

50376  
1976  
151

UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

N° d'ordre 612

50376  
1976  
151

# THESE

*présentée à*

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES  
ET TECHNIQUES DE LILLE

*pour obtenir le titre de*

DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ

*par*

*Nicole MONNANTEUIL*

\*

SPECTRES HAUTE RESOLUTION INFRAROUGE

ET MICROONDE DE LA BANDE  $\nu_3$  DE L'OZONE



*Soutenue le 12 octobre 1976 devant la Commission d'examen*

*Membres du Jury*

<i>M.</i>	<i>WERTHEIMER</i>	<i>Président</i>
<i>M.</i>	<i>BELLET</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>MM.</i>	<i>JOUVE</i>	<i>Examineurs</i>
	<i>BARBE</i>	
	<i>FONTANELLA</i>	

U. E. R. DE PHYSIQUE FONDAMENTALE

*Ce travail a été effectué à l'U. E. R. de Physique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, dans le Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Laboratoire Associé au C. N. R. S., dirigé par Monsieur le Professeur WERTHEIMER qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le Jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus profonde gratitude.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur BELLET qui a dirigé ce travail et en a suivi les différentes phases avec intérêt.*

*Je remercie particulièrement Monsieur le Professeur JOUVE et Monsieur BARBE pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail.*

*Mes vifs remerciements vont également à Monsieur FONTANELLA qui a bien voulu se joindre au Jury.*

*Que toute ma sympathie soit acquise aux membres du Laboratoire, et en particulier à B. DUTERAGE et à J. C. DEPANNEMAECHEK, pour l'amitié qu'ils m'ont témoignée.*

*Je ne saurais oublier ceux qui ont contribué à la réalisation matérielle de ce mémoire et particulièrement Mademoiselle DHOLLANDE qui s'est chargée avec gentillesse de la frappe du manuscrit et Monsieur RAFFAUD qui a reproduit avec compétence les figures et les courbes.*

## I N T R O D U C T I O N

L'absorption du rayonnement électromagnétique par l'atmosphère terrestre est due, entre autres, à des molécules de type toupie asymétrique légère telles que  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O}_3$ . Il est donc important d'en étudier les spectres, en laboratoire, pour obtenir des données précises sur la valeur des niveaux d'énergie et sur l'intensité des raies de vibration-rotation.

Les spectromètres infrarouges actuels permettent d'enregistrer les bandes vibrorotationnelles de ces molécules avec une résolution inférieure à  $0.02 \text{ cm}^{-1}$ . Toutefois, la densité et la complexité de tels spectres nécessitent souvent une étude microonde préalable, permettant d'accéder aux constantes de rotation des différents états vibrationnels. L'identification des spectres infrarouges est alors possible à partir d'un calcul systématique des fréquences et des intensités des transitions vibrorotationnelles. Nous avons déjà utilisé cette méthode pour l'étude des bandes  $\nu_1 + \nu_3$  et  $(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3) - \nu_2$  de l'anhydride sulfureux [26].

Dans ce travail, nous nous intéressons à la bande  $\nu_3$  de l'ozone, présentant une forte absorption dans la fenêtre atmosphérique à  $10 \mu\text{m}$ . L'étude de cette bande est délicate en raison de la résonance de Coriolis liant les deux états  $\nu_1 = 1$  et  $\nu_3 = 1$ . Nous exposerons alors les bases théoriques nécessaires à la construction d'un modèle adapté à ce problème. Puis, après avoir tracé les grandes lignes de sa mise en forme numérique, nous exploiterons nos méthodes de calcul à l'identification et à l'analyse d'un spectre haute résolution de cette bande.

**PARTIE I**

**ETUDE THEORIQUE**

## A - CALCUL DES NIVEAUX D'ÉNERGIE

En utilisant l'approximation de BORN-OPPENHEIMER, l'étude d'un système moléculaire, constitué de noyaux et d'électrons, se ramène au problème d'un ensemble de noyaux qui se déplacent dans un champ de forces dérivant d'un potentiel  $V$ .

Dans le cadre de l'approximation adiabatique, les mouvements des noyaux se décomposent en mouvements d'ensemble qui n'altèrent pas la configuration électronique d'équilibre et en petits mouvements autour de cette position d'équilibre. Le mouvement de translation d'ensemble des noyaux ne contribuant pas aux phénomènes étudiés en spectroscopie, on l'élimine en rapportant le mouvement de la molécule à un repère galiléen  $GXYX$ , dont l'origine est au centre de gravité  $G$  de l'ensemble des noyaux. Les coordonnées de rotations sont définies par le choix d'un système d'axes orthonormés  $Gxyz$ , liés à la molécule. L'utilisation d'axes mobiles répondant aux conditions d'ECKART permet la séparation approximative de la vibration et de la rotation. D'autre part, il est d'usage, dans l'étude des petits mouvements autour d'une position d'équilibre stable, d'utiliser les coordonnées normales qui diagonalisent la partie quadratique du potentiel.

En résumé, nous devons résoudre l'équation

$$H\Psi = (T + V) \Psi = E\Psi$$

$T$  est l'opérateur associé à l'énergie cinétique des noyaux dans le repère  $GXYZ$ .

$E$  est la valeur propre du hamiltonien  $H$  associée à l'état propre  $\Psi$ . Cette énergie correspond uniquement aux mouvements de vibration des noyaux et aux mouvements de rotation d'ensemble de ces noyaux. La partie vibrationnelle de cette énergie est en général beaucoup plus grande que la partie rotationnelle.

# 1. HAMILTONIEN DE VIBRATION-ROTATION

## a) HAMILTONIEN DE DARLING ET DENNISON

Le hamiltonien utilisé pour cette étude est celui proposé par DARLING et DENNISON [ 1 ] :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \mu^{1/2} (P_{\alpha} - p_{\alpha}) \mu_{\alpha\beta} \mu^{-1/2} (P_{\beta} - p_{\beta}) \mu^{1/2} + \frac{1}{2} \sum_k \mu^{1/2} p_k \mu^{-1/2} p_k \mu^{1/2} + V$$

WATSON a montré qu'il était possible de simplifier cette expression et d'écrire le hamiltonien sous la forme : [ 2 ]

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} (P_{\alpha} - p_{\alpha}) \mu_{\alpha\beta} (P_{\beta} - p_{\beta}) + \frac{1}{2} \sum_k \Pi_k^2 - \frac{1}{8} \hbar^2 \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha} + V$$

avec  $\alpha, \beta$  prenant les valeurs  $x, y, z$  caractérisant les axes du trièdre mobile lié à la molécule

- $k, l$  représentant les modes normaux de vibration
- $P_{\alpha}$  composantes sur les axes  $x, y, z$  du moment angulaire total
- $p_{\alpha}$  composantes sur les axes  $x, y, z$  du moment angulaire interne

En l'absence de spin

$$p_{\alpha} = \sum_{kl} \zeta_{kl}^{\alpha} \theta_k \Pi_l$$

les  $\zeta_{kl}^{\alpha}$  étant les coefficients de couplage de Coriolis.

- $\mu_{\alpha\beta}$  composantes de l'inverse du tenseur d'inertie instantané et  $\mu$ , le déterminant de la matrice associée.
- $\Pi_k$  moments conjugués des coordonnées normales de vibration  $\theta_k$ .
- $V$  la fonction potentiel.

Les noyaux de la molécule effectuant de petites oscillations autour de la configuration d'équilibre, choisie comme référence, il est possible de développer en série le tenseur de composantes  $\mu_{\alpha\beta}$ , en fonction des coordonnées normales :

$$\mu_{\alpha\beta} = \mu^{\circ}_{\alpha\beta} + \sum_k \left( \frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial \theta_k} \right)_{\circ} \theta_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left( \frac{\partial^2 \mu_{\alpha\beta}}{\partial \theta_k \partial \theta_l} \right)_{\circ} \theta_k \theta_l + \dots$$

Et le hamiltonien s'écrit sous la forme : [ 3 ]

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + \dots$$

avec :

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \mu_{\alpha\beta}^{\circ} P_{\alpha} P_{\beta} + \frac{1}{2} \sum_k (\Pi_k^2 + \omega_k^2 \Theta_k^2)$$

$$H_1 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \sum_k \left( \frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial \Theta_k} \right)_{\circ} \Theta_k P_{\alpha} P_{\beta} - \sum_{\alpha, \beta} \mu_{\alpha\beta}^{\circ} P_{\alpha} P_{\beta}$$

$$+ \sum_{k, l, m} K_{klm} \Theta_k \Theta_l \Theta_m$$

$$H_2 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{k, l} \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \mu_{\alpha\beta}}{\partial \Theta_k \partial \Theta_l} \right)_{\circ} \Theta_k \Theta_l P_{\alpha} P_{\beta}$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \sum_k \left( \frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial \Theta_k} \right)_{\circ} (P_{\alpha} \Theta_k + \Theta_k P_{\alpha}) P_{\beta}$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \mu_{\alpha\beta}^{\circ} P_{\alpha} P_{\beta} - \frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}^{\circ} + \sum_{k, l, m, n} K_{klmn} \Theta_k \Theta_l \Theta_m \Theta_n$$

$H_0$  est le hamiltonien d'un rotateur rigide de tenseur d'inertie  $(\mu_{\alpha\beta}^{\circ})^{-1}$ .

### b) TRAITEMENT DU HAMILTONIEN

Le développement du hamiltonien sous la forme

$H = H_0 + H_1 + H_2 \dots$  correspond en fait à un groupement des termes par ordre de grandeur. Il est alors possible de considérer les termes  $H_1, H_2 \dots$  comme termes de perturbation du hamiltonien d'ordre zéro  $H_0$ .

Toutefois, un tel développement nécessite l'examen des dégénérescences.

Pour les toupies asymétriques,  $H_0$  est uniquement affecté de la dégénérescence M, liée à l'isotropie de l'espace. Son influence peut être écartée en adjoignant  $P_z$  à  $H_0$  pour définir la base des vecteurs d'état du problème non perturbé.

Pour que le développement de la théorie des perturbations soit justifié, il faut aussi que les corrections apportées à l'énergie d'ordre zéro ne soient pas trop importantes. C'est-à-dire que si l'on considère un opérateur de perturbation  $O_I$  couplant deux états  $|E_1\rangle$  et  $|E_2\rangle$ , la quantité

$$\left| \frac{\langle E_1 | O_I | E_2 \rangle}{E_1^0 - E_2^0} \right|$$

doit être petite devant l'unité.

Comme  $H$  est la somme de deux termes indépendants :  $\frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \mu_{\alpha\beta}^0 P_\alpha P_\beta$  qui n'agit que dans l'espace des rotations et  $\frac{1}{2} \sum_k \Pi_k^2 + \omega_k^2 \theta_k^2$  qui n'agit que dans l'espace des vibrations, les états  $|E_1\rangle$  et  $|E_2\rangle$  peuvent s'écrire  $|E_R\rangle \otimes |E_V\rangle$  où  $|E_R\rangle$  représente un état de l'espace de rotation et  $|E_V\rangle$  un état de l'espace de vibration.

Les opérateurs de perturbation se mettent tous sous la forme  $O_R \cdot O_V$  où  $O_R$  est un opérateur agissant dans l'espace de rotation et  $O_V$  un opérateur agissant dans l'espace de vibration. Leurs éléments de matrice dans la base des vecteurs propres du hamiltonien d'ordre zéro s'écrivent :

$$\langle E_R | O_R | E_{R'} \rangle \langle E_V | O_V | E_{V'} \rangle$$

Bien que non dégénérées, les valeurs propres  $E_1^0$  et  $E_2^0$  de  $H_0$ , peuvent être telles que  $|E_1^0 - E_2^0|$  cesse d'être grand par rapport à  $\langle E_R | O_R | E_{R'} \rangle \langle E_V | O_V | E_{V'} \rangle$ . On se trouve alors dans un cas de quasi-dégénérescence et il faut isoler de l'espace dans lequel agissent  $H_0$  et l'opérateur de perturbation, le sous-espace correspondant à ces valeurs propres quasi-dégénérées.

Ceci se produit notamment pour les états de rotation d'un même niveau de vibration ( $E_V^0 = E_{V'}^0$ ) qui doivent être considérés comme s'ils appartenait à un sous-espace d'états quasi-dégénérés de ce niveau de vibration.



De même, lorsque  $E_v^\circ \approx E_{v'}^\circ$ , il faut isoler le sous-espace des états de rotation des deux niveaux de vibration. C'est le cas des niveaux de rotation couplés par résonance de Coriolis.

Ce raisonnement peut aussi s'étendre aux cas de polyades d'états vibrationnels interagissants [4].

Ceci veut dire, qu'à un ordre d'approximation choisi, nous éliminons dans le hamiltonien, tous les opérateurs qui couplent les différents groupes de niveaux considérés comme sous-espaces d'états quasi-dégénérés, pour obtenir une matrice du hamiltonien, qui se décompose en blocs suivant le schéma de résonance de la molécule.

Cette décomposition s'opère par la méthode des transformations de contact [5]. Cette méthode consiste à faire subir au hamiltonien une suite de transformations unitaires  $T$  de la manière suivante :

le hamiltonien une fois transformé  
 $H^{(1)} = T^{(1)} H (T^{(1)})^{-1}$  se réarrange sous la forme  
 $H^{(1)} = H_0^{(1)} + H_1^{(1)} + H_2^{(1)} + \dots$   
 et on choisit  $T^{(1)}$  de manière à ce que  $H_0^{(1)} = H_0$ .  
 La matrice de  $H_1^{(1)}$  se factorise en blocs suivant le schéma de résonance de la molécule.

Après  $N$  transformations de ce type, le hamiltonien s'écrit :

$$H^{(N)} = H_0 + H_1^{(1)} + \dots H_i^{(i)} + \dots H_N^{(N)} + H_{N+1}^{(N)} + \dots$$

Pour calculer l'énergie à l'ordre  $2N$ , il suffit donc de diagonaliser la matrice du hamiltonien transformé :

$$H^T = H_0 + H_1^{(1)} + \dots H_i^{(i)} + \dots H_N^{(N)} + \text{diag}(H_{N+1}^{(N)} + \dots H_{2N}^{(N)})$$

où  $\text{diag}(h)$  signifie que seuls sont à prendre en compte, les opérateurs

de  $h$  ayant des éléments matriciels non nuls dans les blocs d'états vibrationnels non résonnants et dans les blocs de résonance.

## 2. HAMILTONIEN ROTATIONNEL POUR LES ÉTATS NON RÉSONNANTS

Nous venons de montrer qu'il est possible, pour calculer les niveaux d'énergie, de diagonaliser partiellement la matrice du hamiltonien.

Nous nous intéressons tout d'abord à la restriction de cette matrice à un bloc constitué par un seul état vibrationnel non résonnant  $|v\rangle$ .

Dans cet état, nous pouvons écrire le hamiltonien transformé  $H^T$  sous la forme :  $E_v \mathcal{E} + H_{rot}^V$   
 où  $E_v$  est l'énergie vibrationnelle de l'état  $|v\rangle$   
 $\mathcal{E}$  est l'opérateur identité et  
 $H_{rot}^V$  est le hamiltonien rotationnel de l'état  $|v\rangle$ .

### a) FORME DU HAMILTONIEN $H_{rot}^V$

Comme le montre WATSON [6], le hamiltonien de rotation s'écrit sous la forme standard :

$$H_{rot}^V = \sum_{\substack{p,q,r \\ p+q+r \text{ pair}}} h_{p,q,r}^V (P_x^p P_y^q P_z^r + P_z^r P_y^q P_x^p)$$

Ce hamiltonien soumis à une transformation unitaire judicieusement choisie s'écrit alors sous une forme réduite

$$H_{red}^V = \sum_{\substack{p,q,r \\ p+q+r \text{ pair}}} h_{pqr}^{VV} (P_x^p P_y^q P_z^r + P_z^r P_y^q P_x^p)$$

où  $n$  apparaît qu'un nombre minimum de coefficients non nuls et ce nombre est le nombre maximum de coefficients déterminables à partir de résultats expérimentaux.

Dans la représentation  $I^r$ , ce hamiltonien réduit se développe sous la forme [ 7 ] :

$$\begin{aligned}
 H_{\text{red}}^v &= \frac{A+C}{2} P^2 - \Delta_J P^4 + H_J P^6 + \frac{A-C}{2} \left( \frac{\kappa-1}{2} P^2 + \frac{3-\kappa}{2} P_z^2 \right) \\
 &- \Delta_{JK} P^2 P_z^2 - \Delta_K P_z^4 + H_{JK} P^4 P_z^2 + H_{KJ} P^2 P_z^4 + H_K P_z^6 \\
 &+ \frac{A-C}{2} \cdot \frac{1+\kappa}{2} (P_x^2 - P_y^2) - 2\delta_J P^2 (P_x^2 - P_y^2) - \delta_K Z(2) \\
 &+ 2h_J P^4 (P_x^2 - P_y^2) + h_{JK} P^2 Z(2) + h_K Z(4)
 \end{aligned}$$

avec  $Z(i) = (P_x^2 - P_y^2) P_z^i + P_z^i (P_x^2 - P_y^2)$

b) CHOIX DE LA BASE-SYMETRIE DE LA MATRICE ENERGIE

Le Hamiltonien réduit proposé par WATSON possède les propriétés suivantes. :

- il est totalement symétrique pour les opérations de symétrie du groupe  $D_2$ .
- les éléments de matrice dans la base de la toupie symétrique sont du type  $\Delta K = 0, \pm 2$ .

Les vecteurs de base de la toupie symétrique n'appartiennent pas au groupe  $D_2$ , mais comme l'a montré MULLIKEN [ 8 ], il existe des combinaisons linéaires de ces vecteurs qui appartiennent à ce groupe de symétrie.

Le passage de l'ancienne base à la nouvelle base se fait par l'intermédiaire d'une matrice de WANG [ 9 ]. Les vecteurs de cette nouvelle base s'écrivent :

$$2^{-1/2} [ |J, K, M \rangle + (-1)^Y |J, -K, M \rangle ]$$

Après réarrangement de l'ordre de ces vecteurs, la matrice énergie se scinde en quatre sous-matrices correspondant chacune à une représentation irréductible du groupe de symétrie  $D_2$  : [ 10 ]

	K	$\gamma$
$E^+$	e	e
$E^-$	e	o
$O^+$	o	e
$O^-$	o	o

Conformément à la notation de MULLIKEN, les niveaux rotationnels sont repérés par les valeurs de  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  de la manière suivante :

dans la représentation  $I^r$

	J pair $K_a K_c$	J impair $K_a K_c$
$E^+$	e e	e o
$E^-$	e o	e e
$O^+$	o e	o o
$O^-$	o o	o e

### 3. HAMILTONIEN DANS LE CAS DE DEUX ETATS COUPLES PAR RÉSONANCE DE CORIOLIS

#### a) GENERALITES

La résonance de Coriolis est une résonance couplant les états de rotation d'états vibrationnels de symétrie différente.



Nous avons déjà noté (1-b) qu'une condition nécessaire pour qu'il y ait couplage entre deux niveaux est qu'ils aient des énergies de valeurs voisines.

D'autre part, il faut que les vecteurs d'état vibrorotationnels associés à ces niveaux soient du même type de symétrie. En effet, le hamiltonien étant invariant pour les opérations du groupe de symétrie de la molécule, il faut que les vecteurs d'état  $|E_1\rangle$  et  $|E_2\rangle$  soient du même type de symétrie, pour que les éléments de matrice  $\langle E_1 | H | E_2 \rangle$  soient non nuls.

Enfin, comme le hamiltonien commute avec  $P^2$ , le carré du moment angulaire total, les niveaux couplés doivent avoir même valeur de J.

#### b) OPERATEURS D'INTERACTION

Dans le développement du hamiltonien donné en (1-a), nous remarquons qu'il existe des opérateurs, qui, ayant une dépendance rotationnelle, peuvent avoir des éléments de matrice non nuls entre vecteurs d'états vibrorotationnels appartenant à des états de vibration différents.

Citons par exemple le terme

$$\sum_{\alpha, \beta} \mu_{\alpha\beta}^0 P_{\alpha} P_{\beta} \text{ de } H_1$$

et le terme

$$\sum_{\alpha, \beta} \sum_{k, l} \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \mu_{\alpha\beta}}{\partial \theta_k \partial \theta_l} \right) \theta_k \theta_l P_{\alpha} P_{\beta} \text{ de } H_2$$

qui contribuent au couplage entre états vibrationnels résonnants. Après une transformation de contact vibrationnelle comme indiqué en (1-b), ces opérateurs subsistent dans le développement du hamiltonien transformé : dans  $H_1^{(1)}$  et dans  $\text{diag}(H_2^{(1)})$ .

L'utilisation des propriétés de symétrie de la molécule,

permet de connaître les opérateurs ayant des éléments de matrice non nuls dans la restriction de la matrice du hamiltonien au bloc de résonance considéré.

c) FORME DU HAMILTONIEN

Nous avons montré qu'il est possible pour calculer les niveaux d'énergie affectés de résonance de Coriolis, de diagonaliser partiellement la matrice du hamiltonien. Nous nous intéressons alors à la restriction de cette matrice à un bloc constitué de deux états vibrationnels  $|v\rangle$  et  $|v'\rangle$ .

Les opérateurs agissant dans ce sous-espace sont de deux types :

- les opérateurs ayant des éléments de matrice diagonaux par rapport au nombre quantique  $v$ , nous les regroupons dans la notation  $H^{vv}$ .

- les opérateurs d'interaction, n'ayant que des éléments de matrice non diagonaux en  $v$ . Ils sont désignés par  $H^{vv'}$ .

\* Opérateur  $H^{vv}$

Cet opérateur n'agit que sur les vecteurs d'un même état vibrationnel. Il est alors possible d'écrire  $H^{vv}$  sous la forme  $E_v \mathbb{E} + H_{rot}^v$

où  $E_v$  est l'énergie vibrationnelle de l'état  $|v\rangle$  si celui-ci n'est pas affecté d'une résonance vibrationnelle

$\mathbb{E}$  est l'opérateur identité et

$H_{rot}^v$  est le hamiltonien de rotation de l'état vibrationnel  $|v\rangle$

L'application d'une transformation de contact rotationnelle permet d'écrire ce hamiltonien  $H_{rot}^v$  sous la forme réduite  $H_{red}^v$ , proposée par WATSON.

Ceci s'applique aux deux opérateurs de type  $H^{vv}$  agissant sur les vecteurs de chacun des deux états vibrationnels  $|v\rangle$  et  $|v'\rangle$  :

- pour les vecteurs de l'état vibrationnel  $|v\rangle$  :

$$H^v_{red} = e^{is^v} H^v_{rot} e^{-is^v}$$

- pour les vecteurs de l'état vibrationnel  $|v'\rangle$  :

$$H^{v'}_{red} = e^{is^{v'}} H^{v'}_{rot} e^{-is^{v'}}$$

\* Opérateurs  $H^{vv'}$

Un opérateur  $H^{vv'}$  se transforme alors en  $\mathcal{H}^{vv'}$  de la manière suivante :

$$\mathcal{H}^{vv'} = e^{is^v} H^{vv'} e^{-is^v}$$

sous la forme la plus générale, le hamiltonien d'interaction  $H^{vv'}$  s'écrit :

$$H^{vv'} = \sum_{p,q,r} h^{vv'}_{p,q,r} (p_x^p p_y^q p_z^r + p_z^r p_y^q p_x^p)$$

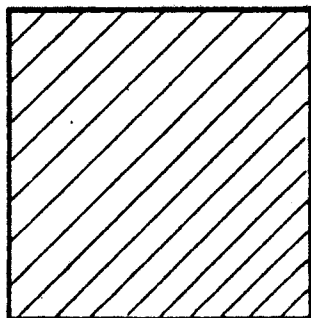
et le hamiltonien transformé se développe sous la forme :

$$\mathcal{H}^{vv'} = \sum_{p,q,r} \tilde{h}^{vv'}_{p,q,r} (p_x^p p_y^q p_z^r + p_z^r p_y^q p_x^p)$$

Nous limitons le développement aux valeurs de  $p + q + r$  inférieures ou égales à 2. Il faut alors rappeler que la symétrie du problème impose le nombre des termes ayant des éléments de matrice non nuls dans la restriction de la matrice énergie au bloc de résonance.

d) STRUCTURE DE LA MATRICE DU HAMILTONIEN

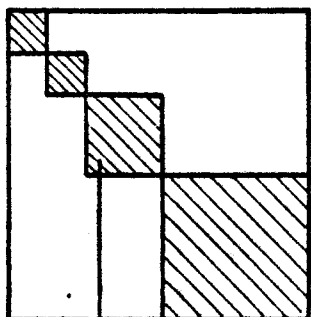
Il est possible de visualiser les transformations subies par le hamiltonien, en examinant l'évolution de la matrice énergie :



Matrice du hamiltonien de DARLING et DENNISSON.



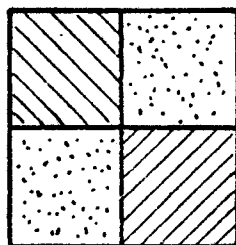
Transformations de contact vibrationnelles.



Matrice du hamiltonien transformé.  
Matrice diagonale en blocs correspondants aux polyades d'états vibrationnels interagissants.



Restriction à un bloc de résonance.



éléments de matrice de  $H^{v'v'}$

éléments de matrice de  $H^{vv}$

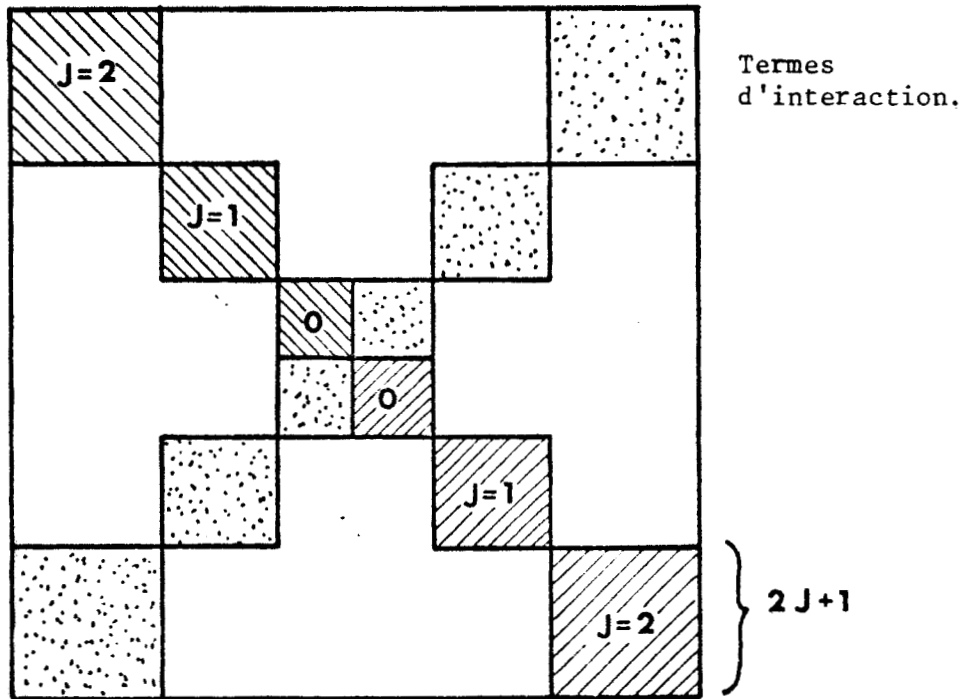
Matrice du hamiltonien associé à deux états vibrationnels quasi dégénérés.

Nous nous intéressons alors à cette dernière matrice, restriction correspondant à deux états vibrationnels  $|v\rangle$  et  $|v'\rangle$ .

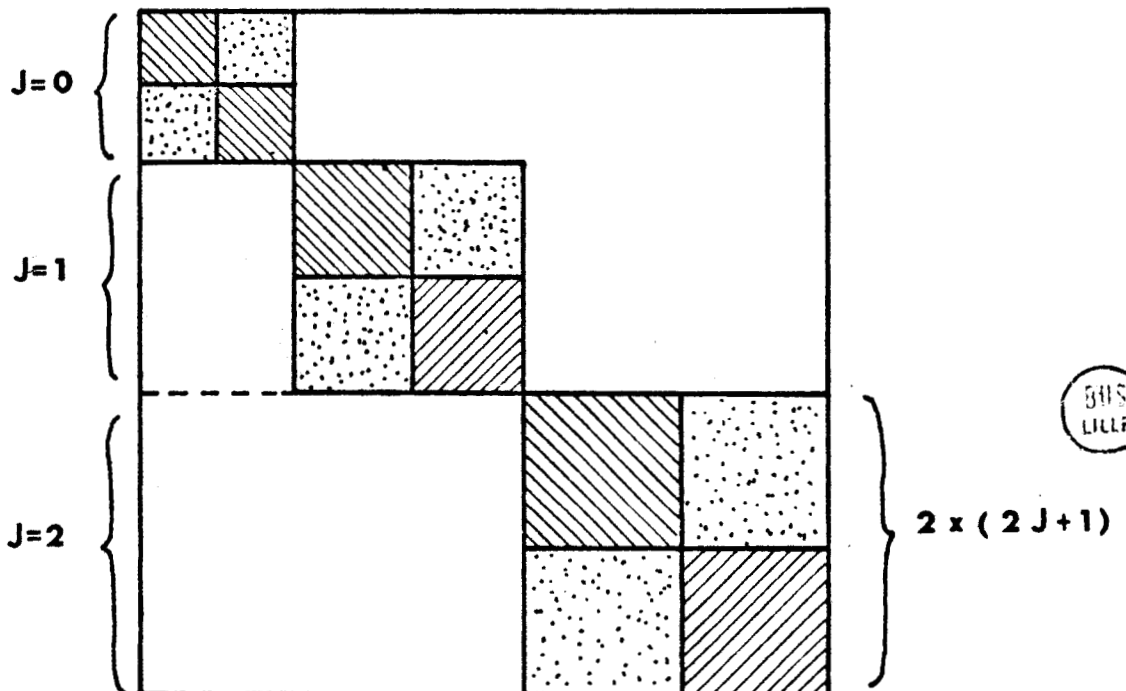
L'espace des états de rotation est rapporté à la base de la toupie symétrique dont les vecteurs sont notés  $|J, K, M\rangle$ .

Comme le hamiltonien commute avec le carré du moment angulaire total, les éléments de la matrice sont diagonaux en  $J$ .





Par réarrangement des lignes et des colonnes, cette matrice se factorise en blocs correspondants chacun à une valeur de  $J$ .



Après les transformations de contact rotationnelles  $e^{is^V}$ , les parties hachurées représentent les éléments de matrice du hamiltonien rotationnel de type WATSON ; quant aux parties pointillées, ce sont les éléments de matrice des opérateurs  $\mathcal{H}^{VV}$ .

Les valeurs propres de cette matrice donnent directement les énergies des niveaux vibrorotationnels. Il est toutefois utile de choisir une base adaptée à la symétrie de la molécule pour diagonaliser des matrices d'ordre minimum.

#### 4. APPLICATION A LA MOLECULE D'OZONE

L'ozone est une molécule non linéaire formée de trois atomes d'oxygène. C'est une toupie asymétrique légère.

La configuration d'équilibre de cette molécule appartient au groupe de symétrie  $C_{2v}$ . Elle est représentée sur la figure I. L'axe de symétrie est l'axe de moyenne inertie, l'axe de plus grande inertie est perpendiculaire au plan de la molécule. La représentation  $I^F$  :

$$\begin{aligned}x &\rightarrow b \\y &\rightarrow c \\z &\rightarrow a\end{aligned}$$

est, en raison de la valeur de  $\kappa$  ( $\kappa \approx -0.97$ ), adaptée à l'étude d'une telle molécule.

Les trois modes de vibration associées aux coordonnées normales  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$  sont schématisés sur la figure II.

La table I rappelle la table de caractères du groupe  $C_{2v}$ , groupe de recouvrement de la molécule. Les types de symétrie des coordonnées normales y figurent ainsi que les types de symétrie des composantes sur les axes mobiles du moment angulaire total P.

Le calcul des niveaux d'énergie de cette molécule nécessite le choix d'un schéma de résonance. Nous nous limitons à l'étude des niveaux d'énergie des états vibrationnels fondamentaux.

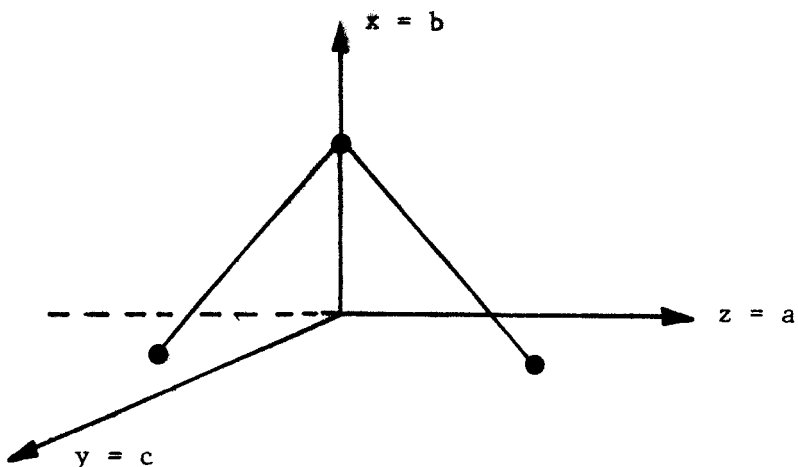
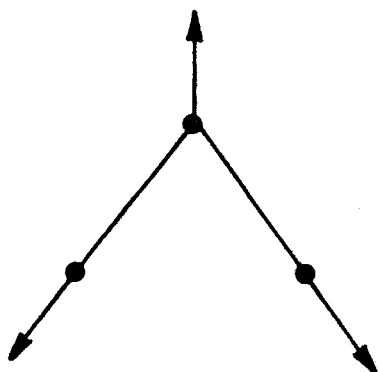
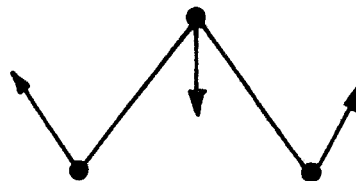


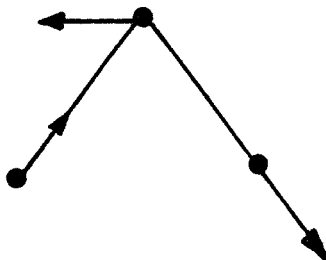
FIGURE I



$\theta_1$  coordonnée associée à la vibration d'élongation symétrique  $\nu_1$ .



$\theta_2$  coordonnée associée à la vibration de déformation angulaire  $\nu_2$ .



$\theta_3$  coordonnée associée à la vibration d'élongation antisymétrique  $\nu_3$ .



FIGURE II

$C_{2v}$	E	$\sigma_{xy}$	$\sigma_{xz}$	$C_2^{(x)}$	Moment angulaire total	Coordonnées normales
A <sub>1</sub>	1	1	1	1		$\Theta_1, \Theta_2$ $\Pi_1, \Pi_2$
A <sub>2</sub>	1	-1	-1	1	P <sub>x</sub>	
B <sub>1</sub>	1	-1	1	-1	P <sub>y</sub>	$\Theta_3$ $\Pi_3$
B <sub>2</sub>	1	1	-1	-1	P <sub>z</sub>	

Table de caractères du groupe  $C_{2v}$ .

TABLE I

( $v_1$ $v_2$ $v_3$ )	Energies en $cm^{-1}$	Références
(0 0 0)	0	
(0 1 0)	700.93	[ 11 ]
(0 0 1)	1042.096	} [ 12 ]
(1 0 0)	1103.15	

Energies des vibrations fondamentales de l'ozone

TABLE II



Les énergies de vibration de ces états sont connues expérimentalement et leurs valeurs sont reportées dans la Table II. Le schéma de résonance peut alors s'établir comme suit :

- le niveau (0 0 0)
- le niveau (0 1 0)

tous deux isolés dans l'échelle des énergies

- l'ensemble des deux niveaux {(0 0 1), (1 0 0)}

qui ne sont distants que de  $61 \text{ cm}^{-1}$  et sont isolés de tout autre état vibrationnel.

a) ETUDE DES ETATS (0 0 0) et (0 1 0)

Ces deux états sont considérés comme indépendants entre eux et indépendants de tout autre état vibrationnel.

Les énergies des niveaux rotationnels de chacun de ces états peuvent donc être déterminées par la méthode décrite en A-2.

La matrice du hamiltonien rotationnel de WATSON est écrite dans la base de WANG. Les valeurs énergétiques sont obtenues par diagonalisation des sous-matrices  $E^+$ ,  $E^-$ ,  $O^+$ ,  $O^-$ , pour chaque valeur de J.

Toutefois, il faut remarquer que, compte tenu de l'absence de spin et de la symétrie du vecteur d'état de vibration, seuls les niveaux rotationnels caractérisés par des  $K_a$  et  $K_c$  de même parité sont possibles. Nous n'avons alors en fait que deux sous-matrices possibles par valeur de J.

$K_a \ K_c$	J pair		J impair	
	sous matrice	Ordre	sous matrice	Ordre
e e	$E^+$	$\frac{1}{2}(J+2)$	$E^-$	$\frac{1}{2}(J-1)$
o o	$O^-$	$\frac{1}{2} J$	$O^+$	$\frac{1}{2}(J+1)$

b) ETUDE DES ETATS (0 0 1) et (1 0 0)

Comme nous l'avons montré en A-1-b, il faut considérer globalement tous les niveaux de rotation des deux états de vibration.

Ces états étant de symétries différentes ( $A_1$  pour (1 0 0),  $B_1$  pour (0 0 1)), ils ne peuvent présenter de résonance vibrationnelle de type Fermi ou Darling-Dennison. Par contre ils sont affectés de résonance de Coriolis.

L'étude des niveaux vibrorotationnels correspondants est donc justiciable de la méthode indiquée en A-3.

\* Détermination des opérateurs de couplage

Les opérateurs présentant des éléments de matrice non diagonaux en  $v$  dans la restriction de la matrice du hamiltonien au bloc de résonance sont de deux types :

- $h_1 = - \sum_{\alpha, \beta} \mu_{\alpha\beta}^{\circ} P_{\alpha} P_{\beta}$
- $h_2 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{k, l} \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \mu_{\alpha\beta}}{\partial \theta_k \partial \theta_l} \right) \cdot \theta_k \theta_l P_{\alpha} P_{\beta}$

Comme le hamiltonien doit rester invariant pour chacune des opérations de recouvrement de la molécule, l'examen de la table de caractères du groupe  $C_{2v}$  permet de déterminer les termes de ces sommes qui ont des éléments de matrice non nuls.

- Termes  $h_1 = - \sum_{\alpha, \beta} \mu_{\alpha\beta}^{\circ} P_{\alpha} P_{\beta}$

Dans le cas des vibrations  $\nu_1$  et  $\nu_3$ ,  $P_{\alpha}$  s'écrit :

$$P_{\alpha} = \sum_{1,3} \zeta_{k,1}^{\alpha} \theta_k \Pi_1$$

où 1 caractérise la vibration  $\nu_1$  et 3 la vibration  $\nu_3$ .

Il faut examiner les propriétés de symétrie d'opérateurs

du type  $\theta_k \Pi_1 P_\beta$ . La Table I indique que seuls les termes  $\theta_1 \Pi_3 P_y$  et  $\theta_3 \Pi_1 P_y$  restent inchangés pour les opérations du groupe de recouvrement de la molécule.

Les axes x, y, z étant en coïncidence avec les axes principaux d'inertie, les seuls éléments de matrice non nuls correspondent au terme :

$$h_1 = - \mu_{yy}^0 [\zeta_{13}^y \theta_1 \Pi_3 + \zeta_{31}^y \theta_3 \Pi_1] P_y$$

qui s'écrit encore

$$h_1 = - \mu_{yy}^0 \zeta_{13}^y (\theta_1 \Pi_3 - \theta_3 \Pi_1) P_y$$

puisque  $\vec{\zeta}_{13} = - \vec{\zeta}_{31}$

$$\text{- Termes } h_2 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{k, l} \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \mu_{\alpha\beta}}{\partial \theta_k \partial \theta_l} \right) \cdot \theta_k \theta_l P_\alpha P_\beta$$

Nous devons cette fois examiner les propriétés de symétrie d'opérateurs du type  $\theta_1 \theta_3 P_\alpha P_\beta$ .

Les seuls éléments de matrice non nuls correspondent, d'après la Table I, au terme :

$$h_2 = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \mu_{xz}}{\partial \theta_1 \partial \theta_3} \right) \cdot \theta_1 \theta_3 P_x P_z + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \mu_{zx}}{\partial \theta_3 \partial \theta_1} \right) \cdot \theta_3 \theta_1 P_x P_z \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \mu_{zx}}{\partial \theta_1 \partial \theta_3} \right) \cdot \theta_1 \theta_3 P_z P_x + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \mu_{xz}}{\partial \theta_3 \partial \theta_1} \right) \cdot \theta_3 \theta_1 P_z P_x \right]$$

qui se simplifie sous la forme :

$$h_2 = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \mu_{xz}}{\partial \theta_1 \partial \theta_3} \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \mu_{zx}}{\partial \theta_3 \partial \theta_1} \right) \right] \theta_1 \theta_3 (P_x P_z + P_z P_x)$$

compte tenu des règles de commutation :

$$[\theta_i, \theta_j] = 0 \text{ et } [\theta_i, P_g] = 0$$

et de la symétrie du tenseur  $\vec{\mu}$  :  $\left( \frac{\partial^2 \mu_{xz}}{\partial \theta_1 \partial \theta_3} \right) = \left( \frac{\partial^2 \mu_{zx}}{\partial \theta_3 \partial \theta_1} \right)$ .

\* Hamiltonien d'interaction  $\mathcal{H}^{UV}$

Nous faisons le changement de variables habituel :

$$q = \left(\frac{\omega}{\hbar}\right)^{1/2} \Theta \quad \text{et} \quad p = \left(\frac{\hbar}{\omega}\right)^{1/2} \Pi$$

Les éléments de matrice de p et q s'écrivent :

$$\langle v | q | v \pm 1 \rangle = \frac{1}{2} [2v + 1 \pm 1]^{1/2}$$

$$\langle v | p | v \pm 1 \rangle = \mp i \frac{\hbar}{2} [2v + 1 \pm 1]^{1/2}$$

et les éléments de matrice de  $q q'$  et  $p p'$  s'en déduisent immédiatement :

$$\langle v, v' | q q' | v \pm 1, v' \mp 1 \rangle = \frac{1}{4} \{ (2v + 1 \pm 1) (2v' + 1 \mp 1) \}^{1/2}$$

$$\langle v, v' | q p' | v \pm 1, v' \mp 1 \rangle = \pm i \frac{\hbar}{4} \{ (2v + 1 \pm 1) (2v' + 1 \mp 1) \}^{1/2}$$

L'état  $(1 \ 0 \ 0)$  est caractérisé par  $v_1 = 1$  et  $v_3 = 0$  c'est-à-dire par le vecteur  $|1, 0\rangle$ , l'état  $(0 \ 0 \ 1)$  par  $v_1 = 0$  et  $v_3 = 1$ , c'est-à-dire par le vecteur  $|0, 1\rangle$ .

Les éléments de matrice dont nous avons besoin s'écrivent :

$$\langle 0, 1 | q_1 q_3 | 1, 0 \rangle = \frac{1}{2} \quad \text{et} \quad \langle 0, 1 | q_1 p_3 | 1, 0 \rangle = i \frac{\hbar}{2}.$$

- Eléments correspondant à  $h_1$

Après le changement de variables de  $\Theta$  en  $q$  et de  $\Pi$  en  $p$ ,  $h_1$  s'écrit :

$$h_1 = -\mu_{yy}^0 \zeta_{13}^y \left\{ \left(\frac{\omega_3}{\omega_1}\right)^{1/2} q_1 p_3 - \left(\frac{\omega_1}{\omega_3}\right)^{1/2} q_3 p_1 \right\} P_y$$

Nous avons alors :

$$\langle 0, 1 | h_1 | 1, 0 \rangle = -i \frac{\hbar}{2} \mu_{yy}^0 \zeta_{13}^y \left\{ \left(\frac{\omega_3}{\omega_1}\right)^{1/2} + \left(\frac{\omega_1}{\omega_3}\right)^{1/2} \right\} P_y$$



qu'il est possible de simplifier en introduisant :

$$G_c = \frac{\hbar^2}{2} \zeta_{13}^y \mu_{yy}^o \left\{ \left(\frac{\omega_3}{\omega_1}\right)^{1/2} + \left(\frac{\omega_1}{\omega_3}\right)^{1/2} \right\}$$

$$\langle 0, 1 | h_1 | 1, 0 \rangle = -\frac{i}{\hbar} G_c P_c.$$

- Eléments correspondant à  $h_2$

$h_2$  s'écrit après le changement de variables :

$$h_2 = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial^2 \mu_{zx}}{\partial q_1 \partial q_3} \right)_o + \left( \frac{\partial^2 \mu_{zx}}{\partial q_3 \partial q_1} \right)_o \right] q_1 q_3 (P_z P_x + P_x P_z)$$

En posant

$$F_{ab} = \frac{\hbar^2}{8} \left[ \left( \frac{\partial^2 \mu_{zx}}{\partial q_1 \partial q_3} \right)_o + \left( \frac{\partial^2 \mu_{zx}}{\partial q_3 \partial q_1} \right)_o \right]$$

les éléments de matrice de  $h_2$  se mettent sous la forme :

$$\langle 0, 1 | h_2 | 1, 0 \rangle = \frac{F_{ab}}{\hbar^2} (P_x P_z + P_z P_x)$$

Si les composantes  $P_x$ ,  $P_y$ ,  $P_z$  du moment angulaire total sont exprimées dans un système d'unités où  $\hbar = 1$ , les termes de couplage se regroupent sous l'expression

$$H^{vv'} = F_{ab} (P_x P_z + P_z P_x) - i G_c P_y$$

qui est le développement de la forme standard du hamiltonien d'interaction limité aux valeurs de  $p + q + r \leq 2$ .

De la même manière que  $H^{vv'}$ , le développement de la forme réduite  $\mathcal{H}^{vv'}$  de ce hamiltonien ne peut comprendre que des opérateurs rotationnels de type  $B_1$ .

Nous écrivons alors :

$$\mathcal{H}^{vv'} = F_{ab} (P_x P_z + P_z P_x) - i G_c P_y$$

\* Ecriture de la matrice du hamiltonien pour le bloc de résonance  
{(0 0 1), (1 0 0)}

A chaque sous bloc diagonal en v, est associé un hamiltonien de type WATSON :

$$\begin{aligned}
 H_{\text{rot}}^v &= \frac{A+C}{2} P^2 - \Delta_J P^4 + H_J P^6 + \frac{A-C}{2} \left( \frac{\kappa-1}{2} P^2 + \frac{3-\kappa}{2} P_z^2 \right) \\
 &- \Delta_{JK} P^2 P_z^2 - \Delta_K P_z^4 + H_{JK} P^4 P_z^2 + H_{KJ} P^2 P_z^4 \\
 &+ H_K P_z^6 + \frac{A-C}{2} \cdot \frac{1+\kappa}{2} (P_x^2 - P_y^2) - 2\delta_J P^2 (P_x^2 - P_y^2) \\
 &- \delta_K Z(2) + 2h_J P^4 (P_x^2 - P_y^2) + h_{JK} P^2 Z(2) \\
 &+ h_K Z(4)
 \end{aligned}$$

avec  $Z(i) = (P_x^2 - P_y^2) P_z^i + P_z^i (P_x^2 - P_y^2)$

A chaque sous-bloc non diagonal en v, est associé le hamiltonien :

$$\mathcal{K}^{VV'} = F_{ab} (P_z P_x + P_x P_z) - iG_c P_y$$

Les énergies des niveaux vibrorotationnels sont alors caractérisés par 34 paramètres :

- 15 paramètres rotationnels pour chaque état :

$$\begin{aligned}
 A_1 \ B_1 \ C_1 \dots\dots\dots &\text{ pour } (1 \ 0 \ 0) \\
 A_3 \ B_3 \ C_3 \dots\dots\dots &\text{ pour } (0 \ 0 \ 1)
 \end{aligned}$$

- les énergies vibrationnelles

$$\begin{aligned}
 E_1 &\text{ pour } (1 \ 0 \ 0) \\
 E_3 &\text{ pour } (0 \ 0 \ 1)
 \end{aligned}$$

- les 2 paramètres de couplage :  $F_{ab}$  et  $G_c$ .

La matrice du hamiltonien étant écrite dans la base du cas limite de la toupie symétrique, il faut calculer les éléments de matrice :

$$\langle J, K, M | H_{rot}^V | J', K', M' \rangle$$

$$\text{et } \langle J, K, M | \mathcal{H}^{VV'} | J', K', M' \rangle$$

Le facteur de phase arbitraire qui intervient dans la détermination des vecteurs d'état est choisi de manière à ce que les éléments de matrice de  $P_x$  soient réels et ceux de  $P_y$  purement imaginaires.

- Eléments de matrice de  $H_{rot}^V$

Pour chacun des blocs diagonaux définis par une valeur de  $J$ , la matrice du hamiltonien  $H_{rot}^V$  peut s'écrire  $s\mathcal{E} + H$  où  $\mathcal{E}$  est la matrice unité d'ordre  $2J + 1$  et  $H$ , une matrice dont les éléments non nuls correspondent à  $\Delta K = 0, \pm 2$ .

Les éléments de matrice de  $H_{rot}^V$  sont alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} s_0 = \frac{A+C}{2} J(J+1) \\ s_1 = s_0 - \Delta_J J^2(J+1)^2 \\ s_2 = s_1 + H_J J^3(J+1)^3 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} H_{K,K}^{(0)} = \frac{A-C}{2} \left[ K^2 + \frac{K-1}{2} (J(J+1) - K^2) \right] \\ H_{K,K}^{(1)} = H_{K,K}^{(0)} - K^2 [\Delta_{JK} J(J+1) + \Delta_K K^2] \\ H_{K,K}^{(2)} = H_{K,K}^{(1)} + K^2 [H_{JK} J^2(J+1)^2 + H_{KJ} J(J+1) K^2 + H_K K^4] \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} H_{K,K+2}^{(0)} = g(J,K+1) \frac{A-C}{2} \frac{K+1}{2} \\ H_{K,K+2}^{(1)} = H_{K,K+2}^{(0)} - g(J,K+1) [2\delta_J J(J+1) + \delta_K K^2] \\ H_{K,K+2}^{(2)} = H_{K,K+2}^{(1)} + g(J,K+1) [2h_J J^2(J+1)^2 + h_{JK} J(J+1) K^2 + h_K K^4] \end{array} \right.$$

avec  $g(J,K) = \frac{1}{2} \sqrt{[J(J+1) - K^2]^2 - K^2}$

et  $K_{2n} = K^{2n} + (K + 2)^{2n}$ .

- Eléments de matrice de  $\mathcal{H}^{VV'}$

Les opérateurs intervenant dans  $\mathcal{H}^{VV'}$  ont pour éléments de matrice non nuls :

$$\langle J, K, M | P_x P_z + P_z P_x | J, K \pm 1, M \rangle = \frac{1}{2} (2K \pm 1) [J(J+1) - K(K \pm 1)]^{1/2}$$

$$\text{et } \langle J, K, M | i P_y | J, K \pm 1, M \rangle = \pm \frac{1}{2} [J(J+1) - K(K \pm 1)]^{1/2}$$

Pour chacun des blocs diagonaux définis par une valeur de J, les termes de couplage sont du type :

$$\mathcal{H}_{K, K \pm 1}^{VV'} = \frac{1}{2} [F_{ab} (2K \pm 1) \pm G_c] [J(J+1) - K(K \pm 1)]^{1/2}$$

\* Factorisation de la matrice

Chaque bloc diagonal en J a pour dimension  $2 \times (2J+1)$ . Il est intéressant de réduire la taille des matrices à diagonaliser en tenant compte des propriétés de symétrie de la molécule.

L'espace des états peut se décomposer en représentations irréductibles du groupe  $C_{2v}$ . Cette décomposition s'opère en 2 étapes :

- changement des vecteurs de base par l'intermédiaire d'une matrice du type

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} -1 & 1 & & & & \\ & \sqrt{2} & & & & 0 \\ 1 & 1 & & & & \\ \hline & & & -1 & 1 & \\ 0 & & & & \sqrt{2} & \\ & & & & & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

puis groupement de ces nouveaux vecteurs suivant la parité de K.

La correspondance entre ces vecteurs désignés par  $2^{-1/2} [ |J, K, M\rangle + (-1)^Y |J, -K, M\rangle ]$  et les représentations irréductibles du groupe  $C_{2v}$  est indiquée dans la Table III.

La matrice du hamiltonien écrite dans cette nouvelle base, se scinde en quatre sous-matrices correspondant aux quatre représentations irréductibles du groupe  $C_{2v}$ .

La Table IV donne le classement des états propres du hamiltonien, suivant ces représentations irréductibles, en fonction des nombres quantiques vibrationnels et rotationnels.

Sur ces tables, nous remarquons que, compte tenu du principe de PAULI et de l'absence de spin, les seuls niveaux rotationnels permis sont

- les niveaux ee et oo de l'état (1 0 0)
- les niveaux eo et oe de l'état (0 0 1).

Nous n'avons alors que deux sous-matrices possibles par valeur de J :

Etat vibrationnel	$K_a K_c$	J pair		J impair	
		sous matrice	ordre	sous matrice	ordre
(1 0 0) (0 0 1)	ee oe	$\{E_+\}$ $\{O_+\}$	J + 1	$\{E_-\}$ $\{O_-\}$	J
(1 0 0) (0 0 1)	oo eo	$\{O_-\}$ $\{E_-\}$	J	$\{O_+\}$ $\{E_+\}$	J + 1

J	Etat vibrationnel	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>
pair J = 2p p ≥ 0	(1 0 0)	E <sub>+</sub> (p+1)	O <sub>-</sub> (p)	O <sub>+</sub> (p)	E <sub>-</sub> (p)
	(0 0 1)	O <sub>+</sub> (p)	E <sub>-</sub> (p)	E <sub>+</sub> (p+1)	O <sub>-</sub> (p)
impair 2p - 1 p ≥ 1	(1 0 0)	E <sub>-</sub> (p-1)	O <sub>+</sub> (p)	O <sub>-</sub> (p)	E <sub>+</sub> (p)
	(0 0 1)	O <sub>-</sub> (p)	E <sub>+</sub> (p)	E <sub>-</sub> (p-1)	O <sub>+</sub> (p)

Nouveaux vecteurs de base :

$$2^{-1/2} [ |J, K, M\rangle + (-1)^Y |J, -K, M\rangle ]$$

	K	Y
E <sub>+</sub>	e	e
E <sub>-</sub>	e	o
O <sub>+</sub>	o	e
O <sub>-</sub>	o	o

E<sub>+</sub>(p+1) signifie qu'il existe p + 1 vecteurs du type E<sub>+</sub> (même notation pour E<sub>-</sub>, O<sub>+</sub>, O<sub>-</sub>).

TABLE III



Etat vibrationnel	$K_a$	$K_c$	Représentations irréductibles
(1 0 0) (0 0 1)	e o	e e	$A_1$
(1 0 0) (0 0 1)	o e	o o	$A_2$
(1 0 0) (0 0 1)	o e	e e	$B_1$
(1 0 0) (0 0 1)	e o	o o	$B_2$

TABLE IV



## B - INTENSITÉ DES RAIES D'ABSORPTION

L'absorption moléculaire d'un rayonnement électromagnétique est caractérisée par deux grandeurs mesurables :

- la fréquence des raies d'absorption et
- leur intensité.

De même que la fréquence des raies peut être prévue par un calcul ab initio des niveaux vibrorotationnels, il est possible de précalculer théoriquement l'intensité de ces raies d'absorption.

### 1. EXPRESSION DE L'INTENSITÉ D'ABSORPTION

L'intensité d'absorption pour une transition d'un état  $n$  à un état  $n'$  est exprimée en  $\text{cm moléculaire}^{-1}$  par [13]

$$I_{n,n'} = \frac{8\pi^3 N}{3hc} \frac{\nu}{Z} g_n e^{-\frac{E_n}{kT}} (1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}) \langle \mu \rangle^2$$

où  $n$  représente l'ensemble des nombres quantiques de l'état considéré.

$E_n$  est l'énergie du niveau le plus bas

$g_n$  son poids statistique

$N$  est la concentration moléculaire

$\nu$  la fréquence de la transition

$Z$  est la fonction de partition des états de rotation.

Pour les molécules de type toupie asymétrique, une expression approchée de cette fonction est donnée par GORDON [14] :

$$Z = \left( \frac{\pi (kT)^3}{ABC (ch)^3} \right)^{1/2} \text{ où } A, B, C \text{ sont les constantes de rotation}$$

de la molécule (en  $\text{cm}^{-1}$ ).

$\langle \mu \rangle$  est l'élément de matrice du moment dipolaire (en Debye).



Dans le cas où les mouvements des noyaux ont des amplitudes assez faibles pour être justiciables de la théorie des petits mouvements, il est possible de développer en série le moment dipolaire en fonction des coordonnées normales.

Ainsi en désignant par  $g = a, b, c$ , les directions des axes principaux d'inertie de la molécule et par  $F = X, Y, Z$ , les directions du repère galiléen, les composantes du moment dipolaire se présentent sous la forme :

$$\mu_g = (\mu_g)_0 + \sum_k \left( \frac{\partial \mu_g}{\partial Q_k} \right)_{Q_k=0} Q_k + \dots$$

$$\text{et } \mu_F = \sum_g \phi_{Fg} \mu_g$$

$Q_k$  désigne la  $k^{\text{ième}}$  coordonnée normale.

$\phi_{Fg}$  les cosinus directeurs du repère galiléen, par rapport au repère lié à la molécule.

Les éléments de matrice du moment dipolaire ont ainsi la forme :

$$\langle V' | \mu_F | R \rangle$$

et au premier ordre, l'intensité d'absorption est proportionnelle à

$$\sum_g (\mu_g)_0^2 | \langle R' | \phi_{Fg} | R \rangle |^2$$

dans le cas d'une transition de rotation pure due au dipole permanent  $\vec{\mu}_0$  de la molécule et à

$$\sum_g \left| \langle V' | \sum_k \frac{\partial \mu_g}{\partial Q_k} Q_k | V \rangle \right|^2 | \langle R' | \phi_{Fg} | R \rangle |^2$$

dans le cas d'une transition de vibration rotation, due à la variation du moment dipolaire entre les deux états de vibration entre lesquels s'effectue la transition.

L'expression de l'intensité montre que n'apparaissent évidemment que les raies pour lesquelles  $\langle \mu \rangle \neq 0$ . C'est-à-dire que les règles de sélection sont directement déduites des éléments

$$\langle R' | \phi_{Fg} | R \rangle \text{ et } [ \langle V' | \sum_k \frac{\partial \mu_g}{\partial Q_k} Q_k | V' \rangle \text{ ou } (\mu_g)_0 ]$$

D'autre part, le développement du moment dipolaire montre qu'il est nécessaire de connaître la représentation matricielle des cosinus directeurs dans la base qui diagonalise la matrice du hamiltonien pour calculer l'intensité d'une raie d'absorption.

## 2. RÈGLES DE SÉLECTION

### a) REGLES DE SELECTION DE VIBRATION

Dans l'approximation des petits mouvements, les transitions pour lesquelles  $v' \neq v$  correspondent à des règles de sélection du type  $\Delta v_k = \pm 1$  quelle que soit la vibration normale  $k$  considérée.

### b) REGLES DE SELECTION DE ROTATION

Une transition entre deux états de rotation  $|R\rangle$  et  $|R'\rangle$  n'est possible que si  $\langle R' | \phi_{Fg} | R \rangle$  est différent de zéro.

En posant

$$|R\rangle = |J_{K_a K_c}, M\rangle \text{ et}$$

$$|R'\rangle = |J'_{K'_a K'_c}, M'\rangle \text{ cet élément de matrice s'écrit :}$$

$$\langle J'_{K'_a K'_c} || \phi_{Fg} || J_{K_a K_c} \rangle \langle J', M' | U_F | J, M \rangle$$

Les termes du type  $\langle J', M' | U_F | J, M \rangle$  sont communs à tous les éléments de matrice des cosinus directeurs et ne sont non nuls que si

$$\begin{array}{lll} F = Z & \Delta J = 0, \pm 1 & \Delta M = 0 \\ F = X \text{ ou } Y & \Delta J = 0, \pm 1 & \Delta M = \pm 1 \end{array}$$

★ Transitions de rotation pure

Les règles de sélection dépendant des facteurs  $\langle J' K' a' K_c' || \phi_{FG} || J K a K_c \rangle$  sont alors obtenues par de simples considérations de symétrie. Seuls sont non nuls les termes de type totalement symétrique pour le groupe  $D_2$ .

Composantes du moment dipolaire	Transitions permises
a	$e e \leftrightarrow e o$ $o e \leftrightarrow o o$
b	$e e \leftrightarrow o o$ $o e \leftrightarrow e o$
c	$e e \leftrightarrow o e$ $e o \leftrightarrow o o$

★ Transitions de vibration-rotation

Les transitions sont dues à la variation du moment dipolaire entre les deux états de vibration considérés, c'est-à-dire à

$$\langle v' | \sum_k \frac{\partial \mu_g}{\partial Q_k} Q_k | v \rangle$$

La molécule étant caractérisée par son groupe de symétrie, l'élément considéré doit appartenir à la représentation totalement symétrique de ce groupe.

Ainsi dans le cas de la molécule d'ozone, de symétrie  $C_{2v}$ , les transitions permises pour les bandes  $(0\ 0\ 0) \rightarrow (1\ 0\ 0)$  et  $(0\ 0\ 0) \rightarrow (0\ 1\ 0)$  sont  $e\ e \leftrightarrow o\ o$ , c'est-à-dire de type b, alors que pour, la bande  $(0\ 0\ 0) \rightarrow (0\ 0\ 1)$ , les transitions

permises sont

$$\left| \begin{array}{l} e e \rightarrow e o \\ o o \rightarrow o e \end{array} \right. \quad \text{c'est-à-dire de type a.}$$

### 3. ÉLÉMENTS DE MATRICE DES COSINUS DIRECTEURS POUR UNE TOUPIE ASYMÉTRIQUE

Les éléments de matrice des cosinus directeurs  $\phi_{Fg}$  écrits dans la base de la toupie symétrique se présentent sous la forme d'un produit de trois facteurs :

$$\phi_{Fg}(J K M, J' K' M') = \phi_{Fg}(J, J') \phi_{Fg}(J K, J' K') \phi_{Fg}(J M, J' M')$$

La valeur de ces termes est rappelée dans la Table V. La convention de phase choisie pour les vecteurs de base est telle que  $P_x$  ait des éléments de matrice purement réels et  $P_y$  des éléments de matrice purement imaginaires.

Pour calculer les énergies des niveaux vibrorotationnels, nous avons été amenés à utiliser non pas la base de la toupie symétrique mais une base adaptée à la symétrie du problème.

Dans le cas d'un état vibrationnel non résonnant, l'utilisation de la base de WANG permet de scinder la matrice énergie en quatre sous-matrices correspondant aux représentations irréductibles du groupe  $D_2$ . Ici, de la même manière, un changement de base analogue permet de décomposer la matrice énergie des deux états résonnants de l'ozone  $\{(0 0 1), (1 0 0)\}$  suivant les quatre représentations irréductibles du groupe  $C_{2v}$ .

Suivant la méthode développée par SCHWENDEMAN [15], il suffit, pour obtenir les éléments de matrice des cosinus directeurs dans la base des vecteurs propres du hamiltonien, d'opérer les mêmes transformations sur la matrice des cosinus directeurs que sur la matrice énergie.

ELEMENTS DE MATRICE DES COSINUS DIRECTEURS

	Valeurs de J'		
	J + 1	J	J - 1
$\phi_{Fz}(J, J')$	$[4(J+1) \sqrt{(2J+1)(2J+3)}]^{-1}$	$[4J(J+1)]^{-1}$	$[4J\sqrt{4J^2 - 1}]^{-1}$
$\phi_{Fz}(J, K, J'K)$	$2\sqrt{(J+K+1)(J-K+1)}$	2K	$2\sqrt{J^2 - K^2}$
$\phi_{Fx}(JK, J'K \pm 1)$ $= \pm i \phi_{Fg}(JK, J'K \pm 1)$	$\pm \sqrt{(J \pm K+1)(J \pm K+2)}$	$\sqrt{(J \mp K)(J \pm K+1)}$	$\pm \sqrt{(J \mp K)(J \mp K-1)}$
$\phi_{Zg}(JM, J'M)$	$2\sqrt{(J+1)^2 - M^2}$	2M	$2\sqrt{J^2 - M^2}$
$\phi_{Xg}(JM, J'M \pm 1)$ $= \mp i \phi_{Yg}(J, M, J'M \pm 1)$	$\mp \sqrt{(J \pm M+1)(J \pm M+2)}$	$\sqrt{(J \mp M)(J \pm M+1)}$	$\pm \sqrt{(J \mp M)(J \mp M-1)}$

TABLE V



a) MATRICE DES COSINUS DIRECTEURS DANS LE CAS D'UNE  
TRANSITION DE VIBRATION-ROTATION ENTRE ETATS VIBRATIONNELS NON  
RESONNANTS

La méthode de calcul utilisée se schématise comme suit :

changement de base par la matrice de WANG X :

$$\phi_{Fg}^W = X^{-1} \phi_{Fg} X$$

$$\text{puis } \phi_{Fg}^A = T_I^{-1} \phi_{Fg}^W T_F$$

où  $\phi_{Fg}^A$  représente la matrice des cosinus directeurs dans la base des vecteurs propres du hamiltonien,  $T_I$  et  $T_F$  étant les matrices de passage permettant de diagonaliser les matrices énergie des niveaux initial et final.

Puisque la matrice de WANG est diagonale en J et M, seul le facteur  $\phi_{Fg}^W(JK, J'K')$  est modifié par la transformation.

Ecrites dans la base de WANG  $|J, |K|, M, \gamma\rangle$  les matrices  $\phi_{Fg}^W(J|K|\gamma, J'|K'|\gamma')$  ont la même forme quel que soit F et se décomposent en blocs  $T_{ij}$  comme le montrent les figures III et IV.

Compte tenu des règles de sélection, chaque bloc contient des éléments correspondant à une seule valeur de g.

Le calcul de ces éléments est développé dans la thèse de B. MAILLARD [16].

Les propriétés et la forme des différents blocs  $T_{ij}$  sont rappelées dans les Tables VI et VII.

Les matrices  $T_I$  et  $T_F$  sont aussi diagonales en J et M et se décomposent en quatre blocs  $T_{J,E_+}$  ;  $T_{J,E_-}$  ;  $T_{J,O_+}$  ;  $T_{J,O_-}$

	J, E <sub>+</sub>	J, E <sub>-</sub>	J, O <sub>+</sub>	J, O <sub>-</sub>
J, E <sub>+</sub>	0	g = a T <sub>1,1</sub>	g = c T <sub>2,1</sub>	g = b T <sub>2,1</sub>
J, E <sub>-</sub>		0	g = b T <sub>2,2</sub>	g = c T <sub>2,2</sub>
		J, O <sub>+</sub>	0	g = a T <sub>1,2</sub>
			J, O <sub>-</sub>	0

- g - représente la direction des axes liés à la molécule en représentation I<sup>r</sup>.

Portion de la matrice  $\phi_{FG}^W$  (J|K| $\gamma$ , J|K| $\gamma'$ ) intervenant dans les transitions de type Q.

FIGURE III



	J+1, E <sub>+</sub>	J+1, E <sub>-</sub>	J+1, O <sub>+</sub>	J+1, O <sub>-</sub>
J, E <sub>+</sub>	g = a T <sub>3,1</sub>	0	g = b T <sub>4,1</sub>	g = c T <sub>4,1</sub>
J, E <sub>-</sub>	0	g = a T <sub>3,1</sub>	g = c T <sub>4,2</sub>	g = b T <sub>4,2</sub>
J, O <sub>+</sub>	g = b T <sub>5,1</sub>	g = c T <sub>5,2</sub>	g = a T <sub>3,1</sub>	0
J, O <sub>-</sub>	g = c T <sub>5,1</sub>	g = b T <sub>5,2</sub>	0	g = a T <sub>3,1</sub>

- g - représente les directions des axes mobiles en représentation I<sup>r</sup>.

Portion de la matrice  $\phi_{Fg}^W (J|K|\gamma, J'|K'|\gamma')$  intervenant dans les transitions de type R (inversion des lignes et des colonnes pour les transitions de type P).

FIGURE IV





FORME DE T<sub>11</sub> ET T<sub>12</sub>

$$T_{12} = \begin{bmatrix} 0 & & & & 0 \\ 2r & 0 & & & 0 \\ 0 & 2(r+2) & 0 & & 0 \\ 0 & 0 & 2(r+4) & & 0 \\ \dots & 0 & & & 0 \end{bmatrix}$$

lère valeur de r	Symétrie du niveau initial
0	E <sub>+</sub>
2	E <sub>-</sub>
1	O <sub>+</sub>
1	O <sub>-</sub>

Forme générale :  
2(r + 2q) < 25 ou 25 - 1

T<sub>11</sub> a la même forme que T<sub>12</sub> dont on a supprimé la lère ligne.

FORME DE T<sub>21</sub> ET T<sub>22</sub>

$$T_{21} = \begin{bmatrix} [2J(J+1)]^{1/2} & 0 & & & \\ B [J(J+1) - 2]^{1/2} & [J(J+1) - 6]^{1/2} & 0 & & \\ 0 & B [J(J+1) - 12]^{1/2} & & & \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}$$

Même forme pour T<sub>22</sub> en supprimant la lère ligne de T<sub>21</sub>.

Forme générale :  
J(J+1) - q(q+1) q = 0, 1 ... J - 1

FORME DE T<sub>31</sub>

$$T_{31} = \begin{bmatrix} 2 [(J+1)^2 - r^2]^{1/2} & & & & \\ 0 & 2 [(J+1)^2 - (r+2)^2]^{1/2} & 0 & & \\ 0 & 0 & 2 [(J+1)^2 - (r+4)^2]^{1/2} & & \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}$$

lère valeur de r	niveau initial
0	E <sub>+</sub>
2	E <sub>-</sub>
1	O <sub>+</sub>
1	O <sub>-</sub>

Forme générale :  
2 [(J+1)<sup>2</sup> - (r+2q)<sup>2</sup>]<sup>1/2</sup> r + 2q < J + 1

FORME DE T<sub>41</sub> ET T<sub>42</sub>

$$T_{41} = \begin{bmatrix} B [2(J+1)(J+2)]^{1/2} & 0 & & & \\ [J(J-1)]^{1/2} & B [(J+3)(J+4)]^{1/2} & 0 & & \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}$$

Forme générale :  
[(J+1±q)(J+1±(q+1))] <sup>1/2</sup>  
q = 0, ... J - 1 ou J

Même forme pour T<sub>42</sub> en supprimant la lère ligne.

FORME DE T<sub>51</sub> ET T<sub>52</sub>

$$T_{51} = \begin{bmatrix} [2J(J+1)]^{1/2} & B [(J+2)(J+3)]^{1/2} & 0 & & \\ & [(J-1)(J-2)]^{1/2} & B [(J+4)(J+5)]^{1/2} & & \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}$$

Forme générale :  
[(J+1±q)(J+1±(q+1))] <sup>1/2</sup>  
q = 0 ... J - 1 ou J

Même forme pour T<sub>52</sub> en supprimant la lère colonne.

ELEMENTS DE MATRICE DES T<sub>ij</sub>

TABLE VI



g	J, $\sigma$	J', $\sigma'$	T <sub>ij</sub>	B	Mult.	Nombre de lignes de T <sub>ij</sub>	Nombre de colonnes de T <sub>ij</sub>
a	J, E <sub>+</sub>	J, E <sub>-</sub>	T <sub>1,1</sub>	-	1	1/2(J+2)	1/2 J
a	J, O <sub>+</sub>	J, O <sub>-</sub>	T <sub>1,2</sub>	-	1	1/2(J+1)	1/2(J+1)
b	J, E <sub>+</sub>	J, O <sub>-</sub>	T <sub>2,1</sub>	- 1	1	1/2(J+2)	1/2(J+1)
b	J, E <sub>-</sub>	J, O <sub>+</sub>	T <sub>2,2</sub>	- 1	1	1/2 J	1/2(J+1)
c	J, E <sub>+</sub>	J, O <sub>+</sub>	T <sub>2,1</sub>	+ 1	i	1/2(J+2)	1/2(J+1)
c	J, E <sub>-</sub>	J, O <sub>-</sub>	T <sub>2,2</sub>	+ 1	i	1/2 J	1/2(J+1)
a	J, E <sub>+</sub>	J+1, E <sub>+</sub>	T <sub>3,1</sub>	-	1	1/2(J+2)	1/2(J+3)
a	J, O <sub>+</sub>	J+1, O <sub>+</sub>	T <sub>3,1</sub>	-	1	1/2(J+1)	1/2(J+2)
a	J, O <sub>-</sub>	J+1, O <sub>-</sub>	T <sub>3,1</sub>	-	1	1/2(J+1)	1/2(J+2)
a	J, E <sub>-</sub>	J+1, E <sub>-</sub>	T <sub>3,1</sub>	-	1	1/2 J	1/2(J+1)
b	J, E <sub>+</sub>	J+1, O <sub>+</sub>	T <sub>4,1</sub>	+ 1	1	1/2(J+2)	1/2(J+2)
b	J, E <sub>-</sub>	J+1, O <sub>-</sub>	T <sub>4,2</sub>	+ 1	1	1/2 J	1/2(J+2)
b	J, O <sub>+</sub>	J+1, E <sub>+</sub>	T <sub>5,1</sub>	+ 1	1	1/2(J+1)	1/2(J+3)
b	J, O <sub>-</sub>	J+1, E <sub>-</sub>	T <sub>5,2</sub>	+ 1	1	1/2(J+1)	1/2(J+1)
c	J, E <sub>+</sub>	J+1, O <sub>-</sub>	T <sub>4,1</sub>	- 1	-i	1/2(J+2)	1/2(J+2)
c	J, E <sub>-</sub>	J+1, O <sub>+</sub>	T <sub>4,2</sub>	- 1	-i	1/2 J	1/2(J+2)
c	J, O <sub>+</sub>	J+1, E <sub>-</sub>	T <sub>5,2</sub>	- 1	-i	1/2(J+1)	1/2(J+1)
c	J, O <sub>-</sub>	J+1, E <sub>+</sub>	T <sub>5,1</sub>	- 1	-i	1/2(J+1)	1/2(J+3)

g = direction des axes liés à la molécule (représentation I<sup>F</sup>).

J,  $\sigma$  = caractéristiques du niveau inférieur ;  $\sigma$  = E<sub>+</sub>, E<sub>-</sub>, O<sub>+</sub> ou O<sub>-</sub> (représentation I<sup>F</sup>).

J',  $\sigma'$  = caractéristiques du niveau supérieur.

B = paramètre déterminant le signe de certains éléments de matrice

Mult. = les éléments de T<sub>ij</sub> sont tous réels ou tous purement imaginaires. Les éléments donnés dans la Table VI doivent donc être multipliés par les valeurs données dans cette colonne.

Propriétés des blocs T<sub>ij</sub> de la matrice  $\phi_{Fg}^W (J|K|\gamma, J'|K'|\gamma')$ .

TABLE VII





qui permet de scinder la matrice énergie des deux états vibrationnels (1 0 0) et (0 0 1) en quatre sous-matrices correspondant aux représentations irréductibles du groupe  $C_{2v}$ .

Les matrices X et  $\mathbb{X}$  étant diagonales en J et M, seul le facteur  $\phi_{Fg}(JK, J'K')$  est modifié par les changements de bases.

Dans ces nouvelles bases  $|J, |K|, M, \gamma\rangle$  et  $|J', |K'|, M', \gamma'\rangle$  les matrices  $\phi_{Fg}^W(J|K|\gamma, J'|K'|\gamma')$  qui ont la même forme quel que soit F, se décomposent comme l'indiquent les figures V et VI. Compte tenu des règles de sélection, les éléments non nuls de ces matrices correspondent à  $g = b$  pour les transitions de la bande (0 0 0)  $\rightarrow$  (1 0 0) et à  $g = a$  pour les transitions de (0 0 0)  $\rightarrow$  (0 0 1). Les différents blocs  $T_{ij}$  intervenant dans ces matrices sont les mêmes que ceux des Tables V et VI.

La matrice  $T_I$  diagonalisant la matrice énergie du niveau fondamental est diagonale en J et M et se décompose en quatre blocs  $T_{IJE^+}$ ,  $T_{IJE^-}$ ,  $T_{IJO^+}$ ,  $T_{IJO^-}$ . De la même manière, la matrice  $T_F$  diagonalisant la matrice énergie des états (1 0 0) et (0 0 1) contient quatre blocs par valeur de  $J = T_{FJ\sigma}$  avec  $\sigma = (E_+^1, O_+^3)$ ,  $(O_-^1, E_-^3)$ ,  $(O_+^1, E_+^3)$ ,  $(E_-^1, O_-^3)$ ; les indices 1 et 3 faisant référence respectivement aux états (1 0 0) et (0 0 1).

La dernière transformation à opérer sur la matrice des cosinus directeurs s'écrit alors :

- pour les transitions de la bande (0 0 0)  $\rightarrow$  (1 0 0)

$$\phi_{Fb}^A(J_{KaKc}, J'_{K'aK'c}) = T_{IJ,\sigma}^{-1} \phi_{Fb}^W(J|K|\gamma, J'|K'|\gamma') T_{FJ',\sigma'_1}$$

avec  $\sigma = E_+, E_-, O_+, O_-$   
 et  $\sigma'_1 = O_-^1, O_+^1, E_-^1, E_+^1$

- pour les transitions de la bande (0 0 0)  $\rightarrow$  (0 0 1)

$$\phi_{Fa}^A(J_{KaKc}, J'_{K'aK'c}) = T_{IJ,\sigma}^{-1} \phi_{Fa}^W(J|K|\gamma, J'|K'|\gamma') T_{FJ',\sigma'_3}$$

$\sigma = E_+, E_-, O_+, O_-$   
 $\sigma'_3 = E_-^3, E_+^3, O_-^3, O_+^3$ .

	$J, E^1_+$	$J, O^3_+$	$J, O^1_-$	$J, E^3_-$	$J, O^1_+$	$J, E^3_+$	$J, E^1_-$	$J, O^3_-$
$J, E_+$	0	0	$g = b$ $T_{2,1}$	$g = a$ $T_{1,1}$	0	0	0	0
$J, E_-$	0	0	0	0	$g = b$ $T_{2,2}$	$g = a$ $T_{1,1}$	0	0
$J, O_+$	0	0	0	0	0	0	$g = b$ $T_{2,2}$	$g = a$ $T_{1,2}$
$J, O_-$	$g = b$ $T_{2,1}$	$g = a$ $T_{1,2}$	0	0	0	0	0	0

- g - représente les directions des axes mobiles (représentation  $I^r$ ).  
Les indices 1 et 3 se rapportant à  $E_+$ ,  $E_-$ ,  $O_+$ ,  $O_-$  correspondent respectivement aux états de vibration (1 0 0) et (0 0 1).

Portion de la matrice  $\phi_{Fg}^W$  ( $JK, J'K'\gamma'$ ) intervenant dans les transitions de type Q.

FIGURE V

	$J+1, E^1_+$	$J+1, O^2_+$	$J+1, O^1_-$	$J+1, E^3_-$	$J+1, O^1_+$	$J+1, E^3_+$	$J+1, E^1_-$	$J+1, O^3_-$
$J, E_+$	0	0	0	0	$g = b$ $T_{4,1}$	$g = a$ $T_{3,1}$	0	0
$J, E_-$	0	0	$g = b$ $T_{4,2}$	$g = a$ $T_{3,1}$	0	0	0	0
$J, O_+$	$g = b$ $T_{5,1}$	$g = a$ $T_{3,1}$	0	0	0	0	0	0
$J, O_-$	0	0	0	0	0	0	$g = b$ $T_{5,2}$	$g = a$ $T_{3,1}$

- g - représente les directions des axes mobiles (représentation  $I^r$ ).  
Les indices 1 et 3 se rapportant à  $E_+$ ,  $E_-$ ,  $O_+$ ,  $O_-$  correspondent respectivement aux états de vibration (1 0 0) et (0 0 1).

Portion de la matrice  $\phi_{Fg}^W$  ( $J|K|\gamma, J'|K'|\gamma'$ ) intervenant dans les transitions de type R. (même forme pour les transitions de type P).



FIGURE VI

#### 4. INTENSITÉ RELATIVE

Pour permettre l'identification d'un spectre infrarouge, il n'est pas nécessaire d'effectuer complètement le calcul de l'intensité absolue des transitions. Il suffit de caractériser les transitions par une intensité relative définie par :

$$I_r = S \left[ e^{-\frac{W}{kT}} - e^{-\frac{W'}{kT}} \right]$$

avec W énergie du niveau inférieur

W' énergie du niveau supérieur

et S "line strength" de la transition.

La grandeur S est définie par KING, HAINER et CROSS sous la forme : [ 13 ].

$$S = \sum_{F, M, M'} |\phi_{Fg}^{(J, K_a K_c, M)}|^2 = 3 |\phi_{Zg}^{(J, J')}|^2 \times |\phi_{Zg}^A(J, K_a K_c, J', K'_a K'_c)|^2 \times \sum_{M, M'} |\phi_{Zg}^{(J, M, J', M')}|^2$$

Le "line strength" est donc directement calculable à partir des résultats précédents. On peut écrire :

$$S = C \cdot |\phi_{Zg}^A(J, K_a K_c, J', K'_a K'_c)|^2$$

$$\text{avec } C = \frac{1}{4(J+1)} \quad \text{si } J' = J + 1$$

$$C = \frac{2J + 1}{4J(J+1)} \quad \text{si } J' = J$$

$$C = \frac{1}{4J} \quad \text{si } J' = J - 1.$$

**PARTIE II**

**ETUDE NUMERIQUE**

## A - MÉTHODES DE CALCUL

Le modèle numérique que nous nous proposons de construire doit permettre le calcul systématique des niveaux d'énergie et du spectre de vibration-rotation d'une molécule telle que l'ozone dans ses états vibrationnels fondamentaux.

Pour cela nous devons, tout d'abord, traiter deux types d'informations :

- des informations sur le spectre de rotation pure, obtenues par des mesures microondes.

- des informations sur le spectre de vibration-rotation, obtenues par l'identification de spectres infrarouges.

### 1. PRINCIPES DE CALCUL

Les méthodes exposées ici s'appliquent plus particulièrement à l'étude de deux états vibrationnels couplés par résonance de Coriolis, tels que les états (1 0 0) et (0 0 1) de l'ozone. Toutefois, l'étude d'états non résonnants peut s'effectuer par ces méthodes. Il suffit pour cela d'annuler les paramètres concernant l'un des états ainsi que les paramètres de couplage.

Dans la suite, nous ferons toujours référence aux états vibrationnels (1 0 0) et (0 0 1) de l'ozone, mais les méthodes peuvent s'appliquer à d'autres états de l'ozone ou d'une molécule présentant les mêmes caractéristiques.

#### a) CALCUL DES NIVEAUX D'ENERGIE

Un niveau de rotation est caractérisé par les valeurs de  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et d'un indice  $NV$  défini par :



NV = 1 si le niveau appartient à l'état (1 0 0)  
 NV = 3 si le niveau appartient à l'état (0 0 1).

Nous choisissons de poser NV = 1 si le niveau appartient à un état non résonnant, ceci pour retrouver les notations utilisées ailleurs [ 16 ].

L'énergie de ce niveau est donnée par une valeur propre d'une des quatre sous-matrices repérées par un indice G, comme l'indique le Tableau I. La dimension de ces sous-matrices est appelée M où M = J+1 pour G = 1 et 3 alors que M = J pour G = 2 ou 4.

Parmi les M valeurs propres d'une sous-matrice, L valeurs correspondent à des niveaux appartenant à l'état (1 0 0) pour G = 1 ou 2, et à des niveaux appartenant à l'état (0 0 1) pour G = 3 ou 4 avec L = J/2 pour G = 2 ou 4, L = J/2 + 1 pour G = 1 ou 3.

Les éléments des sous-matrices G = 1, 2, 3 et 4, écrites dans la base de WANG, sont rappelés dans le Tableau II.

La diagonalisation de ces sous-matrices est effectuée par la méthode de Jacobi [ 17 ], cette méthode de calcul permet de connaître la matrice de changement de base .

$$\begin{pmatrix} C^1_{i,1} & C^1_{i,j} & C^1_{1,M} \\ \vdots & & \\ C^1_{L,1} & \dots & C^1_{L,M} \\ C^3_{L+1,1} & \dots & \\ \vdots & & \\ C^3_{M,1} & \dots & C^3_{M,M} \end{pmatrix}$$

Comme parmi les M valeurs propres d'une sous-matrice, nous devons identifier les valeurs correspondant aux niveaux de l'état (1 0 0) et celles correspondant aux niveaux de l'état (0 0 1), il est utile de calculer les coefficients de mixage des niveaux, MI X 1 et MI X 3, définis de la manière suivante :

	J pair K <sub>a</sub> K <sub>c</sub>	J impair K <sub>a</sub> K <sub>c</sub>	NV	G
E <sup>+</sup> <sub>1</sub>	e e	e o	1	} 1
O <sup>+</sup> <sub>3</sub>	o e	o o	3	
E <sup>-</sup> <sub>1</sub>	e o	e e	1	} 2
O <sup>-</sup> <sub>3</sub>	o o	o e	3	
O <sup>+</sup> <sub>1</sub>	o e	o o	1	} 3
E <sup>+</sup> <sub>3</sub>	e e	e o	3	
O <sup>-</sup> <sub>1</sub>	o o	o e	1	} 4
E <sup>-</sup> <sub>3</sub>	e o	e e	3	

TABLEAU I



	Position des éléments	G = 1	G = 2	G = 3	G = 4	Valeurs de K
I = 1	I, I	$H^1_{0,0} + E_1$	$H^3_{1,1} - H^3_{-1,1} + E_3$	$H^3_{0,0} + E_3$	$H^1_{1,1} - H^1_{-1,1} + E_1$	
I = 2	I, I	$H^3_{1,1} + H^3_{-1,1} + E_3$	$H^1_{K,K} + E_1$	$H^1_{1,1} + H^1_{-1,1} + E_1$	$H^3_{K,K} + E_3$	2, 4, ... J ou J - 1
I = K + PAR (G)	I, I	$H^1_{K,K} + E_1$	$H^3_{1,3}$	$H^3_{K,K} + E_3$	$H^3_{1,3}$	
I = 1	I, I + 2	$\sqrt{2} H^1_{0,2}$	$H^1_{K,K+2}$	$\sqrt{2} H^3_{0,2}$		
I = K + PAR (G)	I, I + 2	$H^1_{K,K+2}$	$H^3_{K,K+2}$	$H^3_{K,K+2}$	$H^3_{K,K+2}$	2, 4, ... J ou J - 1
I = K - PAR (G)	I, I	$H^3_{K,K} + E_3$	$H^3_{K,K} + E_3$	$H^1_{K,K} + E_1$	$H^1_{K,K} + E_1$	3, 5, ... J ou J - 1
I = K - PAR (G)	I, I + 2	$H^3_{K,K+2}$	$H^3_{K,K+2}$	$H^1_{K,K+2}$	$H^1_{K,K+2}$	3, 5, ... J ou J - 1
I = 4 - PAR (G)	I, I + 1	$+(G_c - (2xK+1) F_{ab}) \times \frac{FK(K)}{\sqrt{2}}$	$-(G_c - (2K+1) F_{ab}) \times \frac{FK(K)}{\sqrt{2}}$	$-(G_c + (2K+1) F_{ab}) \times \frac{FK(K)}{\sqrt{2}}$	$(G_c - (2K+1) F_{ab}) \times \frac{FK(K)}{\sqrt{2}}$	2, 4, ... J ou J - 1
I = 1	I, I + 1	$(G_c - F_{ab}) \times \sqrt{J(J+1)}$	$-(G_c + (2K-1) F_{ab})$	$(G_c + F_{ab}) \times \sqrt{J(J+1)}$	$(G_c - (2K-1) F_{ab})$	
I = 1 + PAR (G)	I, I + 1	$(G_c + (2K-1) F_{ab}) \times \frac{FK(K-1)}{\sqrt{2}}$	$-(G_c + (2K-1) F_{ab}) \times \frac{FK(K-1)}{\sqrt{2}}$	$-(G_c - (2K-1) F_{ab}) \times \frac{FK(K-1)}{\sqrt{2}}$	$(G_c - (2K-1) F_{ab}) \times \frac{FK(K-1)}{\sqrt{2}}$	2, 4, ... J ou J - 1

PAR (G) = 0 si G est pair et 1 si G est impair.

$H_{K,K}$  et  $H_{K,K+2}$  sont les éléments de matrice du hamiltonien de WATSON, donnés page 23.  
 Les indices 1 et 3 indiquent que les paramètres A, B, C ... utilisés sont ceux de l'état (1 0 0) ou de l'état (0 0 1).

$$FK(K) = [J(J+1) - K(K+1)]^{1/2}$$

TABLEAU II



$$MI \times 1 (I) = \sum_k (C_{k,i}^1)^2$$

$$MI \times 3 (I) = \sum_k (C_{k,i}^3)^2$$

Si le coefficient  $MI \times 1 (I)$  est supérieur à 0.50, le niveau I est attribué à l'état (1 0 0) et inversement.

Ces coefficients permettent d'autre part de détecter facilement les niveaux affectés par la résonance de Coriolis.

#### b) CALCUL DES FREQUENCES ET DES INTENSITES RELATIVES

Une transition de rotation ou de vibration-rotation s'effectue entre deux niveaux caractérisés chacun par J, Ka, Kc et NV.

Après diagonalisation des sous-matrices correspondantes à (J, G) pour le niveau inférieur et à (JP, GP) pour le niveau supérieur, les fréquences de toutes les transitions du même type sont obtenues par simple différence des valeurs propres.

Le calcul de l'intensité de ces transitions nécessite la construction de la matrice des cosinus directeurs écrite dans la base de WANG. La forme de cette matrice a été étudiée en I - B - 3 et toute transition peut se ramener à l'un des cas étudiés par une permutation des valeurs de (J, G, NV) et (JP, GP, NVP) caractérisant les niveaux.

Les séquences de calcul conduisant à la mise en forme de la matrice sont exposées dans la thèse de B. MAILLARD [16].

L'organigramme qui les schématise est rappelé dans le Tableau III. Les affectations des grandeurs GG et GGP figurant dans ce tableau se font de la manière suivante :

$$GG [P] = G [P] - (NV [P] - 1) \text{ si } G [P] > 2$$

$$GG [P] = G [P] + (NV [P] - 1) \text{ si } G [P] \leq 2.$$

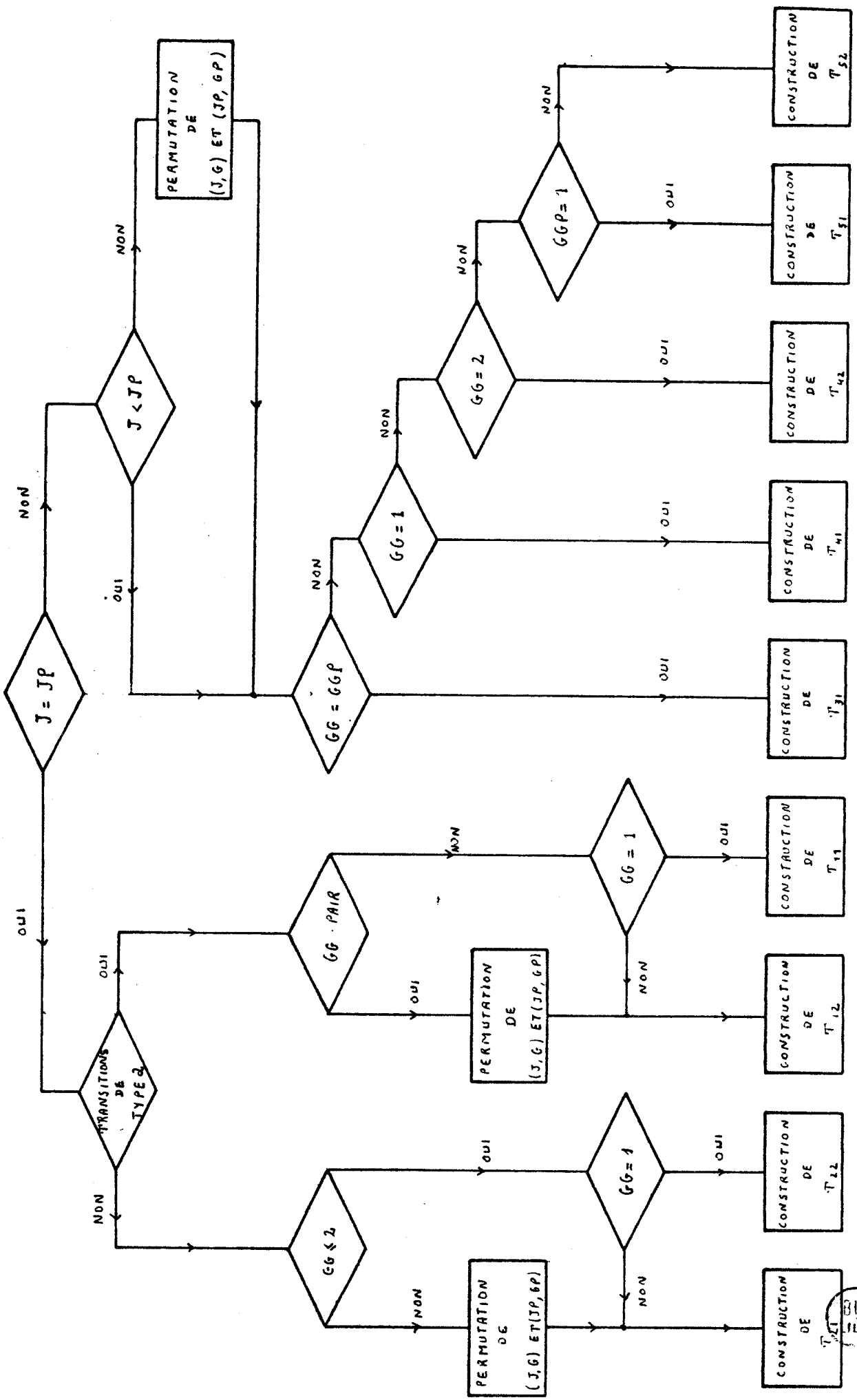


TABLEAU III



Enfin, la matrice des cosinus directeurs dans la base des vecteurs propres du hamiltonien s'obtient par simple produit de la matrice des cosinus directeurs dans la base de WANG et des matrices de changement de base  $T_I$  et  $T_F$  des niveaux initial et final. Le carré de ces éléments de matrice multiplié par le facteur C défini en I-B-4 donne directement le "line strength" des transitions.

### c) DETERMINATION DES PARAMETRES MOLECULAIRES

Les bases théoriques rappelées dans la première partie de cette étude permettent d'exprimer les fréquences des transitions en fonction d'un ensemble de p paramètres  $Z = \{Z(1) \dots Z(k) \dots Z(p)\}$ . Dans le cas de transitions de rotation pure, l'ensemble Z se réduit aux paramètres de l'état vibrationnel considéré, alors que pour une transition de vibration-rotation, Z comprend l'ensemble des paramètres décrivant les deux états vibrationnels entre lesquels s'effectue la transition.

Disposant d'un système de n fréquences mesurées ( $n > p$ )  $F_{mes} = \{f_{1mes} \dots f_{imes} \dots f_{nmes}\}$  la détermination des paramètres  $Z(k)$  se ramène à la résolution du système surabondant de n équations :

$$f_i(Z(1) \dots Z(p)) = f_{imes} \quad \text{à p inconnues.}$$

Ce système n'a pas de solution au sens strict. Disposant d'une solution approchée  $Z^\circ = \{Z^\circ(1), \dots Z^\circ(k) \dots Z^\circ(p)\}$  nous cherchons à en déterminer une meilleure approximation  $Z = \{Z(1) \dots Z(k) \dots Z(p)\}$  telle que  $Z(k) = Z^\circ(k) + dZ(k)$ . Comme les  $Z^\circ(k)$  correspondent aux équations :

$$f_i(Z^\circ(1)) \dots Z^\circ(p) + \sum_{k=1}^p \left( \frac{\partial f_i}{\partial Z(k)} \right)_{Z(k)=Z^\circ(k)} dZ(k) = f_{imes},$$

les  $dZ(k)$  sont obtenus par la résolution du système linéaire :

$$\left[ \frac{dF}{dZ} \right]_{Z=Z^\circ} dZ = F_{mes} - F_{Z=Z^\circ} = V$$

La méthode choisie pour résoudre ce système est la méthode des moindres carrés qui consiste à rechercher des solutions telles que la somme des carrés des résidus  $R = V - [\frac{dF}{dZ}]_{Z=Z^0} dZ$  soit minimale.

Comme les fréquences  $f_i$  s'écrivent  $f_i = \lambda_{i2} - \lambda_{i1}$  où  $\lambda_{i2}$  et  $\lambda_{i1}$  sont des valeurs propres des matrices énergies  $H_1(Z)$  et  $H_2(Z)$ , les éléments de la matrice  $[\frac{\partial F}{\partial Z}]_{Z=Z^0}$  se présentent sous la forme :

$$\left(\frac{\partial f_i}{\partial Z(k)}\right)_{Z(k)=Z^0(k)} = \left(\frac{\partial \lambda_{i2}}{\partial Z(k)}\right)_{Z(k)=Z^0(k)} - \left(\frac{\partial \lambda_{i1}}{\partial Z(k)}\right)_{Z(k)=Z^0(k)}$$

La mise en forme de la matrice  $[\frac{\partial F}{\partial Z}]_{Z=Z^0}$  nécessite la construction des jacobiens correspondant aux matrices  $H_1$  et  $H_2$ .

De manière générale, on peut développer  $H(Z)$  par

$$H(Z) = H(Z^0) + dH$$

$$\text{avec } dH = \sum_{k=1}^P \left(\frac{\partial H}{\partial Z(k)}\right)_{Z=Z^0} dZ(k)$$

En considérant  $H(Z^0)$  comme la matrice d'ordre zéro et  $dH$  comme un terme de perturbation, la méthode des perturbations stationnaires permet d'écrire au premier ordre :

$$\lambda = \lambda_0 + V_0^t dH V_0$$

$\lambda_0$  étant une valeur propre de  $H(Z^0)$ .

$V_0$  le vecteur propre correspondant et  $V_0^t$  son transposé.

$\lambda$  est alors la valeur propre de  $H(Z)$  approchée par  $\lambda_0$ .

De même, le développement de TAYLOR, au 1er ordre, de cette valeur propre  $\lambda$  s'écrit :

$$\lambda = \lambda_0 + \sum_{k=1}^P \left(\frac{\partial \lambda}{\partial Z(k)}\right)_{Z(k)=Z^0(k)} dZ(k)$$

En vertu de l'unicité de ce développement, on doit avoir :

$$\sum_{k=1}^P \left( \frac{\partial \lambda}{\partial Z(k)} \right)_{Z(k)=Z^{\circ}(k)} dZ(k) = \sum_{k=1}^P V_0^t \left( \frac{\partial H}{\partial Z(k)} \right)_{Z=Z^{\circ}} V_0 dZ(k)$$

Les éléments du jacobien prennent la forme simple suivante :

$$\left( \frac{\partial \lambda}{\partial Z(k)} \right)_{Z=Z^{\circ}} = V_0^t \left( \frac{\partial H}{\partial Z(k)} \right)_{Z(k)=Z^{\circ}(k)} V_0$$

La matrice H n'a pour éléments non nuls que les éléments H(I, I), H(I, I+1), H(I, I+2) et leurs symétriques. Les matrices  $\frac{\partial H}{\partial Z(k)}$  ont alors la forme :

$$\begin{pmatrix} D(1) & ND(1) & DND(1) & 0 & \dots \\ ND(1) & D(2) & ND(2) & DND(2) & 0 & \dots \\ DND(1) & ND(2) & D(3) & ND(3) & DND(3) & 0 & \dots \end{pmatrix}$$

Si M est l'ordre de la matrice H, les éléments du jacobien s'écrivent :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \lambda}{\partial Z(k)} = & \sum_{I=1}^M V_0^2(I) D(I) + 2 \sum_{I=1}^{M-1} V_0(I) V_0(I+1) ND(I) \\ & + 2 \sum_{I=1}^{M-2} V_0(I) V_0(I+2) DND(I) \end{aligned}$$

Connaissant les éléments D(I), ND(I), DND(I) et les vecteurs propres V correspondant aux matrices H<sub>1</sub> et H<sub>2</sub>, la mise en forme numérique de la matrice  $\left( \frac{\partial F}{\partial Z} \right)_{Z=Z^{\circ}}$  ne présente pas de difficultés.

Il faut toutefois remarquer que, dans le cas des transitions entre l'état fondamental et un état excité de l'ozone la matrice  $\left( \frac{\partial F}{\partial Z} \right)_{Z=Z^{\circ}}$  peut se réduire à  $\left( \frac{\partial \lambda_2}{\partial Z_2} \right)_{Z_2=Z^{\circ}_2}$  où λ<sub>2</sub> désigne l'énergie du niveau de l'état excité et Z<sub>2</sub> les paramètres décrivant cet état. En effet, les études microondes de l'état fondamental fournissent un jeu de paramètres permettant le calcul des niveaux de cet état avec une précision comparable à la précision des mesures.



Les fréquences des transitions de vibration rotation donnent alors accès par simple addition des énergies des niveaux de l'état fondamental aux énergies des niveaux de l'état excité.

## 2. PROGRAMMES DE CALCUL

Nous disposons de quatre programmes de calcul construits à partir des méthodes que nous venons d'exposer :

- un programme d'exploitation des données microondes,
- un programme d'exploitation des données infrarouges,
- un calcul systématique de niveaux d'énergie,
- un calcul systématique des fréquences et des intensités relatives des transitions de vibration-rotation.

Ces programmes sont écrits en langage FORTRAN IV étendu CII et sont exploités sur l'ordinateur 10 070 CII du centre interuniversitaire de traitement de l'information de l'Université de Lille I.

Ces différents programmes sont décrits en Annexe I. On peut ainsi trouver, pour chacun d'eux, la liste des données nécessaires au calcul. De plus, la présentation des résultats est indiquée. Enfin, les organigrammes simplifiés des programmes sont donnés.

## B - APPLICATION DU MODÈLE À L'IDENTIFICATION DE LA BANDE (0 0 0) → (0 0 1) DE L'OZONE

---

L'ozone est l'un des plus importants constituants mineurs de l'atmosphère. La plus forte absorption du rayonnement infrarouge par cette molécule est due à la bande (0 0 0) → (0 0 1) [18]. De plus, en fréquence, cette bande se trouve en dehors des limites de l'absorption atmosphérique saturée. On comprend alors l'intérêt d'une table présentant les fréquences et les intensités des transitions de la bande (0 0 0) → (0 0 1).

Comme nous l'avons déjà remarqué (I-A-4), les niveaux de l'état vibrationnel (0 0 1) sont fortement couplés, par interaction de Coriolis, aux niveaux de l'état (1 0 0). Il apparaît alors nécessaire d'étudier simultanément les deux états (1 0 0) et (0 0 1). Toutefois, si l'étude microonde s'avère possible pour ces deux états, le spectre infrarouge de la bande (0 0 0) → (1 0 0) n'a pu encore être enregistré en raison de sa faible intensité.

En dépit de cette difficulté, nous proposons une identification de la bande (0 0 0) → (0 0 1), avec une valeur moyenne des écarts fréquence mesurée-fréquence calculée de l'ordre de  $0.002 \text{ cm}^{-1}$ . Enfin, les paramètres utilisés pour cette identification permettent une approche des phénomènes de résonance, par le calcul des coefficients de mixage des niveaux de l'état (0 0 1).

### 1. ÉTUDE MICROONDE

#### a) ÉTAT FONDAMENTAL

Les récentes études de J. C. DEPANNEAECKER sur l'état fondamental de l'ozone conduisent à la détermination de seize constantes

caractérisant cet état [19]. Les valeurs de ces constantes sont reportées dans la Table VIII. Elles sont le résultat de l'analyse de 107 transitions faisant intervenir des niveaux de  $J \leq 56$  et de  $K_a \leq 8$ . Pour ces transitions, la valeur moyenne des écarts fréquence mesurée-fréquence calculée à partir des valeurs de la Table VIII est de l'ordre de 0.025 MHz. On peut alors considérer que les niveaux de l'état fondamental de  $J \leq 56$  et de  $K_a \leq 8$  sont calculés avec une précision comparable à la précision expérimentale. Ainsi, lors d'études infrarouges de bandes telles que la bande  $(0\ 0\ 0) \rightarrow (0\ 0\ 1)$  les niveaux de l'état fondamental sont connus avec une précision suffisante pour que les fréquences des transitions donnent directement les énergies des niveaux de l'état vibrationnel, par simple addition des énergies de l'état  $(0\ 0\ 0)$ .

b) ÉTATS (1 0 0) et (0 0 1)

Une première étude des états  $(1\ 0\ 0)$  et  $(0\ 0\ 1)$  est proposée par T. TANAKA et Y. MORINO [13]. Vingt-six transitions (treize pour chaque état) sont identifiées. Elles font intervenir des niveaux de  $J \leq 20$  et de  $K_a \leq 3$ .

Le modèle utilisé pour analyser ces transitions est le suivant :

- un hamiltonien rotationnel de type KIVELSON et WILSON pour chaque état,

- un hamiltonien d'interaction  $H_{13}$  :

$$H_{13} = iDP_y + F(P_x P_y + P_y P_x) \text{ où } D \text{ est proportionnel à } \zeta_{13}^y$$

L'analyse des 26 transitions mesurées conduit à la détermination des constantes rotationnelles des deux états et des paramètres  $F$  et  $\zeta_{13}^y$ . Les valeurs de ces paramètres sont reportées dans la Table IX.

D'autre part, deux raies sont affectées à des transitions intervibrationnelles, ce qui permet de déterminer la différence  $\Delta = \nu_1 - \nu_3$ , des énergies vibrationnelles des deux états.

	valeur en MHz $\times 10^k$		k
	constantes	$\sigma$	
A	106536.236	0.004	0
B	13349.2548	0.0007	0
C	11834.3613	0.0006	0
	$\kappa = -0.96800711 \pm 4 \cdot 10^{-8}$		
$\Delta_J$	1.3618	0.0002	2
$\Delta_{JK}$	-5.534	0.004	2
$\Delta_K$	634.54	0.03	2
$\delta_J$	0.20924	0.00002	2
$\delta_K$	9.692	0.003	2
$H_J$	0.011	0.002	6
$H_{JK}$	-0.18	0.07	6
$H_{KJ}$	-55.1	0.5	6
$H_K$	1178.	7.	6
$h_J$	0.0053	0.0002	6
$h_{JK}$	-0.18	0.06	6
$h_K$	67.	4.	6
$g_K$	0.021	0.003	6

Paramètres de l'état (0 0 0).

TABLE VIII



MHz	Etat (1 0 0)	Etat (0 0 1)
A	106 625.59	104 943.79
B	13 272.68	13 229.59
C	11 764.82	11 726.05
$\Delta$	1 830 380.00	
$\zeta_{13}^4$	0.60	
F	- 312.00	

Paramètres des états (1 0 0) et (0 0 1) proposés par T. TANAKA et Y. MORINÓ (les  $\tau$  sont fixés aux valeurs de l'état fondamental proposées par L. PIERCE [20]).

TABLE IX



Cette étude est reprise par J. C. DEPANNEMAECKER [ 21 ]. Utilisant un spectromètre à effet Stark, il explore systématiquement le domaine de fréquences 15 GHz - 80 GHz. De nouvelles raies sont ainsi identifiées portant le nombre total des transitions mesurées à 40, pour les deux états. Ces transitions font intervenir des niveaux de  $J \leq 31$  et de  $K_a \leq 5$ . La précision expérimentale est de l'ordre de 0.1 MHz.

Ces mesures, ainsi que les valeurs de départ des paramètres de T. TANAKA et Y. MORINO permettent, à l'aide de la méthode décrite en II-A-1-c et II-A-2-a, de déterminer de nouvelles valeurs décrivant les états (0 0 0) et (0 0 1). (Table X). Ces valeurs conduisent au calcul des fréquences des transitions observées avec une valeur moyenne des écarts fréquence mesurée-fréquence calculée de l'ordre de 0.24 MHz. (Tables XI et XII).

## 2. ÉTUDE INFRAROUGE

L'étude la plus élaborée de l'absorption de l'ozone, dans la région des 9 $\mu$  est celle de S. A. CLOUGH et F. X. KNEIZYS [ 12 ].

Les spectres des bandes (0 0 0)  $\rightarrow$  (1 0 0) et (0 0 0)  $\rightarrow$  (0 0 1) sont enregistrés sur un spectromètre de résolution 0.08 cm<sup>-1</sup>. La précision de pointé des raies est meilleure que 0.01 cm<sup>-1</sup>.

L'analyse de ces spectres permet, à partir des constantes de l'état fondamental proposées par E. K. GORA [ 22 ], de déterminer les centres de bande, les constantes rotationnelles des deux états et deux paramètres de couplage. Le modèle théorique utilisé par S. A. CLOUGH et K. X. KNEIZYS est un hamiltonien rotationnel de type KIVELSON et WILSON pour les deux états et un hamiltonien d'interaction :

$$H_{13} = i \{ Y_{13} P_y + X_{13} [ i(P_x P_z + P_z P_x) ] \}$$

pour traduire le couplage de Coriolis.

MHz	Etat (1 0 0)	Etat (0 0 1)
A	106 626.384	104 944.252
B	13 272.924	13 229.875
C	11 764.584	11 726.140
$\Delta_J$	.1331 E-01	.1445 E-01
$\Delta_{JK}$	-.7623 E-01	-.3641 E-01
$\Delta_K$	6.5337	6.1714
$\delta_J$	.199 E-02	.229 E-02
$\delta_K$	.1088	.8722 E-01
$H_J$ $H_{JK}$ $H_{KJ}$ $H_K$ $h_J$ $h_{JK}$ $h_K$	paramètres bloqués aux valeurs de l'état fondamental. (Table VIII).	
$\Delta$	1 830 192.772	
$G_c$	-14 363.077	
$F_{ab}$	-312.440	

Paramètres des états (1 0 0) et (0 0 1) obtenus après moindres carrés sur 39 transitions mesurées.

TABLE X



niveau inférieur			niveau supérieur			fréquence calc. (MHz)	fréquence Obs. (MHz)
J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>		
1	1	1	2	0	2	43059.674	43059.910
4	0	4	3	1	3	10518.195	10518.320
6	0	6	5	1	5	66332.847	66333.070
7	2	6	8	1	7	56322.535	56322.620
10	2	8	11	1	11	60569.033	60569.120
12	2	10	13	1	13	36254.758	36254.790
14	2	12	15	1	15	19215.805	19215.910
15	3	13	16	2	14	36281.384	36281.440
16	2	14	17	1	17	10272.456	10272.310
16	3	13	17	2	16	60127.209	60127.340
18	3	15	19	2	18	20308.969	20309.340
18	2	16	17	3	15	29143.551	29143.300
18	2	16	19	1	19	9669.776	9669.570
22	4	18	23	3	21	77996.535	77996.306
29	5	25	30	4	26	69900.455	69901.401
25	2	24	24	3	21	69297.245	69296.890
12	1	11	11	2	10	71611.790	71611.625
23	2	22	22	3	19	45505.101	45504.288
29	3	27	28	4	24	60198.237	60198.452
30	5	25	31	4	28	54788.390	54788.333
23	4	20	24	3	21	23786.015	23786.275
24	4	20	25	3	23	29888.538	29889.336

Transitions rotationnelles de  $^{16}\text{O}_3$  dans l'état (1 0 0).

TABLE XI





niveau inférieur			niveau supérieur			fréquence calc. (MHz)	fréquence Obs. (MHz)
J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>		
2	1	2	3	0	3	15664.591	15664.570
5	0	5	4	1	4	39099.335	39099.200
8	2	7	9	1	8	18673.215	18673.010
11	1	10	10	2	9	46687.931	46688.170
11	2	9	12	1	12	59371.426	59371.480
13	2	11	14	1	14	45388.259	45388.270
14	3	12	15	2	13	56314.345	56313.970
15	2	13	16	1	16	40733.576	40733.370
17	2	15	16	3	14	10705.554	10705.730
17	2	15	18	1	18	45990.313	45989.990
17	3	14	18	2	17	45322.044	45321.930
19	2	17	20	1	20	61286.619	61286.730
19	3	16	20	2	19	12594.171	12593.910
29	5	24	30	4	27	71318.362	71317.572
23	4	19	24	3	22	51441.035	51441.095
25	3	22	24	4	21	28460.893	28460.788
30	3	28	29	4	25	70678.174	70677.947
30	5	26	31	4	27	21292.446	21292.100



Les valeurs des différents paramètres déterminés sont reportées dans la Table XIII.

A partir de ces constantes, S. A. CLOUGH et K. X. KNEIZYS proposent un calcul des fréquences et des intensités absolues (à une température de 238° K) des transitions des bandes  $(0\ 0\ 0) \rightarrow (1\ 0\ 0)$  et  $(0\ 0\ 0) \rightarrow (0\ 0\ 1)$  jusque  $J = 50$  et  $K_a = 10$  pour les niveaux de l'état fondamental [23]. Cette limitation en  $K_a$  est due à la moyenne résolution du spectromètre qui ne permet pas d'observer de raies isolées ni de raies correspondant à de hautes valeurs des nombres quantiques.

#### a) SPECTRE A HAUTE RESOLUTION

A. BARBE et C. SECROUN reprennent cette étude en enregistrant le spectre de la bande  $(0\ 0\ 0) \rightarrow (0\ 0\ 1)$  sur un spectromètre de type SISAM, au laboratoire d'infrarouge d'Orsay [21]. Ce spectromètre n'étant pas sous vide, la bande  $(0\ 0\ 0) \rightarrow (1\ 0\ 0)$ , très peu intense, ne peut être enregistrée actuellement. Cet appareil présente une résolution expérimentale de  $0.012\ \text{cm}^{-1}$  pour un bon rapport signal/bruit. La précision de pointé des raies est estimée à  $0.001\ \text{cm}^{-1}$  pour les plus intenses et à  $0.003\ \text{cm}^{-1}$  pour les autres.

Ces conditions expérimentales permettent d'observer et de mesurer plus de 1 200 raies.

#### b) ANALYSE DU SPECTRE

Un premier calcul systématique des fréquences et des intensités relatives des transitions de la bande  $(0\ 0\ 0) \rightarrow (0\ 0\ 1)$  est effectué à partir des valeurs microondes des paramètres de l'état fondamental et des états  $(1\ 0\ 0)$  et  $(0\ 0\ 1)$ . La valeur du centre de la bande utilisée est celle déterminée par S. A. CLOUGH et K. X. KNEIZYS. Leur travail et ce calcul conduisent à l'identification de plus de quatre cents transitions. Connaissant les énergies de l'état fondamental, les fréquences mesurées de ces transitions fournissent les énergies de l'état  $(0\ 0\ 1)$ .

	Etat * fondamental	$\nu_1$	$\nu_3$
A	3.55368	1103.157 ± 0.015 3.5569 ± 0.0008	1042.096 ± 0.014 3.5004 ± 0.0006
B	0.445281	0.44272 ± 0.00004	0.44125 ± 0.00002
C	0.394757	0.39262 ± 0.00007	0.39097 ± 0.00008
$\tau_{xxxx}$	-2.5443 10 <sup>-6</sup>	} fixés aux valeurs de l'état fondamental.	
$\tau_{zzzz}$	-7.7176 10 <sup>-4</sup>		
$\tau_{xxzz}$	1.5318 10 <sup>-5</sup>		
$\tau_{xzxz}$	-1.0043 10 <sup>-5</sup>		
		$Y_{13} = - 0.4663 \pm 0.005$	
		$X_{13} = - 9.8 \pm 0.5 \times 10^{-3}$	

\* Valeurs proposés par GORA [ 22 ].

Constantes utilisées par S. A. CLOUGH et K. X. KNEIZYS pour le calcul des transitions des bandes (0 0 0) → (1 0 0) et (0 0 0) → (0 0 1).

TABLE XIII



Parmi ces mesures, les énergies de 181 niveaux de  $J \leq 30$  et  $K_a \leq 7$  sont retenues et les valeurs des paramètres de l'état (0 0 1) et des paramètres de couplage sont améliorées, suivant la méthode décrite en II-A-1-c et II-A-2-b. Pour tous les calculs de ce type, les paramètres de l'état (1 0 0) et la différence  $\Delta = \nu_1 - \nu_3$  sont fixés aux valeurs microondes. De même, les constantes de distorsion centrifuge H et h de l'état (0 0 1) restent bloquées aux valeurs du fondamental.

Un nouveau calcul systématique est entrepris à partir de ce nouveau jeu de paramètres. Ceci permet de nouvelles identifications et la localisation de la résonance de Coriolis.

En effet, le calcul des coefficients de mixage montrent un maximum de mélange des niveaux de (0 0 1) et (1 0 0) pour  $K_a = 12$ .

Les nouvelles identifications portent à 270 le nombre de niveaux observés de  $J \leq 31$  et de  $K_a \leq 13$ . Ceci permet une nouvelle amélioration des paramètres de l'état (0 0 1) et des paramètres de couplage.

Cette procédure d'analyse est répétée.

Ainsi, un calcul de moindres carrés sur 379 niveaux de  $J \leq 50$  et de  $K_a \leq 17$  conduit à un dernier jeu de paramètres permettant l'identification de presque toutes les raies du spectre. Le spectre résiduel, de faible intensité, peut être attribué en partie à la bande chaude (0 1 0)  $\rightarrow$  (0 1 1).

### 3. RÉSULTATS

#### a) TABLE DES FREQUENCES ET DES INTENSITES DES TRANSITIONS DE LA BANDE (0 0 0) $\rightarrow$ (0 0 1)

Les dernières valeurs des paramètres de l'état (0 0 1)

et des constantes de couplage, obtenues par l'analyse du spectre à haute résolution de la bande (0 0 0) → (0 0 1), sont reportées dans la Table XIV. Sur cette table, sont aussi rappelés les paramètres du fondamental, ceux de l'état (1 0 0) et la différence  $\Delta = \nu_1 - \nu_3$ . Les erreurs statistiques sur toutes ces constantes sont indiquées.

Ces valeurs conduisent à un calcul systématique des fréquences et des intensités relatives (à la température  $T = 300^\circ\text{K}$ ) des transitions de la bande (0 0 0) → (0 0 1) jusque  $J$  et  $K_a \leq 55$  pour les niveaux de l'état fondamental. Afin de permettre une exploitation directe pour les problèmes de l'atmosphère, les intensités sont normalisées à la valeur, mesurée par C. YOUNG et K. H. L. BUNNER [24], de l'intensité absolue de la transition  $1192 \leftarrow 1293$  située à  $1017.383 \text{ cm}^{-1}$ , soit de  $3.68 \cdot 10^{-21} \text{ cm molécule}^{-1}$ .

La totalité du listing de ces transitions n'est pas reportée ici. Deux limitations sont introduites dans le calcul :

- une limitation en fréquence. Seules sont reportées les transitions dont les nombres d'onde se trouvent dans le domaine  $1007 \text{ cm}^{-1} - 1072 \text{ cm}^{-1}$ . Le spectre expérimental ne peut plus être interprété sans ambiguïté au-delà de ces limites.

- une limitation en intensité. Les transitions d'intensité inférieure à  $0.30 \cdot 10^{-21} \text{ cm molécule}^{-1}$  présentent un rapport signal/bruit trop faible pour être observées sur le spectre. Ceci revient pratiquement à une limitation sur  $K_a$ , à la valeur  $K_a = 18$ .

Les fréquences des raies observées sont reportées sur le listing des transitions répondant à ces conditions (Annexe II). On peut ainsi remarquer le bon accord entre le spectre calculé et le spectre expérimental : l'écart entre fréquence observée-fréquence calculée dépasse rarement  $0.003 \text{ cm}^{-1}$ , c'est-à-dire l'erreur expérimentale. Toutefois, cet écart atteint parfois  $0.020 \text{ cm}^{-1}$  pour les transitions faisant intervenir des niveaux fortement affectés par la résonance.

	0 0 0		1 0 0		0 0 1	
	Constantes	$\sigma$	Constantes	$\sigma$	Constantes	$\sigma$
A	3.5536663	$1.3 \cdot 10^{-7}$	3.55667	$1.4 \cdot 10^{-5}$	3.50055	$1.0 \cdot 10^{-5}$
B	0.44528321	$2.3 \cdot 10^{-8}$	0.442737	$1.8 \cdot 10^{-6}$	0.441299	$2.0 \cdot 10^{-6}$
C	0.39475180	$1.9 \cdot 10^{-8}$	0.392424	$6.3 \cdot 10^{-6}$	0.391186	$2.3 \cdot 10^{-6}$
$\Delta_J$	$4.5427 \cdot 10^{-7}$	$6.0 \cdot 10^{-11}$	$4.44 \cdot 10^{-7}$	$7.8 \cdot 10^{-9}$	$4.618 \cdot 10^{-7}$	$5.1 \cdot 10^{-10}$
$\Delta_{JK}$	$-1.846 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{-9}$	$-2.5 \cdot 10^{-6}$	$1.9 \cdot 10^{-7}$	$-1.84 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-8}$
$\Delta_K$	$2.11661 \cdot 10^{-4}$	$7.6 \cdot 10^{-9}$	$2.18 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$	$2.0833 \cdot 10^{-4}$	$3.4 \cdot 10^{-8}$
$\delta_J$	$6.9797 \cdot 10^{-8}$	$5.2 \cdot 10^{-12}$	$6.63 \cdot 10^{-8}$	$5.1 \cdot 10^{-10}$	$7.42 \cdot 10^{-8}$	$4.9 \cdot 10^{-10}$
$\delta_K$	$3.2331 \cdot 10^{-6}$	$7.4 \cdot 10^{-10}$	$3.63 \cdot 10^{-6}$	$2.6 \cdot 10^{-8}$	$2.84 \cdot 10^{-6}$	$9.1 \cdot 10^{-8}$
$H_J$	$3.8 \cdot 10^{-13}$	$5.3 \cdot 10^{-14}$	$3.8 \cdot 10^{-13}$	-	$3.8 \cdot 10^{-13}$	-
$H_{JK}$	$-6. \cdot 10^{-12}$	$2.1 \cdot 10^{-12}$	$-6. \cdot 10^{-12}$	-	$-6. \cdot 10^{-12}$	-
$H_{KJ}$	$-1.84 \cdot 10^{-9}$	$1.7 \cdot 10^{-11}$	$-1.84 \cdot 10^{-9}$	-	$-1.84 \cdot 10^{-9}$	-
$H_K$	$3.93 \cdot 10^{-8}$	$2.2 \cdot 10^{-10}$	$3.93 \cdot 10^{-8}$	-	$3.93 \cdot 10^{-8}$	-
$h_J$	$1.77 \cdot 10^{-13}$	$5.7 \cdot 10^{-15}$	$1.77 \cdot 10^{-13}$	-	$1.77 \cdot 10^{-13}$	-
$h_{JK}$	$-6. \cdot 10^{-12}$	$2.0 \cdot 10^{-12}$	$-6. \cdot 10^{-12}$	-	$-6. \cdot 10^{-12}$	-
$h_K$	$2.2 \cdot 10^{-9}$	$1.2 \cdot 10^{-10}$	$2.2 \cdot 10^{-9}$	-	$2.2 \cdot 10^{-9}$	-

Centres de bande : :  $\nu_1 = 1103.1332 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_3 = 1042.0846 \text{ cm}^{-1}$   $\sigma = 0.00043 \text{ cm}^{-1}$

Constantes de couplage :  $G_c = -0.48199 \text{ cm}^{-1}$   $\sigma = 0.000078 \text{ cm}^{-1}$

$F_{AB} = -0.010356 \text{ cm}^{-1}$   $\sigma = 0.0000052 \text{ cm}^{-1}$

Paramètres utilisés pour le calcul de la bande (0 0 0) + (0 0 1).

TABLE XIV



Enfin, il faut noter que les intensités calculées correspondent bien aux intensités observées. Le calcul d'intensité permet alors d'expliquer les difficultés rencontrées par GOLDMAN et al, lors de l'interprétation de l'absorption atmosphérique de l'ozone, à partir des données de CLOUGH et KNEIZYS [25]. Ainsi, si la différence entre l'absorption observée et calculée peut s'expliquer en partie par celle due aux bandes chaudes et aux isotopes de l'ozone, le présent calcul montre que cette différence provient surtout des transitions caractérisées par des valeurs de  $K_a$  supérieures ou égales à 11, jamais prises en compte jusqu'à présent. La contribution de ces transitions à l'absorption de la bande s'élève à près de 4 %.

#### b) ETUDE DE LA RESONANCE DE CORIOLIS

Comme nous l'avons déjà remarqué, la résonance semble affecter particulièrement les niveaux de l'état (0 0 1) caractérisés par  $K_a = 12$ . Les études microondes jusqu'alors entreprises ne peuvent donner accès à ces niveaux. Le travail de S. A. CLOUGH et K. X. KNEIZYS ne permet pas non plus une approche de ces phénomènes de résonance.

Nous disposons maintenant d'un jeu de paramètres (Table XIV) décrivant à quelques  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  près, les niveaux de  $J \leq 55$  et de  $K_a \leq 18$  de l'état (0 0 1). Il apparaît alors possible de détecter, parmi ceux-ci, les niveaux fortement affectés par la résonance.

Ainsi, le calcul des coefficients de mixage, définis en II-A-1-a conduit à l'étude systématique du mélange des niveaux de l'état (0 0 1) avec ceux de l'état (1 0 0). Les valeurs de ces coefficients sont reportées sur le listing de l'Annexe II, et les figures III, IV, V, VI et VII montrent la variation de ce mélange, en fonction de  $J$  et pour différentes valeurs de  $K_a$ .

Les courbes mettent en évidence deux types de résonance :

- une résonance pour des valeurs ponctuelles de  $J$  et  $K_a$ . C'est le cas pour  $J = 33$  et  $K_a = 4$ ,  $J = 18$  et  $K_a = 5$ ,  $J = 44$  et  $46$ ,  $K_a = 6$ .

- une résonance peu aigue, pour  $K_a = 12$  et  $13$ .

Les coefficients de mixage des niveaux  $J = 27$  et  $K_a = 12$ ,  $J = 46$  et  $K_a = 13$  atteignent quand même des valeurs très élevées, proches de 50 %.

L'examen des coefficients de mixage correspondant, cette fois, aux niveaux de l'état  $(1\ 0\ 0)$  montrent que le premier type de résonance correspond à un couplage des niveaux  $K_a$  de  $(0\ 0\ 1)$  avec les niveaux  $K_a - 3$  de  $(1\ 0\ 0)$ , alors que l'autre type correspond à un couplage des niveaux  $K_a$  de  $(0\ 0\ 1)$  avec les niveaux  $K_a - 1$  de  $(1\ 0\ 0)$ .

La résonance correspondant à  $\Delta K_a = -3$  entre les niveaux de  $(0\ 0\ 1)$  et ceux de  $(1\ 0\ 0)$  apparaît comme "accidentelle". C'est ce que montre la figure VIII comparée à la figure IX. Ces courbes représentent la variation du coefficient de mixage des niveaux de  $(0\ 0\ 1)$  en fonction de  $K_a$  pour deux valeurs de  $J$ ,  $J = 27$  et  $J = 33$ . Les courbes correspondant à  $J = 18$ ,  $44$  et  $46$  ne sont pas reportées ici, mais elles présentent les mêmes caractéristiques que la courbe correspondant à  $J = 33$ .

Afin d'étudier ces phénomènes, nous imaginons deux états vibrationnels fictifs, distants de  $61\text{ cm}^{-1}$ , ayant les mêmes énergies vibrationnelles, les mêmes paramètres de rotation et de distorsion centrifuge que les états  $(0\ 0\ 1)$  et  $(1\ 0\ 0)$  de l'ozone, mais ne présentant pas d'interaction de Coriolis ( $G_c = F_{ab} = 0$ ). La comparaison des énergies rotationnelles de ces états fictifs avec les énergies des états  $(0\ 0\ 1)$  et  $(1\ 0\ 0)$  permet de chiffrer la contribution des termes en  $G_c$  et  $F_{ab}$ , c'est-à-dire d'estimer la contribution du couplage de Coriolis aux valeurs énergétiques des niveaux. Pour les niveaux de l'état  $(0\ 0\ 1)$ , la variation de cette contribution en fonction de  $K_a$  est représentée sur la figure X pour  $J = 27$  et sur la figure XI pour  $J = 33$ . Ces courbes ont



sensiblement la même allure. Elles présentent une discontinuité pour la valeur de  $K_a$  correspondant au maximum de la résonance  $\Delta K_a = -1$ , alors qu'aucune particularité ne signale les valeurs de  $K_a$ , correspondant à la résonance  $\Delta K_a = -3$ . Ces remarques peuvent aussi être faites au sujet des courbes de  $J = 18, 44$  et  $46$  qui ne sont pas reportées ici. Il semble donc que la résonance  $\Delta K_a = -3$  correspond au couplage de niveaux de  $(0\ 0\ 1)$  et  $(1\ 0\ 0)$  exceptionnellement proches, même sans interaction de Coriolis, alors que la résonance  $\Delta K_a = -1$  traduit le rapprochement des niveaux de  $(0\ 0\ 1)$  et  $(1\ 0\ 0)$  caractérisés par des valeurs de  $K_a$  plus élevées.

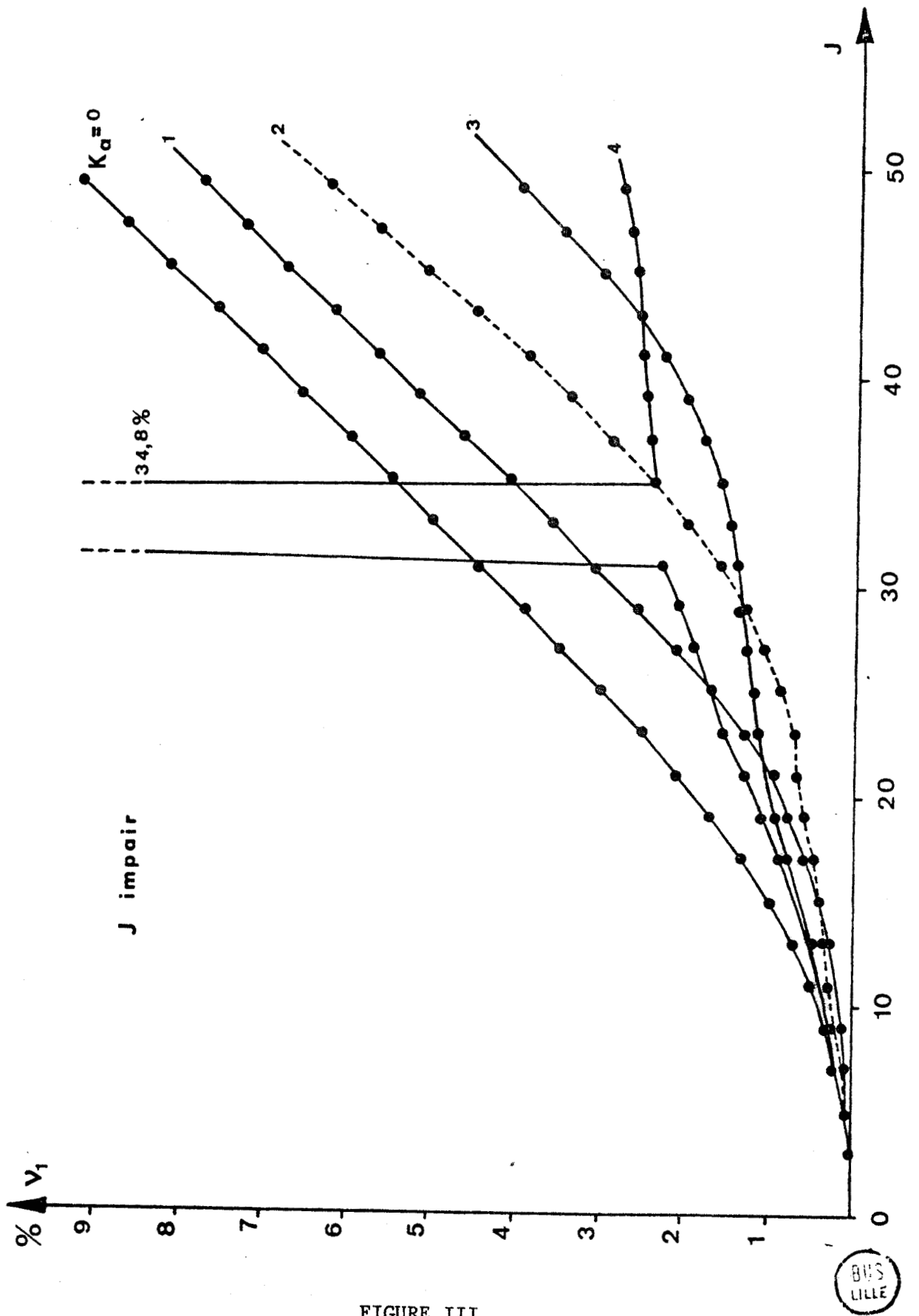


FIGURE III

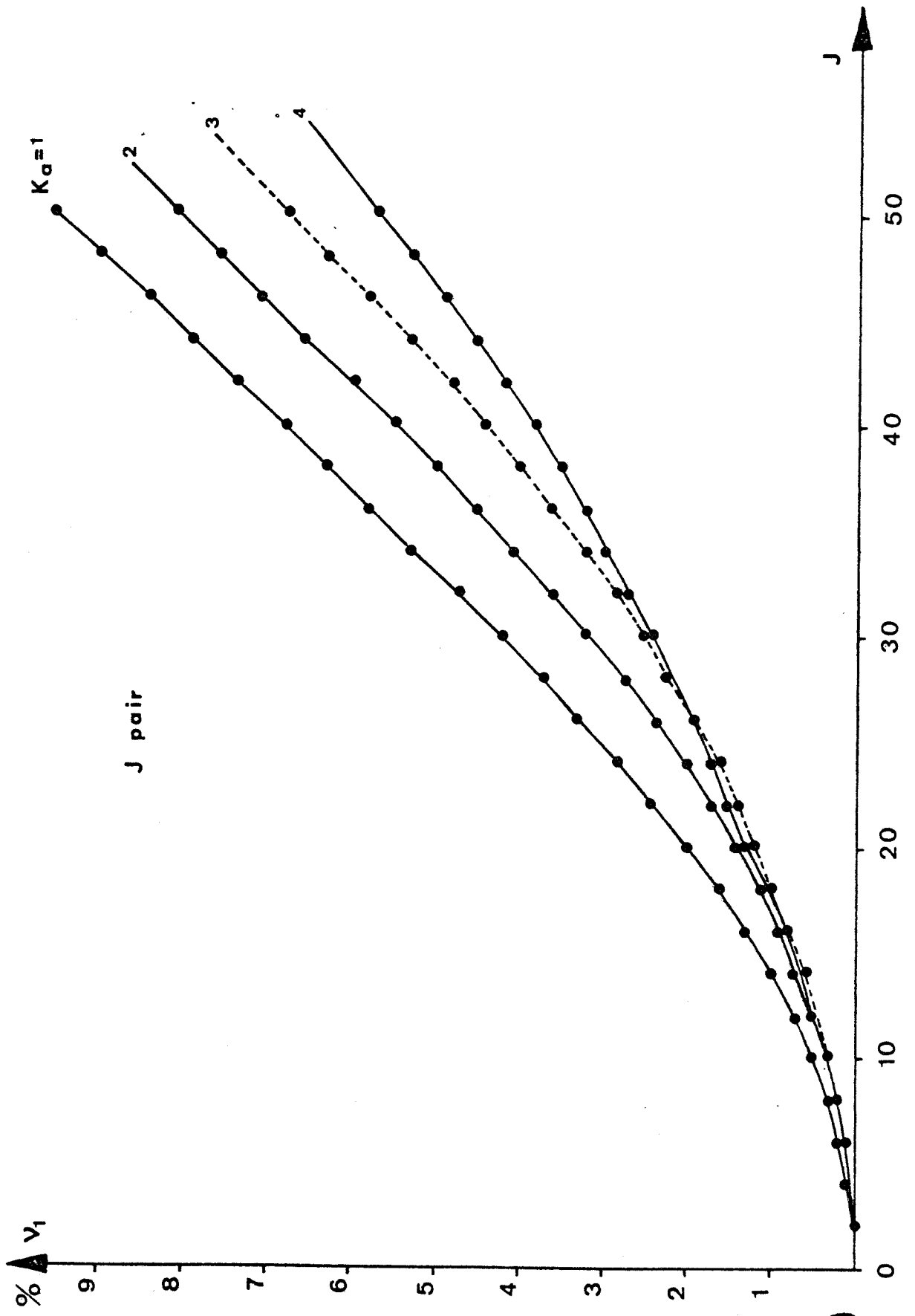


FIGURE IV



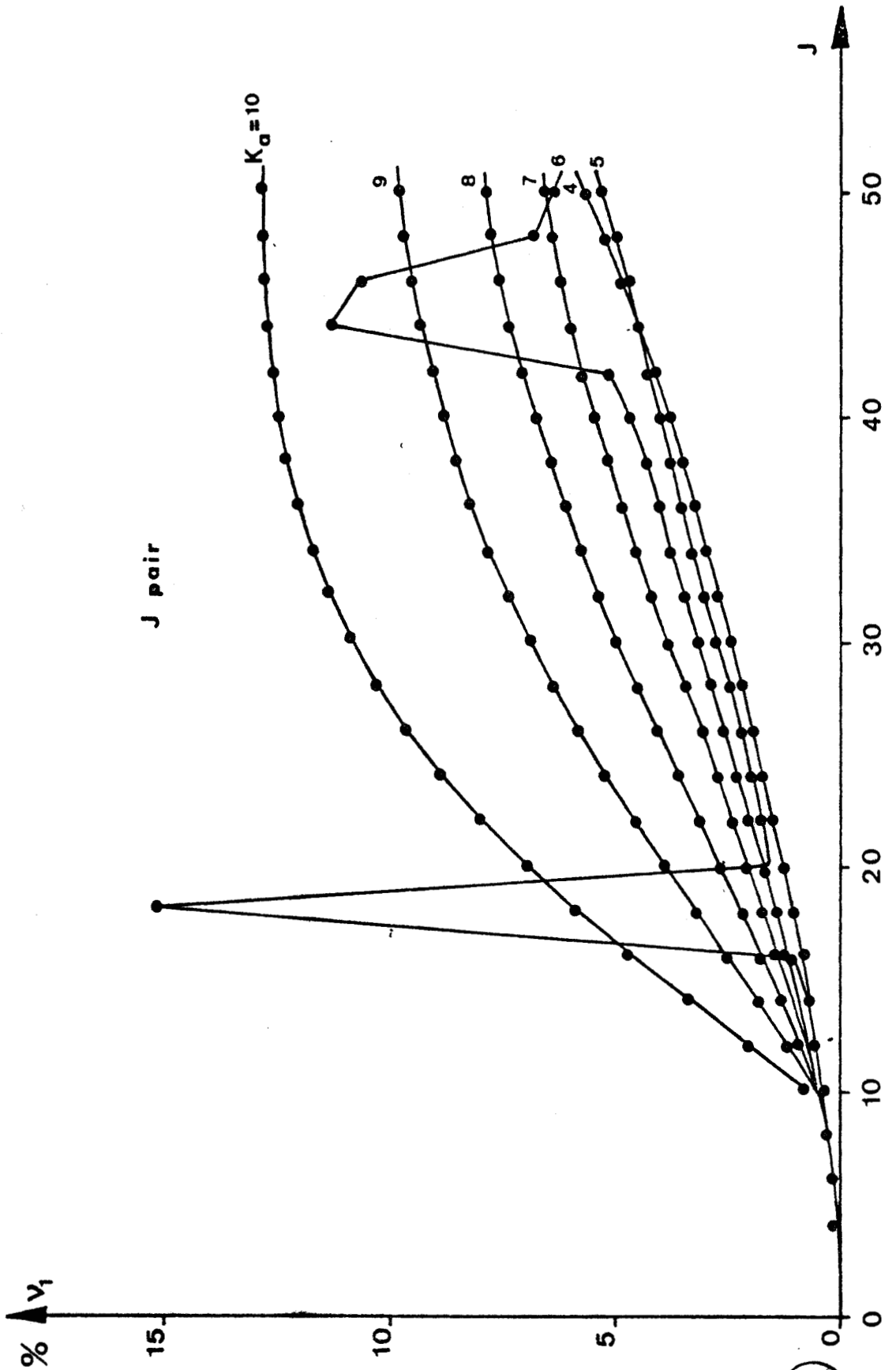


FIGURE V

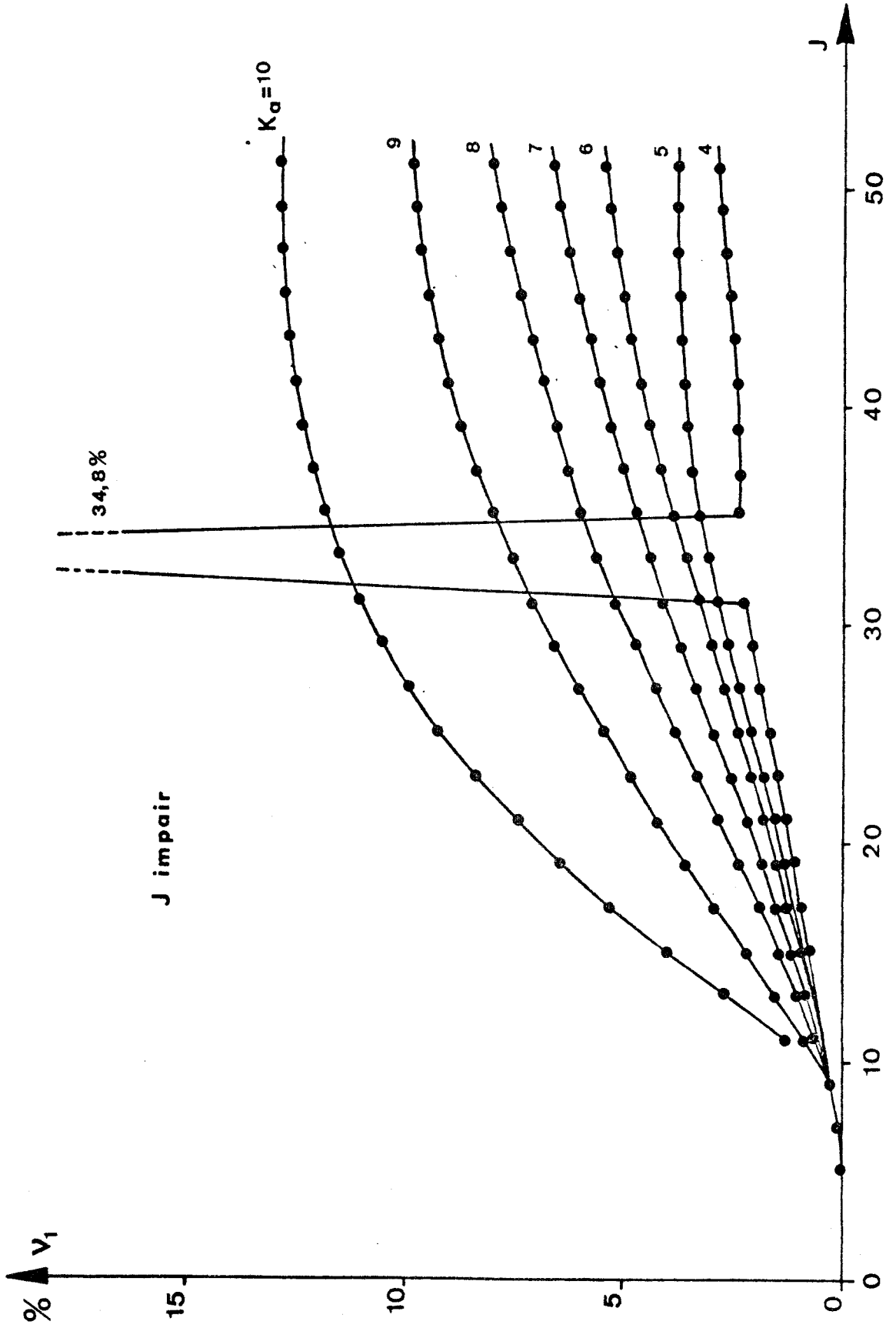


FIGURE VI



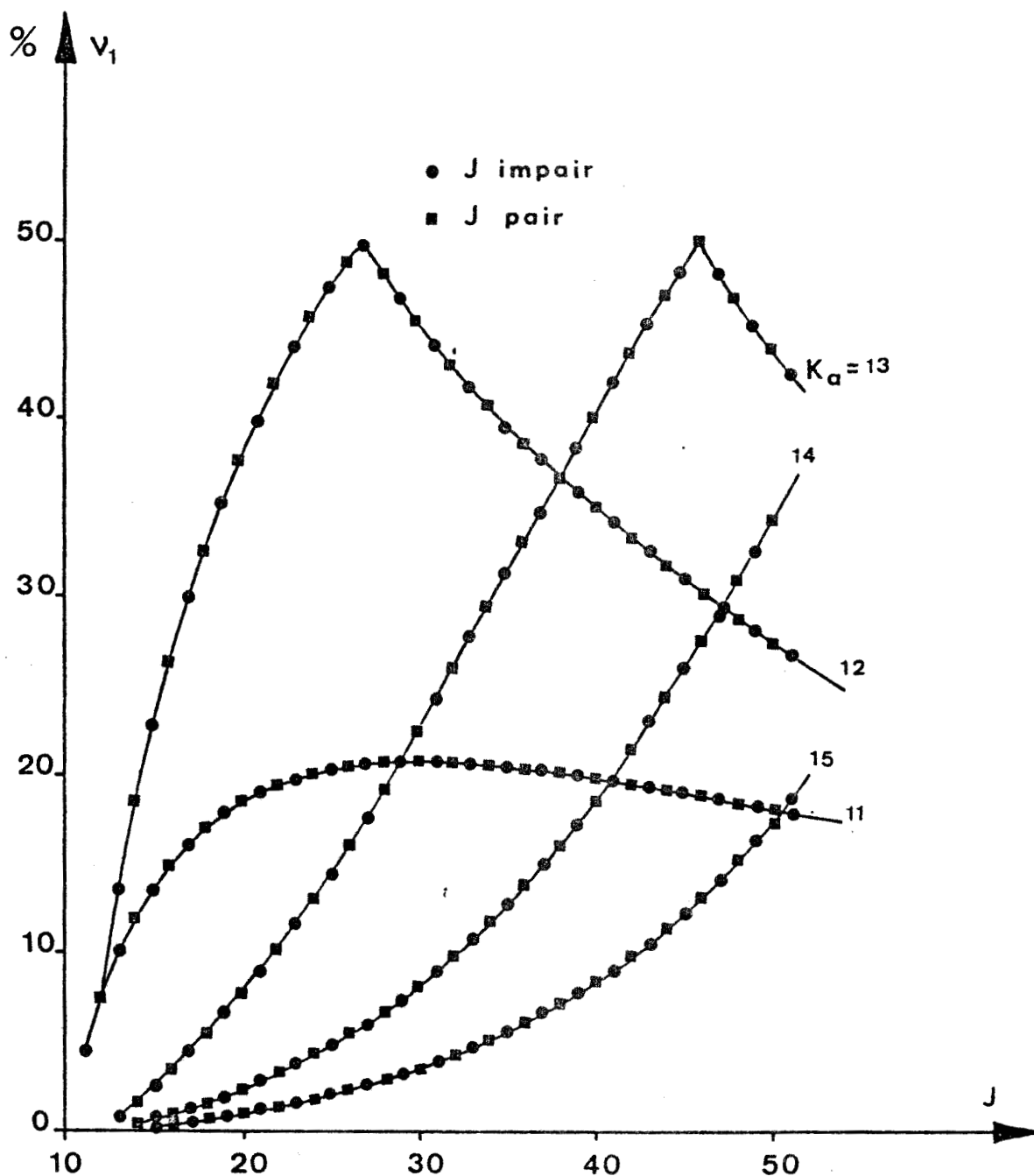


FIGURE VII



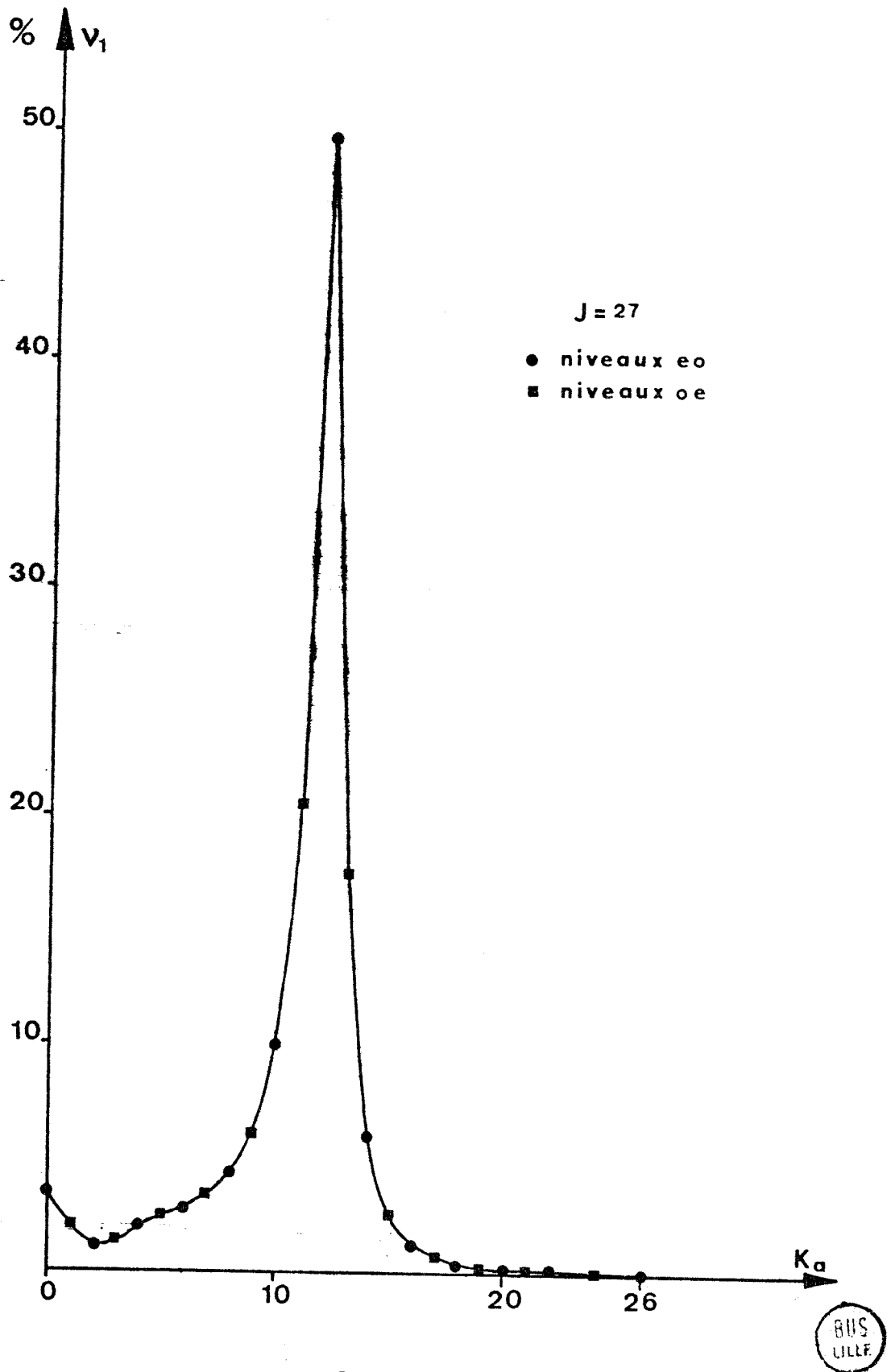


FIGURE VIII

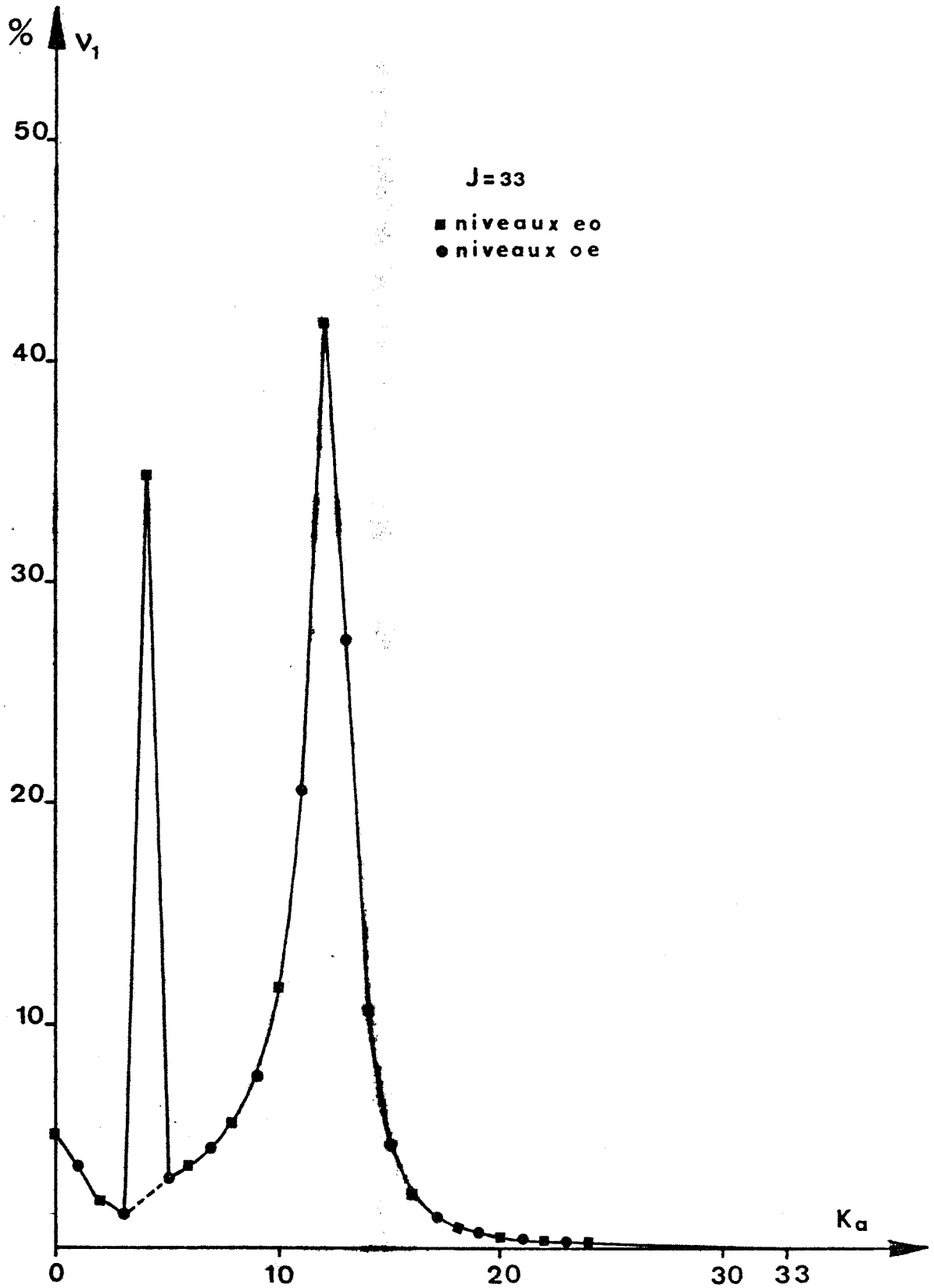


FIGURE IX





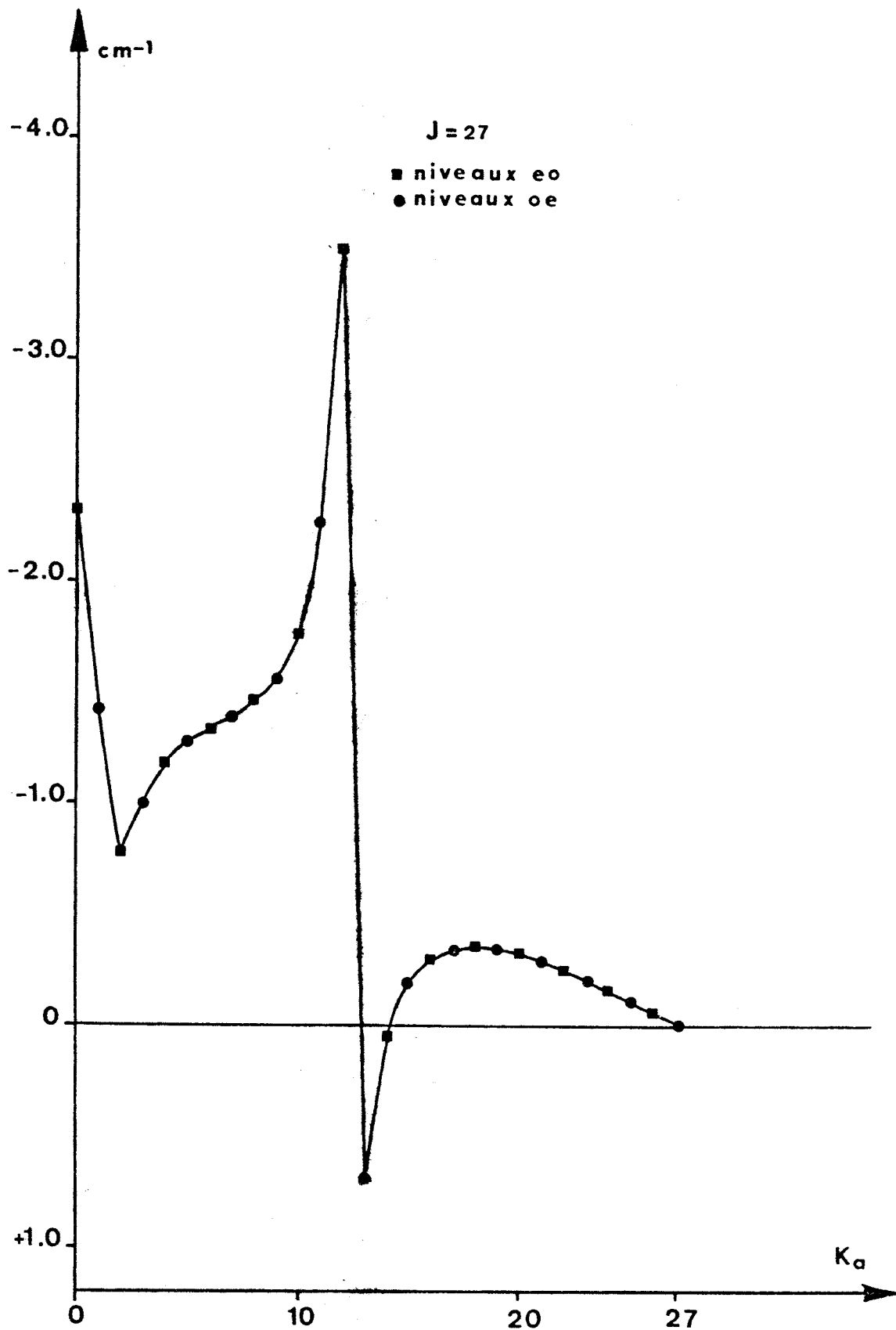


FIGURE X



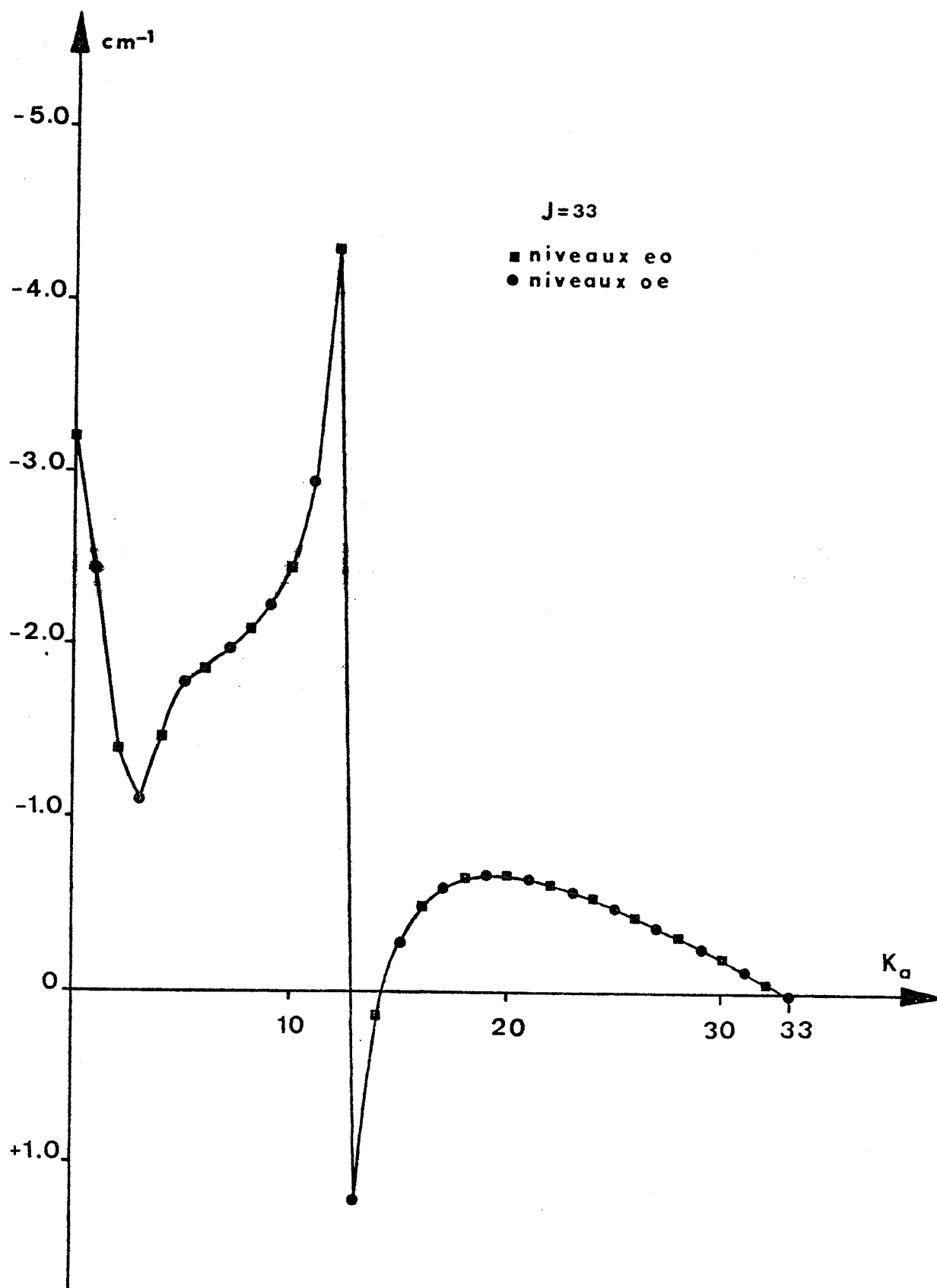


FIGURE XI



## C O N C L U S I O N

Le modèle proposé permet donc l'identification du spectre haute résolution de la bande  $\nu_3$  de l'ozone, à partir des études microondes de l'état fondamental et des états excités  $\nu_1 = 1$  et  $\nu_3 = 1$ .

L'analyse de ce spectre conduit à la détermination du centre de la bande et d'un système de paramètres donnant un accord satisfaisant entre spectre calculé et spectre expérimental.

D'autre part, l'identification de transitions correspondant à des niveaux de  $K_a$  élevé ( $\approx 11$ ) montre que ces transitions contribuent, de manière non négligeable, à l'absorption totale de la bande.

Enfin, le calcul des niveaux d'énergie de l'état  $\nu_3 = 1$  et des fonctions d'onde correspondantes permet une présentation des phénomènes de résonance de Coriolis entre les états  $\nu_1 = 1$  et  $\nu_3 = 1$ .

Il faut toutefois remarquer que, si l'accord entre les niveaux calculés et les niveaux déduits du spectre expérimental est satisfaisant dans l'ensemble, il subsiste quelques écarts de l'ordre de  $0.02 \text{ cm}^{-1}$  pour les niveaux fortement affectés par la résonance. Il semble donc que le modèle utilisé n'est pas suffisamment développé quant aux termes de couplage. Actuellement, nous disposons de données en nombre insuffisant pour tester de nouvelles méthodes de calcul.

Ainsi, nous n'avons pas d'information expérimentale sur les niveaux de l'état  $\nu_1 = 1$  fortement affectés par la résonance.

Si les transitions entre ces niveaux présentent une intensité beaucoup trop faible pour être observées en spectroscopie hertzienne, nous pouvons espérer obtenir de nouvelles informations sur la résonance à la suite de l'identification d'un spectre infrarouge haute résolution de la bande  $\nu_1$ .

## BIBLIOGRAPHIE

- [ 1 ] B. T. DARLING - D. M. DENNISON.  
Physical Review 57, 128 (1940).
- [ 2 ] J. K. G. WATSON.  
Molecular Physics 15, 479 (1968).
- [ 3 ] M. GOLDSMITH - G. AMAT - H. NIELSEN.  
J. Chem. Phys. 24, 1178 (1956).
- [ 4 ] C. CAMY-PEYRET, J. M. FLAUD  
Thèses. Université Pierre et Marie Curie, Paris (1975).
- [ 5 ] R. G. HERMAN - W. H. SHAFFER.  
J. Chem. Phys. 16, 453 (1948).
- E. B. WILSON Jr - et J. B. HOWARD.  
J. Chem. Phys. 4, 262 (1936).
- [ 6 ] J. K. G. WATSON.  
J. Chem. Phys. 46, 1967)
- J. K. G. WATSON.  
J. Chem. Phys. 48, 181 (1968).
- J. K. G. WATSON.  
J. Chem. Phys. 48, 4517 (1968).
- [ 7 ] G. STEENBECKELIERS.  
Ann. Soc. Scient. Bruxelles 82, III (1968).
- [ 8 ] R. S. MULLIKEN.  
Phys. Rev. 59, 873 (1941).

- [ 9 ] S. C. WANG.  
Phys. Rev. 34, 243 (1929).
- [ 10 ] G. W. KING, R. M. HAINER, P. C. CROSS.  
J. Chem. Phys. 11, 27 (1943).
- [ 11 ] T. TANAKA, Y. MORINO.  
J. Mol. Spectrosc. 33, 538 (1970).
- [ 12 ] S. A. CLOUGH, F. X. KNEIZYS.  
J. Chem. Phys. 44, 1855 (1966).
- [ 13 ] P. C. CROSS, R. M. HAINER, G. W. KING.  
J. Chem. Phys. 12, 210 (1944).
- [ 14 ] A. R. GORDON.  
J. Chem. Phys. 2, 65 (1934).
- [ 15 ] R. H. SCHWENDEMAN.  
J. Mol. Spectrosc. 7, 280 (1961).
- [ 16 ] B. MAILLARD.  
Thèse 3e cycle. Université des Sciences et Techniques  
de Lille (1972).
- [ 17 ] E. DURAND.  
Solutions numériques des équations algébriques. Masson  
(1961).
- [ 18 ] D. J. Mc CAA, J. H. SHAW.  
J. Mol. Spectrosc. 25, 374 (1968).
- [ 19 ] J. C. DEPANNEAECHE, B. DUTERAGE, J. BELLET.  
J. Q. S. R. T. à paraître.
- [ 20 ] L. PIERCE.  
J. Chem. Phys. 24, 139 (1956).

- [ 21 ] A. BARBE, C. SECROUN, P. JOUVE, N. MONNANTEUIL,  
J. C. DEPANNEMAECKER, B. DUTERAGE, J. BELLET, P. PINSON.  
J. Mol. Spectrosc. à paraître.
- [ 22 ] E. K. GORA.  
J. Mol. Spectrosc. 3, 78 (1959).
- [ 23 ] S. A. CLOUGH, F. X. KMEIZYS.  
Rapport A. F. C. R. L. (1965)
- [ 24 ] C. YOUNG, R. H. L. BUNNER.  
Ap. Optics 13, 1438 (1974).
- [ 25 ] A. GOLDMANN, T. G. KYLE, D. G. MURCRAY, F. H. MURCRAY,  
W. J. WILLIAMS.  
Ap. Optics, 9, 565 (1970).
- [ 26 ] A. BARBE, C. SECROUN, P. JOUVE, B. DUTERAGE, N. MONNANTEUIL,  
J. BELLET, G. STEENBECKELIERS.  
J. Mol. Spectrosc. 55, 319 (1975).
- N. MONNANTEUIL.  
Rapport de D. E. A., Université des Sciences et Techniques  
de Lille (1974).

# INTRODUCTION

## PARTIE I : ETUDE THEORIQUE

### A - CALCUL DES NIVEAUX D'ENERGIE

#### 1. Hamiltonien de vibration-rotation

- a - Hamiltonien de DARLING et DENNISON..... 2
- b - Traitement du hamiltonien..... 3

#### 2. Hamiltonien rotationnel pour les états non résonants

- a - Forme du hamiltonien  $H_{rot}^v$ ..... 6
- b - Choix de la base. Symétrie de la matrice énergie..... 7

#### 3. Hamiltonien dans le cas de deux états couplés par résonance de Coriolis

- a - Généralités..... 8
- b - Opérateurs d'interaction..... 9
- c - Forme du hamiltonien..... 10
- d - Structure de la matrice du hamiltonien..... 11

#### 4. Application à la molécule d'ozone

- a - Etude des états (0 0 0) et (0 1 0)..... 17
- b - Etude des états (0 0 1) et (1 0 0)..... 18

### B - INTENSITE DES RAIES D'ABSORPTION

#### 1. Expression de l'intensité d'absorption



## 2. Règles de sélection

a - Règles de sélection de vibration.....	30
b - Règles de sélection de rotation.....	30

## 3. Eléments de matrice des cosinus directeurs pour une toupie asymétrique

a - Matrice des cosinus directeurs dans le cas d'une transition de vibration-rotation entre états vibrationnels non résonnants.....	34
b - Matrice des cosinus directeurs dans le cas d'une transition des bandes $(0\ 0\ 0) \rightarrow (1\ 0\ 0)$ et $(0\ 0\ 0) \rightarrow (0\ 0\ 1)$ de l'ozone.....	39

## 4. Intensité relative

# PARTIE 2 : ETUDE NUMERIQUE

## A - METHODES DE CALCUL

### 1. Principes de calcul

a - Calcul des niveaux d'énergie.....	43
b - Calcul des fréquences et des intensités relatives.....	47
c - Détermination des paramètres moléculaires.....	49

### 2. Programme de calcul

## B - APPLICATION DU MODELE A L'IDENTIFICATION DE LA BANDE $(0\ 0\ 0) \rightarrow (0\ 0\ 1)$ DE L'OZONE

### 1. Etude microonde

a - Etat fondamental.....	53
b - Etats $(1\ 0\ 0)$ et $(0\ 0\ 1)$ .....	54

## 2. Etude infrarouge

a - Spectre haute résolution.....	61
b - Analyse du spectre.....	61

## 3. Résultats

a - Table des fréquences et des intensités des transitions de la bande $(0\ 0\ 0) \rightarrow (0\ 0\ 1)$ .....	63
b - Etude de la résonance de Coriolis.....	66

## CONCLUSION

ANNEXE I : Description des programmes de calcul

ANNEXE II : Identification de la bande  $(0\ 0\ 0) \rightarrow (0\ 0\ 1)$   
de l'ozone.

## **ANNEXE I**

**Description des programmes de calcul.**

## 1. EXPLOITATION DES DONNÉES MICROONDES

Les données nécessaires au calcul sont les suivantes :

NMC : nombre d'itérations de la procédure de moindres carrés.

K = 0 si les paramètres de l'état (1 0 0) sont exprimés sous la  
forme A, B, C.

= 1 s'ils sont sous la forme  $\frac{A+C}{2}$ ,  $\frac{A-C}{2}$ , K.

K<sub>2</sub> = 0 ou 1 même chose que K pour l'état (0 0 1).

Z(I), I = 1 à 3 constantes de rotation de l'état (1 0 0) exprimées en  
MHz.

Z(I), I = 4 à 15 constantes de distorsion centrifuge de l'état (1 0 0)  
(en MHz).

Z(16) : énergie vibrationnelle de l'état (1 0 0) (en MHz).

Z(I), I = 17 à 19 : constantes de rotation de l'état (0 0 1) (en MHz).

Z(I), I = 20 à 31 : constantes de distorsion centrifuge de l'état  
(0 0 1) en MHz.

Z(32) : énergie vibrationnelle de l'état (0 0 1) (en MHz).

Z(33) et Z(34) : paramètres de couplage, G<sub>c</sub> et F<sub>ab</sub> (en MHz).

BT(I), I = 1 à 34 : tableau de valeurs logiques

BT(I) = F si le Ième paramètre doit être amélioré par  
la méthode des moindres carrés. (= T sinon).

NT : nombre de transitions entrées

J KA KC NV JI KAI KCI NVI FM : les transitions.

J, KA, KC, NV caractérisent le niveau supérieur et JI, KAI, KCI, NVI le niveau inférieur.

FM est la fréquence mesurée.

L'ensemble de ces données (J, KA, KC, NV, JI, KAI, KCI, NVI, FM) doit apparaître NT fois.

En sortie, ce programme fournit :

- la table des transitions avec les fréquences mesurées, les fréquences calculées avec leurs erreurs statistiques et les écarts entre fréquences calculées et mesurées.

- la valeur moyenne des écarts et l'écart-type correspondant.

- les nouvelles valeurs des paramètres ainsi que leurs erreurs statistiques.

Les différentes notations utilisées dans l'organigramme qui suit sont :

V(34) tableau de 34 positions contenant les dérivées de l'énergie d'un niveau par rapport aux paramètres Z.

W : énergie d'un niveau. Les indices 1 et 2 se réfèrent aux niveaux inférieur et supérieur des transitions.

FC(NT) tableau de NT positions dont les éléments sont les fréquences calculées des transitions.

DT(NT, 34) tableau bidimensionnel contenant les dérivées des NT fréquences par rapport aux paramètres.

EF(NT) tableau à NT positions dont les éléments représentent les erreurs statistiques sur les fréquences.

VM : valeur moyenne des écarts fréquence calculée-fréquence mesurée.

SIGMA : écart-type correspondant

DZ(34) : tableau des corrections à apporter aux paramètres.

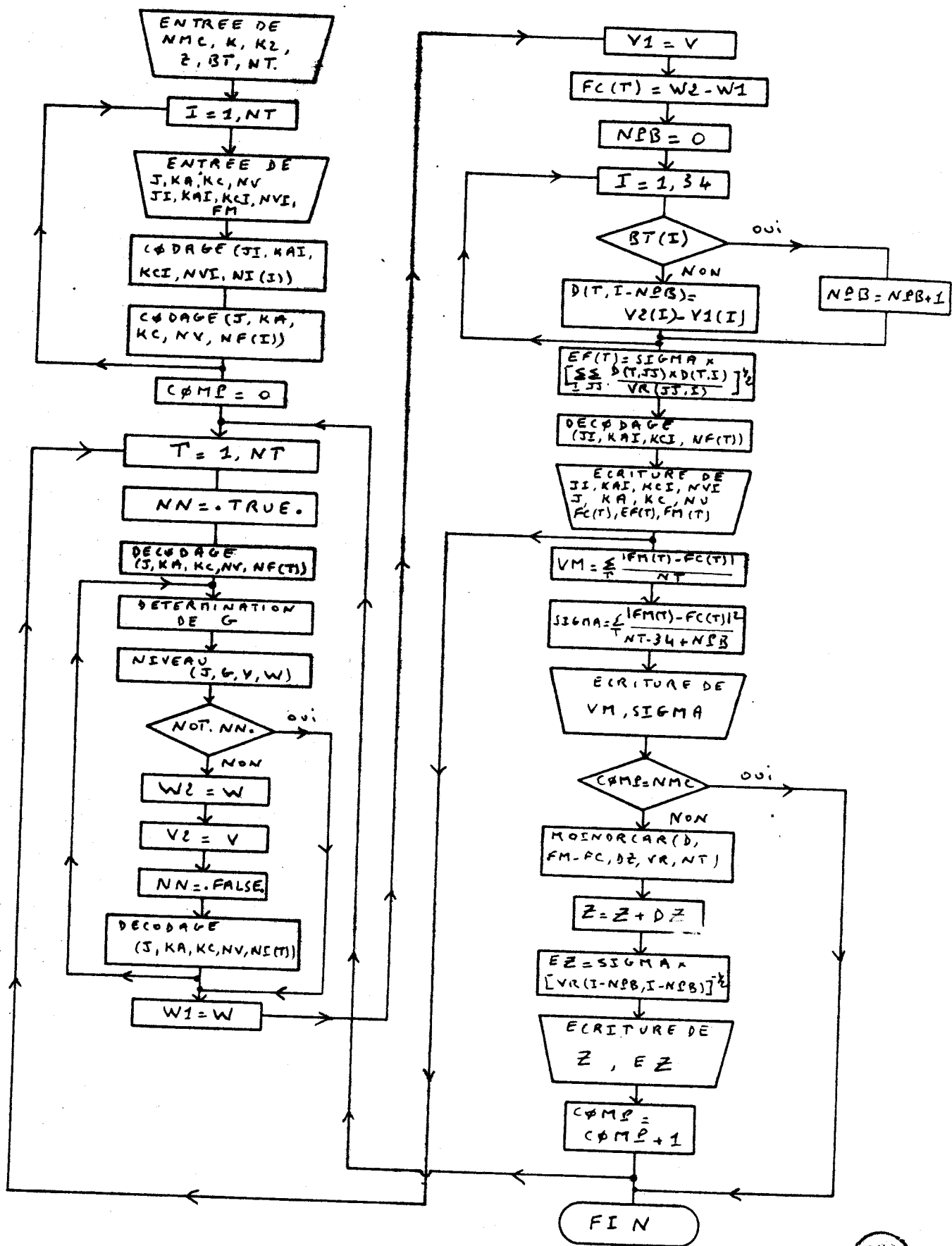
EZ(34) : erreurs statistiques sur les paramètres.

MOINDRCAR (D, FM-FC, DZ, VR, NT, 34-NPB) sous-programme permettant la résolution du système  $D \cdot DZ = FM-FC$  par la méthode des moindres carrés. Le tableau VR(34,34) représente le produit matriciel  $D^t \cdot D$  ( $D^t$  est la matrice transposée de D).

NIVEAU (J, G, V, W) sous-programme qui construit la matrice énergie (J, G), la diagonalise et recherche l'énergie W du niveau J, KA, KC, NV parmi ses valeurs propres. Ce sous-programme calcule aussi le tableau V(34) correspondant à ce niveau.

CODAGE (J, KA, KC, NV, NF(T)) sous-programme permettant de garder les valeurs de J, KA, KC, NV sous la forme d'un seul élément de tableau NF(T).

DECODAGE (J, KA, KC, NV, NF(T)) sous-programme permettant le calcul de J, KA, KC, NV à partir de l'élément de tableau NF(T).



## 2. EXPLOITATION DES DONNÉES INFRAROUGES

Le schéma de ce programme est très proche de celui du programme précédent. Toutefois la procédure de moindres carrés ne s'effectue plus sur des fréquences mais directement sur les énergies des niveaux des états excités.

D'autre part, le nombre des données dont nous disposons étant très important, il est utile de minimiser le temps de calcul. Pour cela, nous regroupons les niveaux dont les énergies sont les valeurs propres d'une même matrice, pour ne construire qu'une fois cette matrice et le jacobien correspondant.

Ainsi l'entrée des données se fait de la manière suivante :

NMC, K, K2, Z(I) avec I = 1 à 34, BT(I) avec I = 1 à 34 ces grandeurs étant définies comme précédemment (les paramètres doivent être exprimés en  $\text{cm}^{-1}$ ).

Puis :

NG : nombre de matrices à construire et diagonaliser.

J, G, NN J et G caractérisent une de ces matrices. NN est le nombre de niveaux dont les énergies sont valeurs propres de la matrice J, G et sont connues expérimentalement.

NI, FM NI est un codage de niveau :

$$NI = K \times 10 + NV$$

NV est défini comme précédemment

K indique la position de l'énergie du niveau dans le tableau des valeurs propres de la matrice (J, G), classées par ordre décroissant. (Les énergies sont des fonctions croissantes de Ka)

FM est la valeur expérimentale de l'énergie du niveau exprimée en  $\text{cm}^{-1}$ .



Le couple de données (NI, FM) est à répéter NN fois.  
L'ensemble des données (J, G, NN) et (NI, FM) doit apparaître NG fois.

En sortie, la table des niveaux se présente de la manière suivante :

J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	NV	FC	ER	FM	FM-FC
---	----------------	----------------	----	----	----	----	-------

FC est l'énergie du niveau J, K<sub>a</sub>, K<sub>c</sub>, NV

FM sa valeur expérimentale

ER l'erreur statistique sur cette énergie.

A la suite de cette table, la valeur moyenne des écarts FM-FC et l'écart-type correspondant sont donnés ainsi que les nouvelles valeurs des paramètres et leurs erreurs statistiques.

### 3. CALCUL SYSTÉMATIQUE DES NIVEAUX D'ÉNERGIE

Les données nécessaires au calcul sont les suivantes :

K, K2 définis comme précédemment

Z(I), I = 1 à 34 les paramètres des états (1 0 0) et (0 0 1) et les paramètres de couplage, en MHz.

J  
JMAX } les valeurs limites de J.

Les résultats de ce programme sont à la fois listés et reportés sur fichiers disque.

Le listing présente les résultats de la manière suivante :

pour chaque valeur de J, sont indiquées les identifications J, Ka, Kc, NV de tous les niveaux des états (1 0 0) et (0 0 1) ainsi que leurs énergies en  $\text{cm}^{-1}$  et MHz ; et les coefficients de mixage MIX1 et MIX3 correspondants.

Ces résultats sont reportés sur quatre fichiers repérés par les numéros d'unité logique, UL = 10, 11, 30, 31 qui correspondent respectivement aux niveaux e e de (1 0 0), o o de (1 0 0), o e de (0 0 1) et e o de (0 0 1). Sur ces fichiers figurent aussi les composantes des vecteurs propres des différentes matrices (J, G) utilisées pour le calcul.

Les différentes notations apparaissant dans l'organigramme qui suit, ont pour signification :

PAR (I) : fonction entière prenant la valeur 0 si l'entier I est pair, 1 s'il est impair.

CODAGE (J, KA, KC, NV) fonction entière définie par CODAGE (J, KA, KC

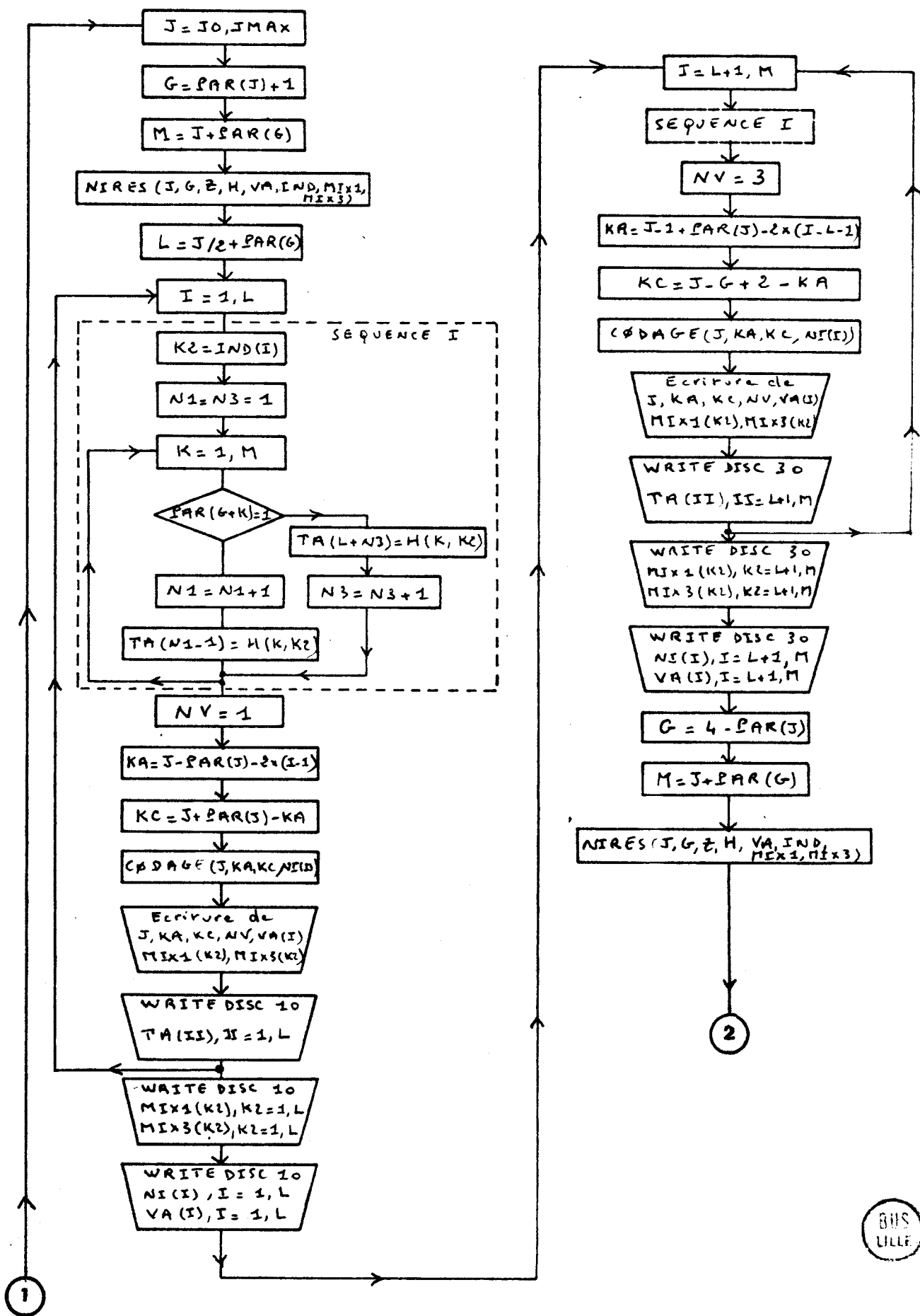
$(J, KA, KC, NV) = 100\ 000 \times J + 1\ 000 \times KA + 10 \times KC + NV$

JACOBI (M, H, VA) sous-programme de diagonalisation de la matrice H de dimension (M, M). Les valeurs propres sont rangées dans le tableau VA.

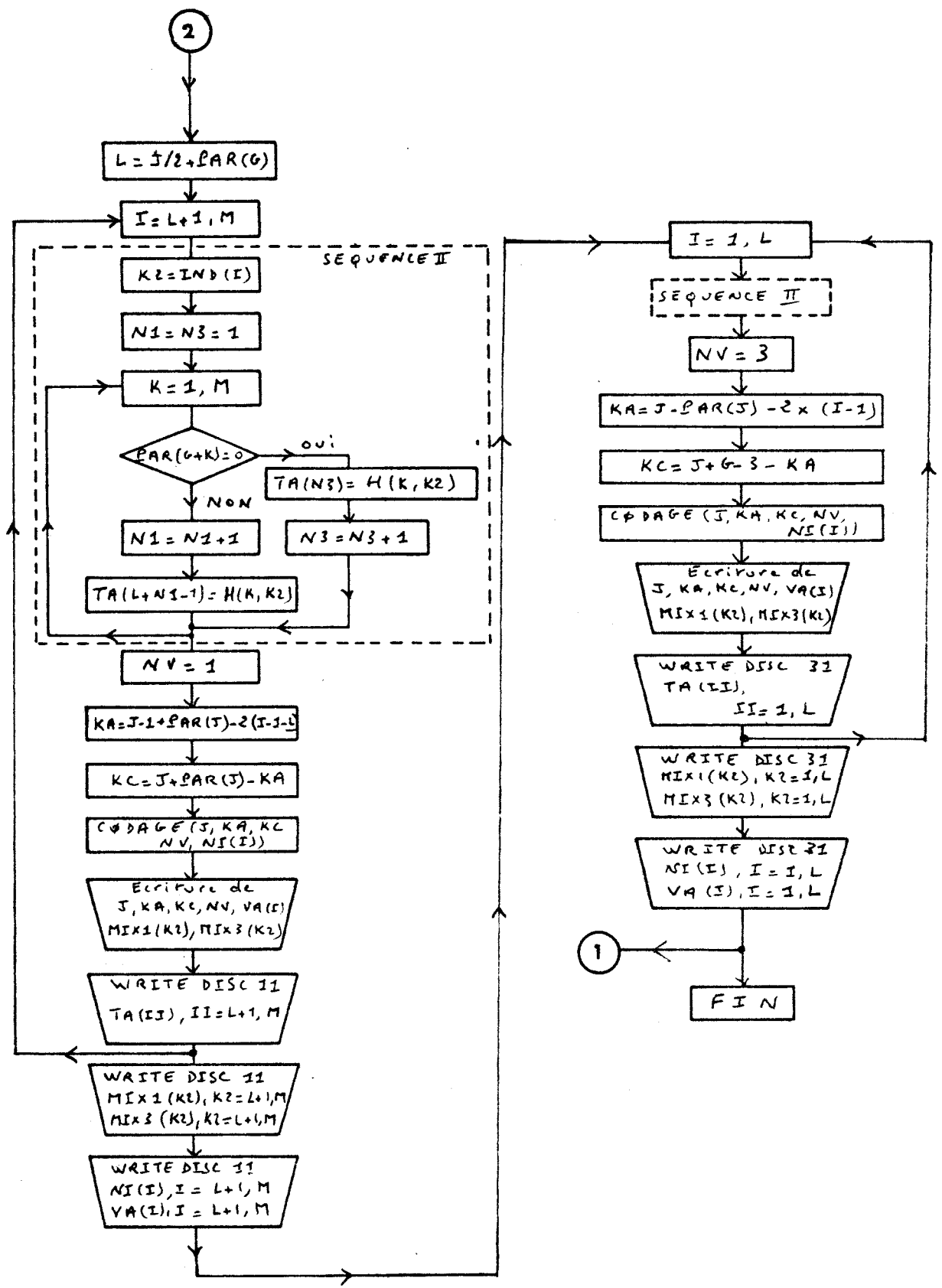
Les vecteurs propres sont reportés en colonnes dans le tableau H.

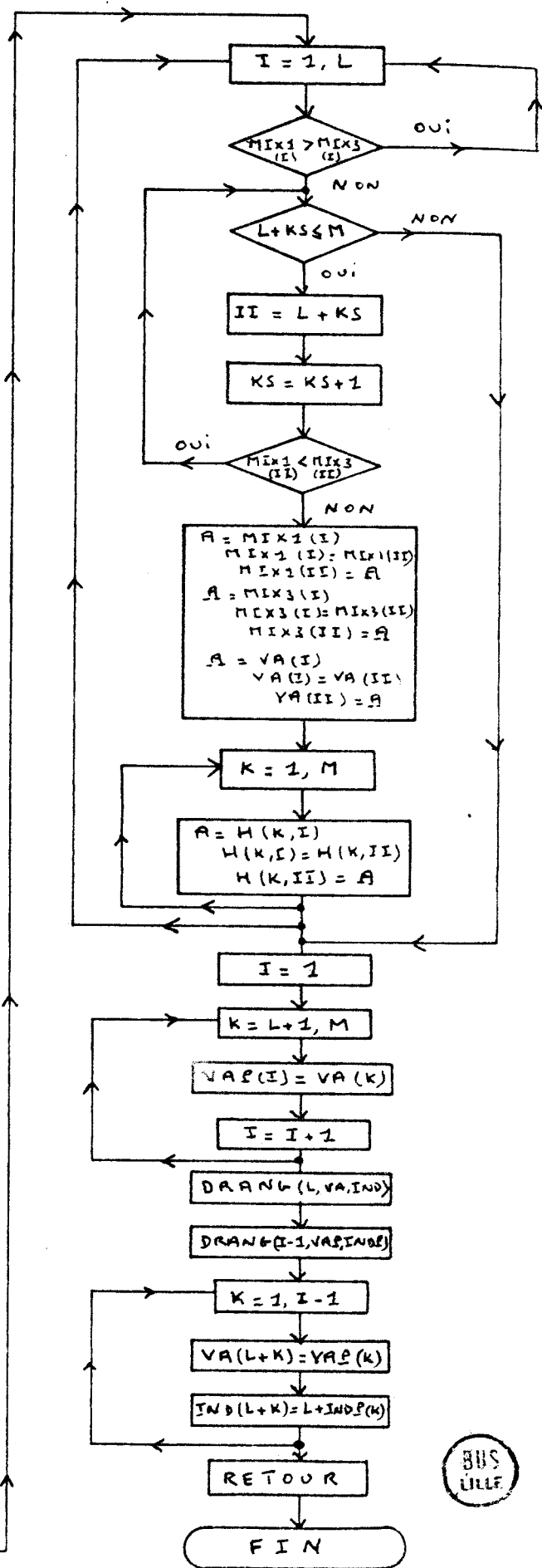
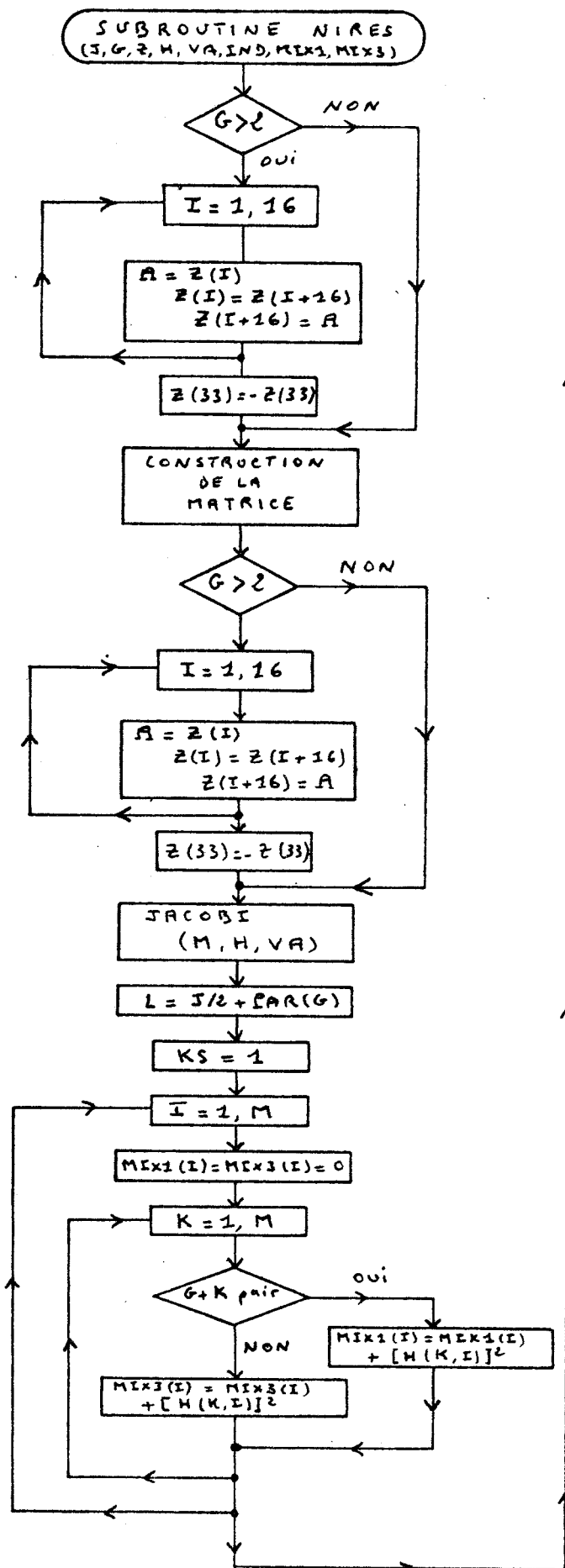
DRANG (N, X, IND) sous-programme permettant le classement par ordre décroissant des N premiers éléments du tableau X.

IND(N) est un tableau d'indices représentant les positions des éléments de X avant le classement.



BHS LILLE





BUS  
LILLE

#### 4. CALCUL SYSTÉMATIQUE DES FRÉQUENCES ET DES INTENSITÉS RELATIVES DES TRANSITIONS DE VIBRATION-ROTATION.

L'entrée des données se fait de la manière suivante :

TKELVIN : température en degrés KELVIN

FI } fréquences initiale et finale du spectre étudié.  
FS }

WZERO : fréquence en  $\text{cm}^{-1}$  du niveau 0 0 0 de l'état supérieur.

AP = 0 si les paramètres sont sous la forme A, B, C.

1 s'ils sont sous la forme  $\frac{A+C}{2}$ ,  $\frac{A-C}{2}$ , K

IMAX limite inférieure de l'intensité.

Z(I), I = 1 à 15 constantes en  $\text{cm}^{-1}$  de l'état vibrationnel inférieur.

JINF

JMAX } limites des valeurs de J, pour les niveaux de l'état inférieur.

TYPE (I), I = 1 à 3 1 0 0 pour des transitions de type a

0 2 0 de type b

0 0 3 de type c

NPI

NPF } = 0 si tous les niveaux sont permis

1 si seuls e e et o o le sont

2 pour e o et o e permis.

NV = 1 pour un état supérieur tel que l'état (1 0 0) de l'ozone

3 pour un état du type (0 0 1).

Les ordres de sortie donnent successivement pour chaque transition, les niveaux initial et final, J Ka Kc, J' K'a K'c, la fréquence, l'énergie du niveau inférieur, le facteur d'intensité

et les coefficients de mixage du niveau supérieur.

Les transitions se présentent suivant les valeurs croissantes de J. Avant d'être stockés sur bande magnétique, les résultats sont classés suivant les fréquences décroissantes.

Les notations utilisées dans l'organigramme sont les suivantes :

J, G, M caractérisent les matrices permettant le calcul des niveaux d'énergie de l'état vibrationnel inférieur.

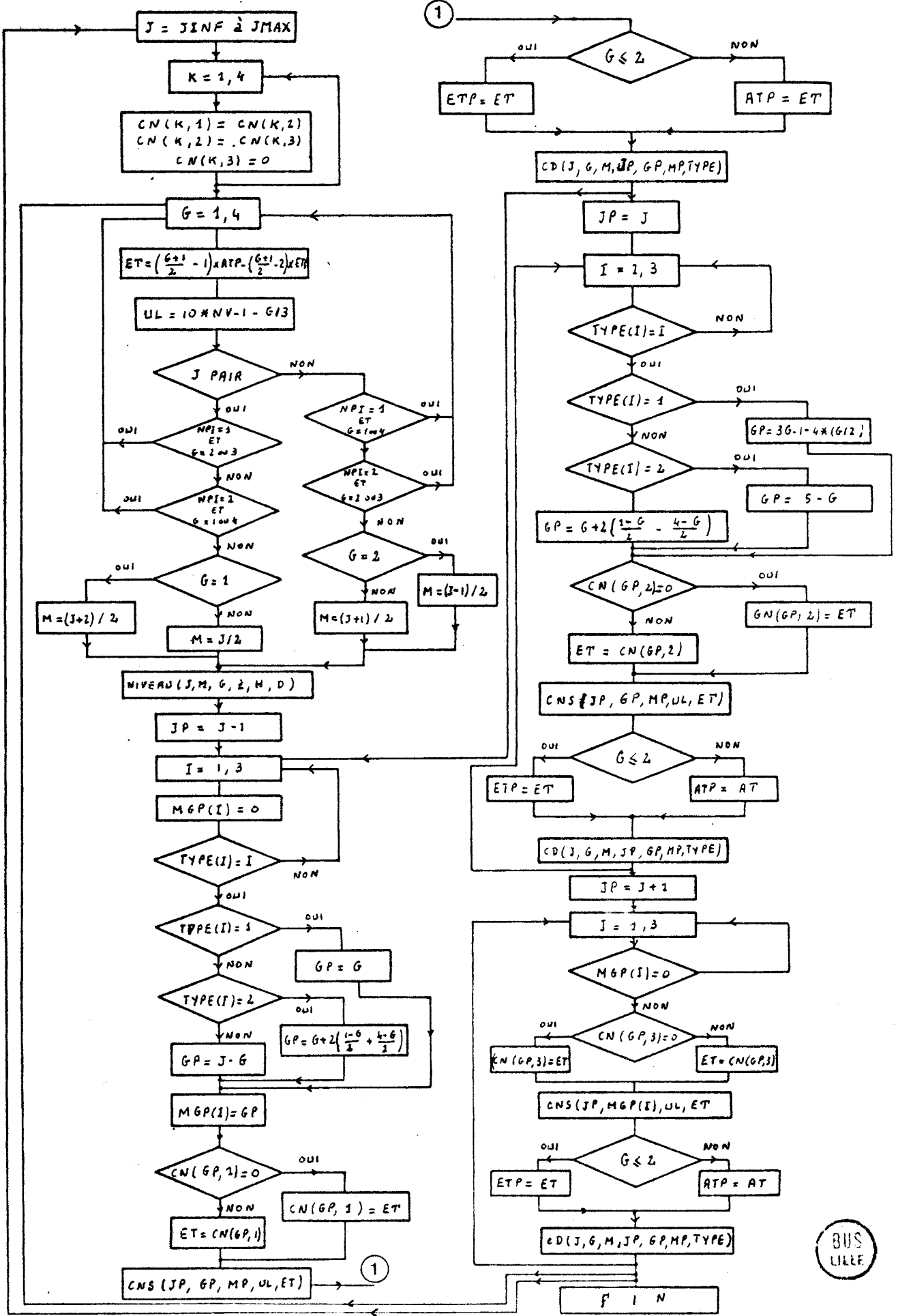
JP, GP, MP se rapportent aux niveaux de l'état vibrationnel supérieur.

NIVEAU (J, M, G, Z, H, D) sous-programme permettant le calcul des énergies de l'état inférieur. Les M valeurs propres de la matrice caractérisée par J, M, G sont données par les éléments du tableau D. Les vecteurs propres sont rangés en colonnes dans le tableau H.

CNS (JP, GP, MP, UL, ET) sous-programme de lecture sur disque des diverses caractéristiques des niveaux d'énergie de l'état supérieur. Les identifications, les énergies, les coefficients de mixage et les vecteurs propres correspondant aux MP niveaux (JP, GP) sont lus sur le fichier repéré par le numéro d'unité logique UL, à partir de la position ET.

CD (J, G, M, JP, GP, MP, TYPE(I)) ce sous-programme calcule les fréquences et les intensités relatives des transitions possibles suivant le type TYPE(I), entre les M niveaux (J, G) et les MP niveaux (JP, GP).





BUS LILLE

## **ANNEXE II**

**Identification de la bande (000) - (001)**

Upper state	Ground state	Observed cm <sup>-1</sup>	Calc. cm <sup>-1</sup>	Ground state energy cm <sup>-1</sup>	Abs. int. 10 <sup>-21</sup> cm <sup>-1</sup> mol. <sup>-1</sup>	Mix. coeff.
33 1 32	34 1 33	1007.1443	1007.1425	505.5064	9.39	.036
33 2 31	34 2 32		1007.1548	522.1991	8.81	.020
28 13 16	29 13 17		1007.1777	889.1711	.85	.191
31 7 24	32 7 25	.2409	1007.2422	596.8097	5.42	.041
26 14 13	27 14 14	*	1007.2666	923.9484	.72	.052
33 0 33	34 0 34	.2646	1007.2667	482.1910	10.37	.050
32 5 28	33 5 29	.3119	1007.3161	550.3133	7.25	.030
27 11 16	28 11 17	.5552	1007.5643	717.2268	1.96	.205
30 8 23	31 8 24	.6129	1007.6165	616.4602	4.64	.050
24 15 10	25 15 11		1007.7579	967.8929	.49	.017
32 4 29	33 4 30	.7719	1007.7751	522.5939	8.38	.027
29 9 20	30 9 21	.8449	1007.8460	643.1249	3.79	.066
28 10 19	29 10 20	.8782	1007.8812	676.7339	2.90	.103
31 6 25	32 6 26	.9258	1007.9273	556.5029	6.72	.033
32 3 30	33 3 31	1008.0925	1008.0955	499.7901	9.39	.028
27 13 14	28 13 15		1008.1543	864.8218	.93	.175
25 14 11	26 14 12		1008.2937	901.2747	.76	.047
32 2 31	33 2 32	.3010	1008.3033	478.4389	10.36	.036
30 7 24	31 7 25	.4188	1008.4201	569.9098	5.97	.039
32 1 32	33 1 33	.4958	1008.4928	455.0391	11.49	.047
31 5 26	32 5 27		1008.5052	522.5576	8.03	.029
26 11 16	27 11 17		1008.7299	693.7133	2.09	.204
29 8 21	30 8 22	.7891	1008.7893	590.4151	5.08	.048
23 15 8	24 15 9		1008.7954	946.8950	.50	.015
31 4 27	32 4 28	.9833	1008.9846	495.5173	9.28	.023
28 9 20	29 9 21	1009.0134	1009.0151	617.9273	4.11	.064
27 10 17	28 10 18		1009.0488	652.3795	3.12	.100
30 6 25	31 6 26		1009.1016	529.5765	7.40	.032
26 13 14	27 13 15	*	1009.1278	841.3102	1.00	.159
24 14 11	25 14 12		1009.3149	879.4391	.79	.041
31 3 28	32 3 29	.3712	1009.3711	477.1234	10.31	.014
31 2 29	32 2 30	.5258	1009.5287	464.9994	10.94	.016
31 1 30	32 1 31	.5653	1009.5657	450.1176	11.58	.031
29 7 22	30 7 23	.5879	1009.5888	543.8512	6.53	.037
30 5 26	31 5 27	.6661	1009.6681	495.5437	8.85	.028
31 0 31	32 0 32	.7123	1009.7133	428.5804	12.69	.045
22 15 8	23 15 9		1009.8252	926.7354	.50	.012
25 11 14	26 11 15	.8847	1009.8889	671.0381	2.21	.202



Upper state	Ground state	Observed $\text{cm}^{-1}$	Calc. $\text{cm}^{-1}$	Ground state energy $\text{cm}^{-1}$	Abs. int. $10^{-21} \text{cm}^{-1} \text{mol.}^{-1}$	Mix. coeff.
28 8 21	29 8 22	1009.9525	1009.9529	565.2097	5.52	.045
25 13 12	26 13 13	1010.0973	1010.0982	818.6366	1.07	.144
30 4 27	31 4 28	.1253	1010.1263	467.7872	10.25	.024
27 9 18	28 9 19	.1746	1010.1752	593.5686	4.44	.061
26 10 17	27 10 18	.2051	1010.2081	628.8637	3.35	.097
29 6 23	30 6 24	.2659	1010.2667	503.4969	8.10	.030
23 14 9	24 14 10	.3289	1010.3299	858.4416	.81	.036
30 3 28	31 3 29	.4605	1010.4616	445.3078	11.48	.025
30 2 29	31 2 30	.6960	1010.6975	424.9517	12.63	.032
28 7 22	29 7 23	.7473	1010.7481	518.6337	7.11	.035
29 5 24	30 5 25	.8358	1010.8362	469.4562	9.70	.027
21 15 6	22 15 7		1010.8473	907.4144	.49	.010
30 1 30	31 1 31	.9139	1010.9150	403.0193	13.93	.042
24 11 14	25 11 15	1011.0345	1011.0412	649.2014	2.33	.200
24 13 12	25 13 13	.0625	1011.0652	796.8010	1.13	.130
27 8 19	28 8 20	.1039	1011.1072	540.8442	5.97	.043
29 4 25	30 4 26	.2959	1011.2995	442.1124	11.24	.021
26 9 18	27 9 19	.3232	1011.3261	570.0490	4.77	.058
22 14 9	23 14 10	*	1011.3387	838.2825	.82	.031
25 10 15	26 10 16	.3579	1011.3588	606.1865	3.56	.093
28 6 23	29 6 24	.4202	1011.4225	478.2585	8.83	.029
29 3 26	30 3 27	.6636	1011.6665	423.0033	12.53	.014
29 2 27	30 2 28	.8484	1011.8519	411.0550	13.32	.013
20 15 6	21 15 7	*	1011.8616	888.9320	.47	.009
27 7 20	28 7 21	.8958	1011.8930	494.2573	7.70	.033
29 1 28	30 1 29	.9337	1011.9369	397.8282	14.03	.026
28 5 24	29 5 25	.9794	1011.9835	444.1588	10.59	.025
26 12 15	27 12 16	*	1011.9932	764.5466	.92	.488
23 13 10	24 13 11	1012.0253	1012.0287	775.8037	1.18	.116
29 0 29	30 0 30	.1080	1012.1120	378.1063	15.23	.040
23 11 12	24 11 13	.1823	1012.1869	628.2034	2.43	.197
26 8 19	27 8 20	.2511	1012.2519	517.3186	6.42	.041
21 14 7	22 14 8	.3436	1012.3410	818.9620	.81	.026
28 4 25	29 4 26	.4380	1012.4388	416.3526	12.27	.022
25 9 16	26 9 17	.4660	1012.4677	547.3685	5.08	.055
24 10 15	25 10 16	.4973	1012.5009	584.3482	3.77	.089
27 6 21	28 6 22	.5672	1012.5689	453.8646	9.57	.027
28 3 26	29 3 27	.7810	1012.7836	394.1161	13.76	.022
25 12 13	26 12 14	.8452	1012.8643	741.8725	1.00	.472
19 15 4	20 15 5	*	1012.8680	871.2885	.43	.007
22 13 10	23 13 11	.9879	1012.9885	755.6449	1.22	.102
26 7 20	27 7 21		1013.0384	470.7220	8.29	.031
28 2 27	29 2 28	1013.0392	1013.0434	374.6535	15.10	.027
27 5 22	28 5 23	.1278	1013.1313	419.7494	11.48	.024
28 1 28	29 1 29	.2868	1013.2890	354.1465	16.55	.037
22 11 12	23 11 13	.3190	1013.3261	608.0441	2.51	.194
20 14 7	21 14 8	*	1013.3367	800.4802	.80	.022
25 8 17	26 8 18	.3848	1013.3871	494.6328	6.86	.038
27 4 23	28 4 24	.5812	1013.5834	392.1783	13.32	.019
24 9 16	25 9 17	.5955	1013.5999	525.5274	5.39	.052
23 10 13	24 10 14	.6320	1013.6343	563.3488	3.95	.085



Upper state	Ground state	Observed $\text{cm}^{-1}$	Calc. $\text{cm}^{-1}$	Ground state energy $\text{cm}^{-1}$	Abs. int. $10^{-21} \text{ cm}^{-1}$	Mix. coeff.
26 6 21	27 6 22	.7035	1013.7058	430.3128	10.31	.026
24 12 13	25 12 14	*	1013.7306	720.0366	1.07	.455
18 15 4	19 15 5		1013.9665	854.4841	.38	.005
27 3 24	28 3 25	.9280	1013.9304	372.4103	14.89	.013
21 13 8	22 13 9	*	1013.9445	736.3248	1.24	.089
27 2 25	28 2 26	1014.1255	1014.1281	360.4137	15.89	.011
25 7 18	26 7 19	.1661	1014.1690	448.0276	8.86	.030
27 1 26	28 1 27	.2554	1014.2548	348.6450	16.66	.021
26 5 22	27 5 23		1014.2614	396.1570	12.38	.022
19 14 5	20 14 6	.3278	1014.3258	782.8373	.76	.018
21 11 10	22 11 11	*	1014.4587	588.7238	2.58	.189
27 0 27	28 0 28	.4589	1014.4616	330.7686	17.93	.035
24 8 17	25 8 18	.5102	1014.5126	472.7870	7.28	.036
23 12 11	24 12 12	.5798	1014.5921	699.0392	1.15	.437
26 4 23	27 4 24	.7140	1014.7129	368.2958	14.38	.019
23 9 14	24 9 15	*	1014.7225	504.5256	5.67	.049
22 10 13	23 10 14	.7558	1014.7587	543.1885	4.12	.080
25 6 19	26 6 20	.8307	1014.8330	407.6043	11.04	.024
20 13 8	21 13 9	.8905	1014.8965	717.8435	1.24	.077
26 3 24	27 3 25	1015.0591	1015.0623	346.2319	16.14	.019
24 7 18	25 7 19	.2878	1015.2898	426.1742	9.42	.028
18 14 5	19 14 6		1015.3081	766.0336	.71	.014
26 2 25	27 2 26	.3400	1015.3410	327.5579	17.68	.023
25 5 20	26 5 21	.3869	1015.3890	373.4311	13.28	.021
22 12 11	23 12 12	.4394	1015.4486	678.8804	1.22	.418
20 11 10	21 11 11	.5800	1015.5849	570.2426	2.62	.184
26 1 26	27 1 27	.6127	1015.6137	308.4246	19.28	.033
23 8 15	24 8 16	.6222	1015.6282	451.7812	7.67	.034
25 4 21	26 4 22	.8329	1015.8339	345.6928	15.44	.018
22 9 14	23 9 15	*	1015.8354	484.3632	5.91	.046
19 13 6	20 13 7	*	1015.8443	700.2011	1.22	.065
21 10 11	22 10 12	.8701	1015.8740	523.8673	4.25	.075
24 6 19	25 6 20	.9476	1015.9504	385.7380	11.76	.023
25 3 22	26 3 23	1016.1623	1016.1641	325.3544	17.31	.012
17 14 3	18 14 4		1016.2836	750.0690	.63	.011
21 12 9	22 12 10	.2920	1016.3000	659.5604	1.28	.397
25 2 23	26 2 24	.3583	1016.3611	313.1200	18.54	.009
23 7 16	24 7 17	.3998	1016.4007	405.1617	9.95	.026
24 5 20	25 5 21	.4995	1016.5009	351.5364	14.16	.020
25 1 24	26 1 25	.5170	1016.5188	302.5836	19.37	.017
19 11 8	20 11 9	.7033	1016.7048	552.6005	2.63	.178
22 8 15	23 8 16	.7335	1016.7337	431.6153	8.03	.031
25 0 25	26 0 26	.7605	1016.7608	286.5664	20.68	.030
18 13 6	19 13 7	.7916	1016.7879	683.3979	1.17	.054
21 9 12	22 9 13	*	1016.9383	465.0404	6.12	.042
24 4 21	25 4 22	.9434	1016.9482	323.6207	16.47	.017
20 10 11	21 10 12	.9772	1016.9800	505.3854	4.34	.070
23 6 17	24 6 18	1017.0564	1017.0579	364.7143	12.44	.021
20 12 9	21 12 10	.1425	1017.1462	641.0793	1.32	.375
15 14 3	17 14 4		1017.2520	734.9438	.52	.008
24 3 22	25 3 23	.2973	1017.2986	301.6709	18.52	.016



Upper state			Ground state			Observed cm <sup>-1</sup>	Calc. cm <sup>-1</sup>	Ground state energy cm <sup>-1</sup>	Abs. int. 10 <sup>-21</sup> cm <sup>-1</sup> mol. <sup>-1</sup>	Mix. coeff.
22	7	16	23	7	17	1017.5040	1017.5015	384.9900	10.44	.024
24	2	23	25	2	24	.5952	1017.5907	283.6793	20.26	.020
23	5	18	24	5	19	.6098	1017.6081	330.4965	15.00	.018
17	13	4	18	13	5	.7311	1017.7270	667.4339	1.09	.043
18	11	8	19	11	9	.8124	1017.8184	535.7977	2.61	.170
21	8	13	22	8	14	.8304	1017.8292	412.2895	8.34	.029
24	1	24	25	1	25	.8893	1017.8885	265.8579	22.00	.028
17	12	7	20	12	8	.9873	1017.9870	623.4372	1.36	.351
20	3	12	21	3	13	1018.0315	1018.0312	446.5571	6.28	.039
23	4	19	24	4	20	.0486	1018.0484	302.6369	17.48	.016
19	10	9	20	10	10	.0770	1018.0765	487.7429	4.39	.065
22	6	17	23	6	18	.1572	1018.1554	344.5327	13.08	.020
15	14	1	16	14	2	.2110	1018.2134	720.6582	.38	.005
23	3	20	24	3	21	.3691	1018.3675	281.8329	19.65	.012
23	2	21	24	2	22	.5562	1018.5544	269.2148	21.14	.008
21	7	14	22	7	15	.5950	1018.5921	365.6591	10.87	.022
16	13	4	17	13	5	.6661	1018.6615	652.3093	.97	.033
22	5	18	23	5	19	.7046	1018.7009	310.2947	15.79	.017
23	1	22	24	1	23	.7329	1018.7298	259.6697	22.05	.013
18	12	7	19	12	8	.8269	1018.8222	606.6343	1.37	.324
20	8	13	21	8	14	.9187	1018.9143	393.8037	8.59	.026
17	11	6	18	11	7	*	1018.9259	519.8344	2.54	.161
23	0	23	24	0	24	1019.0110	1019.0082	245.4983	23.36	.025
19	9	10	20	9	11	.1149	1019.1138	428.9135	6.39	.035
22	4	19	23	4	20	.1452	1019.1443	282.3288	18.43	.015
18	10	9	19	10	10	.1587	1019.1633	470.9399	4.39	.059
21	6	15	22	6	16	.2432	1019.2427	325.1933	13.65	.018
22	3	20	23	3	21	.4939	1019.4930	260.4468	20.76	.014
15	13	2	16	13	3	.5928	1019.5913	638.0243	.81	.024
17	12	5	18	12	6	.6537	1019.6517	590.6708	1.35	.295
20	7	14	21	7	15	.6726	1019.6723	347.1690	11.24	.020
21	5	16	22	5	17	.7918	1019.7876	290.9415	16.53	.016
22	2	21	23	2	22		1019.7928	243.0332	22.71	.017
19	8	11	20	8	12	.9889	1019.9890	376.1580	8.77	.024
16	11	6	17	11	7	1020.0258	1020.0273	504.7106	2.43	.149
22	1	22	23	1	23	.1119	1020.1126	226.4518	24.55	.024
18	9	10	19	9	11	.1872	1020.1860	412.1096	6.42	.032
21	4	17	22	4	18	.2236	1020.2249	262.9950	19.31	.013
17	10	7	18	10	8	.2341	1020.2400	454.9765	4.32	.053
20	6	15	21	6	16	.3191	1020.3197	306.6958	14.15	.017
16	12	5	17	12	6	.4778	1020.4751	575.5467	1.29	.262
14	13	2	15	13	3	.5180	1020.5162	624.5790	.60	.015
21	3	18	22	3	19	.5376	1020.5389	241.8317	21.78	.011
21	2	19	22	2	20	.7114	1020.7111	228.7341	23.53	.007
19	7	12	20	7	13	.7445	1020.7421	329.5197	11.52	.018
20	5	16	21	5	17	.8600	1020.8604	272.4295	17.15	.016
21	1	20	22	1	21	.8909	1020.8905	219.9383	24.54	.010
18	8	11	19	8	12	1021.0528	1021.0532	359.3525	8.86	.022
15	11	4	16	11	5	.1217	1021.1230	490.4265	2.25	.136
21	0	21	22	0	22	.2020	1021.2024	207.5623	25.80	.021
17	9	8	18	9	9	.2465	1021.2475	396.1456	6.37	.029



Upper state			Ground state			Observed cm <sup>-1</sup>	Calc. cm <sup>-1</sup>	Ground state energy cm <sup>-1</sup>	Abs. int. 10 <sup>-21</sup> cm <sup>2</sup> mol. <sup>-1</sup>	Mix. coeff.
15	12	3	16	12	4	*	1021.2923	561.2622	1.19	.226
20	4	17	21	4	18	1021.3016	1021.3006	244.4202	20.10	.013
16	10	7	17	10	8	*	1021.3065	439.8527	4.17	.047
19	6	13	20	6	14	.3856	1021.3863	289.0401	14.56	.015
13	13	0	14	13	1		1021.4361	611.9734	.33	.007
20	3	18	21	3	19	.6438	1021.6459	222.5716	22.71	.012
18	7	12	19	7	13	.8007	1021.8014	312.7111	11.71	.017
19	5	14	20	5	15	.9253	1021.9265	254.7628	17.71	.013
20	2	19	21	2	20	.9438	1021.9481	205.6353	24.85	.014
14	12	3	15	12	4	1022. *	1022.1027	547.8174	1.04	.183
17	8	9	18	8	10	.1054	1022.1066	343.3870	8.86	.019
14	11	4	15	11	5	.2114	1022.2129	476.9821	2.01	.119
20	1	20	21	1	21	.2866	1022.2855	190.2125	26.77	.020
16	9	8	17	9	9	.2980	1022.2982	381.0214	6.23	.025
19	4	15	20	4	16	.3614	1022.3615	226.7549	20.79	.011
15	10	5	16	10	6	*	1022.3625	425.5687	3.95	.041
18	6	13	19	6	14	.4406	1022.4424	272.2260	14.85	.014
19	3	16	20	3	17	.6751	1022.6752	205.3285	23.52	.009
19	2	17	20	2	18	.8323	1022.8335	191.7092	25.53	.006
17	7	10	18	7	11	.8473	1022.8499	296.7431	11.78	.015
13	12	1	14	12	2	.9117	1022.9059	535.2124	.80	.134
18	5	14	19	5	15	.9895	1022.9911	237.9384	15.55	.151
19	1	18	20	1	19	1023.0002	1023.0042	183.4307	26.64	.008
16	8	9	17	8	10	.1470	1023.1491	328.2618	8.75	.017
13	11	2	14	11	3	.2941	1023.2976	464.3775	1.69	.099
15	9	6	16	9	7	*	1023.3380	366.7371	5.99	.022
19	0	19	20	0	20	.3402	1023.3423	172.7568	27.83	.017
14	10	5	15	10	6	*	1023.4077	412.1245	3.62	.034
18	4	15	19	4	16	.4146	1023.4161	209.8936	21.33	.010
17	6	11	18	6	12	.4874	1023.4878	256.2534	15.02	.012
12	12	1	13	12	2	.7021	1023.7012	523.4473	.47	.074
18	3	16	19	3	17	.7572	1023.7576	188.0547	24.19	.010
16	7	10	17	7	11	.8878	1023.8877	281.6157	11.73	.013
17	5	12	18	5	13	1024.0222	1024.0238	221.9576	18.41	.011
18	2	17	19	2	18	.0565	1024.0573	171.5015	26.50	.011
15	8	7	16	8	8	.1804	1024.1807	313.9767	8.52	.015
14	9	6	15	9	7	.3680	1024.3665	353.2928	5.62	.018
12	11	2	13	11	3	*	1024.3772	452.6129	1.27	.074
18	1	18	19	1	19	.4054	1024.4069	157.1471	28.48	.016
13	10	3	14	10	4	*	1024.4416	399.5202	3.19	.027
17	4	13	18	4	14	.4554	1024.4570	193.9070	21.73	.009
16	6	11	17	6	12	.5215	1024.5225	241.1222	15.05	.011
17	3	14	18	3	15	.7717	1024.7732	172.2974	24.69	.008
20	18	3	20	18	2		1024.7982	1170.9260	.37	.001
15	7	8	16	7	9	.9194	1024.9145	267.3290	11.53	.011
17	2	15	18	2	16		1024.9232	158.1653	26.94	.005
19	18	1	19	18	2	.9802	1024.9838	1154.1195	.43	.001
16	5	12	17	5	13	1025.0568	1025.0568	206.8192	18.53	.010
17	1	16	18	1	17	.0733	1025.0744	150.1900	28.17	.006
18	18	1	18	18	0		1025.1602	1138.1522	.48	.000
14	8	7	15	8	8	.2018	1025.2011	300.5318	8.15	.013



Upper state			Ground state			Observed cm <sup>-1</sup>	Calc. cm <sup>-1</sup>	Ground state energy cm <sup>-1</sup>	Abs. int. 10 <sup>-21</sup> cm <sup>-1</sup> mol.	Mix. coeff.
13	9	4	14	9	5	1025.3829	1025.3836	340.6885	5.13	.015
17	0	17	18	0	18	.4242	1025.4269	141.0820	29.27	.013
11	11	0	12	11	1	*	1025.4524	441.6882	.72	.042
12	10	3	13	10	4	.4637	1025.4641	387.7558	2.63	.020
16	4	13	17	4	14	.4884	1025.4899	178.7469	21.95	.008
15	6	9	16	6	10	.5446	1025.5464	226.8323	14.91	.009
16	3	14	17	3	15	.8253	1025.8278	156.9033	25.02	.008
23	17	6	23	17	7		1025.8353	1120.8461	.37	.004
14	7	8	15	7	9	.9280	1025.9303	253.8828	11.17	.010
22	17	6	22	17	5	1026.0429	1026.0442	1101.5237	.42	.003
15	5	10	16	5	11	.0776	1026.0786	192.5234	18.48	.008
16	2	15	17	2	16	.1191	1026.1211	140.6471	27.49	.009
13	8	5	14	8	6	.2085	1026.2102	287.9271	7.62	.010
21	17	4	21	17	5		1026.2442	1083.0400	.48	.003
12	9	4	13	9	5	.3878	1026.3891	328.9243	4.49	.012
20	17	4	20	17	3	.4335	1026.4352	1065.3951	.55	.002
11	10	1	12	10	2	*	1026.4747	376.8315	1.93	.013
16	1	16	17	1	17	.4756	1026.4769	127.2639	29.49	.013
15	4	11	16	4	12	.5094	1026.5102	164.4437	21.98	.007
14	6	9	15	6	10	.5582	1026.5593	213.3836	14.59	.008
19	17	2	19	17	3	.6100	1026.6172	1048.5893	.63	.001
25	16	11	26	16	10	.7544	1026.7611	1083.9390	.34	.011
18	17	2	18	17	1	.7863	1026.7902	1032.6226	.72	.001
15	3	12	16	3	13	.8280	1026.8302	142.7128	25.14	.007
13	7	6	14	7	7	.9333	1026.9349	241.2771	10.64	.008
17	17	0	17	17	1	*	1026.9541	1017.4954	.82	.000
15	2	13	16	2	14	.9786	1026.9803	128.1196	27.59	.004
25	16	9	25	16	10	*	1026.9890	1062.1025	.40	.010
14	5	10	15	5	11	1027.0904	1027.0897	179.0698	18.22	.007
15	1	14	16	1	15	.1019	1027.1043	120.2571	28.94	.004
12	8	5	13	8	6	.2092	1027.2079	276.1627	6.92	.008
24	16	9	24	16	8	*	1027.2084	1041.1041	.46	.008
11	9	2	12	9	3	.3807	1027.3828	318.0001	3.68	.008
23	16	7	23	16	8		1027.4193	1020.9439	.53	.007
15	0	15	16	0	16	.4555	1027.4566	112.5424	29.94	.010
10	10	1	11	10	2	*	1027.4730	366.7473	1.06	.007
14	4	11	15	4	12	.5186	1027.5211	150.9772	21.80	.007
13	6	7	14	6	8	.5597	1027.5612	200.7759	14.08	.007
22	16	7	22	16	6	.5203	1027.6216	1001.6222	.60	.006
21	16	5	21	16	6	.8132	1027.8154	983.1391	.69	.005
14	3	12	15	3	13	.8549	1027.8562	129.1220	25.03	.006
28	15	14	28	15	13		1027.8820	1035.9144	.35	.028
12	7	6	13	7	7	.9273	1027.9283	229.5120	9.91	.007
20	16	5	20	16	4	.9994	1028.0005	965.4950	.79	.004
29	12	17	29	12	18		1028.0763	812.4089	.34	.468
13	5	8	14	5	9	1028.0874	1028.0899	166.4582	17.75	.006
27	15	12	27	15	13		1028.1119	1012.4028	.40	.025
14	2	13	15	2	14	.1390	1028.1403	113.0870	27.63	.007
19	16	3	19	16	4	.1730	1028.1770	948.6898	.90	.003
11	8	3	12	8	4	.1931	1028.1941	265.2385	6.03	.006
26	15	12	26	15	11		1028.3342	989.7289	.47	.022





Upper state			Ground state			Observed cm <sup>-1</sup>	Calc. cm <sup>-1</sup>	Ground state energy cm <sup>-1</sup>	Abs. int. 10 <sup>-21</sup> cm <sup>-1</sup> mol. <sup>-1</sup>	Mix. coeff.
18	16	3	10	16	2	1028.3412	1028.3449	932.7239	1.02	.002
10	9	2	11	9	3	.3641	1028.3645	307.9162	2.68	.005
28	12	17	28	12	16		1028.3843	788.0588	.39	.481
14	1	14	15	1	15	.4944	1028.4957	100.5723	29.64	.010
17	16	1	17	16	2	*	1028.5040	917.5973	1.17	.001
13	4	9	14	4	10	.5173	1028.5201	138.3591	21.39	.006
25	15	10	25	15	11	*	1028.5488	967.8929	.54	.019
12	6	7	13	6	8	.5502	1028.5519	189.0092	13.35	.006
16	16	1	16	16	0	.6545	1028.6544	903.3103	1.32	.001
27	12	15	27	12	16		1028.6849	764.5466	.44	.496
24	15	10	24	15	9	.7552	1028.7558	946.8950	.63	.017
13	3	10	14	3	11	.8423	1028.8439	116.5520	24.69	.005
11	7	4	12	7	5	.9080	1028.9103	218.5873	8.97	.005
23	15	8	23	15	9	.9596	1028.9549	926.7354	.72	.015
13	2	11	14	2	12	1029.0008	1029.0031	101.5791	27.30	.004
12	5	8	13	5	9	.0783	1029.0790	154.6883	17.05	.005
13	1	12	14	1	13	.0917	1029.0963	93.6687	28.77	.003
22	15	8	22	15	7	.1465	1029.1463	907.4144	.83	.012
10	8	3	11	8	4	.1668	1029.1686	255.1546	4.93	.005
21	15	6	21	15	7	.3303	1029.3297	888.9320	.95	.010
9	9	0	10	9	1		1029.3341	298.6725	1.47	.003
32	11	22	32	11	21		1029.3367	819.6608	.38	.206
29	14	15	29	14	16		1029.3370	971.8088	.38	.073
13	0	13	14	0	14	.4318	1029.4334	87.1499	29.68	.007
20	15	6	20	15	5	*	1029.5051	871.2885	1.08	.009
12	4	9	13	4	10	.5068	1029.5087	126.5818	20.74	.005
11	6	5	12	6	6	.5299	1029.5314	178.0834	12.39	.005
28	14	15	28	14	14		1029.5438	947.4598	.44	.066
19	15	4	19	15	5	.6712	1029.6725	854.4841	1.24	.007
31	11	20	31	11	21	.6979	1029.6990	792.7956	.44	.207
27	14	13	27	14	14		1029.7450	923.9484	.52	.059
18	15	4	18	15	3	*	1029.8317	838.5189	1.41	.005
12	3	10	13	3	11	.8393	1029.8419	104.7131	24.09	.005
10	7	4	11	7	5	.8786	1029.8309	208.5031	7.79	.004
26	14	13	26	14	12	.9358	1029.9402	901.2747	.60	.052
17	15	2	17	15	3	.9813	1029.9829	823.3330	1.61	.004
30	11	20	30	11	19	*	1030.0542	766.7681	.52	.207
11	5	6	12	5	7	1030.0555	1030.0570	143.7601	16.10	.004
34	10	25	34	10	24		1030.0877	811.0788	.34	.118
12	2	11	13	2	12	.1158	1030.1155	88.8347	26.79	.005
16	15	2	16	15	1	*	1030.1259	809.1067	1.83	.002
25	14	11	25	14	12	*	1030.1294	879.4391	.70	.047
9	8	1	10	8	2	.1252	1030.1313	245.9110	3.59	.003
15	15	0	15	15	1	.2600	1030.2607	795.6600	2.08	.001
24	14	11	24	14	10	.3174	1030.3124	858.4416	.81	.041
29	11	18	29	11	19	.3961	1030.4023	741.5784	.60	.206
12	1	12	13	1	13	.4628	1030.4637	77.0825	28.79	.007
33	10	23	33	10	24		1030.4659	782.5339	.40	.116
11	4	7	12	4	8	.4851	1030.4859	115.6488	19.82	.004
23	14	9	23	14	10	*	1030.4890	838.2825	.94	.036
10	6	5	11	6	6	.4962	1030.4996	167.9983	11.17	.004



Upper state			Ground state			Observed cm <sup>-1</sup>	Calc. cm <sup>-1</sup>	Ground state energy cm <sup>-1</sup>	Abs. int. 10 <sup>-21</sup> cm <sup>-1</sup> mol. <sup>-1</sup>	Mix. coeff.
22	14	9	22	14	8	1030.6577	1030.6592	818.9620	1.08	.031
28	11	18	28	11	17	.7414	1030.7435	717.2268	.70	.206
11	3	8	12	3	9	.8130	1030.8129	93.7963	23.23	.004
21	14	7	21	14	8	*	1030.8228	800.4802	1.24	.026
32	10	23	32	10	22	*	1030.8361	754.8268	.47	.114
9	7	2	10	7	3	.8376	1030.8399	199.2593	6.35	.003
20	14	7	20	14	6	*	1030.9796	782.8373	1.42	.022
11	2	9	12	2	10	.9863	1030.9881	78.5386	25.95	.003
10	5	6	11	5	7	.0221	1031.0238	133.6731	14.88	.003
11	1	10	12	1	11	.0500	1031.0517	70.4557	27.55	.002
27	11	16	27	11	17	*	1031.0778	693.7133	.81	.205
8	8	1	9	8	2	.0815	1031.0821	237.5076	1.96	.001
19	14	5	19	14	6	.1314	1031.1296	766.0336	1.63	.018
31	10	21	31	10	22	.1987	1031.1982	727.9577	.56	.111
30	13	18	30	13	17		1031.2402	914.3578	.35	.224
34	9	26	34	9	25		1031.2603	752.3033	.38	.078
18	14	5	18	14	4	.2724	1031.2727	750.0690	1.86	.014
11	0	11	12	0	12	.3607	1031.3609	64.9257	28.38	.005
29	13	16	29	13	17		1031.3851	889.1711	.41	.207
26	11	16	26	11	15	*	1031.4051	671.0381	.94	.204
17	14	3	17	14	4	.4074	1031.4088	734.9438	2.12	.011
10	4	7	11	4	8	.4535	1031.4521	105.5576	18.63	.003
9	6	3	10	6	4		1031.4565	159.7539	9.68	.003
28	13	16	28	13	15	*	1031.5270	864.8218	.49	.191
16	14	3	16	14	2	.5395	1031.5377	720.6582	2.42	.008
30	10	21	30	10	20		1031.5522	701.9266	.65	.109
33	9	24	33	9	25		1031.6343	723.7508	.45	.076
15	14	1	15	14	2	.6594	1031.6594	707.2122	2.75	.005
27	13	14	27	13	15	*	1031.6659	841.3102	.58	.175
25	11	14	25	11	15	.7229	1031.7256	649.2014	1.09	.202
14	14	1	14	14	0	*	1031.7739	694.6060	3.14	.002
10	3	8	11	3	9	.7840	1031.7842	83.6770	22.08	.003
8	7	2	9	7	3	*	1031.7873	190.8559	4.62	.002
26	13	14	26	13	13	*	1031.8015	818.6366	.69	.159
35	8	27	35	8	28	.8638	1031.8615	729.0375	.33	.060
29	10	19	29	10	20	.8987	1031.8980	676.7039	.76	.106
25	13	12	25	13	13	.9282	1031.9337	796.8010	.81	.144
9	5	4	10	5	5	.9780	1031.9793	124.4274	13.38	.003
32	9	24	32	9	23		1031.9997	696.0368	.53	.074
24	11	14	24	11	13	*	1032.0392	628.2034	1.26	.200
10	2	9	11	2	10	1032.0465	1032.0472	67.9028	24.86	.003
24	13	12	24	13	11	*	1032.0624	775.8037	.94	.130
23	13	10	23	13	11	.1830	1032.1875	755.6449	1.10	.116
28	10	19	28	10	18	.2360	1032.2355	652.3795	.89	.103
34	8	27	34	8	26	*	1032.2392	699.6338	.39	.058
22	13	10	22	13	9	.3077	1032.3086	736.3248	1.28	.102
23	11	12	23	11	13	.3471	1032.3462	608.0441	1.45	.197
31	9	22	31	9	23	*	1032.3565	669.1615	.62	.072
10	1	10	11	1	11	.3800	1032.3812	56.8050	26.85	.005
8	6	3	9	6	4	*	1032.4018	150.3502	7.88	.002
9	4	5	10	4	6	.4044	1032.4070	96.3089	17.15	.003



Upper state	Ground state	Observed $\text{cm}^{-1}$	Calc. $\text{cm}^{-1}$	Ground state energy $\text{cm}^{-1}$	Abs. int. $10^{-21} \text{cm}^{-1} \text{mol.}^{-1}$	Mix. coeff.
21 13 8	21 13 9	*	1032.4258	717.8435	1.49	.089
20 13 8	20 13 7	1032.5400	1032.5388	700.2011	1.72	.077
27 10 17	27 10 18	.5623	1032.5646	628.8637	1.04	.100
33 8 25	33 8 26	.6070	1032.6031	671.0696	.47	.056
22 11 12	22 11 11	.6470	{1032.6464	588.7238	1.67	.194
19 13 6	19 13 7		{1032.6476	683.3979	1.99	.065
30 9 22	30 9 21		1032.7045	643.1249	.73	.069
7 7 0	8 7 1	*	1032.7230	183.2930	2.53	.001
9 3 6	10 3 7	.7355	1032.7362	74.4314	20.64	.003
18 13 6	18 13 5	*	1032.7519	667.4339	2.29	.054
17 13 4	17 13 5	.8542	1032.8516	652.3093	2.63	.043
26 10 17	26 10 16	.8843	1032.8852	606.1865	1.21	.097
8 5 4	9 5 5	.9260	{1032.9234	116.0227	11.57	.002
9 2 7	10 2 3		{1032.9302	58.9810	23.47	.002
21 11 10	21 11 11	.9448	{1032.9400	570.2426	1.92	.189
16 13 4	16 13 3		{1032.9465	638.0243	3.02	.033
32 8 25	32 8 24		1032.9682	643.3450	.55	.054
9 1 8	10 1 9	.9693	1032.9716	50.6432	25.19	.001
15 13 2	15 13 3	1033.0376	1033.0366	624.5790	3.46	.024
29 9 20	29 9 21	*	1033.0436	617.9273	.86	.066
34 7 28	34 7 27	.0759	1033.0791	653.1332	.38	.046
14 13 2	14 13 1	.1206	1033.1218	611.9734	3.97	.015
25 10 15	25 10 16	*	1033.1971	584.3482	1.40	.093
13 13 0	13 13 1	.1990	1033.2018	600.2077	4.55	.007
20 11 10	20 11 9	*	1033.2270	552.6005	2.21	.184
9 0 9	10 0 10	.2423	1033.2440	45.9008	25.96	.003
31 8 23	31 8 24		1033.3194	616.4602	.65	.052
7 6 1	8 6 2	*	1033.3356	142.7870	5.73	.001
8 4 5	9 4 6	.3479	1033.3506	87.9019	15.36	.002
28 9 20	28 9 19		1033.3738	593.5686	1.00	.064
33 7 26	33 7 27		1033.4418	624.5507	.45	.044
24 10 15	24 10 14	.4994	{1033.5003	563.3488	1.62	.089
19 11 8	19 11 9		{1033.5075	535.7977	2.54	.178
30 8 23	30 8 22		1033.5616	590.4151	.76	.050
8 3 6	9 3 7	.6810	1033.6821	66.0127	18.90	.002
27 9 18	27 9 19	*	1033.6948	570.0470	1.16	.061
18 11 8	18 11 7	.7770	1033.7817	519.8344	2.92	.170
23 10 13	23 10 14	.7921	1033.7946	543.1885	1.87	.085
32 7 26	32 7 25	*	1033.7962	596.8097	.53	.042
34 6 29	34 6 28		1033.8021	612.8845	.34	.038
7 5 2	8 5 3	.8570	1033.8561	108.4589	9.40	.001
8 2 7	9 2 8	.9350	1033.9355	50.3021	21.79	.002
29 8 21	29 8 22	*	1033.9946	565.2097	.89	.048
26 9 18	26 9 17	1034.0053	1034.0065	547.3685	1.35	.058
17 11 6	17 11 7	.0470	1034.0497	504.7106	3.35	.161
22 10 13	22 10 12	.0788	1034.0799	523.8673	2.15	.080
31 7 24	31 7 25	.1432	1034.1421	569.9098	.62	.041
33 6 27	33 6 28	.1677	1034.1679	584.2684	.40	.036
8 1 8	9 1 9	.2511	1034.2489	39.7506	23.79	.003
6 6 1	7 6 2	*	1034.2579	136.0644	3.14	.000
7 4 3	8 4 4	.2786	1034.2828	80.3366	13.24	.001



Upper state			Ground state			Observed cm <sup>-1</sup>	Calc. cm <sup>-1</sup>	Ground state energy cm <sup>-1</sup>	Abs. int. 10 <sup>-21</sup> cm <sup>-1</sup> mol. <sup>-1</sup>	Mix. coeff.
25	9	16	25	9	17	1034.3070	1034.3089	525.5274	1.57	.055
16	11	6	16	11	5		1034.3115	490.4265	3.86	.149
28	8	21	28	8	20	*	1034.3184	540.8442	1.04	.045
21	10	11	21	10	12	.3541	1034.3559	505.3854	2.48	.075
30	7	24	30	7	23	.4793	1034.4787	543.8512	.73	.039
32	6	27	32	6	26	.5107	1034.5096	556.5029	.47	.035
15	11	4	15	11	5	.5640	1034.5674	476.9821	4.45	.136
24	9	16	24	9	15	*	1034.6017	504.5256	1.81	.052
7	3	4	9	3	5	.6106	1034.6133	58.4464	16.85	.002
20	10	11	20	10	10	*	1034.6225	487.7429	2.84	.070
12	12	1	12	12	0	.6220	1034.6264	512.5222	5.94	.074
27	8	19	27	8	20	*	1034.6328	517.3186	1.21	.043
26	12	15	26	12	14		1034.6673	741.8725	.51	.488
13	12	1	13	12	2	.6740	1034.6711	523.4473	4.88	.134
25	12	13	25	12	14	*	1034.7001	720.0366	.61	.472
14	12	3	14	12	2	.7080	1034.7077	535.2124	4.05	.183
24	12	13	24	12	12	*	1034.7280	699.0392	.73	.455
15	12	3	15	12	4	.7381	1034.7371	547.8174	3.38	.226
23	12	11	23	12	12	*	1034.7509	678.8804	.86	.437
16	12	5	16	12	4	.7593	1034.7596	561.2622	2.84	.262
22	12	11	22	12	10	*	1034.7687	659.5604	1.02	.418
17	12	5	17	12	6	*	1034.7758	575.5467	2.39	.295
6	5	2	7	5	3	.7783	1034.7774	101.7359	6.83	.001
21	12	9	21	12	10	*	1034.7811	641.0793	1.21	.397
18	12	7	18	12	6	*	1034.7857	590.6708	2.01	.324
20	12	9	20	12	8	*	1034.7883	623.4372	1.43	.375
19	12	7	19	12	8	*	1034.7898	606.6343	1.70	.351
29	7	22	29	7	23	*	1034.8063	518.6337	.86	.037
14	11	4	14	11	3	*	1034.8175	464.3775	5.16	.119
7	2	5	8	2	6	.8205	1034.8250	42.8809	19.82	.001
31	6	25	31	6	26		1034.8536	529.5765	.56	.033
7	1	6	8	1	7	.8538	1034.8563	34.2510	21.69	.001
19	10	9	19	10	10	.8785	1034.8795	470.9399	3.26	.065
23	9	14	23	9	15		1034.8849	494.3632	2.09	.049
26	8	19	26	8	18	.9356	1034.9377	494.6328	1.40	.041
13	11	2	13	11	3	1035.0620	1035.0622	452.6129	6.00	.099
32	5	28	32	5	27		1035.0719	522.5576	.38	.030
7	0	7	8	0	8	.0855	1035.0870	30.1119	22.44	.002
28	7	22	28	7	21	*	1035.1245	494.2573	1.00	.035
18	10	9	18	10	8	.1259	1035.1267	454.9765	3.73	.059
22	9	14	22	9	13	.1570	1035.1582	465.0404	2.40	.046
30	6	25	30	6	24		1035.1812	503.4969	.65	.032
6	4	3	7	4	4	.2025	1035.2035	73.6125	10.75	.001
25	8	17	25	8	18	.2310	1035.2329	472.7870	1.62	.038
12	11	2	12	11	1	.3011	1035.3019	441.6882	7.02	.074
17	10	7	17	10	8	.3622	1035.3638	439.8527	4.27	.053
21	9	12	21	9	13	.4240	1035.4216	446.5571	2.75	.042
27	7	20	27	7	21	*	1035.4334	470.7220	1.16	.033
29	6	23	29	6	24		1035.5051	478.2585	.77	.030
24	8	17	24	8	16	*	1035.5184	451.7812	1.87	.036
31	5	26	31	5	27		1035.5191	495.5437	.45	.029



Upper state			Ground state			Observed	Calc.	Ground state	Abs. int.	Mix. coeff.	
						cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	energy	10 <sup>-21</sup> cm <sup>-1</sup>		
								cm <sup>-1</sup>	mol. <sup>-1</sup>		
6	3	4	7	3	5	1035.5340	{	51.7179	14.47	.001	
11	11	0	11	11	1			431.6036	8.29	.042	
16	10	7	16	10	6	.5876		1035.5906	425.5687	4.88	.047
20	9	12	20	9	11	.6839	{	428.9135	3.15	.039	
5	5	0	6	5	1			95.8535	3.76	.000	
26	7	20	26	7	19	.7307		1035.7327	448.0276	1.35	.031
30	5	26	30	5	25			1035.7556	469.4562	.53	.028
6	2	5	7	2	6	.7785		1035.7807	36.0419	17.55	.001
23	8	15	23	8	16	*		1035.7940	431.6153	2.16	.034
30	4	27	30	4	26			1035.8010	442.1124	.37	.024
15	10	5	15	10	6	.8033		1035.8067	412.1245	5.58	.041
28	6	23	28	6	22	*		1035.8164	453.8646	.89	.029
20	2	19	20	2	18			1035.8742	191.7092	.42	.014
19	9	10	19	9	11	.9152		1035.9177	412.1096	3.61	.035
26	3	24	26	3	23			1035.9398	325.3544	.40	.019
14	10	5	14	10	4	1036.0127		1036.0120	399.5202	6.38	.034
25	7	18	25	7	19	*		1036.0224	426.1742	1.56	.030
22	8	15	22	8	14	*		1036.0596	412.2895	2.48	.031
6	1	6	7	1	7	.0654		1036.0669	25.9294	19.64	.002
5	4	1	6	4	2	.1133		1036.1128	67.7294	7.82	.001
27	6	21	27	6	22	*		1036.1208	430.3128	1.04	.027
29	5	24	29	5	25			1036.1337	444.1588	.62	.027
18	9	10	18	9	9	.1497		1036.1500	396.1456	4.12	.032
13	10	3	13	10	4	.2050		1036.2060	387.7558	7.30	.027
24	7	18	24	7	17	*		1036.3023	405.1617	1.80	.028
21	8	13	21	8	14	.3146		1036.3149	393.8037	2.84	.029
17	9	8	17	9	9	*		1036.3717	381.0214	4.70	.029
12	10	3	12	10	2	.3884		1036.3884	376.8315	8.37	.020
28	5	24	28	5	23	*		1036.3928	419.7494	.73	.025
26	6	21	26	6	20	.4130		1036.4143	407.6043	1.21	.026
5	3	2	6	3	3	.4420		1036.4439	45.8336	11.73	.001
11	10	1	11	10	2	.5601		1036.5589	366.7473	9.62	.013
20	9	13	20	8	12	*		1036.5600	376.1580	3.25	.026
23	7	16	23	7	17	*		1036.5723	384.9900	2.08	.026
16	9	8	16	9	7	.5783		1036.5825	366.7371	5.36	.025
28	4	25	28	4	24	.6112		1036.6130	392.1783	.51	.022
5	2	3	6	2	4	.6683		1036.6691	30.2095	14.98	.001
25	6	19	25	6	20	*		1036.6993	385.7380	1.40	.024
5	1	4	6	1	5	.7016		1036.7057	21.2944	17.11	.000
10	10	1	10	10	0	.7151		1036.7170	357.5033	11.10	.007
27	5	22	27	5	23	*		1036.7237	396.1570	.85	.024
15	9	6	15	9	7	.7810		1036.7823	353.2928	6.11	.022
19	8	11	19	8	12	.7907		1036.7946	359.3525	3.71	.024
22	7	16	22	7	15	.8313		1036.8323	365.6591	2.39	.024
5	0	5	6	0	6	.8913		1036.8929	17.5973	17.89	.001
14	9	6	14	9	5	.9713		1036.9708	340.6885	6.96	.018
24	6	19	24	6	18	*		1036.9741	364.7143	1.61	.023
26	5	22	26	5	21	*		1036.9873	373.4311	.98	.022
4	4	1	5	4	2	1037.0136	{	62.6872	4.33	.000	
18	8	11	18	8	10			343.3870	4.24	.022	
29	4	25	29	4	26	.0581		1037.0594	416.3526	.43	.021



Upper state			Ground state			Observed cm <sup>-1</sup>	Calc. cm <sup>-1</sup>	Ground state energy cm <sup>-1</sup>	Abs. int. 10 <sup>-21</sup> cm <sup>-1</sup> mol.	Mix. coeff.
21	7	14	21	7	15	1037.0808	1037.0821	347.1690	2.74	.022
12	1	12	12	1	11		1037.0904	70.4557	.38	.007
24	3	22	24	3	21	*	1037.1365	281.8329	.55	.016
13	9	4	13	9	5	.1455	1037.1478	328.9243	7.94	.015
17	8	9	17	8	10	.2337	1037.2318	328.2618	4.83	.019
23	6	17	23	6	18	*	1037.2395	344.5327	1.86	.021
25	5	20	25	5	21	.2852	1037.2837	351.5364	1.14	.021
12	9	4	12	9	3	.3149	1037.3132	318.0001	9.07	.012
26	4	23	26	4	22	*	1037.3158	345.6928	.70	.019
20	7	14	20	7	13	*	1037.3217	329.5197	3.13	.020
4	3	2	5	3	3	.3381	1037.3419	40.7900	8.55	.000
18	2	17	18	2	16	.3896	1037.3935	158.1653	.57	.011
16	8	9	16	8	8	.4344	1037.4342	313.9767	5.50	.017
27	4	23	27	4	24	*	1037.4660	368.2958	.60	.019
11	9	2	11	9	3	.4660	1037.4667	307.9162	10.39	.008
22	6	17	22	6	16	.4910	1037.4948	325.1933	2.14	.020
24	5	20	24	5	19	*	1037.5408	330.4965	1.32	.020
19	7	12	19	7	13	.5456	1037.5508	312.7111	3.58	.018
4	2	3	5	2	4	.5809	1037.5825	25.1297	12.09	.001
10	9	2	10	9	1	.6086	1037.6083	298.6725	11.93	.005
15	8	7	15	8	8	.6235	1037.6256	300.5318	6.26	.015
9	9	0	9	9	1	.7370	1037.7376	290.2689	13.78	.003
21	6	15	21	6	16	*	1037.7402	306.6958	2.45	.018
18	7	12	18	7	11	.7696	1037.7694	296.7431	4.08	.017
14	8	7	14	8	6	.8038	1037.8057	287.9271	7.13	.013
23	5	18	23	5	19	*	1037.8099	310.2947	1.52	.018
4	1	4	5	1	5	.8338	1037.8354	15.3506	14.48	.001
25	4	21	25	4	22	.9057	1037.9060	323.6207	.82	.018
24	4	21	24	4	20	.9346	1037.9320	302.6369	.95	.017
13	8	5	13	8	6		1037.9746	276.1627	8.12	.010
20	6	15	20	6	14	.9740	1037.9754	289.0401	2.80	.017
17	7	10	17	7	11		1037.9773	281.6157	4.64	.015
22	5	18	22	5	17	1038.0524	1038.0541	290.9415	1.74	.017
22	3	20	22	3	19	*	1038.1081	241.8317	.75	.014
12	8	5	12	8	4	.1314	1038.1321	265.2385	9.26	.008
16	7	10	16	7	9	.1724	1038.1745	267.7290	5.29	.013
19	6	13	19	6	14	.1992	1038.2004	272.2260	3.20	.015
3	3	0	4	3	1	.2267	1038.2281	36.5878	4.77	.000
11	8	3	11	8	4	.2771	1038.2780	255.1546	10.59	.006
21	5	16	21	5	17	*	1038.2997	272.4295	2.00	.016
23	4	19	23	4	20	*	1038.3565	282.3288	1.09	.016
15	7	8	15	7	9	.3604	1038.3607	253.8828	6.01	.011
10	8	3	10	8	2	.4120	1038.4122	245.9110	12.15	.005
18	6	13	18	6	12	*	1038.4149	256.2534	3.65	.014
3	2	1	4	2	2	.4594	1038.4614	20.9402	8.82	.000
22	4	19	22	4	18	*	1038.4781	262.9950	1.26	.015
3	1	2	4	1	3	.5215	1038.5195	11.7846	11.51	.000
20	5	16	20	5	15	*	1038.5270	254.7628	2.29	.016
9	8	1	9	8	2	.5331	1038.5346	237.5076	14.01	.003
14	7	8	14	7	7	*	1038.5359	241.2771	6.84	.010
10	1	10	10	1	9		1038.5430	50.6432	.49	.005



Upper state			Ground state			Observed cm <sup>-1</sup>	Calc. cm <sup>-1</sup>	Ground state energy cm <sup>-1</sup>	Abs. int. 10 <sup>-21</sup> cm <sup>-1</sup> mol. <sup>-1</sup>	Mix. coeff.
17	6	11	17	6	12	1038.6195	1038.6190	241.1222	4.15	.012
8	8	1	8	8	0	.6448	1038.6452	229.9446	16.28	.001
16	2	15	16	2	14	*	1038.6487	128.1196	.77	.009
3	0	3	4	0	4	.6593	1038.6622	8.3910	12.48	.000
13	7	6	13	7	7	.6982	1038.7001	229.5120	7.79	.008
19	5	14	19	5	15	.7487	1038.7510	237.9384	2.62	.013
21	4	17	21	4	18	*	1038.7997	244.4202	1.45	.013
16	6	11	16	6	10	.8090	1038.8124	226.8323	4.72	.011
12	7	6	12	7	5	.8498	1038.8530	218.5873	8.88	.007
20	3	18	20	3	17	.8877	1038.8891	205.3285	1.00	.012
20	4	17	20	4	16		1038.9659	226.7549	1.66	.013
18	5	14	18	5	13	.9675	1038.9719	221.9576	2.57	.151
11	7	4	11	7	5	.9933	1038.9945	208.5031	10.15	.005
15	6	9	15	6	10		1038.9951	213.3836	5.37	.009
10	7	4	10	7	3	1039.1222	1039.1246	199.2593	11.64	.004
17	5	12	17	5	13	.1612	1039.1622	206.8192	3.40	.011
14	6	9	14	6	8		1039.1670	200.7759	6.11	.008
19	4	15	19	4	16	.2212	1039.2228	209.8936	1.90	.011
9	7	2	9	7	3	.2420	1039.2432	190.8559	13.42	.003
13	6	7	13	6	8	.3311	1039.3279	189.0092	6.96	.007
2	2	1	3	2	2	*	1039.3406	17.5714	4.98	.000
8	7	2	8	7	1	.3479	1039.3502	183.2930	15.58	.002
16	5	12	16	5	11	*	1039.3526	192.5234	3.87	.010
18	4	15	18	4	14	.4001	1039.4027	193.9070	2.18	.010
7	7	0	7	7	1	.4458	1039.4456	176.5704	18.27	.001
12	6	7	12	6	6	.4779	1039.4778	178.0834	7.93	.006
18	3	16	18	3	15	.5172	1039.5150	172.2974	1.33	.010
15	5	10	15	5	11	.5320	1039.5322	179.0698	4.40	.008
2	1	2	3	1	3	.5527	1039.5541	8.0217	8.34	.000
11	6	5	11	6	6	.6168	1039.6165	167.9983	9.06	.005
17	4	13	17	4	14	*	1039.6171	178.7469	2.48	.009
14	2	13	14	2	12	.6471	1039.6482	101.5791	1.03	.007
14	5	10	14	5	9	.6996	1039.7013	166.4582	5.01	.007
10	6	5	10	6	4	.7452	1039.7440	158.7539	10.39	.004
8	1	8	8	1	7	*	1039.7484	34.2510	.65	.003
23	3	20	23	3	21	*	1039.7536	260.4468	.64	.012
16	4	13	16	4	12	.7949	1039.7931	164.4437	2.83	.008
21	3	18	21	3	17	*	1039.7990	222.5716	.86	.011
25	3	22	25	3	23		1039.8476	301.6709	.46	.012
13	5	8	13	5	9	*	1039.8597	154.6883	5.70	.006
9	6	3	9	6	4	.8578	1039.8602	150.3502	11.97	.003
19	3	16	19	3	17	*	1039.9489	188.0547	1.15	.009
8	6	3	8	6	2	.9680	1039.9650	142.7870	13.90	.002
15	4	11	15	4	12	*	1039.9766	150.9772	3.22	.007
12	5	8	12	5	7	1040.0085	1040.0073	143.7601	6.49	.005
16	3	14	16	3	13	*	1040.0184	142.7128	1.74	.008
7	6	1	7	6	2	.0587	1040.0583	136.0644	16.30	.001
27	3	24	27	3	25		1040.1087	346.2319	.33	.013
14	4	11	14	4	10		1040.1391	138.3591	3.66	.007
6	6	1	6	6	0	.1440	1040.1401	130.1822	19.39	.000
11	5	6	11	5	7		1040.1439	133.6731	7.42	.004

Upper state			Ground state			Observed cm <sup>-1</sup>	Calc. cm <sup>-1</sup>	Ground state energy cm <sup>-1</sup>	Abs. int. 10 <sup>-21</sup> cm <sup>-1</sup> mol. <sup>-1</sup>	Mix. coeff.
17	3	14	17	3	15	*	1040.1673	156.9033	1.52	.008
10	5	6	10	5	5	1040.2700	1040.2695	124.4274	8.51	.003
1	1	0	2	1	1	.2980	{ 1040.2969	5.7293	4.74	.000
13	4	9	13	4	10		{ 1040.2975	126.5818	4.17	.006
9	5	4	9	5	5	.3874	{ 1040.3840	116.0227	9.80	.003
1	0	1	2	0	2		{ 1040.3938	2.5195	6.42	.000
12	2	11	12	2	10	*	1040.4117	78.5386	1.37	.005
15	3	12	15	3	13	.4237	{ 1040.4210	129.1220	1.98	.007
14	3	12	14	3	11		{ 1040.4262	116.5520	2.27	.006
12	4	9	12	4	8	.4414	1040.4417	115.6488	4.75	.005
8	5	4	8	5	3	.4872	1040.4872	108.4589	11.38	.002
11	4	7	11	4	8	*	1040.5771	105.5576	5.43	.004
7	5	2	7	5	3	.5797	1040.5792	101.7359	13.34	.001
6	5	2	6	5	1	.6610	1040.6598	95.8535	15.87	.001
13	3	10	13	3	11	*	1040.6828	104.7131	2.59	.005
10	4	7	10	4	6	.7005	1040.7008	96.3089	6.23	.003
6	1	6	6	1	5	*	1040.7019	21.2944	.91	.002
5	5	0	5	5	1	.7299	1040.7290	90.8116	19.27	.000
12	3	10	12	3	9	.7574	1040.7586	93.7963	2.96	.005
9	4	5	9	4	6	.8115	1040.8140	87.9019	7.18	.003
8	4	5	8	4	4	.9188	1040.9159	80.3366	8.33	.002
11	3	8	11	3	9	.9314	1040.9322	83.6770	3.38	.004
10	2	9	10	2	8	.9696	1040.9690	58.9810	1.83	.003
7	4	3	7	4	4	1041.0088	1041.0069	73.6125	9.77	.001
10	3	8	10	3	7	.0278	1041.0298	74.4314	3.88	.003
6	4	3	6	4	2	.0872	1041.0866	67.7294	11.62	.001
9	3	6	9	3	7	*	1041.1549	66.0127	4.48	.003
5	4	1	5	4	2	.1560	1041.1551	62.6872	14.11	.001
4	4	1	4	4	0	.2150	1041.2122	58.4856	17.67	.000
8	3	6	8	3	5	.2500	1041.2484	58.4464	5.20	.002
7	3	4	7	3	5	.3446	1041.3418	51.7179	6.10	.002
8	2	7	8	2	6	.3567	1041.3568	42.8809	2.47	.002
4	1	4	4	1	3	*	1041.4014	11.7846	1.38	.001
6	3	4	6	3	3	.4167	1041.4192	45.8336	7.26	.001
5	3	2	5	3	3	.4857	1041.4876	40.7900	8.81	.001
4	3	2	4	3	1	.5461	1041.5441	36.9878	11.04	.000
3	3	0	3	3	1	.5902	1041.5895	33.2264	14.55	.000
9	2	7	9	2	8	.6080	{ 1041.6091	50.3021	2.12	.002
6	2	5	6	2	4		{ 1041.6131	30.2095	3.47	.001
11	2	9	11	2	10	*	1041.6238	67.9028	1.58	.003
7	2	5	7	2	6	.6638	1041.6640	36.0419	2.91	.001
13	2	11	13	2	12	*	1041.7475	88.8347	1.18	.004
5	2	3	5	2	4	.7488	1041.7489	25.1297	4.21	.001
4	2	3	4	2	2	.7707	1041.7720	20.9402	5.28	.001
3	2	1	3	2	2	.8339	1041.8302	17.5714	6.97	.000
2	1	2	2	1	1	*	1041.8464	5.7293	2.63	.000
2	2	1	2	2	0	.8562	1041.8601	15.0520	10.08	.000
15	2	13	15	2	14	1042.0113	1042.0129	113.0870	.88	.004
1	1	0	1	1	1	.0779	1042.0780	3.9482	4.78	.000
3	1	2	3	1	3	.2847	1042.2824	8.0217	1.82	.000
17	2	15	17	2	16	.4401	1042.4413	140.6471	.66	.005





Upper state			Ground state			Observed	Calc.	Ground state energy	Abs. int.	Mix. coeff.
						$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	$10^{-21} \text{cm}^{-1} \text{mol.}^{-1}$	
5	1	4	5	1	5	1042.6482	1042.6496	15.3506	1.11	.000
1	0	1	0	0	0	.9138	1042.9133	.0000	3.25	.000
19	2	17	19	2	18	1043.0477	1043.0412	171.5015	.49	.006
7	1	6	7	1	7	.1761	1043.1780	25.9294	.77	.001
2	1	2	1	1	1	.6265	1043.6275	3.9482	4.78	.000
21	2	19	21	2	20	.8081	1043.8099	205.6353	.36	.007
9	1	8	9	1	9	.8612	1043.8643	39.7506	.57	.001
3	2	1	2	2	0	1044.3496	1044.3497	15.0520	5.04	.000
3	0	3	2	0	2	.5329	1044.5338	2.5195	9.63	.000
3	1	2	2	1	1	.5719	1044.5748	5.7293	8.43	.000
11	1	10	11	1	11	.6990	1044.7025	56.8050	.44	.002
14	13	2	13	13	1		1044.8875	600.2077	.35	.015
4	3	2	3	3	1	.9035	1044.9055	33.2264	4.85	.000
18	15	4	17	15	3	.9637	1044.9576	823.3930	.34	.005
16	14	3	15	14	2	.9787	1044.9837	707.2122	.41	.008
4	2	3	3	2	2	1045.1393	1045.1408	17.5714	8.96	.001
4	1	4	3	1	3	.1596	1045.1643	8.0217	11.72	.001
5	4	1	4	4	0	.3551	1045.3567	58.4856	4.42	.001
12	11	2	11	11	1	.3825	1045.3864	431.6036	.73	.074
13	12	1	12	12	0		1045.5962	512.5222	.46	.134
19	15	4	18	15	3	.6378	1045.6377	838.5189	.41	.007
15	13	2	14	13	1		1045.6422	611.9734	.63	.024
13	1	12	13	1	13		1045.6825	77.0825	.34	.003
5	3	2	4	3	1	.6920	1045.6897	36.5878	8.72	.001
17	14	3	16	14	2		1045.6944	720.6582	.55	.011
6	5	2	5	5	1	*	1045.7017	90.8116	3.85	.001
11	10	1	10	10	0	.8017	1045.8029	357.5033	1.10	.013
5	2	3	4	2	2	.9380	1045.9384	20.9402	12.34	.001
7	6	1	6	6	0	*	1045.9405	130.1822	3.23	.001
13	11	2	12	11	1	.9867	1045.9860	441.6882	1.30	.099
10	9	2	9	9	1	1046.0113	1046.0118	290.2689	1.53	.005
8	7	2	7	7	1	.0760	1046.0728	176.5704	2.61	.002
9	8	1	8	8	0	*	1046.0977	229.9446	2.03	.003
5	0	5	4	0	4	.0990	1046.0992	8.3910	15.59	.001
6	4	3	5	4	2	.1263	1046.1288	62.6872	8.01	.001
5	1	4	4	1	3	.2147	1046.2156	11.7846	14.74	.000
20	15	6	19	15	5	.3111	1046.3095	854.4841	.47	.009
16	13	4	15	13	3	.3949	1046.3919	624.5790	.85	.033
18	14	5	17	14	4		1046.3979	734.9438	.67	.014
7	5	2	6	5	1	.4640	1046.4616	95.8535	7.03	.001
6	3	4	5	3	3		1046.4628	40.7900	12.02	.001
12	10	3	11	10	2	*	1046.4726	366.7473	2.01	.020
14	12	3	13	12	2	*	1046.4729	523.4473	.80	.183
14	11	4	13	11	3	.5796	1046.5822	452.6129	1.75	.119
6	1	6	5	1	5	.6455	1046.6457	15.3506	17.58	.002
8	6	3	7	6	2	*	1046.6876	136.0644	5.91	.002
6	2	5	5	2	4	.6910	1046.6928	25.1297	15.35	.001
11	9	2	10	9	1	.7054	1046.7105	298.6725	2.80	.008
9	7	2	8	7	1	.8102	1046.8062	183.2930	4.78	.003
10	8	3	9	8	2		1046.8156	237.5076	3.73	.005
7	4	3	6	4	2	.8892	1046.8899	67.7294	11.06	.001



Upper state	Ground state	Observed $\text{cm}^{-1}$	Calc. $\text{cm}^{-1}$	Ground state energy $\text{cm}^{-1}$	Abs. int. $10^{-21} \text{cm}^{-1} \text{mol.}^{-1}$	Mix. coeff.
21 15 6	20 15 5	1046.9749	1046.9731	871.2885	.51	.010
19 14 5	18 14 4	1047.0955	1047.0942	750.0690	.76	.018
13 10 3	12 10 2	.1326	1047.1303	376.8315	2.75	.027
17 13 4	16 13 3	*	1047.1366	638.0243	1.03	.043
15 11 4	14 11 3	.1697	1047.1719	464.3775	2.10	.136
9 5 4	7 5 3	.2114	1047.2103	101.7359	9.71	.002
7 3 4	6 3 3	.2240	1047.2260	45.8336	14.89	.002
15 12 3	14 12 2	.3450	1047.3421	535.2124	1.04	.226
12 9 4	11 9 3	.3965	1047.3971	307.9162	3.85	.012
9 6 3	8 6 2	.4221	1047.4233	142.7870	8.17	.003
7 2 5	6 2 4	.4945	1047.4964	30.2095	18.05	.001
11 8 3	10 8 2		1047.5216	245.9110	5.15	.006
10 7 4	9 7 3	.5235	1047.5280	190.8559	6.61	.004
7 7 7	6 7 6	.5995	1047.6016	17.5973	20.85	.002
22 15 8	21 15 7		1047.6286	888.9320	.53	.012
8 4 5	7 4 4	.6370	1047.6400	73.6125	13.67	.002
16 11 6	15 11 5	.7540	1047.7559	476.9821	2.37	.149
14 10 5	13 10 4	.7766	1047.7763	387.7558	3.35	.034
20 14 7	19 14 6	*	1047.7834	766.0336	.82	.022
7 1 6	6 1 5	.8115	1047.8129	21.2944	20.11	.001
18 13 6	17 13 5	.8781	1047.8764	652.3093	1.16	.054
9 5 4	8 5 3	.9452	1047.9478	108.4589	11.99	.003
8 3 6	7 3 5	.9731	1047.9769	51.7179	17.40	.002
8 1 8	7 1 7	1048.0676	1048.0701	25.9294	22.53	.003
13 9 4	12 9 3	*	1048.0719	318.0001	4.72	.015
10 6 5	9 6 4	.1451	1048.1477	150.3502	10.08	.004
8 2 7	7 2 6	.1920	1048.1958	36.0419	20.46	.002
16 12 5	15 12 4	*	1048.2044	547.8174	1.21	.262
12 8 5	11 8 4	.2100	1048.2160	255.1546	6.32	.008
11 7 4	10 7 3	.2365	1048.2383	199.2593	8.14	.005
23 15 8	22 15 7	.2722	1048.2760	907.4144	.55	.015
17 11 6	16 11 5	.3298	1048.3338	490.4265	2.57	.161
9 4 5	8 4 4	.3775	1048.3793	80.3366	15.93	.003
15 10 5	14 10 4	.4107	1048.4110	399.5202	3.83	.041
21 14 7	20 14 6	.4667	1048.4656	782.8373	.86	.026
19 13 6	18 13 5	.6138	1048.6115	667.4339	1.25	.065
10 5 6	9 5 5	.6697	1048.6742	116.0227	13.93	.003
9 3 6	8 3 5	.7198	1048.7212	58.4464	19.60	.003
14 7 6	13 9 5	.7331	1048.7350	328.9243	5.41	.018
11 6 5	10 6 4	.8606	1048.8609	158.7539	11.68	.005
13 8 5	12 8 4	.9015	1048.8988	265.2385	7.28	.010
18 11 8	17 11 7	*	1048.9055	504.7106	2.70	.170
24 15 10	23 15 9		1048.9154	926.7354	.55	.017
12 7 6	11 7 5	.9365	1048.9372	208.5031	9.40	.007
9 2 7	8 2 6	1049.0311	1049.0304	42.8809	22.58	.002
9 7 9	8 7 8		1049.0328	30.1119	25.20	.003
16 10 7	15 10 6	*	1049.0348	412.1245	4.18	.047
17 12 5	16 12 4	.0557	1049.0603	561.2622	1.32	.295
10 4 7	9 4 6	.1093	1049.1078	87.9019	17.85	.003
22 14 9	21 14 8	.1366	1049.1410	800.4802	.89	.031
20 13 8	19 13 7	.3405	1049.3421	683.3979	1.31	.077



Upper state			Ground state			Observed	Calc.	Ground state energy	Abs. int.	Mix. coeff.
						$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	$10^{-21} \text{cm}^{-1} \text{mol.}^{-1}$	
9	1	8	8	1	7	1049.3600	1049.3638	34.2510	24.48	.001
15	2	6	14	2	5	*	1049.3866	340.6885	5.96	.022
11	5	6	10	5	5	.3847	1049.3897	124.4274	15.55	.004
10	1	10	9	1	9		1049.4357	39.7506	26.45	.005
10	3	8	9	3	7	.4396	1049.4485	66.0127	21.48	.003
19	11	8	18	11	7	*	1049.4709	519.8344	2.79	.178
25	15	10	24	15	9		1049.5467	946.8950	.54	.019
12	6	7	11	6	6		1049.5628	167.9983	13.00	.006
14	8	7	13	8	6	.5643	1049.5702	276.1627	8.05	.013
13	7	6	12	7	5	.6233	1049.5247	218.5873	10.43	.008
17	10	7	16	10	6		1049.6478	425.5687	4.44	.053
10	2	9	9	2	8	.6445	1049.6479	50.3021	24.43	.003
23	14	9	22	14	8		1049.8096	818.9620	.89	.036
11	4	7	10	4	6	.8253	1049.8258	96.3089	19.47	.004
18	12	7	17	12	6	.9101	1049.9098	575.5467	1.39	.324
16	9	8	15	9	7	1050.0269	1050.0268	353.2928	6.37	.025
20	11	10	19	11	9	*	1050.0297	535.7977	2.83	.184
21	13	8	20	13	7	.0701	1050.0682	700.2011	1.33	.089
12	5	8	11	5	7	.0948	1050.0942	133.6731	16.89	.005
26	15	12	25	15	11		1050.1702	967.8929	.53	.022
11	3	8	10	3	7	.1751	1050.1779	74.4314	23.07	.004
15	8	7	14	8	6	.2331	1050.2302	287.9271	8.64	.015
18	10	9	17	10	8	*	1050.2505	439.8527	4.62	.059
13	6	7	12	6	6	.2498	1050.2538	178.0834	14.06	.007
14	7	8	13	7	7	.3019	1050.3011	229.5120	11.24	.010
11	0	11	10	0	10	.3858	1050.3859	45.9008	28.48	.005
24	14	11	23	14	10	.4705	1050.4715	838.2825	.89	.041
12	4	9	11	4	8		1050.5329	105.5576	20.80	.005
11	2	9	10	2	8	.5395	1050.5456	58.9810	25.95	.003
21	11	10	20	11	9	.5720	1050.5820	552.6005	2.83	.189
17	9	8	16	9	7	.6554	1050.6560	366.7371	6.65	.029
12	1	12	11	1	11	.7415	1050.7412	56.8050	29.27	.007
19	12	7	18	12	6	*	1050.7534	590.6708	1.42	.351
27	15	12	26	15	11		1050.7858	989.7289	.51	.025
13	5	8	12	5	7	.7878	1050.7880	143.7601	17.96	.006
22	13	10	21	13	9	*	1050.7900	717.8435	1.34	.102
19	10	9	18	10	8	.8429	1050.8430	454.9765	4.71	.065
11	1	10	10	1	9	.8725	1050.8642	50.6432	27.75	.002
12	3	10	11	3	9		1050.8780	83.6770	24.37	.005
16	8	9	15	8	8	*	1050.8791	300.5318	9.07	.017
14	6	9	13	6	8	.9325	1050.9337	189.0092	14.88	.008
15	7	8	14	7	7	.9646	1050.9664	241.2771	11.86	.011
12	2	11	11	2	10	1051.0462	1051.0475	67.9028	27.25	.005
25	14	11	24	14	10	*	1051.1269	858.4416	.87	.047
22	11	12	21	11	11	.1220	1051.1276	570.2426	2.81	.194
13	4	9	12	4	8	.2287	1051.2304	115.6488	21.85	.006
18	9	10	17	9	9	.2722	1051.2743	381.0214	6.83	.032
27	12	15	26	12	14	.3362	1051.3590	741.8725	1.01	.496
28	15	14	27	15	13	.3902	1051.3936	1012.4028	.49	.028
20	10	11	19	10	10	.4249	1051.4255	470.9399	4.74	.070
14	5	10	13	5	9	.4683	1051.4712	154.6883	18.77	.007



Upper state			Ground state			Observed	Calc.	Ground state energy	Abs. int.	Mix. coeff.
						$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	$10^{-21} \text{cm}^{-1} \text{mol.}^{-1}$	
23	13	10	22	13	?	*	1051.5076	736.3248	1.32	.116
17	3	9	16	3	3	1051.5145	1051.5169	313.9767	9.36	.019
20	12	9	19	12	8	*	1051.5911	606.6343	1.42	.375
13	3	10	12	3	9	.5981	{ 1051.5926	93.7963	25.38	.005
15	6	9	14	6	3		{ 1051.6028	200.7759	15.49	.009
16	7	10	15	7	9	.6170	1051.6206	253.8828	12.28	.013
13	0	13	12	0	12	.6532	1051.6575	64.9257	30.63	.007
23	11	12	22	11	11	*	1051.6665	588.7238	2.75	.197
26	14	13	25	14	12	.7751	1051.7759	879.4391	.84	.052
19	9	10	18	9	9	.8800	1051.8817	396.1456	6.91	.035
28	12	17	27	12	16	*	1051.8965	764.5466	.98	.481
14	4	11	13	4	10	.9163	1051.9165	126.5818	22.63	.007
14	1	14	13	1	13	.9862	1051.9856	77.0825	30.96	.010
29	15	14	28	15	13		1051.9937	1035.9144	.47	.031
21	10	11	20	10	10	*	1051.9984	487.7429	4.70	.075
13	2	11	12	2	10	1052.0423	1052.0436	78.5386	28.17	.004
15	5	10	14	5	9	.1425	{ 1052.1438	166.4582	19.35	.008
18	8	11	17	8	10		{ 1052.1439	328.2618	9.52	.022
24	11	14	23	11	13	.1930	1052.1985	608.0441	2.67	.200
24	13	12	23	13	11	.2167	1052.2212	755.6449	1.28	.130
16	6	11	15	6	10		{ 1052.2612	213.3836	15.89	.011
17	7	10	16	7	9	.2637	{ 1052.2641	267.3290	12.55	.015
14	3	12	13	3	11		{ 1052.2651	104.7131	26.11	.006
13	1	12	12	1	11	.3085	1052.3093	70.4557	29.85	.003
14	2	13	13	2	12	.3929	1052.3926	88.8347	28.92	.007
27	14	13	26	14	12	*	1052.4186	901.2747	.80	.059
21	12	9	20	12	8	*	1052.4232	623.4372	1.39	.397
29	12	17	28	12	16	*	1052.4264	788.0588	.94	.468
20	9	12	19	9	11	.4763	1052.4787	412.1096	6.90	.039
22	10	13	21	10	12	.5596	1052.5618	505.3854	4.62	.080
30	15	16	29	15	15	*	1052.5863	1060.2635	.44	.034
15	4	11	14	4	10	.5911	1052.5947	138.3591	23.15	.007
25	11	14	24	11	13	.7163	1052.7236	628.2034	2.57	.202
19	8	11	18	8	10	.7585	1052.7600	343.3870	9.55	.024
16	5	12	15	5	11	.8054	1052.8062	179.0698	19.69	.010
15	0	15	14	0	14	.8471	1052.8491	87.1499	31.66	.010
18	7	12	17	7	11		{ 1052.8967	281.6157	12.65	.017
17	6	11	16	6	10	.9035	{ 1052.9089	226.8323	16.10	.012
25	13	12	24	13	11	*	1052.9310	775.8037	1.23	.144
30	12	19	29	12	18	*	1052.9487	812.4089	.90	.455
15	3	12	14	3	11	.9897	1052.9910	116.5520	26.57	.007
28	14	15	27	14	14	*	1053.0552	923.9484	.76	.066
21	9	12	20	9	11	1053.0628	1053.0652	428.9135	6.82	.042
23	10	13	22	10	12	.1133	1053.1158	523.8673	4.50	.085
16	1	16	15	1	15	.1675	1053.1685	100.5723	31.55	.013
31	15	16	30	15	15		1053.1713	1085.4497	.41	.038
26	11	16	25	11	15	.2357	1053.2418	649.2014	2.45	.204
22	12	11	21	12	10	*	1053.2498	641.0793	1.35	.418
16	4	13	15	4	12	.2567	1053.2595	150.9772	23.44	.008
20	8	13	19	8	12	.3654	1053.3656	359.3525	9.49	.026
17	5	12	16	5	11	.4580	1053.4580	192.5234	19.84	.011



Upper state	Ground state	Observed $\text{cm}^{-1}$	Calc. $\text{cm}^{-1}$	Ground state energy $\text{cm}^{-1}$	Abs. int. $10^{-21} \text{cm}^{-1} \text{mol.}^{-1}$	Mix. coeff.
31 12 19	30 12 18	*	1053.4633	837.5967	.86	.442
19 7 12	18 7 11	*	1053.5188	296.7431	12.63	.018
15 2 13	14 2 12	1053.5209	1053.5208	101.5791	29.25	.004
18 6 13	17 6 12	.5456	1053.5461	241.1222	16.14	.014
16 3 14	15 3 13	.6096	1053.6092	129.1220	26.80	.008
26 13 14	25 13 13	*	1053.6371	796.8010	1.17	.159
22 9 14	21 9 13	.6410	1053.6415	446.5571	6.67	.046
24 10 15	23 10 14	.6609	1053.6607	543.1885	4.34	.089
16 2 15	15 2 14		{ 1053.6813	113.0870	29.50	.009
29 14 15	28 14 14	.6882	{ 1053.6859	947.4598	.71	.073
15 1 14	14 1 13		{ 1053.6927	93.6687	30.81	.004
32 15 18	31 15 17		1053.7490	1111.4729	.38	.041
27 11 16	26 11 15	.7452	1053.7529	671.0381	2.33	.295
17 4 13	16 4 12	.9183	1053.9203	164.4437	23.50	.009
21 8 13	20 8 12	*	1053.9606	376.1580	9.33	.029
17 0 17	16 0 16	.9620	1053.9664	112.5424	31.66	.013
32 12 21	31 12 20	*	1053.9702	863.6220	.81	.430
23 12 11	22 12 10	1054.0580	1054.0710	659.5604	1.29	.437
18 5 14	17 5 13	.1080	1054.1103	206.8192	16.99	.151
20 7 14	19 7 13	.1287	1054.1303	312.7111	12.48	.020
19 6 13	18 6 12	.1712	1054.1729	256.2534	16.02	.015
25 10 15	24 10 14		{ 1054.1965	563.3488	4.15	.093
23 9 14	22 9 13	.2033	{ 1054.2078	465.0404	6.47	.049
28 11 18	27 11 17	.2525	1054.2570	693.7133	2.19	.206
18 1 18	17 1 17	.2918	1054.2901	127.2639	31.15	.016
30 14 17	29 14 16		1054.3109	971.8088	.66	.080
33 15 18	32 15 17		1054.3194	1138.3328	.35	.046
27 13 14	26 13 13	*	1054.3395	818.6366	1.10	.175
17 3 14	16 3 13	.3582	1054.3578	142.7128	26.76	.008
33 12 21	32 12 20	.4450	1054.4692	890.4846	.75	.418
22 8 15	21 8 14	.5456	1054.5453	393.8037	9.09	.031
18 4 15	17 4 14	.5604	1054.5628	178.7469	23.35	.010
26 10 17	25 10 16	*	1054.7235	584.3482	3.94	.097
21 7 14	20 7 13		{ 1054.7315	329.5197	12.22	.022
19 5 14	18 5 13	.7293	{ 1054.7317	221.9576	19.57	.013
29 11 18	28 11 17	*	1054.7540	717.2268	2.05	.206
24 9 16	23 9 15	.7630	1054.7641	484.3632	6.23	.052
20 6 15	19 6 14	.7900	1054.7895	272.2260	15.77	.017
24 12 13	23 12 12	.8765	1054.8868	678.8804	1.23	.455
18 3 16	17 3 15		{ 1054.9090	156.9033	26.53	.010
18 2 17	17 2 16	.9133	{ 1054.9116	140.6471	29.10	.011
31 14 17	30 14 16		1054.9302	996.9951	.61	.088
34 12 23	33 12 22	*	1054.9604	918.1842	.70	.407
17 2 15	16 2 14	.9688	1054.9689	128.1196	29.28	.005
17 1 16	16 1 15		{ 1055.0073	120.2571	30.70	.006
19 0 19	18 0 18	1055.0135	{ 1055.0171	141.0820	30.75	.017
28 13 16	27 13 15	*	1055.0386	841.3102	1.02	.191
23 8 15	22 8 14	.1200	1055.1198	412.2895	8.79	.034
19 4 15	18 4 14	.2100	1055.2095	193.9070	23.01	.011
27 10 17	26 10 16		{ 1055.2417	606.1865	3.72	.100
30 11 20	29 11 19	.2390	{ 1055.2439	741.5784	1.91	.207



Upper state	Ground state	Observed $\text{cm}^{-1}$	Calc. $\text{cm}^{-1}$	Ground state energy $\text{cm}^{-1}$	Abs. int. $10^{-21} \text{ cm}^{-1} \text{ mol.}^{-1}$	Mix. coeff.
25 9 16	24 9 15	*	1055.3107	504.5256	5.94	.055
22 7 16	21 7 15	1055.3197	1055.3224	347.1690	11.87	.024
20 1 20	19 1 19		1055.3509	157.1471	29.89	.020
20 5 16	19 5 15	.3514	1055.3515	237.9384	19.16	.016
21 6 15	20 6 14	.3960	1055.3959	289.0401	15.39	.018
35 12 23	34 12 22	*	1055.4438	946.7208	.64	.396
32 14 19	31 14 18		1055.5442	1023.0185	.56	.097
24 8 17	23 8 16	.6835	1055.6843	431.6153	8.43	.036
25 12 13	24 12 12	*	1055.6976	699.0392	1.15	.472
19 3 16	18 3 15	.7078	1055.7063	172.2974	26.07	.009
31 11 20	30 11 19	*	1055.7265	766.7681	1.76	.207
29 13 16	28 13 15	*	1055.7343	864.8218	.94	.207
28 10 19	27 10 18	.7497	1055.7513	628.8637	3.49	.103
20 4 17	19 4 16	.8274	1055.8272	209.8936	22.51	.013
26 2 18	25 9 17	.8454	1055.8477	525.5274	5.63	.058
23 7 16	22 7 15	.9025	1055.9032	365.6591	11.44	.026
36 12 25	35 12 24		1055.9192	976.0940	.59	.386
21 5 16	20 5 15	.9651	1055.9663	254.7628	18.67	.016
22 6 17	21 6 16	.9927	1055.9923	306.6958	14.91	.020
21 0 21	20 0 20	1056.0075	1056.0080	172.7568	29.08	.021
20 2 19	19 2 18	.0817	1056.0819	171.5015	27.87	.014
33 14 19	32 14 18		1056.1530	1049.8787	.51	.106
20 3 18	19 3 17	.1634	1056.1628	188.0547	25.47	.012
32 11 22	31 11 21	.1981	1056.2019	792.7956	1.62	.206
25 8 17	24 8 16	*	1056.2388	451.7812	8.03	.038
19 1 18	18 1 17	.2460	1056.2449	150.1900	29.66	.008
29 10 19	28 10 18	*	1056.2524	652.3795	3.25	.106
22 1 22	21 1 21	.3512	1056.3519	190.2125	27.96	.024
27 9 18	26 9 17	*	1056.3752	547.3685	5.30	.061
19 2 17	18 2 16	.3766	1056.3775	158.1653	28.39	.006
37 12 25	36 12 24	*	1056.3866	1006.3035	.53	.376
30 13 18	29 13 17		1056.4269	889.1711	.86	.224
21 4 17	20 4 16	.4684	1056.4650	226.7549	21.86	.013
24 7 18	23 7 17	*	1056.4740	384.9900	10.95	.028
26 12 15	25 12 14		1056.5032	720.0366	1.07	.488
22 5 18	21 5 17		1056.5662	272.4295	18.04	.017
23 6 17	22 6 16	.5742	1056.5789	325.1933	14.34	.021
33 11 22	32 11 21	.6650	1056.6700	819.6608	1.48	.206
30 10 21	29 10 20	.7421	1056.7450	676.7339	3.01	.109
34 14 21	33 14 20		1056.7567	1077.5756	.46	.115
26 8 19	25 8 18	.7846	1056.7835	472.7870	7.60	.041
38 12 27	37 12 26		1056.8460	1037.3492	.48	.367
28 9 20	27 9 19	.8949	1056.8934	570.0490	4.96	.064
23 0 23	22 0 22	.9449	1056.9442	207.5623	26.85	.025
25 7 18	24 7 17	*	1057.0350	405.1617	10.41	.030
21 3 18	20 3 17		1057.0421	205.3285	24.66	.011
22 4 19	21 4 18	1057.0427	1057.0529	244.4202	21.09	.015
31 13 18	30 13 17		1057.1165	914.3578	.78	.241
34 11 24	33 11 23	.1278	1057.1308	847.3633	1.35	.205
24 6 19	23 6 18		1057.1557	344.5327	13.69	.023
23 5 18	22 5 17	.1597	1057.1631	290.9415	17.32	.018



Upper state	Ground state	Observed $\text{cm}^{-1}$	Calc. $\text{cm}^{-1}$	Ground state energy $\text{cm}^{-1}$	Abs. int. $10^{-21} \text{cm}^{-1} \text{mol.}^{-1}$	Mix. coeff.
22 2 21	21 2 20	1057.1860	1057.1907	205.6353	25.99	.017
31 10 21	30 10 20	.2258	1057.2223	701.9266	2.77	.111
24 1 24	23 1 23	.2951	1057.2946	226.4518	25.53	.028
32 12 27	38 12 26		1057.2973	1069.2308	.43	.357
27 8 19	26 8 18	.3183	1057.3186	494.6329	7.14	.043
35 14 21	34 14 20		1057.3558	1106.1087	.41	.126
22 3 20	21 3 19	.3685	1057.3632	222.5716	23.78	.014
21 1 20	20 1 19	.3985	1057.3981	183.4307	27.87	.010
29 9 20	28 9 19	*	1057.4023	593.5686	4.61	.066
35 11 24	34 11 23	*	1057.5843	875.9032	1.22	.204
26 7 20	25 7 19	.5859	1057.5862	426.1742	9.83	.031
23 4 19	22 4 18	.6905	1057.6903	262.9950	20.20	.016
32 10 23	31 10 22	*	1057.7052	727.9577	2.53	.114
25 6 19	24 6 18	*	1057.7230	364.7143	12.99	.024
21 2 19	20 2 18		1057.7360	191.7092	26.75	.007
40 12 29	32 12 28	.7374	1057.7405	1101.9481	.39	.349
24 5 20	23 5 19		1057.7426	310.2947	16.51	.020
32 13 20	31 13 19		1057.8032	940.3819	.71	.259
25 0 25	24 0 24	.8293	1057.8289	245.4983	24.22	.030
28 8 21	27 8 20	*	1057.8441	517.3186	6.67	.045
30 9 22	29 9 21	.9020	1057.9022	617.9273	4.26	.069
36 14 23	35 14 22	.9398	1057.9503	1135.4780	.37	.136
36 11 26	35 11 25	1058.0260	1058.0303	905.2801	1.10	.203
27 7 20	26 7 19	.1277	1058.1278	448.0276	9.23	.033
33 10 23	32 10 22	*	1058.1730	754.8268	2.30	.116
41 12 29	40 12 28	*	1058.1756	1135.5007	.34	.340
26 1 26	25 1 25	.1790	1058.1804	265.8579	22.79	.033
24 2 23	23 2 22	.2383	1058.2368	243.0332	23.65	.020
24 4 21	23 4 20		1058.2401	282.3288	19.23	.017
26 6 21	25 6 20	.2797	1058.2806	385.7380	12.25	.026
25 5 20	24 5 19	.3231	1058.3236	330.4965	15.64	.021
22 8 21	28 8 20	*	1058.3601	540.8442	6.20	.048
23 3 20	22 3 19	.3649	1058.3688	241.8317	22.71	.012
31 9 22	30 9 21	.3934	1058.3930	643.1249	3.92	.072
23 1 22	22 1 21	.4607	1058.4612	219.9383	25.53	.013
37 11 26	36 11 25	*	1058.4690	935.4938	.98	.202
33 13 20	32 13 19	*	1058.4871	967.2429	.63	.276
24 3 22	23 3 21	.5218	1058.5226	260.4468	21.64	.016
37 14 23	36 14 22		1058.5405	1165.6831	.33	.147
34 10 25	33 10 24	.6300	1058.6326	782.5339	2.09	.118
28 7 22	27 7 21	*	1058.6599	470.7220	8.61	.035
27 0 27	26 0 26	.6622	1058.6637	286.5664	21.38	.035
27 6 21	26 6 20	.8289	1058.8293	407.6043	11.48	.027
30 8 23	29 8 22	.8752	1058.8669	565.2097	5.72	.050
32 9 24	31 9 23		1058.8750	669.1615	3.58	.074
26 5 22	25 5 21	.8875	1058.8820	351.5364	14.73	.022
25 4 21	24 4 20		1058.8898	302.6369	18.19	.018
38 11 28	37 11 27	*	1058.9002	966.5442	.87	.201
28 1 28	27 1 27	1059.0110	1059.0109	308.4246	19.92	.037
23 2 21	22 2 20	.0336	1059.0351	228.7341	24.54	.008
35 10 25	34 10 24	.0841	1059.0840	811.0788	1.88	.119



Upper state	Ground state	Observed $\text{cm}^{-1}$	Calc. $\text{cm}^{-1}$	Ground state energy $\text{cm}^{-1}$	Abs. int. $10^{-21} \text{cm} \text{mol}^{-1}$	Mix. coeff.
34 13 22	33 13 21		1059.1683	994.9408	.56	.294
29 7 22	28 7 21	1059.1830	1059.1827	494.2573	7.98	.037
26 2 25	25 2 24	.2202	1059.2196	283.6793	21.02	.023
32 11 28	31 11 27	.3220	1059.3239	998.4310	.78	.199
33 9 24	32 9 23	.3460	1059.3483	696.0368	3.25	.076
31 9 23	30 8 22	*	1059.3645	590.4151	5.25	.052
28 6 23	27 6 22	.3647	1059.3682	430.3128	10.70	.029
26 4 23	25 4 22	.3851	1059.3880	323.6207	17.12	.019
25 1 24	24 1 23	.4303	1059.4327	259.6697	22.84	.017
27 5 22	26 5 21		1059.4495	373.4311	13.79	.024
29 0 29	28 0 28	.4469	1059.4497	330.7686	18.49	.040
36 10 27	35 10 26	.5280	1059.5275	840.4613	1.68	.121
26 3 24	25 3 23	.6230	1059.6234	301.6709	19.23	.019
25 3 22	24 3 21	.6877	1059.6856	281.8329	20.39	.012
30 7 24	29 7 23	*	1059.6962	518.6337	7.36	.039
40 11 30	39 11 29	.7331	1059.7401	1031.1539	.68	.198
30 1 30	29 1 29	.7868	1059.7879	354.1465	17.05	.042
34 9 26	33 9 25	.8116	1059.8128	723.7508	2.94	.078
35 13 22	34 13 21		1059.8469	1023.4753	.50	.312
32 8 25	31 8 24	.8537	1059.8530	616.4602	4.79	.054
29 6 23	28 6 22	.8978	1059.8989	453.8646	9.92	.030
37 10 27	36 10 26	.9637	1059.9629	870.6813	1.50	.122
28 5 24	27 5 23	.9860	1059.9852	396.1570	12.84	.025
27 4 23	26 4 22	1060.0672	1060.0690	345.6928	16.00	.019
28 2 27	27 2 26	.1384	1060.1390	327.5579	18.28	.027
41 11 30	40 11 29		1060.1488	1064.7128	.60	.196
31 0 31	30 0 30		1060.1874	378.1063	15.67	.045
31 7 24	30 7 23	.1930	1060.2007	543.8512	6.75	.041
25 2 23	24 2 22	.2658	1060.2663	269.2148	21.96	.009
35 9 26	34 9 25	*	1060.2687	752.3033	2.65	.090
27 1 26	26 1 25	.3155	1060.3162	302.5836	19.98	.021
33 8 25	32 8 24	.3285	1060.3326	643.3450	4.35	.056
38 10 29	37 10 28	.3933	1060.3903	901.7386	1.33	.124
30 6 25	29 6 24	.4181	1060.4126	478.2585	9.14	.032
28 4 25	27 4 24	.4992	1060.4955	368.2958	14.89	.022
32 1 32	31 1 31	.5111	1060.5126	403.0193	14.32	.047
36 13 24	35 13 23		1060.5230	1052.8460	.44	.329
29 5 24	28 5 23	.5429	1060.5430	419.7494	11.88	.027
42 11 32	41 11 31		1060.5498	1099.1074	.52	.195
28 3 26	27 3 25	.6667	1060.6678	346.2319	16.70	.022
32 7 26	31 7 25	.6948	1060.6961	569.9098	6.16	.042
36 9 28	35 9 27	.7143	1060.7162	781.6943	2.37	.082
34 8 27	33 8 26	.8035	1060.8033	671.0696	3.93	.058
39 10 29	38 10 28	*	1060.8098	933.6329	1.18	.125
33 0 33	32 0 32	.8767	1060.8773	428.5804	13.03	.050
31 6 25	30 6 24	.9335	1060.9332	503.4969	8.37	.033
43 11 32	42 11 31		1060.9433	1134.3375	.46	.193
27 3 24	26 3 23		1060.9863	325.3544	17.89	.013
30 2 29	29 2 28	.9897	1060.9957	374.6535	15.57	.032
30 5 26	29 5 25	1061.0517	1061.0531	444.1588	10.94	.028
29 1 28	28 1 27	.1205	1061.1201	348.6450	17.13	.026





Upper state	Ground state	Observed $\text{cm}^{-1}$	Calc. $\text{cm}^{-1}$	Ground state energy $\text{cm}^{-1}$	Abs. int. $10^{-21} \text{cm}^{-1} \text{mol.}^{-1}$	Mix. coeff.
37 2 28	36 2 27	1061.1573	1061.1552	811.9236	2.11	.084
33 7 26	32 7 25	*	1061.1828	596.8097	5.59	.044
34 1 34	33 1 33	.1854	1061.1868	455.0391	11.79	.053
37 13 24	36 13 23		1061.1968	1083.0528	.38	.347
40 10 31	39 10 30	*	1061.2214	966.3642	1.03	.126
29 4 25	28 4 24	.2328	1061.2336	392.1783	13.75	.021
35 8 27	34 8 26	.2659	1061.2653	699.6338	3.53	.060
44 11 34	43 11 33		1061.3292	1170.4028	.39	.191
27 2 25	26 2 24	.4265	1061.4217	313.1200	19.18	.011
32 6 27	31 6 26	*	1061.4359	529.5765	7.63	.035
35 0 35	34 0 34	.5196	1061.5199	482.1910	10.63	.055
30 4 27	29 4 26	.5599	1061.5609	416.3526	12.67	.024
38 2 30	37 2 29	*	1061.5859	842.9910	1.87	.086
31 5 26	30 5 25	.6076	1061.6065	469.4562	10.02	.029
41 10 31	40 10 30	*	1061.6251	999.9322	.90	.126
30 3 28	29 3 27	.6542	1061.6533	394.1161	14.20	.025
34 7 28	33 7 27	*	1061.6606	624.5507	5.05	.046
45 11 34	44 11 33		1061.7074	1207.3030	.34	.190
36 8 29	35 8 28	.7190	1061.7187	729.0375	3.16	.061
32 2 31	31 2 30	.7918	1061.7906	424.9517	12.99	.036
36 1 36	35 1 35	.8112	1061.8116	510.2025	9.53	.058
31 1 30	30 1 29	.8543	1061.8550	397.8282	14.39	.031
38 13 26	37 13 25		1061.8682	1114.0954	.33	.365
33 6 27	32 6 26	.9334	1061.9335	556.5029	6.92	.036
39 9 30	38 9 29	1062.0126	1062.0082	874.8966	1.65	.087
42 10 33	41 10 32	*	1062.0210	1034.3367	.79	.127
32 5 28	31 5 27	.0851	1062.0858	495.5437	9.12	.030
37 0 37	36 0 36	.1189	1062.1159	538.9374	8.51	.060
35 7 28	34 7 27	*	1062.1300	653.1332	4.53	.047
37 8 29	36 8 28	.1646	1062.1635	759.2809	2.81	.063
29 3 26	28 3 25	.2585	1062.2595	372.4103	15.35	.014
38 1 38	37 1 37		1062.3883	568.5063	7.56	.063
31 4 27	30 4 26	.3895	1062.3895	442.1124	11.56	.023
43 10 33	42 10 32	*	1062.4090	1069.5775	.68	.128
34 6 29	33 6 28	.4195	1062.4181	584.2684	6.24	.038
40 0 32	39 0 31	*	1062.4224	907.6400	1.44	.089
29 2 27	28 2 26	.4920	1062.4932	360.4137	16.39	.013
34 2 33	33 2 32		1062.5252	478.4389	10.63	.041
33 1 32	32 1 31	.5276	1062.5313	450.1176	11.86	.036
32 3 30	31 3 29		1062.5778	445.3078	11.82	.028
32 4 29	31 4 28	.5813	1062.5818	467.7872	10.55	.027
36 7 31	35 7 29	*	1062.5905	682.5568	4.05	.049
38 8 31	37 8 30	*	1062.5998	790.3637	2.49	.065
33 5 28	32 5 27	.6435	1062.6433	522.5576	8.27	.031
39 0 39	38 0 38	.6649	1062.6657	598.8187	6.69	.066
44 10 35	43 10 34		1062.7893	1105.6544	.59	.128
41 2 32	40 2 31	.8302	1062.8284	941.2213	1.26	.090
35 6 29	34 6 28	.9042	1062.9011	612.8845	5.60	.039
40 1 40	39 1 39	.9174	1062.9180	629.9475	5.90	.068
32 3 31	31 3 30	1063.0201	1063.0270	822.2860	2.19	.066
37 7 30	36 7 29	.0387	1063.0432	712.8222	3.60	.050



Upper state		Ground state		Observed cm <sup>-1</sup>	Calc. cm <sup>-1</sup>	Ground state energy cm <sup>-1</sup>	Abs. int. 10 <sup>-21</sup> cm <sup>-1</sup> mol. <sup>-1</sup>	Mix. coeff.
34	5 30	33	5 29	1063.0825	1063.0834	550.3133	7.45	.033
35	1 34	34	1 33	.1542	1063.1568	505.5064	9.60	.041
45	10 35	44	10 34		1063.1617	1142.5672	.50	.128
41	0 41	40	0 40	.1645	1063.1702	661.8332	5.17	.071
36	2 35	35	2 34	.2005	1063.2014	535.1031	8.54	.045
42	0 34	41	0 33	.2249	1063.2264	975.6402	1.10	.091
36	6 31	35	6 30	.3656	1063.3673	642.3356	5.01	.041
42	1 42	41	1 41	.4057	1063.4019	694.5235	4.52	.074
34	3 32	33	3 31	.4403	1063.4396	499.7901	9.64	.032
40	8 33	39	8 32	*	1063.4474	855.0476	1.92	.068
31	2 29	30	2 28	.4735	1063.4730	411.0550	13.70	.016
38	7 32	37	7 31	*	1063.4868	743.9285	3.19	.052
31	3 28	30	3 27	.4852	1063.4912	423.0033	12.88	.014
46	10 37	45	10 36		1063.5263	1180.3156	.43	.129
34	4 31	33	4 30	.5535	1063.5554	522.5939	8.61	.030
33	4 29	32	4 28	.5795	1063.5986	495.5173	6.23	.348
43	9 34	42	9 33		1063.6163	1010.8966	.95	.093
43	0 43	42	0 42	.6287	1063.6300	727.9791	3.93	.076
35	5 30	34	5 29	.6545	1063.6574	579.0612	6.69	.033
37	1 36	36	1 35	.7355	1063.7368	563.9939	7.63	.046
38	2 37	37	2 36	.8221	1063.8213	594.9333	6.73	.050
37	6 31	36	6 30		1063.8376	672.6441	4.45	.042
44	1 44	43	1 43	.8371	1063.8410	762.2312	3.40	.079
41	8 33	40	8 32	.8550	1063.8590	888.6487	1.68	.069
47	10 37	46	10 36		1063.8832	1218.8995	.37	.129
39	7 32	38	7 31	.9232	1063.9234	775.8773	2.81	.053
44	9 36	43	9 35	1064.0037	1063.9982	1046.9903	.82	.094
36	5 32	35	5 31	.0443	1064.0453	608.4686	5.97	.035
45	0 45	44	0 44		1064.0460	797.2542	2.93	.082
46	1 46	45	1 45		1064.2361	833.0681	2.52	.084
36	3 34	35	3 33	.2365	1064.2374	557.5451	7.71	.036
42	8 35	41	8 34	*	1064.2624	923.0889	1.46	.071
39	1 38	38	1 37		1064.2743	625.5827	5.95	.052
38	6 33	37	6 32	.2758	1064.2847	703.7795	3.93	.043
40	7 34	39	7 33	*	1064.3504	808.6663	2.46	.055
33	2 31	32	2 30	.3525	1064.3545	464.9994	11.21	.020
45	9 36	44	9 35		1064.3722	1083.9212	.70	.095
40	2 39	39	2 38	.3860	1064.3869	657.9202	5.21	.055
47	0 47	46	0 46	.4191	1064.4188	869.6561	2.15	.087
36	4 33	35	4 32	.4764	1064.4786	580.7642	6.88	.032
48	1 48	47	1 47	.5878	1064.5881	907.0312	1.83	.090
37	5 32	36	5 31	*	1064.6536	638.9769	5.30	.035
43	8 35	42	8 34	*	1064.6579	958.3685	1.26	.072
33	3 30	32	3 29	.6612	1064.6669	477.1234	10.58	.015
35	4 31	34	4 30	.6980	1064.6997	552.4174	7.70	.024
46	9 38	45	9 37		1064.7383	1121.6892	.60	.096
39	6 33	38	6 32	.7451	1064.7451	735.7846	3.46	.044
49	0 49	48	0 48	*	1064.7492	945.1822	1.55	.092
41	1 40	40	1 39	.7695	1064.7703	690.2764	4.56	.057
41	7 34	40	7 33	*	1064.7717	842.2991	2.14	.056
50	1 50	49	1 49	*	1064.8980	984.1175	1.31	.085

BIUS  
LILLE

Upper state	Ground state	Observed $\text{cm}^{-1}$	Calc. $\text{cm}^{-1}$	Ground state energy $\text{cm}^{-1}$	Abs. int. $10^{-21} \text{ cm}^{-1} \text{ mol.}^{-1}$	Mix. coeff.
42	2 41	1064.9002	1064.9003	724.0556	3.96	.060
38	5 34		1064.9705	670.0092	4.68	.038
38	3 34	.9669	1064.9707	618.5544	6.05	.040
51	0 51		1065.0379	1023.8298	1.10	.098
44	8 37	1065.0410	1065.0451	994.4871	1.08	.073
47	9 38		1065.0966	1160.2941	.51	.097
35	2 33	.1314	1065.1336	522.1991	8.99	.024
52	1 52	*	1065.1664	1064.3242	.92	.100
40	6 35		1065.1719	768.6016	3.03	.047
42	7 36	.1741	1065.1820	876.7708	1.86	.057
43	1 42	.2252	1065.2254	758.0785	3.44	.062
53	0 53		1065.2857	1105.5959	.77	.103
38	4 35	.3483	1065.3484	642.2874	5.40	.035
44	2 43	.3601	1065.3636	793.3323	2.96	.066
54	1 54	.3958	1065.3941	1147.6480	.64	.105
45	8 37	.4278	1065.4250	1031.4451	.93	.075
48	9 40	.4488	1065.4470	1199.7357	.43	.097
55	0 55	.4963	1065.4931	1190.4774	.53	.108
56	1 56	*	1065.5818	1234.0858	.44	.110
43	7 36	.5902	1065.5890	912.0884	1.61	.059
41	6 35	*	1065.6256	802.3095	2.64	.047
39	5 34		1065.6376	702.3167	4.12	.036
45	1 44	.6366	1065.6396	828.9916	2.55	.068
40	3 38		1065.6396	682.7998	4.66	.044
35	3 32	.7741	1065.7735	534.7491	8.51	.016
46	2 45	*	1065.7785	865.7443	2.18	.071
49	9 40		1065.7898	1240.0138	.36	.098
46	8 39	*	1065.7964	1069.2417	.79	.076
37	2 35	.8092	1065.8109	582.6058	7.08	.028
37	4 33		1065.8473	612.8367	6.09	.024
40	5 36	.8501	1065.8572	734.9337	3.61	.040
44	7 38	.9850	1065.9824	948.2424	1.38	.060
47	1 46	1066.0090	1066.0127	903.0172	1.86	.073
42	6 37	.0311	1066.0338	836.8029	2.29	.052
48	2 47	*	1066.1466	941.2363	1.57	.076
47	8 39	*	1066.1609	1107.8779	.67	.077
40	4 37	.1623	1066.1614	707.1504	4.15	.038
42	3 40	.2476	1066.2449	750.2633	3.53	.048
49	1 48	.3463	1066.3448	980.1559	1.33	.078
45	7 38	*	1066.3765	985.2460	1.18	.061
39	2 37	.3929	1066.3925	646.1738	5.47	.034
50	2 49	.4683	1066.4694	1019.9533	1.12	.081
43	6 37	.4817	1066.4819	872.2231	1.98	.049
48	8 41	.5216	1066.5167	1147.3522	.57	.078
41	5 36	.6171	1066.6155	769.0960	3.14	.037
51	1 50	.6348	1066.6361	1060.4072	.94	.084
42	5 38	.7059	1066.7031	803.2389	2.72	.043
52	2 51	*	1066.7483	1101.7411	.78	.086
46	7 40	.7526	1066.7522	1023.0817	1.01	.062
44	3 42	*	1066.7878	820.9277	2.62	.053
37	3 34	.7970	1066.8001	595.8492	6.70	.018



Upper state			Ground state			Observed	Calc.	Ground state energy	Abs. int.	Mix. coeff.
						$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	$10^{-21} \text{cm}^{-1} \text{mol.}^{-1}$	
49	8	41	48	9	40		1066.8664	1187.6665	.48	.079
53	1	52	52	1	51	*	1066.8867	1143.7699	.65	.089
41	2	39	40	2	33	1066.8948	1066.8894	712.8635	4.15	.039
44	6	39	43	6	38	*	1066.9150	908.3842	1.58	.124
42	4	39	41	4	33	.9125	1066.9151	775.3380	3.14	.042
39	4	35	38	4	34	.9825	1066.9830	676.7956	4.72	.025
54	2	53	53	2	52	*	1066.9842	1186.6456	.54	.091
55	1	54	54	1	53	1067.0972	1067.0969	1230.2422	.44	.094
47	7	40	46	7	39	.1395	1067.1354	1061.7733	.86	.063
56	2	55	55	2	54	.1762	1067.1783	1274.6628	.36	.096
50	9	43	49	9	42	.2107	1067.2066	1228.8180	.40	.079
46	3	44	45	3	43	.2697	1067.2700	894.7770	1.91	.058
43	2	41	42	2	40	.3172	1067.3153	782.6449	3.10	.045
45	6	39	44	6	38		1067.3174	945.5309	1.46	.050
48	7	42	47	7	41	*	1067.4921	1101.2889	.72	.064
44	5	40	43	5	39	.5050	1067.5055	874.9196	2.02	.045
51	8	43	50	8	42	*	1067.5421	1270.8104	.33	.080
46	6	41	45	6	40	.5506	1067.5532	983.3457	1.16	.107
43	5	38	42	5	37	.5939	1067.5930	839.3330	2.35	.038
44	4	41	43	4	40	.6050	1067.6068	846.8332	2.32	.045
45	2	43	44	2	42	.6870	1067.6835	855.4987	2.27	.051
48	3	46	47	3	45		1067.6939	971.7962	1.37	.063
39	3	36	38	3	35	.7350	1067.7369	660.3859	5.18	.020
49	7	42	48	7	41	.8706	1067.8671	1141.6716	.61	.065
47	2	45	46	2	44	1068.0046	1068.0047	931.4155	1.64	.057
50	3	48	49	3	47	.0616	1068.0615	1051.9723	.97	.068
41	4	37	40	4	36	.0906	1068.0920	744.3066	3.59	.025
47	6	41	46	6	40	.1360	1068.1360	1022.2401	1.05	.052
50	7	44	49	7	43	.1979	1068.2023	1182.8644	.51	.066
46	4	43	45	4	42	.2348	1068.2347	921.6176	1.69	.049
46	5	42	45	5	41	.2616	1068.2610	949.9687	1.47	.048
49	2	47	48	2	46	.2862	1068.2863	1010.3931	1.16	.063
48	6	43	47	6	42	.3422	1068.3395	1061.6267	.87	.069
52	3	50	51	3	49	.3739	1068.3751	1135.2931	.67	.074
51	2	49	50	2	48	.5346	1068.5321	1092.4344	.81	.069
51	7	44	50	7	43		1068.5735	1224.9429	.42	.066
45	5	40	44	5	39	.5749	1068.5746	913.0489	1.73	.038
41	3	38	40	3	37		1068.5754	728.3157	3.92	.023
54	3	52	53	3	51	.6376	1068.6365	1221.7483	.46	.080
53	2	51	52	2	50	.7429	1068.7435	1177.5440	.56	.075
48	4	45	47	4	44	.7989	1068.7976	999.6717	1.21	.053
52	7	46	51	7	45	.8864	1068.8833	1267.8083	.35	.067
55	2	53	54	2	52	.9222	1068.9199	1265.7268	.38	.082
49	6	43	48	6	42	.9424	1068.9426	1102.3596	.75	.053
48	5	44	47	5	43	.9671	1068.9664	1028.3765	1.05	.051
50	6	45	49	6	44	1069.0635	1069.0648	1143.4056	.62	.065
43	4	39	42	4	38	.1556	1069.1568	815.3710	2.68	.025
50	4	47	49	4	46	*	1069.2948	1080.9755	.85	.057
43	3	40	42	3	39	.3060	1069.3081	799.5910	2.91	.026
47	5	42	46	5	41	.5599	1069.5608	990.2666	1.24	.038
50	5	46	49	5	45	.6218	1069.6180	1110.1312	.74	.054



Upper state		Ground state		Observed cm <sup>-1</sup>	Calc. cm <sup>-1</sup>	Ground state energy cm <sup>-1</sup>	Abs. int. 10 <sup>-21</sup> cm <sup>-1</sup> mol. <sup>-1</sup>	Mix. coeff.
52	4 49	51	4 48	1069.7297	1069.7265	1165.5090	.59	.062
51	6 45	50	6 44	.7444	1069.7427	1185.9010	.52	.054
52	6 47	51	6 46		1069.7478	1228.4994	.43	.065
45	3 42	44	3 41	.9278	1069.9293	874.1609	2.12	.030
54	4 51	53	4 50	1070.0934	1070.0935	1253.2522	.40	.066
45	4 41	44	4 40	.1576	1070.1597	889.9774	1.96	.026
52	5 48	51	5 47	.2140	1070.2125	1195.2185	.51	.056
47	3 44	46	3 43	.4350	1070.4365	951.9723	1.52	.035
53	6 47	52	6 46	.5456	1070.5422	1272.8782	.36	.054
49	5 44	48	5 43		1070.5476	1071.0088	.88	.038
54	5 50	53	5 49	.7455	1070.7467	1283.6223	.34	.060
49	3 46	48	3 45	.8328	1070.8319	1032.9722	1.06	.040
47	4 43	46	4 42	1071.0847	1071.0845	968.1017	1.41	.027
51	3 49	50	3 47	.1231	1071.1237	1117.1102	.74	.046
53	3 50	52	3 49	.3257	1071.3249	1204.3424	.50	.053
55	3 52	54	3 51	.4481	1071.4517	1294.6340	.33	.059
51	5 46	50	5 45	.5285	1071.5244	1155.2946	.61	.037
49	4 45	48	4 44		1071.9178	1049.7095	.99	.028



