$$

Dans cette expression, m prend la valeur $J''+1$ pour une raie $R(J'')$ et la valeur $-J''$ pour une raie notée $P(J'')$. Q_R désigne la fonction de partition rotationnelle, tandis que $N(P_0, T)$ représente le nombre de molécules d'une variété isotopique à la pression atmosphérique P_0 et à la température T de l'expérience. Nous désignons par ν le nombre d'ondes de la raie étudiée exprimée en cm^{-1} . En raison de la précision des mesures, il suffit d'introduire dans la formule [12] une même valeur moyenne de B_0 et de ν pour les deux isotopes. Ces valeurs ont été déterminées à partir des résultats que nous avons récemment publiés ⁽⁶⁾. Le tableau 3 rassemble les valeurs de $M_{(v'',v',m)}^2$ exprimées en Debye au carré.

III- DETERMINATION DES COEFFICIENTS M_i DU DEVELOPPEMENT POLYNOMIAL DU MOMENT DIPOLAIRE

a) ASPECT THEORIQUE (Annexe 6)

Pour les transitions rovibrationnelles que nous avons étudiées, les éléments de matrice de l'opérateur $M(x)$ dans l'équation [1] ne sont pas diagonaux ni en nombres quantiques v de vibration ni en nombres quantiques J de rotation. R.M. HERMAN, R.H. TIPPING et S. SHORT ⁽²⁾, dans le cas d'un potentiel de type Dunham, ont décrit une méthode qui permet d'évaluer ces éléments de matrice en fonction d'éléments de matrice d'un nouvel opérateur fictif noté $g_{v''}(x) M(x) g_{v''}(x)$.

- TABLEAU 3 -

VALEUR DU CARRE DE L'ELEMENT DE MATRICE $M(v'', v', m)$
EXPRIMEE EN (Debye)²

m	bande 0-2 × 10 ⁶	bande 0-3 × 10 ⁷	bande 0-4 × 10 ⁸	bande 0-5 × 10 ⁹
- 8.	9,20			
- 7	9,12	1,03		
- 6	8,44	1,16	4,30	
- 5	8,06	1,15	4,54	6,38
- 4	8,06	1,17	4,62	5,28
- 3	7,70		4,76	5,54
- 2	9	1,21	4,78	6,24
- 1	7,10	1,26	4,62	5,14
+ 1	7,42		4,72	6,30
+ 2	7,28	1,28	5,18	5,20
+ 3	6,70	1,30	5,14	6,36
+ 4	6,78	1,36	4,90	5,78
+ 5		1,39	5,18	5,86
+ 6		1,37	4,92	
+ 7	5,84	1,40	5,36	
+ 8	6,22	1,44		
+ 9		1,50		
+ 10				
+ 11	6,00			
+ 12	5,10			



Ces nouveaux éléments de matrice sont diagonaux en nombre quantique de vibration v de l'état fondamental ($v = 0$), tandis que l'effet de la rotation est introduit d'une manière simple en tenant compte de la dépendance en J des paramètres de Dunham. Ce type de solution nécessite une connaissance très précise des fonctions d'ondes vibrationnelles $\psi_v(x)$. Ces auteurs les déterminent par une transformation de l'équation radiale de Schrödinger où l'on fait le changement de variable suivant :

$$\begin{cases} \psi_0(x) = \exp\left(-\frac{1}{2} \int_0^x y(x') dx'\right) \\ \psi_v(x) = g_v(x) \psi_0(x) \end{cases} \quad [13]$$

Dans l'équation [13] $\psi_0(x)$ représente la fonction d'onde vibrationnelle de l'état fondamental ($v = 0$) et $g_v(x)$ un coefficient multiplicatif. Une solution itérative du système d'équations différentielles non linéaires qui résulte de l'introduction des relations [13] dans l'équation de Schrödinger, permet d'exprimer $g_v(x)$ et $\psi_0(x)$ en fonction des paramètres a_i et γ de Dunham, si ce type de potentiel y est introduit en augmentant progressivement le nombre de ses termes à chaque pas de l'itération. Les éléments de matrice diagonaux sont évalués par des relations de récurrence ; les éléments non diagonaux s'en déduisent. Dans un article plus récent, R.H. TIPPING (20) traite le même problème d'une manière purement quantique, sans résoudre explicitement l'équation de Schrödinger. En utilisant les règles de Sommes déduites des relations de commutation, il exprime les éléments non diagonaux en fonction d'éléments diagonaux en $v = 0$ qu'il détermine en utilisant le théorème hyperviriel (21) appliqué à un opérateur du type $x_j^{i-1} \frac{d}{dx_j}$. Les deux méthodes donnent des résultats parfaitement concordants et de ce fait les expérimentateurs disposent maintenant d'expressions analytiques très précises d'éléments de matrice d'opérateurs x^i , établies dans le cas où le potentiel est du type de Dunham. R.H. TIPPING et R.M. HERMAN (7), R.H. TIPPING et A. FORBES (8), R.H. TIPPING (22), R.H. TIPPING et J.F. OGILVIE (9) ont publié ces expressions analytiques dans le cas des bandes $v'' \rightarrow v'$ où v'' varie de 0 à 4 et v' de 0 à 5, pour des valeurs de i allant de 0 jusqu'à 6. Si l'on tient compte de la rotation, il est alors possible d'exprimer les termes $|M_{(v''v', m)}|^2$ sous la forme qui apparaissait déjà dans l'article de R. HERMAN et R.F. WALLIS (23) :

VALEUR EXPERIMENTALE DES COEFFICIENTS $|M_{(v''v'o)}|^2$, $C_{v''v'}$, $D_{v''v'}$, ET $E_{v''v'}$

bande	$ M_{(v''v'o)} ^2$	$C_{v''v'}$	$D_{v''v'}$	$E_{v''v'}$
0-1 (4)	$(1,350 \pm 0,007) \times 10^{-3}$	$(-3,142 \pm 0,06) \times 10^{-2}$	$(1,52 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	
0-1 (5)	$(7,589 \pm 0,05) \times 10^{-4}$	$(-2,497 \pm 0,18) \times 10^{-2}$	$(+3,0 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	$(1,83 \pm 0,4) \times 10^{-4}$
1-2 (18)	$(2,738 \pm 0,026) \times 10^{-3}$	$(-2,90 \pm 0,11) \times 10^{-2}$	$(1,80 \pm 1,5) \times 10^{-4}$	
0-2 (18)	$(8,11 \pm 0,01) \times 10^{-6}$	$(-1,67 \pm 0,37) \times 10^{-2}$	$(1,23 \pm 0,38) \times 10^{-3}$	$(-1,8 \pm 0,7) \times 10^{-4}$
0-2 (19)	$(6,25 \pm 0,03) \times 10^{-6}$	$(-1,72 \pm 0,4) \times 10^{-2}$	$(3,67 \pm 0,8) \times 10^{-3}$	
0-2	$(7,45 \pm 0,16) \times 10^{-6}$	$(-2,53 \pm 0,29) \times 10^{-2}$	$(2,19 \pm 0,5) \times 10^{-4}$	
0-3	$(1,255 \pm 0,006) \times 10^{-7}$	$(1,87 \pm 0,06) \times 10^{-2}$		
0-4	$(4,815 \pm 0,01) \times 10^{-8}$	$(1,25 \pm 0,2) \times 10^{-2}$		
0-5	$(5,8 \pm 0,16) \times 10^{-9}$			



$$\begin{aligned} |M_{(v'', v', m)}|^2 &= |M_{(v'', v', 0)}|^2 (1 + C_{v'' v', m} + D_{v'' v', m^2} + \dots) \\ &= |M_{(v'', v', 0)}|^2 F(m) \end{aligned} \quad [14]$$

Les expressions analytiques des éléments "sans rotation" $M_{(v'', v', 0)}$ et celles des coefficients $C_{v'' v', m}$ et $D_{v'' v', m^2}$ sont publiées dans les articles précédemment cités (7) (8) (9) (22). Nous ne développerons pas les nombreux avantages que présentent ces méthodes de calcul par rapport à celles utilisant la théorie des perturbations. Nous soulignerons toutefois que le nombre des coefficients M_i qui interviennent dans le développement de Taylor de $M(x)$, n'est plus choisi arbitrairement (24) mais qu'il se déduit du choix de l'ordre de développement en γ dans les expressions analytiques, c'est-à-dire de la précision recherchée dans les applications numériques.

b) DETERMINATION EXPERIMENTALE DES COEFFICIENTS M_i

Une méthode de calcul par moindres carrés a été appliquée à la relation [14] et a permis la détermination numérique des termes $|M_{(v'' v', 0)}|^2$, $C_{v'' v', m}$ et $D_{v'' v', m^2}$ pour chaque bande $v'' \rightarrow v'$. Nous avons choisi l'ordre de développement en l'augmentant progressivement jusqu'à ce que l'écart-type sur l'un des coefficients soit plus grand que le coefficient lui-même. Le tableau 4 présente les valeurs que nous avons retenues, ainsi que leurs écarts-types. Nous présentons également les résultats que nous avons obtenus à partir des mesures faites par nos prédécesseurs en utilisant les valeurs les plus récentes de B_0 (6) et des nombres d'ondes ν (25) (26) (6) dans le calcul numérique des quantités $|M_{(v'', v', m)}|^2$.

Chaque quantité $M_{(0, v', 0)}$ (où v' varie de 1 à 5) peut se mettre sous une forme compacte :

$$M_{(0, v', 0)} = \sum_{i=0}^n M_i \langle 0 | x^i | v' \rangle \quad [15]$$

Les éléments $\langle 0 | x^i | v' \rangle$ ont un ordre d'infinitude en γ égal à $\gamma^{v'/2} \times g(\gamma)$ (9) : $g(\gamma)$ représente une expression en γ dont l'ordre d'infinitude dépend de la différence $v' - i$. Nous avons choisi de calculer toutes les valeurs numériques $\langle 0 | x^i | v' \rangle$ publiées en (9) en arrêtant l'ordre de développement en γ à la valeur $3(\gamma^3 = 3,26 \times 10^{-8})$, si bien que la valeur de n dans l'équation [15]

RELATION A L'ORDRE UN EN γ ENTRE M_1, M_2, M_3 ET LES PENTES C_{01}, C_{02} ET C_{03}

$$M_1 = -4 M_0 \frac{\gamma}{C_{01}}$$

$$M_2 = \frac{\gamma}{C_{02}} [(3 - a_1) M_0 - 4M_1] - \frac{1}{2} M_1 a_1$$

$$M_3 = -\frac{M_1}{4} \left[\frac{3}{4} a_1^2 + a_2 \right] - M_2 a_1 + \frac{\gamma}{2C_{03}} \left[M_0 \left(-\frac{16}{3} + 4a_1 - \frac{2}{3} a_2 - \frac{a_1^2}{2} \right) + 6M_1 (1 - a_1) - 8M_2 \right]$$



- TABLEAU 6 -

EXPRESSIONS NUMERIQUES DES EQUATIONS DU SYSTEME RESOLU

$$56.96126 M_1 + 2.25532 M_2 + 0.63293 M_3 + 0.04780 M_4 + 0.00865 M_5 = 36.74 \text{ ou } 27.55$$

$$-5.58619 M_1 + 4.31663 M_2 + 0.31806 M_3 + 0.10764 M_4 + 0.01208 M_5 = -2.727$$

$$0.93239 M_1 - 1.05215 M_2 + 0.35946 M_3 + 0.04133 M_4 + 0.01413 M_5 = -0.3542$$

$$-0.20801 M_1 + 0.27644 M_2 - 0.16063 M_3 + 0.02821 M_4 + 0.00487 M_5 = 0.2194$$

$$0.05530 M_1 - 0.08370 M_2 + 0.06747 M_3 - 0.03080 M_4 + 0.00632 M_5 = -0.076$$

$$81.20289 M_1 + 6.52220 M_2 + 2.01278 M_3 + 0.23462 M_4 + 0.03672 M_5 = M_{(1,2,0)} \times 10^3$$

$$1000 M_0 + 11.88956 M_1 + 3.41836 M_2 + 0.14461 M_3 + 0.03662 M_4 + 0.00289 M_5 = M_{0(v=0 J=1)} \times 10^3$$



est inférieure ou égale à 6. La recherche des coefficients M_1 est ramenée ainsi à la résolution d'un système de cinq équations linéaires à cinq inconnues M_1 qu'il est facile de résoudre par une méthode de type Cramer en négligeant quand il est nécessaire le terme de degré 6 (éq. 2 et 4 du tableau 6). Le problème est en fait un peu plus compliqué puisque l'expérience détermine le carré de la quantité $M_{(0,v',0)}$. De ce fait le signe de $M_{(0,v',0)}$ est indéterminé. Pour lever cette indétermination nous avons estimé, à l'ordre un en γ , les valeurs numériques de M_1 , M_2 et M_3 déduites de celles des trois termes C_{01} , C_{02} et C_{03} (tableau 5). Ces trois valeurs approchées sont alors introduites dans les relations [15] et permettent un calcul grossier de $M_{(0,v',0)}$. Ce calcul est suffisant pour lever l'indétermination sur les signes de $M_{(0,v',0)}$ pour des valeurs de v' allant de 1 à 4, car la contribution des termes en M_4 et M_5 , négligé dans ce calcul, est trop faible pour permettre un changement de signe lors de leur introduction. En effet les valeurs numériques (cf. tableau 6) des coefficients de M_4 et de M_5 dans les quatre premières équations du système [15] se révèlent nettement inférieures à celles des autres coefficients. Il subsiste une dernière indétermination sur le signe de $M_{(0,5,0)}$ que nous levons finalement en calculant sa valeur approchée à partir des valeurs de M_1 , M_2 , M_3 et M_4 qui résultent de la résolution du système formé par les quatre premières équations. L'introduction du terme négligé en M_5 dans la cinquième équation ne peut changer en effet le signe $M_{(0,5,0)}$ puisque la valeur numérique de $\langle 0|x^5|5\rangle$ se révèle beaucoup plus petite que celle des autres coefficients des M_i dans la cinquième équation. La connaissance des termes M_1 , M_2 , M_3 , M_4 et M_5 nous a permis également de déterminer $M_{(1,2,0)}$, C_{12} et D_{12} pour en effectuer la comparaison aux valeurs expérimentales (18).

Nous rassemblons les résultats dans les tableaux 7 et 8. Dans le tableau 7, figurent les valeurs que nous avons obtenues en utilisant les mesures de B.S. RAO et al. (5) (25) pour la bande 0-1. Nous constatons que, même en tenant compte des marges d'erreur, il subsiste un désaccord significatif entre les valeurs calculées des quantités $M_{(1,2,0)}$, $C_{v''v'}$ et $D_{v''v'}$, et celles déduites des mesures d'intensité. Dans le tableau 8, où nous avons rassemblé les résultats pour lesquels les mesures de H.J. BABROV (4) sur la bande 0-1 ont été utilisées, nous constatons que l'accord entre valeurs calculées et mesurées des quantités $C_{v''v'}$ et $M_{(1,2,0)}$ est meilleur compte tenu des incertitudes attachées à chacun de ces termes.

- TABLEAU 7 -

RESULTATS OBTENUS A PARTIR DES MESURES DE B.S. RAO ET al. ET DES NÔTRES

	Valeurs expérimentales	Valeurs calculées
M ₀	0.8272 ± 0.0006 D. (3)	0.8210 ± 0.0006 D
M ₁		0.498 ± 0.001 D
M ₂		0.157 ± 0.005 D
M ₃		-1.805 ± 0.002 D
M ₄		-0.671 ± 0.04 D
M ₅		1.70 ± 0.4 D
C ₀₁	(-2.497 ± 0.18) 10 ⁻² (19)	(-4.35 ± 0.01) 10 ⁻²
C ₀₂	(-2.53 ± 0.3) 10 ⁻²	(-2.44 ± 0.01) 10 ⁻²
C ₀₃	(1.87 ± 0.06) 10 ⁻²	(+2.450 ± 0.001) 10 ⁻²
C ₀₄	(1.25 ± 0.2) 10 ⁻²	(+1.31 ± 0.04) 10 ⁻²
D ₀₁	(3.0 ± 0.3) 10 ⁻³ (19)	(+5.8 ± 0.01) 10 ⁻⁴
D ₀₂	(2.19 ± 0.5) 10 ⁻⁴	(+1.2 ± 0.1) 10 ⁻³
D ₀₃	~ 0	(-1.1 ± 1.3) 10 ⁻⁴
M _(1,2,0)	(52.32 ± 2.5) 10 ⁻³ D. (18)	(37.73 ± 0.14) 10 ⁻³ D.
C ₁₂	(2.9 ± 0.1) 10 ⁻² (18)	(-4.48 ± 0.01) 10 ⁻²
D ₁₂	(1.8 ± 1.5) 10 ⁻⁴ (18)	(5.83 ± 0.01) 10 ⁻⁴



- TABLEAU 8 -

RESULTATS OBTENUS A PARTIR DES MESURES DE H.J. BABROV ET DES NÔTRES

	Valeurs expérimentales	Valeurs calculées
M ₀	0.8272 ± 0.0006 D. (3)	+0.8185 ± 0.0006 D
M ₁		+0.650 ± 0.001 D
M ₂		+0.342 ± 0.008 D
M ₃		-1.669 ± 0.01 D
M ₄		-0.594 ± 0.02 D
M ₅		+1.75 ± 0.2 D
C ₀₁	(-3.142 ± 0.06) 10 ⁻² (4)	(-3.28 ± 0.01) 10 ⁻²
C ₀₂	(-2.53 ± 0.3) 10 ⁻²	(-1.82 ± 0.01) 10 ⁻²
C ₀₃	(+1.87 ± 0.06) 10 ⁻²	(+1.82 ± 0.02) 10 ⁻²
C ₀₄	(+1.25 ± 0.2) 10 ⁻²	(+1.07 ± 0.005) 10 ⁻²
D ₀₁	(+1.52 ± 0.1) 10 ⁻³ (4)	(+4.33 ± 0.01) 10 ⁻⁴
D ₀₂	(2.19 ± 0.5) 10 ⁻⁴	(+1.06 ± 0.02) 10 ⁻³
D ₀₃	~ 0	(-1.73 ± 0.01) 10 ⁻⁴
M _(1,2,0)	(52.32 ± 2.5) 10 ⁻³ D. (18)	(51.60 ± 0.16) 10 ⁻³ D
C ₁₂	(-2.9 ± 0.1) 10 ⁻² (18)	(-3.34 ± 0.01) 10 ⁻²
D ₁₂	(+1.8 ± 1.5) 10 ⁻⁴ (18)	(+4.32 ± 0.01) 10 ⁻⁴



La comparaison entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales des éléments $|M_{(v''v'm)}|^2$ est illustrée par l'ensemble des figures 1, 2, 3, 4 et 5. En conséquence, nous retenons les résultats du tableau 8.

c) COMPARAISON DE CES RESULTATS AVEC LES VALEURS ANTERIEURES

S.S. PENNER et D. WEBER ⁽²⁸⁾, H.J. BABROV et al. ⁽¹⁸⁾ et B.S. RAO ⁽²⁷⁾ ont publié les valeurs des deux premiers coefficients M_1 et M_2 du développement du moment dipolaire de HBr calculées à partir de l'intensité intégrée des bandes 0-1 et 0-2 en utilisant les résultats théoriques de B.L. CRAWFORD et H.L. DINSMORE ⁽²⁹⁾. Cependant, nous limitons notre comparaison aux valeurs de M_1 déduites de l'expérience dans le cadre des théories de type "Herman-Wallis", qui tiennent compte de l'interaction vibration-rotation (facteur F de l'équation 14).

Les deux premiers coefficients M_1 et M_2 du développement du moment dipolaire de HBr ont été calculés par R.H. TIPPING et R.M. HERMAN ⁽⁷⁾ à partir des valeurs des éléments $M_{(0,1,0)}$ et $M_{(0,2,0)}$ déduites des mesures effectuées d'une part par H.J. BABROV et al. ^{(5) (18)} et d'autre part par B.S. RAO et al. ^{(5) (19) (27)}. La valeur de M_1 que nous publions est en accord avec celle donnée par R.H. TIPPING dans le cas des mesures de H.J. BABROV. Il apparaît pour M_2 un léger désaccord qui peut s'expliquer par l'introduction d'un nombre de termes différent dans les équations [15]. Les valeurs des trois coefficients M_1 , M_2 , M_3 ont été calculées par R.N. STOCKER et A. GOLDMAN ⁽³⁰⁾ à partir des mesures de l'intensité des bandes 0-1, 0-2, 1-2 publiées par H.J. BABROV. A la différence de R.H. TIPPING, ces auteurs ont utilisé des méthodes purement numériques (R.K.R.) pour calculer les fonctions d'onde rovibrationnelles. Leurs résultats ne sont en accord ni avec ceux de R.H. TIPPING, ni avec les nôtres. Ce désaccord ne provient certainement pas du choix de la méthode (numérique au lieu d'analytique) puisqu'il n'existe pas d'écart significatif entre les valeurs numériques des éléments de matrice $\langle 0, J' | x | v', J' \rangle$ déterminées par les deux méthodes ⁽³¹⁾. L'écart provient plutôt du fait que R.N. STOCKER et A. GOLDMAN ont utilisé dans leur calcul les résultats des mesures effectuées sur la bande chaude 1-2. En effet, les équations qui relient $M_{(0,1,0)}$ et $M_{(1,2,0)}$ aux coefficients M_i sont proportionnelles au premier ordre en $\gamma^{1/2}$ (cas du potentiel harmonique) si

bien qu'il est très délicat de déterminer M_1 et M_2 en utilisant dans un même système ces deux équations. Pour cette raison, nous n'avons pas cherché à calculer un coefficient supplémentaire M_6 du développement du moment dipolaire en introduisant dans le système [15] une sixième équation correspondant à la bande chaude.

d) COEFFICIENT D'EINSTEIN D'EMISSION SPONTANEE

La durée de vie naturelle d'un état excité rovibrationnel caractérisé par les nombres quantiques v' et J' se déduit des valeurs des coefficients d'Einstein d'émission spontanée $A_{(v'J' \rightarrow v''J'')}^{(32)}$

$$A_{(v'J' \rightarrow v''J'')} = \frac{64\pi^4 v^3 |m|}{3h} \frac{1}{2J' + 1} |\langle v'J' | M(x) | v''J'' \rangle|^2 \quad [17]$$

Dans la relation [17], la quantité $\langle v'J' | M(x) | v''J'' \rangle$ représente l'élément de matrice de moment dipolaire attaché à une transition en émission ($v'J' \rightarrow v''J''$). Cet élément diffère de l'élément de matrice attaché à la transition correspondante en absorption ($v''J'' \rightarrow v'J'$) puisque la dégénérescence de l'état excité ($2J' + 1$) est différente de celle de l'état fondamental ($2J'' + 1$) ⁽³²⁾

$$\frac{|\langle v', J' | M(x) | v'', J'' \rangle|^2}{2J' + 1} = \frac{|\langle v'', J'' | M(x) | v', J' \rangle|^2}{2J'' + 1} = \frac{(M_{(v'', v', m)})^2}{2J'' + 1} \quad [18]$$

Nous pouvons transformer la relation [17], à l'aide de la relation [18], si bien que le coefficient $A_{(v', J' \rightarrow v'' J'')}^{(32)}$ prend la forme

$$A_{(v', J' \rightarrow v'', J'')} = \frac{64\pi^4 v^3}{3h} \frac{|m|}{2J'' + 1} |M_{(v'', v', m)}|^2 \quad [19]$$

Nous avons calculé par cette relation les coefficients d'Einstein de la raie R_0 ($m = 1, J' = 1, J'' = 0$) pour chacune des transitions $v' \rightarrow v''$ jusque $v' = 5$ (tableau 9).

- TABLEAU 9 -

COEFFICIENTS D'EINSTEIN D'EMISSION SPONTANEE $A_{v'1 \rightarrow v''0}$ EXPRIMES EN (sec)⁻¹

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5
0	0					
1	21.25	0				
2	$8.91 \cdot 10^{-1}$	38.78	0			
3	$4.97 \cdot 10^{-2}$	3.24	48.9	0		
4	$4.13 \cdot 10^{-2}$	$1.00 \cdot 10^{-1}$	7.51	55.51	0	
5	$9.16 \cdot 10^{-3}$	$1.71 \cdot 10^{-1}$	$1.37 \cdot 10^{-1}$	13.35	68.06	0



CONCLUSION

Les mesures des intensités des cinq premières bandes d'absorption $0 - v'$ nous ont permis de déterminer les valeurs de cinq coefficients du développement du moment dipolaire $M(x)$ de la molécule HBr. La méthode analytique utilisée, outre sa grande précision, présente l'avantage de permettre un test de cohérence interne puisqu'elle rend possible, à partir des M_1 , le calcul de valeurs théoriques des $C_{v''v'}$ et des $D_{v''v'}$ comparables aux valeurs expérimentales. La méthode analytique a été appliquée dans le cas d'un potentiel de Dunham et le bon accord entre valeurs expérimentales et calculées, justifie également le choix de ce type de potentiel dans la description de niveaux vibrationnels même fortement excités ($v' = 5$).

REMERCIEMENTS

Nous remercions, les professeurs R.H. TIPPING et J.F. OGILVIE pour l'aide qu'ils nous ont apportée en nous communiquant avant publication les résultats de leurs calculs analytiques et en discutant les résultats numériques que nous avons obtenus.

Nous remercions également les docteurs R.N. STOCKER et A. GOLDMAN qui ont bien voulu nous communiquer leurs résultats numériques les plus importants.

Pour toutes les figures :

- a) Valeurs calculées d'après les résultats du tableau 7
(Mesures de B.S. RAO et al.)
- b) Valeurs calculées d'après les résultats du tableau 8
(Mesures de H.J. BABROV)
- Valeurs expérimentales d'après H.J. BABROV.
- Valeurs expérimentales d'après B.S. RAO et al.
- ▲ Valeurs expérimentales d'après nos mesures.

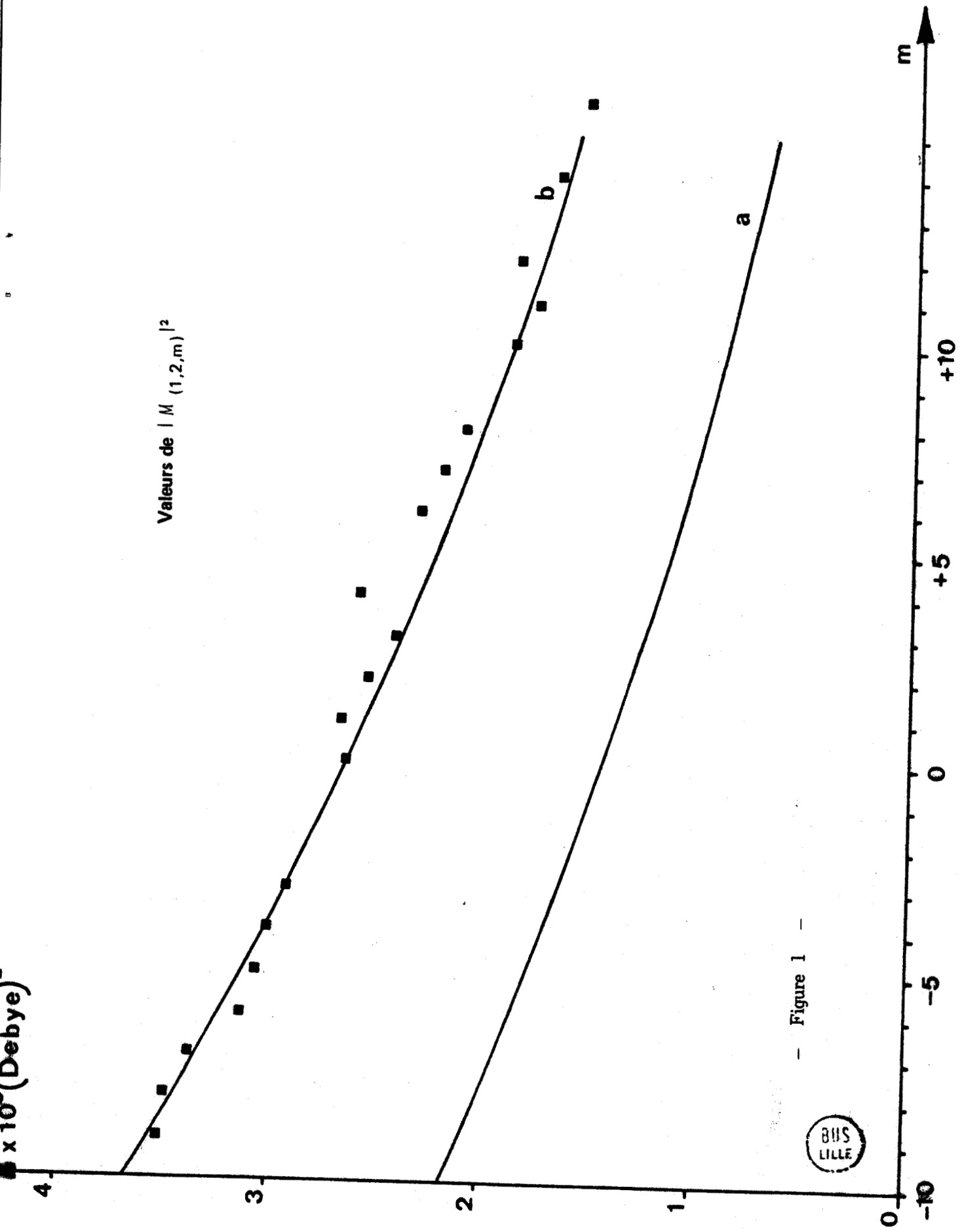


Figure 1



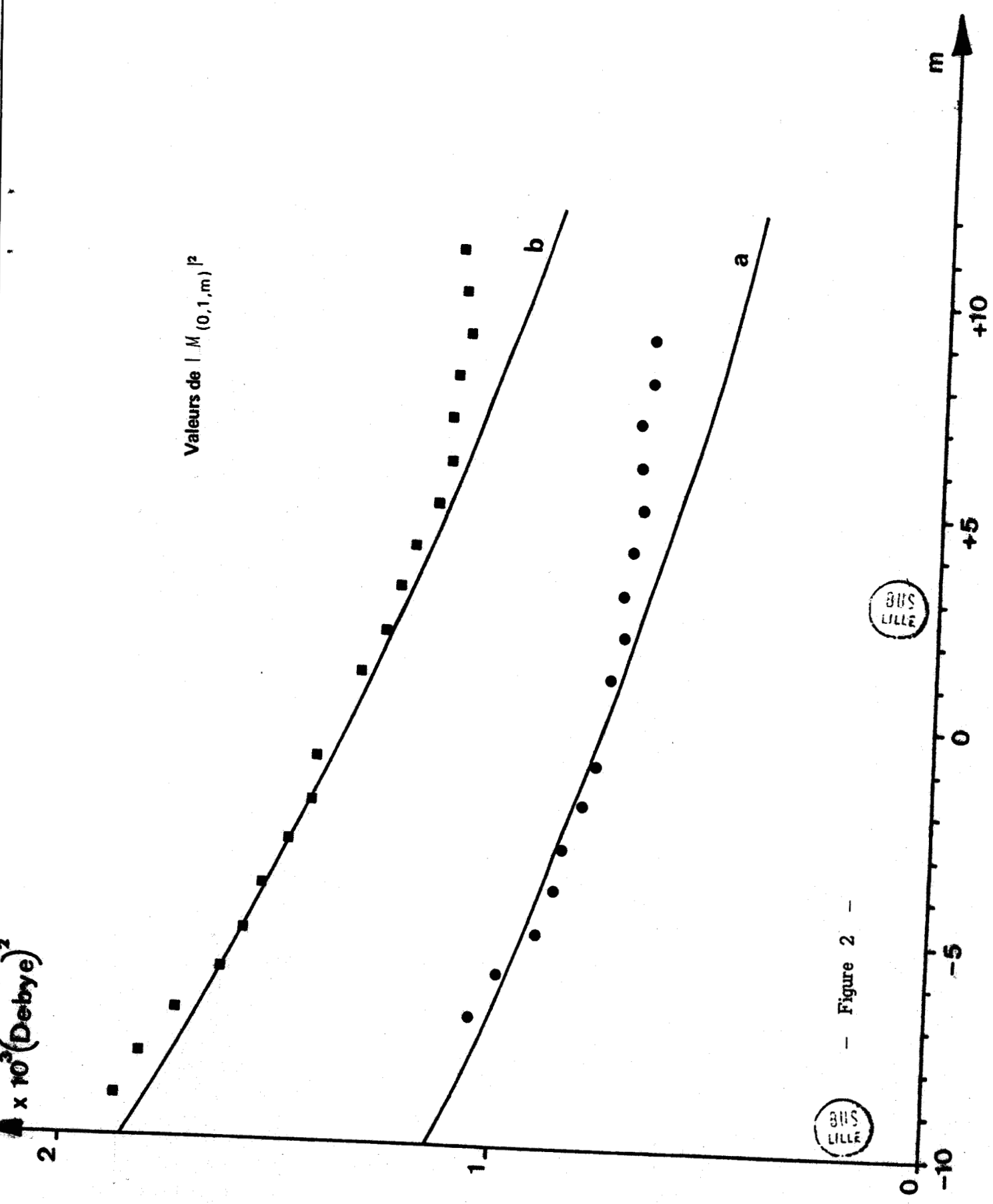


Figure 2 -

BIS
LILLE

BIS
LILLE

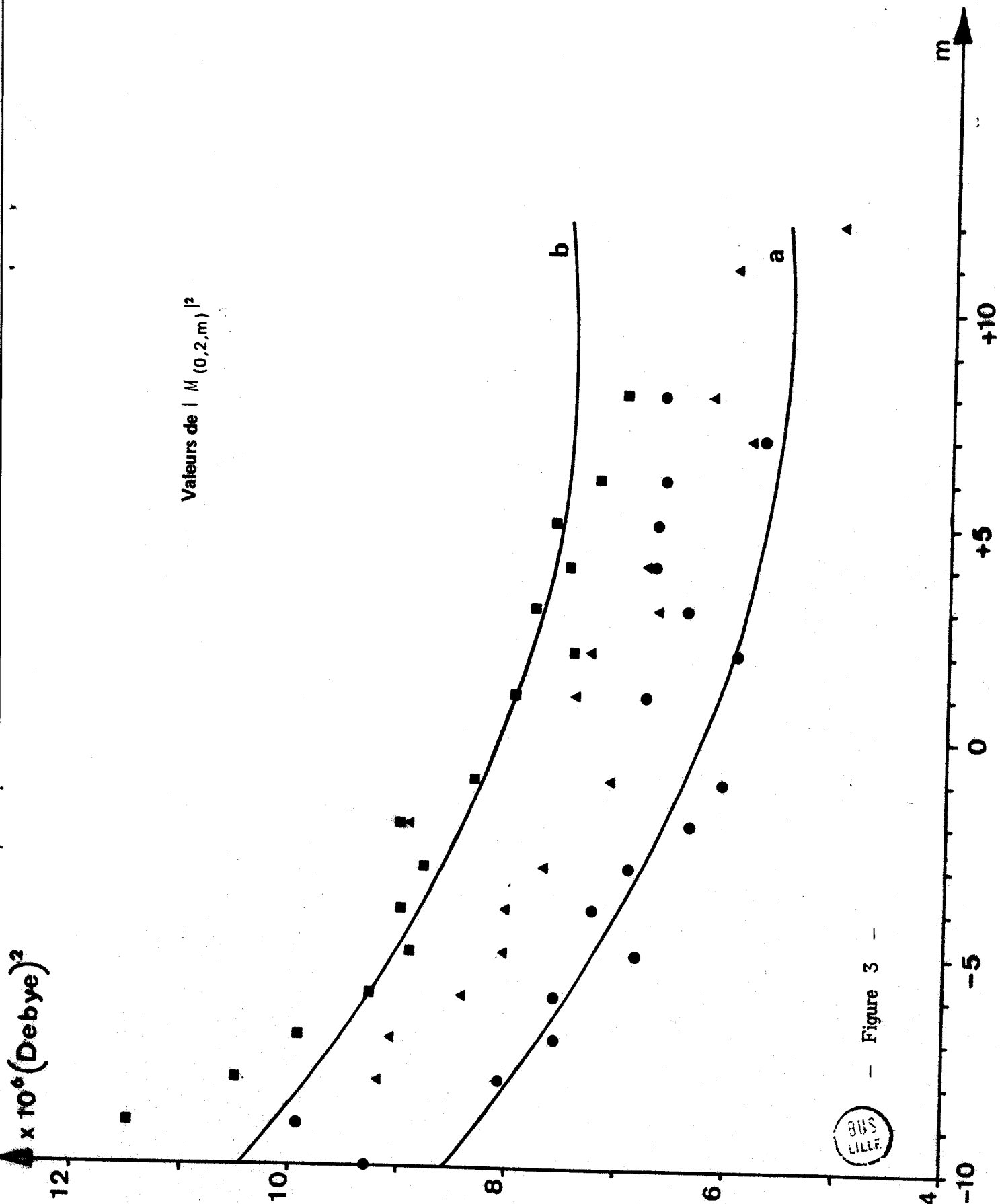
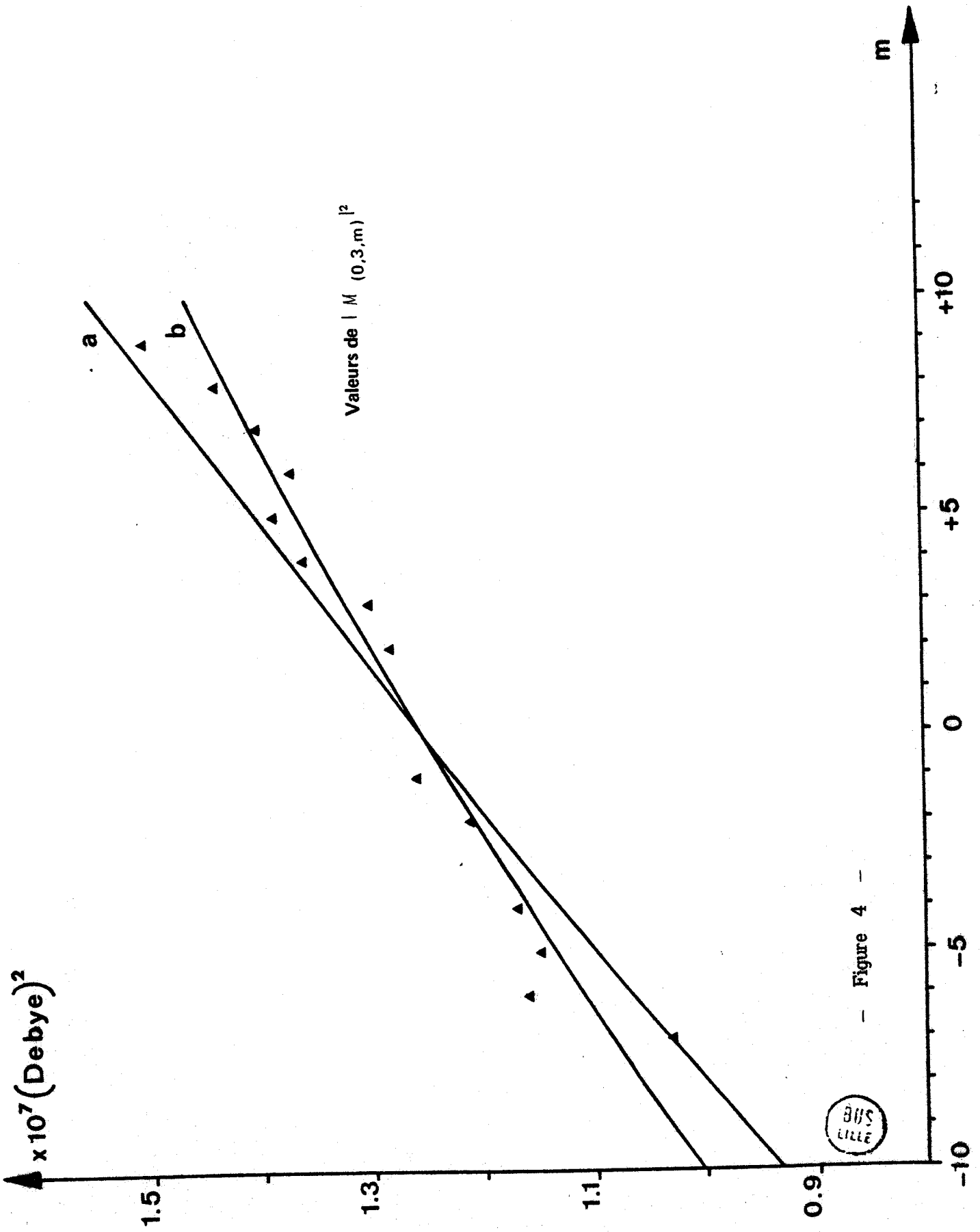


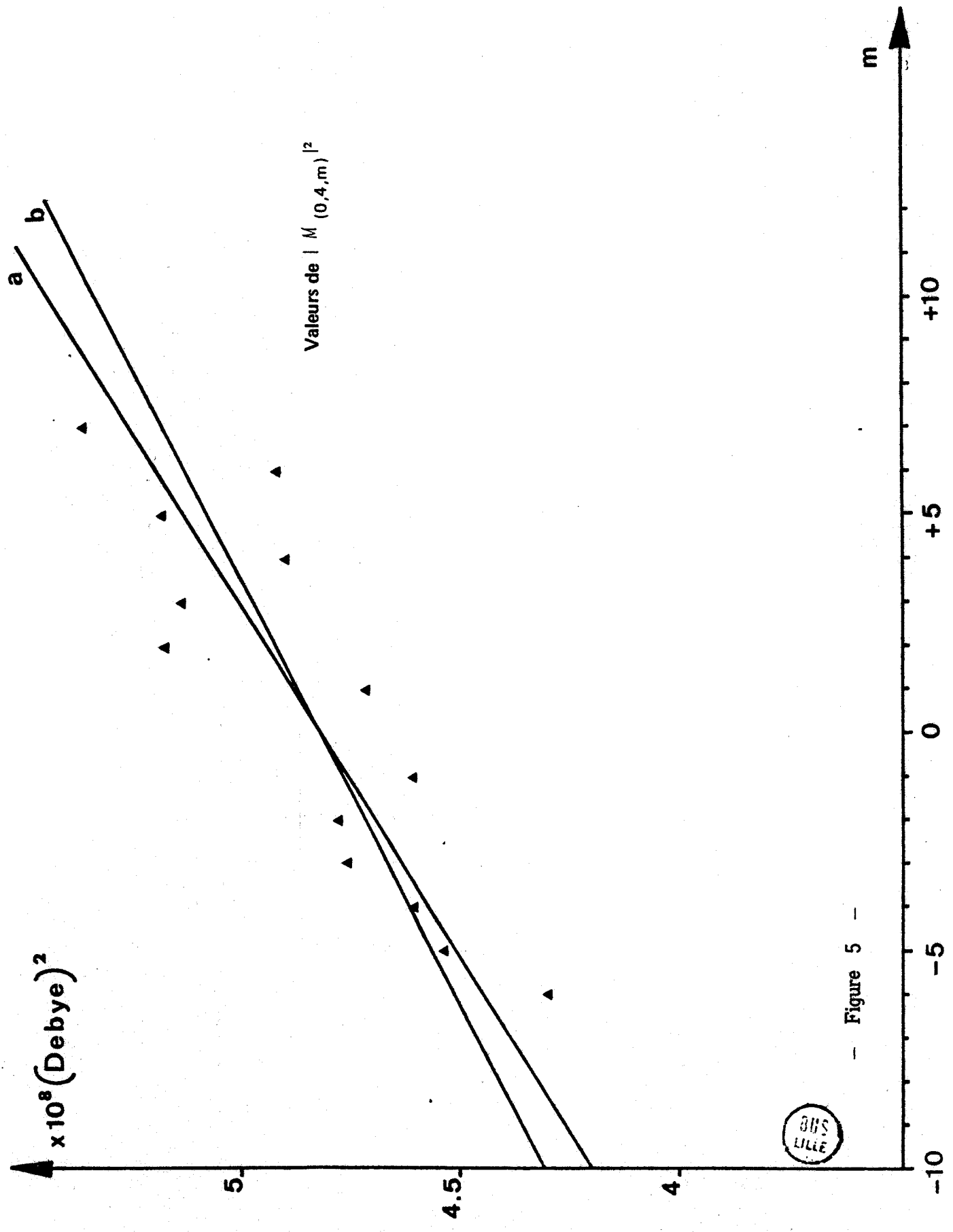
Figure 3





- Figure 4 -





- Figure 5 -



BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. HERZBERG "Spectra of Diatomic Molecules" Van Nostrand (1950)
- 2 R.M. HERMAN, R.H. TIPPING et S. SHORT J. Chem. Phys., 53, 595 (1970)
- 3 F.A. VAN DIJK, A. DYMANUS Chem. Physics, 6, 474-478 (1974)
- 4 H.J. BABROV J. Chem. Phys., 40, 831 (1964)
- 5 B.P. GUSTAFSON et B.S. RAO Can. Jour. of Phys., 48, 330 (1970)
- 6 P. BERNAGE et P. NIAY C.R.A.S., t. 282B 243 (1976)
- 7 R.H. TIPPING et R.M. HERMAN J. Molec. Spectrosc., 36, 404-413 (1970)
- 8 R.H. TIPPING et A. FORBES J. Molec. Spectrosc., 39, 65-72 (1971)
- 9 R.H. TIPPING et J.F. OGILVIE J. Molec. Structure, 35, 1 (1976)
- 10 W.S. BENEDICT, R. HERMAN, G.E. MOORE et S. SILVERMAN
Canad. J. Phys., 34, 830 (1956)
- 11 R. LADENBURG et F. REICHE Ann. der Phys., 42, 181 (1913)
- 12 C.L. KORB, R.H. HUNDT, E.K. PLYLER J. Chem. Phys., 48, 9 (1968)
- 13 H. SAKAI J.O.S.A., 53, 507 (1963)
- 14 P. CONNES Thèse Paris (1956)
- 15 P. BERNAGE et P. NIAY J. Molec. Spectrosc., à paraître (1976)
- 16 W.S. BENEDICT, R. HERMAN, G.E. MOORE et S. SILVERMAN Canad. J. Phys.
34, 850 (1956)
- 17 C. HAEUSLER Thèse Paris (1965)

- 18 H.J. BABROV, A.L. SHABOTT and B.S. RAO J. Chem. Phys., 42, 12 (1965)
- 19 B.S. RAO et H. LINDQUIST Canad. J. of Phys., 46, 2739 (1968)
- 20 R.H. TIPPING J. Chem. Phys., 59, n°12, 6433 (1973)
- 21 R.H. TIPPING J. Chem. Phys., 59, n°12, 6443 (1973)
- 22 R.H. TIPPING J. Molec. Spectrosc., 61, 272-281 (1976)
- 23 R. HERMAN et R.F. WALLIS J. Chem. Phys., 23, n°4 (1955)
- 24 R.A. TOTH, R.H. HUNDT, E.K. PLYLER J. Molec. Spectrosc., 23, 74 84 (1969)
- 25 D.H. RANK, U. FINK, T.A. WIGGINS J. Molec. Spectrosc., 18, 170-183 (1965)
- 26 P. BERNAGE, P. NIAY, H. BOCQUET et R. HOUDART Rev. Phys. App., 8
333 (1973)
- 27 B.S. RAO J. Phys. B Atom. Molec. Phys., 4 (1971)
- 28 S.S. PENNER and D. WEBER J. Chem. Phys., 21, 649 (1953)
- 29 B.L. CRAWFORD and H.L. DINSMORE J. Chem. Phys., 18, 983, 1682 (1950)
- 30 R.N. STOCKER et A. GOLDMAN J.Q.S.R.T. 16, 335-346 (1976)
- 31 R.N. STOCKER and A. GOLDMAN Communication privée (1976)
- 32 R.E. MEREDITH et F.G. SMITH J.Q.S.R.T., 13, 89-114 (1973)
- 33 P. BARCHEWITZ "Spectroscopie Atomique et Moléculaire" Masson (1971)
- 34 R.C. WEAST "Handbook of Chemistry and Physics" C.R.C. Press Cleveland
OHIO, U.S.A.

35 W. BENESCH J. Chem. Phys., 30, 1048 (1963)

36 J.L. DUNHAM Phys. Rev., 41, 721 (1932).

37 R.H. TIPPING et J.F. OGILVIE Communication privée

- ANNEXE 1 -

RELATION ENTRE L'INTENSITE S ET L'AIRE W

Le problème pratique qui se pose aux expérimentateurs effectuant des mesures d'intensité des raies réside dans le choix des conditions expérimentales (longueur d'absorption, pression) qui permettent la détermination la plus précise de l'intensité intégrée S de la raie.

Si nous supposons qu'un milieu absorbant de coefficient de transmission $T(\nu)$ est éclairé par une source de lumière blanche, l'aire W sous la raie d'absorption se représente par la relation :

$$(1) \quad W = \int_0^{\infty} (1 - T(\nu)) d\nu = \int_0^{\infty} (1 - e^{-k(\nu)l}) d\nu$$

Nous admettons avec différents auteurs [10] que cette aire W ne dépend pas du spectromètre utilisé pour l'expérience et qu'elle est par conséquent une caractéristique de la transition étudiée dans les conditions expérimentales de l'enregistrement.

Nous allons, dans ce qui suit, rappeler brièvement comment la mesure de l'aire W permet d'atteindre la valeur de l'intensité intégrée S [10].

Si la pression du gaz dans l'enceinte d'absorption est suffisamment grande pour que l'effet des chocs moléculaires soit prédominant par rapport à l'effet Doppler, le coefficient d'absorption peut se représenter par une courbe de Lorentz (2) et il est dans ce cas simple de relier analytiquement W à S

$$(2) \quad k(\nu) = \frac{k_0}{1 + \left(\frac{\nu - \nu_0}{\gamma_L} \right)^2}$$

Si par contre, le profil "Doppler" prédomine (faible pression), et si le produit $k(\nu)\ell$ est suffisamment faible pour permettre le développement limité de $e^{-k(\nu)\ell}$, il est alors possible d'exprimer W en fonction de S par des relations du type suivant [12]

$$(3) \quad W = S\ell - \frac{\ell^2}{2} \int_0^\infty k^2(\nu) d\nu + \frac{\ell^3}{6} \int_0^\infty k^3(\nu) d\nu$$

avec :

$$(4) \quad k(\nu) = \left(\frac{\text{Log } 2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{S}{\gamma_D} e^{-\text{Log } 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\gamma_D} \right)^2}$$

$$(5) \quad \gamma_D = \left(2 \text{Log } 2 \frac{kT}{mc^2} \right)^2 \cdot \nu$$

La relation (3) ne permet pas une exploitation numérique simple [12].

Le domaine de pression intermédiaire conduit à un coefficient d'absorption prenant l'aspect d'un profil de Voigt qui présente les mêmes inconvénients que le profil Doppler pour l'exploitation numérique.

Pour que le profil de la raie puisse être considéré comme lorentzien, il faut que la largeur collisionnelle $2\gamma_L$ soit très supérieure à la largeur "Doppler" $2\gamma_D$: il faut donc que la valeur de la pression du gaz ($\gamma_L = \gamma_0 P$) satisfasse la condition :

$$(6) \quad P \gg \frac{1}{\gamma_0} \left(2 \text{Log } 2 \frac{kT}{mc^2} \right)^2 \nu$$

Par exemple, dans le cas de HBr, une pression de gaz égale à 400 Torr est nécessaire pour qu'un rapport d'au moins six existe entre les deux membres de l'inégalité (6) sur tout le domaine spectral étudié (0,8 - 2 μ m).

Dans le cas d'un profil de Lorentz, la relation analytique établie par R. LADENBURG et F. REICHE [11] prend la forme (7)

$$(7) \quad W = 2\pi \gamma_L \cdot f(X)$$

$$(8) \quad f(X) = X e^{-X} [J_0(iX) - iJ_1(iX)]$$

$$(9) \quad X = \frac{S\ell}{2\pi \gamma_L} = \frac{S_0 \ell}{2\pi \gamma_0}$$

Dans l'expression (8), J_0 et J_1 représentent respectivement les fonctions de Bessel d'ordre zéro et un, tandis que X désigne un paramètre de saturation indépendant de la pression. Dans la relation (9), S_0 et γ_0 désignent respectivement l'intensité intégrée de la raie et la demi-largeur du coefficient d'absorption pour l'unité de pression choisie, qui est généralement la pression atmosphérique.

Comme l'ont fait remarquer W.S. BENEDICT et ses collaborateurs [10] la relation (8) peut être développée en série de Taylor si X est petit et si X est grand.

Si X est petit, les relations (7) et (8) deviennent :

$$(10) \quad f(X) = X \left(1 - \frac{X}{2} + \frac{X}{4} + \dots \right)$$

$$W = S_0 P \ell - \frac{S_0^2 P \ell^2}{4\pi \gamma_0} + \frac{S_0^3 P \ell^3}{16\pi^2 \gamma_0^2} + \dots$$

Si, par contre, X est grand (la raie est saturée), f(X) et W se développent de la façon suivante :

$$f(X) = \left(\frac{2X}{\pi} \right)^{1/2} \left(1 - \frac{1}{8X} + \dots \right)$$

(11)

$$W = 2P (S_o \gamma_o \ell)^{1/2} \left(1 - \frac{\pi \gamma_o}{2 S_o \ell} + \dots \right)$$

Dans le cas intermédiaire où X est voisin de l'unité, il faut faire intervenir les valeurs des fonctions de Bessel d'ordre zéro et d'ordre un pour calculer numériquement la relation entre W, S_o et γ_o.

- ANNEXE 2 -

RELATIONS ENTRE W ET W_{app}

Soit une raie d'absorption centrée sur la fréquence ν_0 . Pour mesurer l'aire W sous la raie, il est nécessaire de limiter en pratique le domaine d'absorption à $g \text{ cm}^{-1}$ de part et d'autre de ν_0 . Cette limitation revient à supposer que l'absorption est nulle en dehors du domaine spectral $[\nu_0 - g, \nu_0 + g]$ et de ce fait la mesure ne porte plus sur W , mais sur une aire $W - \Delta W$ (ΔW désigne l'aire négligée).

Une analyse très précise des conséquences de cette pratique a été effectuée par C.L. KORB et al. [12] dans le cas d'une raie isolée. Elle montre que l'aire vraie W peut se déduire de l'aire apparente mesurée W_{app} en ajoutant à celle-ci un terme correctif ΔW (que nous limitons au premier ordre en γ_L/g)

$$(1) \quad W = W_{app} + \frac{4 W_{app} \gamma_L}{\pi g}$$

Ce résultat est en contradiction avec celui donné par W.S. BENEDICT et ses collaborateurs [10]

$$W = W_{app} + \frac{2 W_{app} \gamma_L}{\pi g}$$

En effet ces auteurs ne retiennent dans le terme correctif que l'aire négligée au delà de $g \text{ cm}^{-1}$ de part et d'autre du centre de la raie (correction d'aile).

C.L. KORB et ses collaborateurs ont montré que l'on néglige aussi une aire ("base line") sur tout le domaine $[-g, +g]$ égale à la précédente au premier ordre en γ_L/g .

De fait, à $g \text{ cm}^{-1}$ du centre de la raie, le signal n'est pas égal au signal maximal que l'on aurait sans raie (figure 9-B).

Dans le cas particulier de la molécule HBr, la difficulté de mesure est encore augmentée par le fait que les raies des molécules isotopiques H^{79}Br et H^{81}Br se chevauchent (figure 9-C). Nous devons alors mesurer l'aire W_T des deux raies et en déduire l'aire W recherchée.

Puisque les deux isotopes naturels du brome sont en abondance sensiblement égale (chapitre 5), l'aire W de la raie correspondant à l'un des isotopes serait très voisine de la moitié de l'aire totale W_T si la transmission τ du milieu était une fonction linéaire du coefficient d'absorption $k(\nu)$. Il est donc nécessaire, pour calculer W à partir de W_T , d'introduire un terme correctif $\frac{\Delta}{2}$ qui tient compte de S_0 , γ_0 , P , l et de d , distance (en cm^{-1}) entre les centres des raies d'absorption qui se chevauchent [13].

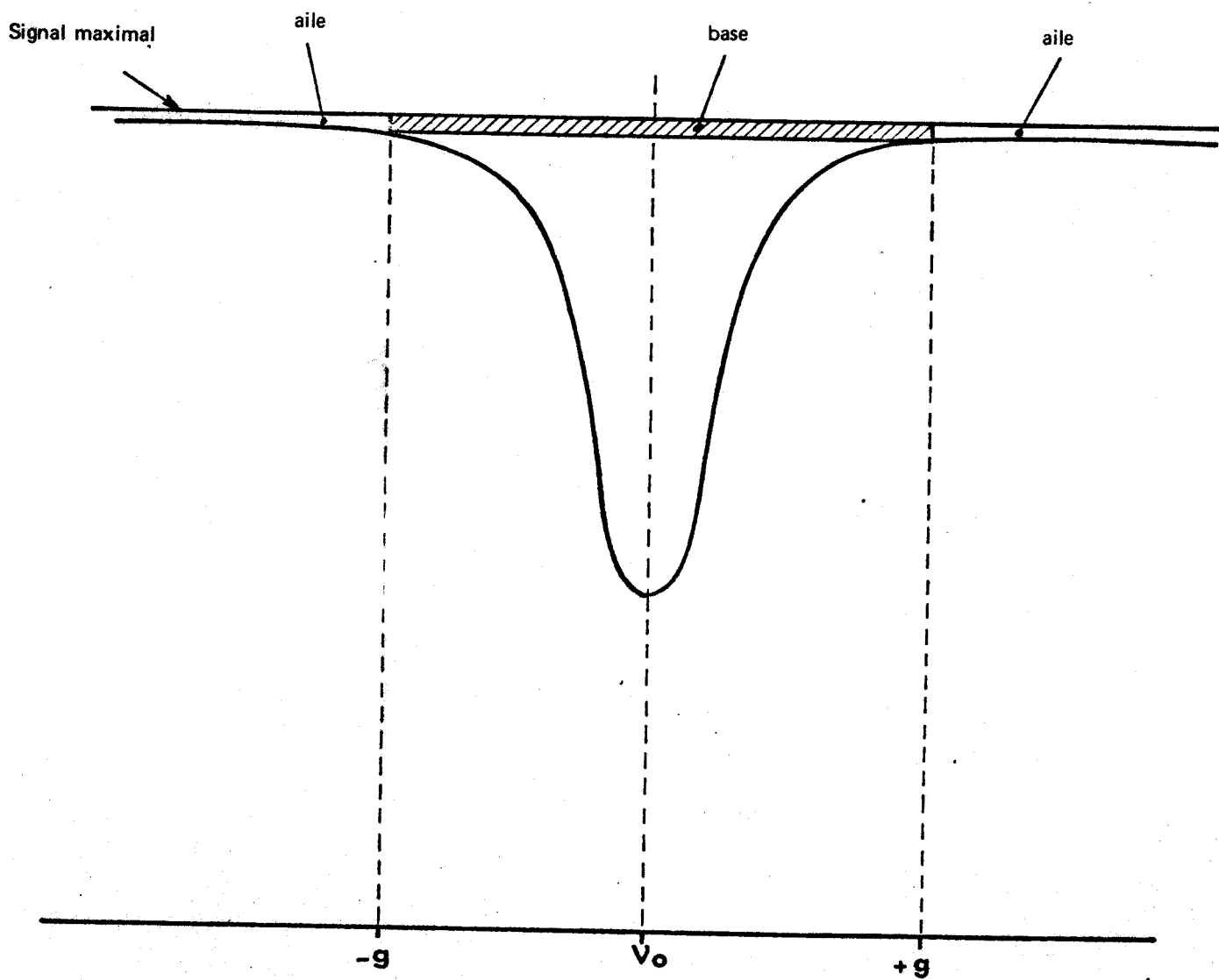
$$(2) \quad \frac{\Delta}{2} = W - \frac{W_T}{2} = \frac{\pi \gamma_L f^3(x)}{x \left[1 + \left(\frac{f(x)d}{2\gamma_L x} \right)^2 \right]}$$

De plus, puisque les raies se chevauchent, la correction d'aile et de base (éq. 1) ne peut être appliquée directement.

Nous avons établi l'expression du terme correctif dans le cas particulier de HBr et au premier ordre en γ_L/g

$$(3) \quad \frac{W_T}{2} - \frac{W_{T \text{ app}}}{2} = \frac{W_{T \text{ app}}}{\pi g} \gamma_L \left(\frac{2g+d}{g+d} \right) \left(1 + \frac{d}{4g} \right)$$

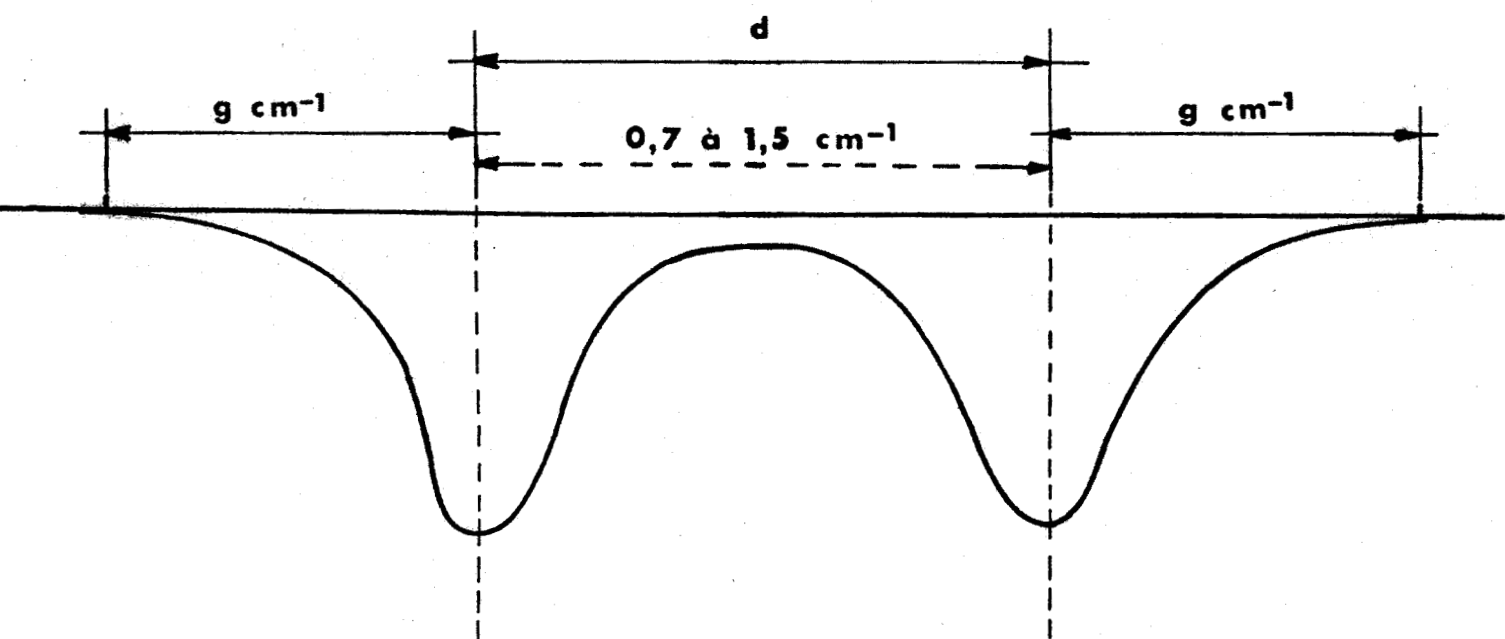
Aire négligée lors de la mesure de l'aire sous la raie



- Figure 9-B -



Recouvrement des raies de $H^{79}Br$ et $H^{81}Br$



- Figure 9-C -

Pour des valeurs de d comprises entre 0 et $2g$, cette expression peut être représentée par la relation (4) à mieux que 7 %

$$(4) \quad \frac{W_T}{2} - \frac{W_{T \text{ app}}}{2} = \frac{2 W_{T \text{ app}}}{\pi g} \gamma_L$$

L'utilisation de la relation (4) entraînera, dans la plupart des cas, une erreur relative sur W inférieure à $3,5 \cdot 10^{-3}$, puisque le terme correctif (4) est généralement de l'ordre de 5 %.

Nous avons retenu pour nos calculs la relation (5) entre l'aire W corrigée et l'aire $W_{T \text{ app}}$ mesurée pour l'ensemble des deux raies

$$(5) \quad W = \frac{W_{T \text{ app}}}{2} + \frac{2 W_{T \text{ app}}}{\pi g} \gamma + \frac{\Delta}{2}$$

Finalement, la détermination de S_0 et de γ_0 revient à l'étude de la fonction (6) (voir page 177)

$$(6) \quad \frac{W_{T \text{ app}}}{2Pl} = S_0 - \frac{S_0^2 l}{4\pi\gamma_0} - \frac{2 W_{T \text{ app}} \gamma_0}{\pi g l} - \left[\frac{\pi \gamma f^3(x)}{XP l \left[1 + \left(\frac{f(x)d}{2\gamma X} \right)^2 \right]} - \frac{S_0^3 l^2}{16\pi^2 \gamma_0^2} \right]$$

- ANNEXE 3 -

ESTIMATION DES ERREURS SUR L'INTENSITE INTEGREE S₀

L'erreur sur l'intensité intégrée S₀ dépend de la précision avec laquelle les aires W sont déterminées. Les causes d'erreur sur la mesure des aires sont multiples, mais proviennent essentiellement des imperfections du spectromètre utilisé. D'autre part, les incertitudes sur les paramètres définissant la source d'absorption entraînent une incertitude sur la quantité W/pl.

1) ERREURS LIEES A LA SOURCE D'ABSORPTION

Quatre paramètres définissent la source d'absorption : la température, la pression, la concentration du gaz et la longueur d'absorption.

Pour calculer l'erreur sur W/pl due à l'erreur sur l'un de ces paramètres, nous utiliserons les relations :

$$(1) \quad \frac{W}{pl} = \left(1 - \frac{X}{2}\right) S_0$$

$$(2) \quad X = \frac{S_0 \ell}{2\pi \gamma_0}$$

$$(3) \quad S_0 = K \frac{1}{r^2} e^{-\frac{hc}{KT}} B_0 J''(J'' + 1)$$

• Erreur provenant de l'incertitude sur la température.

En supposant le paramètre γ_0 indépendant de la température, nous avons calculé la variation relative de la quantité W/pl en fonction de la

- TABLEAU 9-D -

VARIATION RELATIVE MAXIMALE DE $W_{app}/P\ell$ EN FONCTION DES VARIATIONS
RELATIVES DE LA TEMPERATURE A PRESSION CONSTANTE

J	$\frac{d(W_{app}/P\ell)}{W_{app}/P\ell} / \frac{dT}{T}$	$\frac{d(W_{app}/P\ell)}{W_{app}/P\ell}$
		pour $\Delta T = 0,5^\circ$ et $T = 293^\circ K$
0	- 2	$- 3,4 \cdot 10^{-3}$
1	- 1,92	$- 3,3 \cdot 10^{-3}$
2	- 1,75	$- 3,0 \cdot 10^{-3}$
3	- 1,50	$- 2,5 \cdot 10^{-3}$
4	- 1,18	$- 2 \cdot 10^{-3}$
5	- 0,77	$- 1,3 \cdot 10^{-3}$
6	- 0,27	$- 0,5 \cdot 10^{-3}$
7	+ 0,3	$+ 0,5 \cdot 10^{-3}$
8	+ 0,95	$+ 1,6 \cdot 10^{-3}$
9	+ 1,7	$+ 2,9 \cdot 10^{-3}$
10	+ 2,5	$+ 4,3 \cdot 10^{-3}$



variation relative de la température

$$(4) \quad \frac{d(W/P\ell)}{W/P\ell} = \frac{(1-X)}{(1-\frac{X}{2})} \left[-2 + \frac{hc}{KT} B_0 J''(J''+1) \right] \frac{dT}{T}$$

Les valeurs numériques des variations relatives maximales ($X = \frac{S_0 \ell}{2\pi \gamma_0} = 0$) de la quantité $W/P\ell$ sont données dans le tableau 9-D, pour une incertitude de 0,5 K sur la température (de 293 K) (les cuves sont dans un local dont la température est fixe à 0,5 K près.

L'erreur sur la température entraîne donc sur la quantité $W/P\ell$ une erreur relative inférieure à $5 \cdot 10^{-3}$.

• Erreur liée à l'incertitude sur la pression.

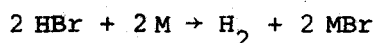
En raison de la grande corrosivité du gaz HBr, nous avons mesuré la pression à l'aide de manomètres à lames de prix peu élevé. Ces manomètres ont été préalablement étalonnés à l'aide de manomètres à mercure. Leur fidélité a été périodiquement contrôlée, de sorte que l'incertitude absolue sur la pression a été de 2 Torr pendant nos expériences.

Puisque X et S_0 sont indépendants de la pression, l'erreur relative sur la quantité $W/P\ell$ est égale à l'erreur relative sur la pression. Celle-ci a toujours été au moins égale à 400 Torr, si bien que l'erreur maximale relative sur la quantité $W/P\ell$ est de $5 \cdot 10^{-3}$.

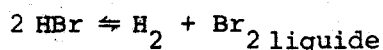
• Erreur provenant de l'incertitude sur la concentration.

Il est essentiel d'introduire dans les cuves d'absorption un gaz parfaitement pur afin de pouvoir appliquer toutes les relations que nous avons données dans l'annexe 2 sans introduire d'erreur systématique sur les résultats des mesures.

Nous avons utilisé un gaz fourni par "Matheson et Cie" dont la pureté est garantie être supérieure à 99,8 %. Or, nous avons constaté que lors d'un premier remplissage d'une installation métallique, la pression du gaz décroît pendant plusieurs jours, puis reste constante (figure 9-D). Ce phénomène n'a pas fait l'objet d'une étude particulière de notre part, mais nous avons supposé que la baisse de pression provenait à la fois de l'attaque chimique des métaux par le gaz et de sa décomposition par effet de pile. Si un métal M est attaqué, il se recouvre d'une couche de bromure protectrice qui limite la réaction chimique :



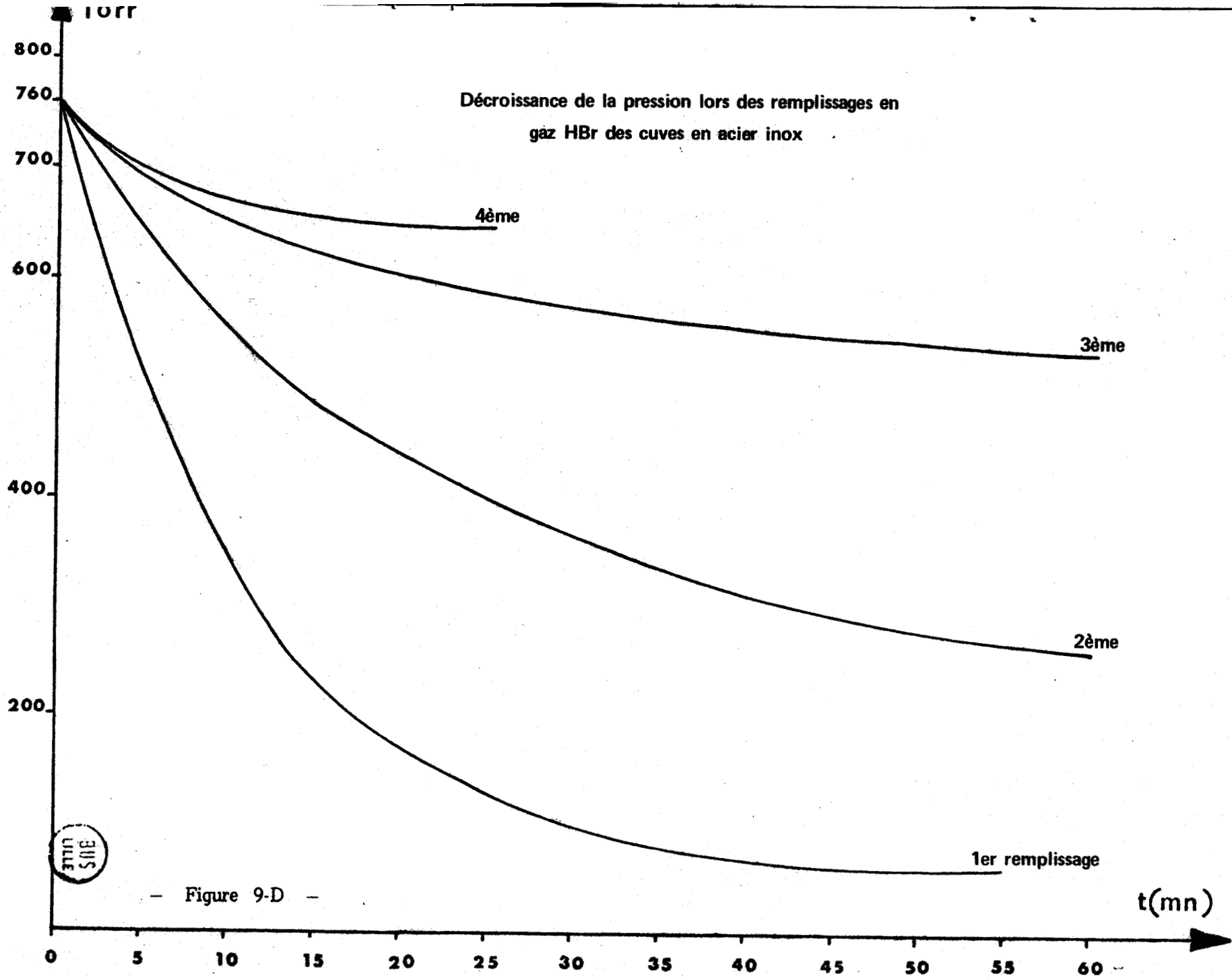
A la jonction de deux métaux d'électronégativité différente (nous n'avons pas pu éliminer dans toutes nos cuves ce type de jonction) l'expérience montre qu'il y a dépôt de brome liquide, donc décomposition de l'acide bromhydrique :



Ces deux réactions s'accompagnent d'une diminution de pression. La pression finale peut être inférieure à la moitié de la pression initiale, car l'hydrogène produit au cours des réactions chimiques, s'occlut dans les parois.

Pour échapper aux effets de ce phénomène, nous avons laissé les attaques chimiques se produire dans les cuves en suivant l'évolution de la pression. Au bout d'un mois environ, nous n'avons plus décelé de variation de pression. Nous avons alors vidé le gaz, puis avons rempli les cuves. Nous avons vérifié ensuite en permanence que la pression n'évoluait plus dans les enceintes pendant toute la durée des mesures d'intensité.

Pour plus de précaution, lors du remplissage, le gaz est encore purifié par des distillations répétées. Il est porté d'abord à la température de l'azote liquide. L'évolution de la pression du gaz HBr avec la



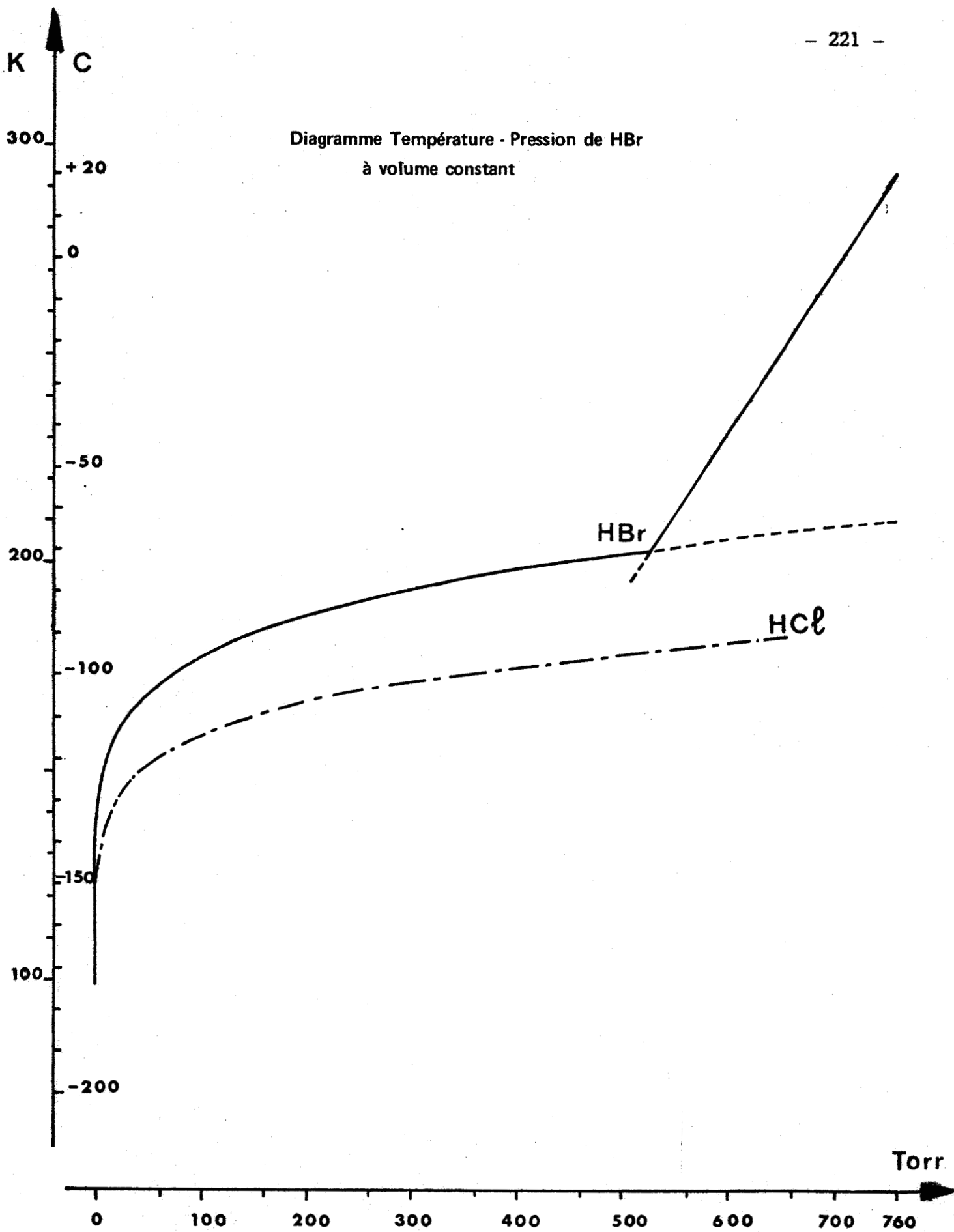
- Figure 9-D -

température, à volume constant, est présentée figure 9-E. La pression de vapeur saturante a été calculée à l'aide de constantes tirées du "Handbook of Chemistry and Physics" [34]. Tous les corps à l'état gazeux à -190°C sont évacués sous une pression supérieure à la pression de vapeur saturante de HBr à cette température. Cette opération permet d'éliminer toutes les impuretés gazeuses moins facilement condensables que l'acide bromhydrique (en particulier l'hydrogène). L'acide chlorhydrique dont la tension de vapeur est environ quatre à cinq fois plus grande que celle de HBr pour des températures comprises entre -190°C et -130°C est également éliminé. De plus, le reliquat de produits encore condensés à -60°C et à une pression voisine de une atmosphère est éliminé, afin de faire disparaître les impuretés plus facilement condensables que HBr (H_2O). Ces opérations sont répétées plusieurs fois.

Nous avons effectué deux contrôles de la pureté : nous avons tout d'abord effectué des mesures d'intensité de la bande 0-3 en nous servant de cuves en quartz chimiquement inertes et nous avons vérifié la bonne concordance entre les résultats ainsi obtenues et ceux qui provenaient des mesures effectuées avec des cuves métalliques. Ensuite, lors de la mesure de l'intensité des bandes 0-3, 0-4 et 0-5 à l'aide de la cuve de White, nous avons cherché à mettre en évidence la présence d'acide chlorhydrique dans l'enceinte, en étudiant la région spectrale qu'occupe la bande 0-2 de HCl (5.700 cm^{-1}) puisque ce gaz constitue l'impureté principale de HBr. Ce test s'étant révélé négatif, nous avons admis que le gaz que nous avons étudié était pur.

• Erreur provenant de l'incertitude sur la longueur des cuves.

Comme nous venons de l'indiquer, nous avons utilisé des cuves de longueurs très différentes suivant les bandes que nous avons étudiées. Chaque fois que cela a été possible ($l < 25\text{ cm}$), nous avons mesuré leur longueur à l'aide d'un pied à coulisse. Dans le cas de l'utilisation de la cuve de White, un simple calcul tenant compte du nombre de réflexions nous a permis d'évaluer la longueur d'absorption. L'erreur relative sur la détermination des longueurs ne dépasse pas 2.10^{-3} .



- Figure 9-E -



- Remarque

L'ensemble des erreurs que nous avons examinées entraîne une erreur maximale relative sur la quantité W/P_0 de $1,2 \cdot 10^{-2}$.

2) ERREURS LIEES AU SPECTROMETRE

Les trois principales causes d'erreur sont :

- les défauts de linéarité de l'amplification ;
- les défauts de linéarité dans le balayage du spectre ;
- le bruit.

- Erreur due à un défaut de linéarité de l'amplification.

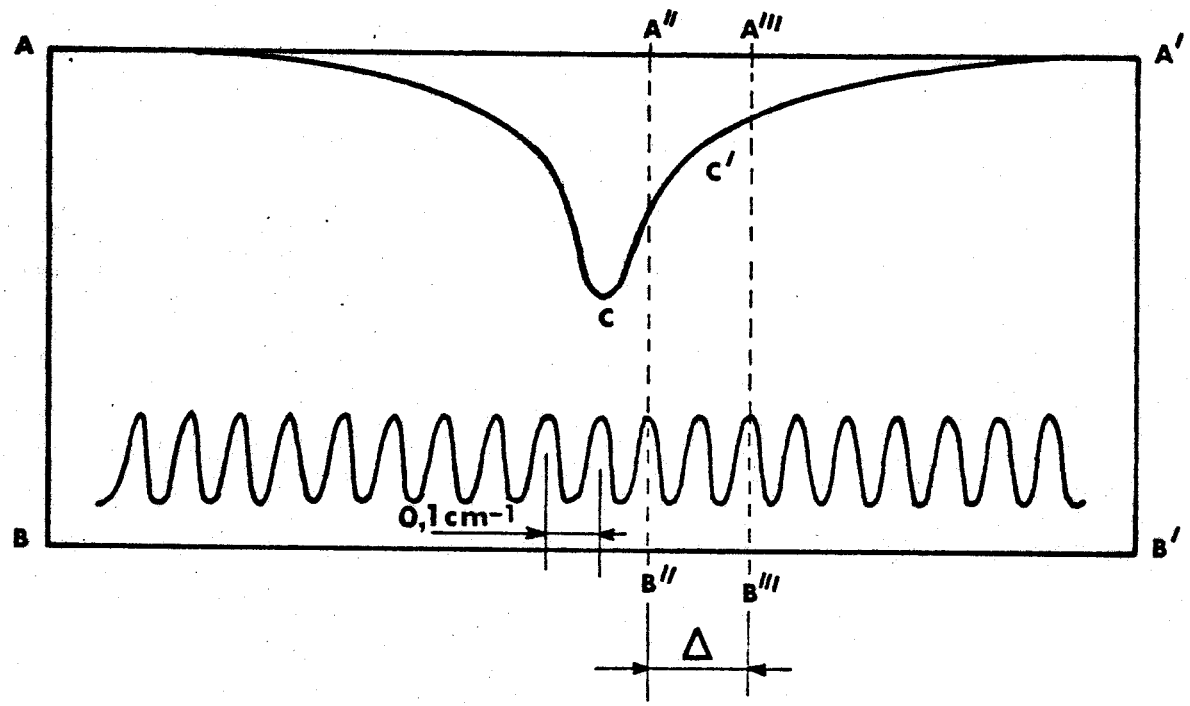
La mesure des aires n'est précise que si la réponse du spectromètre (et de la chaîne de mesure) à un signal est parfaitement linéaire (dans le cas contraire, la loi de variation devrait être connue). La loi de proportionnalité entre les signaux enregistrés et la valeur du flux incident a été vérifiée en utilisant une méthode de caches, décrite dans l'annexe du chapitre 4. Les mesures successives ont permis de contrôler la linéarité de la réponse du S.I.S.A.M. et de sa chaîne d'amplification au flux incident (à 1 % près, en raison du bruit).

- Erreur due aux défauts de linéarité dans le balayage du spectre.

Une irrégularité de dispersion de l'enregistrement introduit une erreur sur la détermination de W . En effet, la méthode consiste à mesurer l'aire de la raie à l'aide d'un planimètre, puis à la comparer à l'aire du rectangle AA'BB' (figure 9-F). La hauteur AB de ce rectangle est proportionnelle au flux spécifique en W/cm^{-1} reçu par le récepteur sans raie d'absorption. L'aire relative W est donc exprimée en cm^{-1} et a pour expression :

$$(6) \quad W = \frac{A_{\text{raie}}}{A_{\text{rectangle}}} \times BB' \quad (\text{en } cm^{-1})$$

Méthodes de mesure de l'aire W des raies d'absorption



- Figure 9-F -



La relation que nous venons d'écrire suppose que la dispersion sur l'enregistrement est régulière. Si elle ne l'est pas, il faut découper le rectangle AA'BB' en rectangles de hauteur AB et de largeurs B''B''' assez petites pour que la dispersion puisse y être supposée constante (figure 9-F). A cet effet, nous enregistrons, comme pour la mesure des nombres d'ondes, le signal issu d'un Perot-Fabry, dont l'épaisseur e a été portée à 5 cm (intervalle entre ordres 0,1 cm⁻¹). L'intervalle entre ordres est voisin de la demi-largeur de Lorentz des raies enregistrées et permet un contrôle de la linéarité sur les deux ou trois cm⁻¹ où l'absorption est décelable.

Remarquons au passage que cette méthode élimine toute erreur systématique liée au calcul de la dispersion.

Quand le défilement présente une irrégularité, nous calculons W à l'aide de la relation :

$$(7) \quad W' = \frac{B'}{B} \sum \frac{A_{\text{raie}}(\Delta)}{AB \times \Delta} \times \Delta_{(\text{cm}^{-1})} \quad (\text{voir figure 9-F})$$

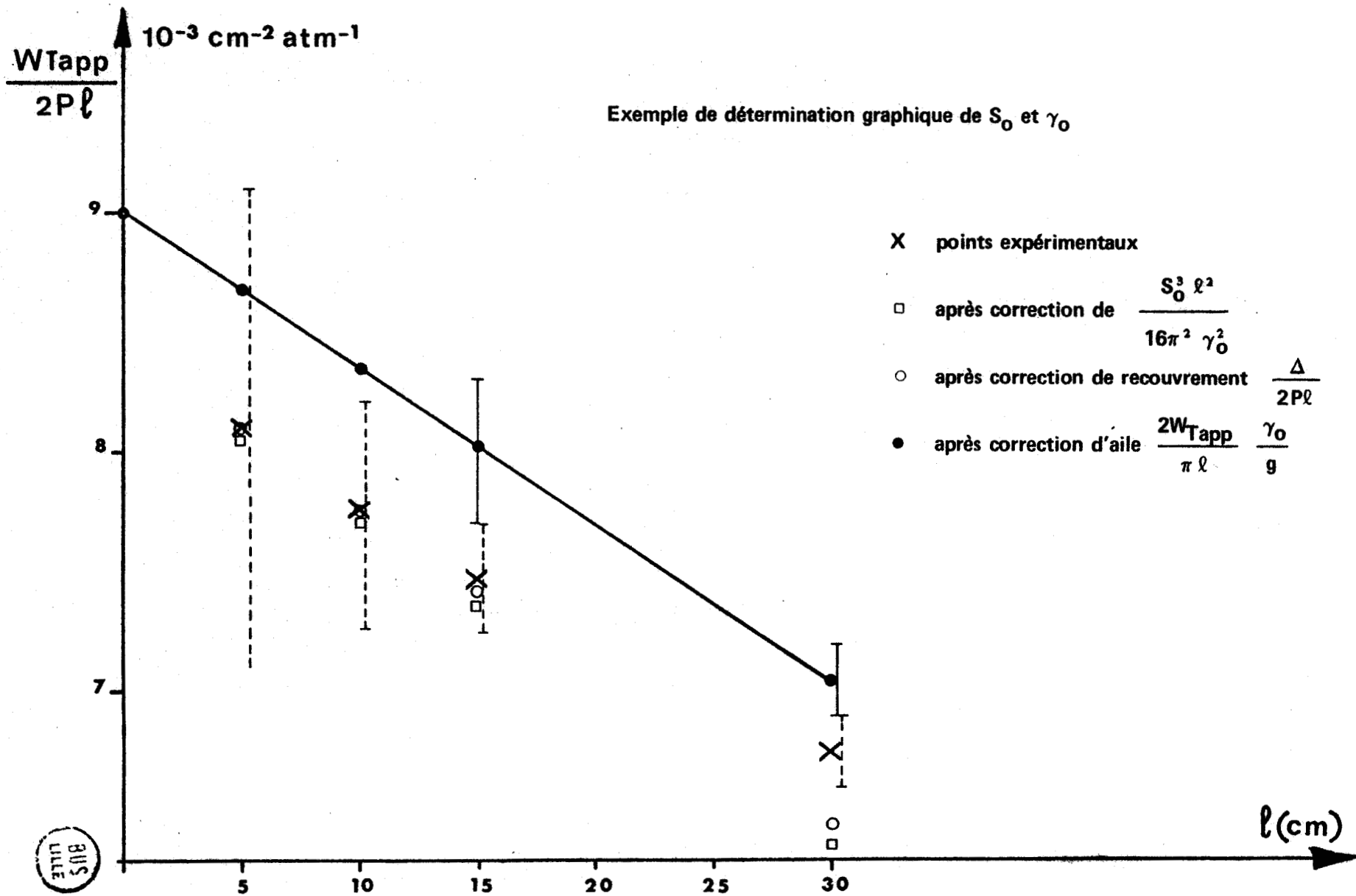
Chaque fois que nous avons constaté un défaut de défilement sur l'enregistrement d'une raie, nous avons calculé les aires W et W' par les relations (6) et (7). L'écart relatif $\frac{W-W'}{W}$ n'a jamais été supérieur à 1 %.

• Erreur due au bruit.

Le bruit a deux effets sur l'enregistrement : il limite la définition de la hauteur AB (voir figure 9-F) et introduit une incertitude sur le contour de la raie. Nous avons estimé et réduit l'erreur qui en résulte en répétant trois fois l'enregistrement de chaque raie pour les plus faibles longueurs et deux fois pour les longueurs les plus grandes. Nous avons constaté généralement une dispersion relative des mesures de 5 % pour X = 0,4 et de 20 % si X = 0,05. Le bruit est donc la principale cause d'erreur.

3) ERREUR SUR L'INTENSITE INTEGREE S₀

Nous présentons figure 9-G un exemple de détermination graphique de l'intensité intégrée S₀ pour une raie de la bande 0-2 à partir des mesures de W_{Tapp} pour différentes longueurs ℓ . Les mesures qui correspondent à des longueurs faibles ($X < 0,2$) sont les moins précises, mais le terme correctif entre crochets de l'équation 6 de l'annexe 2 est négligeable. Par contre, pour les mesures les plus précises, il faut tenir compte du terme correctif mal connu au départ. Le calcul par itération est achevé quand tous les points corrigés s'alignent sur une droite (à la précision près des mesures). L'examen des segments d'erreur conduirait à admettre une erreur de 10 % sur la valeur de S₀, mais si l'on suppose que la valeur de γ_0 est connue (voir page 178) la pente de la droite ne dépend plus que de la valeur de S₀ et l'erreur dans ce cas est réduite à 5 %.



- Figure 9-G -

- ANNEXE 4 -

REMARQUES SUR LES DIVERGENCES DES RESULTATS

Il est bien connu que des divergences importantes apparaissent entre les différentes déterminations de l'intensité d'une même raie d'un même gaz [35]. Les écarts restent en général de l'ordre de 25 %.

Il semble que ces écarts proviennent de l'utilisation de méthodes de mesure différentes. Celle qu'ont proposée W.S. BENEDICT et ses collaborateurs [10] a été scrupuleusement appliquée à notre connaissance par W.S. BENEDICT et al. [16] (cas de HCl), par C. HAEUSLER [17] (cas de HI), par H.J. BABROV et par nous-mêmes (cas de HBr).

Par contre, B.P. GUSTAFSON et B.S. RAO [5] utilisent une méthode très différente pour déterminer l'intensité des raies de la bande 0-1 de HBr : ils mesurent l'aire des raies pour une seule longueur d'absorption et calculent l'intensité S_0 en admettant les valeurs de γ_0 données par H.J. BABROV [4].

Le fait d'utiliser des méthodes différentes ne suffit sans doute pas à expliquer l'écart de 75 % entre les deux déterminations de l'intensité des raies de la bande 0-1.

Il est peut-être plus vraisemblable d'admettre que le gaz HBr utilisé par B.S. RAO et al. [5] n'était pas pur. En effet, ces expérimentateurs négligent de purifier le gaz HBr livré par MATHESON et Cie. Or H.J. BABROV [4] signale qu'un gaz non condensable à la température de l'azote liquide est très abondant lors des premiers remplissages des cuves d'absorption ; nous-mêmes avons mis en évidence une importante décomposition du gaz dans les enceintes métalliques.

Par conséquent, nous avons pensé, avant tout calcul, que les mesures de B.S. RAO et al. [5] étaient probablement erronées.

Les calculs que nous présentons dans le tableau 7 de notre publication confirment cette présomption.

- ANNEXE 5 -

RELATIONS ENTRE L'ELEMENT DE MATRICE DE MOMENT DIPOLAIRE
DE TRANSITION ET L'INTENSITE INTEGREE DE LA RAIE

1) RELATION GENERALE

Soit $I(\nu)$ le flux d'énergie lumineuse d'un faisceau de lumière parallèle, de largeur spectrale $d\nu$, qui pénètre dans une tranche de longueur l d'un milieu absorbant, dont le coefficient d'absorption est $k(\nu)$, fonction de la fréquence ν . Si $I(\nu)$ est suffisamment faible pour que l'absorption soit linéaire, le flux absorbé $dI(\nu)$ a pour expression :

$$(1) \quad dI(\nu) = -k(\nu) I(\nu) dl$$

Le flux lumineux $I(\nu)$ est égal au produit de la densité de flux $\rho(\nu)$ par la vitesse de la lumière c . L'énergie absorbée ΔI par unité de longueur a pour valeur :

$$(2) \quad \Delta I = \int_0^{\infty} dI(\nu) d\nu = \int_0^{\infty} c \rho(\nu) k(\nu) d\nu$$

Si $\rho(\nu)$ est indépendant de ν , il est possible d'exprimer ΔI en fonction de l'intensité intégrée S de la raie d'absorption définie par la relation (3)

$$(3) \quad S = \int_0^{\infty} k(\nu) d\nu$$

$$(4) \quad \Delta I = c \rho(\nu) S$$

Nous pouvons relier l'intensité intégrée S à l'élément de matrice de moment dipolaire de transition par l'intermédiaire des coefficients d'absorption et d'émission stimulée d'Einstein.

En effet, le nombre de photons absorbés N_{Abs} par les molécules qui passent d'un niveau rovibrationnel $E_{\nu''J''M''}$ au niveau $E_{\nu'J'M'}$, est proportionnel au nombre $N_{\nu''J''M''}$ de molécules dans l'état $E_{\nu''J''M''}$, par unité de volume, à la densité $\rho(\nu)$ et au coefficient d'absorption d'Einstein B_{Abs}

$$(5) \quad N_{Abs} = N_{\nu''J''M''} B_{Abs} \rho(\nu)$$

Il existe N_{Sti} photons réémis par émission stimulée, donc réémis dans la même direction et le même sens que les photons incidents

$$(6) \quad N_{Sti} = N_{\nu'J'M'} B_{Sti} \rho(\nu)$$

B_{Sti} est le coefficient d'Einstein d'émission stimulée : il est égal au coefficient d'Einstein d'absorption B_{Abs} [33].

L'énergie absorbée ΔI peut donc s'exprimer en fonction des coefficients d'Einstein B_{Abs} et B_{Sti}

$$(7) \quad \Delta I = h\nu \rho(\nu) \left[N_{\nu''J''M''} B_{Abs} - N_{\nu'J'M'} B_{Sti} \right]$$

L'émission spontanée, caractérisée par le coefficient A d'émission spontanée d'Einstein, sera négligée puisque les photons émis se propagent dans toutes les directions.

Nous identifions les relations (4) et (7) pour établir la relation fondamentale entre S , B_{Abs} et B_{Sti}

$$(8) \quad S = \int_0^{\infty} k(\nu) d\nu = \frac{h\nu}{c} (N_{\nu''J''M''} B_{Abs} - N_{\nu'J'M'} B_{Sti})$$

Le coefficient d'absorption B_{Abs} a pour expression [32][33]

$$(9) \quad B_{Abs} = \frac{8\pi^3}{3h^2} \left| \langle \nu''J''M'' | M(x, \theta, \varphi) | \nu'J'M' \rangle \right|^2$$

En fait, chacun des niveaux caractérisés par le nombre quantique M appartient au même niveau d'énergie $E_{\nu J}$ dont nous noterons le degré de dégénérescence $2J+1$ par g_J . Si nous supposons que tous les sous-niveaux de même énergie sont également peuplés, nous pouvons écrire la relation (8) sous la forme (10) où interviennent les populations $N_{\nu J}$ des niveaux $E_{\nu J}$

$$(10) \quad S = \int_0^{\infty} k(\nu) d\nu = \frac{h\nu}{c} \left(\frac{N_{\nu''J''}}{g_{J''}} B_{Abs} - \frac{N_{\nu'J'}}{g_{J'}} B_{Sti} \right)$$

Seule l'intensité intégrée correspondant aux transitions entre niveaux $E_{\nu J}$ est accessible à la mesure. Elle a pour expression

$$(11) \quad S_{\nu''J''}^{\nu'J'} = \frac{h\nu}{c} \left(\frac{N_{\nu''J''}}{g_{J''}} \sum_{\alpha} B_{Abs} - \frac{N_{\nu'J'}}{g_{J'}} \sum_{\alpha} B_{Sti} \right)$$

$\frac{1}{g_{J''}} \sum_{\alpha} B_{Abs}$ et $\frac{1}{g_{J'}} \sum_{\alpha} B_{Sti}$ sont respectivement les coefficients d'Einstein pour l'absorption ($B_{\nu''J'' \rightarrow \nu'J'}$) et l'émission stimulée $B_{\nu'J' \rightarrow \nu''J''}$ de l'ensemble des transitions permises α entre les sous-niveaux d'énergies $E_{\nu''J''}$ et $E_{\nu'J'}$.

Puisque les coefficients B_{Abs} et B_{Sti} sont égaux, nous aboutissons à la relation

$$(12) \quad \sum_{\alpha} B_{Abs} = g_{J''} B_{v''J'' \rightarrow v'J'} = g_{J'} B_{v'J' \rightarrow v''J''}$$

L'expression (11) devient

$$(13) \quad S_{v''J''}^{v'} = \frac{h\nu}{c} g_{J''} \left(\frac{N_{v''J''}}{g_{J''}} - \frac{N_{v'J'}}{g_{J'}} \right) B_{v''J'' \rightarrow v'J'}$$

Pour établir la relation entre $S_{v''J''}^{v'}$ et le carré de l'élément de matrice de moment dipolaire de transition, explicitons $B_{v''J'' \rightarrow v'J'}$

$$(14) \quad \begin{aligned} B_{v''J'' \rightarrow v'J'} &= \frac{1}{g_{J''}} \sum_{\alpha} B_{Abs} \\ &= \frac{8\pi^3}{3h^2} \frac{1}{g_{J''}} \sum_{\alpha} \left| \langle v''J''M'' | M(x, \theta, \varphi) | v'J'M' \rangle \right|^2 \\ &= \frac{8\pi^3}{3h^2} \frac{1}{g_{J''}} \left| \langle v''J'' | M(x, \theta, \varphi) | v', J' \rangle \right|^2 \end{aligned}$$

R. HERMAN et R.F. WALLIS [23] ont montré que, puisque les fonctions d'ondes de vibration et de rotation sont séparables, l'élément de matrice de l'équation (14) peut se décomposer en un produit d'élément de matrice associé d'une part à la vibration, d'autre part à la rotation de la molécule

$$(15) \quad \left| \langle v''J'' | M(x, \theta, \varphi) | v'J' \rangle \right| = \left| \langle v''J'' | M(x) | v'J' \rangle \langle J'' | f(\theta, \varphi) | J' \rangle \right|$$

Le deuxième terme de ce produit est l'élément de matrice associé à la rotation pure de la molécule et a pour valeur $|m|^{1/2}$, avec $m = J'' + 1$ pour une raie de la branche R et $m = -J''$ pour une raie de la branche P [23][32].

Reportant les expressions (14) et (15) dans l'expression (13), nous obtenons la relation classique (16)

$$(16) \quad S_{\nu''J''}^{\nu'J'} = \frac{8\pi^3}{3hc} \nu \left(\frac{N_{\nu''J''}}{g_{J''}} - \frac{N_{\nu'J'}}{g_{J'}} \right) |m| \left| \langle \nu''J'' | M(x) | \nu'J' \rangle \right|^2$$

R. HERMAN et R.F. WALLIS ont également montré [23] que le carré de l'élément de matrice de l'équation (16) peut se décomposer en un produit de deux termes dont l'un ne dépend que de ν et l'autre que de J

$$\left| \langle \nu'', J'' | M(x) | \nu', J' \rangle \right|^2 = \left| M_{(\nu'', \nu', m)} \right|^2 = \left| M_{(\nu'', \nu', 0)} \right|^2 F(m)$$

Dans cette expression, $F(m)$ est de la forme

$$F(m) = 1 + C_{\nu''\nu', m} + D_{\nu''\nu', m^2} + \dots$$

m a la même définition que précédemment.

L'expression (16) devient

$$(17) \quad S_{(\nu'', \nu', m)}^{\nu'J'} = S_{\nu''J''}^{\nu'J'} = \frac{8\pi^3}{3hc} \nu \left(\frac{N_{\nu''J''}}{g_{J''}} - \frac{N_{\nu'J'}}{g_{J'}} \right) |m| \left| M_{(\nu''\nu', 0)} \right|^2 (1 + C_{\nu''\nu', m} + D_{\nu''\nu', m^2} + \dots)$$

La détermination expérimentale des coefficients M_1 du développement polynômial du moment dipolaire est possible si l'on peut déterminer les coefficients $\left| M_{(\nu''\nu', m)} \right|^2$, $C_{\nu''\nu', m}$, $D_{\nu''\nu', m^2}$, Il faut pour cela calculer $N_{\nu''J''}$ et $N_{\nu'J'}$, et mesurer $S_{(\nu'', \nu', m)}$.

2) CALCUL DE N_{vJ}

La densité N_{vJ} de molécules dans un niveau d'énergie donnée E_{vJ} est fonction du nombre total $N(P,T)$ de molécules par unité de volume à pression P et température T données ; d'après la loi de Boltzman, la densité N_{vJ} dépendra également de la différence d'énergie entre E_{vJ} et le niveau d'énergie minimale E_{00} .

Soit N_v la densité de molécules dans un état de vibration donné v . N_v est la somme des densités de chaque niveau de rotation N_{vJ} , qui elles-mêmes sont les sommes des densités N_{vJM} de chaque niveau vJM de même énergie E_{vJ}

$$(18) \quad N_v = \sum_{J=0}^{\infty} N_{vJ}$$

$$(19) \quad N_{vJ} = \sum_{M=-J}^J N_{vJM} = (2J+1) N_{vJM}$$

Si l'on admet que l'intensité du faisceau de lumière blanche incident est assez faible pour ne pas modifier l'équilibre thermodynamique du gaz absorbant à la température T , la loi de répartition de Boltzman permet d'écrire

$$(20) \quad N_{vJ} = (2J+1) N_{v,0} e^{-\frac{hc}{KT} B_v J(J+1)}$$

Combinant les relations (18), (20) nous écrivons

$$(21) \quad N_{vJ} = \frac{N_v}{Q_R} (2J+1) e^{-\frac{hc}{KT} B_v J(J+1)}$$

Dans cette expression, Q_R est la fonction de partition rotationnelle qui a pour valeur

$$(22) \quad Q_R = \frac{KT}{hc B_V}$$

Un calcul semblable conduit à l'expression de la densité de molécules dans un état de vibration donné v

$$(23) \quad N_v = \frac{N(P,T)}{Q_v} e^{-\frac{hc(E_v - E_0)}{KT}}$$

Dans cette expression $E_v - E_0$ est la différence d'énergie entre le niveau de vibration le plus bas E_0 et le niveau E_v de l'état de vibration v considéré. Q_v est la fonction de partition vibrationnelle

$$(24) \quad Q_v = \left(1 - e^{-\frac{hc}{KT} \omega_e} \right)^{-1}$$

La combinaison des relations (21) et (23) conduit au résultat cherché

$$(25) \quad N_{vJ} = \frac{N(P,T)}{Q_v Q_R} (2J+1) e^{-\frac{hc}{KT} (E_v - E_0 + B_V J(J+1))}$$

Remarquons que ces relations sont établies en assimilant la molécule à un rotateur rigide et à un oscillateur harmonique. Il serait possible de faire un calcul rigoureux : les expressions sont alors seulement un peu plus compliquées. Les applications numériques qui suivent montrent que dans le cas présent, un calcul plus rigoureux est inutile.

3) APPLICATION NUMERIQUE AU CAS DE HBr

La valeur de ω_e , dans le cas de HBr, est de 2649 cm^{-1} . Il s'ensuit que $\frac{hc}{KT} \omega_e$ est égal à 12,70 et que $Q_v = 1$ à $3 \cdot 10^{-6}$ près (à température ambiante). Toutes les molécules sont donc à température ambiante dans l'état

de vibration $v = 0$ à $3 \cdot 10^{-6}$ près. Comme nous avons mesuré les intensités des raies d'absorption correspondant à des transitions entre le niveau fondamental $v = 0$ et les niveaux v supérieurs à température ambiante, nous pourrions négliger $N_{v',J'}$ de l'expression (17) devant $N_{v'',J''}$. Remplaçant B_v dans l'expression (25) par B_0 , nous obtenons

$$(26) \quad N_{v'',J''} = \frac{N(P,T)}{Q_R} (2J'' + 1) e^{-\frac{hc}{KT} B_0 J''(J'' + 1)}$$

$$(27) \quad S_{(v'',v',m)} = \frac{8\pi^3}{3hc} \nu \frac{N(P,T)}{Q(R)} e^{-\frac{hc}{KT} B_0 J''(J''+1)} |m| \left| M_{(v'',v',0)} \right|^2 (1 + C_{v''v',m} + D_{v''v',m^2} + \dots)$$

Nous utiliserons la relation (27) sous la forme condensée

$$(28) \quad \left| M_{(v'',v',m)} \right|^2 = \frac{3hc}{8\pi^3} \frac{Q(R)}{m} \frac{e^{+\frac{hc}{KT} B_0 J''(J'' + 1)}}{N(P,T)} S_{(v'',v',m)}$$

- ANNEXE 6 -

CALCUL DES ELEMENTS NON DIAGONAUX EN v ET J DE L'OPERATEUR

PUISSANCE DU DEPLACEMENT INTERNUCLEAIRE RELATIF

1) GENERATION DES FONCTIONS D'ONDES VIBRATIONNELLES H.T.S. *

Considérons l'équation de Schrödinger où l'on fait $J = 0$

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi_v(x) + \left\{ \frac{E_v - V(x)}{B_e} \right\} \psi_v(x) = 0$$

Si l'on pose $\psi_0(x) = \exp \left[-\frac{1}{2} \int_0^x y(x') dx' \right]$

et $\psi_v(x) = g_v(x) \psi_0(x)$

on obtient deux équations différentielles couplées non linéaires

$$y(x)^2 - \frac{2d y(x)}{dx} - \frac{4}{B_e} [V(x) - E_0] = 0$$

$$\frac{d^2 g_v(x)}{dx^2} - y(x) \frac{d g_v(x)}{dx} + \frac{E_v - E_0}{B_e} g_v(x) = 0$$

* R.M. HERMAN, R.H. TIPPING and S. SHORT [2].

On pose que les solutions à ces équations sont de la forme

$$y(x) = \sum_{i=0}^{\infty} b_i x^i$$

$$g_v(x) = \sum_{i=0}^{\infty} c_{vi} x^i$$

La première étape du calcul itératif de ces fonctions consiste à déterminer $y(x)$ et $g_v(x)$ pour l'oscillateur harmonique $\left(\frac{V(x)}{B_e} = \gamma^{-2} x^2, \frac{E_v}{B_e} = 2\gamma^{-1} \left(v + \frac{1}{2} \right) \text{ avec } \gamma = \frac{2B_e}{\omega_e} \right)$

$$y(x) = 2\gamma^{-1} x$$

$$g_v(x) = H_v(x) \times \text{cte}$$

Dans les itérations suivantes, si n termes d'harmonicités sont retenus (de a_1 à a_n) les séries représentatives de $y(x)$ et $g_v(x)$ sont développées respectivement jusqu'à l'ordre $n+2$ et $n+v+1$, de telle sorte que la nième itération corrige la valeur de $y(x)$ et de $g_v(x)$ d'un terme γ fois plus petit que le terme ajouté par la $(n-2)$ ième itération.

Il a été montré par R.M. HERMAN, R.M. TIPPING et S. SHORT [2] qu'à la troisième itération, les fonctions d'ondes H.T.S. sont plus précises que celles qu'on obtient par un procédé purement numérique (R.K.R.).

Nous avons utilisé, pour le calcul des éléments de matrice, des fonctions d'ondes calculées jusqu'à la cinquième itération.

2) CALCUL DES ELEMENTS DE MATRICE VIBRATIONNELS DE L'OPERATEUR x^i PAR LA METHODE H.T.S.

L'élément de matrice du moment dipolaire de transition "sans rotation" s'exprime par la relation

$$M_{(v'', v', 0)} = \langle v'' | M(x) | v' \rangle$$

M(x) peut être développé en série de Taylor

$$M(x) = M_0 + \sum_{i=1}^{\infty} M_i x^i$$

On obtient

$$\langle v'' | M(x) | v' \rangle = \langle v'' | x^0 | v' \rangle M_0 + \langle v'' | x^1 | v' \rangle M_1 + \langle v'' | x^2 | v' \rangle M_2 + \dots$$

Puisque les fonctions d'ondes sont calculées en fonction de $g_v(x)$, l'élément de matrice non diagonal en v de l'opérateur x^i devient

$$\langle v'' | x^i | v' \rangle = \frac{\langle 0 | g_{v''}(x) x^i g_{v'}(x) | 0 \rangle}{\langle 0 | (g_{v''}(x))^2 | 0 \rangle^{1/2} \langle 0 | (g_{v'}(x))^2 | 0 \rangle^{1/2}}$$

Comme il est possible d'exprimer $\langle 0 | x^i | 0 \rangle$ en fonction de $\langle 0 | x^{i-1} | 0 \rangle$, de $\langle 0 | x^{i-2} | 0 \rangle$, etc... [2], on peut calculer par récurrence tous les éléments de matrice $\langle 0 | x^i | 0 \rangle$. Comme d'autre part les fonctions $g_v(x)$ sont connues analytiquement, le calcul des éléments non diagonaux en v de l'opérateur x^i est simplement ramené à celui d'éléments diagonaux pour le niveau de vibration fondamental.

3) GENERATION DE FONCTIONS D'ONDES ROVIBRATIONNELLES PAR LA METHODE H.T.S.

La résolution de l'équation de Schrödinger radiale par la méthode W.K.B. est possible (voir chapitre 1) si l'énergie potentielle correspondant à chaque niveau E_{vJ} est choisie de la forme

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

Avec la notation adoptée par J.L. DUNHAM [36], cette expression devient

$$\frac{V(x,J)}{B_e} = \gamma^{-2} x^2 (1 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots) + \frac{J(J+1)}{(1+x)^2}$$

Soit encore

$$\frac{V(x,J)}{B_e} = \gamma^{-2} x^2 (1 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots) + J(J+1) (1 - 2x + 3x^2 \dots)$$

De façon à retrouver pour $V(x,J)$ la même forme que pour $V(x)$ (potentiel sans rotation), on pose

$$x_J = x - \gamma^2 \beta + \gamma^4 \beta^2 [\dots]$$

$$\gamma_J = \gamma \left[1 - \frac{3}{2} (a_1 + 1) \gamma^2 \beta \right] + \gamma^5 \beta^2 [\dots]$$

$$a_{1J} = a_1 + [4(a_2 - 1) - 3a_1(a_1 + 1)] \gamma^2 \beta + \gamma^4 \beta^2 [\dots]$$

$$a_{nJ} = a_n + [A_n] \gamma^2 \beta + \gamma^4 \beta^2 [\dots]$$

Dans ces expressions, β représente la valeur $J(J+1)$.

$$\frac{V(x,J)}{B_e} = \gamma_J^{-2} x_J^2 (1 + a_{1J} x_J + a_{2J} x_J^2 + \dots)$$

Ce potentiel est donc exprimé en fonction de nouvelles quantités γ_J , x_J et a_{iJ} , calculées au second ordre en β , et a la même forme que le potentiel sans rotation.

4) CALCUL DES ELEMENTS DE MATRICE DE L'OPERATEUR x^i NON DIAGONAUX EN v ET J

α) Elements non diagonaux en v "avec rotation" (diagonaux en J).

Le calcul est en tout point semblable à celui du paragraphe 2. On définit cette fois la fonction $g_{vJ}^{OJ}(x_J)$ par la relation

$$\psi_{vJ}(x_J) = g_{vJ}^{OJ}(x_J) \psi_{OJ}(x_J)$$

L'élément de matrice diagonal en J devient alors

$$\langle v''J | x^i | v'J \rangle = \frac{\langle OJ | g_{v''J}^{OJ}(x_J + \gamma^2\beta)^n g_{v'J}^{OJ} | OJ \rangle}{\langle OJ | g_{v''J}^{OJ} |^2_{OJ} \rangle^{1/2} \langle OJ | g_{v'J}^{OJ} |^2_{OJ} \rangle^{1/2}}$$

Les fonctions g_{vJ}^{OJ} ont les mêmes expressions que les fonctions g_v mais les coefficients de Dunham et γ sont les fonctions dépendantes de J que nous avons données dans le paragraphe 3.

β) Elements non diagonaux en v et J.

Toujours par la même méthode, on définit cette fois une fonction $g_{v'J}^{OJ''}$, telle que l'équation suivante soit vérifiée

$$\psi_{v'J} = g_{v'J}^{OJ''} \psi_{OJ''}$$

On obtient

$$g_{v'J}^{OJ''}(x_{J''}) = g_{v'J'}^{OJ'}(x_{J''} - \gamma^2\Delta) g_{OJ'}^{OJ''}(x_{J''})$$

Pour les transitions permises $J' = J'' \pm 1$, Δ a pour expression

$$\Delta = \beta' - \beta''$$

$g_{OJ'}^{OJ''}(x_{J''})$ est une fonction de Δ , des coefficients $a_{iJ''}$ de Dunham, de $\gamma_{J''}$ et de $x_{J''}$.

Finalement, l'expression de l'élément non diagonal en v et J de l'opérateur puissance du déplacement relatif x^i prend la forme

$$\langle v''J'' | x^i | v'J' \rangle = \frac{\langle OJ'' | g_{v''J''}^{OJ''}(x_{J''} + \gamma^2 \beta'')^n g_{v'J'}^{OJ''} | OJ'' \rangle}{\langle OJ'' | g_{v''J''}^{OJ''} | OJ'' \rangle^{1/2} \langle OJ'' | g_{v'J'}^{OJ''} | OJ'' \rangle^{1/2}}$$

Il est donc possible, par cette méthode analytique, de calculer les éléments de matrice non diagonaux en v et J à partir d'éléments diagonaux en v et J pour l'état de vibration fondamental. Ces calculs, simples quand les fonctions sont développées jusqu'à des puissances faibles de γ ($\frac{1}{2}$ ou 1) deviennent très longs dès que Δv est grand et que les expressions sont développées jusqu'à des puissances grandes de γ .

Nous avons entrepris le calcul des éléments non diagonaux $\langle OJ'' | x^i | 4J' \rangle$ jusqu'à $i=6$ à l'aide de cette méthode quand R.H. TIPPING et J.F. OGILVIE [37] nous ont aimablement communiqué leurs résultats calculés jusqu'à $v'=5$, $v''=5$, $i=6$, avec des expressions développées jusqu'à la cinquième puissance de γ [9].

5) COEFFICIENTS $C_{v''v'}$, $D_{v''v'}$, DU FACTEUR "HERMAN-WALLIS" $F(m)$

Puisqu'on connaît les éléments non diagonaux en v et J , il est possible de calculer le facteur $F(m)$ qui traduit la variation de l'élément de matrice $M_{(v'',v',m)}$ avec le nombre m

$$F_v^{v+n}(m) = \left[\frac{\sum_{i=0}^{\infty} M_i \langle v'' J'' | x^i | v'' + n, J'' \pm 1 \rangle}{M_{(v'', v'' + n, 0)}} \right]$$

$$= 1 + C_{v'', v'' + n} m + D_{v'', v'' + n} m^2 + \dots$$

Il est donc possible par cette méthode de déterminer les coefficients M_i du développement du moment dipolaire soit à partir de $M_{(v'', v', 0)}$, soit à partir de $F_{(v'', v', m)}$. En fait, les premières quantités sont généralement plus précises : on calcule donc M_i à partir de $M_{(v'', v', 0)}$ en déterminant seulement le signe des M_i à partir de $F_{(v'', v', m)}$. Quand ce calcul est effectué, on vérifie que les valeurs de M_i ainsi déterminées donnent au facteur $F_{(v'', v', m)}$ la valeur attendue (expérimentale).

Cette méthode joint donc à sa simplicité l'avantage de fournir un test d'autocohérence.

— CONCLUSION —

La détermination de paramètres moléculaires très précis des molécules HBr et DBr a été effectuée à partir des mesures à haute résolution des nombres d'ondes d'environ 800 raies d'absorption situées dans le proche infra-rouge. Une étude critique de l'adaptation des conditions expérimentales à ce type de mesures nous a permis d'utiliser au mieux les performances des différents spectromètres dont nous nous sommes servis.

Nous avons mis en évidence des écarts à l'approximation de Born-Oppenheimer significatifs devant la précision des mesures et nous avons dû, pour en rendre compte, comparer les constantes d'équilibre des variétés hydrogénées et deutérées. Outre son intérêt théorique, cette comparaison permet de déduire les valeurs numériques des constantes des molécules $T^{81}\text{Br}$ et $T^{79}\text{Br}$ avec une précision supérieure à celle qu'il est possible d'atteindre dans le modèle classique.

Nous avons souligné les avantages et inconvénients de différentes fonctions potentielles et nous avons montré qu'en raison de son grand rayon de convergence, c'est le potentiel de type Simons-Parr-Finlan qui s'approche le plus du potentiel numérique R.K.R. si les distances relatives internucléaires deviennent importantes. Au voisinage du minimum de la courbe de potentiel, le potentiel de Dunham s'identifie à celui de Simons.

La détermination des fonctions d'ondes des six premiers niveaux de vibration à partir des coefficients du potentiel de Dunham et les mesures d'intensité des raies des bandes 0-2, 0-3, 0-4 et 0-5 ont permis de calculer les cinq premiers coefficients du développement en série du moment dipolaire de la molécule ainsi que les durées de vie des états excités de vibrations ($v = 1$ à 5) en absence de collision.

Ce travail constitue en fait une première étape du programme de recherche de notre équipe puisque des études similaires sont actuellement en cours de réalisation sur les molécules HCl, DCl, HI et DI. Nous espérons dans un proche avenir confirmer expérimentalement l'anomalie probable sur laquelle TIPPING a attiré l'attention : la loi de variation du moment dipolaire de la molécule HI en fonction de la distance internucléaire s'écarterait totalement de celle de tous les autres hydracides.

Parallèlement à ces études par spectroscopie classique, nous mettons au point à l'heure actuelle des lasers pulsés de puissance accordables dans toute la région spectrale $2\mu - 4\mu$ qui permettront d'effectuer des pompages optiques directs sur les états excités de vibration ($v \geq 2$) de ces hydracides gazeux. Lorsque ces lasers seront achevés, nous nous proposons de faire, par des techniques de fluorescence, l'étude de la relaxation vibrationnelle induite par les collisions entre ces molécules polaires.

Cette partie de notre programme de recherche nécessite, pour être menée à bien, que soit déterminé le plus grand nombre possible de paramètres moléculaires des molécules concernées. C'est le but du présent travail qui constitue ainsi l'introduction indispensable à ces futures études.