

C.N.R.S.
N°AO 12433

THESE DE DOCTORAT D'ETAT

présentée à

L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

par

Claude AMIOT

Pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

SUJET : SPECTROMETRIE DE FOURIER SOUS VIDE, ENTRE 1 ET 5.5 μm ,
DE CINQ VARIETES ISOTOPIQUES DE LA MOLECULE N_2O . ANALYSE
ROTATIONNELLE ET DETERMINATION DE LA FONCTION ENERGIE
POTENTIELLE A PARTIR DES DONNEES VIBRATIONNELLES.

SOUTENUE LE 23 AVRIL 1976 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. P. JACQUINOT

Président

P. BARCHEWITZ

P. CONNES

G. AMAT

J.-C. LEHMANN

A. CHEDIN

G. GUELACHVILI

} Examineurs

24-1 (105)

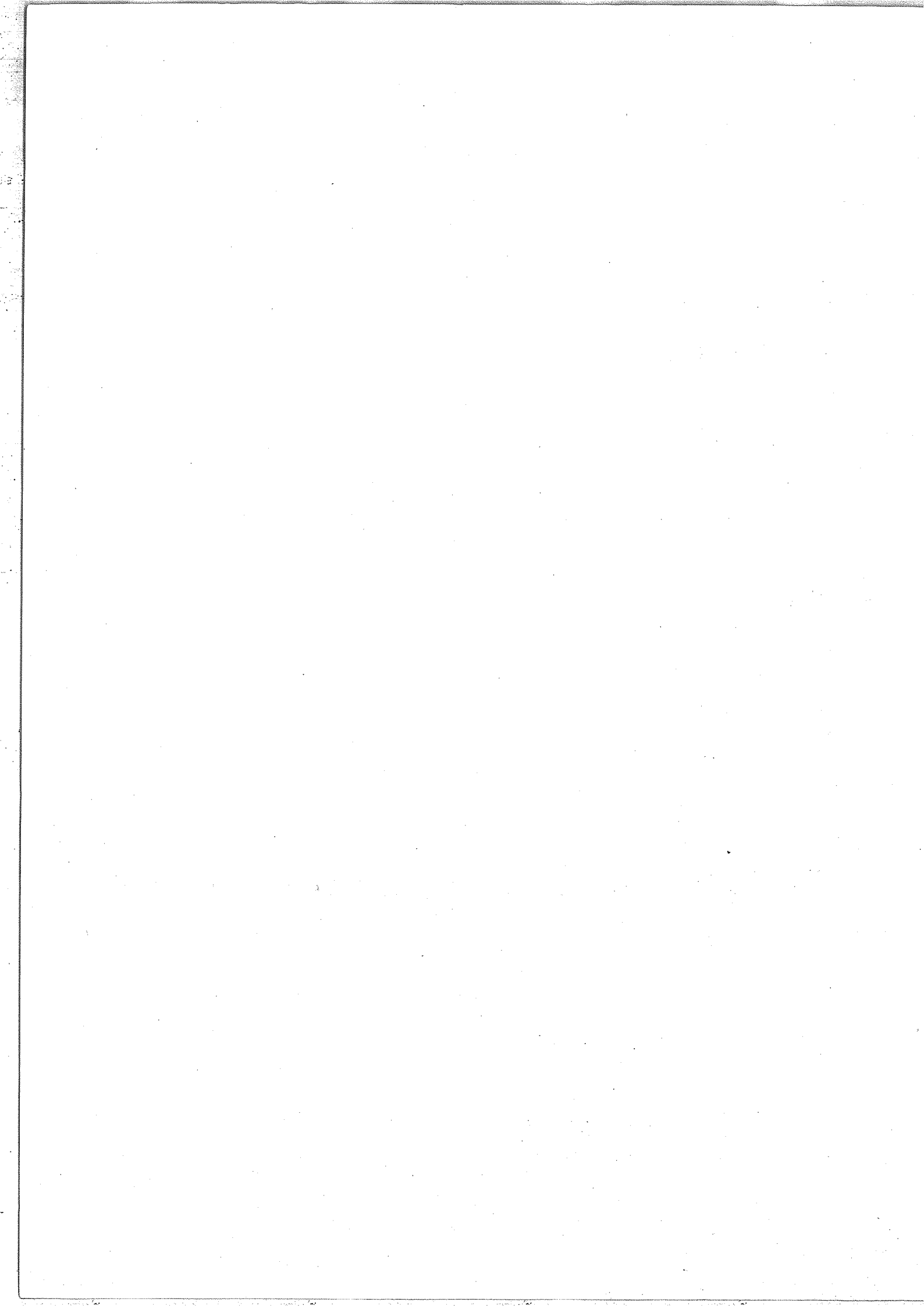
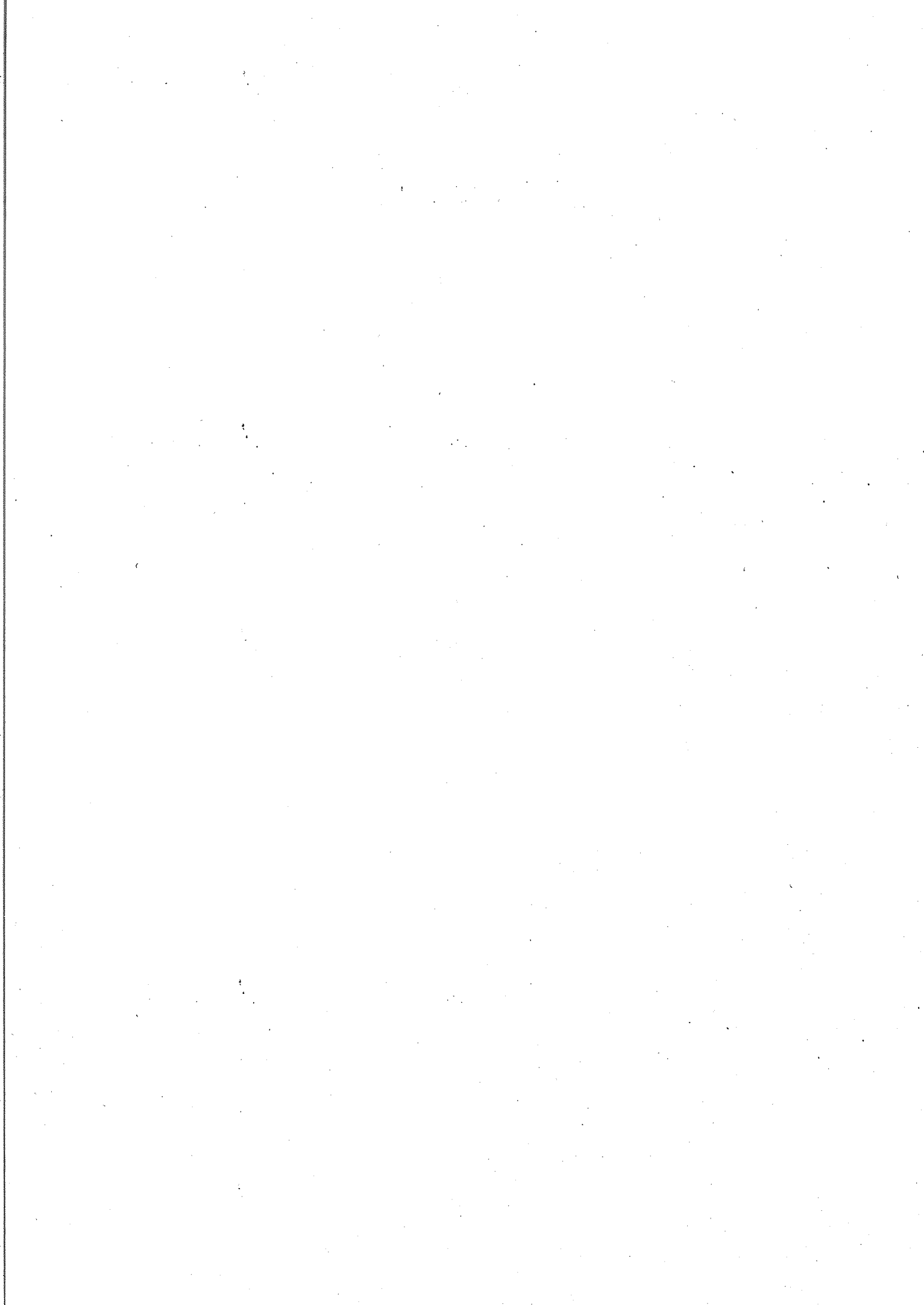


TABLE DES MATIERES

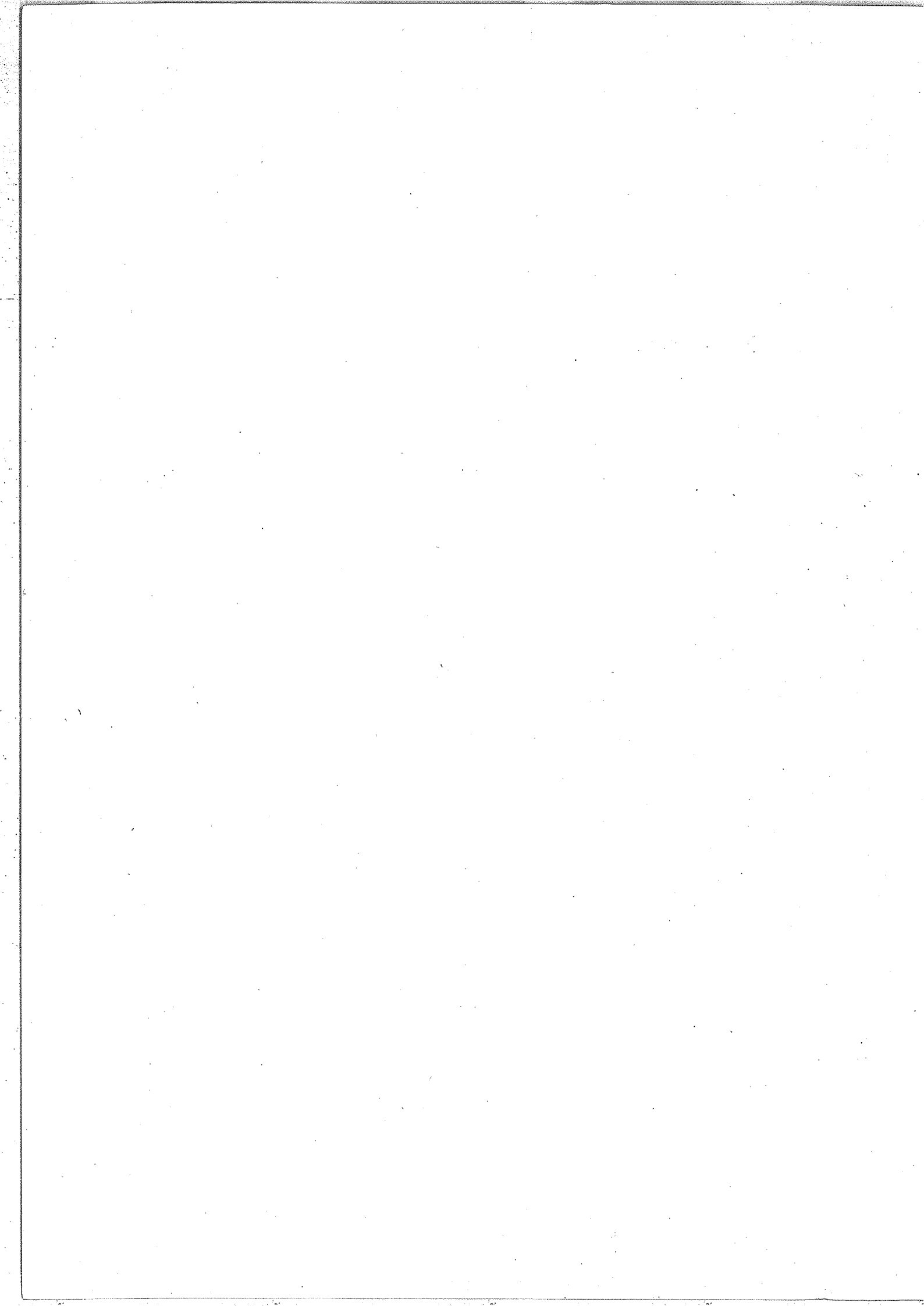


CHAPITRE I

INTRODUCTION

Page

2



CHAPITRE II

EXTENSION DES POSSIBILITES INSTRUMENTALES DE L'INTERFERO-
METRE

I - <u>INTRODUCTION</u>	7
II - <u>RAPPELS CONCERNANT L'INTERFEROMETRE "3ème GENERATION"</u> .	11
A - Description sommaire de l'appareil. Qualités spectroscopiques	11
B - Traitement des interférogrammes	17
III - <u>AMELIORATIONS INSTRUMENTALES SANS CHANGEMENT DU</u> <u>DOMAINE SPECTRAL DE FONCTIONNEMENT</u>	18
A - Mise sous vide	18
B - Description de l'appareillage entre la source et l'interféromètre. Conjugaisons optiques	22
C - Cuve d'absorption	26
IV - <u>EXTENSION VERS L'INFRAROUGE LOINTAIN DU DOMAINE SPECTRAL DE FONCTIONNEMENT</u>	32
A - Problèmes à résoudre	32
B - Description des modifications instrumentales	35
a) - Séparatrice	35
b) - Récepteurs	35

	<u>Pages</u>
C - Extensions futures au delà de $6\mu\text{m}$	37
V - <u>RESULTATS</u>	39
VI - <u>SPECTROSCOPIE A L'AIDE DE LASERS. COMPARAISON AVEC LA SPECTROSCOPIE PAR TRANSFORMATION DE FOURIER</u>	50
(S T F)	
A - Préambule	50
B - Description sommaire des méthodes de spectroscopie utilisant des lasers	52
a) Fréquence laser fixe	52
α Balayages par effets Stark-Zeeman.....	52
β Méthode de double résonance	53
b) Lasers à longueur d'onde variable	54
α Lasers à diode	55
β Lasers Raman spin flip	56
γ Lasers à colorants	56
c) Mélange de fréquences	57
C - Comparaisons des qualités spectroscopiques	58
a) Largeur de la fonction d'analyse	59
b) Domaine spectral étudiable	64
c) Vitesse d'enregistrement	69
d) Mesure des intensités	71
e) Précision de mesure des nombres d'ondes ...	72
D - Conclusion	76
VII - <u>REFERENCES DU CHAPITRE II</u>	77
 <u>APPENDICE II-1 : Conjugaisons optiques entre deux systèmes de pupilles</u>	 81

CHAPITRE III

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA MOLECULE $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ ET DES QUATRE
VARIETES ISOTOPIQUES : $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}_2^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}_2^{18}\text{O}$

I - <u>INTRODUCTION</u>	87
II - <u>ANALYSE ROTATIONNELLE DES SPECTRES DE MOLECULES LINEAIRES OBTENUS PAR TRANSFORMATION DE FOURIER</u>	88
A - Rappels sur le calcul de l'énergie de vibration- rotation des molécules linéaires triatomiques. Structure des transitions	88
a) Energie à l'ordre zéro	89
b) Energie aux ordres supérieurs en l'absence de résonance	90
c) Energie en présence de résonances	96
d) Règles de sélections	115
e) Structure des transitions	117
B - Problèmes nouveaux dus à la puissance de la méthode par Transformation de Fourier	122
C - Programme L.I.P.	123
a) But et principe	123
b) Fonctionnement de L.I.P.	125
c) Performances, cas particuliers	129
d) Méthodes de recherche annexes	131
D - Méthodes mathématiques de traitement de nombres d'ondes	132
a) Traitement individuel des transitions	133
b) Traitement simultané des transitions ayant même niveau de base	135

III - RESULTATS. PRECISION

A - Etudes antérieures	137
B - Conditions d'enregistrement des spectres	146
C - Résultats numériques	152
D - Comparaisons avec des résultats obtenus par d'autres méthodes	161
a) Résultats microondes	161
b) Résultats obtenus par méthode laser	166

IV - RESONANCES LOCALES

A - Localisation d'une résonance	170
B - Inventaire et classification des résonances locales dans N ₂ O	174
C - Constantes d'interaction W	177

V - REFERENCES DU CHAPITRE III

<u>APPENDICE III-1</u> :	
constantes effectives pour les niveaux de ¹⁴ N ₂ ¹⁶ O	183
<u>APPENDICE III-2</u> :	
constantes effectives pour les niveaux de ¹⁴ N ¹⁵ N ¹⁶ O	196
<u>APPENDICE III-3</u> :	
constantes effectives pour les niveaux de ¹⁵ N ₂ ¹⁶ O	203
<u>APPENDICE III-4</u> :	
constantes effectives pour les niveaux de ¹⁵ N ¹⁴ N ¹⁶ O	210
<u>APPENDICE III-5</u> :	
constantes effectives pour les niveaux de ¹⁴ N ₂ ¹⁸ O	217

APPENDICE III-6 :

constantes effectives pour les niveaux de $^{15}\text{N}_2^{18}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{18}\text{O}$
 $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{18}\text{O}$, $^{14}\text{N}_2^{17}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{17}\text{O}$, $^{15}\text{N}_2^{17}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{17}\text{O}$ 222

APPENDICE III-7 :

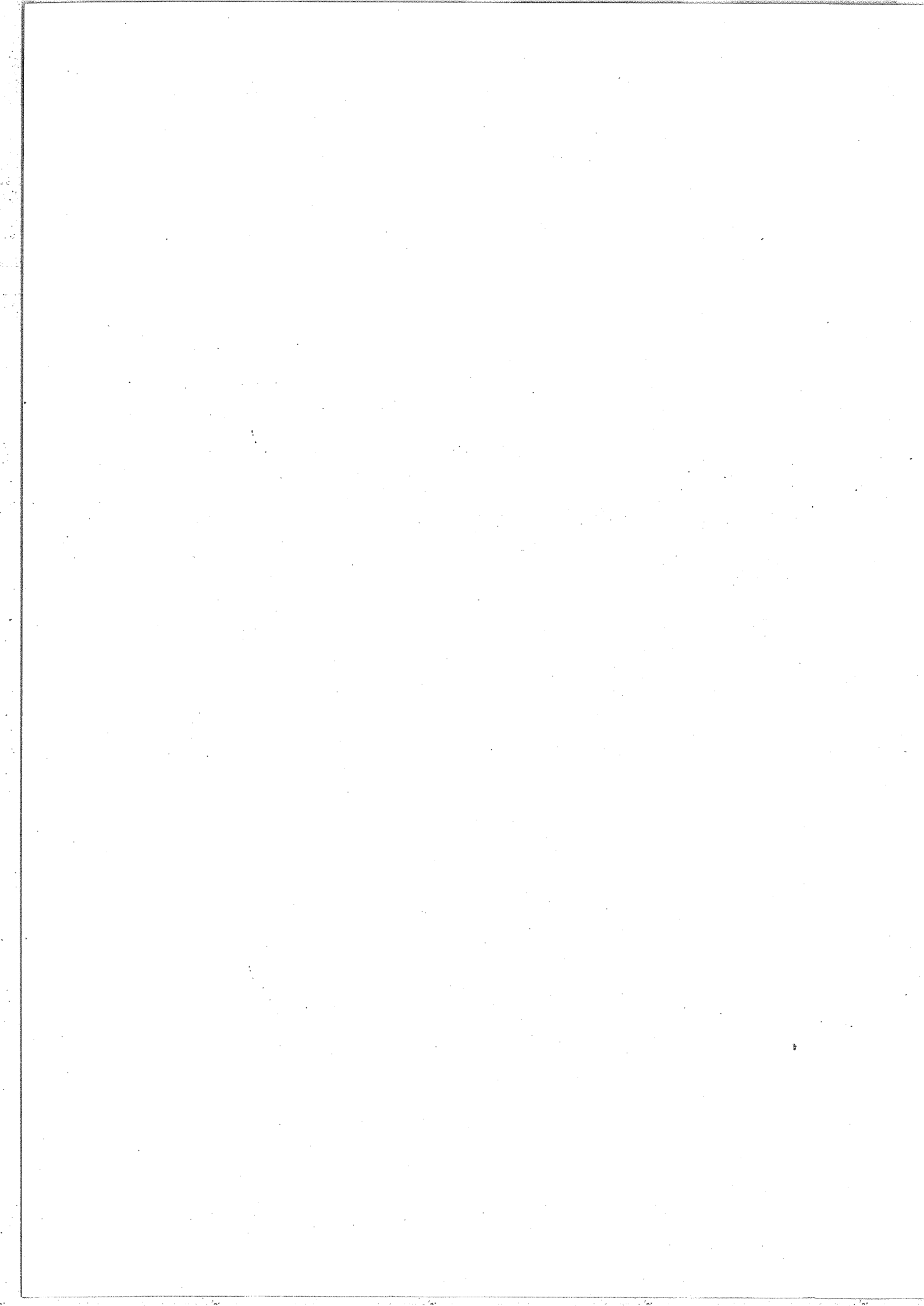
résonances accidentelles 225

CHAPITRE IV

DETERMINATION DE LA FONCTION ENERGIE POTENTIELLE DE LA
MOLECULE N_2O

I - <u>INTRODUCTION</u>	229
II - <u>GENERALITES. CALCUL DES NIVEAUX D'ENERGIE</u>	231
III - <u>DETERMINATION DE LA FONCTION ENERGIE POTENTIELLE</u> <u>D'UNE MOLECULE TRIATOMIQUE LINEAIRE</u>	234
A - Définitions	234
B - Systèmes de coordonnées du développement de la fonction énergie potentielle	235
C - Description sommaire du programme de calcul	238
a) Section A	238
b) Sections B,C	241
c) Section D	247
d) Section E	250
IV - <u>APPLICATION A LA DETERMINATION DE LA FONCTION ENERGIE</u> <u>POTENTIELLE DE LA MOLECULE N_2O</u>	251
A - Caractéristiques des données expérimentales	252
B - Matrice énergie vibrationnelle	257
C - Essais réalisés	261
D - Résultats	264

a)	Fonction énergie potentielle	264
b)	Constantes spectroscopiques	285
c)	Energie des niveaux de vibration	285
E -	Discussion des résultats	293
a)	Niveaux d'énergie élevés	293
b)	Problème vibrorotationnel	296
V -	<u>CONCLUSION DU CHAPITRE IV</u>	301
VI -	<u>REFERENCES DU CHAPITRE IV</u>	302
<u>APPENDICES</u>	IV-1	304
	IV-2	320
	IV-3	325



CHAPITRE V

CONCLUSION GENERALE

Page

344

Pages

LISTE DES TRAVAUX PUBLIES

347

COMMUNICATIONS A DES CONGRES

350

LISTE DES FIGURES

<u>FIGURE II-1</u>	Schéma de principe de l'interféromètre et du système d'asservissement	10
<u>FIGURE II-2</u>	Schéma des éléments optiques entre la source et l'interféromètre	21
<u>FIGURE II-3</u>	Cuve de White	25
<u>FIGURE II-4</u>	Positions des images de source S_2 dans le plan du miroir C_3	27
<u>FIGURE II-5</u>	Trajet optique maximum $\mathcal{L} = f(\sigma, \Delta_{MAX})$..	30
<u>FIGURE II-6</u>	Transmission de la fluorine	34
<u>FIGURE II-7</u>	Largeur Doppler ($M=50$). Transmission des matériaux	36
<u>FIGURE II-8</u>	Domaines de sensibilité des détecteurs In Sb, PbS (petits σ)	38
<u>FIGURE II-9</u>	Résultats de la mise sous vide complète ..	40
<u>FIGURE II-10</u>	NO 1-0(R15/2) spectres laser à diode-interféromètre	60
<u>FIGURE II-11</u>	N ₂ O 11 ¹ 1 - 01 ¹ 0(R10) Spectres laser différence de fréquences -interféromètre	62
<u>FIGURE II-12</u>	H ₂ O 010 - 000(1 1 39-1028) : Spectres laser Raman spin-flip -interféromètre	62
<u>FIGURE II-1.1</u>	Conjugaison de deux systèmes de pupilles .	80
<u>FIGURE III-1</u>	Transition $\Sigma^+ - \Sigma^+$	118
<u>FIGURE III-2</u>	Transition $\Pi - \Sigma^+$	118

	<u>Pages</u>
<u>FIGURE III-3</u> Transition $\Delta - \Delta$	118
<u>FIGURE III-4</u> Exemple de spectre avec transitions $\Sigma - \Sigma, \Pi - \Pi, \Delta - \Delta, \Phi - \Phi$	120
<u>FIGURE III-5</u> Diagramme fonctionnel du programme LIP	124
<u>FIGURE III-6</u> Domaine spectral I	149
<u>FIGURE III-7</u> Spectre de $12^0\text{O} - 00^0\text{O}$. Résultats de l'analyse	151
<u>FIGURE III-8</u> N_2O : Nombre de niveaux mesurés	160
<u>FIGURE III-9</u> $00^0_1 - 10^0_0$: Comparaisons de nombres d'ondes	168
<u>FIGURE III-10</u> Résonances dans 33^1_0	176
<u>FIGURE III-11</u> Résonances dans 11^1_2	176
<u>FIGURE IV-1 à 6</u> Ecart entre valeurs théoriques et expé- rimentales des niveaux de six variétés isotopiques	286
<u>FIGURE IV-1.1</u> Configurations à l'équilibre et instan- tanée. Choix des axes	308
<u>FIGURE IV-1.2</u> Vibrations normales pour une molécule linéaire XYZ	311

LISTE DES TABLEAUX

<u>TABLEAU III-1</u>	Résultats microondes	138
<u>TABLEAU III-2</u>	Niveaux de N_2O publiés jusqu'en 1975	144
<u>TABLEAU III-3</u>	Récapitulation des caractéristiques des interférogrammes	148
<u>TABLEAUX III-4 à III-9</u>	Position des niveaux de $^{14}N_2^{16}O$, $^{14}N^{15}N^{16}O$, $^{15}N_2^{16}O$, $^{15}N^{14}N^{16}O$, $^{14}N_2^{18}O$, autres isotopes	153
<u>TABLEAU III-10</u>	Valeurs des constantes B,D,H pour $^{14}N_2^{16}O$..	162
<u>TABLEAU III-11</u>	Valeurs des constantes B, D, H pour $^{14}N^{15}N^{16}O$, $^{15}N^{14}N^{16}O$, $^{14}N_2^{18}O$, $^{14}N_2^{17}O$	164
<u>TABLEAU III-12</u>	Résonances locales dans N_2O	173
<u>TABLEAU III-13</u>	Calculs relatifs aux résonances locales dans $^{14}N_2^{16}O$	179
<u>TABLEAU III-14</u>	Calculs relatifs aux résonances locales dans $^{14}N^{15}N^{16}O$	180
<u>TABLEAU III-15</u>	Calculs relatifs aux résonances locales dans $^{15}N^{14}N^{16}O$	180
<u>TABLEAU IV-1</u>	Coefficients f_i du développement de la fonction énergie potentielle par rapport aux coordonnées internes ξ_1, ξ_2, ξ_3	263
<u>TABLEAU IV-2</u>	Coefficients F_i du développement de la fonction énergie potentielle par rapport aux coordonnées internes R_1, R_2, R_3	266

<u>TABLEAUX IV-3 à IV-5</u> Coefficients k_i du développement de la fonction énergie potentielle par rapport aux coordonnées normales q_1, q_{21}, q_{22}, q_3 pour les 12 variétés isotopiques	267
<u>TABLEAUX IV-6 à IV-8</u> Constantes spectroscopiques intervenant dans l'expression de l'énergie des niveaux rapportée au minimum du potentiel pour les 12 variétés isotopiques	270
<u>TABLEAUX IV-9 à IV-11</u> Constantes spectroscopiques $\omega^0, x^0, y_{i'ell}^0$ intervenant dans l'expression de l'énergie des niveaux rapportée à celle du niveau fondamental pour les 12 variétés isotopiques	273
<u>TABLEAUX IV-12 à IV-19</u> Niveaux d'énergie des 12 variétés isotopiques	276
<u>TABLEAU IV-20</u> Valeurs de la moyenne pondérée et de la moyenne des écarts absolus	284

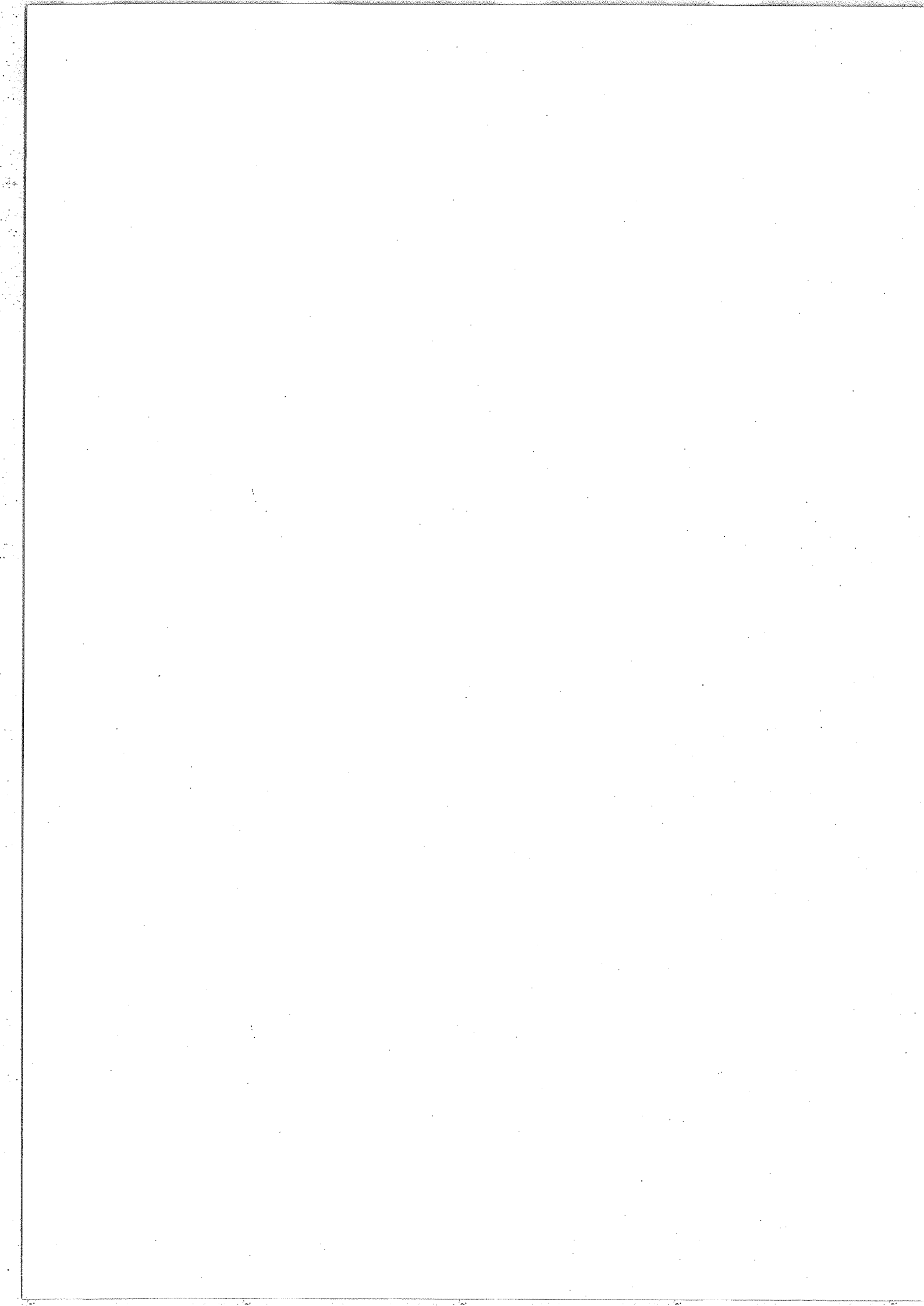
LISTE DES TABLES

<u>TABLE IV-1.1</u>	Paramètres non nuls intervenant dans l'hamiltonien de Darling-Dennison. Cas d'une molécule linéaire triatomique	317
<u>TABLE IV-2</u>	Relations entre les constantes spectroscopiques C et C_0	248
<u>TABLE IV-2.1</u>	Expression des coordonnées internes en fonction des coordonnées cartésiennes x , y , z et des coordonnées symétriques ξ_1 , ξ_2 , ξ_3	319
<u>TABLE IV-3</u>	Masses nucléaires et géométrie de la molécule N_2O	252
<u>TABLE IV-4</u>	Echantillonnage des niveaux par type de symétrie	253
<u>TABLE IV-5</u>	Répartition des poids statistiques suivant les types de symétrie	254
<u>TABLE IV-6</u>	Echantillonnage des niveaux suivant les poids statistiques	256
<u>TABLE IV-7</u>	Ancienne et nouvelle notations des niveaux vibrationnels	258
<u>TABLE IV-8</u>	Niveaux d'énergie élevés	262
<u>TABLE IV-9</u>	Solution D appliquée aux niveaux du domaine photographique	294
<u>TABLE IV-10</u>	Solution obtenue avec l'ensemble des niveaux. Exemple pour deux polyades	295
<u>TABLE IV-11</u>	Valeurs des constantes rotationnelles α_1 , α_2 , α_3	298
<u>TABLE IV-12</u>	Moyennes des écarts absolus des différences entre nombres d'ondes théoriques et expérimentaux	299

LISTE DES APPENDICES

<u>APPENDICE II-1</u>	Conjugaisons optiques entre deux systèmes de pupilles	81
<u>APPENDICE III-1</u>	Paramètres moléculaires effectifs des niveaux vibrationnels et des bandes de vibration-rotation de $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$	183
<u>APPENDICE III-2</u>	Paramètres moléculaires effectifs des niveaux vibrationnels et des bandes de vibration-rotation de $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$	196
<u>APPENDICE III-3</u>	Paramètres moléculaires effectifs des niveaux vibrationnels et des bandes de vibration-rotation de $^{15}\text{N}_2^{16}\text{O}$	203
<u>APPENDICE III-4</u>	Paramètres moléculaires effectifs des niveaux vibrationnels et des bandes de vibration-rotation de $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	210
<u>APPENDICE III-5</u>	Paramètres moléculaires effectifs des niveaux vibrationnels et des bandes de vibration-rotation de $^{14}\text{N}_2^{18}\text{O}$	217
<u>APPENDICE III-6</u>	Paramètres moléculaires effectifs des niveaux vibrationnels et des bandes de vibration-rotation de $^{14}\text{N}_2^{17}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{17}\text{O}$, $^{15}\text{N}_2^{17}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{17}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{17}\text{O}$, $^{15}\text{N}_2^{18}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{18}\text{O}$	222
<u>APPENDICE III-7</u>	Résonances accidentelles	225
<u>APPENDICE IV-1</u>	Coordonnées de vibration-rotation. Hamiltonien de vibration-rotation. Hamiltonien de vibration d'une molécule triatomique linéaire	304

<u>APPENDICE IV-2</u>	Calcul des coordonnées normales dans le cas d'une molécule linéaire XYZ	320
<u>APPENDICE IV-3</u>	Table des vecteurs propres pour la polyade $40^{\circ}0$ ($^{14}\text{N}_2$ ^{16}O). Ensemble des vecteurs propres de toutes les polyades observées	325



Je remercie très vivement Monsieur le Professeur P. JACQUINOT, Membre de l'Institut, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury. Je le remercie également pour m'avoir accueilli au Laboratoire Aimé Cotton où ont été effectuées la plus grande partie des recherches présentées dans cette thèse.

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur le Professeur P. BARCHEWITZ d'avoir bien voulu faire partie de mon jury.

Que Monsieur P. CONNES, Directeur de Recherche au C.N.R.S., veuille bien accepter ma reconnaissance. Il est mon parrain de recherche au C.N.R.S. et a toujours porté une grande attention au déroulement de mes travaux.

Ce travail a été entrepris sous la direction de Monsieur le Professeur G. AMAT. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour l'aide et les encouragements qu'il m'a toujours prodigués sans compter. Je le remercie très vivement pour la confiance dont il m'a honoré.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur J.C. LEHMANN d'avoir bien voulu faire partie de mon jury.

Je remercie Monsieur A. CHEDIN, Chargé de Recherche au C.N.R.S., qui a guidé la partie de ce travail relative à la théorie du potentiel.

Je remercie Monsieur G. GUELACHVILI, Chargé de Recherche au C.N.R.S., pour les conseils et les encouragements nombreux qu'il m'a prodigués. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance en témoignage de notre fructueuse collaboration.

Mes remerciements vont également à Madame J. CONNES, Directrice du C.I.R.C.E., à Monsieur H. DELOUIS, et à Madame F. GAUTIER qui m'ont toujours fait bénéficier de leur grande

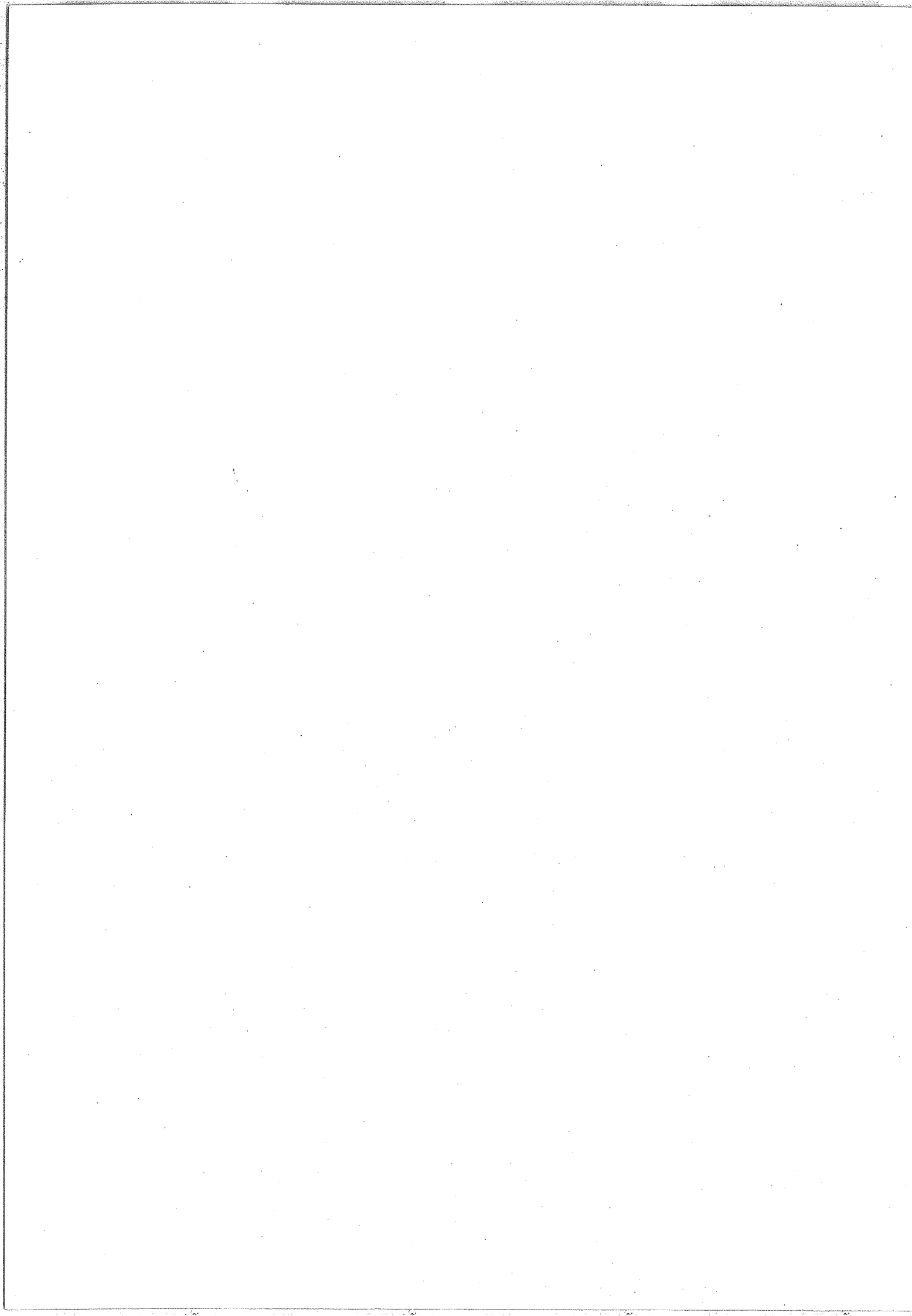
expérience des ordinateurs.

Je remercie tous mes camarades du laboratoire, en particulier Messieurs J.-M. FLAUD, C. CAMY-PEYRET, J. BORDE avec lesquels j'ai eu de fructueuses discussions.

J'associe à ces remerciements tous mes camarades chercheurs, techniciens, administratifs du Laboratoire de Physique Moléculaire et d'Optique Atmosphérique, et du Laboratoire Aimé Cotton.

Mesdames J. RENAULT et D. SELETTI se sont chargées du travail ingrat de la frappe de cette thèse. Qu'elles en soient sincèrement remerciées.

CHAPITRE I



INTRODUCTION

Les progrès récents dans la théorie vibrorotationnelle des molécules, associés aux développements des techniques de calcul sur ordinateur, laissaient prévoir la possibilité d'effectuer une analyse globale des états énergétiques d'une molécule.

Une telle étude a été entreprise dans notre laboratoire par A. CHEDIN, Z. CIHLA [1] sur la molécule de gaz carbonique. Les données expérimentales provenaient des spectres de la planète Vénus enregistrés par P. et J. CONNES sur un interféromètre de Fourier [2].

La molécule $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ est linéaire et symétrique. Il nous a alors semblé utile d'effectuer une étude similaire dans le cas plus complexe d'une molécule linéaire mais non symétrique : N_2O . L'étude consiste à calculer les paramètres (constantes spectroscopiques et coefficients du développement de la fonction énergie potentielle) qui permettent de recalculer les niveaux d'énergie de la molécule.

La première étape de notre travail a consisté à enregistrer le spectre de la molécule afin d'obtenir des données précises et nombreuses sur la valeur des niveaux d'énergie. L'interféromètre de Fourier construit au Laboratoire Aimé Cotton était l'appareil spectroscopique le mieux adapté pour recueillir le plus grand nombre d'informations dans le minimum de temps. Cependant, dans sa forme initiale, l'instrument ne fonctionnait

pas dans le vide et seule la zone spectrale comprise entre $1 \mu\text{m}$ et $3 \mu\text{m}$ était étudiable. Aussi nous sommes-nous attaché, dans un premier temps, à assurer le fonctionnement de l'appareil dans le vide. La nécessité d'étudier des bandes d'absorption de faible intensité nous a conduit à construire une cuve à réflexions multiples qui permet d'obtenir de longs parcours d'absorption. Enfin la zone spectrale de fonctionnement de l'appareil a été étendue vers l'infrarouge entre $3 \mu\text{m}$ et $5.5 \mu\text{m}$.

Dans la seconde étape de notre travail nous avons étudié le spectre des molécules $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}_2^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}_2^{18}\text{O}$ enregistré entre $1.6 \mu\text{m}$ et $5.5 \mu\text{m}$ (6300 cm^{-1} et 1800 cm^{-1}). Devant la quantité considérable d'informations contenues dans les spectres (nous avons déterminé la valeur d'environ 35.000 niveaux d'énergie vibrorotationnels) nous avons été amené à mettre au point et à utiliser de nouvelles méthodes de traitement automatique des spectres. Le gain de temps obtenu en employant nos méthodes nous a permis de bénéficier pleinement des avantages de la méthode par transformation de Fourier.

Ayant acquis des données expérimentales nombreuses et précises, la dernière étape de notre travail a consisté à effectuer une analyse globale. Nous avons calculé les constantes spectroscopiques et les coefficients du développement de la fonction énergie potentielle en nous limitant à l'approximation de BORN-OPPENHEIMER suivant laquelle on considère une seule fonction énergie potentielle pour toutes les variétés isotopiques

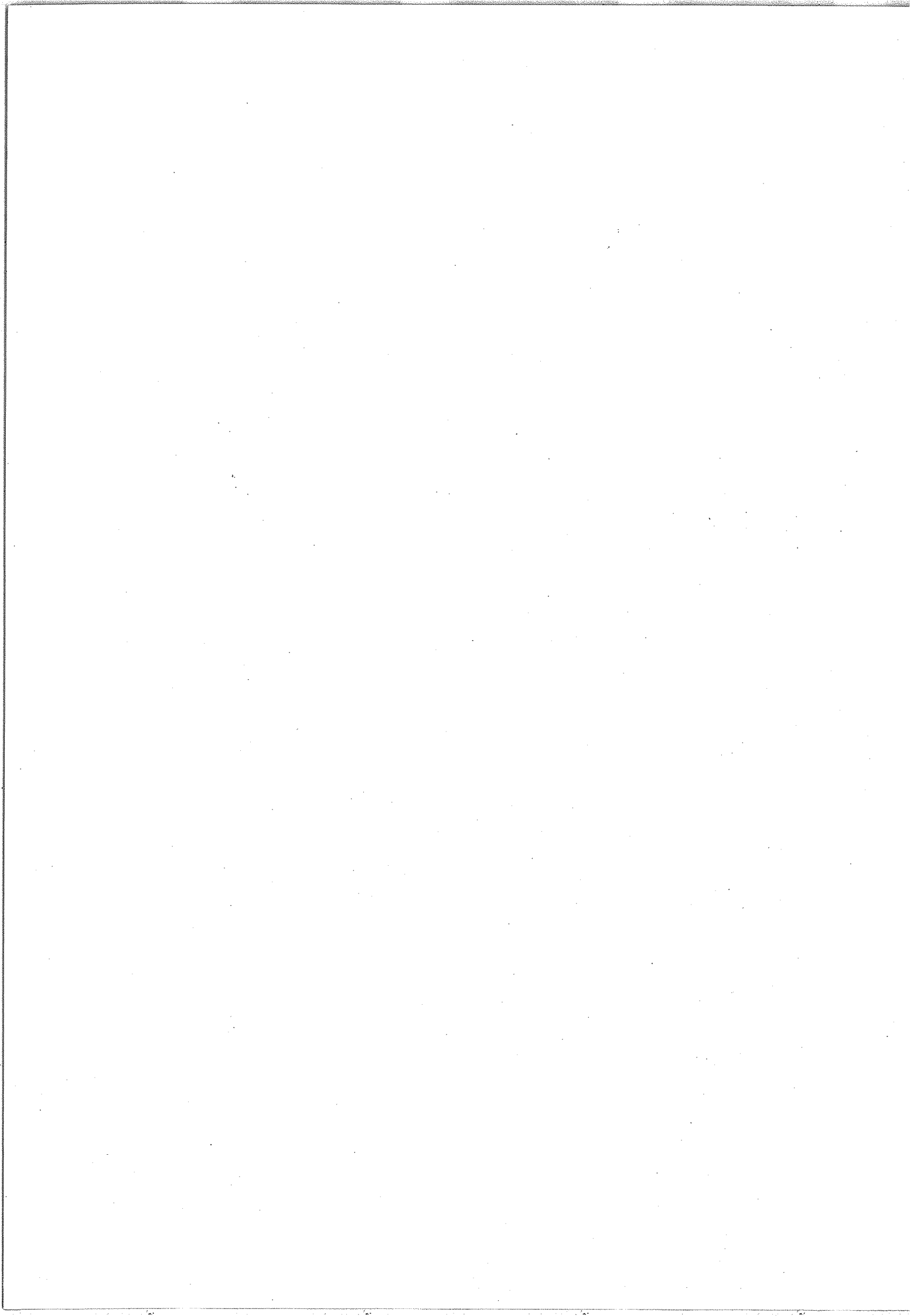
de la molécule. Nous avons obtenu une solution satisfaisante puisqu'elle reproduit les 263 niveaux d'énergie vibrationnels de 12 variétés isotopiques avec une incertitude moyenne de 0.02 cm^{-1} .

Les différents points précédemment mentionnés constituent la matière de cette thèse :

- le Chapitre II traite des réalisations instrumentales : mise sous vide, emploi d'une cuve d'absorption à long parcours, extension vers l'infrarouge du domaine spectral que l'on peut étudier avec l'interféromètre ;

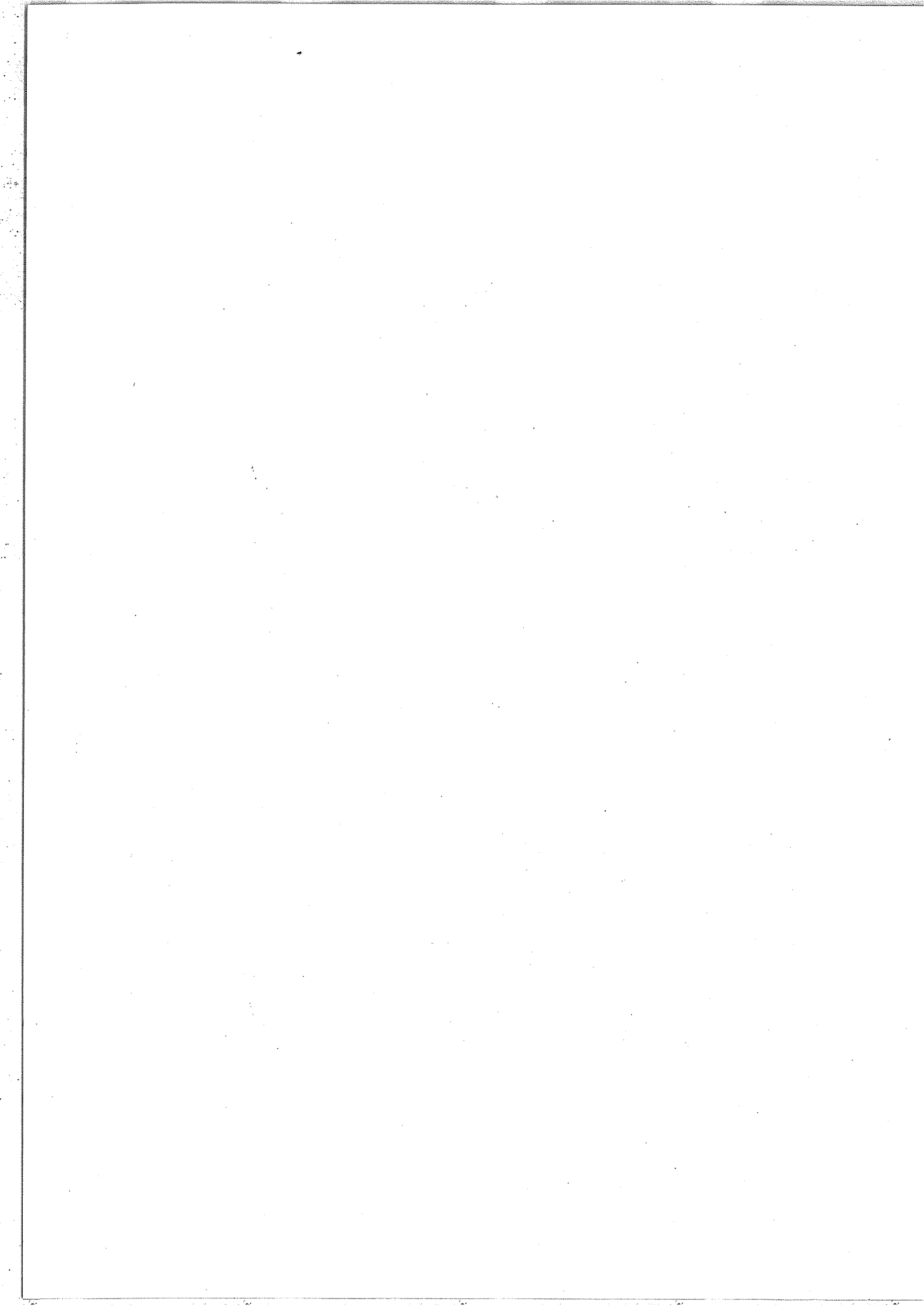
- le Chapitre III présente nos méthodes d'acquisition des données spectrales et le traitement mathématique nécessaire pour accéder aux constantes moléculaires des niveaux. Nous étudions dans ce chapitre les nombreuses résonances locales présentes dans les spectres ;

- le Chapitre IV est consacré à la détermination des coefficients du développement de la fonction énergie potentielle. Après un rappel général sur les calculs de l'énergie, nous présentons la méthode que nous avons employée. Nous discutons ensuite les résultats acquis au terme de notre analyse.



REFERENCES

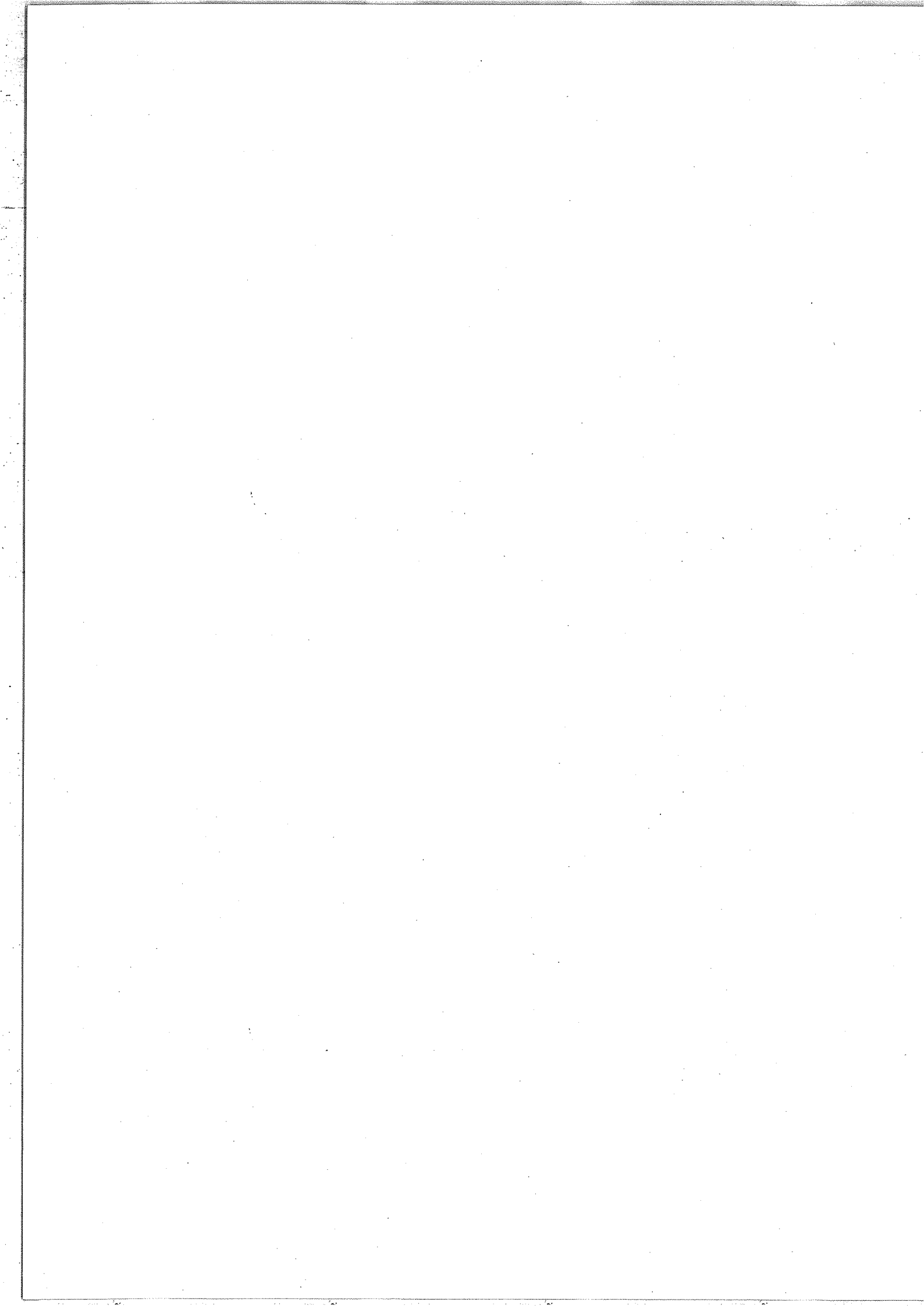
- [1] A. CHEDIN, Thèse Paris(1971), C.N.R.S. n° A.O. 5732.
Z. CIHLA, A. CHEDIN, J. of Mol. Spectrosc., 40, 337
(1971).
- [2] J. CONNES, P. CONNES, J.O.S.A., 56, 896 (1966).



CHAPITRE II

EXTENSION DES POSSIBILITES INSTRUMENTALES

DE L'INTERFEROMETRE



I - INTRODUCTION

L'emploi de la spectroscopie par Transformée de Fourier pour l'étude des absorptions moléculaires est bien établi au Laboratoire Aimé Cotton. Cette technique, dont le développement a été mené à bien grâce aux efforts de P. JACQUINOT, J. CONNES, P. CONNES, J. PINARD, G. GUELACHVILI, est passée par plusieurs étapes.

L'interféromètre de la première génération (1964-1966) permettait l'étude d'un domaine spectral à basse résolution (0.1 cm^{-1}).

L'appareil de la deuxième génération (1965-1968) restait limité quant au nombre d'éléments spectraux étudiables, égal à 64000, mais démontrait que la très haute résolution, $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, était désormais envisageable avec les interféromètres de Fourier.

L'appareil de la troisième génération conserve la très haute résolution mais acquiert l'avantage fondamental de permettre l'étude de très larges domaines spectraux, typiquement de plusieurs milliers de cm^{-1} .

Lorsque ce travail a été engagé, l'interféromètre troisième génération avait fourni la preuve de ses possibilités [1]. Celles-ci n'avaient été exploitables que grâce au développement rapide des méthodes de calcul sur ordinateur [2]. Des exemples, en spectroscopie d'émission, mettaient en valeur la possibilité d'étudier plusieurs milliers de cm^{-1} dans le proche infrarouge avec une résolution de $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

Plusieurs extensions des possibilités instrumentales de l'appareil semblaient désirables si l'on se proposait d'étudier systématiquement le spectre d'absorption d'une molécule:

- En premier lieu, l'interféromètre devait être placé dans une enceinte étanche que l'on pouvait vider de l'air qu'elle contenait. Cette opération présentait plusieurs avantages : tout d'abord les molécules atmosphériques sont absorbantes et interdisent toute étude dans leurs domaines spectraux d'absorption ; les fenêtres utiles sont alors limitées par les absorptions des molécules CO_2 et H_2O . Ensuite, le fait de fonctionner dans le vide élimine les turbulences créatrices de variations d'indice, donc responsables d'une indétermination de la valeur des nombres d'ondes. Enfin, les mesures absolues de nombres d'ondes ne sont possibles qu'en l'absence de l'évaluation de l'indice de l'air. La mise dans le vide de l'interféromètre a été effectuée par G. GUELACHVILI et nous-même. Les premiers enregistrements du spectre de la molécule N_2O ont montré les possibilités qui étaient offertes pour l'étude de cette molécule [3]. Les nouvelles qualités instrumentales ont permis à G. GUELACHVILI d'effectuer des mesures absolues de nombres d'ondes et d'en déduire une mesure de la vitesse de la lumière c par la méthode des spectres de bande [4].

- Jusqu'au stade précédent le trajet optique suivi par la lumière depuis la source n'était pas entièrement sous vide. Nous nous sommes alors attaché à réaliser cette modification absolument nécessaire si l'on désirait étendre les possibilités d'étude de l'appareil vers l'infrarouge lointain.

- Initialement le domaine d'étude de l'appareil était limité par la sensibilité du détecteur PbS c'est-à-dire d'environ 3000 cm^{-1} à 10.000 cm^{-1} ($3.3 \mu\text{m}$ à $1 \mu\text{m}$). Cependant de nombreuses bandes d'absorption de la molécule N_2O , mettant en jeu des niveaux d'énergie basse, se trouvent situées entre 1800 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} ($5.5 \mu\text{m}$ à $3.3 \mu\text{m}$). La dernière extension des possibilités de l'appareil a consisté à l'équiper avec des récepteurs InSb et une optique transparente dans le domaine de sensibilité de ce type de détecteur, c'est-à-dire entre $3 \mu\text{m}$ et $6 \mu\text{m}$.

Les différents points de cette revue rapide forment la matière des paragraphes suivants de ce chapitre.

Le paragraphe II est un rappel sur les caractéristiques et qualités spectroscopiques de l'interféromètre de la troisième génération.

Ensuite, nous présentons les problèmes posés par la mise dans le vide du faisceau de lumière depuis la source jusqu'aux détecteurs. Dans ce paragraphe nous envisageons le problème général des combinaisons optiques entre les divers éléments de l'appareil.

Le quatrième paragraphe traite de l'extension du fonctionnement dans le domaine spectral du détecteur InSb. Les modifications futures, en vue d'améliorer les performances instrumentales, sont rapidement évoquées.

Le cinquième paragraphe est relatif aux résultats.

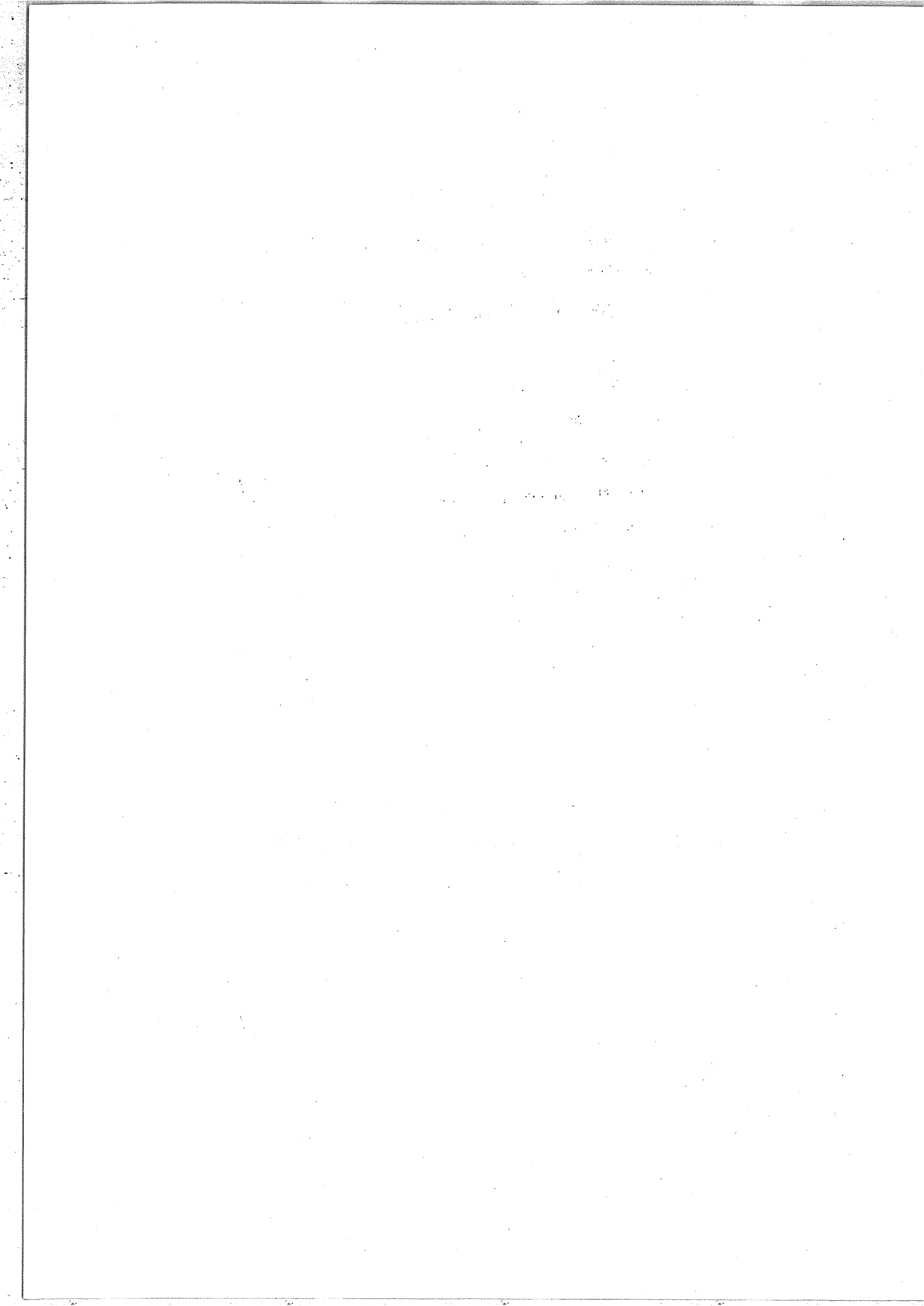
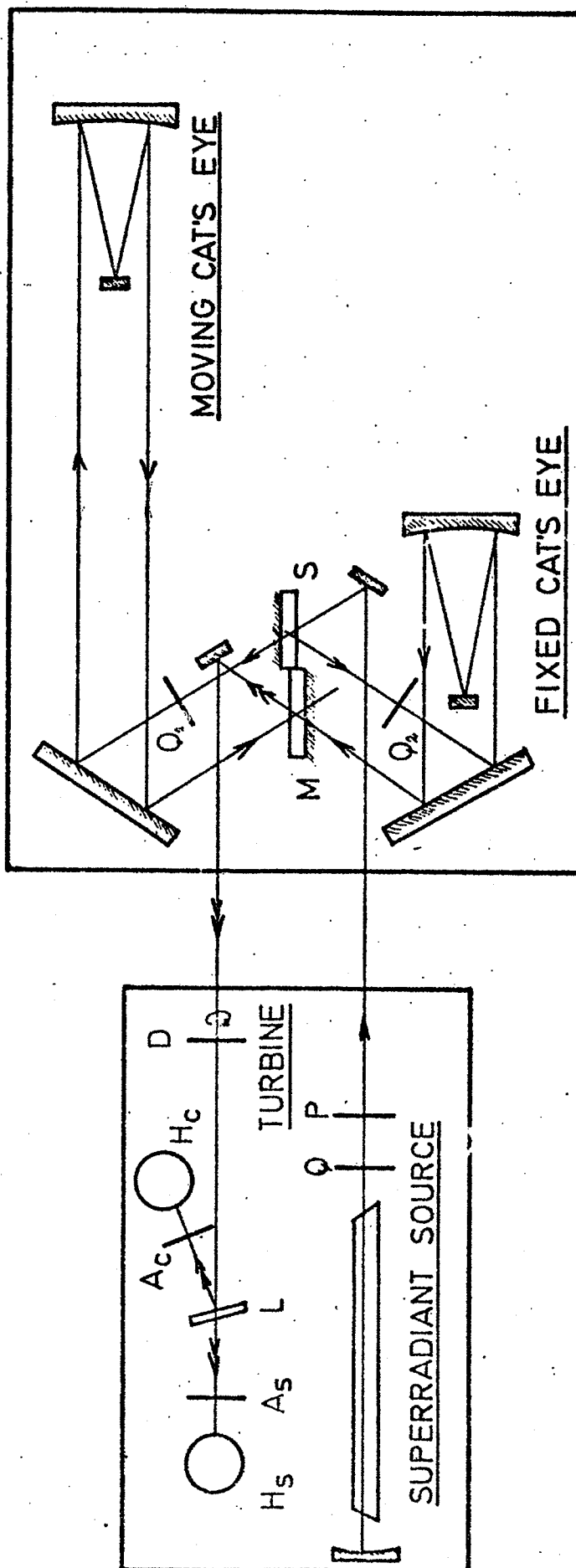
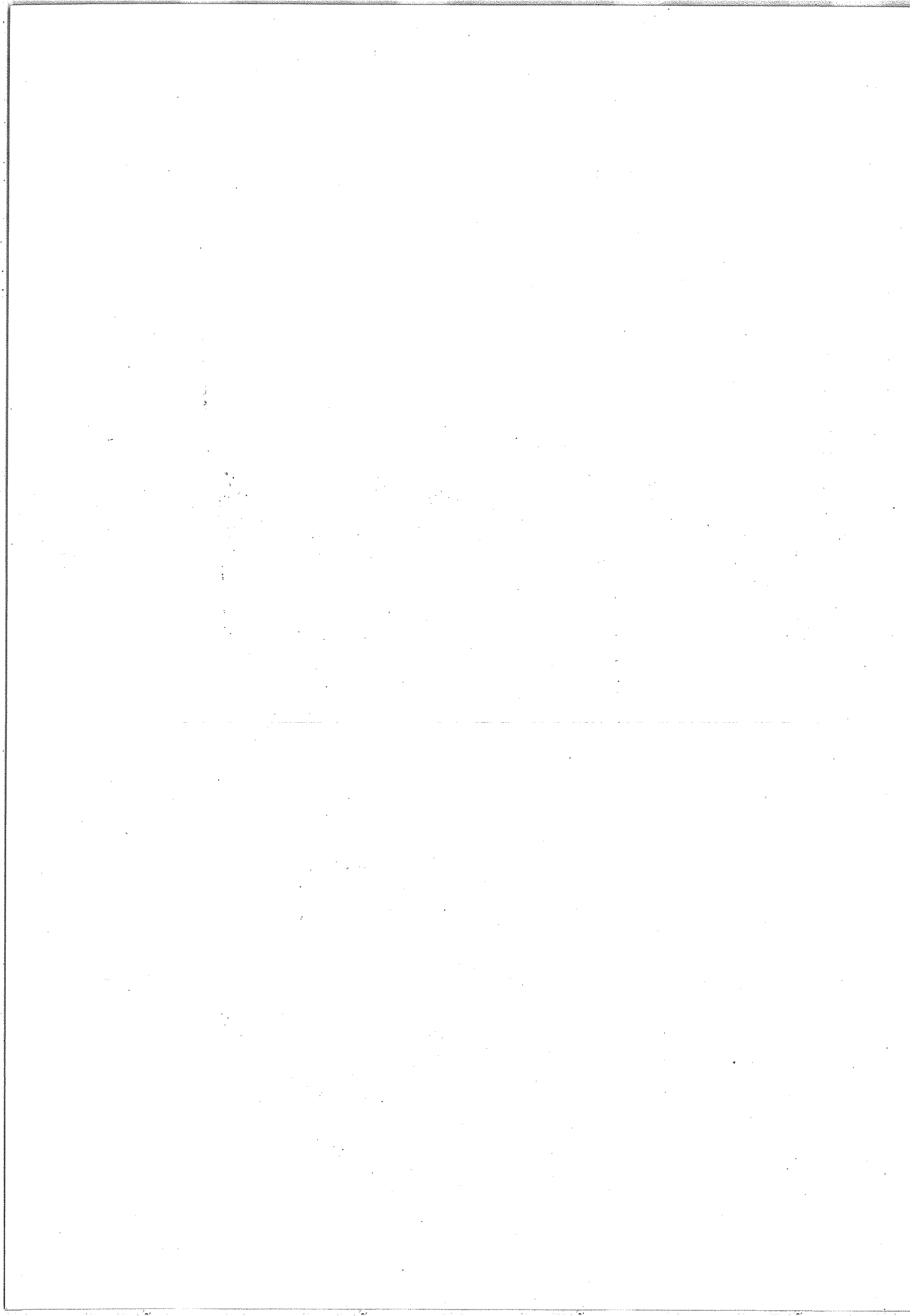


FIGURE II.1
SCHÉMA DE PRINCIPE DE L'INTERFÉROMÈTRE
ET DU SYSTÈME D'ASSERVISSEMENT





Le développement rapide des nouvelles méthodes spectroscopiques utilisant des lasers nous a amené à comparer, dans le dernier paragraphe, les possibilités actuelles de l'interféromètre à celles de ces méthodes.

II - RAPPELS SUR L'INTERFEROMETRE DE LA TROISIEME GENERATION

A - Description sommaire de l'appareil. Qualités spectroscopiques

La description détaillée a été exposée dans de nombreux articles [1], [3], [4] auxquels le lecteur désirant plus de détails est prié de se référer.

L'appareil est un interféromètre de Michelson dont le schéma simplifié de l'optique est donné par la figure II-1. Les lames séparatrice et mélangeuse permettent la création d'interférences entre les faisceaux ayant parcouru des chemins optiques différents dans les deux bras. Un de ces derniers est fixe tandis que le second, mobile, peut se déplacer pas à pas sur une longueur de un mètre créant ainsi une différence de marche égale à deux mètres. Il en résulte que la largeur de la fonction d'appareil apodisée est égale à $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Le pilotage pas à pas du déplacement est obtenu en employant la radiation de longueur d'onde $\lambda_p = 3.5 \mu\text{m}$ produite par un tube à Xe émettant en superradiance.

Le faisceau superradiant, de polarisation rectiligne à l'entrée dans l'interféromètre, est polarisé circulairement dans les deux bras par deux lames quart d'onde Q_1 et Q_2 . La vibration à la sortie est rectiligne, d'amplitude constante mais d'azimut variable et fonction linéaire de la différence de marche entre les deux bras. La mesure de l'azimut est ramenée à celle de la phase d'un signal modulé en plaçant une lame demi-onde tournante D suivie d'un analyseur et d'un détecteur. De façon pratique deux récepteurs $InAs$, H_C et H_S sont utilisés.

L'interféromètre peut se déplacer par pas multiples de $\frac{\lambda_r}{100}$. Pendant le stationnement la modulation interne du signal est réalisée par deux céramiques portées par les petits miroirs des oeil-de-chat. L'amplitude pic à pic de cette modulation est aussi un multiple de $\frac{\lambda_r}{100}$.

Le signal de la voie de référence est utilisé pour obtenir le signal d'erreur. Ce dernier doit maintenir la différence de marche Δ à la valeur Δ_0 fixée par le point de fonctionnement. Le système d'asservissement est composé de deux boucles parallèles : les basses fréquences du signal d'erreur sont envoyées à un moteur linéaire à courant continu qui asservit la position du chariot mobile ; les hautes fréquences (au dessus de 200 Hz) sont envoyées sur les céramiques des oeil-de-chat.

Le temps de réponse de l'asservissement est de l'ordre de 0.5 msec. pour une plage de $\frac{\lambda_r}{4} = 0.88 \mu m$.

Les principaux avantages du système sont les suivants : la petitesse du pas élémentaire (350 \AA) permet un choix du pas

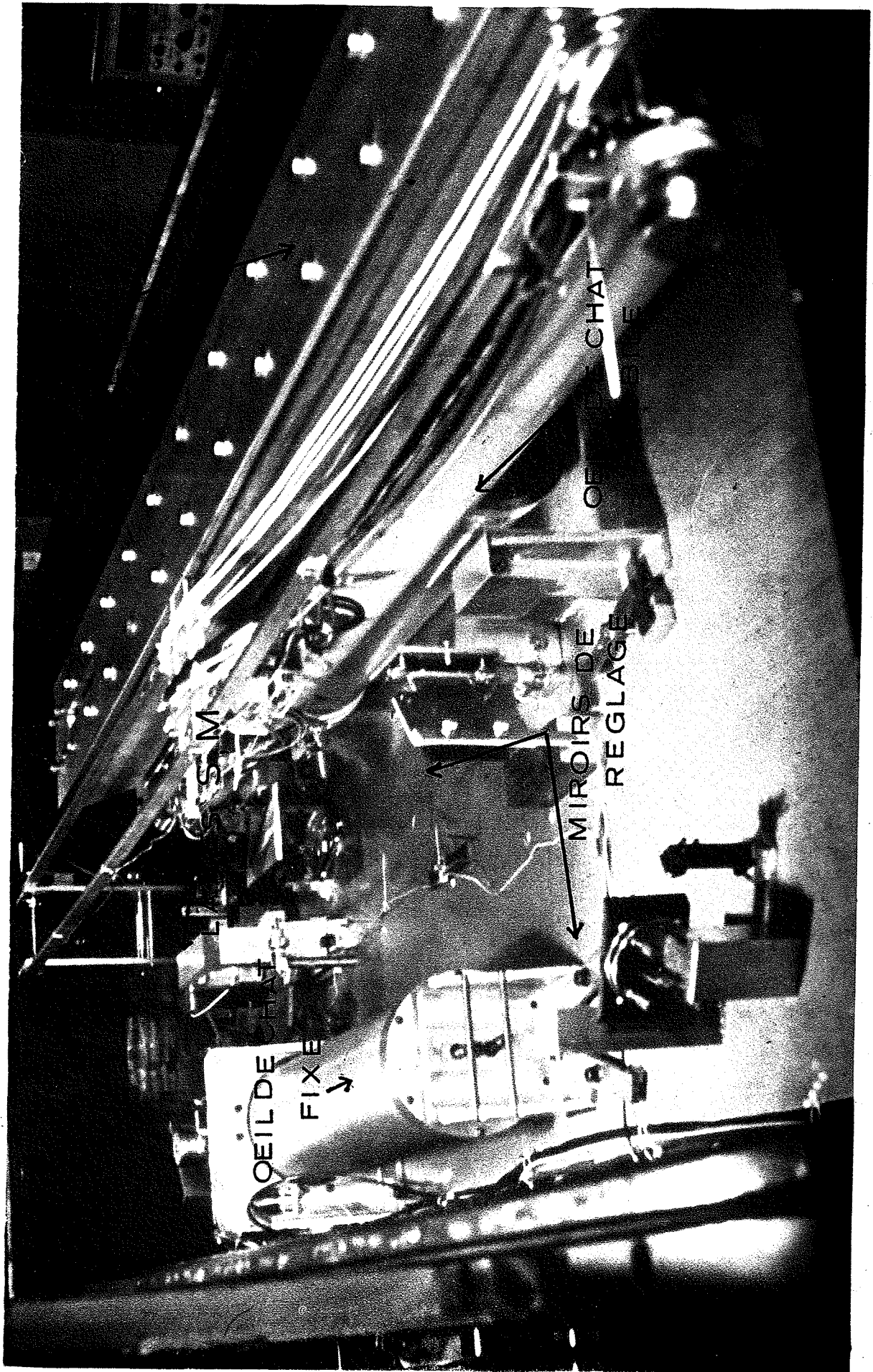


PHOTO 1



d'échantillonnage beaucoup plus souple qu'avec les interféromètres des première et deuxième générations. On peut alors choisir le nombre minimum d'échantillons permis par le théorème d'échantillonnage. L'amplitude réglable de la modulation interne conduit à un rendement optimum pour le domaine spectral choisi. Dans ce système les franges d'interférence ne sont pas comptées ; seule la fréquence de la porteuse de modulation du signal d'erreur à 400 KHz est évaluée et son niveau est stable à mieux que 1% .

Ces diverses améliorations ont entraîné un gain de rapidité et de sécurité qui caractérise la troisième génération des interféromètres de Fourier du Laboratoire Aimé Cotton. Elles ont permis l'enregistrement de 10^6 points à la cadence de 50 pts/sec. . Ces valeurs étaient respectivement égales à 64000 pts et 5 pts/sec. pour les appareils antérieurs. A titre d'illustration nous présentons les photographies 1 et 2.

La photographie 1 montre l'interféromètre de Michelson. Le caisson étanche qui contient l'appareil est ouvert, ce qui permet d'apercevoir le bloc support de la lame séparatrice S et de la lame mélangeuse M. L'oeil de chat mobile est surmonté par la poutre qui porte les aimants permanents du moteur linéaire. Au premier plan se trouvent plusieurs miroirs qui permettent d'effectuer des contrôles optiques, quand le caisson est fermé, en renvoyant vers l'extérieur le faisceau à étudier et le faisceau de référence. Les lames quart-d'onde Q_1 et Q_2 ne sont pas visibles sur la photographie.

La photographie 2 montre la marche du faisceau d'asservissement de la différence de marche à l'extérieur de l'interféromètre de Michelson. Au premier plan on aperçoit le tube à Xe qui émet la radiation superradiante de longueur d'onde $\lambda_r = 3.5 \mu\text{m}$. Après traversée d'un isolateur optique, constitué par une lame quart-d'onde Q et un polariseur P, le faisceau est dirigé vers l'interféromètre. A sa sortie il traverse la lame demi-onde D dont la rotation est assurée par une turbine à paliers à air. Le faisceau est ensuite divisé par la lame L et tombe sur les deux détecteurs H_S et H_C après avoir traversé les polariseurs croisés A_S et A_C .

L'interféromètre possède des qualités spectroscopiques liées à la méthode de Spectroscopie de Fourier : l'avantage multiplex mis en évidence par P. JACQUINOT [5] et P. FELLGETT [6] et l'avantage de l'Etendue ou avantage JACQUINOT. Par contre la qualité des spectres (résolution, rapport signal sur bruit et reproductibilité des nombres d'ondes) est due au montage particulier de l'appareil. Cette qualité a été exploitée avec succès pour la mesure absolue des nombres d'ondes de la bande 2-0 de CO [4] et ceux de la bande 1-0 de la même molécule [8].

La limite de résolution actuelle, égale à $5 \cdot 10^{-3} \text{cm}^{-1}$, n'a été obtenue avec une grande fiabilité que dans la dernière génération d'interféromètres. Cette valeur a été choisie en fonction de la largeur spectrale des raies d'absorption que l'on étudie. La principale cause d'élargissement des raies est l'effet Doppler. Or la largeur due à cet effet est, pour les molécules

de masse moyenne, de l'ordre de $4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ vers $5 \mu\text{m}$.

A l'aide de l'interféromètre 3ème génération il est possible d'étudier de très larges domaines spectraux en un court laps de temps. A titre d'exemple, le domaine spectral de sensibilité du détecteur Pbs, de 3000 cm^{-1} à 10.000 cm^{-1} , peut être enregistré à la résolution maximale en 12 h.

Il faut cependant remarquer que les qualités précédentes ne sont devenues exploitables que grâce à la recherche, menée en parallèle, des méthodes de traitement de l'interférogramme fourni par l'interféromètre [2].

B - Traitement des interférogrammes

Les méthodes employées, mises au point au C.I.R.C.E.^(*) par J. CONNES et H. DELOUIS, ont été décrites dans les références [2], [9], [10].

L'interférogramme issu de l'interféromètre est traité par une chaîne de programmes. En premier lieu des tests sont réalisés pour juger la qualité de l'enregistrement : tracé d'une étroite tranche spectrale à haute résolution, tracé de tout le domaine spectral à très basse résolution. Ensuite, la transformation de Fourier proprement dite est effectuée à l'aide de l'algorithme de COOLEY-TUCKEY. Le temps nécessaire à sa réalisation est de l'ordre de 2 mn 30 sec. pour 10^6 points (ordinateur I.B.M. 370/168). Le dernier programme de la chaîne permet de mesurer la position des raies d'absorption et de tracer sur papier l'ensemble du spectre.

(*) Centre Inter-Régional de calcul électronique.

A l'aide des programmes précédents, très commodes d'emploi, le temps consacré au traitement d'un interférogramme peut être très court. Seul le tracé complet du spectre sur papier est plus long puisque 6 heures sont nécessaires pour un spectre comportant quelques milliers de raies.

III - AMELIORATIONS INSTRUMENTALES SANS CHANGEMENT DU DOMAINE SPECTRAL DE FONCTIONNEMENT

A - Mise sous vide

La motivation de la mise sous vide de l'appareil est double.

Il s'agit tout d'abord d'éliminer les bandes d'absorption moléculaires dues principalement à l'eau et au gaz carbonique. Ces bandes, très intenses, oblitèrent environ 1000 cm^{-1} entre 2000 cm^{-1} et 8000 cm^{-1} soit 16% du domaine spectral.

On cherche ensuite à obtenir une fonction d'appareil de bonne qualité. Les turbulences qui se manifestent quand l'appareil n'est pas dans le vide créent des fluctuations aléatoires de différence de marche qui nuisent à la qualité de la fonction d'appareil. D'autre part il est souhaitable d'éviter d'avoir à faire des corrections d'indice lorsque l'on désire obtenir des nombres d'ondes absolus. Toutes ces raisons nous ont engagé à placer l'interféromètre et ses annexes dans un caisson étanche. La réalisation s'est faite en deux temps : en premier lieu l'interféromètre seul a été isolé par un caisson

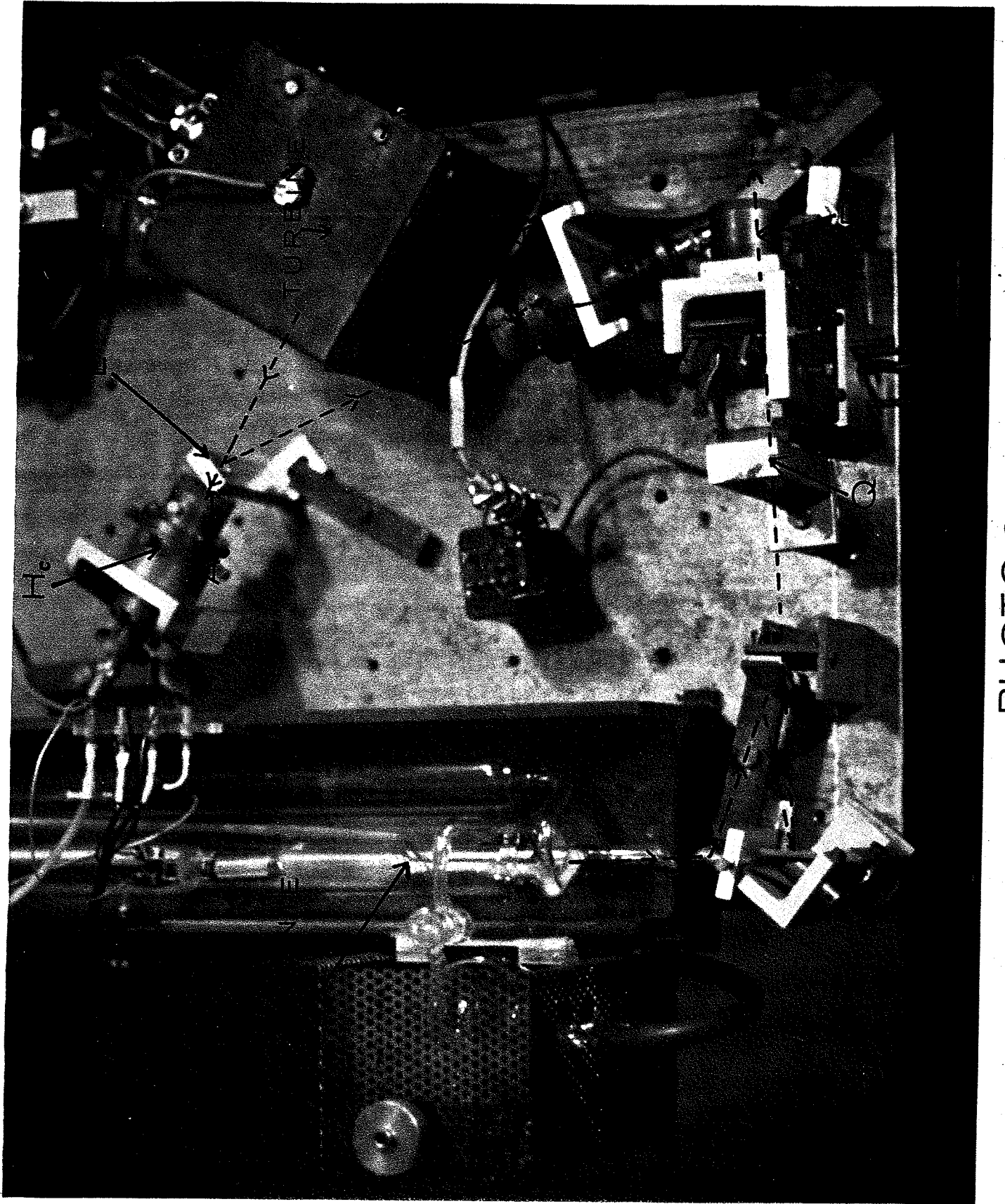


PHOTO 2

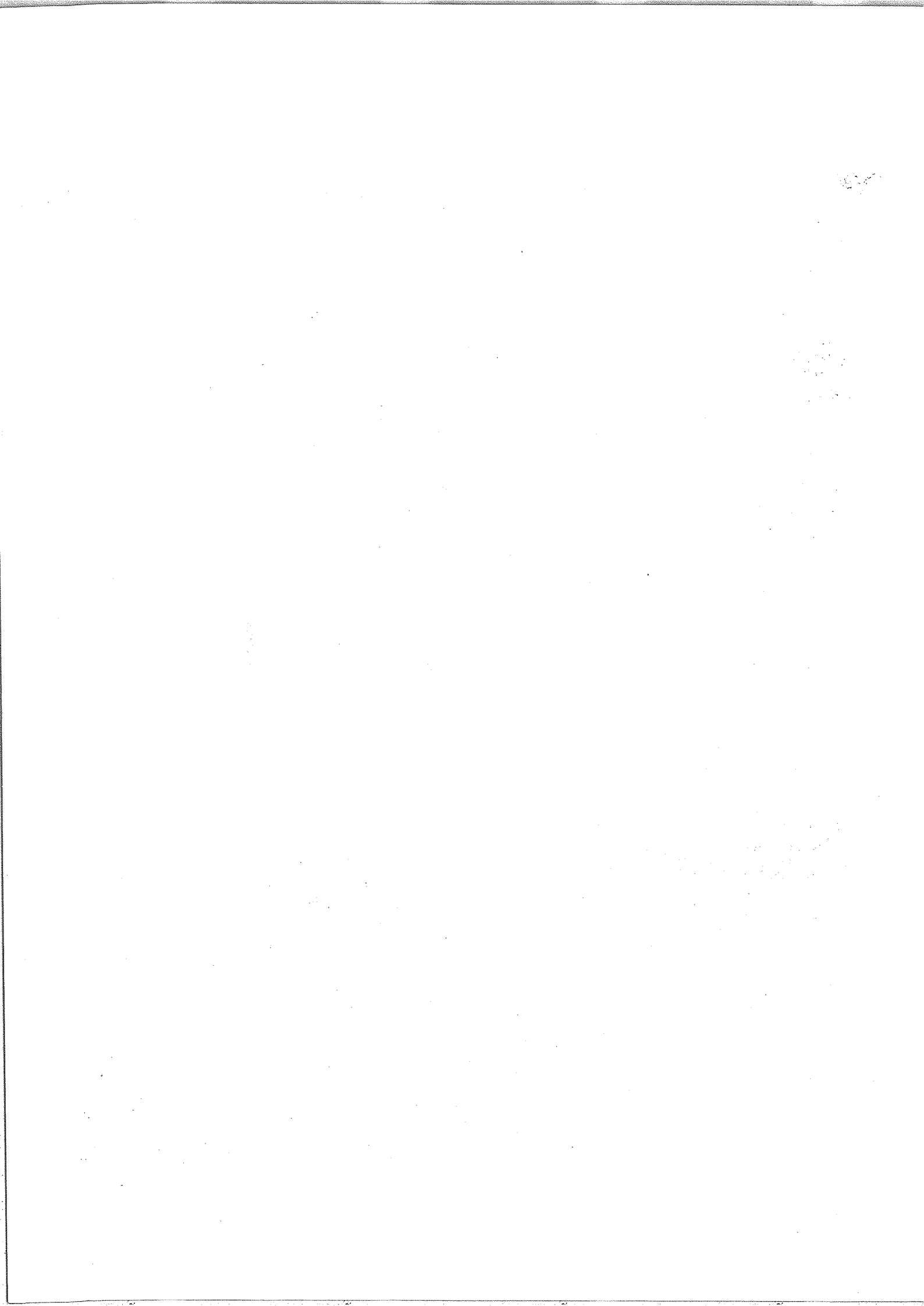
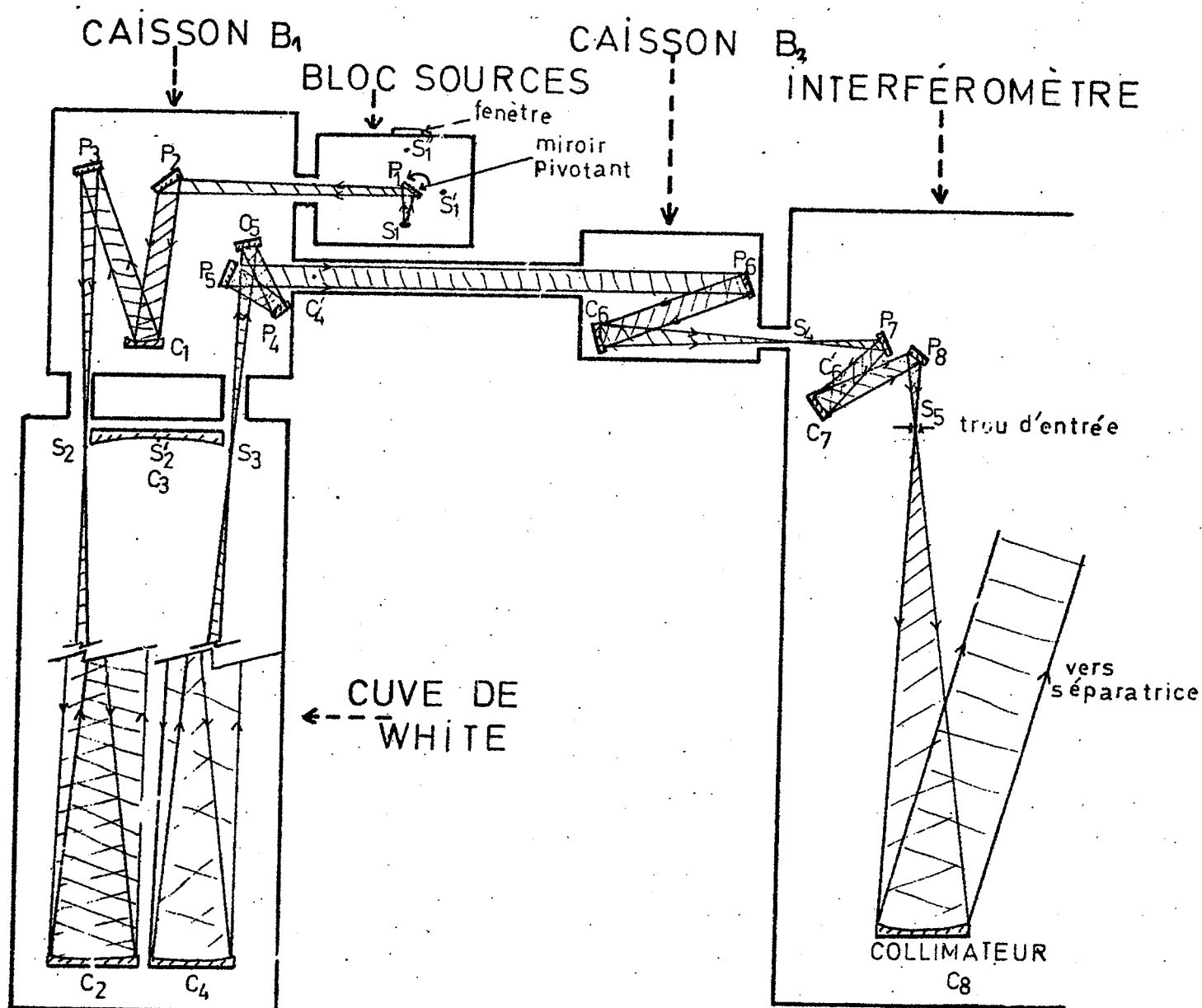
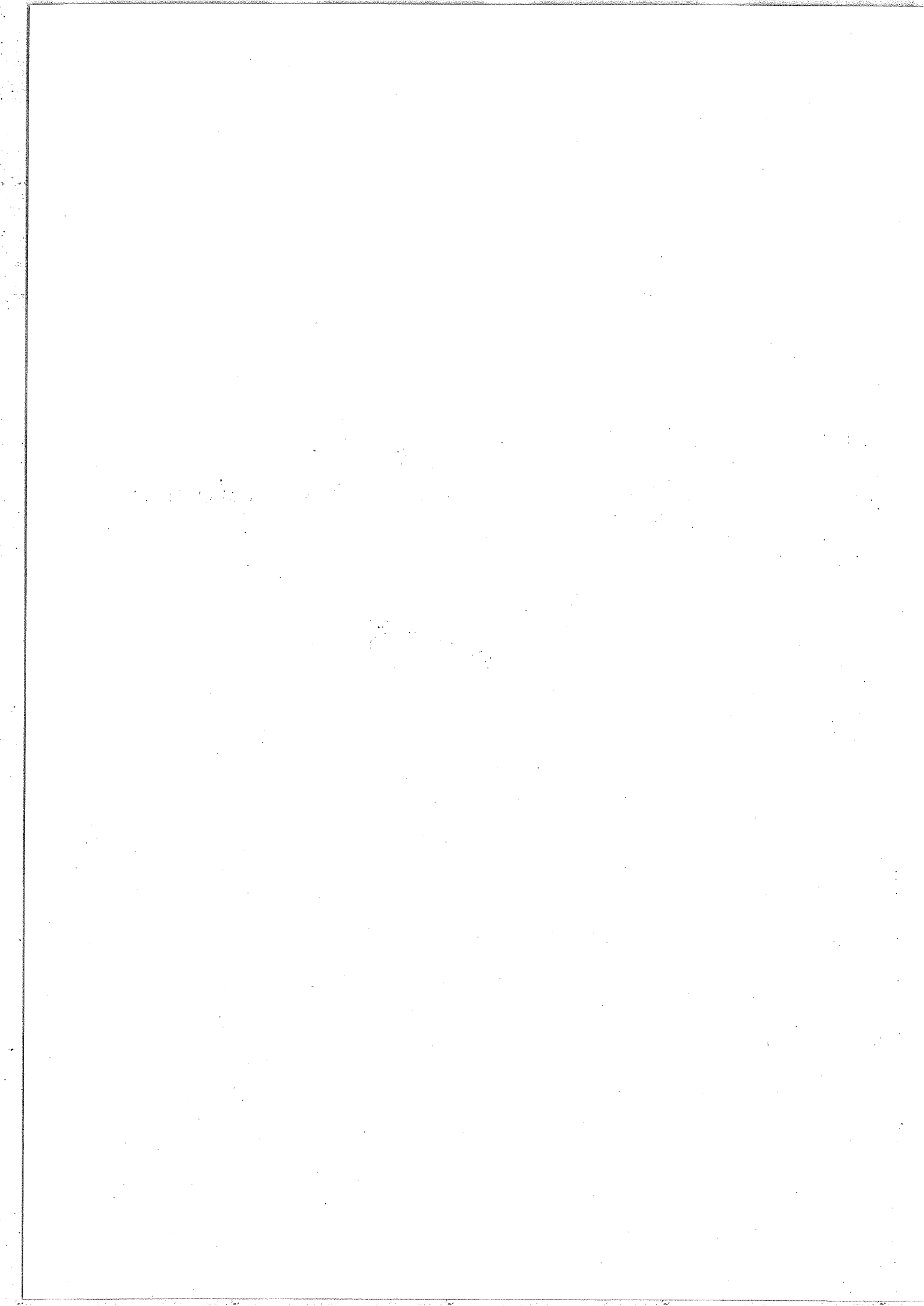


FIGURE II.2 : SCHÉMA DES ÉLÉMENTS OPTIQUES
ENTRE LA SOURCE ET L'INTERFÉROMÈTRE





étanche ; ensuite l'ensemble du trajet optique depuis la source jusqu'aux détecteurs a été placé dans le vide.

La première phase a nécessité de surmonter de nombreux problèmes technologiques [3] relatifs principalement aux fluides circulant dans l'interféromètre.

La deuxième phase a rendu nécessaire la construction d'enceintes de liaisons étanches entre, d'une part, la source et la cuve d'absorption et, d'autre part, celle-ci et l'interféromètre. Un bloc sources et une nouvelle cuve d'absorption permettant d'atteindre de longs chemins optiques ont simultanément été mis en place.

B - Description de l'appareillage entre la source et l'interféromètre. Conjugaisons optiques

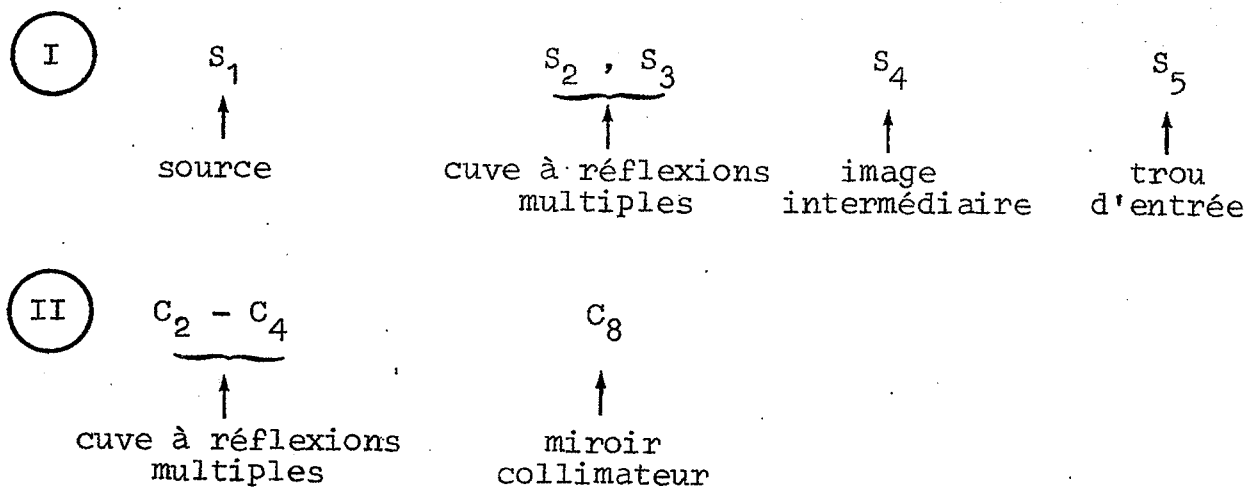
Les différentes parties que l'on rencontre depuis la source jusqu'au collimateur de l'interféromètre sont représentées sur la Figure II-2. La source et les éléments optiques sont contenus dans plusieurs enceintes étanches : bloc sources, caisson B1, cuve à réflexions multiples, caisson B2, caisson de l'interféromètre.

Le bloc sources contient deux sources : la source S_1 est constituée par une lampe à iode à enveloppe de quartz. On l'utilise pour les réglages optiques de l'interféromètre et lorsqu'on étudie des domaines spectraux situés au delà de la longueur d'onde de coupure du quartz, en particulier dans le domaine spectral du détecteur Pbs. La seconde source S'_1 est un global refroidissable par circulation d'eau ; elle est utilisée pour

les enregistrements dans le domaine de sensibilité du détecteur In Sb. Le bloc sources est percé d'une ouverture fermée par une lame, ce qui permet de former une image d'une source extérieure en S_1'' . Le miroir plan pivotant P_1 permet de sélectionner au choix l'une des sources.

La lumière est ensuite dirigée vers la cuve à réflexions multiples par les miroirs plans P_2, P_3 et le miroir concave C_1 contenus dans le caisson B_1 . Le miroir C_1 forme une image de la source au point d'entrée S_2 de la cuve à réflexions multiples.

Après plusieurs réflexions sur les miroirs C_2, C_3, C_4 de la cuve à réflexions multiples, la lumière sortant en S_3 est dirigée vers l'interféromètre. Afin d'éclairer correctement les pupilles de celui-ci, trou d'entrée S_5 et miroir collimateur C_8 , on doit choisir un schéma de conjugaison optique entre les divers éléments. Les systèmes suivants ont été conjugués :



A la sortie de la cuve ces conjugaisons sont réalisées par plusieurs ensembles de miroirs :

- miroirs concave C_5 , plans P_4, P_5 situés dans le caisson B_1 : ce système forme une image de source S_3 à l'infini.

L'image de C_4 est au point C'_4 ;

- miroirs plan P_6 , concave C_6 situés dans le caisson B_2 : l'image de la source à l'infini est formée en S_4 . L'image de C'_4 est en C'_6 . Bien que non nécessaire, la formation d'une image de source en S_4 s'est avérée utile pour vérifier la qualité des images et pour placer en ce point des sources auxiliaires ;

- miroirs plans P_7, P_8 , concave C_7 situés dans le caisson de l'interféromètre : S_4 a pour image S_5 et C'_6 est conjugué du collimateur C_8 .

Le calcul général de conjugaison employé est présenté dans l'Appendice II-1.

Les valeurs numériques suivantes (en mm) ont été utilisées :

$$f_{C_5}, f_{C_6} = 400 \qquad f_{C_7} = 250$$

$$S_3C_5 = 400, \quad C_5C_6 = 1680, \quad C_6C_7 = 900, \quad C_7S_5 = 500$$

Les images intermédiaires de C_4 sont telles que :

$$C_5C'_4 = 560 \qquad \text{diamètre } C'_4 = 16$$

$$C'_6C_7 = \frac{2500}{9} \qquad \text{diamètre } C'_6 = \frac{80}{9}$$

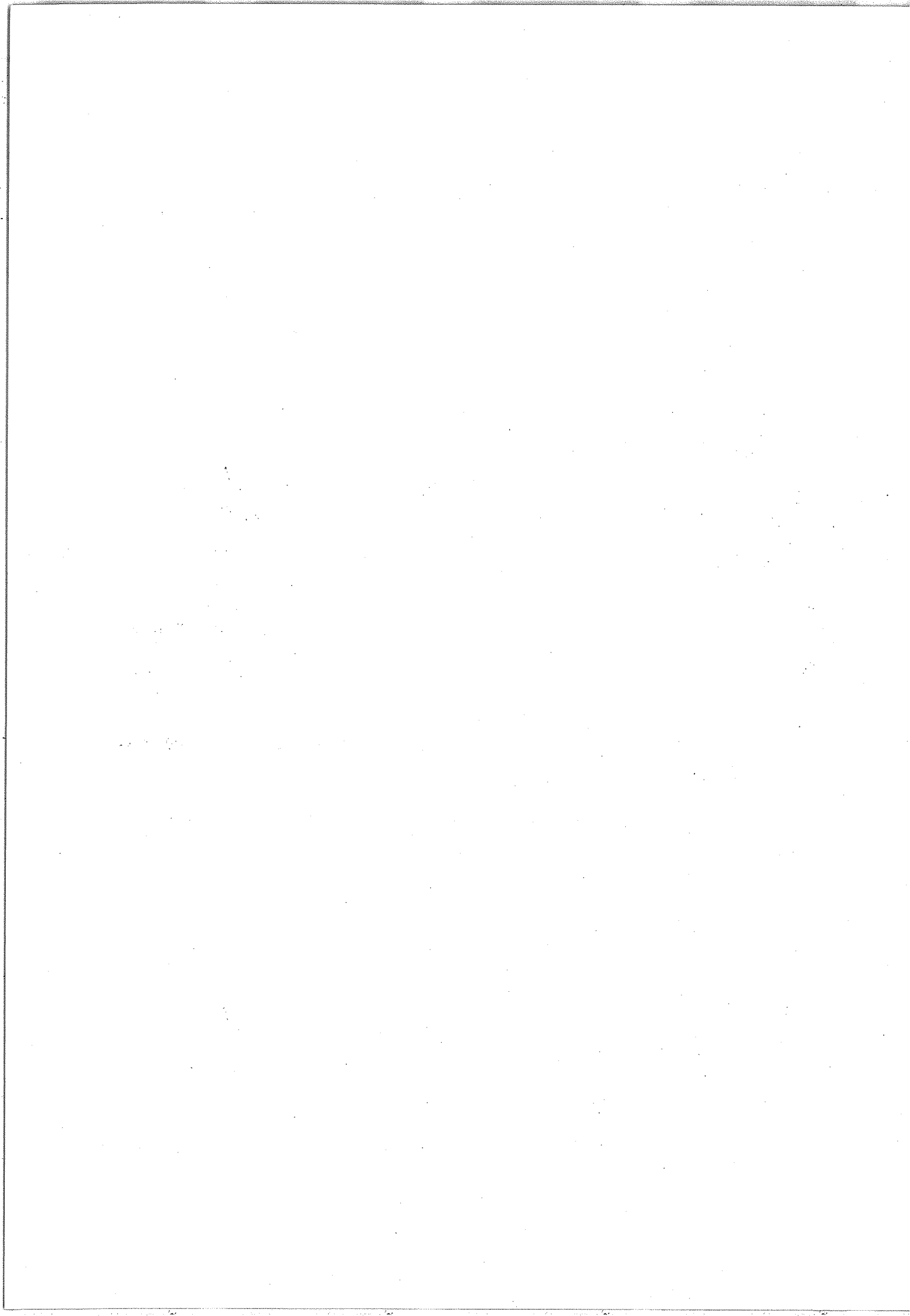
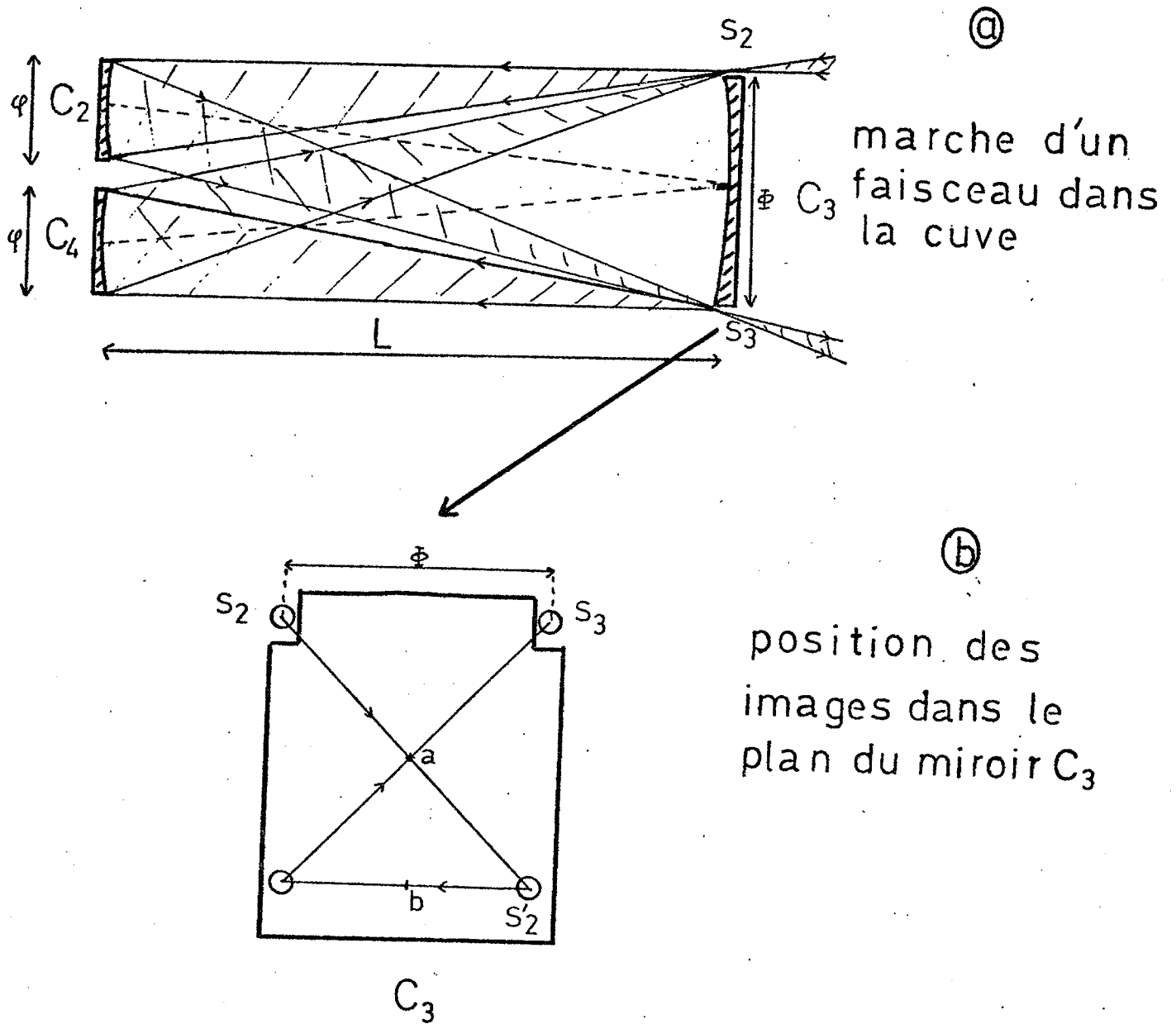
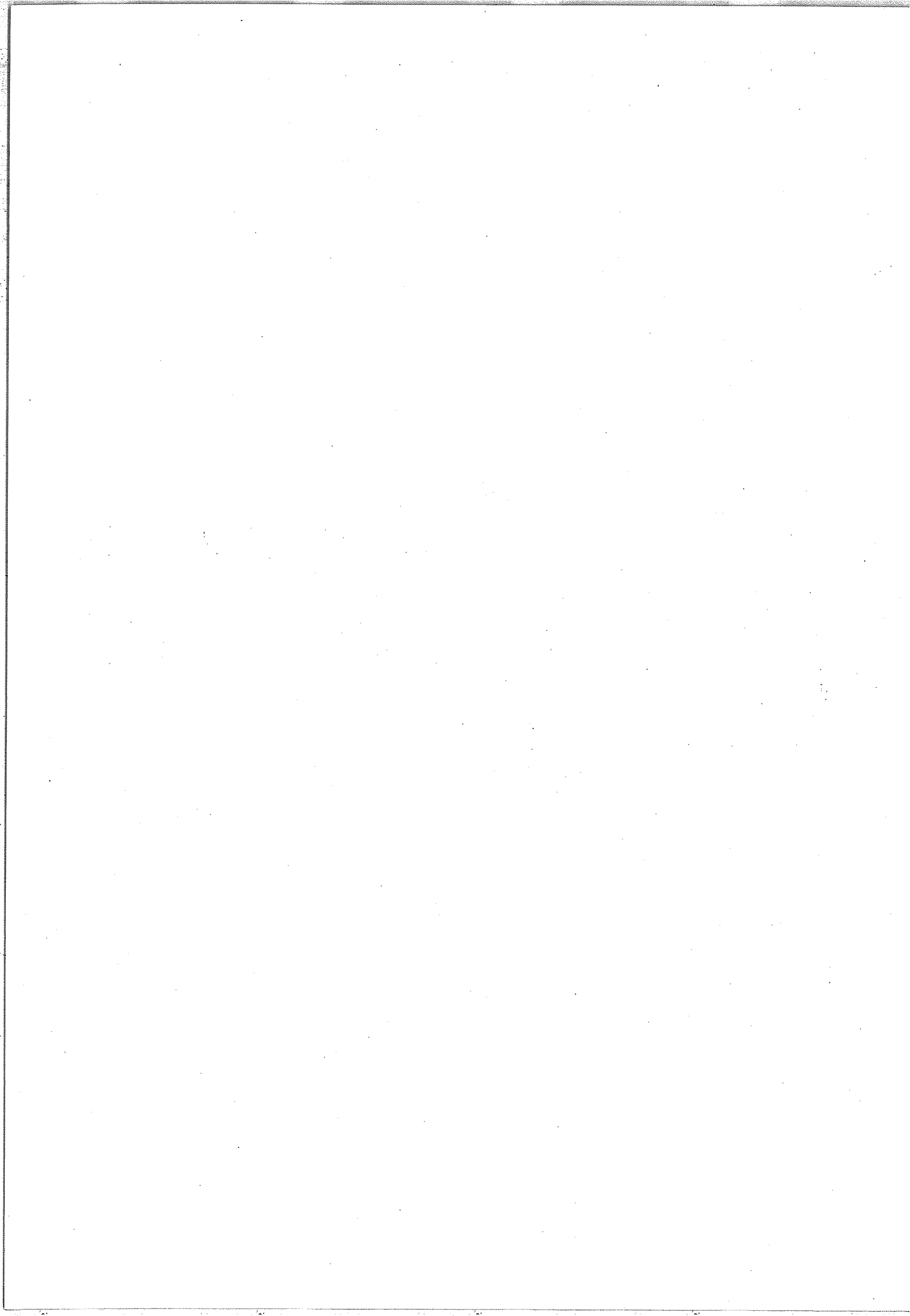


FIGURE II.3: CUVE DE WHITE





C - Cuve d'absorption

Nous décrivons d'abord la géométrie des éléments de la cuve. Ensuite nous présentons la marche suivie par la lumière dans la cuve, puis nous traitons des solutions utilisables pour augmenter le nombre des parcours. Enfin nous précisons quelles sont les causes qui limitent le nombre de ces parcours.

- Nous avons employé la disposition donnée par J.U. WHITE [11] : la cuve (Figure II-3.a) est composée par trois miroirs C_2, C_3, C_4 de même rayon de courbure L . Les centres optiques des miroirs C_2 et C_4 sont situés sur la surface de C_3 et très voisins. Les miroirs C_2 et C_3 sont symétriques par rapport à l'axe de C_3 . Les trois miroirs C_2, C_3, C_4 sont carrés, les côtés de C_2, C_4 sont égaux à φ et celui de C_3 à Φ . Pratiquement nous avons utilisé $L = 100$ cm, $\varphi = 4$ cm, $\Phi = 10$ cm.

- Nous avons représenté sur la Figure II-3.a la marche d'un faisceau lumineux dans la cuve. Si l'on suppose que la source S_2 est circulaire, de diamètre d , la position des images successives dans le plan du miroir C_3 est donnée par la Figure II-3.b.

- Si l'on désire augmenter le nombre des va et vient du faisceau lumineux entre les miroirs C_2 et C_4 il suffit de rapprocher leurs centres optiques a et b . La Figure II-4 montre la position des images de S_2 sur la surface du miroir C_3 . Nous observons sur le miroir C_3 une série d'images de source qui s'alignent sur deux droites parallèles à la direction ab . Si le nombre total d'images observées est égal à N la lumière

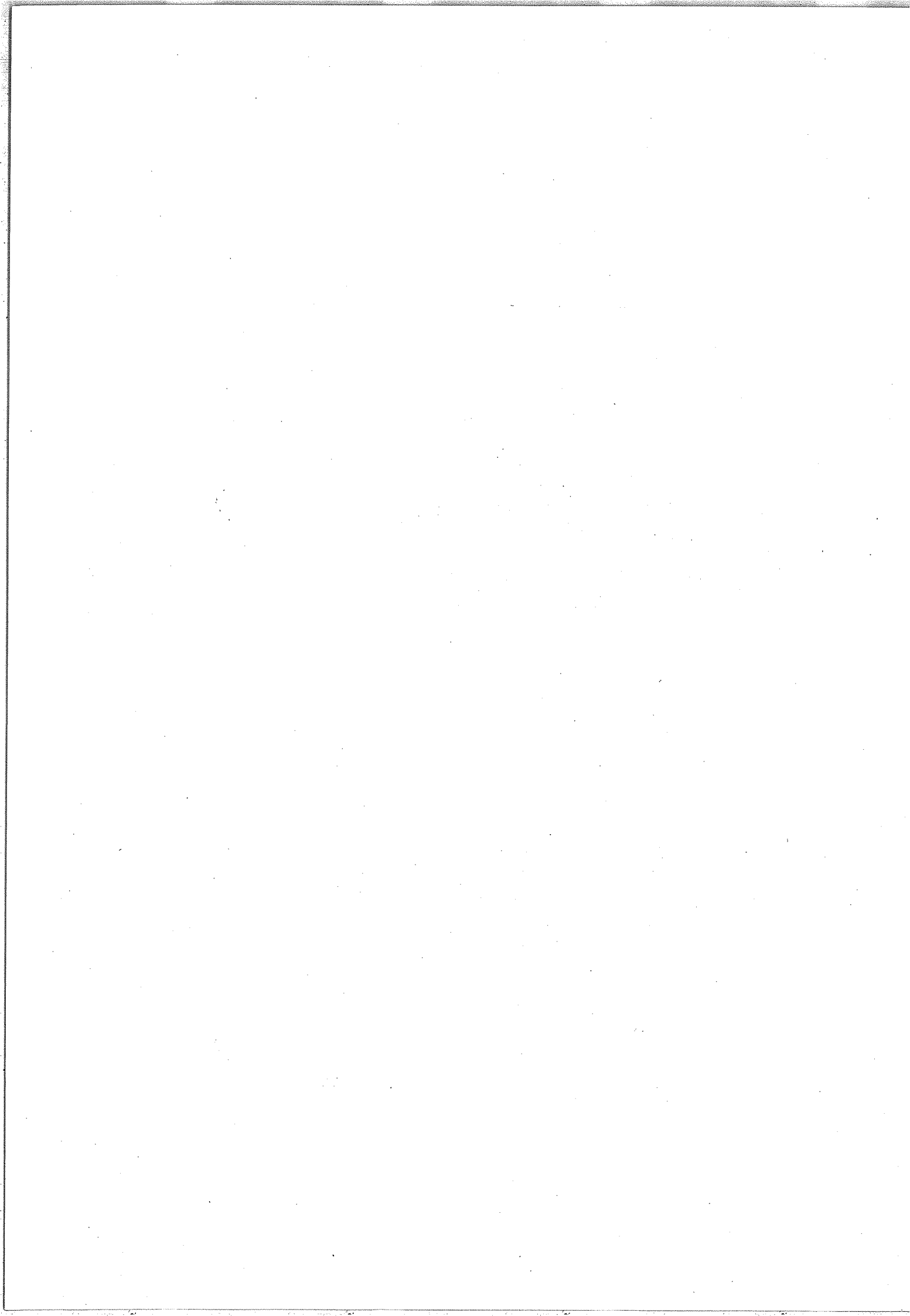
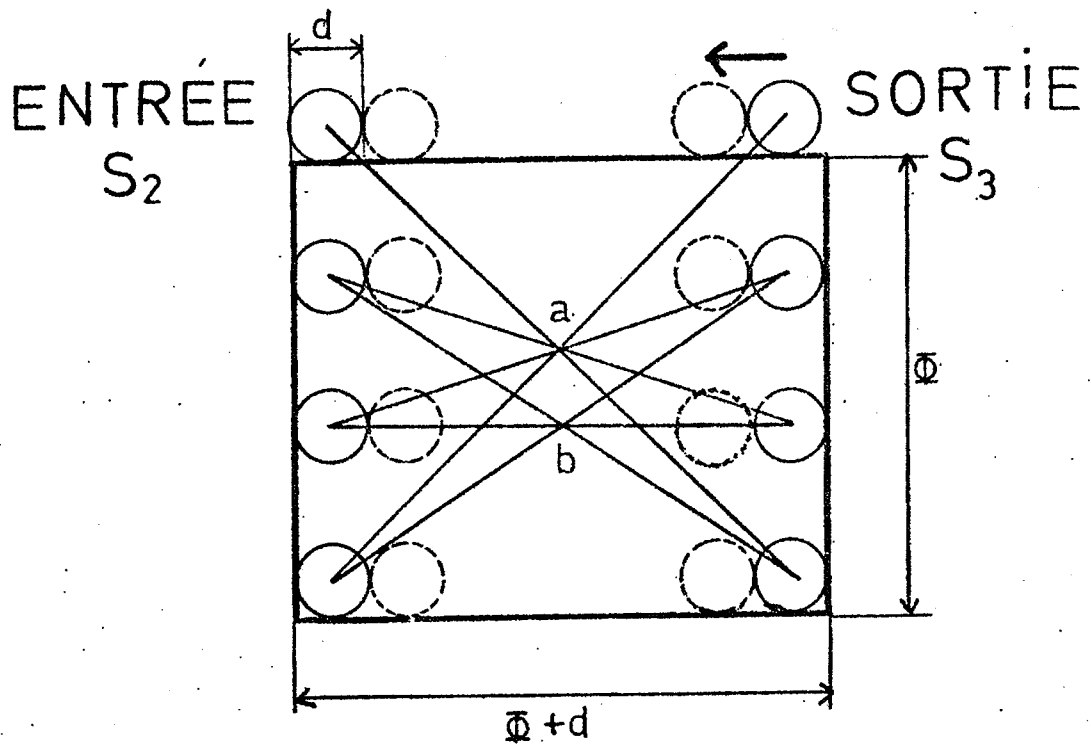
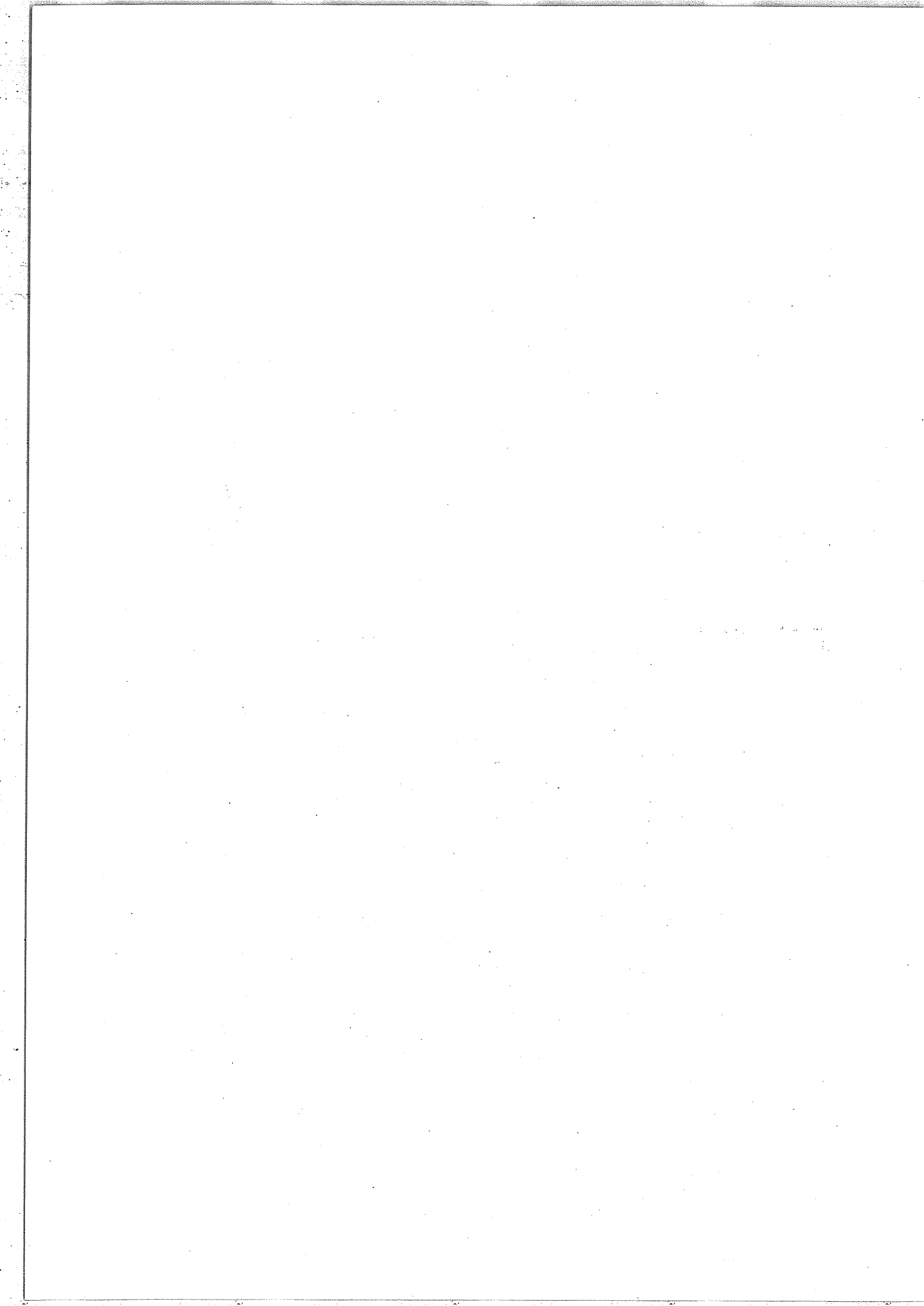


FIGURE II.4
POSITIONS DES IMAGES DE S_2 DANS
LE PLAN DU MIROIR C_3





parcourt $2N+2$ fois la longueur de base L de la cuve. Le nombre maximum de passages dans la cuve est atteint quand les images de source S_2' , S_2'' , ... sont jointives. Jusqu'à présent nous n'avons formé sur le miroir C_3 que deux colonnes d'images, donc utilisé une faible portion de sa surface. Pour créer deux nouvelles colonnes d'images il suffirait de translater l'image S_3 de sortie comme indiqué par la flèche sur la figure II-4 à l'aide d'un dièdre de miroirs plans. La lumière est alors renvoyée sur le miroir C_2 et le va et vient recommence ; on observe deux nouvelles colonnes d'images représentées en pointillés sur la figure II-4. En employant plusieurs dièdres, toute la surface du miroir C_3 peut être couverte par les images de source.

- Le nombre maximum d'aller et retour parcourus par la lumière dans la cuve est déterminé par des considérations énergétiques : les réflexions sur les miroirs conduisent à une perte de signal. Un miroir dont la couche réfléchissante possède un pouvoir de réflexion égal à \mathcal{R} transmet la fraction \mathcal{R}^N de l'énergie après N réflexions. Un exemple numérique montre l'importance de ce facteur : de très bons miroirs avec $\mathcal{R}=99.5\%$ ne réfléchissent que la moitié de l'énergie incidente après 138 réflexions.

Lorsqu'on désire étudier un spectre avec une résolution R_0 , correspondant à la différence de marche Δ_M , le faisceau lumineux doit pénétrer dans l'interféromètre avec un angle solide maximum Ω tel que :

$$\Omega R_0 = 2\pi . \quad (\text{II-1})$$

La focale f et le diamètre φ' du miroir collimateur étant imposés par construction, il s'ensuit que le rayon r du trou d'entrée et l'étendue géométrique linéaire U du faisceau sont déterminés. Le faisceau issu de la cuve à réflexions multiples doit avoir une étendue au moins égale à U ce qui impose une limitation au parcours \mathcal{L} effectué dans la cuve.

Calculons les différents paramètres qui interviennent dans la limitation de \mathcal{L} :

L'angle solide Ω s'exprime en fonction du rayon r du trou d'entrée et de la focale f du collimateur par :

$$\Omega = \pi \frac{r^2}{f^2}$$

Si l'on étudie un domaine spectral centré sur le nombre d'onde σ avec une résolution R_0 on a :

$$R_0 = \sigma \Delta_M$$

En remplaçant Ω et R_0 par leurs expressions dans (II-1) on en déduit la valeur de r :

$$r = f \sqrt{\frac{2}{\sigma \Delta_M}} \quad (\text{II-2})$$

L'étendue linéaire U du faisceau de révolution est alors :

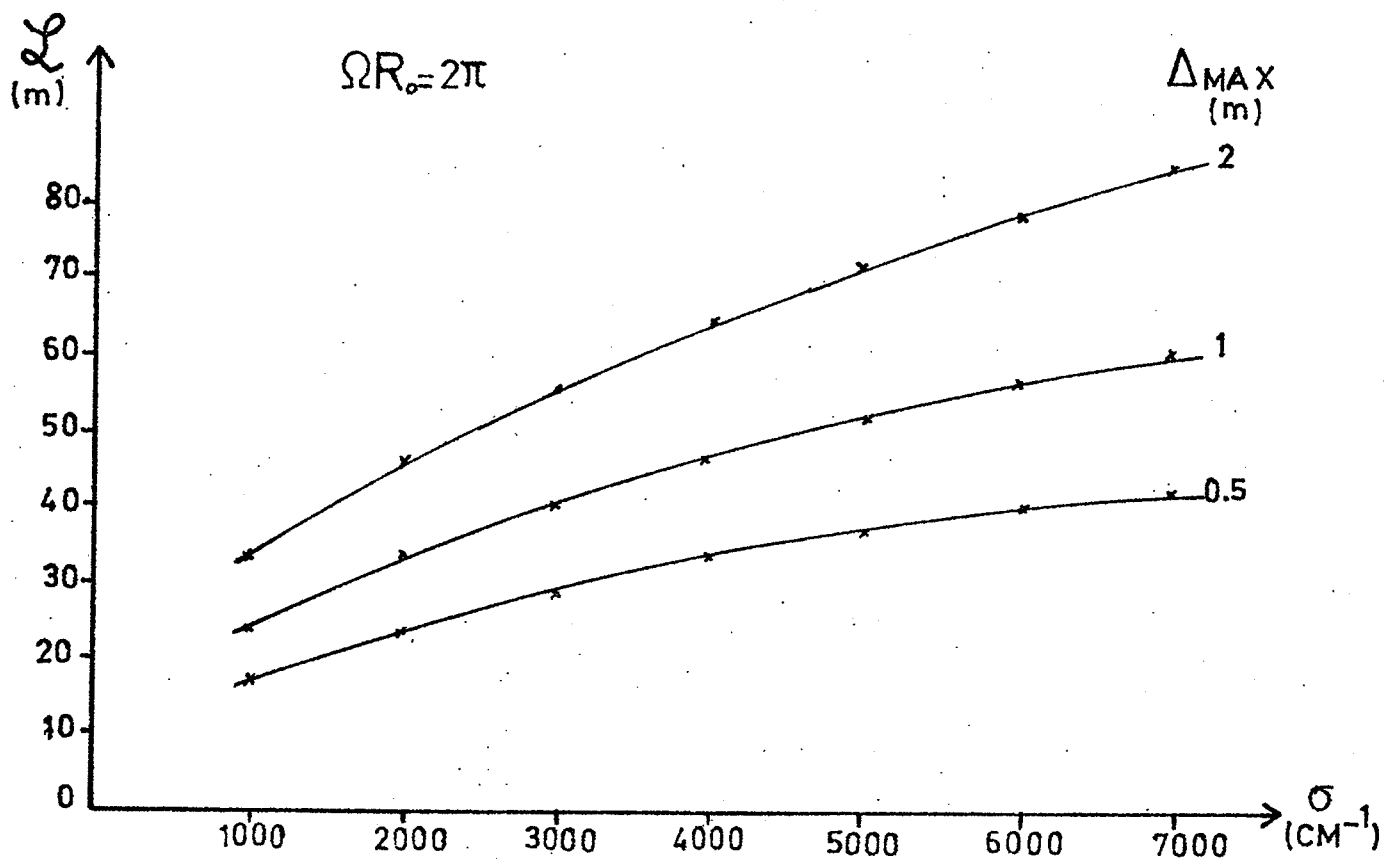
$$U = \frac{2r \varphi'}{f}$$

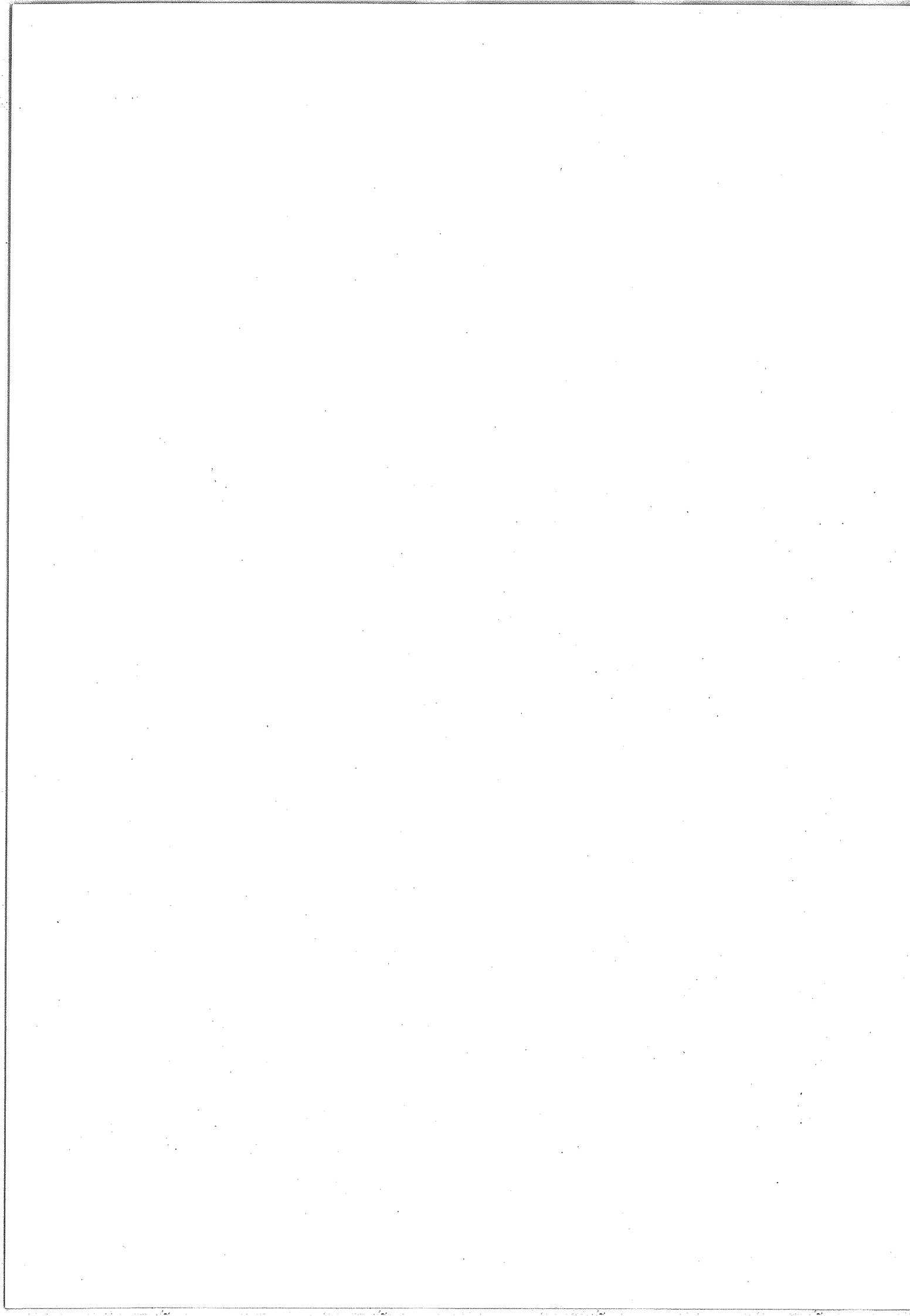
ou si l'on remplace r par son expression (II-2) on obtient :

$$U = 2\sqrt{2} \frac{\varphi'}{\sqrt{\sigma \Delta_M}}$$

FIGURE II.5:

TRAJET OPTIQUE MAXIMUM $L=f(\sigma, \Delta_{MAX})$





Compte tenu de la longueur de base L de la cuve et du diamètre φ des miroirs C_2 et C_4 la conservation de l'étendue impose un diamètre d minimum pour les images de la source S_2, S_2', \dots .

$$d = 2 \sqrt{2} \frac{\varphi'}{\varphi} \frac{L}{\sqrt{\sigma \Delta_M}}$$

Le nombre maximum N_{MAX} d'images S_2', \dots (figure II-4) est tel que :

$$N_{MAX} = 2 \frac{\Phi}{d} - 1 ;$$

ou

$$N_{MAX} = \frac{\Phi}{\sqrt{2}} \frac{\varphi}{\varphi'} \frac{\sqrt{\sigma \Delta_M}}{L} - 1$$

d'où un parcours maximum \mathcal{L} tel que :

$$\mathcal{L} = (2N+2) L$$

ou

$$\mathcal{L} = \sqrt{2} \Phi \frac{\varphi}{\varphi'} \sqrt{\sigma \Delta_M} + L$$

Application numérique

$$\Phi = 10 \text{ cm} \quad \varphi = 4 \text{ cm} \quad \varphi' = 8 \text{ cm} \quad L = 100 \text{ cm}$$

La figure (II-5) donne le parcours maximum dans notre cuve en fonction de σ dans le cas de trois valeurs de la différence de marche Δ_M . La condition d'énergie maximum $\Omega_{R_0} = 2\pi$ est supposée vérifiée.

Nous devons remarquer que, si l'on accepte de recevoir dans l'interféromètre une énergie moins grande en diminuant Ω donc r et en conséquence d , on peut augmenter le parcours maximum L parcouru par la lumière dans la cuve.

IV - EXTENSION VERS L'INFRAROUGE LOINTAIN DU DOMAINE SPECTRAL DE FONCTIONNEMENT

A - Problèmes à résoudre

Initialement, l'interféromètre "troisième génération" était équipé de détecteurs au sulfure de plomb sensibles d'environ 3000 cm^{-1} à 10.000 cm^{-1} ($3.3 \mu\text{m}$ à $1 \mu\text{m}$). Les possibilités d'études ont été étendues, dans un nouveau domaine spectral compris entre $3 \mu\text{m}$ et $5.5 \mu\text{m}$, pour plusieurs raisons :

- La technique par Transformation de Fourier, avec ses qualités de résolution, mesure des nombres d'ondes et possibilité d'étude de très larges domaines spectraux en un court laps de temps, nous a semblé être nécessaire, par comparaison aux autres techniques spectroscopiques, pour explorer avec efficacité ce nouveau domaine spectral.

- Contrairement au cas de la spectroscopie d'émission la nouvelle zone spectrale présente beaucoup d'intérêt en spectroscopie d'absorption car la plupart des molécules actuellement à l'étude possèdent au moins une bande fondamentale située entre $3 \mu\text{m}$ et $6 \mu\text{m}$. Or, la connaissance des paramètres moléculaires de

ces bandes rend plus aisée l'interprétation des bandes harmoniques.

- Enfin il était intéressant de fournir de nouveaux standards de nombres d'ondes, utilisés en spectroscopie classique, en se référant aux mesures absolues effectuées sur la bande 2-0 de CO [4].

Les problèmes à résoudre pour mener à bien ce changement de domaine spectral sont purement technologiques :

Tout d'abord, comme nous l'avons rappelé dans le paragraphe précédent, l'appareil doit être mis sous vide depuis la source jusqu'aux détecteurs. Le chemin optique parcouru par le faisceau lumineux depuis la source jusqu'aux récepteurs est voisin de 20 m. Il en résulte que les pressions résiduelles partielles dans les compartiments étanches des deux principaux gaz absorbants parasites H_2O et CO_2 doivent être inférieures à environ $10\mu m$ de Hg si l'on veut que leur spectre ne soit plus considéré comme parasite.

Ensuite on doit changer les lames séparatrice et mélangeuse ainsi que les détecteurs qui équipent l'appareil.

Enfin, lorsqu'on étudie des domaines spectraux situés vers les petits nombres d'ondes σ , se pose le problème de la limite de résolution qui doit être fournie par l'appareil spectroscopique. En effet la largeur de la fonction d'appareil doit être inférieure à la largeur des raies d'absorption. Or, dans le cas d'étude de gaz à basses pressions, la principale cause d'élargissement des raies d'absorption est due à l'effet

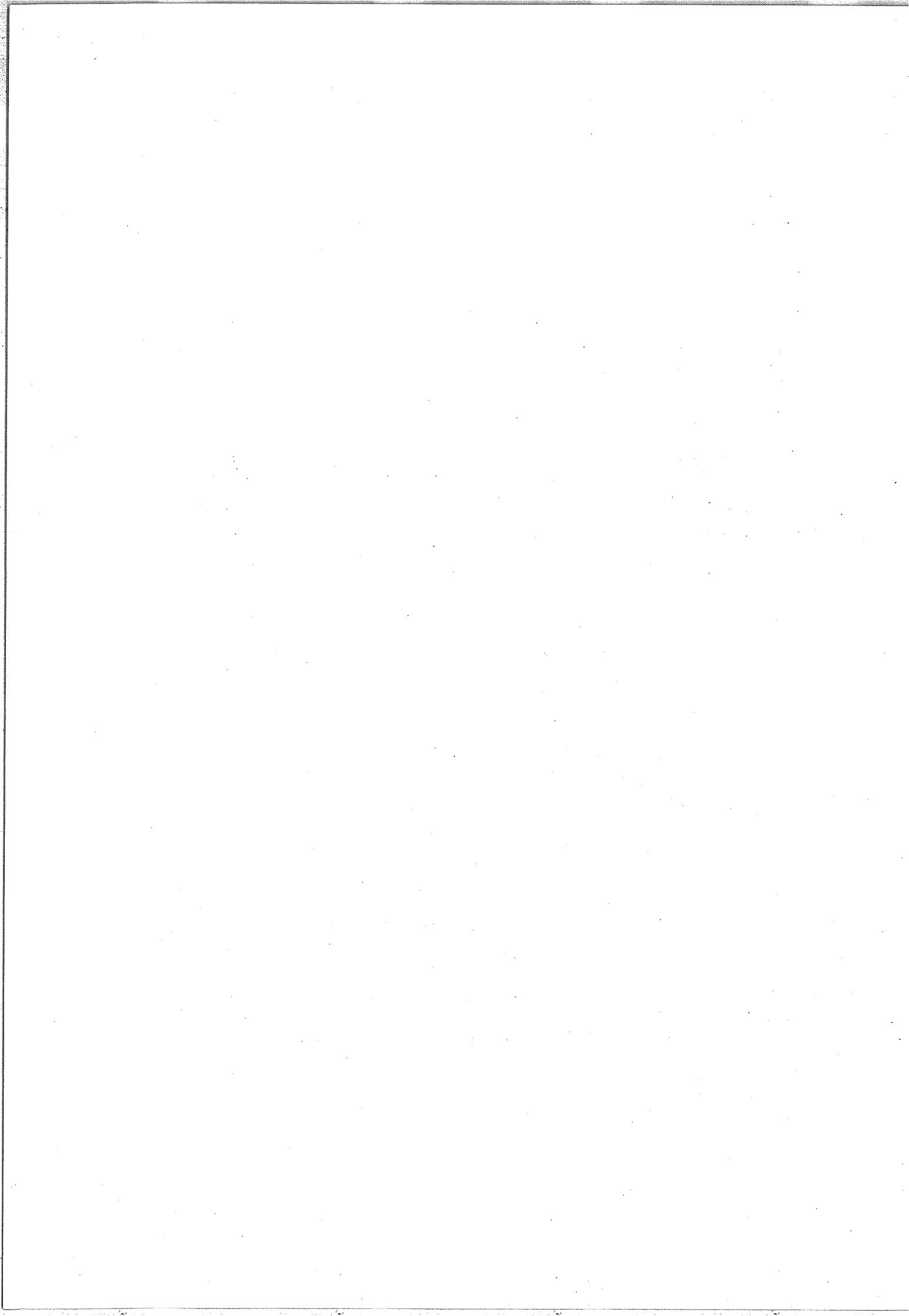
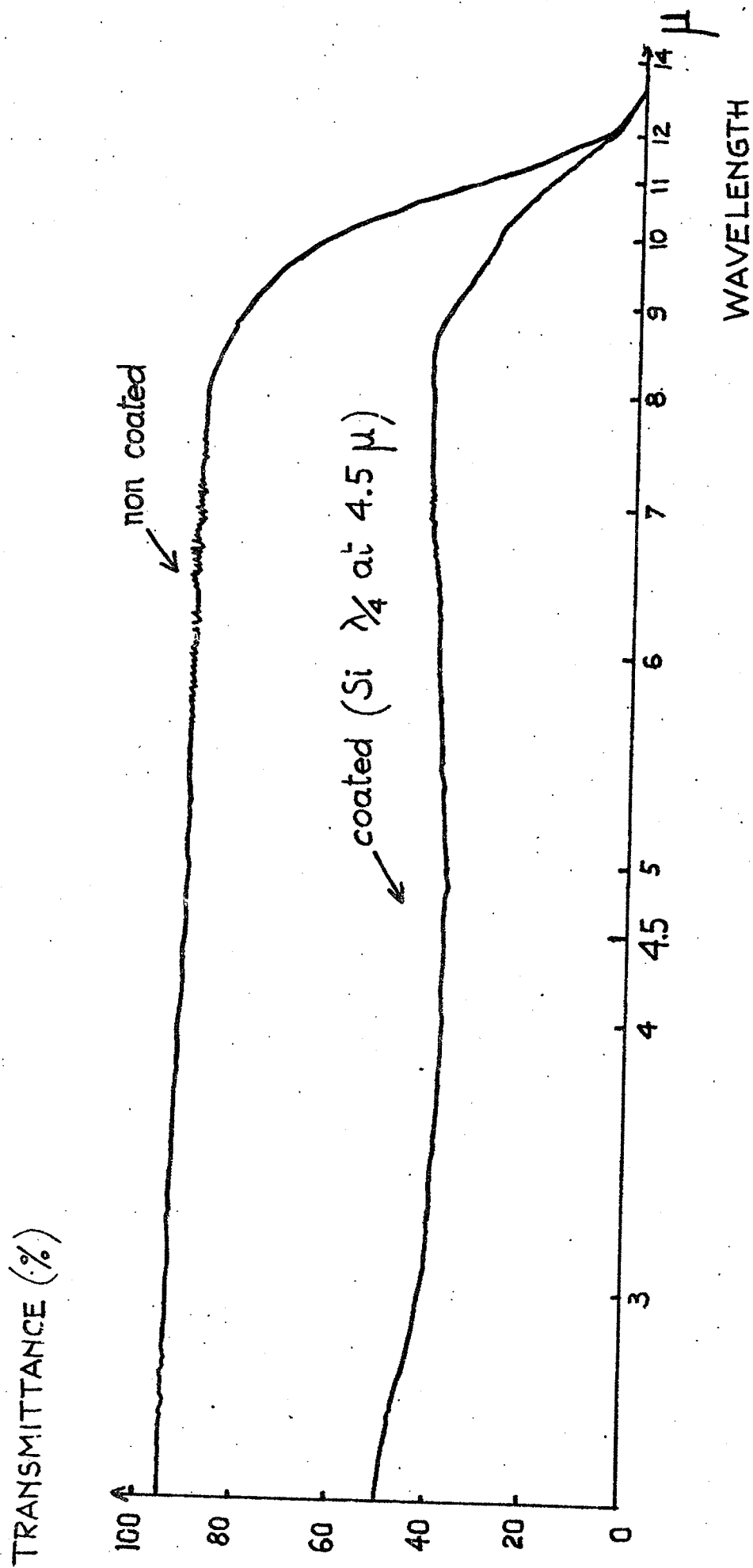
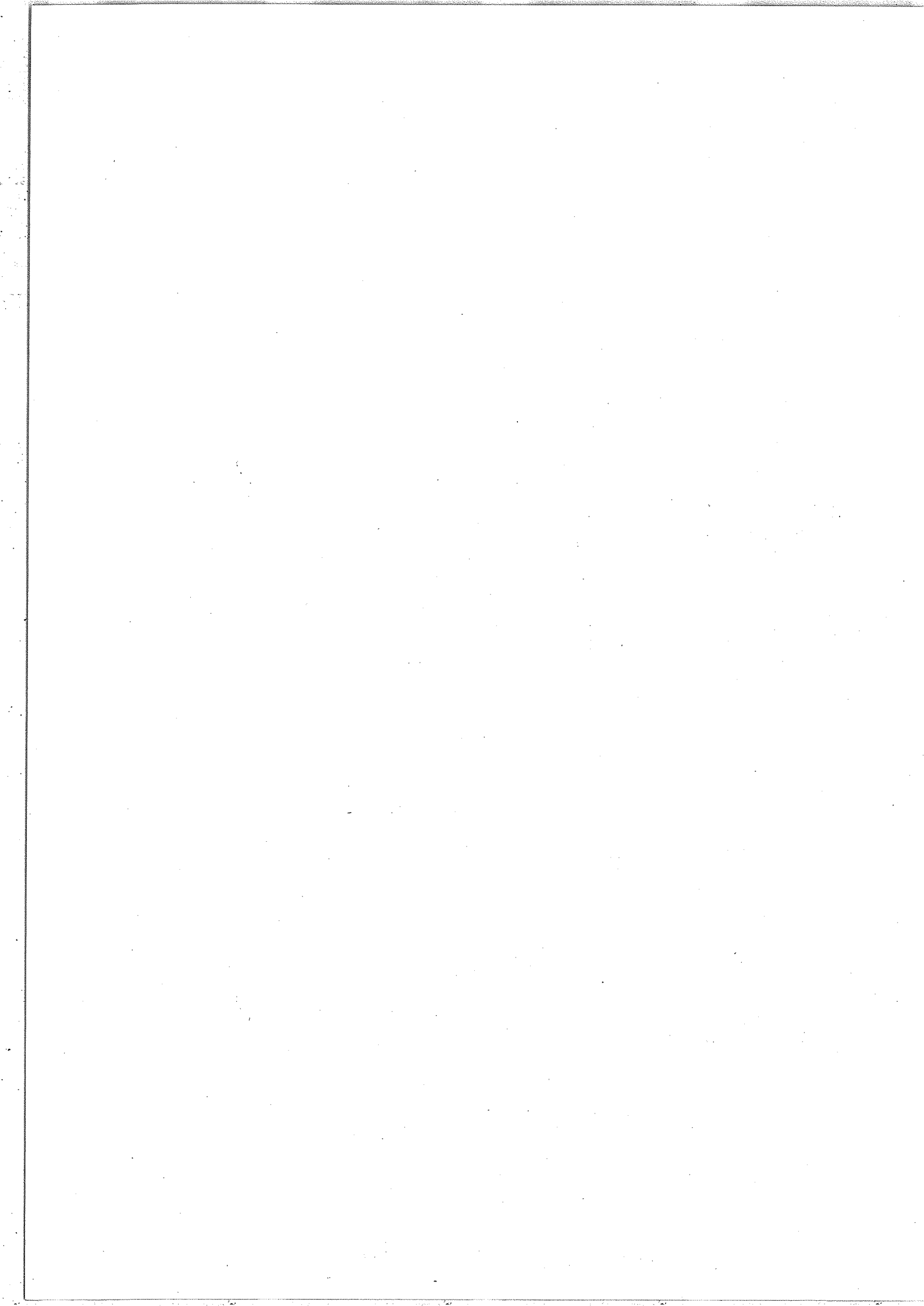


FIGURE II.6:

TRANSMISSION DE LA FLUORINE





Doppler proportionnel à σ . La limite de résolution de l'interféromètre, $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ou $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ suivant que la fonction d'appareil est ou n'est pas apodisée, reste comparable à la largeur des raies due à l'effet Doppler puisque celle ci varie par exemple de $5.4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ à $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ lorsqu'on étudie à 2000 cm^{-1} le spectre de molécules dont la masse est comprise entre $M = 20$ à $M = 100$. En conséquence nous n'avons pas jugé utile un accroissement de la différence de marche.

B - Description des modifications instrumentales

a) - Séparatrice

Les lames séparatrice et mélangeuse en quartz ont été remplacées par des lames en fluorine. La courbe de transmission, donnée sur la Figure II-6, montre que la condition $4RT \approx 1$ assurant l'optimum de contraste des franges est vérifiée jusqu'à $8.5 \mu\text{m}$ dans le cas de lames traitées avec une couche de Si $\frac{\lambda}{4}$ à $4.5 \mu\text{m}$.

b) - Récepteurs

Les récepteurs Pbs ont été remplacés par deux détecteurs InSb photovoltaïques refroidis à la température de l'azote liquide. Les récepteurs ne doivent fonctionner, sous peine de destruction, qu'à très basse température. Dans ce but un système de sécurité a été mis au point qui ne permet leur alimentation électrique que si la température est suffisamment basse (azote liquide). La chaîne électronique qui suit les détecteurs est identique à celle décrite dans la référence [1].

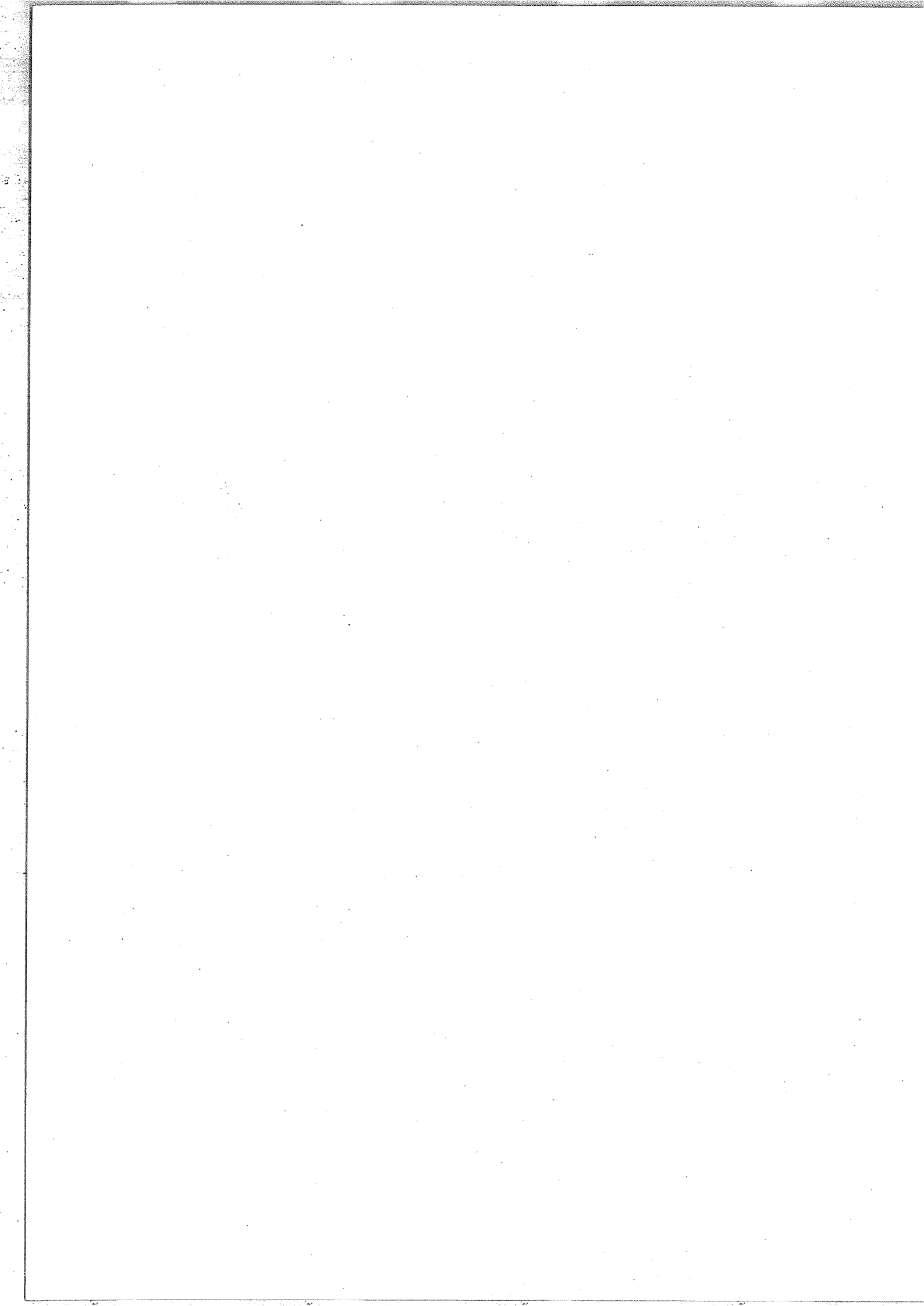
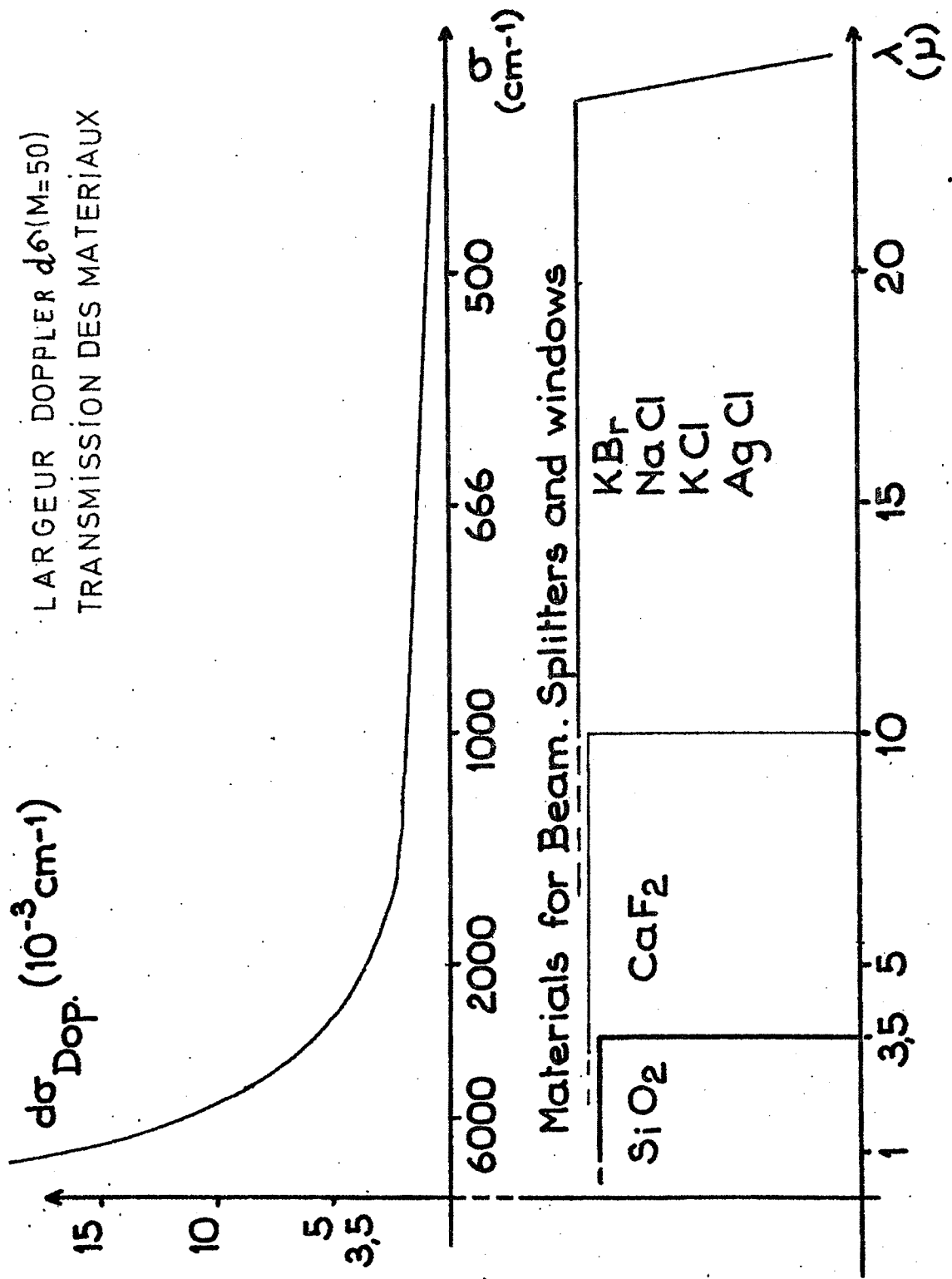
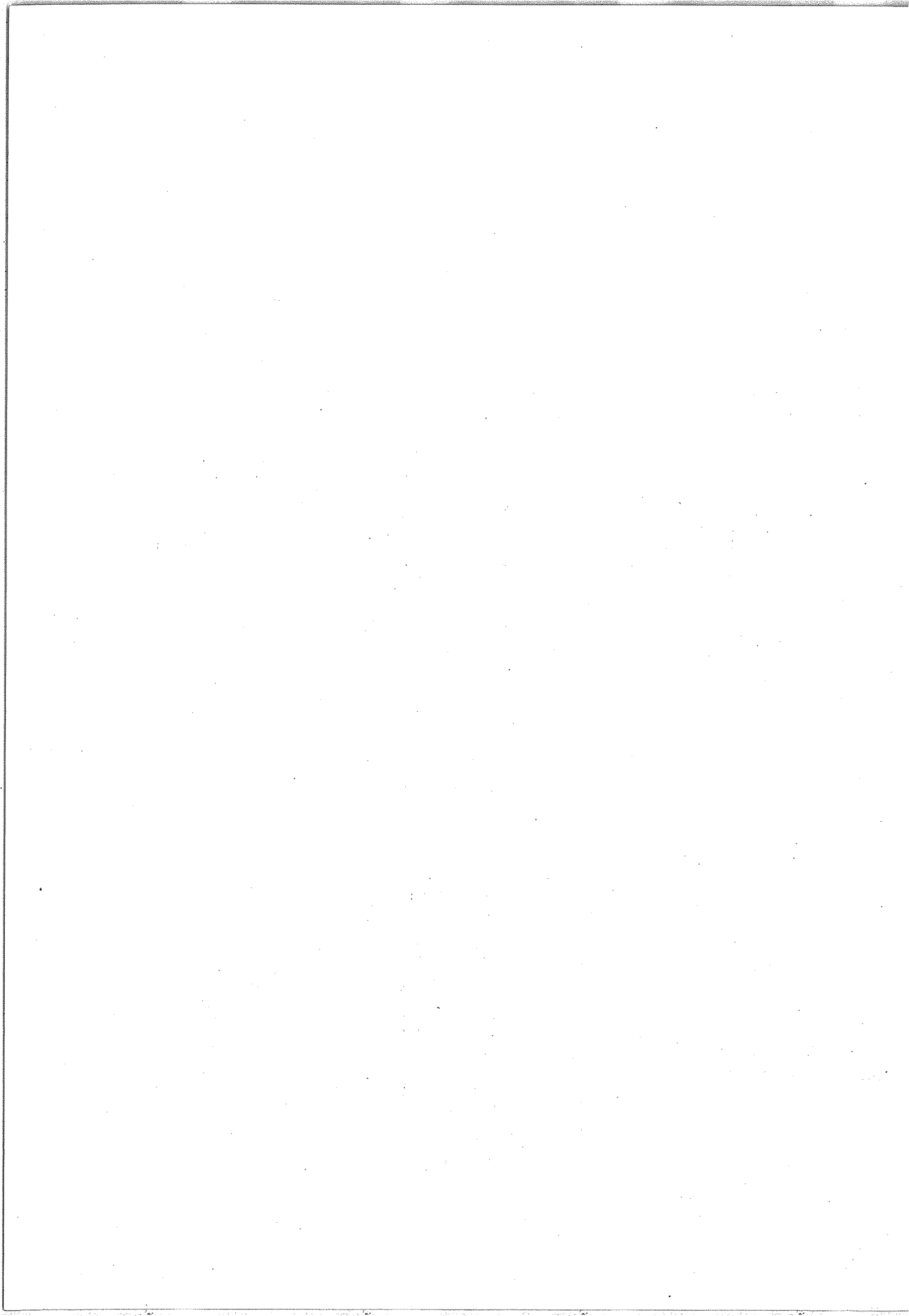


FIGURE II7:
LARGEUR DOPPLER $d\sigma(M=50)$
TRANSMISSION DES MATERIAUX





C - Extensions futures au delà de $6\mu\text{m}$

Pour les mêmes raisons que celles évoquées au paragraphe IV-A, il est souhaitable de pouvoir continuer à étudier les spectres d'absorption se trouvant au delà de $6\mu\text{m}$.

Si l'on désire que la largeur de la fonction d'appareil de l'interféromètre reste du même ordre de grandeur que la largeur des raies d'absorption, due principalement à l'effet Doppler, il est nécessaire d'augmenter la différence de marche dans l'appareil. La longueur d'onde pilote doit en conséquence être assez fine.

Les modifications suivantes sont en cours de réalisation :

- Optique en KBr - Récepteur : Ge Au

- Quadruplement de la différence de marche maximale :

$$\Delta_M = 8 \text{ m} \quad \text{d'où} \quad d\sigma = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \quad \text{apodisé}$$
$$\text{ou} \quad d\sigma = 0.63 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \quad \text{non apodisé}$$

- Pilotage de l'appareil par un laser He Ne émettant à $3.39\mu\text{m}$ et stabilisé sur une raie d'absorption de $^{12}\text{CH}_4$.

La figure (II-7) représente à la partie supérieure la variation de la largeur Doppler $d\sigma$ en fonction de σ pour une molécule de masse moyenne (50). Les domaines de transparence des matériaux optiques sont précisés sous la courbe.

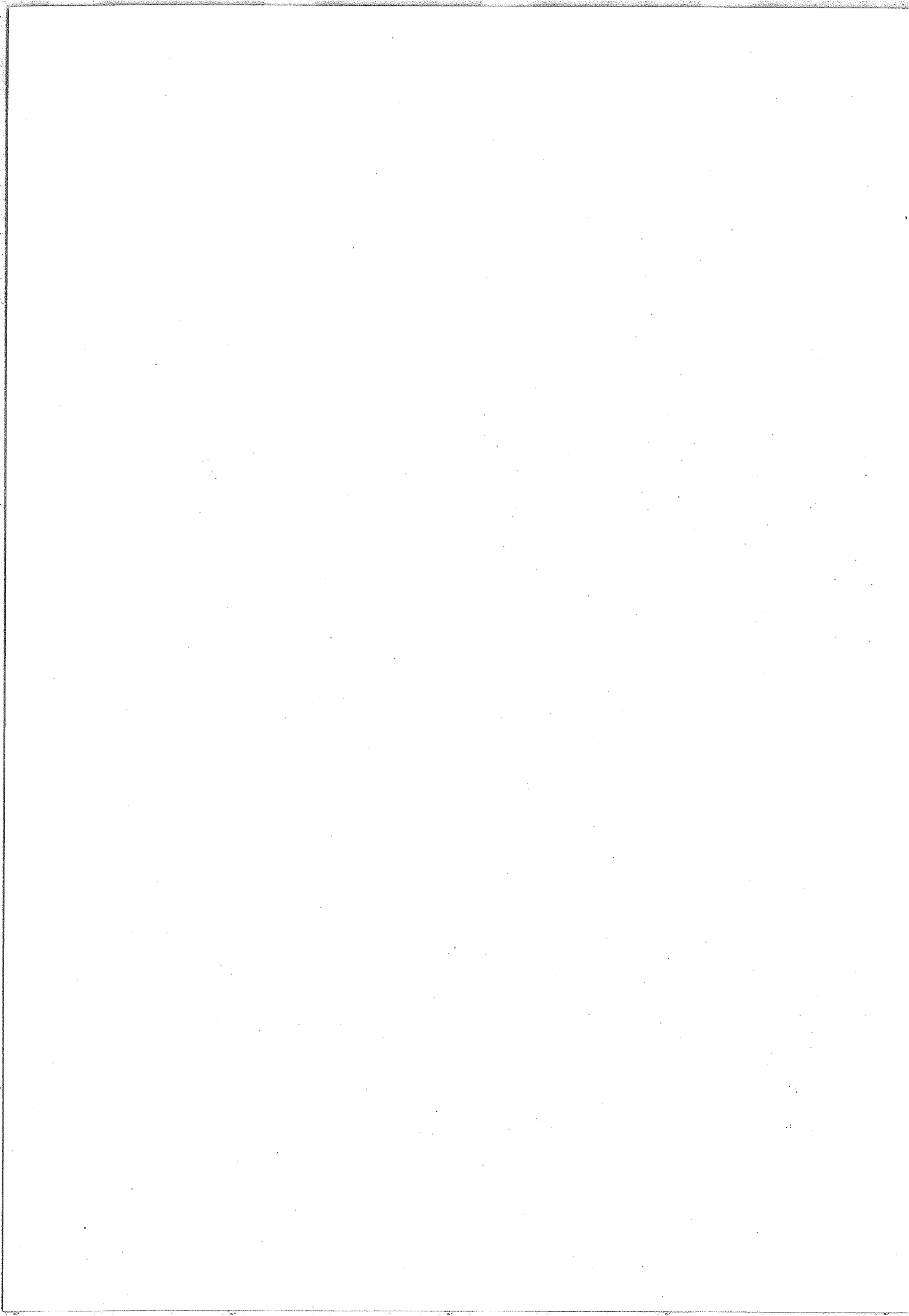
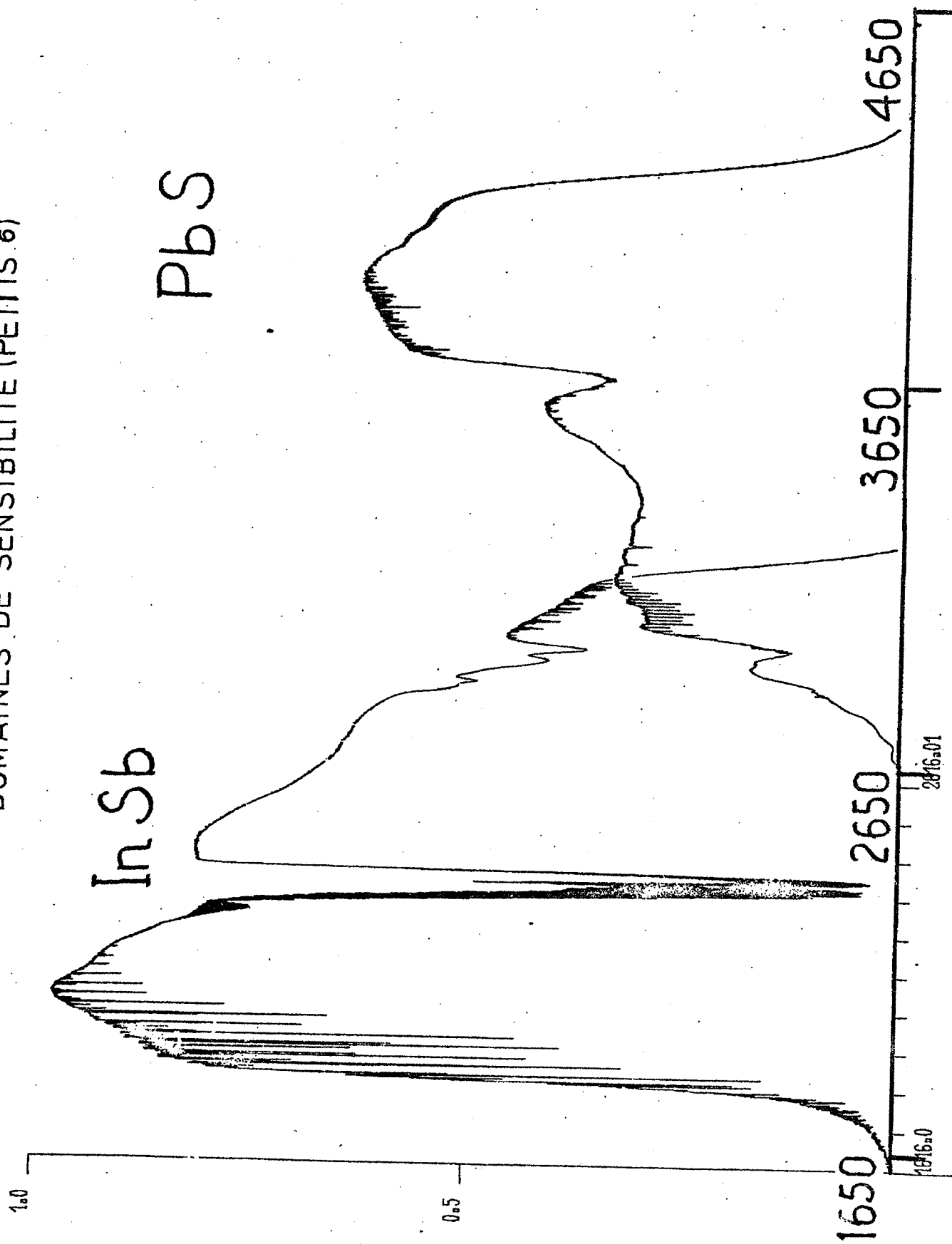
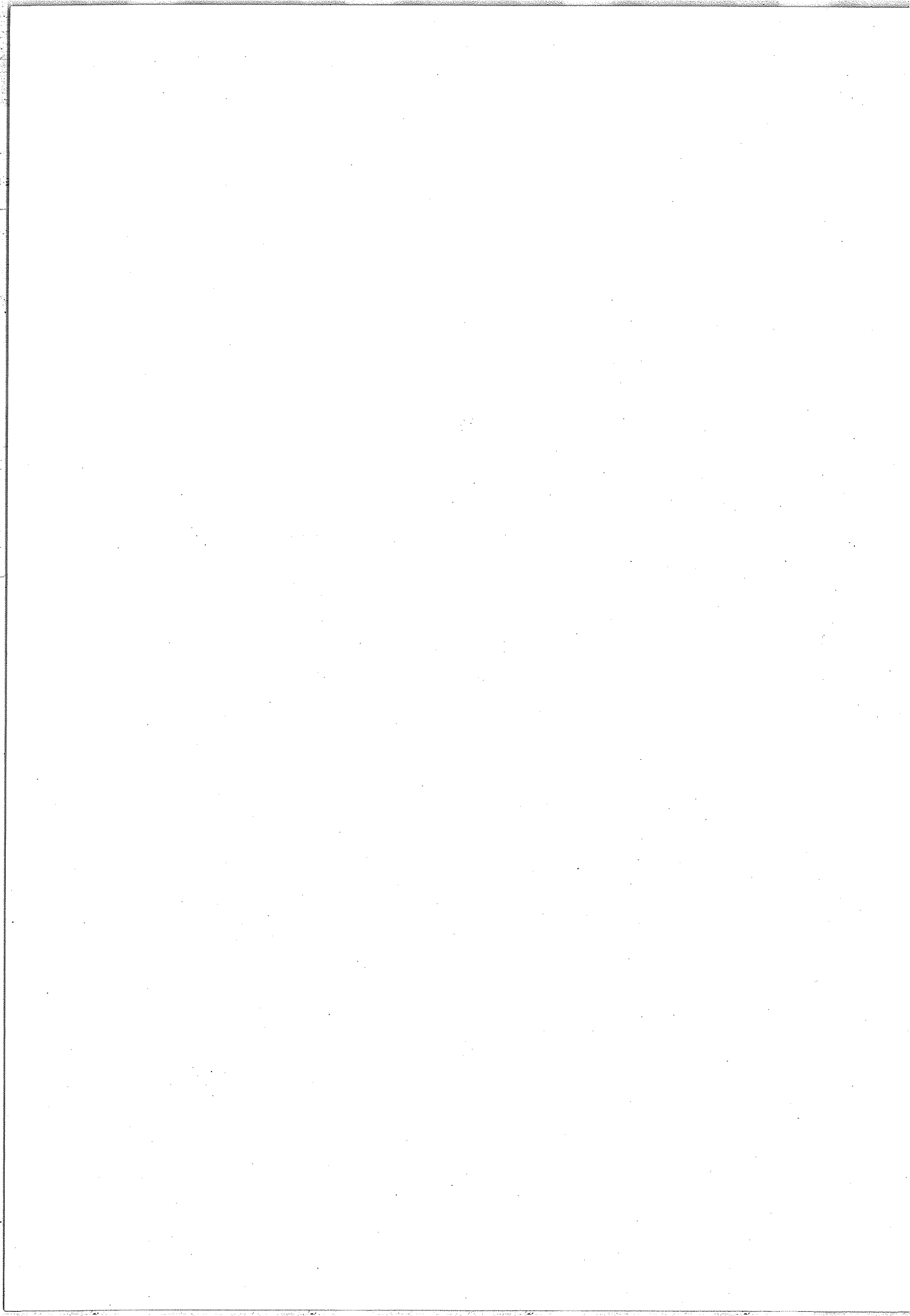


FIGURE II.8:
DOMAINES DE SENSIBILITÉ (PETITS σ)





Nous en déduisons que les modifications envisagées permettront d'obtenir, pour ce type de molécule, une fonction d'appareil apodisée plus fine que la largeur des raies jusqu'à 730 cm^{-1} ($13.7 \mu\text{m}$). Cette limite sera portée à 365 cm^{-1} ($27 \mu\text{m}$) si l'on n'apodise pas la fonction d'appareil. Pour une molécule très lourde ($M = 200$) les limites précédentes deviennent 1460 cm^{-1} ($6.8 \mu\text{m}$) et 730 cm^{-1} ($13.7 \mu\text{m}$).

V - RESULTATS

Nous nous limitons volontairement à quelques résultats significatifs.

Le domaine spectral de fonctionnement a été très largement étendu. La figure II-8 montre les domaines de sensibilité vers les faibles nombres d'ondes des deux récepteurs PbS et InSb. L'illustration est obtenue en enregistrant un spectre à très basse résolution (6 cm^{-1}). Les domaines spectraux se recouvrent très largement. Dans le cas du récepteur InSb seul l'interféromètre est sous vide ; l'absorption parasite par l'eau est visible jusqu'à 2000 cm^{-1} et celle de CO_2 très intense vers 2300 cm^{-1} .

Les avantages retirés de la mise sous vide totale de l'appareil sont illustrés sur la figure II-9. Elle représente une partie d'un spectre à haute résolution ($5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) de la molécule $^{14}\text{N}_2^{18}\text{O}$. La trace inférieure a été enregistrée avec un parcours d'un mètre sous vide partiel. Dans ce cas

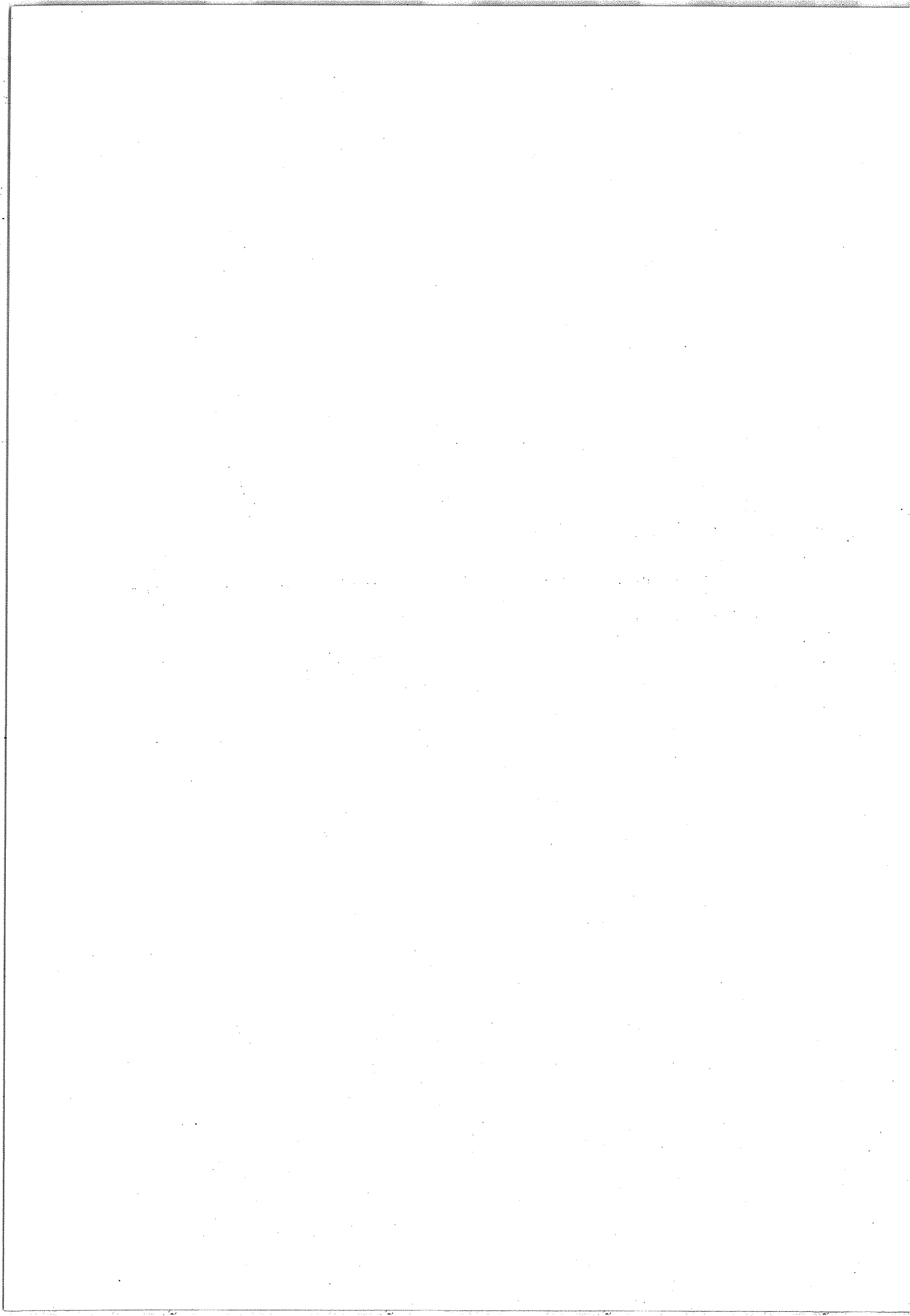
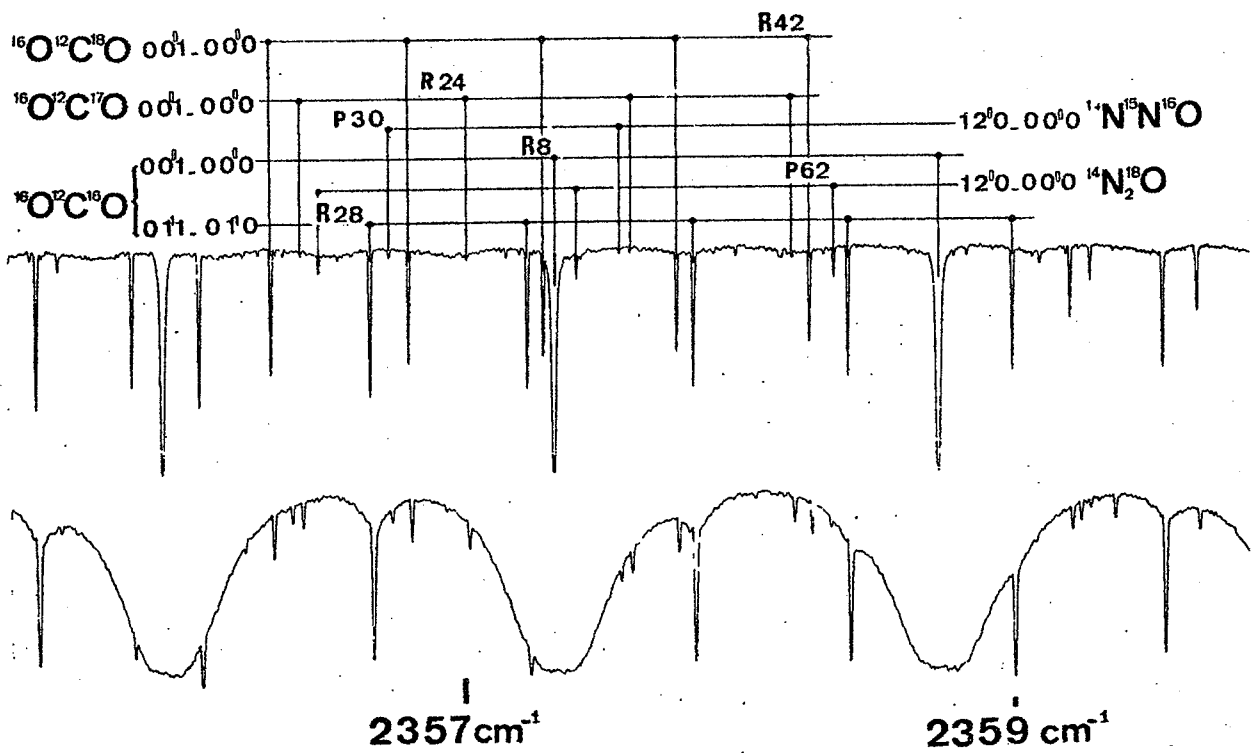
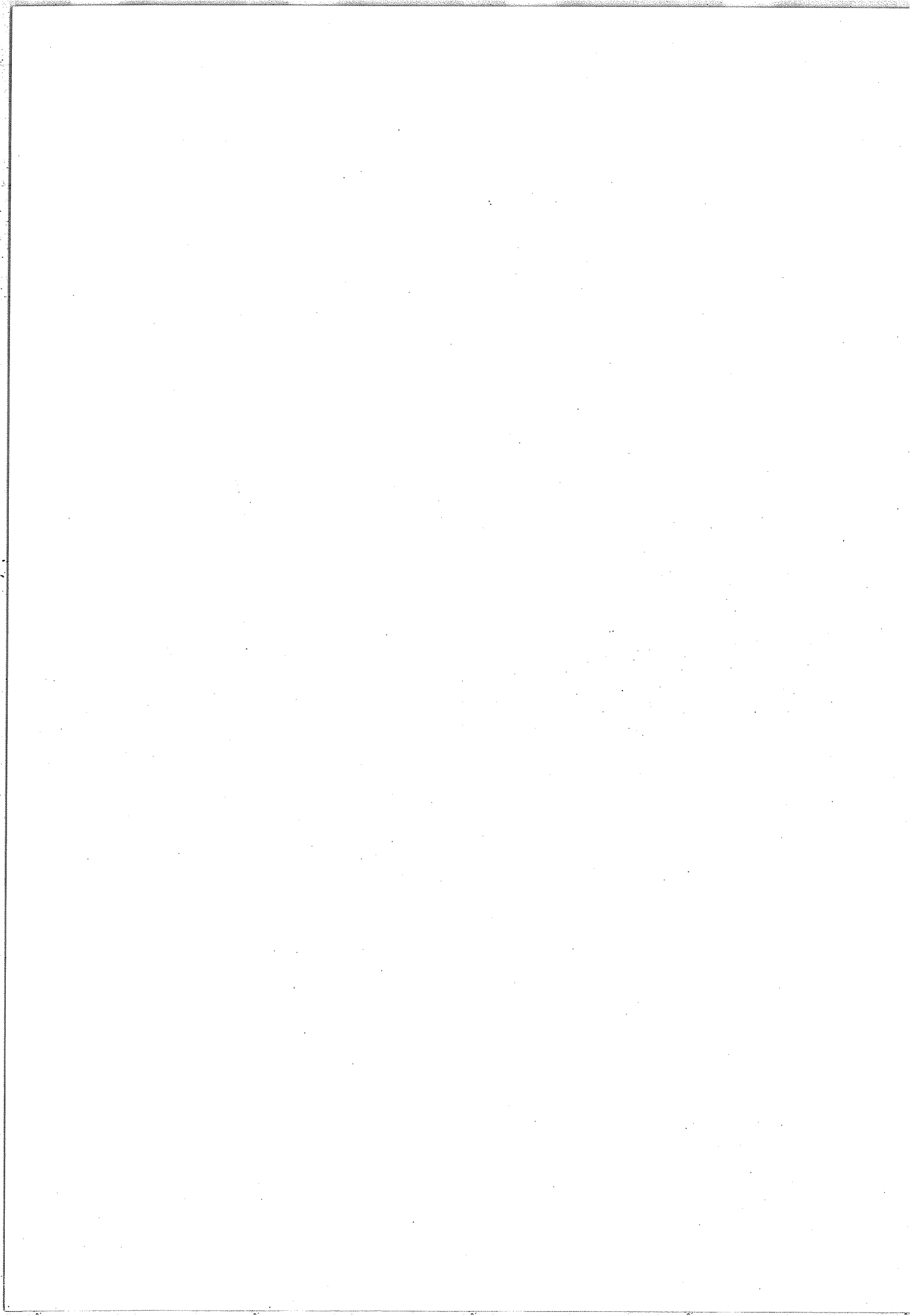


FIGURE II.9 : RÉSULTATS DE LA MISE SOUS VIDE COMPLÈTE





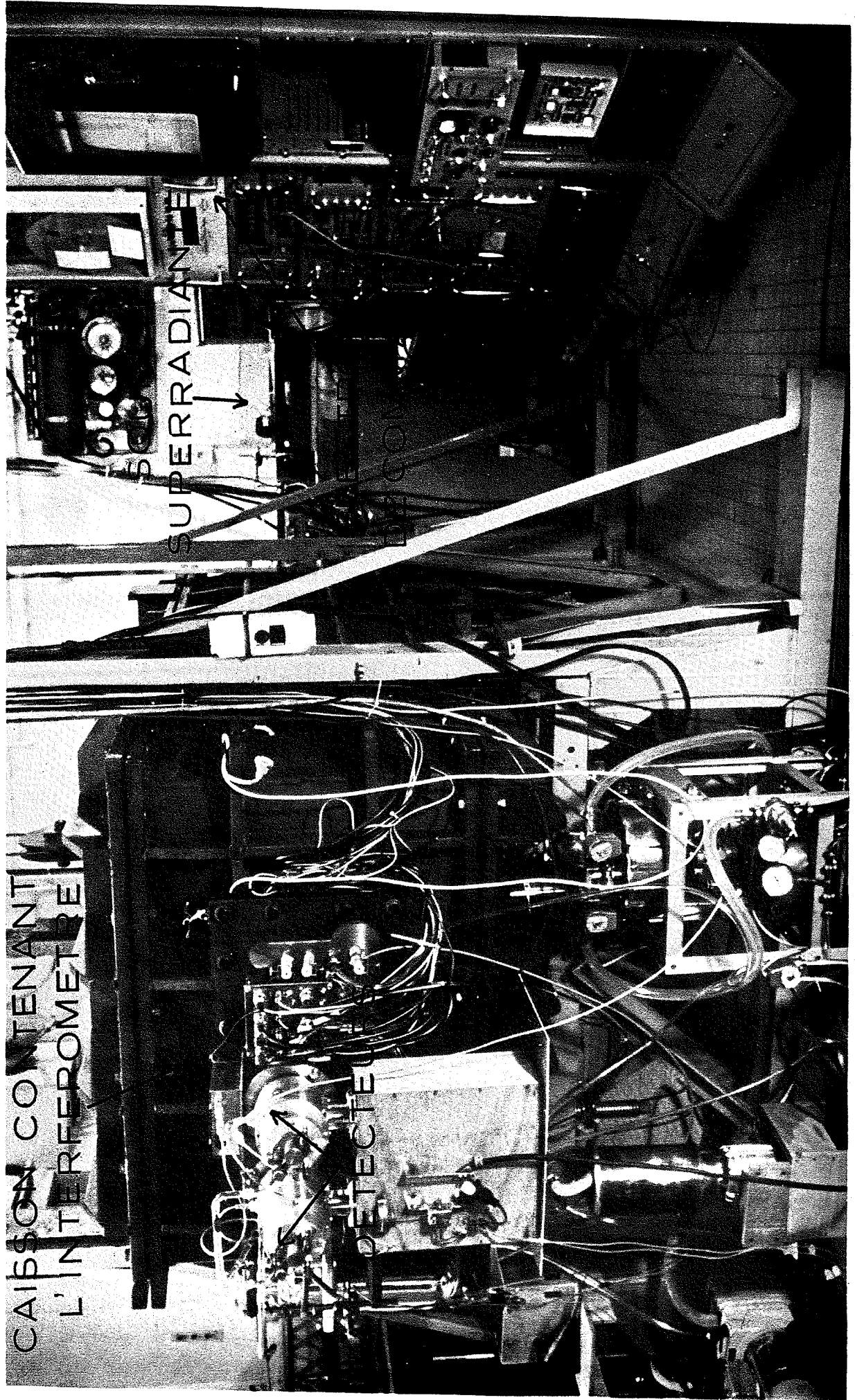
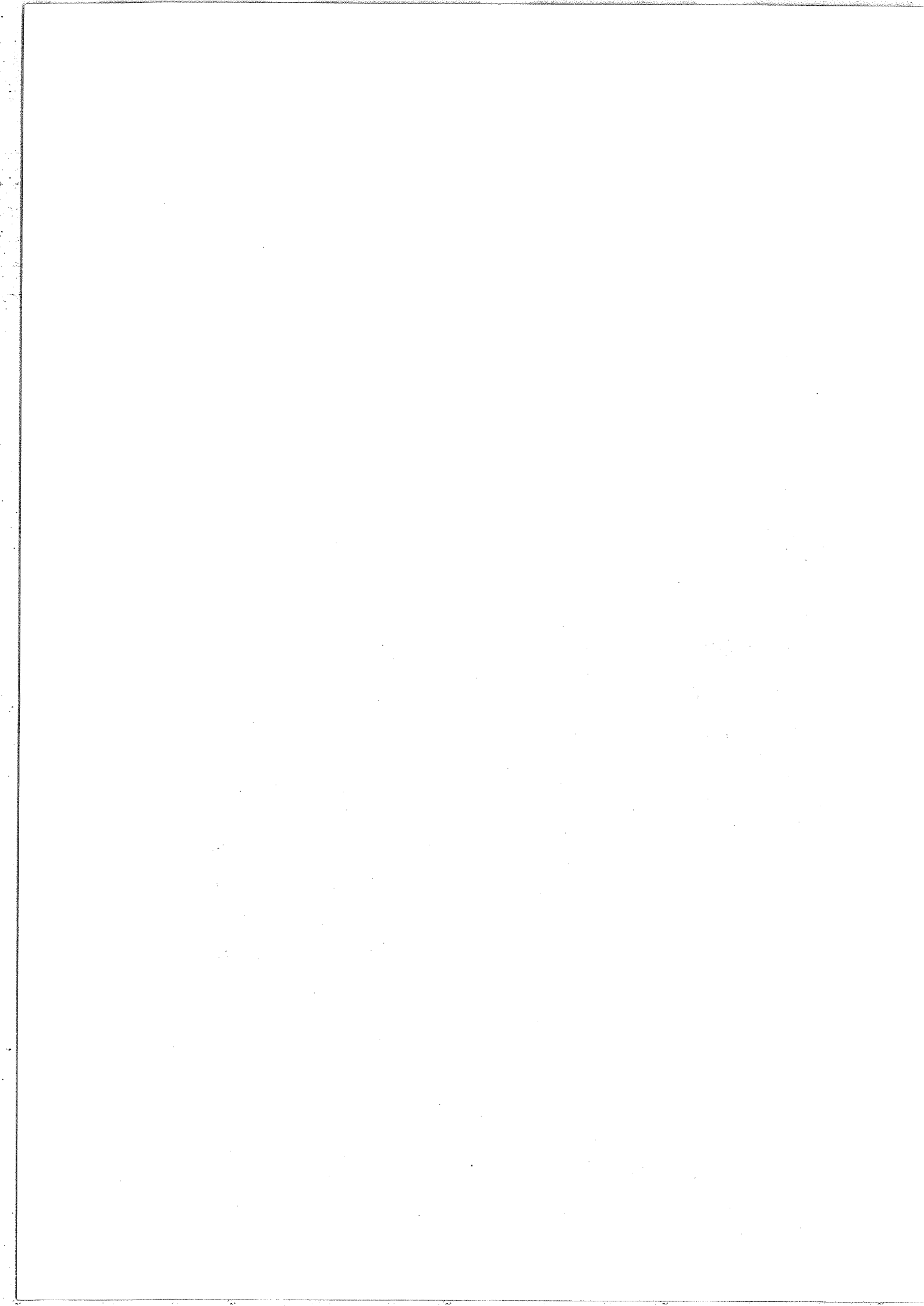


PHOTO 3



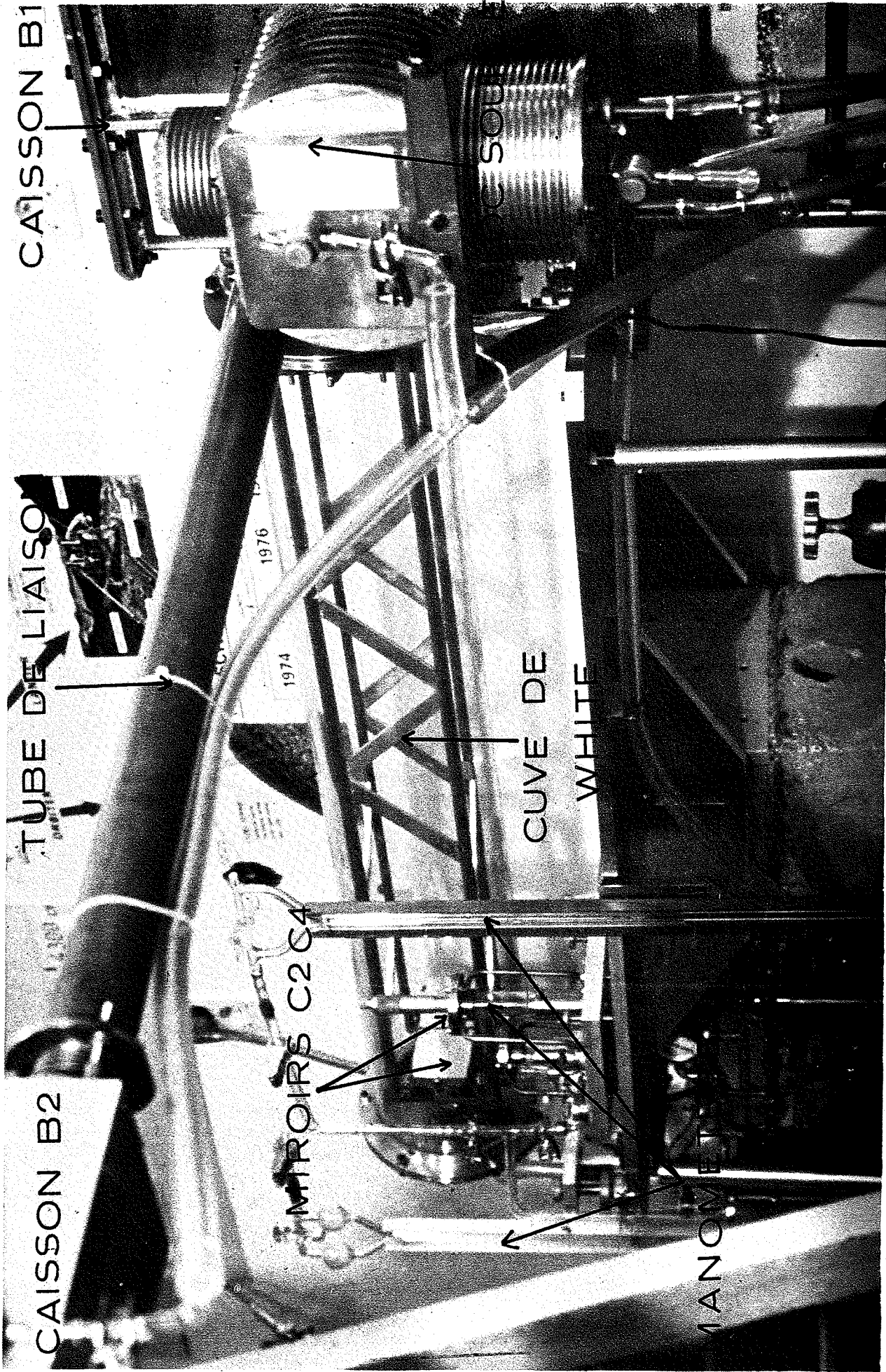


PHOTO 4



la circulation d'un gaz neutre, l'azote, est effectuée pour évacuer le gaz carbonique. Malgré cela, la bande ν_3 de ce gaz est très absorbante et nuit aux interprétations et à la qualité des pointés. Néanmoins, sans cet isolement par un gaz neutre, l'absorption serait complète et la région absolument opaque. La trace supérieure représente le spectre obtenu après la mise sous vide totale du trajet optique depuis la source jusqu'aux récepteurs. Le vide réalisé, compris entre 0.1 mm de Hg et 0.01 mm Hg suivant les compartiments, n'est pas suffisant pour faire disparaître toute l'absorption par CO_2 . Il permet au contraire, d'obtenir un spectre de CO_2 bien résolu qui peut être étudié pour lui-même et ne recouvre pas le spectre étudié de N_2O . Cependant, en cas de nécessité, toute trace de CO_2 est éliminée en pompant en permanence sur les divers caissons.

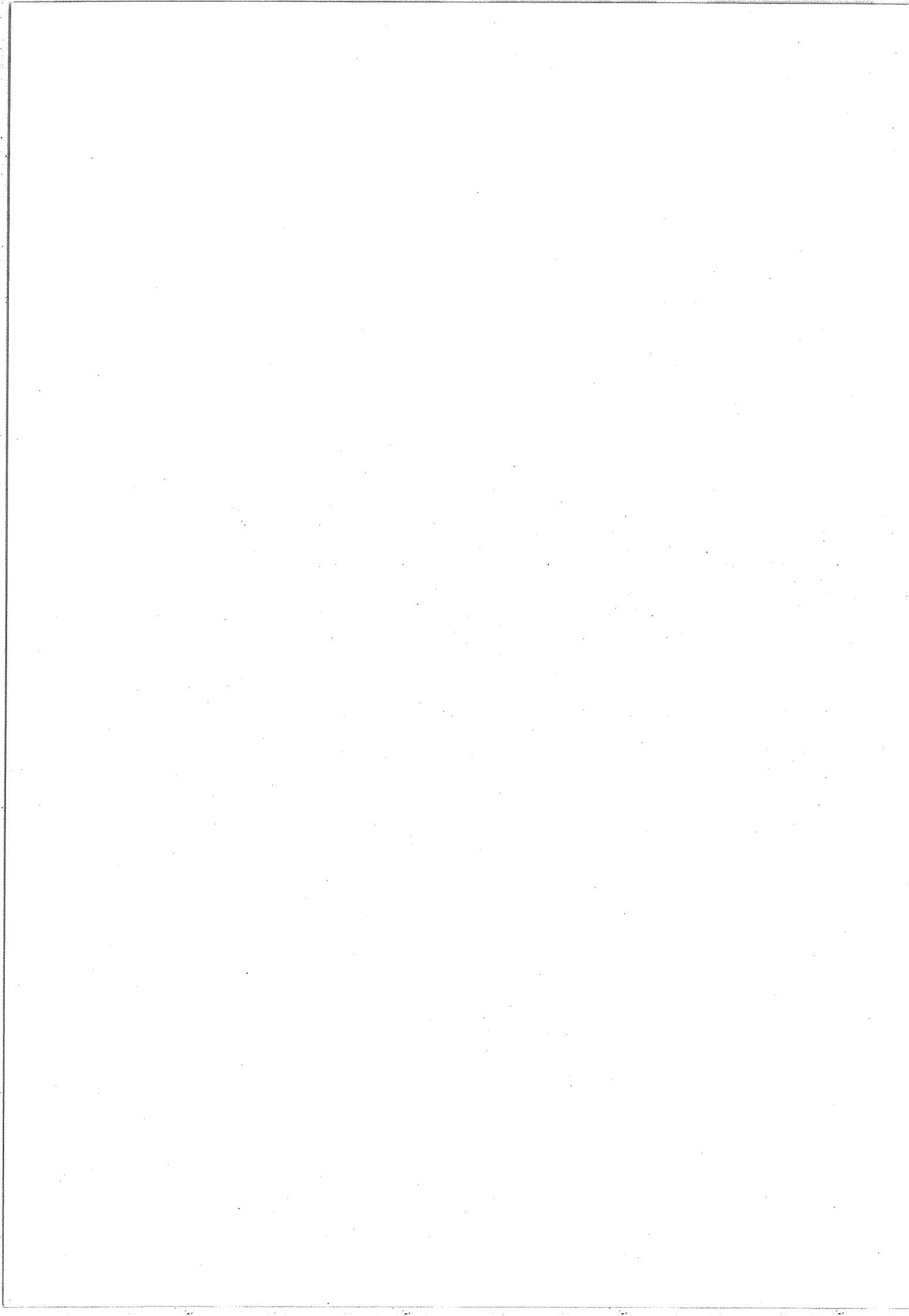
Comme il a été montré au paragraphe IV-B le changement de domaine spectral a entraîné la modification des couches réfléchissantes des lames séparatrices, le remplacement des détecteurs et le déplacement d'un grand nombre de miroirs. A titre de contrôle des effets instrumentaux, nous avons comparé les nombres d'ondes d'une même raie d'absorption présente dans les spectres obtenus avec l'un ou l'autre des détecteurs. Leur différence est la même que celle rencontrée habituellement dans l'enregistrement successif de deux spectres avec le même récepteur c'est-à-dire qu'elle est de l'ordre de $0.1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

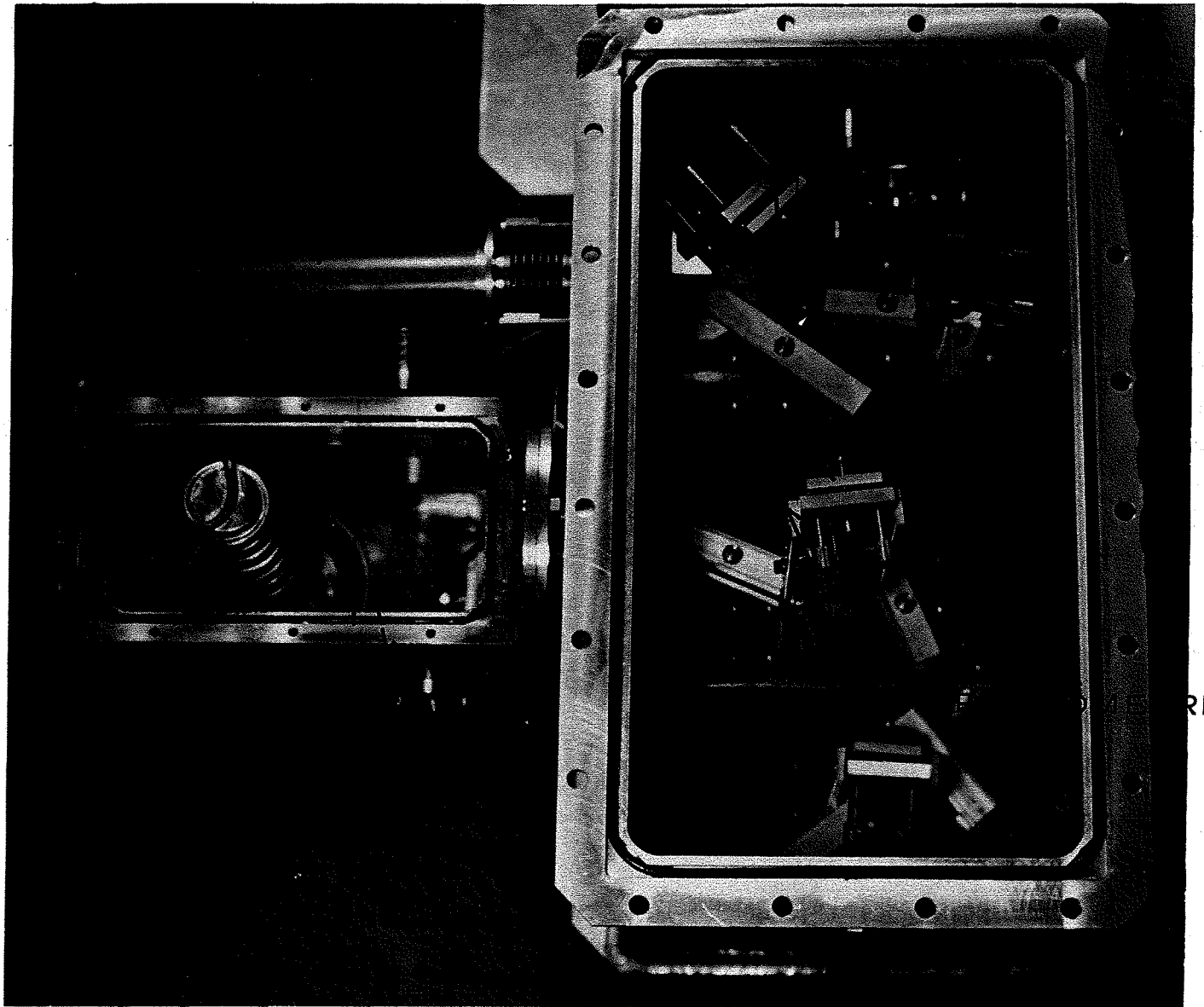
Nous illustrons les réalisations instrumentales par les photographies 3, 4, 5. La photographie 3 est une vue d'ensemble de l'interféromètre. L'appareil est isolé dans son caisson étanche. Les boîtiers contenant les détecteurs sont solidaires du caisson. L'appareillage complexe de la circulation d'huile, nécessaire au mouvement de l'oeil-de-chat mobile, est disposé aussi vers l'arrière de l'interféromètre. Les principaux éléments de l'électronique de commande sont visibles à droite de la photographie : ils sont composés principalement des systèmes d'asservissement de la différence de marche, de variation pas à pas de cette différence de marche et des systèmes de détection et de stockage du signal reçu par les récepteurs. La photographie met en évidence le caractère très compact de cet ensemble électronique complexe. La platine portant la source pilote est visible à l'arrière plan.

La photographie 4 représente les éléments schématisés sur la figure II-2 depuis la source jusqu'à l'interféromètre. Au premier plan le bloc sources est suivi du caisson B_1 contenant l'optique de liaison. Ensuite nous observons la cuve de White avec ses deux miroirs C_2 et C_4 . Les manomètres utilisés lors du remplissage de la cuve avec le gaz à étudier sont de deux types : un manomètre à phtalate de butyle et un manomètre à mercure. La liaison entre le caisson B_1 et le caisson B_2 est réalisée grâce à un tube métallique, ce qui assure l'isolement du faisceau optique depuis la source jusqu'à l'interféromètre.

La photographie 5 représente une vue de dessus du bloc sources et du caisson B_1 lorsque ces deux enceintes sont ouvertes. On distingue le global S_1 entouré par un système de refroidissement à eau puis la source blanche S_1 . Une ouverture, fermée par une fenêtre, est pratiquée dans le bloc sources; nous avons ainsi la possibilité d'étudier le spectre émis par des sources extérieures au bloc. Dans celui-ci on aperçoit le miroir plan P_1 mobile qui permet de diriger vers le caisson B_1 l'une des sources au choix de l'opérateur. Dans le caisson B_1 seuls les miroirs suivants sont visibles : P_3 , P_4 , P_5 , C_5 . Les deux systèmes de miroirs P_2, C_1, P_3 et P_4, C_5, P_5 sont en fait situés à deux niveaux différents ; les miroirs P_4 , C_5, P_5 sont posés sur une platine horizontale située au dessus du fond du caisson où sont posés les miroirs P_2, C_1, P_3 . Lorsque le faisceau quitte le caisson B_1 pour se diriger vers la cuve il traverse un filtre qui isole le domaine spectral choisi pour l'enregistrement. Nous disposons de 4 filtres différents placés dans un barillet tournant commandé depuis l'extérieur du caisson B_1 .

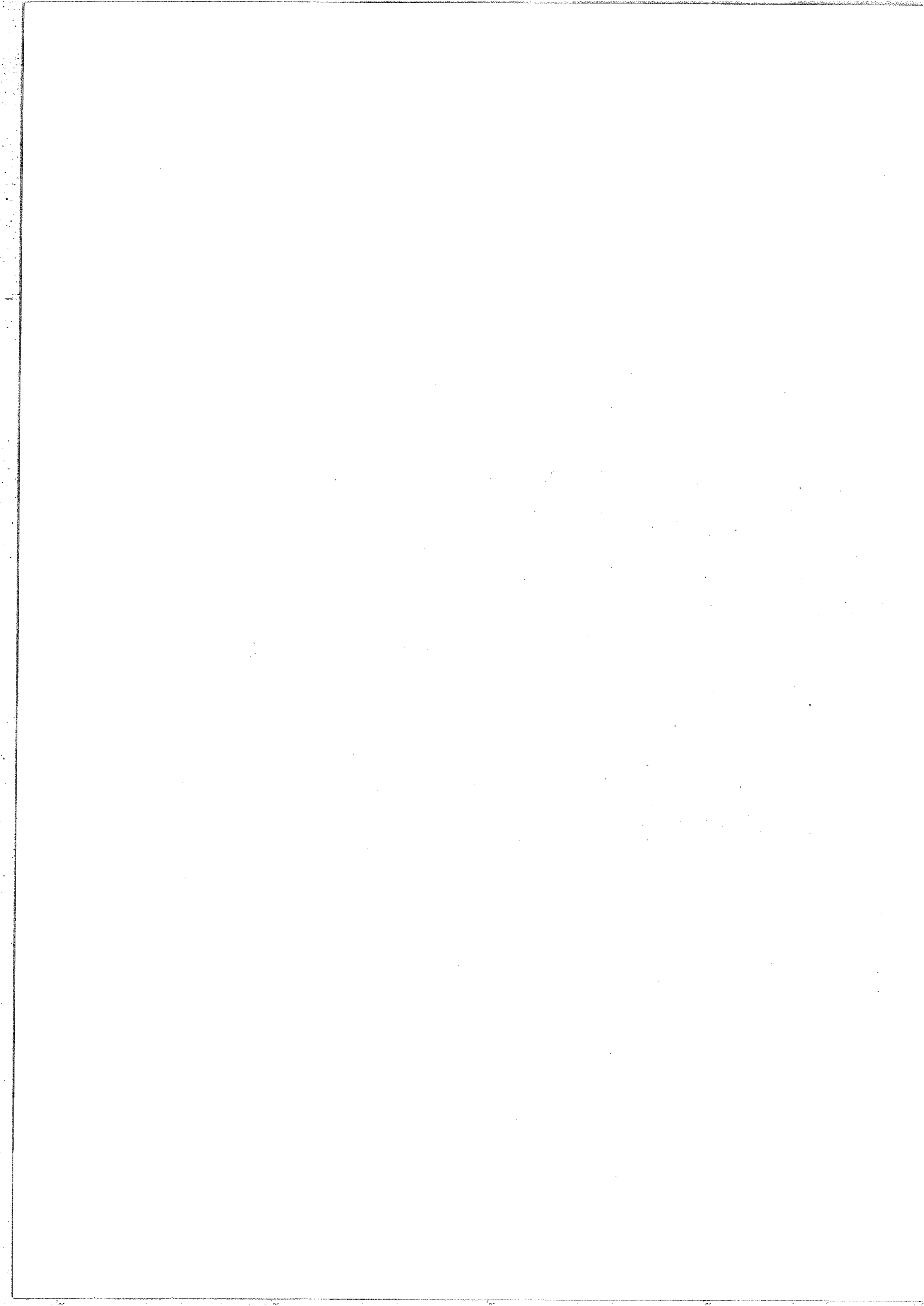
Lors de la mise sous vide totale de l'appareil un grand nombre de dispositifs de réglages a été implanté dans les divers caissons. Tous ces dispositifs sont commandés depuis l'extérieur.





----> -- MARCHE DU FAISCEAU

PHOTO 5



VI - SPECTROSCOPIE A L'AIDE DE LASERS. COMPARAISON AVEC LA SPECTROSCOPIE AVEC L'INTERFEROMETRE (*)

A - Préambule

Lorsqu'on désire étudier le spectre d'absorption infrarouge d'une molécule stable qui s'étend sur un large domaine spectral il est préférable d'employer l'interféromètre plutôt qu'un des appareils "classiques" : spectromètres à réseaux, SISAM, spectromètres à grilles, ... qui étaient les seuls instruments disponibles jusqu'à une date récente.

- La meilleure limite de résolution de ces appareils, obtenue par multiples passages de la lumière sur le disperseur, est voisine de $15 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Elle est donc trois fois plus grande que celle de l'interféromètre. Ce facteur est important car la largeur des raies d'absorption étudiées dans le proche infrarouge est généralement inférieure à $15 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Il en résulte que, pour les appareils classiques, la finesse de la fonction d'appareil constitue une des limites importantes de la précision d'analyse.

- La vitesse d'enregistrement des appareils classiques est de plusieurs ordres de grandeur plus faible si l'on compare deux spectres présentant le même rapport signal sur bruit mais où chaque appareil conserve sa propre largeur de fonction d'appareil. Si l'on suppose que l'on puisse obtenir des résolutions comparables, en conservant le même rapport signal sur bruit, on arrive à des temps d'enregistrement voisins du siècle à comparer aux quelques heures nécessaires avec l'interféromètre.

(*) Référence générale : Laser Spectroscopy of Atoms and Molecules. H. Walter. Ed. Springer Verlag.

- La précision de la mesure des nombres d'ondes est aussi supérieure lorsqu'on utilise l'interféromètre à la place d'un appareil classique : cela est dû au fait que pour mesurer et comparer des longueurs d'ondes la spectroscopie par Transformée de Fourier est la mieux adaptée ; à condition toutefois de savoir définir et contrôler avec précision la différence de marche dans l'interféromètre.

Cependant, depuis quelques années, de nouvelles expériences ont été réalisées qui utilisent toutes des lasers ; des résultats ont été obtenus concernant la position et l'intensité de transitions moléculaires. A l'issue de ces expériences certaines performances spectroscopiques sont supérieures à celles de notre interféromètre, aussi une comparaison semble nécessaire. Nous ne comparons nos résultats qu'avec ceux obtenus par les expériences de spectroscopie linéaire dans lesquelles la limitation fondamentale de la précision d'analyse demeure l'effet Doppler.

Dans la première partie nous décrivons brièvement les nouvelles expériences qui utilisent toutes des lasers :

- fréquence du laser fixe : spectroscopie laser à balayages par effets Stark ou Zeeman - méthode de double résonance ;
- fréquence du laser variable continûment : lasers à diode - lasers Raman spin-flip - lasers à colorants ;
- mélange de fréquences lasers, l'une fixe et l'autre variable.

Dans la seconde partie nous comparons les performances de l'interféromètre à celles des réalisations existantes qui utilisent les nouvelles méthodes précédentes. La comparaison effectuée dans le proche infrarouge, où s'exprime pleinement l'avantage Multiplex, porte sur les caractéristiques spectroscopiques suivantes :

- la largeur spectrale de la fonction d'analyse ;
- le domaine spectral étudiable ;
- la vitesse d'enregistrement ;
- la mesure des intensités ;
- la précision de la mesure des nombres d'ondes.

B - Description sommaire des méthodes de spectroscopie utilisant des lasers

a) Fréquence laser fixe

α) - Balayages par effets Stark [12], Zeeman [40] [41]

Le gaz à étudier est soumis au rayonnement d'un laser moléculaire qui émet sur la fréquence d'une raie de rotation d'une bande de vibration-rotation. Simultanément le gaz est soumis à un champ électrique ou magnétique qui scinde chaque niveau rotationnel de nombre quantique J en sous-niveaux et

déplace la fréquence de ces derniers. On fait varier le champ pour amener les transitions entre sous-niveaux en coïncidence avec la longueur d'onde du laser. Si le champ appliqué est assez intense et les moments dipolaires électriques de la transition suffisamment grands on peut étudier tous les niveaux situés entre les longueurs d'ondes d'émission consécutives du laser. Le spectre est alors explorable sur toute la bande de vibration-rotation où émet le laser.

Jusqu'à ce jour seuls les lasers à CO_2 , N_2O (vers $10\mu\text{m}$) et CO (vers $5\mu\text{m}$) ont été utilisés. Les molécules étudiées par effet Stark sont principalement [12] : NH_3 , H_2CO , CH_3F , CH_3Cl , CH_2CF_2 , et par effet Zeeman [40] : NO , radicaux CH , OH , SH [41].

B) - Méthode de double résonance [13]

Cette méthode a été largement utilisée dans le domaine spectral des microondes où l'on dispose de sources de radiations à fréquence variable. Avec le développement du laser les expériences de double résonance dans les domaines infrarouge et visible sont devenues possibles.

Les résultats les plus nombreux ont été obtenus par la méthode d'absorption à deux photons infrarouge et microonde. Une fréquence variable microonde est "ajoutée" à la fréquence fixe d'un laser. De cette façon on rend le laser accordable et beaucoup de quasi-coïncidences entre longueurs d'ondes lasers

et transitions infrarouges peuvent être utilisées.

Le laser à N_2O a servi de source de pompage pour les expériences de double résonance dans la bande ν_2 de $^{14}NH_3$ et $^{15}NH_3$ [14]. Les molécules NO_2 et SiH_4 ont aussi été étudiées par double résonance dans la zone spectrale de $10\mu m$.

b) Lasers à longueur d'onde variable

Rappelons brièvement le principe de fonctionnement des lasers : ils sont formés par un milieu actif qui présente un profil de gain $g(\sigma)$ en fonction du nombre d'ondes σ . Ce milieu est placé dans une cavité résonnante de longueur L . La cavité possède des modes de transmission séparés par la distance spectrale $\frac{1}{2nL}$ où n est l'indice du milieu pour le nombre d'ondes σ . L'émission laser se produit près des pics de transmission de la cavité. Si l'on veut obtenir une longueur d'onde bien définie la cavité doit osciller sur un seul mode. Si la courbe de gain s'étend sur un grand domaine spectral on peut isoler un mode particulier à l'aide d'un sélecteur optique (filtre, étalon Fabry-Pérot, prisme, réseau ou combinaison de ces éléments). Lorsque cela est possible on peut également diminuer la longueur L de la cavité de façon à ce que la distance entre modes soit supérieure à la largeur spectrale de la courbe de gain. Pour faire varier la longueur d'onde d'émission du laser on doit donc déplacer en concordance la courbe de gain globale du laser et le mode de transmission. Généralement on balaye un intervalle entre ordres en déplaçant

finement la position spectrale des modes et ensuite la courbe de gain est translatée en faisant varier un paramètre physique du milieu amplificateur.

a) - Lasers à diode [15] [16]

Les lasers à semi-conducteurs fonctionnent par émission stimulée à travers un "gap" d'énergie. L'inversion de population est créée par injection d'électrons à travers le gap, soit par un courant électrique (lasers à diode), soit par pompage optique ou par excitation électronique.

La longueur d'onde d'émission est déterminée par la valeur du gap donc par la composition chimique de la diode, la température de celle-ci, les champs électrique et magnétique appliqués, la pression.

Les principales études effectuées à l'aide de lasers à diode sont :

- enregistrement d'une bande ou de quelques raies de vibration-rotation pour les molécules SO_2 [17], C_2H_4 [18], CO_2 [19], SF_6 [20] ;

- résolution de structures très serrées : dédoublement Λ dans NO [21], structure hyperfine dans NO [22], spectre de rotation magnétique de NO [23] ;

- études de modification du profil des raies de H_2O [24] par effet de l'augmentation de la pression du gaz ;

- études d'élargissement par pression des raies de CO_2 [19] et CO [25].

β) - Lasers Raman spin-flip [26]

Dans ces lasers on considère la diffusion Raman d'un photon de fréquence ω_0 à la fréquence ω_s dans un cristal semi-conducteur. La conservation de l'énergie rend nécessaire l'absorption de la quantité d'énergie $\hbar(\omega - \omega_s)$ par le matériau. Dans les lasers Raman spin-flip cette énergie est absorbée pour renverser le sens du spin des électrons du matériau soumis à un champ magnétique B . On a alors :

$$\omega_s = \omega_0 - g \mu_B B$$

où g est le facteur gyromagnétique de l'électron et μ_B le magnéton de Bohr. Cette équation ne décrit que la diffusion Stokes d'ordre un. Il existe des lasers où interviennent les diffusions d'ordre deux, trois et la diffusion Anti-Stokes.

La position de la courbe de gain et celle des modes de la cavité (formée par le cristal) sont modifiés en changeant le champ magnétique B appliqué.

Jusqu'à présent la fréquence de pompage ω_0 a été fournie par des lasers à CO_2 et N_2O émettant vers $10\mu\text{m}$. Le cristal employé est InSb .

Les principales applications sont relatives à l'étude à très haute résolution des molécules H_2O , NH_3 , NO [26] sur des domaines spectraux de quelques cm^{-1} .

γ) - Lasers à colorants [27], [28]

Bien qu'ils émettent principalement dans le visible,

nous mentionnons ces lasers à longueur d'onde variable car ils sont utilisés dans les méthodes de somme ou différence de fréquences. Dans les matériaux actifs utilisés, qui sont des colorants, les niveaux d'énergie se répartissent en états singulets et en états triplets. Les durées de vie différentes des états du premier singulet excité permettent d'expliquer pourquoi une inversion de population s'établit entre le niveau de plus basse énergie du premier singulet excité et l'un quelconque des niveaux du singulet de base lorsque le colorant est soumis à une radiation de pompage. Les niveaux du singulet de base forment un continuum dont la largeur spectrale détermine la largeur où la lumière de fluorescence est émise. La fréquence de l'oscillation laser est ajustable dans l'intervalle de fréquence de la fluorescence qui n'est pas commun avec l'absorption.

Pour la rhodamine 6G, colorant couramment utilisé, le domaine d'émission est compris entre 5700 \AA et 6200 \AA .

c) Mélange de fréquences [29] [30]

Si l'on envoie sur un cristal non linéaire deux ondes monochromatiques de fréquences ω_1 et ω_2 , apparaît soit la fréquence somme $\omega_1 + \omega_2$ ou la différence $\omega_1 - \omega_2$. Pour la région spectrale infrarouge seules les différences de fréquences ont été utilisées jusqu'à ce jour.

La fréquence fixe est fournie par un laser stabilisé : laser atomique ou laser moléculaire émettant sur la fréquence d'une raie de vibration-rotation (lasers à CO_2 , N_2O , CO). La fréquence variable provient de l'émission d'un laser à longueur d'onde variable de façon continue : laser à colorants, laser Raman spin-flip, laser moléculaire, laser à diode.

La méthode de différence de fréquences est une des seules qui, en spectroscopie d'absorption moléculaire, a permis l'étude complète d'une bande de vibration-rotation (bande ν_3 de la molécule CH_4 [29]).

L'utilisation du cristal de LiNbO_3 limite le domaine spectral étudiable à $4.2\mu\text{m}$. Des expériences récentes ont été effectuées dans la zone de $11\mu\text{m}$ en employant un cristal de Te [31]. Il est aussi possible d'utiliser les cristaux de InSb , CdSe .

Les oscillateurs paramétriques sont également une technique à mélange de fréquences. On envoie une radiation de pompage, de fréquence ω_0 , sur un cristal. A la sortie apparaissent deux radiations de fréquences ω_i ("idler") et ω_s ("signal") telles que $\omega_0 = \omega_i + \omega_s$, $\vec{k}_0 = \vec{k}_i + \vec{k}_s$.

Ces sources n'ont pas encore fourni de spectres utilisés en spectroscopie moléculaire.

C - Comparaison des qualités spectroscopiques

Nous comparons les résultats les meilleurs obtenus

avec les méthodes spectroscopiques nouvelles^(*) à ceux obtenus à l'aide de l'interféromètre. Pour chaque qualité spectroscopique, citée dans le préambule, la comparaison est faite sur un tableau de valeurs numériques commentées (lorsqu'elles sont publiées). Enfin, lorsque cela est possible, une illustration photographique est présentée.

a) Largeur de la fonction d'analyse

Les largeurs minima suivantes ont été mesurées :

Largeur	Interf.	Stark [12]	Double rés. [13]	Diodes [15]	Raman [26]	Dye [27]	Diff.de fréq. [30]
MHz	150*	20	< 1	0.05	0.001	10	15
10^{-6} cm^{-1}	5000	666	< 33	1.6	0.03	333	500

* 75 MHz non apodisé.

Ce tableau appelle plusieurs commentaires :

- les largeurs des fonctions d'analyse sont toutes inférieures à celles de l'interféromètre d'un facteur au moins égal à sept ;

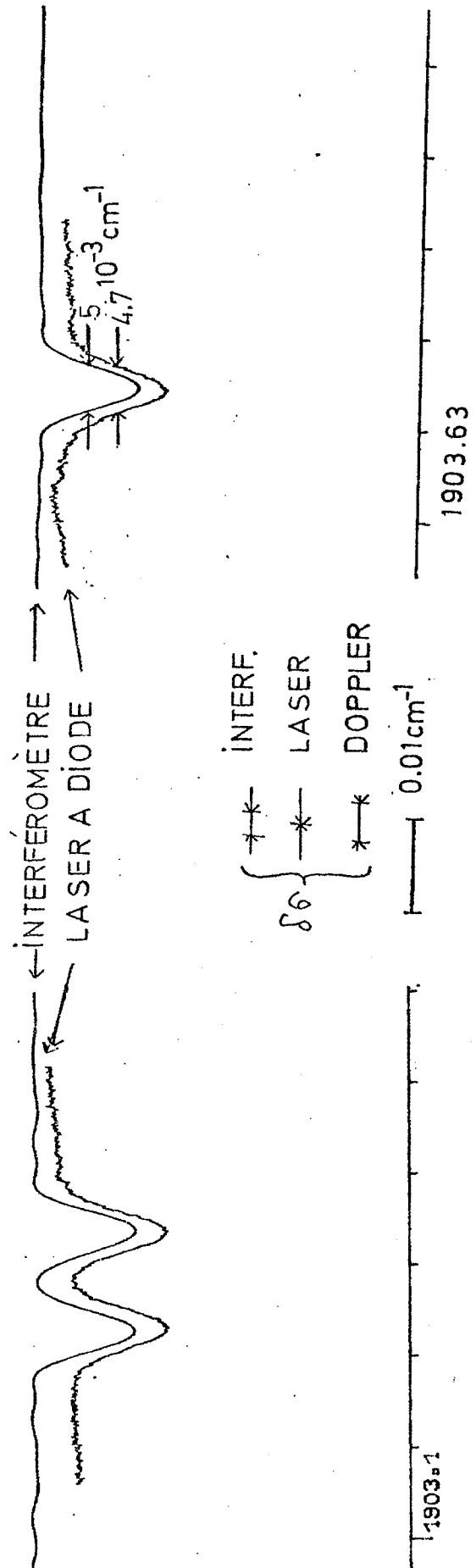
- les largeurs d'émission des nouvelles techniques se classent en deux groupes : celles qui sont voisines de 15 MHz (lasers Stark, lasers à colorants, lasers à différence de fréquences)

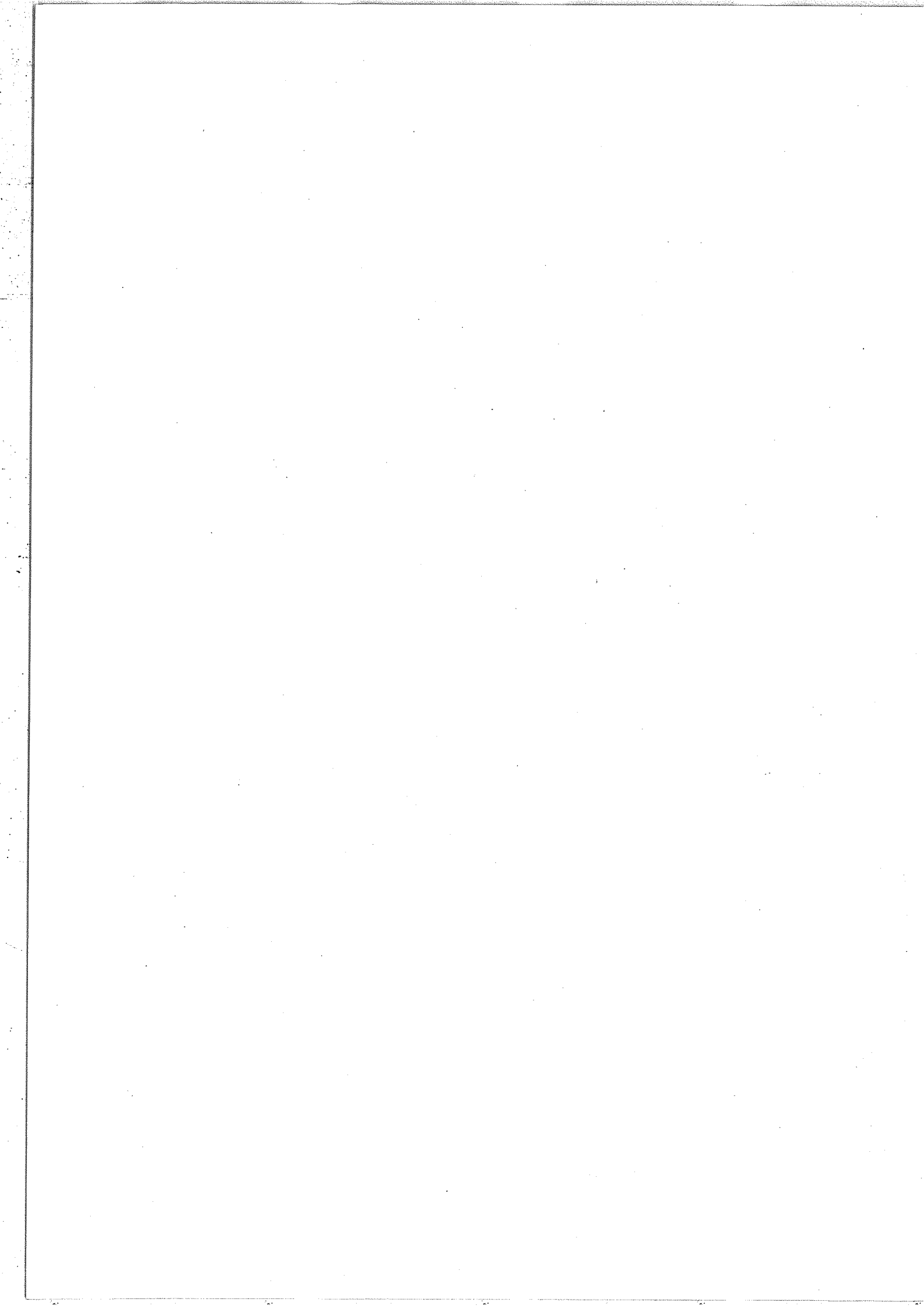
* La spectroscopie Zeeman n'a pas encore fourni de résultats concernant des molécules stables. Aussi nous ne la prendrons pas en considération dans la suite.

FIGURE II.10: NO 1-0
LASER A DIODE - INTERFÉROMÈTRE

$R(15_{1/2})_{1/2}$

$R(15_{1/2})_{3/2}$





et les autres qui sont de l'ordre de 0.01 MHz (double résonance, lasers Raman spin-flip, lasers à diode)

Il faut cependant faire la distinction entre la résolution théorique définie par les largeurs précédentes et la résolution effective due à la largeur propre des raies du spectre que l'on analyse. Nous avons illustré ce fait sur la figure II-10. Elle représente le spectre de la raie $R(\frac{15}{2})$ de la transition $1-0$ (${}^2\Pi-{}^2\Pi$) de la molécule ${}^{14}\text{N}{}^{16}\text{O}$. Les spectres obtenus avec l'interféromètre et avec un laser à diode [21] y sont représentés. Les largeurs $\delta\sigma$ de la fonction d'appareil sont égales à $5 \cdot 10^{-5} \text{cm}^{-1}$ pour le laser à diode et $2.5 \cdot 10^{-3} \text{cm}^{-1}$ pour l'interféromètre (pas d'apodisation) ; la largeur Doppler est égale à $4.3 \cdot 10^{-3} \text{cm}^{-1}$. Bien que le test de comparaison soit peu favorable à la méthode de Fourier car le spectre est situé à 1903cm^{-1} , zone où la largeur Doppler des raies est la plus faible dans le domaine étudiable avec l'interféromètre, les deux enregistrements sont semblables. En particulier les composantes Λ du sous-niveau $\Omega = \frac{1}{2}$ ($R(\frac{15}{2})\frac{1}{2}$) sont résolues de façon identique. On remarque que le fond continu du spectre laser présente une légère pente. Le dédoublement Λ de la composante $\Omega = \frac{3}{2}$ ($R(\frac{15}{2})\frac{3}{2}$) n'est résolu par aucune des deux techniques spectroscopiques : son amplitude, égale à 10^{-3}cm^{-1} , est très inférieure à l'élargissement dû à l'effet Doppler. Les largeurs de ce doublet non résolu sont très comparables : $4.7 \cdot 10^{-3} \text{cm}^{-1}$ pour le laser et environ $5 \cdot 10^{-3} \text{cm}^{-1}$ pour l'interféromètre.

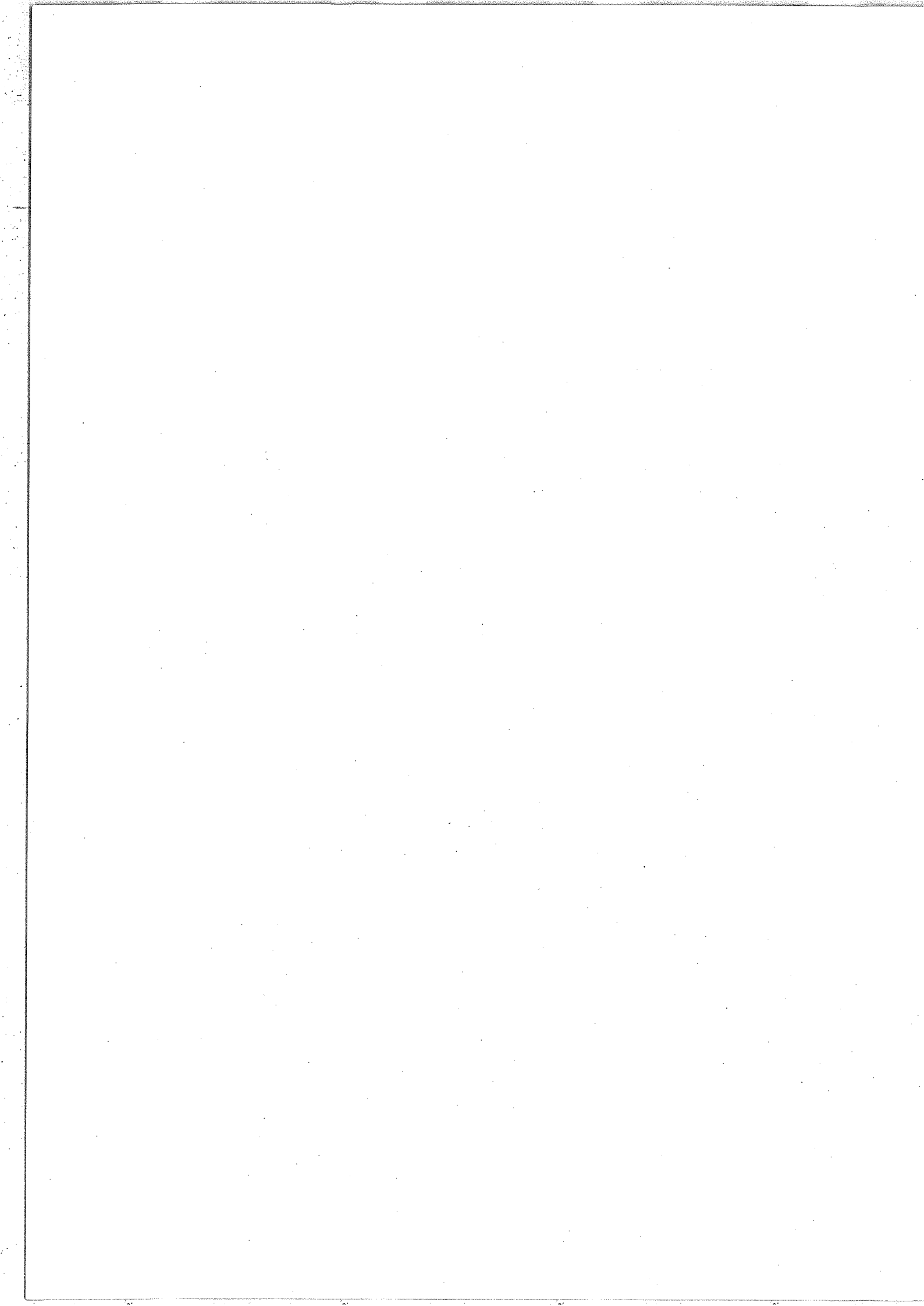


FIGURE II.11
N₂O : 1¹1-0¹0 R₍₁₀₎
LASER DIFF. DE FREQ. - INTERF.

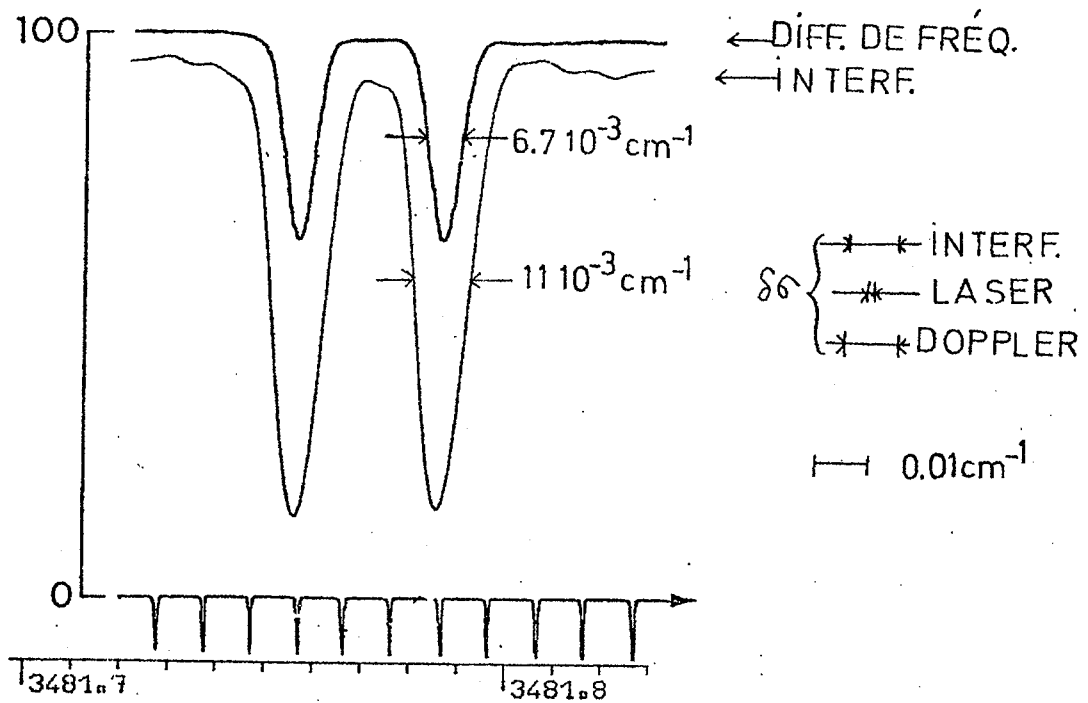
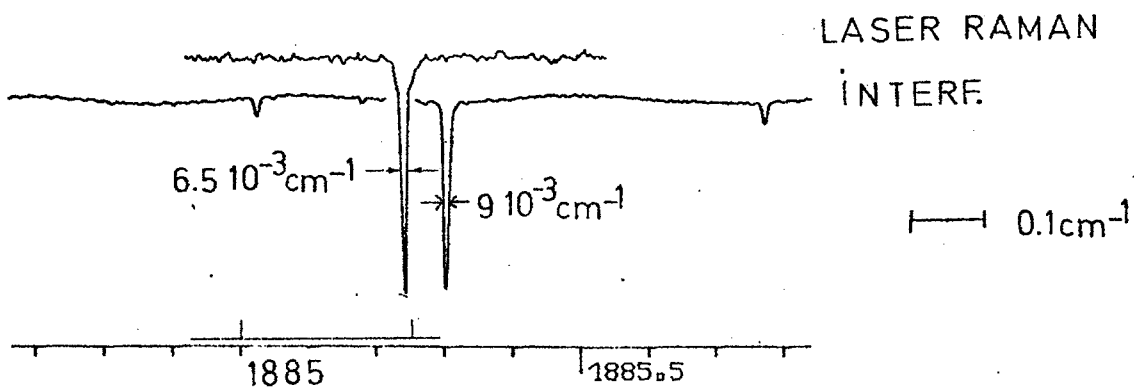
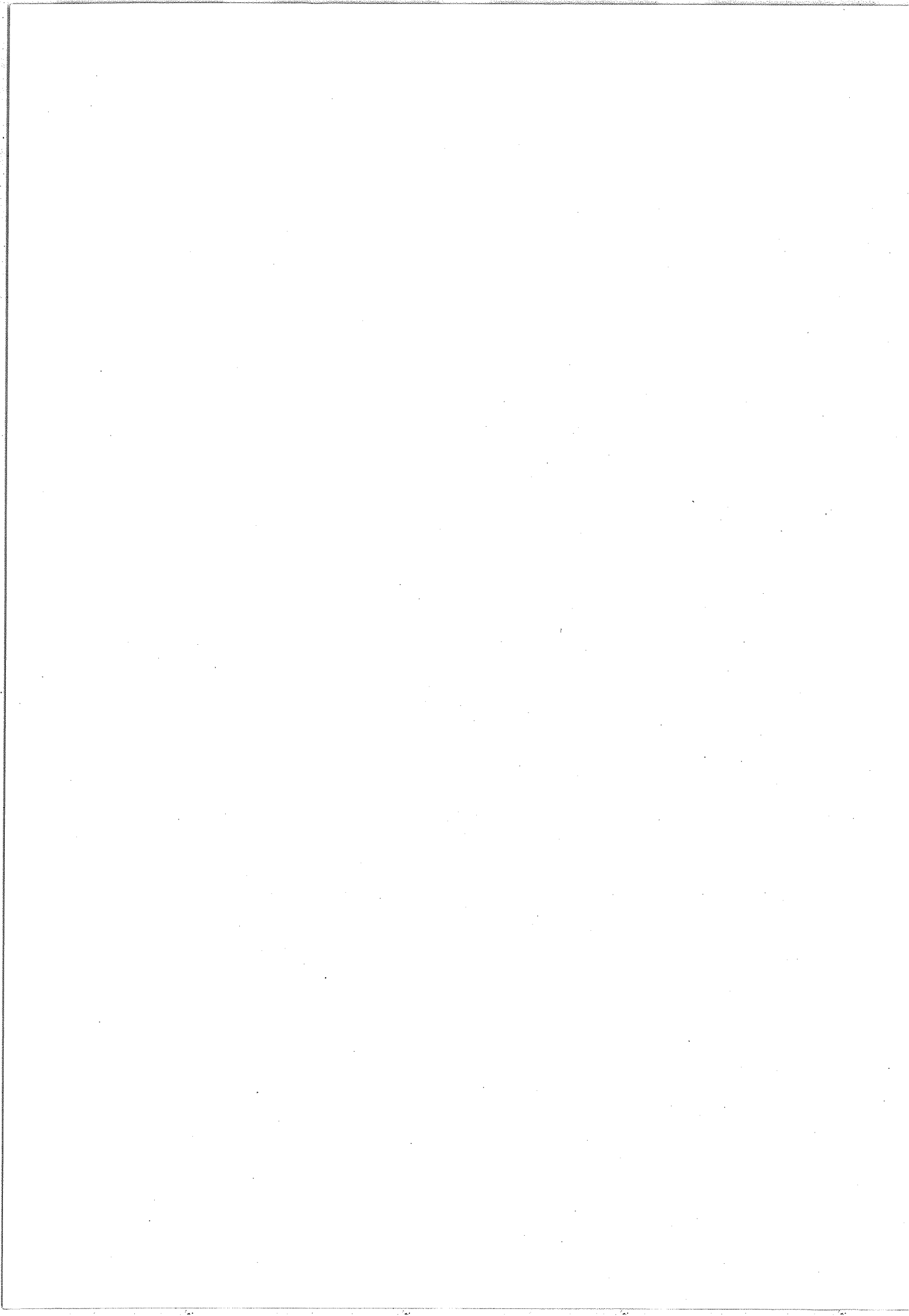


FIGURE II.12
H₂O : ν_2 (1139-1028)
LASER RAMAN - INTERF.





Cet exemple montre que, lorsque la largeur de la fonction d'appareil de l'interféromètre est inférieure à la largeur Doppler des raies d'absorption étudiées, les résultats obtenus avec les différentes techniques sont très comparables.

Par contre, si ces largeurs sont du même ordre de grandeur, le laser présente un avantage. Pour illustrer cette situation nous avons représenté sur la figure II-11 le spectre du doublet R(10) de la transition $11^1_1 - 01^1_0$ de la molécule $^{14}\text{N}_2 \ ^{16}\text{O}$ dont le centre est situé à 3481.771 cm^{-1} . La trace supérieure est relative au spectre enregistré avec un laser à différence de fréquences [29] dont la largeur spectrale d'émission est égale à $0.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. La trace inférieure représente le spectre obtenu avec l'interféromètre dont la largeur de la fonction d'appareil apodisée est $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Les largeurs à mi-hauteur des raies enregistrées sont respectivement égales à $6.7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ et $11 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. La largeur due à l'effet Doppler est $6.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Le laser n'est donc pas limité par la largeur d'émission. Par contre, pour l'interféromètre, la convolution avec la fonction d'appareil entraîne une largeur de $9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$; l'élargissement supplémentaire est dû aux effets de saturation par pression (*).

(*) Il est intéressant de remarquer la nature différente des bruits qui accompagnent les spectres obtenus avec le laser à diode (figure II-10) et avec le laser à différence de fréquences (figure II-11). Dans le premier cas on observe un bruit d'intensité qui masque un bruit probable de fréquence et qui semble moins apparent sur le flanc des raies. Dans le second cas on n'observe qu'un bruit de fréquence qui n'est visible que lorsque l'absorption varie en particulier sur le flanc des raies; la nature de ce bruit donne un aspect favorable aux spectres. En spectroscopie de Fourier on ne distingue que les détails dont la largeur spectrale est supérieure ou égale à la limite de résolution, ce qui donne également un aspect favorable aux spectres.

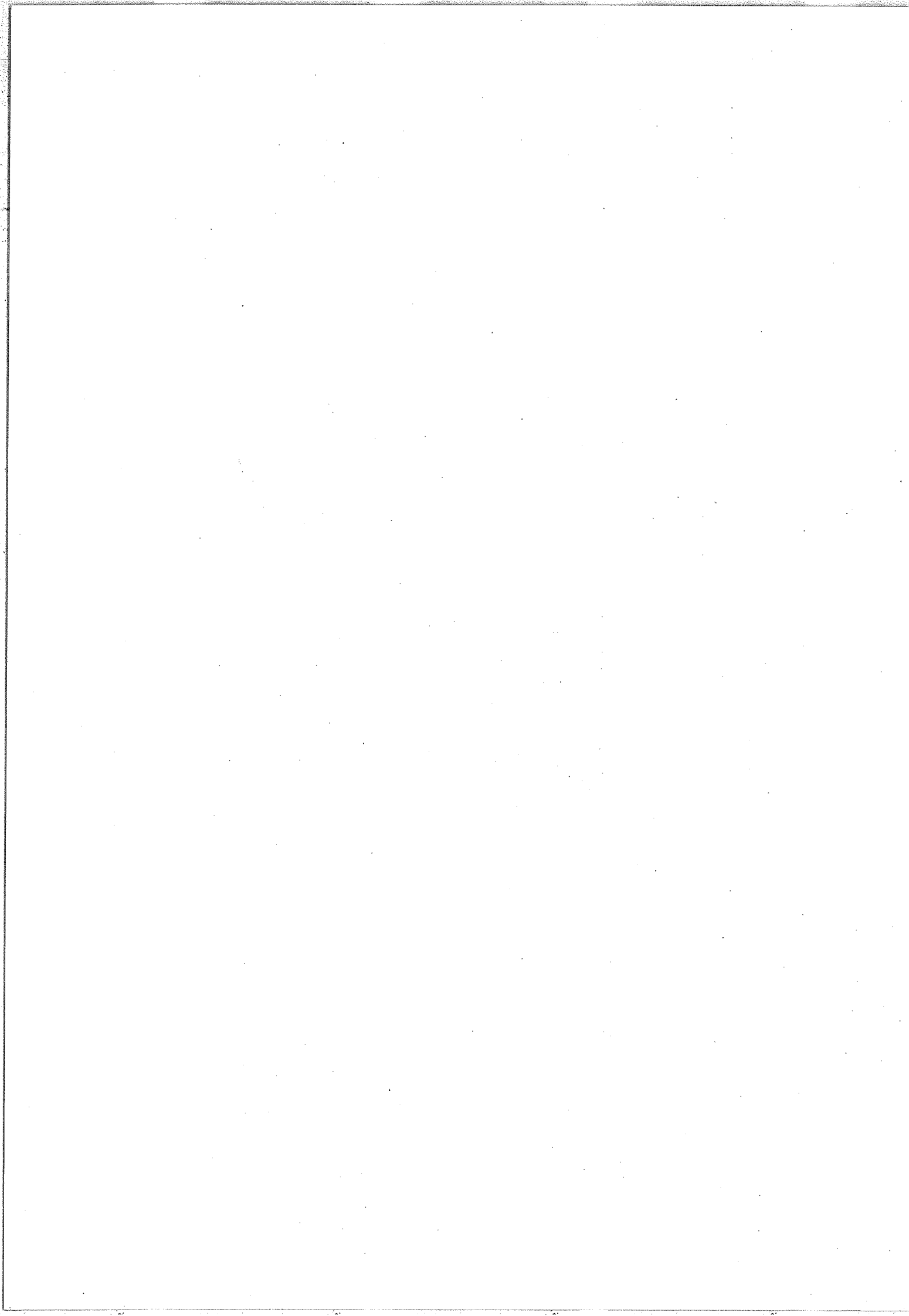
En conclusion, on remarque que les expériences laser offrent dans leur zone de fonctionnement des largeurs spectrales de fonction d'analyse bien inférieures à la largeur propre des raies. C'est le cas pour l'interféromètre jusqu'à $5.5\mu\text{m}$ pour des molécules légères. Cependant, pour les molécules plus lourdes, l'influence de la largeur de la fonction d'analyse est perceptible. En outre, l'effet est encore plus sensible lorsqu'on va vers l'infrarouge plus lointain ; une augmentation de la différence de marche dans l'appareil est alors nécessaire.

b) Domaine spectral étudiable

Nous rappelons que nous restreignons notre étude à la spectroscopie d'absorption infrarouge (nombres d'ondes inférieurs à 10.000 cm^{-1}). La notion de domaine spectral étudiable comprend deux aspects : les limites extrêmes des zones spectrales d'utilisation et l'étendue maximale des domaines étudiés en une seule expérience.

Les limites extrêmes des zones spectrales actuelles d'utilisation sont déterminées par la nature des constituants intervenant dans les diverses méthodes. Par exemple, pour notre interféromètre, elles dépendent de la transparence des matériaux et de la courbe de réponse des détecteurs. Pour les lasers à diode ces limites sont fonction de la composition chimique des diodes. Les limites extrêmes sont fixées, dans le cas de la méthode de différence de fréquences, par les

Méthode	Interf.	Stark	Doub. Rés.	Diodes	Raman	Diff. de fréq.
		[12]	[13] [14]	[15] [17]	[26] [34]	[30] [31]
Limites extrêmes des zones spectrales d'utilisation (cm ⁻¹)	1750 - 10.000	1700 - 1770	Transitions vibrrotationnelles des lasers à CO ₂ , N ₂ O 900 - 1100	300 - 10 000	680 - 1100 1530 - 1880	2380 - 10 000 900 - 912
Etendue maximale des domaines étudiés en une seule expérience (cm ⁻¹)	~5000	~200	~0.02	~90	~200	~200



zones d'émission des deux lasers.

En une seule expérience de laboratoire il n'est généralement pas possible d'atteindre les limites spectrales extrêmes que l'on peut espérer avec un type de méthode. En effet, d'une part il n'est pas commode de changer de constituant. D'autre part, certains phénomènes physiques limitent l'étendue du domaine étudiable : dans le cas de l'interféromètre on doit éviter de saturer les récepteurs en leur envoyant trop d'énergie d'où la nécessité de réduire le domaine spectral ou de diminuer l'intensité de la source au prix d'une augmentation du bruit dans le spectre. Pour les méthodes laser, le phénomène physique qui assure la variation de longueur d'onde ne peut varier que dans certaines limites : par exemple on ne peut augmenter indéfiniment la température dans le cas des diodes ou le champ magnétique appliqué dans le cas des cristaux sous peine de destruction des constituants.

Nous donnons sur le tableau de la page précédente les limites extrêmes des zones spectrales d'utilisation et l'étendue maximale des domaines qui ont été étudiés en une seule expérience.

- Les limites extrêmes sont très étendues dans le cas de l'interféromètre et pour les lasers à diode. Par contre pour les méthodes où une radiation de pompage est nécessaire, elles sont restreintes aux transitions de vibration-rotation de plus

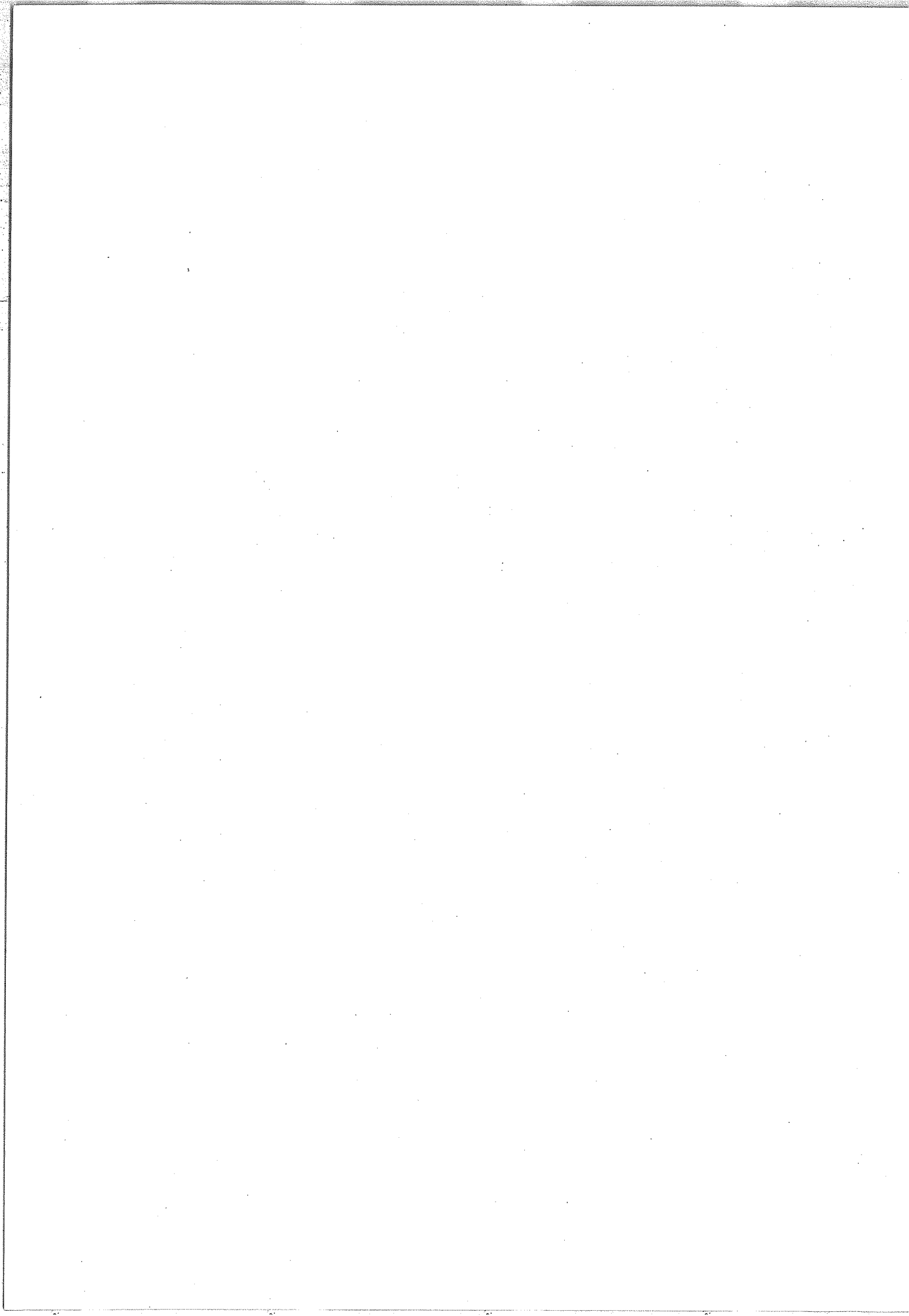
grande valeur de J suivant lesquelles émet la source de pompage : c'est le cas des lasers Stark, Raman et des méthodes de double résonance qui sont tributaires des lasers à CO_2 , N_2O (émission vers $10 \mu\text{m}$) et CO (émission vers $5 \mu\text{m}$). Pour la méthode de différence de fréquences les limites dépendent naturellement de celles des deux lasers dont on effectue le mélange des fréquences.

- Les étendues maximales des domaines spectraux étudiés en une seule expérience se divisent en trois classes :
 - inférieures ou égales à 1 cm^{-1} : double résonance,
 - jusqu'à 200 cm^{-1} : lasers à balayage par effet Stark, lasers à diode, lasers Raman spin-flip, lasers à différence de fréquences,
 - jusqu'à 5000 cm^{-1} : l'interféromètre de Fourier.

Ceci montre clairement l'avantage considérable de l'interféromètre en ce qui concerne le domaine spectral étudiable.

- Certains développements futurs peuvent toutefois être attendus : en utilisant la méthode de somme et différence de fréquences les limites extrêmes d'utilisation pourraient couvrir toute la région infrarouge. A titre d'exemple, d'après la Réf. [26], on peut obtenir les domaines portés sur le tableau de la page suivante en employant comme source à fréquence variable un laser Raman spin-flip (SFR).

Sources primaires		
λ variable	λ fixe	λ résultant (μm)
S F R CO ₂ 9 - 14.6 μm	H ₂ O 22.9 μm	diff. : 13.3 - 30.5 somm. : 6.76 - 9.6
	même source	4.5 - 7.3
	CO 5-6.7 μm	somm. : 3.2 - 4.6
	CO ₂ 9.2 - 10.8 μm	diff. : 30 - 1000
S F R CO 5.3 - 6.5 μm	même source	2.65 - 3.25
	CO ₂ 9.2 - 10.8 μm	diff. : 3.56 - 22.8



En conclusion, si l'on considère l'ensemble des méthodes lasers, il est assez aisé d'en trouver une ayant un point de fonctionnement compris entre $1\mu\text{m}$ et $30\mu\text{m}$. Par contre, il est beaucoup plus difficile d'étudier autour de ce point un domaine spectral étendu. Des progrès récents ont cependant permis de l'étendre à environ 200 cm^{-1} ce qui autorise l'étude complète de la majorité des transitions de vibration-rotation d'une molécule.

c) Vitesse d'enregistrement

La comparaison des vitesses d'enregistrement entre l'interféromètre et les méthodes laser est difficile à réaliser. La comparaison devrait se faire pour un domaine spectral donné avec une résolution et un rapport signal sur bruit fixés.

Avec l'interféromètre, dans des conditions moyennes d'enregistrement, on peut donner l'équivalent d'une vitesse ; en effet on n'obtient pas directement le spectre mais un interférogramme et l'appareil doit fonctionner pendant tout le temps de la mesure si l'on veut obtenir l'avantage de la résolution. Dans le cas des méthodes laser les vitesses dépendent beaucoup du régime de fonctionnement du laser. D'autre part les vitesses sont rarement précisées dans la littérature, notamment en ce qui concerne les méthodes de double résonance.

Nous donnons néanmoins dans le tableau ci-dessous des valeurs moyennes :

Vitesse	Interf.	Stark [12]	Double Rés.	Diodes [15][20]	Raman [26][34]	Diff.de fréq. [30]
$\times 10^{-3}$ cm^{-1} /sec	60	2 à 5	20	10 à 200	10 à 100	3

Si l'on excepte les régimes de fonctionnement rapides des lasers à diode et des lasers Raman les vitesses sont comparables pour toutes les méthodes. De toutes manières, les durées d'enregistrement ne représentent qu'une très faible partie du temps nécessaire à exploiter toutes les informations contenues dans les spectres. L'étude de domaines spectraux étendus n'est possible qu'avec l'interféromètre. Lorsqu'on étudie un domaine spectral peu étendu, on doit faire remarquer que l'accessibilité différée des résultats constitue un désavantage pour l'interféromètre. Cependant un ordinateur en temps réel a été mis au point au Laboratoire Aimé Cotton. Il permet d'obtenir une faible tranche spectrale (10 cm^{-1}).

L'étude des sources à évolution rapide mais répétitive est possible en spectroscopie de Fourier. Il suffit de prendre, pour chaque différence de marche, des échantillons très rapprochés dans le temps. On obtient ainsi plusieurs interférogrammes qui donnent le spectre à différents instants, donc permettent de

connaître l'évolution temporelle de la source à étudier.

Par contre l'étude de phénomènes rapides non répétitifs est très difficile en spectroscopie de Fourier. Elle est possible avec les lasers dans le domaine spectral qu'ils permettent d'étudier (par exemple étude de réactions chimiques).

d) Mesure des intensités

Jusqu'à présent aucune étude systématique, du type de celle effectuée pour les nombres d'ondes [4], n'a été réalisée avec l'interféromètre. On peut cependant prévoir quelques effets qui affectent les mesures d'intensités : les spectres doivent être sans cannelure. Les cannelures apparaissent à cause des réflexions sur certaines surfaces (lames-filtres) pour une incidence définie des faisceaux lumineux. On doit éviter de saturer les détecteurs ce qui crée des non-linéarités dans leur réponse. Ceci amènera éventuellement une réduction du domaine spectral étudiable. Enfin, le bruit qui accompagne tout spectre, limitera la précision des mesures.

Dans ces conditions les largeurs équivalentes de 1500 transitions des bandes $2\nu_2$, ν_1 et ν_3 de la molécule d'eau ont été mesurées à partir d'un spectre enregistré avec notre appareil [36].

Des solutions systématiques sont envisageables pour pallier ces effets : on peut employer la technique classique du double faisceau.

Les effets de saturation peuvent être supprimés si l'on contrôle, en temps réel, la caractéristique de réponse des détecteurs et si on limite le domaine spectral étudiable ou l'intensité de la source. Les lasers à diode et Raman spin-flip ont été utilisés pour des mesures d'intensités concernant les molécules polluantes de l'atmosphère (NO [26], CO₂ [19]). La méthode de différence de fréquences a permis d'obtenir les intensités des transitions de la bande ν_3 de CH₄ [30] avec une précision comprise entre $\frac{1}{100}$ et $\frac{10}{100}$. La très faible largeur de la fonction d'analyse de ces méthodes a été mise à profit dans les études de profil et d'élargissement de raies spectrales [19][23].

e) Précision de mesure des nombres d'ondes

Quelle que soit la méthode employée, l'incertitude absolue $d\sigma$ qui accompagne la mesure d'un nombre d'ondes σ ne pourra être inférieure à celle qui accompagne la définition de l'étalon de longueur donc :

$$\frac{d\sigma}{\sigma} \geq 3 \cdot 10^{-9}$$

Voyons comment la façon de mesurer les nombres d'ondes dans les diverses méthodes influe sur la précision de leur détermination. Avec l'interféromètre une étude systématique des causes d'erreurs sur les mesures absolues de nombres d'ondes a été réalisée [4]. La plupart des erreurs sont telles que $\frac{d\sigma}{\sigma} = k$ où la constante k est comprise entre $3 \cdot 10^{-8}$ et

10^{-7} suivant le soin avec lequel on effectue l'expérience^(*). Il ne semble pas exister d'erreur cachée dont l'influence soit supérieure aux valeurs précédentes car les valeurs des nombres d'ondes de la bande 1-0 de la molécule CO, mesurés avec l'interféromètre [8] et par référence au standard de temps [38], sont concordantes à 10^{-7} près.

Dans le cas des lasers les mesures de nombres d'ondes se font de deux manières :

- On mesure directement les nombres d'ondes. Dans ce cas on introduit dans le spectre des raies de référence entre lesquelles on interpole^(**). La précision dépend alors, d'une

(*) Pour un intervalle spectral compris entre deux raies de nombres d'ondes σ_1 et σ_2 l'incertitude relative la meilleure sur l'écart $\sigma_1 - \sigma_2$ est théoriquement la même que précédemment ($3 \cdot 10^{-9}$) lorsqu'on a affaire à des erreurs systématiques. Naturellement l'instrument de mesure apporte des termes correctifs qui limitent l'incertitude entre $5 \cdot 10^{-9}$ et 10^{-8} . Cependant, la présence du bruit dans les spectres aura pour conséquence que la précision précédente sera rarement atteinte ; on pourra s'en rapprocher en faisant des moyennes sur un grand nombre de mesures de l'écart $\sigma_1 - \sigma_2$.

(**) Le "sigmamètre" construit au Laboratoire Aimé Cotton [28] est un interféromètre de Michelson qui permettra de comparer la longueur d'onde d'émission d'un laser à colorant à celle d'un laser à iode. L'incertitude sur la mesure sera déterminée par le même type d'erreurs que celles rencontrées avec l'interféromètre.

part, de la précision des nombres d'ondes des raies de référence et, d'autre part, de la qualité de l'interpolation. Dans les meilleurs cas l'incertitude résultante est comprise entre 10^{-7} et 10^{-6} . Elle est supérieure à celle que l'on obtient avec l'interféromètre ce qui est normal puisque l'appareil de Michelson est le mieux adapté pour les comparaisons de nombres d'ondes.

- On peut aussi mesurer la fréquence des raies émises. L'étalon de temps (transition hyperfine du ^{133}Cs) est connu avec une grande précision (10^{13}). Il en résulte que la fréquence des transitions est obtenue avec une incertitude comprise entre 10^{-11} et 10^{-12} . Cependant, pour obtenir les nombres d'ondes, on doit tenir compte de l'incertitude liée à la valeur de la vitesse c de la lumière. Cette incertitude est voisine de $5 \cdot 10^{-9}$. Les nombres d'ondes seront donc, au mieux, définis avec cette incertitude. On remarque que cette dernière méthode d'obtention des nombres d'ondes est préférable à la première car elle élimine toutes les causes d'erreurs liées aux intermédiaires utilisés pour les mesurer directement.

En conclusion, tant que l'on ne saura pas mesurer l'étalon de longueur avec une meilleure précision, les mesures directes de nombres d'ondes seront définies avec une précision au mieux égale à celle obtenue avec l'interféromètre.

Par contre, pour ces méthodes, les mesures de fréquence, lorsqu'elles sont possibles, conduisent à une précision qui au mieux devrait être égale à $5 \cdot 10^{-9}$. Les meilleures réalisations ont conduit à des précisions comprises entre $3 \cdot 10^{-8}$ et 10^{-7} , donc très voisines de celles obtenues avec l'interféromètre. Dans les mesures directes il subsiste souvent un écart voisin d'un ordre de grandeur : à titre d'exemple limite nous avons représenté sur la figure II-12* le spectre de la transition 11 3 9 - 10 2 8 de la bande ν_2 de H_2O enregistré avec un laser Raman spin-flip [32] et avec l'interféromètre. Les largeurs des raies sont comparables : $6.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ et $9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Par contre l'étalonnage du spectre Raman a été effectué à partir de mesures anciennes réalisées avec un spectromètre à réseau [33]. L'écart des positions atteint $61 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ soit près de dix fois la largeur de la fonction d'appareil !

* Voir page 62

D - Conclusion

Les comparaisons précédentes montrent que l'interféromètre est, et restera probablement, le seul instrument avec lequel on peut enregistrer de très larges domaines spectraux. Cet avantage a même été mis à profit dans l'interprétation des spectres lasers à très haute résolution enregistrés sur de très étroits domaines spectraux [39].

Les précisions de mesure des nombres d'ondes sont, pour l'instant, meilleures ou comparables à celles obtenues par les méthodes lasers.

Par contre ces méthodes ont toutes des largeurs de fonction d'analyse inférieures à celle de l'interféromètre d'où un avantage pour les études liées au profil des raies. Leur grande vitesse de balayage des nombres d'ondes autorise l'étude de phénomènes très fugitifs tels que la formation de radicaux instables, les explosions,

Il est cependant probable que dans l'avenir les différentes méthodes spectroscopiques coexisteront du fait même de la spécificité des problèmes à résoudre.

VII-REFERENCES DU CHAPITRE II

- [1] J. CONNES, H. DELOUIS, P. CONNES, G. GUELACHVILI, J.P. MAILLARD, G. MICHEL, *Nouv. Rev. Opt. Appl.*, 1, 1 (1970).
- [2] H. DELOUIS, Thèse d'Etat, Orsay, 1973, CNRS n°1088.
- [3] G. GUELACHVILI, *Nouv. Rev. Opt. Appl.*, 3, 317 (1972).
- [4] G. GUELACHVILI, Thèse d'Etat, Orsay, 1973, CNRS n°1095.
- [5] P. JACQUINOT, 17ème Congrès du G.A.M.S. 1954.
- [6] P. FELLGETT, Thèse, Cambridge 1951.
- [7] J. PINARD, Thèse d'Etat, Orsay 1968.
- [8] G. GUELACHVILI, A.M.C.O. V, Paris 1975, Plenum Press.
- [9] J. CONNES, Aspen Intern. Confer. 1970.
- [10] H. DELOUIS, Aspen Intern. Confer. 1970.
- [11] J.V. WHITE, *J.O.S.A.*, 32, 285 (1942).
- [12] Y. UEDA, K. SHIMODA, Laser Spectroscopy, p.186, Ed. Springer Verlag 1975.
- K. Narahari RAO, Molecular Spectroscopy : Modern Research, Ed. Academic Press.
- [13] K. SHIMODA, Laser Spectroscopy, Ed. Plenum Press 1974.
- [14] T. OKA, Laser Spectroscopy, Ed. Plenum Press 1974.
- [15] P.L. KELLEY, E.D. HINKLEY, Fundamental and Applied Laser Physics, p.723, Ed. J. Wiley 1973.
- [16] F.A. BLUM, K.W. NILL, Laser Spectroscopy, Ed. Plenum Press 1974.
- [17] F. ALLARIO, C.H. BAIR, J.F. BUTTLER, *I.E.E.E. J. of Quant. Electr.*, QE 11, 5, 205 (1975).

- [18] G.P. MONTGOMERY, J.C. HILL, J.O.S.A., 65, 5, 579 (1975).
- [19] J.R. ARONSON, R.C. VON THÜNA, J.F. BUTTLER, Appl. Opt., 14, 5, 1120 (1975).
- [20] E.D. HINKLEY, Appl. Phys. Lett., 16, 351 (1970).
- [21] K.W. NILL, F.A. BLUM, A.R. CALAWA, T.C. HARMAN, Chem. Phys. Lett., 14, 234 (1972).
- [22] F.A. BLUM, K.W. NILL, A.R. CALAWA, T.C. HARMAN, Chem. Phys. Lett., 15, 144 (1972).
- [23] G.A. ANCLIFFE, J.S. WROBEL, Appl. Opt., 11, 1548 (1972).
- [24] F.A. BLUM, K.W. NILL, A.J. STRAUSS, J. Chem. Phys., 58, 4968 (1973).
- [25] K.W. NILL, F.A. BLUM, A.R. CALAWA, T.C. HARMAN, Appl. Phys. Lett., 19, 4, 79 (1971).
- [26] C.K.N. PATEL,
Fundamental and Applied Laser Physics, p.689, Ed. Wiley 1973.
C.K.N. PATEL,
Laser Spectroscopy, p.471, Ed. Plenum Press 1974.
- [27] S. LIBERMAN, J. PINARD, Appl. Phys. Lett., 24, 3, 142 (1974).
- [28] P. JUNCAR, J. PINARD, Opt. Comm., 14, 4, 438 (1975).
- [29] A.S. PINE, J.O.S.A., 64, 12, 1683 (1974).
- [30] A.S. PINE, J. of Mol. Spectr., 54, 132 (1975).
A.S. PINE, J.O.S.A., 66, 2, p. 97 (1976).
- [31] C.K.N. PATEL, Appl. Phys. Lett., 27, 11, 600 (1975).
- [32] C.K.N. PATEL, Phys. Rev. Lett., 28, 11, 649 (1972).
- [33] W.S. BENEDICT, R.F. CALFEE, Environmental Science Services Administration Professional, Paper 2 (U.S. Department of Commerce, Washington DC 1967).
- [34] S.D. SMITH, Invited Paper at the Symposium on "Very high resolution spectroscopy", Royal Society, Londres 1974.

- [35] R.E. MURPHY, F.H. COOK, H. SAKAI, J.O.S.A., 65, 5, 600 (1975).
- [36] C. CAMY-PEYRET, J.M. FLAUD, G. GUELACHVILI, C. AMIOT, Mol. Phys., 26, 4, 825 (1973).
- [37] C. AUDOIN, F. HARTMANN, P. GIACOMO, Bull. Nat. de M \acute{e} tr. n $^{\circ}$ 11, 4 (1973).
- [38] H. KILDAL, R.S. ENG, A.H.M. ROSS, J. of Mol. Spectr., 53, 479 (1974).
- [39] J.L. HALL, Communication personnelle.
- [40] K. HAKUTA, H. VEHARA, J. of Mol. Spectr., 58, 316 (1975).
- [41] K. Narahari RAO, Molecular Spectroscopy:Modern Research, Ed. : Academic Press, New York.

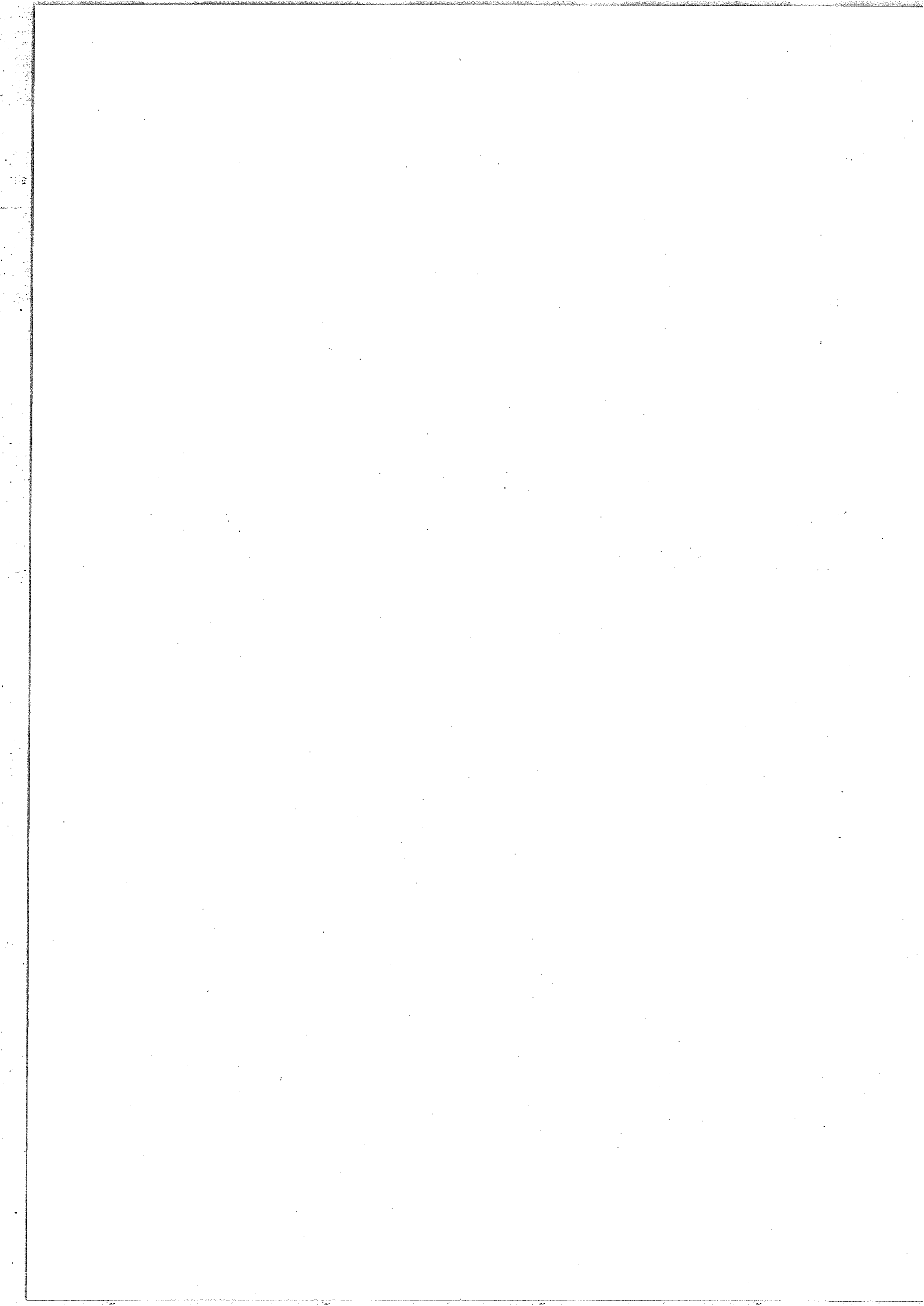
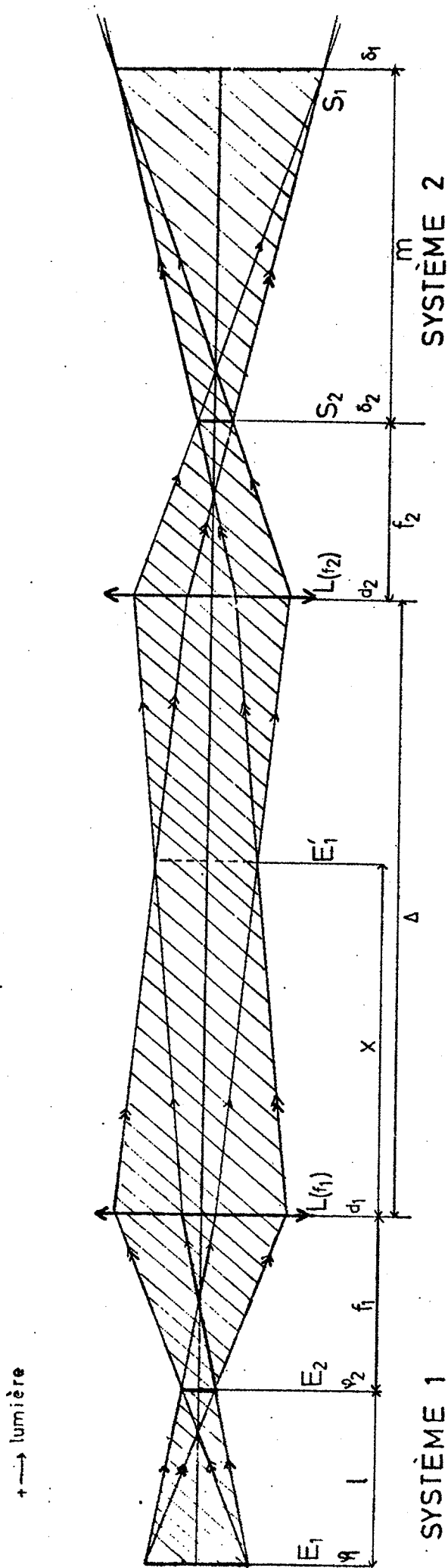
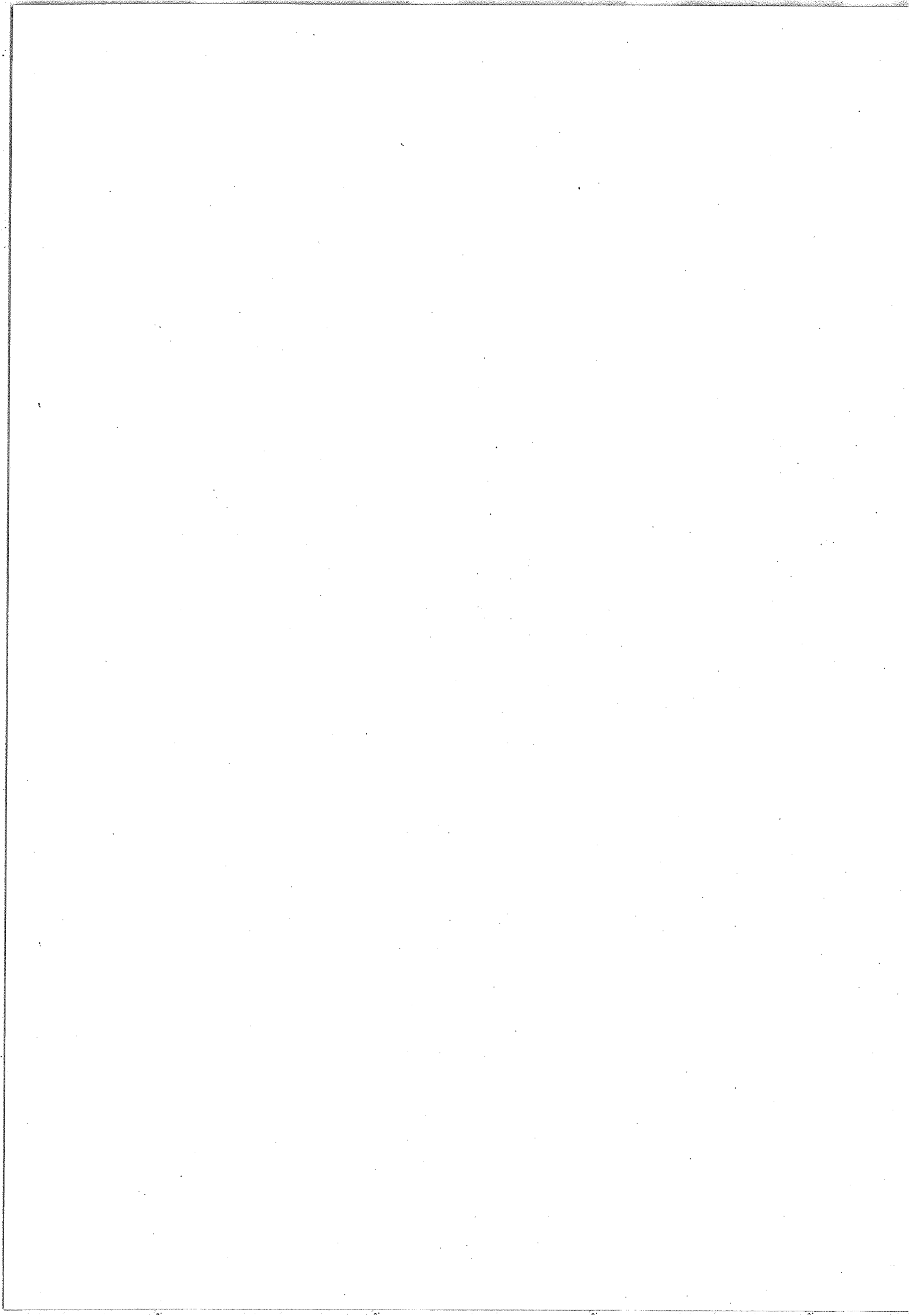


FIGURE II.1.1
 CONJUGAISON DE 2 SYSTÈMES
 DE PUPILLES





APPENDICE II-1

CONJUGAISONS OPTIQUES ENTRE DEUX SYSTEMES DE PUPILLES

Nous présentons dans cet appendice une méthode de conjugaison optique entre deux systèmes de pupilles. Cette méthode utilise deux lentilles (ou miroirs non plans).

L'ensemble des éléments est représenté sur la Figure II-1.1. Le faisceau lumineux s'appuie sur deux systèmes de pupilles, la lumière allant du système 1 au système 2 :

	<u>Système 1</u>		<u>Système 2</u>	
Pupilles	E_1	E_2	S_2	S_1
Diamètres	φ_1	φ_2	δ_2	δ_1
Séparation	l		m	

Nous désirons conjuguer les pupilles E_1 et S_1 d'une part et E_2 et S_2 d'autre part à l'aide de deux lentilles L_1 et L_2 . On suppose que la conservation de l'étendue linéaire est

(*) Ce renversement de l'ordre des pupilles se rencontre dans le cas de notre appareil lorsqu'on désire conjuguer la cuve et l'interféromètre. Il se présenterait également dans le cas de conjugaison d'une cuve et d'un spectromètre à fentes.

réalisée entre les systèmes 1 et 2 c'est-à-dire que l'on a :

$$\frac{\varphi_1 \varphi_2}{l} = \frac{\delta_2 \delta_1}{m}$$

Le problème revient à déterminer les grandeurs inconnues qui sont :

- les focales f_1 et f_2 et les diamètres d_1 et d_2 des lentilles L_1 et L_2 ;
- la position des lentilles L_1 et L_2 par rapport aux pupilles E_2 et S_2 .

Si le diamètre δ_2 de la pupille S_2 est tel que :

$$\delta_2 = k \varphi_2 ; \quad (\text{II-1.1})$$

nous avons choisi pour les lentilles L_1 et L_2 les focales f_1 et $f_2 = k f_1$.

La solution adoptée pour placer les lentilles L_1 et L_2 est telle que :

- la lentille L_1 a son foyer objet dans le plan de E_2 ,
- la lentille L_2 a son foyer image dans le plan de S_2 ; E_2 et S_2 sont alors conjugués optiquement.
- E_1 et S_1 doivent être conjugués ce qui détermine la distance Δ entre les lentilles L_1 et L_2 .

La lentille L_1 donne de E_1 une image E_1' située à la distance x de L_1 telle que :

$$\frac{1}{f_1 + l} + \frac{1}{x} = \frac{1}{f_1} \quad (\text{II-1.2})$$

La lentille L_2 donne de E'_1 une image qui doit se trouver en S_1 . On doit avoir :

$$\frac{1}{\Delta - x} + \frac{1}{f_2 + m} = \frac{1}{f_2} \quad (\text{II-1.3})$$

En reportant dans (II-1.3) x tiré de (II-1.2) il vient :

$$\Delta = \frac{f_1(f_1 + \ell)}{\ell} + \frac{f_2(f_2 + m)}{m} ;$$

ou en fonction de k :

$$\Delta = \frac{f_1(f_1 + \ell)}{\ell} + \frac{kf_1(kf_1 + m)}{m} . \quad (\text{II-1.4})$$

La distance entre les pupilles de sortie E_2 et d'entrée S_2 des deux systèmes est :

$$f_1 + \Delta + kf_1 .$$

Les pupilles E_1 et S_1 sont conjuguées en position et en grandeur puisque nous avons supposé la conservation de l'étendue.

Il reste à calculer les diamètres des lentilles L_1 et L_2 : la Figure II-1.1 montre que si E_2 était ponctuel la lentille L_1 devrait avoir un diamètre d_1 au moins égal à :

$$\varphi_1 \frac{f_1}{\ell}$$

E_2 ayant pour diamètre φ_2 , cela entraîne que :

$$d_1 \geq \varphi_1 \frac{f_1}{l} + \varphi_2 \frac{f_1 + l}{l} \quad (\text{II-1.5})$$

Pour la lentille L_2 on doit avoir :

$$d_2 \geq \delta_1 \frac{f_2}{m} + \delta_2 \frac{f_2 + m}{m} \quad (\text{II-1.6})$$

En résumé nous venons de présenter une méthode de conjugaison. Les lentilles L_1 et L_2 ont leurs focales liées. La seule limitation à la valeur de f_1 est que l'ouverture numérique $\frac{d_1}{F_1}$ du faisceau sur cette lentille ne doit pas être trop importante. Une fois choisie f_1 on en déduit la focale f_2 , la position des lentilles L_1, L_2 et leurs diamètres d_1, d_2 .

Application numérique au cas de l'interféromètre

Nous appliquons le calcul précédent à la détermination des éléments de conjugaison C_5 et C_6 (Figure II-2 du texte principal). Le miroir C_7 n'est pas absolument nécessaire, il ne le devient que si l'on veut obtenir une image de source en S_4 . Le miroir C_7 travaille en son centre, c'est-à-dire que l'on a :

$$\overline{S_4 C_7} = \overline{C_7 S_5} = 2 f_{C_7}$$

où $\overline{S_4 C_7}$ désigne la distance entre S_4 et C_7 .

Pour que C_7 donne de C_6 une image en C_8 il faut

que :

$$\frac{1}{C_7 C'_6} + \frac{1}{2f_{C_7} + 2000} = \frac{1}{f_{C_7}}$$

Nous avons choisi $f_{C_7} = 250$ mm d'où $\overline{C'_6 C_7} = \frac{2500}{9}$ mm et $\overline{S_4 C'_6} = m = \frac{2000}{9}$ mm.

Les deux systèmes de pupilles E_1 et E_2 sont C_4, S_3 et S_4, C'_6 . Nous avons choisi $f_1 = f_{C_5} = f_2 = f_{C_6} = 400$ mm ce qui, compte tenu des valeurs de $l = 1000$ mm et $m = \frac{2000}{9}$ mm, conduit à :

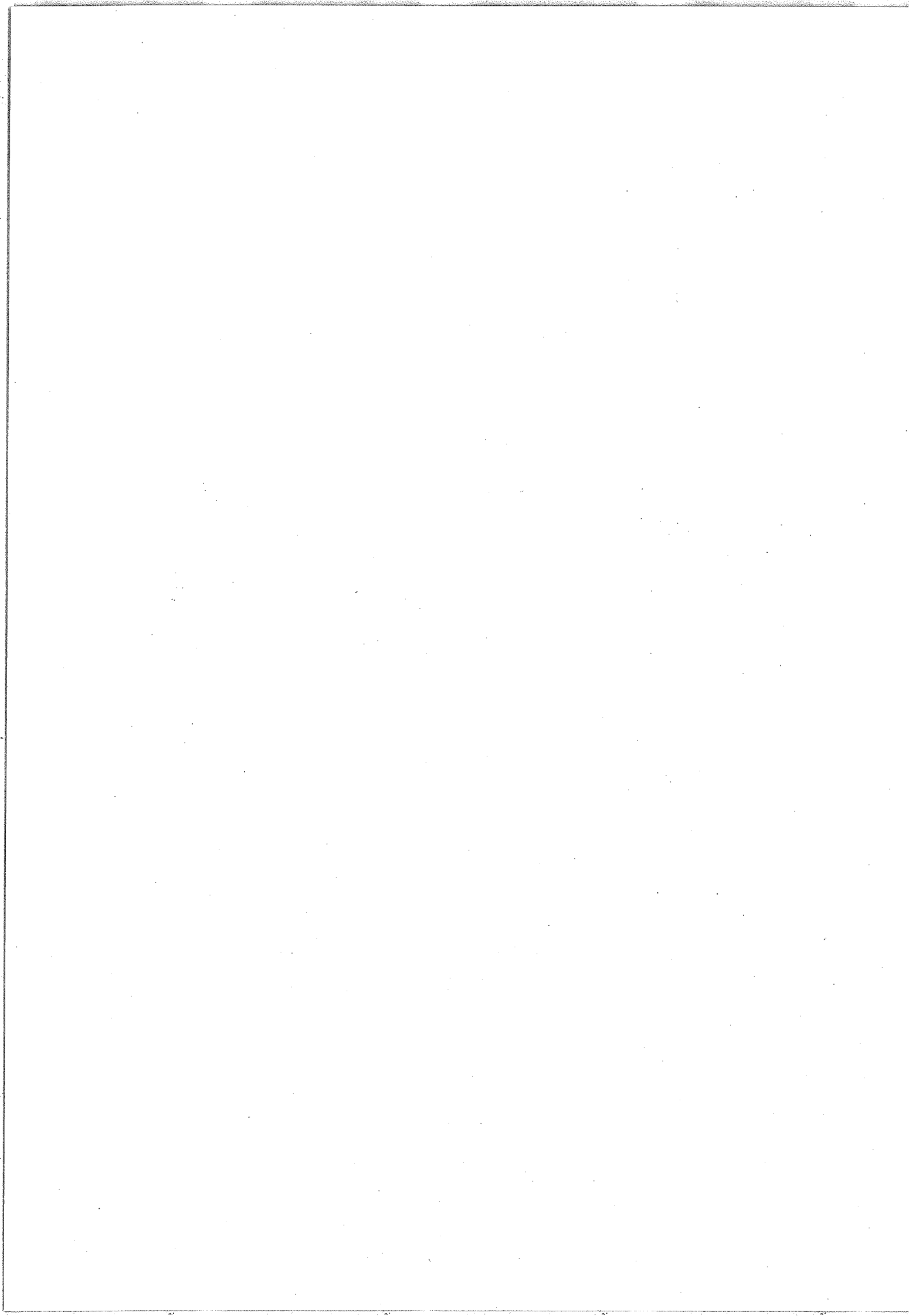
$$\Delta = \overline{C_5 C_6} = 1680 \text{ mm}$$

Si l'on choisit un diamètre de source égal à 2 mm on obtient :

diamètre de $C_5 \geq 20$ mm ouverture numérique $\sim \frac{f}{20}$

diamètre de $C_6 \geq 22$ mm ouverture numérique $\sim \frac{f}{18}$

diamètre de $C_7 \geq 17$ mm ouverture numérique $\sim \frac{f}{15}$

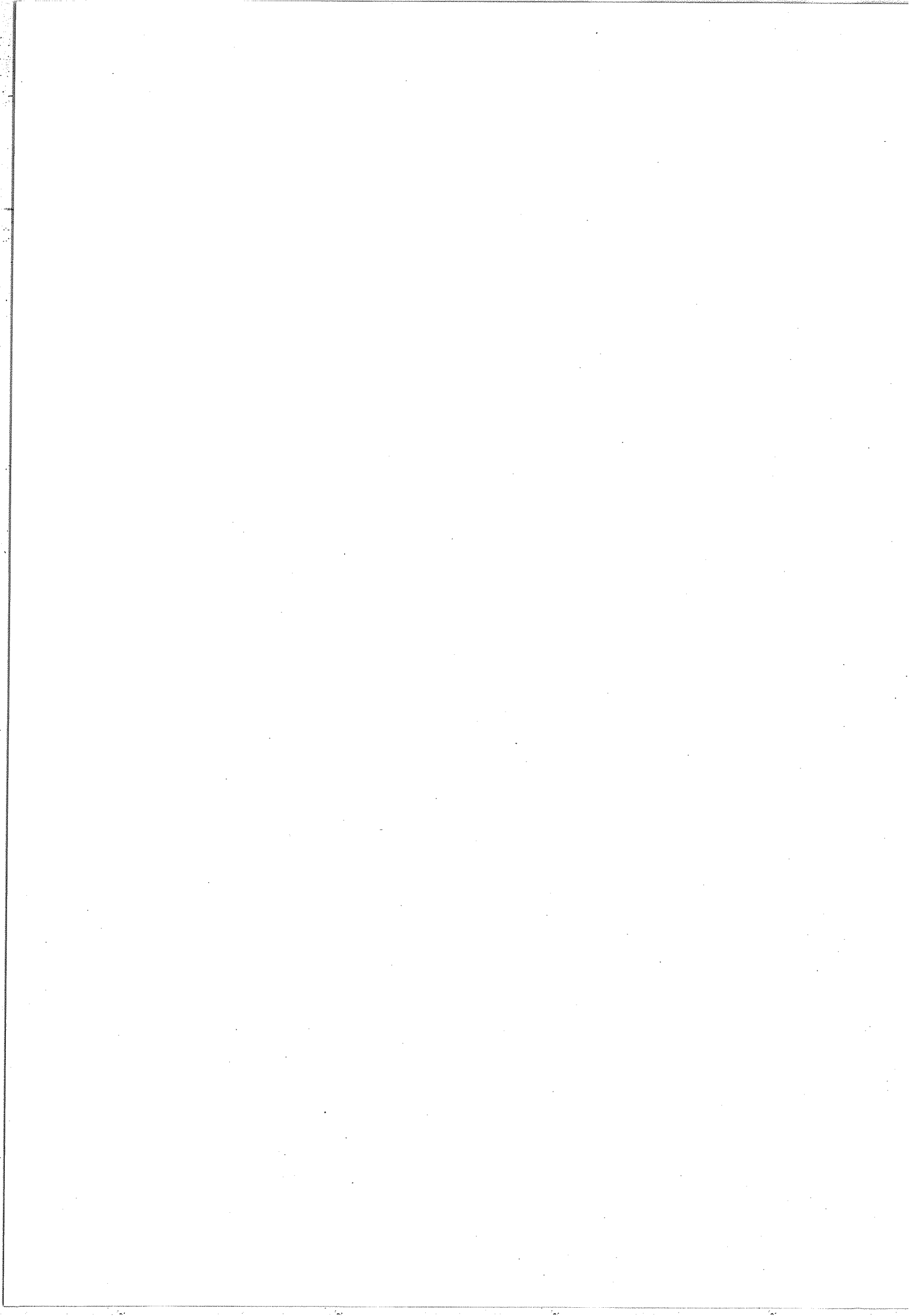


CHAPITRE III

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA MOLECULE $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$

ET DES QUATRE VARIETES ISOTOPIQUES

$^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}_2^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}_2^{18}\text{O}$



I - INTRODUCTION

L'interféromètre de Fourier de la troisième génération, construit au Laboratoire Aimé Cotton et modifié pour fonctionner sous vide dans le domaine spectral $1 \mu\text{m} - 5.5 \mu\text{m}$, a permis d'enregistrer de nombreux spectres d'absorption moléculaire.

A l'aide de cet appareil nous avons entrepris l'étude exhaustive de la molécule $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ et de quatre variétés isotopiques : $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}_2^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}_2^{18}\text{O}$.

La phase première du travail a consisté à recueillir la plus grande quantité possible de données expérimentales. La richesse des spectres obtenus avec l'interféromètre nous a conduit à mettre au point de nouvelles méthodes de traitement de ces spectres.

La première partie de ce chapitre est consacrée au rappel des généralités concernant le calcul de l'énergie et la structure des bandes de vibration-rotation des molécules linéaires triatomiques.

La méthode utilisée pour classer les raies dans les bandes de vibration-rotation auxquelles elles appartiennent est exposée dans la deuxième partie.

Ensuite nous décrivons sommairement le programme qui permet l'obtention des constantes moléculaires effectives : centres de bandes σ_0 , constantes B, D, H.

La quatrième partie du chapitre illustre les résultats auxquels nous sommes parvenus dans l'analyse expérimentale. Après une comparaison avec les travaux publiés antérieurement nos résultats concernant les cinq variétés isotopiques de

l'oxyde nitreux sont présentés isotope par isotope.

Dans la dernière partie nous étudions les nombreuses résonances locales présentes dans les spectres.

II - ANALYSE ROTATIONNELLE DES SPECTRES DE MOLECULES LINEAIRES OBTENUS PAR TRANSFORMATION DE FOURIER

A - Rappels sur le calcul de l'énergie de vibration-rotation des molécules linéaires triatomiques. Structure des transitions observées

Les énergies de vibration-rotation sont, en mécanique quantique, les valeurs propres E_{VR} de l'opérateur hamiltonien de vibration-rotation H_{VR} . Elles sont obtenues en résolvant l'équation de Schrödinger :

$$H_{VR}\Psi = E_{VR}\Psi$$

L'opérateur H_{VR} est associé à l'énergie totale $T+V$, somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle d'un ensemble de noyaux situés dans un champ de force dérivant d'un potentiel. La complexité de l'expression de H_{VR} , obtenue par WILSON et HOWARD [1] puis par DARLING et DENNISON [2], ne permet pas de résoudre rigoureusement l'équation de Schrödinger. On développe alors les différents termes de l'opérateur H_{VR} en série par rapport aux coordonnées normales de la molécule.

On rassemble les termes provenant de ces divers développements qui possèdent le même ordre de grandeur. On obtient une suite d'hamiltoniens H_0, H_1, \dots tels que :

$$H_{VR} = H_0 + H_1 + H_2 + \dots$$

Le problème du calcul de E_{VR} est traité par la théorie des perturbations. Le calcul des coordonnées normales et le développement de l'hamiltonien de Darling et Dennison sont présentés dans l'appendice IV-1.

a) - Energie à l'ordre zéro

Le calcul des valeurs propres et des fonctions propres de H_0 est possible lorsqu'on étudie une molécule triatomique linéaire. L'énergie à l'ordre zéro s'écrit :

$$E_0 = E_{v_0} + E_{R_0}$$

ou

$$E_0 = \sum_{s=1,2,3} \omega_s \left(v_s + \frac{d_s}{2} \right) + B^e J(J+1)$$

ω_s est la "fréquence" de la vibration normale s (exprimée en cm^{-1})

d_s est le degré de dégénérescence de cette vibration

$$(d_1 = d_3 = 1, \quad d_2 = 2)$$

B^e est la constante de rotation à l'équilibre ; elle est liée au moment d'inertie I^e par :

$$B^e = \frac{\hbar^2}{4\pi c I^e}$$

Les nombres v_s sont les nombres quantiques principaux de vibration ($v_s = 0, 1, 2, \dots$). Si la molécule est dans un état vibrationnel dégénéré elle possède un moment angulaire $\ell \hbar$ autour de l'axe de la molécule qui, dans ce qui va suivre, sera désigné par z . Le nombre J est le nombre quantique rotationnel principal associé à la longueur du moment angulaire total P . Le nombre J est tel que :

$$J \geq |\ell|$$

La molécule N_2O possède trois vibrations normales désignées par v_1, v_2, v_3 avec v_2 doublement dégénérée. Un état de vibration-rotation est alors caractérisé par les six nombres :

$$v_1 \ v_2 \ \ell \ v_3 \ J \ M$$

où M désigne le nombre quantique rotationnel associé à la projection du moment angulaire total. Le nombre ℓ ne peut prendre que des valeurs telles que :

$$|\ell| = v_2, v_2 - 2, v_2 - 4, \dots, 1 \text{ ou } 0$$

Le symbole du niveau vibrationnel est $v_1 \ v_2 \ |\ell| \ v_3$. Les niveaux pour lesquels $|\ell| = 0, 1, 2, 3, \dots$ sont appelés niveaux $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$.

b) Energie aux ordres supérieurs en l'absence de résonance

- Rappelons d'abord le principe de la méthode des perturbations pour un problème non dégénéré. Etant donné un hamiltonien

\mathcal{H} développé en série :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \dots,$$

soit l'équation de Schrödinger à l'ordre zéro :

$$\mathcal{H}_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0 .$$

Soit N l'ensemble des nombres quantiques qui définissent une fonction propre particulière Ψ_{0N} correspondant à l'énergie E_{0N} et à l'état propre $|N\rangle$.

La théorie des perturbations appliquée à \mathcal{H} permet d'obtenir E_N sous la forme :

$$E_N = E_{0N} + E_{1N} + E_{2N} + E_{3N} + \dots$$

avec

$$E_{0N} = \langle N | \mathcal{H}_0 | N \rangle$$

$$E_{1N} = \langle N | \mathcal{H}_1 | N \rangle$$

$$E_{2N} = \langle N | \mathcal{H}_2 | N \rangle + \sum_{M \neq N} \frac{|\langle N | \mathcal{H}_1 | M \rangle|^2}{E_{0N} - E_{0M}}$$

On remarque que les éléments non diagonaux de \mathcal{H}_1 ne contribuent pas à l'énergie E_{1N} mais seulement à E_{2N} .

Il est commode d'effectuer une transformation de contact sur \mathcal{H} :

$$T \mathcal{H} T^{-1} = \mathcal{H}' = \mathcal{H}'_0 + \mathcal{H}'_1 + \mathcal{H}'_2 + \dots$$

choisie de façon à ce que :

$$\langle N | \mathcal{H}'_1 | N \rangle = \langle N | \mathcal{H}_1 | N \rangle$$

$$\langle N | \mathcal{H}'_1 | M \rangle = 0 \quad \text{si } M \neq N$$

On obtient :

$$E_{0N} = \langle N | \mathcal{H}'_0 | N \rangle$$

$$E_{1N} = \langle N | \mathcal{H}'_1 | N \rangle$$

$$E_{2N} = \langle N | \mathcal{H}'_2 | N \rangle$$

- La recherche des valeurs propres de l'hamiltonien de vibration-rotation d'une molécule linéaire est en fait un problème dégénéré : les niveaux d'énergie E_N dépendent de l'ensemble des nombres quantiques (*) principaux N mais la définition des états $|N \ell \rangle$ fait en outre intervenir le nombre quantique (**) secondaire ℓ .

(*) Les nombres quantiques principaux sont v_1, v_2, v_3, J . L'hamiltonien H_{VR} est diagonal en J (car il commute avec P^2). On calculera l'énergie pour une valeur de J donnée ce qui amènera à identifier N avec v_1, v_2, v_3 .

(**) Les nombres quantiques secondaires sont ℓ et M (la projection P_Z du moment angulaire P sur un axe Z fixe dans l'espace est égale à $\hbar M$). L'hamiltonien H_{VR} est diagonal en M , car il commute avec P_Z , et ses éléments matriciels ne dépendent pas de M ce qui nous permettra de considérer seulement ℓ comme nombre quantique secondaire.

Posons

$$H' = TH_{VR}T^{-1} = H'_0 + H'_1 + H'_2 + H'_3 + H'_4 + \dots$$

Au deuxième ordre d'approximation, l'énergie est obtenue en diagonalisant par rapport à ℓ la matrice :

$$\{ \langle N \ell | H'_0 + H'_1 + H'_2 | N \ell' \rangle \}$$

avec

$$N \equiv v_1, v_2, v_3$$

Cette matrice peut encore s'écrire :

$$\{ \langle N \ell | H_0 + H_1 + H_2' | N \ell' \rangle \}$$

car H'_0 est égal à H_0 et H'_1 possède les mêmes éléments diagonaux en v_s que H_1 .

Dans le cas d'une molécule linéaire^(*), en l'absence de résonances accidentelles, la matrice à diagonaliser s'écrit encore :

$$\{ \langle N \ell | H_0 + H_2' | N \ell' \rangle \}$$

car H_1 ne possède pas d'éléments diagonaux en v_s (ce qui entraîne $H_1' = 0$).

(*) Sayvetz a montré que dans le cas d'une molécule linéaire $P_z - p_z = 0$ (où P_z et p_z désignent respectivement les composantes, suivant l'axe z de la molécule, du moment angulaire total et du moment angulaire interne). Il en résulte que l'hamiltonien H_{VR} ne contient pas de termes en z . Dans ces conditions H_1 ne possède pas d'éléments diagonaux par rapport à v_1, v_2, v_3 et $H_1' = 0$.

Au deuxième ordre d'approximation les niveaux d'énergie peuvent donc s'écrire sous la forme :

$$E_N = E_{0N} + E_{2N\ell}$$

avec

$$E_{0N} = \langle N\ell | H'_0 | N\ell \rangle$$

$$(E_{1N}) = 0$$

$$\det \{ \langle N\ell | H'_2 | N\ell' \rangle - \delta_{\ell\ell'} E_{2N\ell} \} = 0$$

Pour calculer l'énergie au quatrième ordre d'approximation on est amené à effectuer une deuxième transformation de contact :

$$H^\dagger = \mathcal{U}_H' \mathcal{U}^{-1} = H_0^\dagger + H_1^\dagger + H_2^\dagger + H_3^\dagger + H_4^\dagger + \dots$$

avec

$$H_0^\dagger = H'_0 = H_0$$

$$H_1^\dagger = H_1$$

Cette transformation est choisie de telle façon que H_2^\dagger ne possède que des éléments diagonaux en v_s , ces éléments étant identiques à ceux de H'_2 .

Au quatrième ordre d'approximation l'énergie $E_{0N} + E_{2N\ell} + E_{4N\ell}$ est obtenue en diagonalisant par rapport à ℓ la matrice :

$$\{ \langle N\ell | H_0^\dagger + H_1^\dagger + H_2^\dagger + H_3^\dagger + H_4^\dagger | N\ell' \rangle \}$$

qui peut encore s'écrire :

$$\{ \langle N\ell | H_0 + H_1 + H'_2 + H_3^\dagger + H_4^\dagger | N\ell' \rangle \}$$

ou pour une molécule linéaire^(*) :

$$\{ \langle N \ell | H_0 + H_2' + H_4^\dagger | N \ell' \rangle \}$$

L'influence des éléments non diagonaux en ℓ de H_2' et H_4^\dagger donne lieu à des "résonances essentielles" (dédoublément et résonance de type ℓ (Voir paragraphe c) . Si on néglige provisoirement ces effets, ainsi que les résonances accidentelles, l'énergie de vibration-rotation est donnée au quatrième ordre d'approximation par les éléments totalement diagonaux de l'opérateur $H_0 + H_2' + H_4^\dagger$. Le résultat peut être écrit sous la forme suivante :

$$E_{VR} = E_V + E_R$$

avec

$$\begin{aligned} \frac{E_V}{hc} = & \sum_s (\omega_s + \Delta\omega_s) (v_s + \frac{d_s}{2}) + \sum_{\substack{ss' \\ s \leq s'}} x_{ss'} (v_s + \frac{d_s}{2}) (v_{s'} + \frac{d_{s'}}{2}) + g_{22} \ell^2 \\ & + \sum_{\substack{ss's'' \\ s \leq s' \leq s''}} y_{ss's''} (v_s + \frac{d_s}{2}) (v_{s'} + \frac{d_{s'}}{2}) (v_{s''} + \frac{d_{s''}}{2}) + \sum_s y_{s\ell\ell} (v_s + \frac{d_s}{2}) \ell^2 \end{aligned}$$

$$\frac{E_R}{hc} = B_V [J(J+1) - \ell^2] - D_V [J(J+1) - \ell^2]^2 + H_V [J(J+1) - \ell^2]^3$$

où

$$\begin{aligned} B_V = & B^e + \Delta B^e - \sum_s \alpha_s (v_s + \frac{d_s}{2}) + \sum_{\substack{ss' \\ s \leq s'}} \gamma_{ss'} (v_s + \frac{d_s}{2}) (v_{s'} + \frac{d_{s'}}{2}) \\ & + \gamma_{\ell\ell} \ell^2 \end{aligned}$$

$$D_V = D^e + \sum_s \beta_s (v_s + \frac{d_s}{2})$$

(*) Pour une molécule linéaire, en l'absence de résonances, les opérateurs $H_1, H_1' (\equiv 0), H_1^\dagger (\equiv 0)$ et H_3, H_3', H_3^\dagger ne possèdent pas d'éléments diagonaux en v_s .

En l'absence de résonances le coefficient H_v ne dépend pas des nombres quantiques vibrationnels au quatrième ordre d'approximation.

La méthode de la transformation de contact, proposée par VAN VLECK, a été largement explicitée pour les principaux groupes de molécules dans l'ouvrage de G. AMAT, H.H. NIELSEN, G. TARRAGO [3].

c) Energie en présence de résonances

- Résonances essentielles

Nous avons défini dans le paragraphe précédent les résonances essentielles, liées à l'existence d'éléments de matrice $\langle v_1 v_2 v_3 \ell | H | v_1 v_2 v_3 \ell' \rangle$, qui couplent deux états possédant des énergies rigoureusement égales à l'approximation zéro. Ces résonances sont appelées "essentielles" parce qu'elles existent de façon naturelle pour toutes les molécules.

Les considérations développées au paragraphe précédent montrent que l'inventaire des résonances essentielles se fera en considérant les éléments matriciels diagonaux par rapport à v_1, v_2, v_3 et non diagonaux par rapport à ℓ des opérateurs H_2' (résonance du second ordre) et H_4^\dagger (résonance du quatrième ordre).

- Résonances accidentelles

Il peut par ailleurs arriver que deux états vibrationnels $v_1 v_2 v_3 \ell$ et $v_1' v_2' v_3' \ell'$ possèdent accidentellement des énergies voisines à l'ordre zéro par suite des

valeurs des constantes moléculaires pour la molécule considérée. L'existence d'un couplage lié à un élément matriciel $\langle v_1 v_2 v_3 | H | v'_1 v'_2 v'_3 \rangle$ donne lieu à une "résonance accidentelle".

Lorsqu'on réalise un calcul de perturbation, par exemple en utilisant la méthode de la transformation de contact, il faut s'assurer que dans les corrections apportées à l'énergie d'ordre zéro E_0 on ne trouve pas de termes trop importants. Autrement dit, si on considère deux états propres de H_0 , notés $|a\rangle$, $|b\rangle$ et un opérateur \mathcal{O}_c qui couple ces états, le développement de perturbation convergera d'autant mieux que $\frac{\langle a | \mathcal{O}_c | b \rangle}{E_{0a} - E_{0b}}$ sera petit par rapport à l'unité (E_{0a} et E_{0b} sont les valeurs propres de H_0 correspondant aux états $|a\rangle$, $|b\rangle$).

Lorsque $|\langle a | \mathcal{O}_c | b \rangle| \approx |E_{0a} - E_{0b}|$ les niveaux E_{0a} et E_{0b} sont dits résonnants. Dans ce cas la méthode des perturbations n'est plus valable dans la forme développée au paragraphe précédent ; on doit résoudre de nouvelles équations séculaires pour obtenir les énergies.

L'inventaire des résonances accidentelles susceptibles de se produire se fera en considérant les éléments matriciels des opérateurs H_1 (résonance du premier ordre), H_2' (résonance du second ordre), H_3^\dagger (résonance du troisième

ordre), H_4^* (résonance du quatrième ordre^(*)) couplant des niveaux possédant accidentellement des énergies voisines. Les éléments matriciels de couplage sont alors non diagonaux par rapport à deux nombres quantiques v_s au moins (voir Appendice III-7). La forme des opérateurs H_1 , H_2' , H_3^\dagger , H_4^* est schématisée dans le tableau ci-dessous :

H_1	r^3	$r^2 P$	$r P^2$			
H_2'	r^4	$r^3 P$	$r^2 P^2$	$r P^3$	P^4	
H_3^\dagger	r^5	$r^4 P$	$r^3 P^2$	$r^2 P^3$	$r P^4$	
H_4^*	r^6	$r^5 P$	$r^4 P^2$	$r^3 P^3$	$r^2 P^4$	$r P^5$ P^6, P^2, r^2

Chacun de ces opérateurs apparaît comme une somme de polynômes homogènes par rapport à l'ensemble des opérateurs vibrationnels $q_{s\sigma}$, $p_{s\sigma}$ (représentés par le symbole r) et par rapport à l'ensemble des opérateurs rotationnels P_α ($\alpha = x, y, z$) (représentés par le symbole P) ; chaque polynôme sera alors représenté par un symbole $r^n P^m$.

Une résonance faisant intervenir au moins deux quanta, les opérateurs responsables des résonances sont placés à gauche de la ligne brisée sur le tableau ci-dessus.

(*) On désigne par H_4^* le terme du quatrième ordre dans l'hamiltonien trois fois transformé.

Une résonance est dite vibrationnelle lorsque l'opérateur responsable de la résonance dépend des opérateurs vibrationnels $p_{s\sigma}$ et $q_{s\sigma}$; le terme de couplage ne dépend alors que des nombres quantiques vibrationnels v_s, l .

Une résonance est dite rotationnelle lorsque l'opérateur responsable de la résonance dépend des opérateurs vibrationnels $(p_{s\sigma}, q_{s\sigma})$ et rotationnels P_α . Le terme de couplage est alors fonction des nombres quantiques v_s, l, J .

L'expression des éléments de matrice responsables des diverses résonances a été donnée jusqu'au quatrième ordre par M.H. ANDRADE E SILVA et G. AMAT [4]

- Effet d'une résonance sur la position des niveaux

A titre d'exemple, considérons un système à deux niveaux dont nous écrirons l'hamiltonien sous la forme $H \equiv H_0 + h$ où h est petit par rapport à H_0 et désignons par $|a\rangle$ et $|b\rangle$ les états propres de H_0 . Dans la représentation ayant pour base les fonctions propres de H_0 l'opérateur H est représenté par la matrice :

$$\begin{bmatrix} \mathcal{E}_a & W_{ab} \\ W_{ba} & \mathcal{E}_b \end{bmatrix}$$

où

$$\mathcal{E}_a = \langle a | H_0 + h | a \rangle$$

$$\mathcal{E}_b = \langle b | H_0 + h | b \rangle$$

$$W_{ab} = \langle a | h | b \rangle$$

H est hermitien donc W_{ab} et W_{ba} sont complexes conjugués. Nous les supposons réels et nous désignerons par W leur valeur commune.

Les deux valeurs propres de H sont obtenues en résolvant l'équation séculaire :

$$\begin{vmatrix} \mathcal{E}_a - E & W \\ W & \mathcal{E}_b - E \end{vmatrix} = 0$$

ou

$$E = \frac{\mathcal{E}_a + \mathcal{E}_b}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\mathcal{E}_a - \mathcal{E}_b)^2 + 4W^2}$$

Remarquons tout d'abord que si $\mathcal{E}_a = \mathcal{E}_b = \mathcal{E}$ il vient

$$E = \mathcal{E} \pm W$$

Cette situation est connue sous le nom de dédoublement. C'est dans ce cas que l'influence de la résonance est maximale.

Si \mathcal{E}_a est différent de \mathcal{E}_b nous poserons :

$$\delta = \mathcal{E}_a - \mathcal{E}_b$$

Désignons par E_I et E_{II} les racines de l'équation séculaire telles que $E_I \rightarrow \mathcal{E}_a$; $E_{II} \rightarrow \mathcal{E}_b$ quand $W \rightarrow 0$.

On a :

$$\Delta^2 = \delta^2 + 4W^2$$

avec :

$$\Delta = E_I - E_{II}$$

Par rapport à leurs énergies quand $W=0$, égales à \mathcal{E}_a ou \mathcal{E}_b , les niveaux sont déplacés de la quantité $\gamma = \frac{1}{2} (\Delta - \delta)$ ou $\gamma = -\frac{1}{2} (\Delta - \delta)$ respectivement.

- Description des différents types de résonances

α) Résonance essentielle de type ℓ

L'opérateur de H_2' , diagonal en v_s et non diagonal en ℓ , est $r^2 p^2$. Il est responsable de la résonance essentielle de type ℓ . L'élément matriciel de cet opérateur est tel que :

$$\langle v_1 v_2 \ell v_3 J | r^2 p^2 | v_1 v_2 \ell \pm 2 v_3 J \rangle = AJ(J+1)$$

où A est une fonction des v_s et de ℓ .

Dans le cas où $\ell=1$, les énergies \mathcal{E}_a et \mathcal{E}_b sont égales :

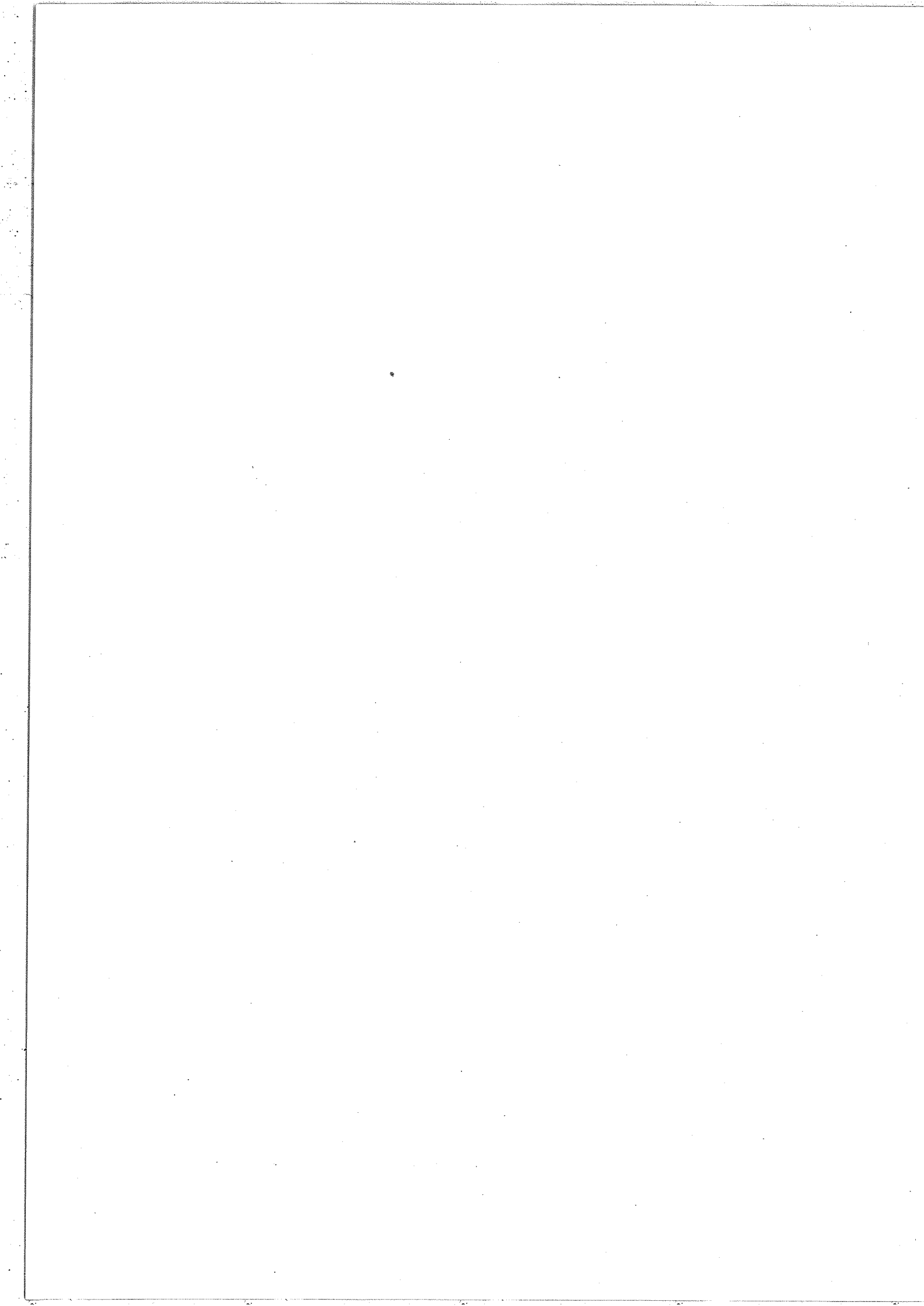
$$\mathcal{E}_a = \mathcal{E}_b = \mathcal{E}$$

Les énergies ont pour expression $E = \mathcal{E} \pm W$ et l'on a dédoublement de type ℓ .

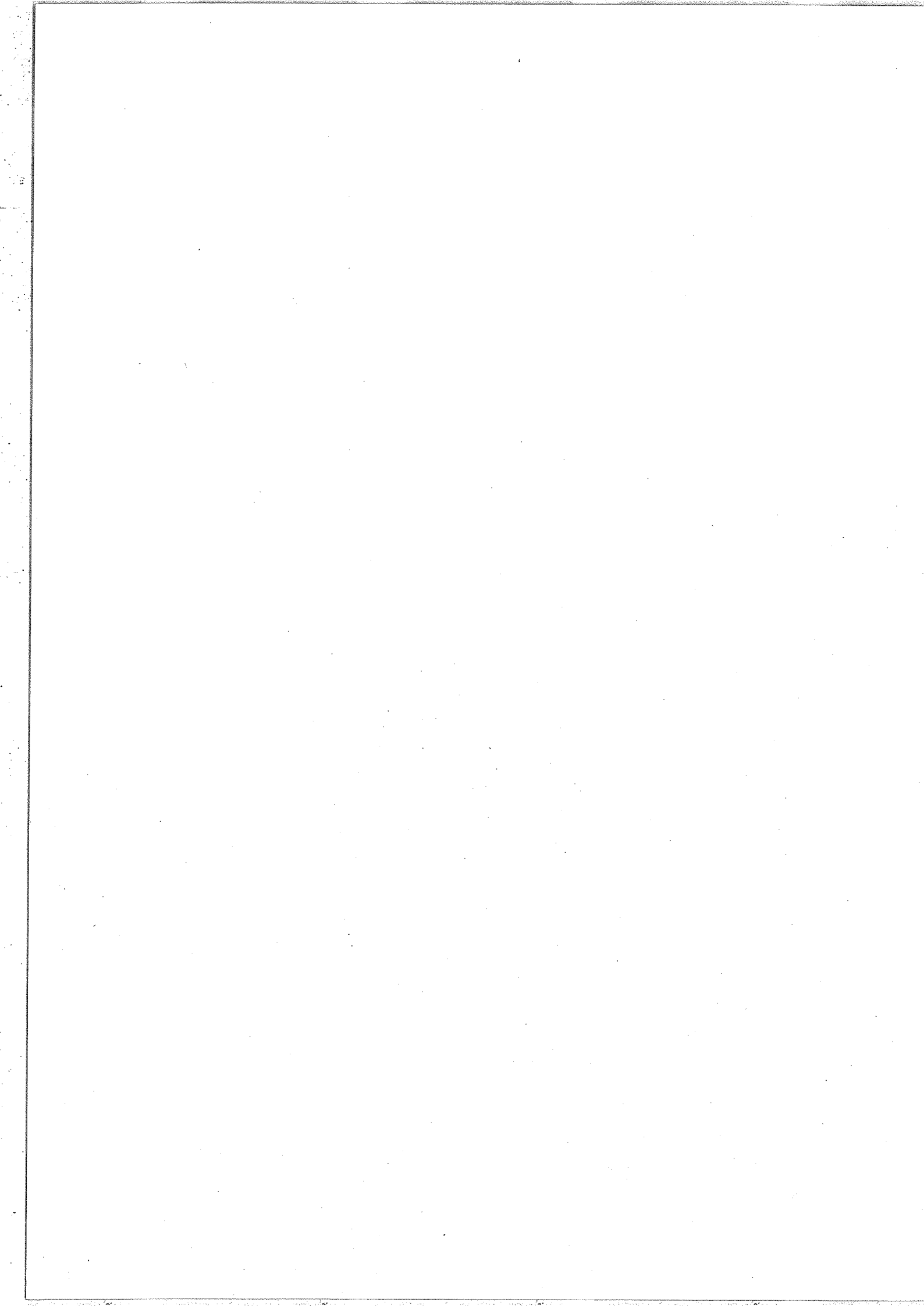
Les opérateurs de H_4^* , diagonaux en v_s et non diagonaux en ℓ , sont $r^4 p^2$ et $r^2 p^4$. Ils sont responsables d'une correction du quatrième ordre à l'énergie calculée en tenant compte de l'élément matriciel donné ci-dessus.

β) Résonances accidentelles vibrationnelles (ou "anharmoniques")

Les opérateurs responsables de la résonance ne dépendent que des opérateurs vibrationnels $p_{s\sigma}$, $q_{s\sigma}$. Ce sont



ordre	Opérateur (hamiltonien)	Δv_1	Δv_2	Δv_3
1,3	$r^3(H_1)$, $r^5(H_3^\dagger)$	-1 -2	2 0	0 1
2,4	$r^4(H_2^\dagger)$, $r^6(H_4^*)$	-1	-2	1
3	$r^5(H_3^\dagger)$	0	-4	1
4	$r^6(H_4^*)$	-2 -4	4 0	0 2



les opérateurs de la forme r^m où $m > 2$. Lorsque $m = 3, 4, 5 \dots$ la résonance est d'ordre 1, 2, 3 Les résonances d'ordre un sont appelées résonances de Fermi.

Les résonances de Fermi sont dues à l'opérateur symbolisé par r^3 qui est le terme $k_{aab} q_a^2 q_b$ du développement de la fonction énergie potentielle.

Nous considérons dorénavant le cas de la molécule N_2O . Les constantes moléculaires sont telles que :

$$\omega_{01} \approx 2 \omega_{02}$$

$$\omega_{03} \approx 2 \omega_{01} \approx \omega_{01} + 2\omega_{02} \approx 4 \omega_{02}$$

Ces relations, associées à l'expression de E_0 , entraînent que les énergies vibrationnelles des états ayant même valeur du nombre $s = 2v_1 + v_2 + 4v_3$ sont voisines. Les niveaux de même valeur de s se groupent en polyades. Les résonances de Fermi sont dues aux opérateurs^(*) $k_{122} q_1 (q_{21}^2 + q_{22}^2)$ et $k_{113} q_1^2 q_3$.

La définition précédente des polyades dans le cas de N_2O nous a conduit à prendre en considération les couplages vibrationnels donnés dans le tableau de la page précédente où sont également précisés l'ordre et les types des opérateurs responsables des résonances.

(*) Le développement du potentiel contient les opérateurs $k_{223} (q_{21}^2 + q_{22}^2) q_3$ et $k_{133} q_1 q_3^2$. Les niveaux couplés par ces opérateurs sont distants de plus de 1000 cm^{-1} aussi nous avons admis que leur influence pouvait être traitée par perturbation.

Remarque au sujet des polyades

Nous avons vu que chaque polyade correspond à une valeur de s . A l'intérieur d'une polyade, si les couplages sont relativement faibles, il est possible d'établir, par continuité, une corrélation entre les valeurs propres et les éléments diagonaux. Chaque niveau peut alors être étiqueté avec les nombres quantiques :

$$v_1 \ v_2 \ v_3 \ \ell_2$$

Pour les niveaux étudiés dans cette thèse (jusqu'à 6500 cm^{-1}) cette corrélation par continuité est valable, aussi avons nous employé cette notation (notation A).

Dans le cas d'un couplage fort on doit étiqueter les niveaux suivant la valeur de s , de ℓ_2 et d'un indice de numérotation I, II, ... :

$$(2v_1 + v_2 + 4v_3) \quad \ell_2 \\ \text{I, II, ...}$$

où les indices I, II, ... permettent de numéroter dans l'ordre des énergies décroissantes les diverses valeurs propres de l'équation séculaire associée à une polyade (notation B).

Dans le cas de N_2O , même pour les niveaux élevés (supérieurs à 6500 cm^{-1}), l'un des deux couplages ($\Delta v_1 = -1$, $\Delta v_2 = 2$) est beaucoup plus fort que l'autre ($\Delta v_1 = -2$, $\Delta v_3 = 1$).

On peut considérer que v_3 est un bon nombre quantique et utiliser la notation (C):

$$(2v_1 + v_2)_{I,II,\dots} \quad v_3 \quad l_2$$

On retrouve alors la notation introduite dans le cas de la molécule CO_2 où il n'existe qu'une seule résonance de Fermi.

Jusqu'à présent nous n'avons considéré que l'influence des résonances anharmoniques pour une valeur particulière de J égale à 0 (niveaux vibrationnels d'énergies G). Ces résonances ont également une influence sur les constantes rotationnelles B et D des niveaux.

Une représentation graphique des énergies, dans le cas de deux états, est commode pour apprécier l'action des résonances anharmoniques. Les éléments diagonaux correspondants aux deux états sont tels que :

$$\mathcal{E}_1 = G_1 + B_1 J(J+1) - D_1 J^2(J+1)^2$$

$$\mathcal{E}_2 = G_2 + B_2 J(J+1) - D_2 J^2(J+1)^2$$

Il est avantageux de représenter les quantités $\mathcal{E}_1 + C$ et $\mathcal{E}_2 + C$ (où (*) $C = -\frac{(B_1+B_2)}{2} J(J+1) + \frac{(D_1+D_2)}{2} J^2(J+1)^2$) en

(*) Nous avons vu que dans le cas d'une résonance à deux niveaux l'intensité de la résonance ne dépend que de la différence $\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2$ et de l'élément de couplage, la constante C peut donc être choisie arbitrairement.

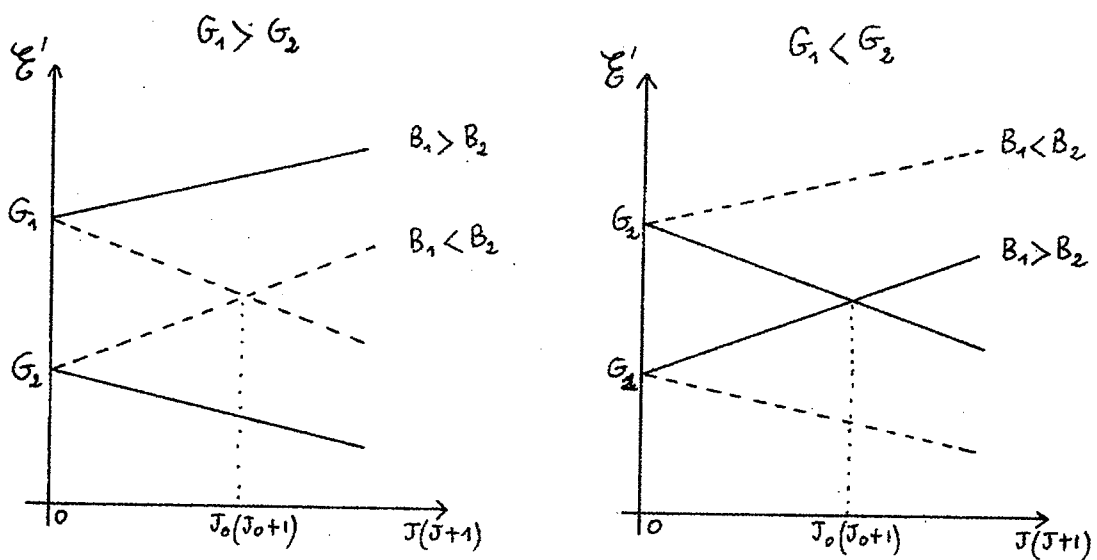
fonction de $J(J+1)$.

Si l'on néglige l'influence des constantes D (ce qui revient à négliger $D J(J+1)$ devant B , approximation légitime jusqu'à des valeurs de J élevées puisque D est environ 10^6 fois plus petit que B) les énergies représentées ont pour expression :

$$E_1 + C = E'_1 = G_1 + \frac{B_1 - B_2}{2} J(J+1)$$

$$E_2 + C = E'_2 = G_2 - \frac{B_1 - B_2}{2} J(J+1)$$

La représentation de E'_1 et E'_2 est formée par deux droites^(*) de pentes opposées. Les droites sont concourantes lorsque $G_2 - G_1$ est du même signe que $B_1 - B_2$. Les différents cas sont représentés ci-dessous :



(*) Seuls ont un sens les points situés sur les droites qui correspondent aux valeurs entières de J .

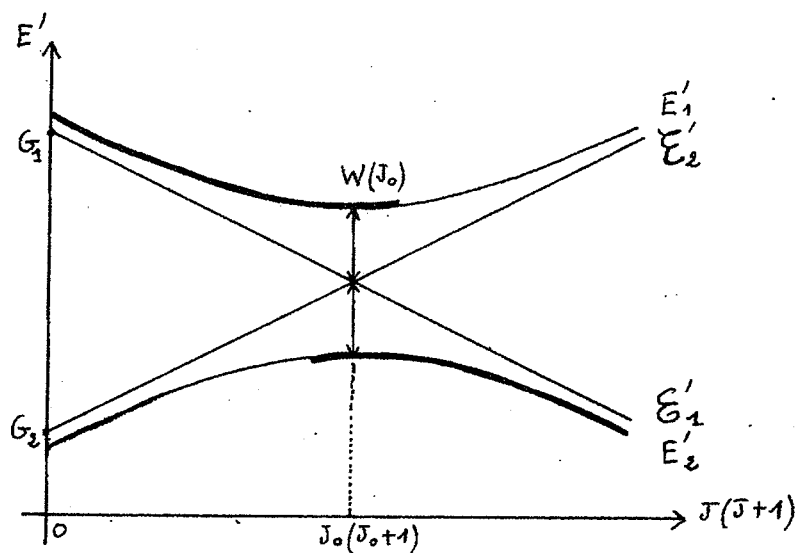
Lorsque les droites sont concourantes la valeur de J correspondant à l'intersection est J_0 tel que :

$$J_0(J_0+1) = \frac{G_2 - G_1}{B_1 - B_2}$$

Lorsque le terme de couplage W est différent de zéro les énergies des deux niveaux sont égales à E_1 et E_2 (nous considérerons également $E'_1 = E_1 + C$ et $E'_2 = E_2 + C$). Les énergies sont les racines de l'équation séculaire :

$$\begin{vmatrix} \mathcal{E}'_1 - E & W \\ W & \mathcal{E}'_1 - E \end{vmatrix} = 0 \quad \text{ou} \quad \begin{vmatrix} \mathcal{E}'_1 - E' & W \\ W & \mathcal{E}'_2 - E' \end{vmatrix} = 0$$

La représentation des racines E'_1 et E'_2 en fonction de $J(J+1)$ est une hyperbole dont les asymptotes sont les droites $E' = \mathcal{E}'_1$ et $E' = \mathcal{E}'_2$. Dans le cas où les droites représentant \mathcal{E}'_1 et \mathcal{E}'_2 sont concourantes, les variations de $E'_{1,2}$ et $\mathcal{E}'_{1,2}$ sont données par la figure ci-dessous :



L'effet de la perturbation est maximal lorsque les énergies \mathcal{E}'_1 et \mathcal{E}'_2 sont égales ce qui se produit pour la valeur J_0 de J . Chaque niveau est alors déplacé de la quantité $W(J_0)$. Lorsque $J=0$ on a $\mathcal{E}'_1 = G_1$, $\mathcal{E}'_2 = G_2$, donc les énergies sont les racines de l'équation

$$\begin{vmatrix} G_1 - E' & W \\ W & G_2 - E' \end{vmatrix} = 0$$

ou

$$\frac{G_1 + G_2}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(G_1 - G_2)^2 + 4W^2}$$

Si W est beaucoup plus petit que $G_1 - G_2$ on a :

$$E'_1(J=0) \simeq G_1 + \frac{W^2}{G_1 - G_2}$$

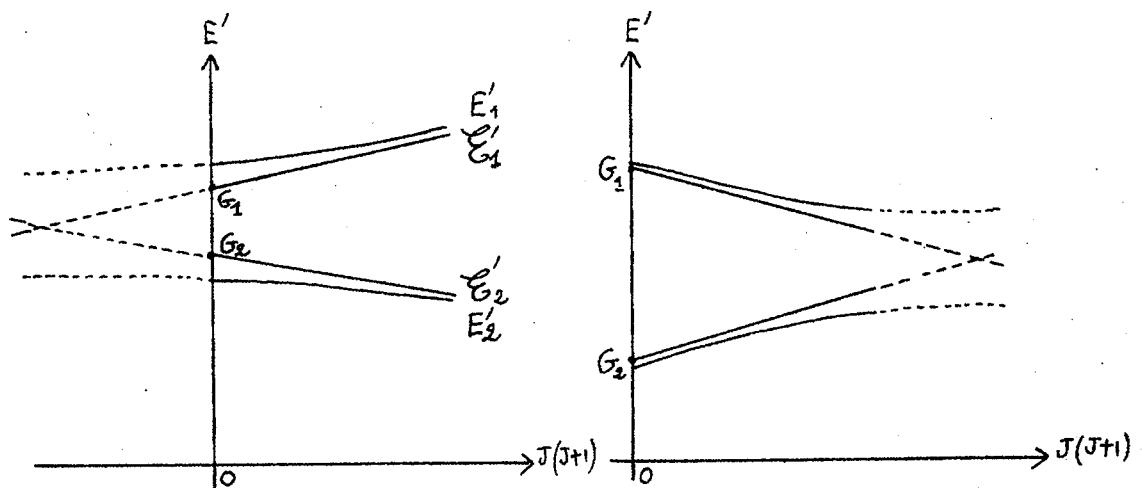
$$E'_2(J=0) \simeq G_2 - \frac{W^2}{G_1 - G_2}$$

Les niveaux purement vibrationnels s'éloignent l'un de l'autre par rapport à leur position lorsque la résonance est négligée. Lorsque la valeur de J augmente au delà de J_0 les énergies E'_1 et E'_2 se rapprochent des valeurs obtenues sans perturbation c'est à dire \mathcal{E}'_2 et \mathcal{E}'_1 .

Généralement une des bandes perturbatrices est beaucoup plus intense que l'autre. On n'observera que les énergies

représentées en traits forts sur la figure ci-dessus. Dans la zone de perturbation maximale il apparaît deux séries de raies.

Lorsque les courbes représentant E'_1 et E'_2 ne sont pas concourantes, ou lorsqu'on n'observe pas la région qui correspond à leur intersection, les variations de E'_1 et E'_2 sont données ci-dessous :



Dans le premier cas ($G_1 - G_2$ de même signe que $B_1 - B_2$) les courbes représentant E'_1 et E'_2 n'ont pas tendance à se rapprocher lorsque J augmente. L'effet de la perturbation est maximal pour $J=0$ puis diminue continuellement. Il n'y a pas d'aspect insolite pour les transitions concernées.

Dans le deuxième cas on se retrouve dans une situation identique à celle qui a été envisagée initialement ($G_1 - G_2$ de signe contraire à $B_1 - B_2$) mais les valeurs de J atteintes ne permettent pas d'observer la région de perturbation maximale. Celle-ci est la plus faible pour $J=0$ et

elle augmente continuellement avec J . Comme dans le cas précédent les spectres ne présentent aucune anomalie.

γ) Résonances accidentelles rotationnelles

Les opérateurs responsables de ces résonances dépendent des opérateurs vibrationnels $p_{s\sigma}, q_{s\sigma}$ et rotationnels P_{α} .

- Les opérateurs pairs en P_{α} introduisent une correction rotationnelle à une résonance anharmonique. Par exemple, l'opérateur $r^3 P^2$ apporte une correction à la résonance due à l'opérateur r^3 (variation rotationnelle de la résonance de Fermi). Le terme de couplage est la somme du terme de couplage W_a dû à la résonance anharmonique (indépendant de J) et du terme W_r dû à l'opérateur rotationnel. Le terme W_r peut se mettre sous la forme :

$W_r = c J(J+1)$ où c dépend des paramètres moléculaires et des autres nombres quantiques v_s, l_s .

Le terme de couplage total W a pour expression :

$$W = W_a + c J(J+1)$$

Généralement W_a est très supérieur à c . Nous négligerons par la suite les contributions d'ordre supérieur ou égal à deux par rapport à $\frac{c}{W_a}$.

L'équation séculaire s'écrit :

$$\begin{vmatrix} E' - \mathcal{E}'_1 & W \\ W & E' - \mathcal{E}'_2 \end{vmatrix} = 0$$

$$\text{ou } E'^2 - (\mathcal{E}'_1 + \mathcal{E}'_2) E' + \mathcal{E}'_1 \mathcal{E}'_2 - W^2 = 0$$

On a :

$$\mathcal{E}'_1 + \mathcal{E}'_2 = G_1 + G_2$$

$$\mathcal{E}'_1 \mathcal{E}'_2 = G_1 G_2 + J(J+1) \left[(G_2 - G_1) \left(\frac{B_1 - B_2}{2} \right) \right] - \left(\frac{B_1 - B_2}{2} \right)^2 J^2 (J+1)^2$$

$$W^2 = W_a^2 + c^2 J^2 (J+1)^2 + 2W_a c J(J+1)$$

La courbe représentant les variations de E' en fonction de $J(J+1)$ est une hyperbole dont les asymptotes ont pour pente :

$$\pm \sqrt{c^2 + \left(\frac{B_1 - B_2}{2} \right)^2} .$$

Supposons que $G_1 > G_2$ et que c reste très inférieur à $B_1 - B_2$.

Les asymptotes coupent l'axe des ordonnées en des points d'ordonnées :

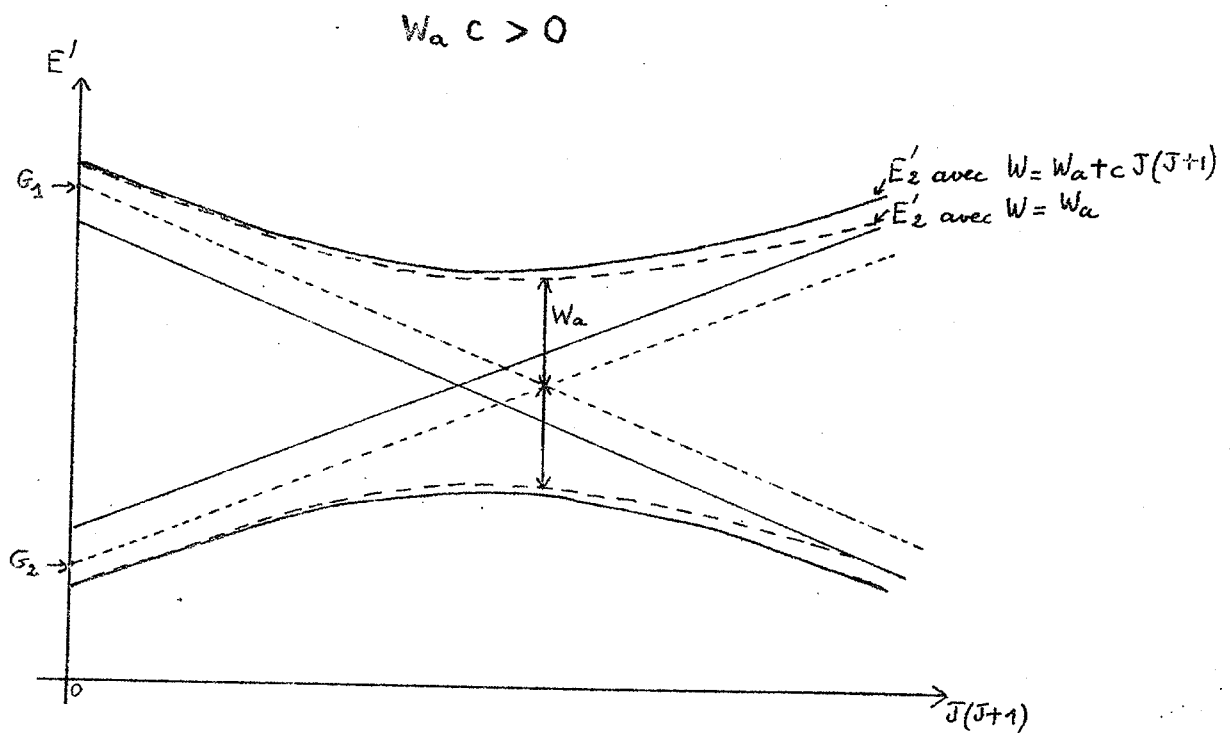
$$G'_1 = G_1 - \frac{2W_a c}{|B_1 - B_2|}$$

et

$$G'_2 = G_2 + \frac{2W_a c}{|B_1 - B_2|}$$

Les énergies pour $J=0$ sont les mêmes que dans le cas où existe seule la résonance anharmonique. On remarque que, si le produit $W_a c$ est positif, G'_1 est inférieur à G_1 et G'_2 est supérieur à G_2 . Les pentes des asymptotes ont sensiblement les mêmes valeurs que dans le cas où $c=0$ puisque nous négligeons c devant $B_1 - B_2$.

Nous avons représenté sur la figure ci-dessous, en tiretés la variation de l'énergie quand $c=0$ (ainsi que les asymptotes correspondantes). En traits pleins nous donnons les variations quand c est différent de zéro mais reste petit par rapport à W_a et à $B_1 - B_2$.



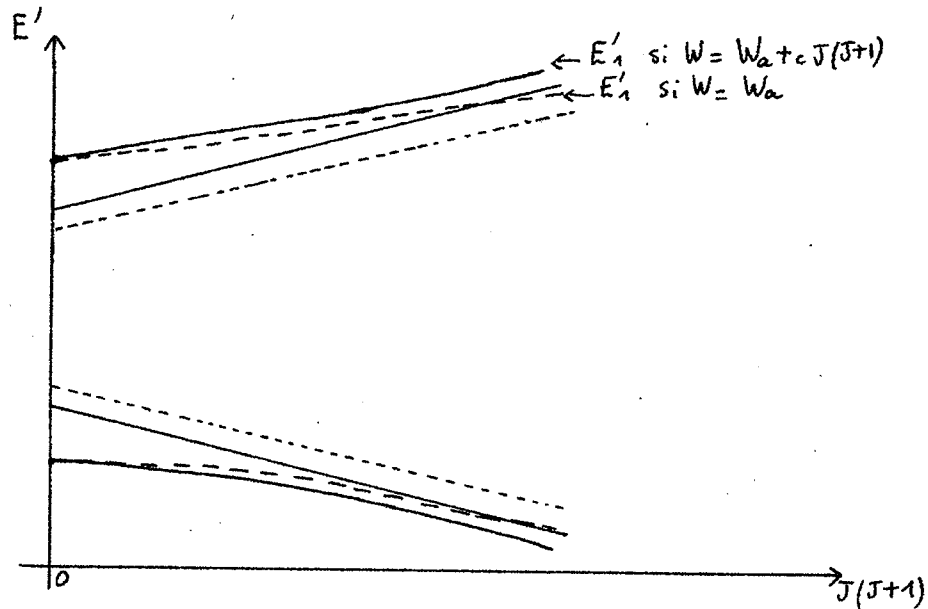
Pour les faibles valeurs de J l'effet rotationnel est faible ; il croît beaucoup lorsque J augmente.

Lorsque $G_1 < G_2$ les pentes des asymptotes restent les mêmes, mais on a :

$$G_1' = G_1 + \frac{2W_a c}{|B_1 - B_2|}$$

$$G_2' = G_2 - \frac{2W_a c}{|B_1 - B_2|}$$

Lorsque les courbes représentant \mathcal{E}'_1 et \mathcal{E}'_2 ne sont pas concourantes on a la situation représentée sur la figure ci-dessous :



Comme précédemment l'effet de la résonance est plus important pour les valeurs de J élevées.

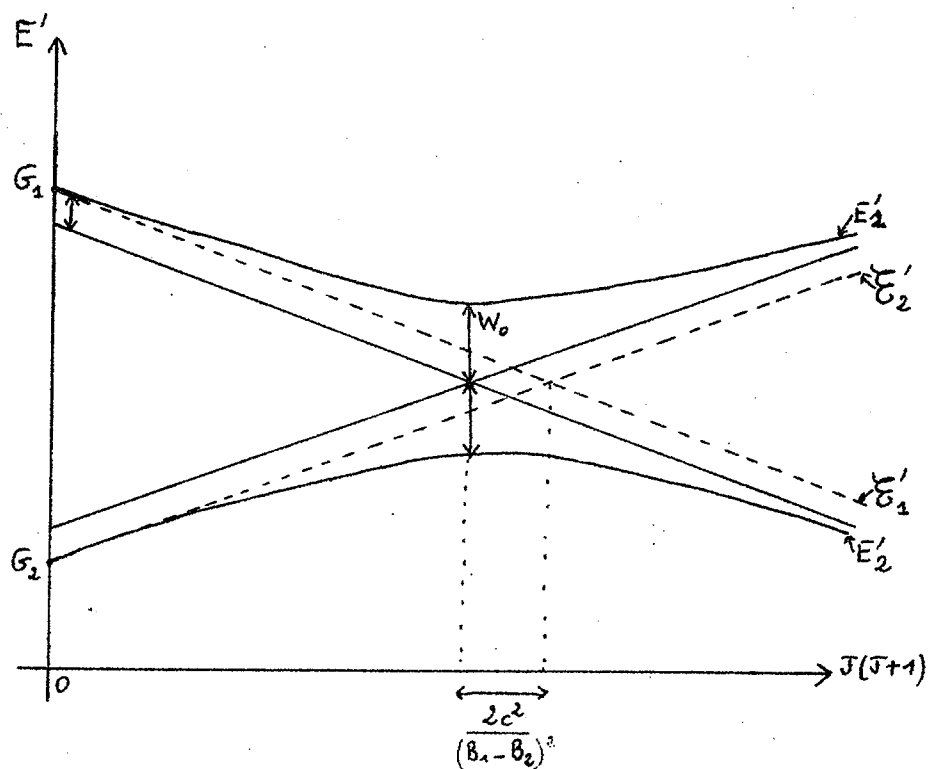
- Lorsque l'opérateur responsable de la résonance est de degré impair en P_α on est en présence de la résonance dite de Coriolis. Dans ce cas le terme de couplage est de la forme :

$$W = c \sqrt{J(J+1)}$$

Les courbes représentant les énergies sont les deux branches d'une hyperbole. Les asymptotes sont parallèles aux droites

$\mathcal{E}'_1(J)$ et $\mathcal{E}'_2(J)$ mais translatées verticalement de la quantité $\frac{c^2}{B_1 - B_2}$.

Le point où la perturbation est maximale est déplacé de $\frac{2c^2}{(B_1 - B_2)^2}$. Nous avons représenté les effets précédents sur la courbe ci-dessous :



La perturbation, nulle lorsque $J = 0$, passe par un maximum W_0 très peu différent de $c \sqrt{J_0(J_0+1)}$ où J_0 est la valeur de J où la perturbation est maximale.

La perturbation augmente lorsque J croît mais moins vite que dans le cas précédent car la pente des asymptotes est plus petite en valeur absolue.

d) - Règles de sélection

Si M_{Γ} est l'opérateur quantique associé à une composante du moment dipolaire électrique \vec{M} suivant un axe $\Gamma = X, Y$ ou Z fixe dans l'espace, et si $\psi_{N'}, \psi_{N''}$ sont les fonctions d'ondes associées aux états N' et N'' , une transition d'absorption sera possible entre ces états si l'intégrale :

$$M_{N'N''}^{\Gamma} = \int_{\tau} \psi_{N'}^* M_{\Gamma} \psi_{N''} d\tau$$

est différente de zéro.

En première approximation on remplace les ψ , fonctions propres de H_{VR} , par le système ψ_0 des fonctions propres de H_0 . On peut mettre ψ_0 sous la forme :

$$\psi_0 = \psi_v \psi_r$$

où ψ_v et ψ_r sont des fonctions d'ondes vibrationnelles et rotationnelles. Si M_{α} est l'opérateur associé à la composante du moment dipolaire électrique sur l'axe $\alpha(x,y,z)$ lié à la molécule et si $\cos(\Gamma, \alpha)$ désigne le cosinus directeur des axes Γ et α on a :

$$M_{\Gamma} = \sum_{\alpha} \cos(\Gamma, \alpha) M_{\alpha}$$

On montre que $\cos(\Gamma, \alpha)$ ne dépend que des coordonnées rotationnelles et M_{α} que des coordonnées vibrationnelles d'où une séparation des variables dans l'intégrale précédente :

$$M_{N'N''}^{\Gamma} = \sum_{\alpha} \int_{\tau_r} \psi_r^* \cos(\Gamma, \alpha) \psi_r'' d\tau_r \int_{\tau_v} \psi_v^* M_{\alpha} \psi_v'' d\tau_v$$

où τ_r, τ_v désignent les espaces de configuration rotationnel et vibrationnel.

- Une transition vibrationnelle entre deux niveaux vibrationnels sera permise si $\psi'_v \psi''_v$ a le même type de symétrie que M_α .

Or on a :

$$M_x, M_y \text{ de type } \Pi, M_z \text{ de type } \Sigma^+$$

Le symbole + dans Σ^+ signifie que la grandeur considérée est invariante vis à vis d'une réflexion par rapport à un plan contenant l'axe moléculaire z. Les règles de sélection vibrationnelles sont $\Delta l = 0, \pm 1$. Si $\Delta l = 0$ la transition est dite parallèle, si $\Delta l = \pm 1$ elle est dite perpendiculaire.

- Une transition rotationnelle est permise si :

$$\int_{\tau_r} \psi_r'^* \cos(\Gamma, \alpha) \psi_r'' d\tau_r \neq 0$$

ce qui conduit à $\Delta J = 0, \pm 1$. Les transitions pour lesquelles $\Delta J = 0$ forment les branches Q, les transitions $\Delta J = +1$ les branches R, les transitions $\Delta J = -1$ les branches P.

- Suivant que la fonction d'onde totale change ou ne change pas de signe lors d'une inversion par rapport à l'origine, on dit que l'on est en présence d'un niveau de rotation "négatif" ou "positif" (on caractérise ces niveaux respectivement par un symbole - ou +).

Les règles de sélection sont les suivantes :

$$+ \longleftrightarrow - \quad + \longleftrightarrow + \quad - \longleftrightarrow -$$

Ce caractère est tel que

- pour un niveau Σ^+ les J pairs sont +
les J impairs sont -
- pour un niveau dégénéré Π, Δ, \dots il existe un niveau + et un niveau -

On caractérise aussi un niveau par les symboles c, d tels que :

un niveau c est $+$ si J pair, $-$ si J impair

un niveau d est $-$ si J pair, $+$ si J impair

De cette façon tous les niveaux Σ^+ ont le caractère c . Les règles de sélection sur c, d sont :

$$c \longleftrightarrow c \quad d \longleftrightarrow d \quad \text{si } \Delta J = \pm 1$$

$$c \longleftrightarrow d \quad d \longleftrightarrow c \quad \text{si } \Delta J = 0$$

On peut ainsi parler de transitions P_{cc}, R_{cc}, Q_{cd} (*).

Les règles de sélection sont résumées sur le tableau ci-dessous :

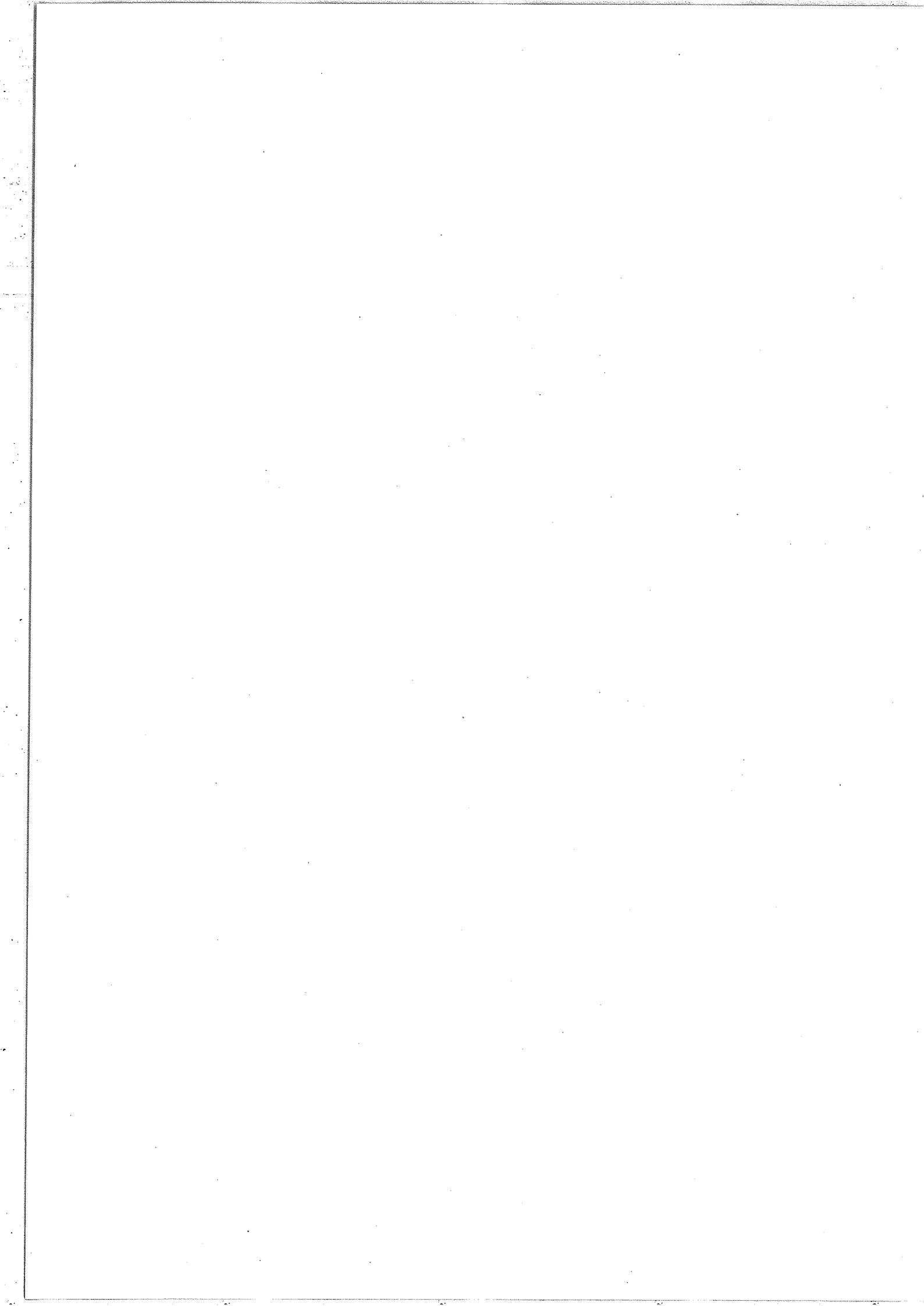
Δl	$ l $	Symétrie des niveaux	ΔJ	Branches
0	0	$\Sigma^+ - \Sigma^+$	∓ 1	$P_{cc} \quad R_{cc}$
0	> 0	$\Pi - \Pi$	$-1, 0, +1$	P_{cc}, Q_{cd}, R_{cc}
		$\Delta - \Delta$	\vdots	$dd \quad dc \quad dd$
		\vdots		\vdots
± 1		$\Pi - \Sigma$	$-1, 0, +1$	P_{cc}, Q_{dc}, R_{cc}
		$\Sigma - \Pi$	\vdots	P_{cc}, Q_{cd}, R_{cc}
		$\Delta - \Pi$		P_{cc}, Q_{cd}, R_{cc}
		\vdots		$dd \quad dc \quad dd$
				\vdots

e) - Structure des transitions

L'énergie d'un niveau vibrorotationnel a pour expression :

$$F(v, l, J) = E_v + B_v [J(J+1) - l^2] - D_v [J(J+1) - l^2]^2 + H_v [J(J+1) - l^2]^3$$

(*) Par convention le premier indice caractérise le niveau supérieur de la transition, le second indice le niveau inférieur.



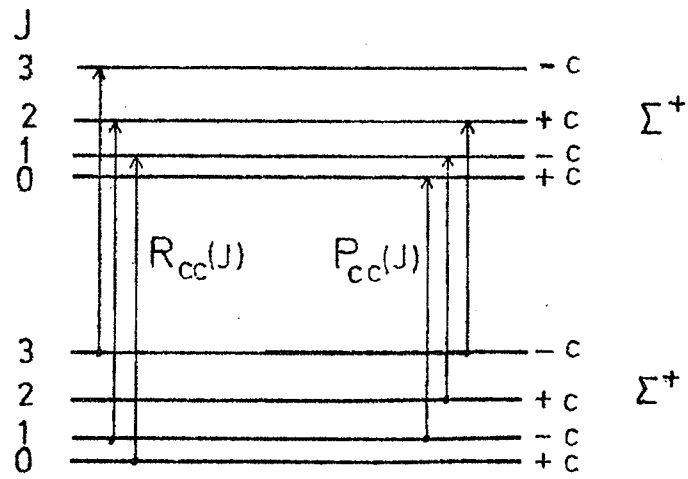


FIG III.1
TRANSITION $\Sigma^+ \leftarrow \Sigma^+$

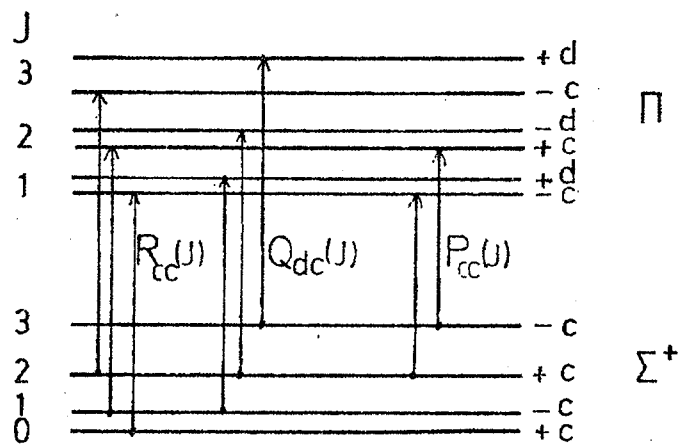


FIG III.2
TRANSITION $\Pi \leftarrow \Sigma^+$

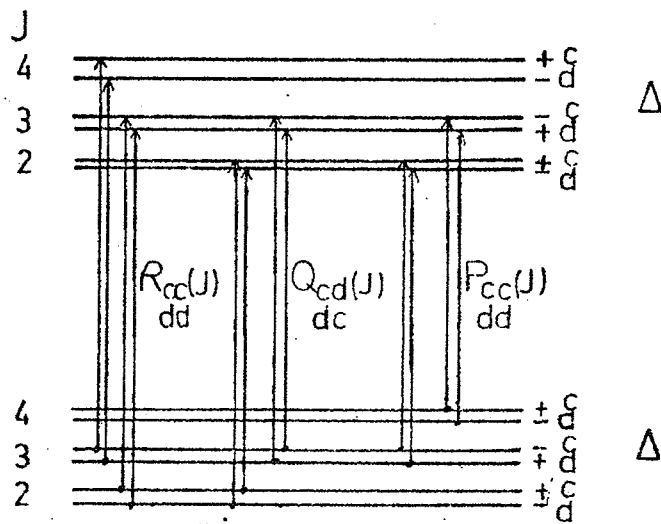
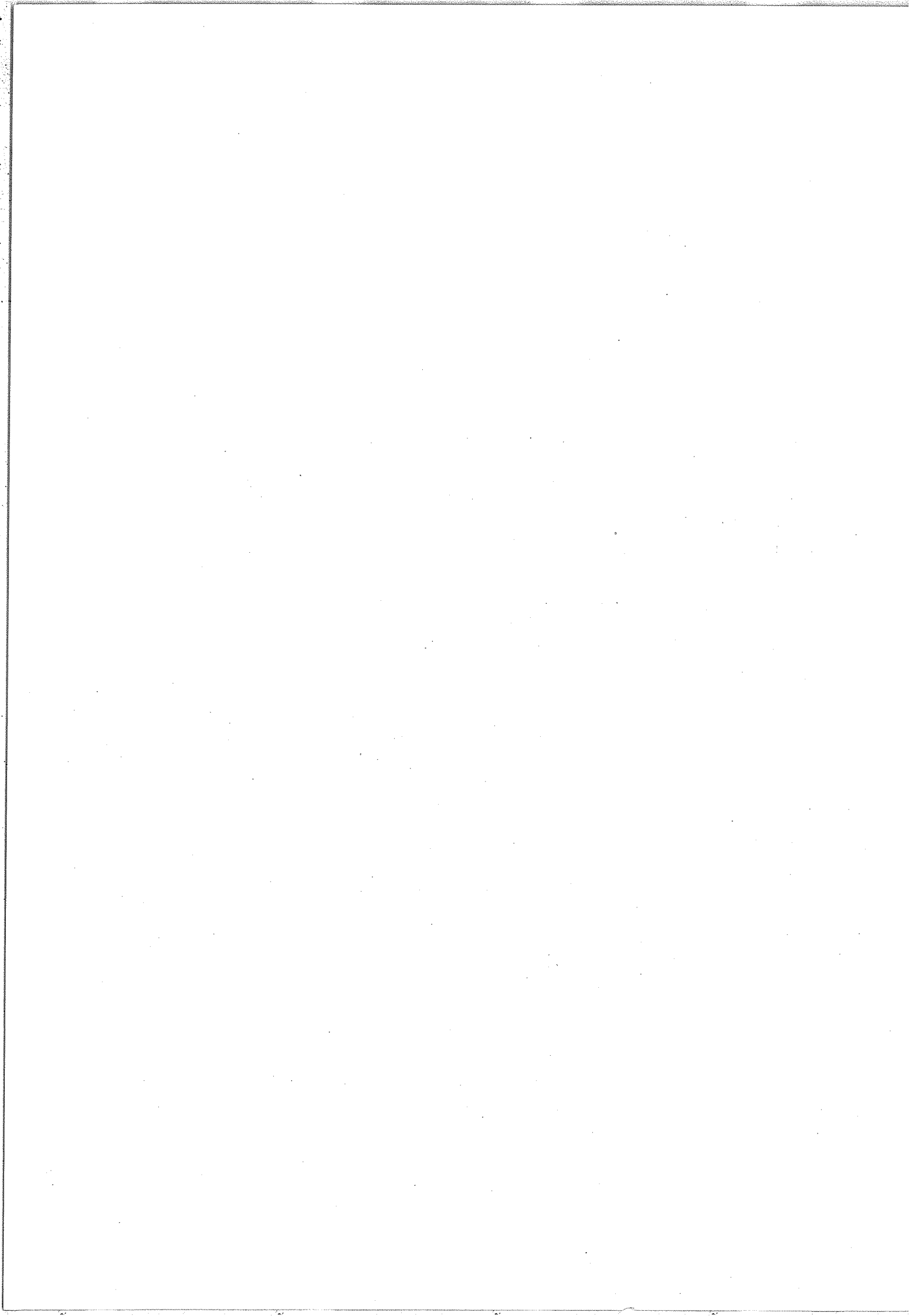


FIG III.3
TRANSITION $\Delta \leftarrow \Delta$



Dans le cas où existe une résonance, les constantes E_V , B_V , D_V , H_V sont des constantes effectives.

Les transitions rotationnelles entre un niveau inférieur caractérisé par l'indice " et un niveau supérieur caractérisé par l'indice ' ont pour nombres d'ondes :

$$\sigma(J) = F'(v', \ell', J') - F''(v'', \ell'', J'')$$

Donc pour les trois sortes de branches on a :

$$P \quad \Delta J = -1 \quad P(J) = F'(J-1) - F''(J)$$

$$Q \quad \Delta J = 0 \quad Q(J) = F'(J) - F''(J)$$

$$R \quad \Delta J = +1 \quad R(J) = F'(J+1) - F''(J)$$

Une transition de vibration-rotation apparaît dans le spectre comme une suite de raies vibro-rotationnelles. Dans notre étude nous avons exprimé les nombres d'ondes de ces raies sous la forme suivante :

$$\sigma(m) = \sigma_0 + \sum_{k=1}^q \text{PAR}(k) m^k$$

où

$m = -J$	dans la branche P
$m = J(J+1)$	dans la branche Q
$m = J+1$	dans la branche R

Le nombre d'ondes du centre de la bande est égal à σ_0 . Les paramètres $\text{PAR}(k)$ sont des fonctions compliquées des constantes B, D, H des états supérieur et inférieur de la transition.

La figure III-1 donne le schéma d'une transition

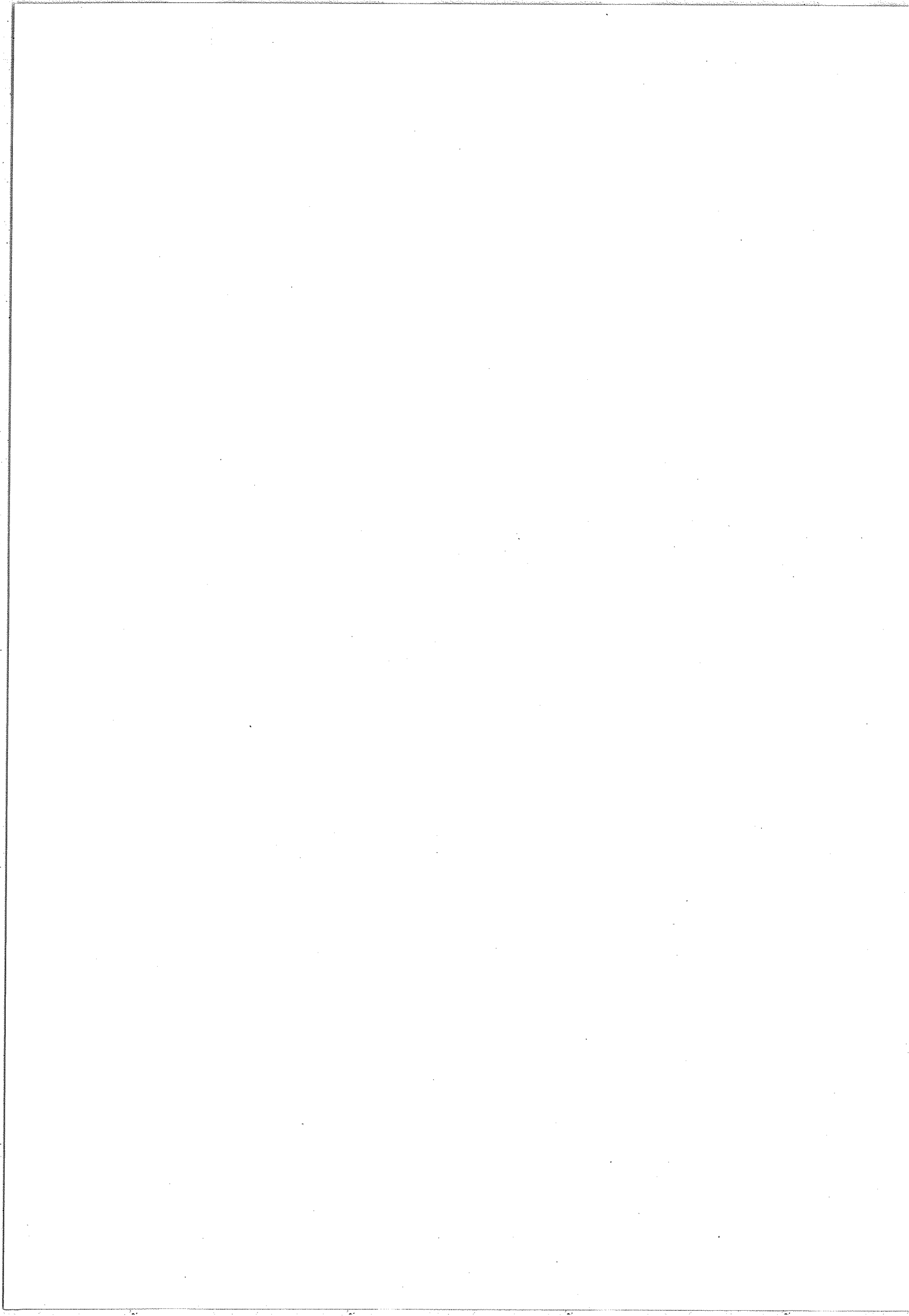
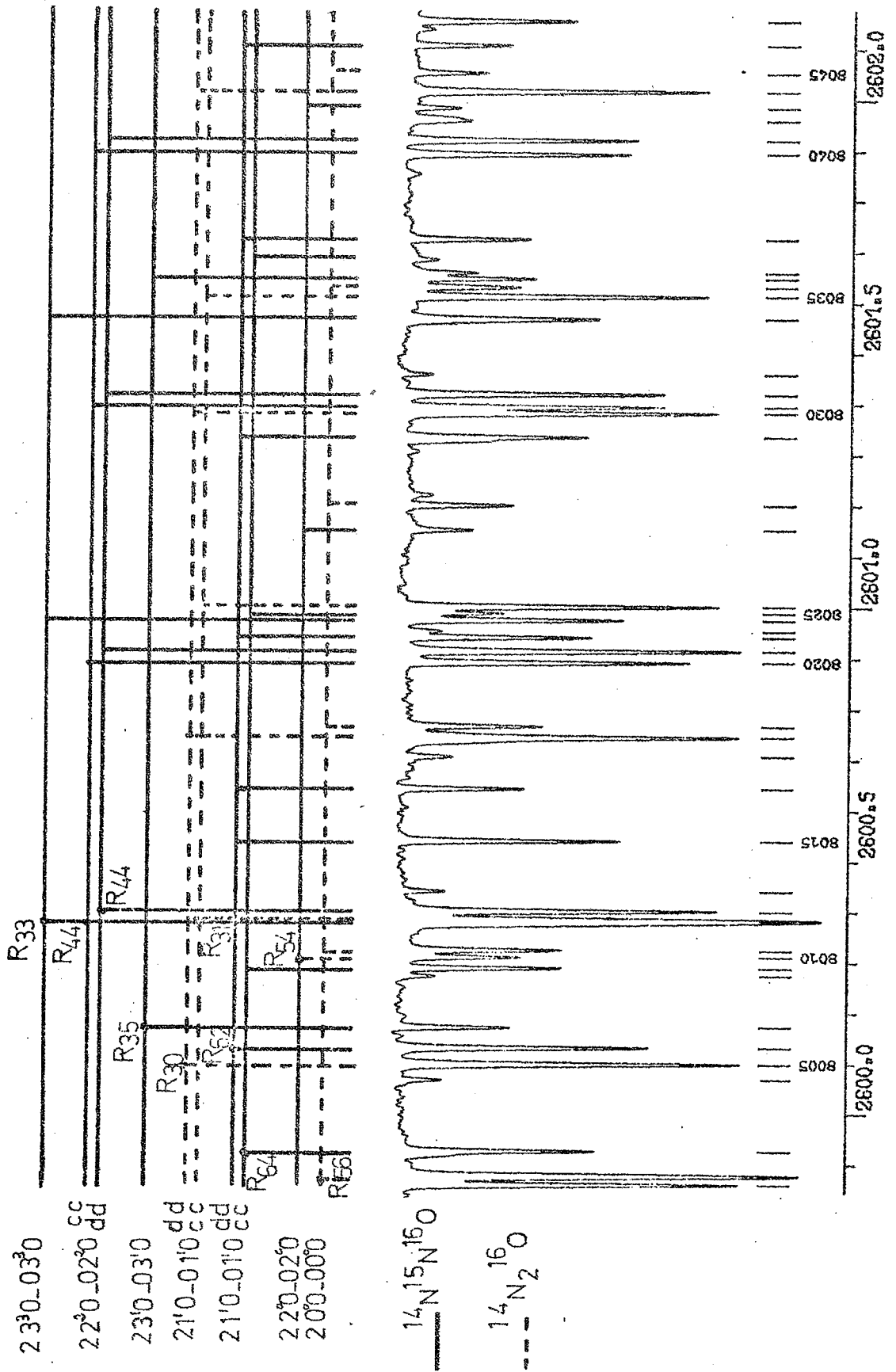
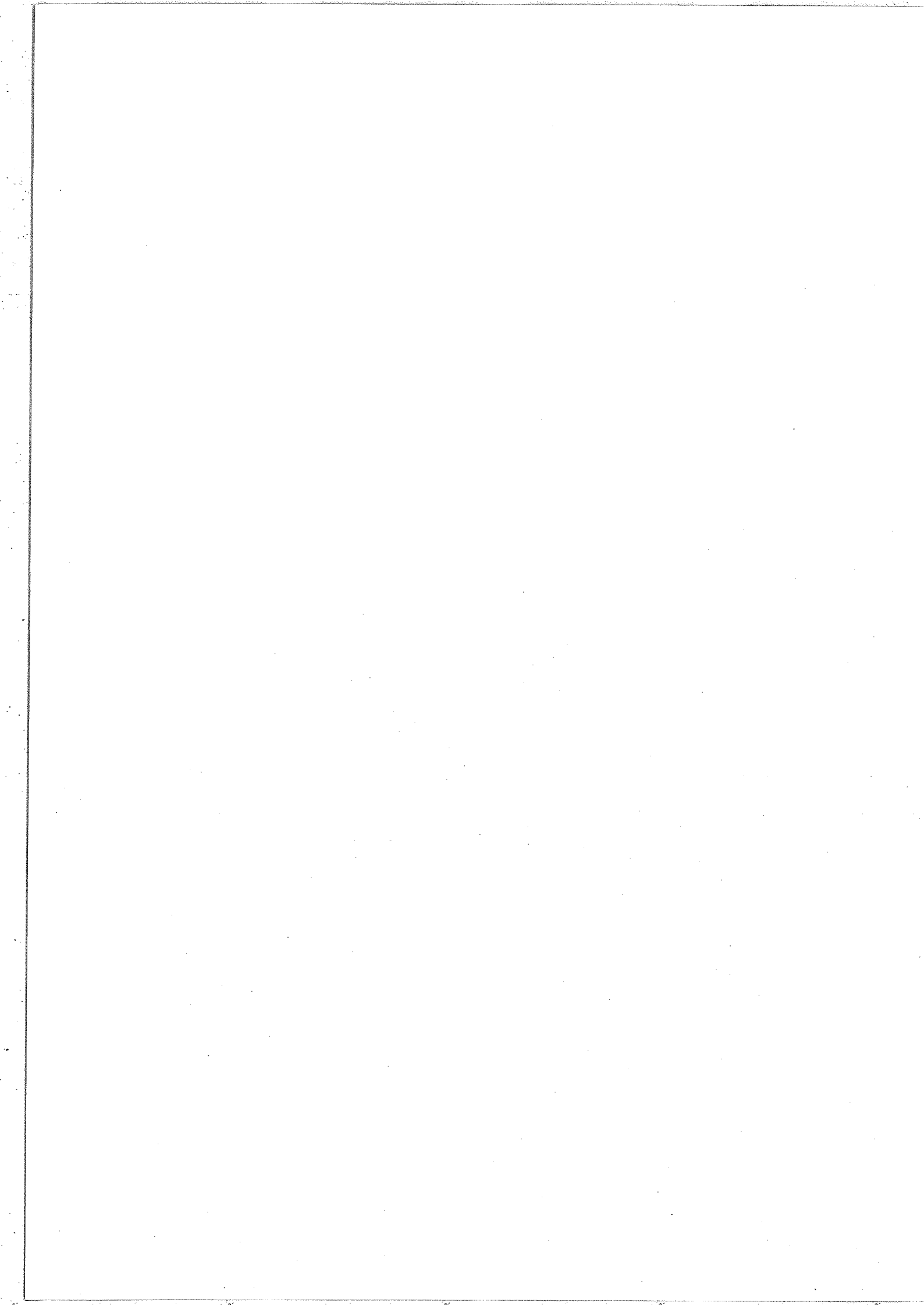


FIGURE III.4:
EXEMPLE DE SPECTRE AVEC TRANSITIONS $\Sigma\Sigma$ $\Pi\Pi$ $\Delta\Delta$ $\Phi\Phi$





$\Sigma^+ - \Sigma^+$. Nous avons noté sur la figure la parité des niveaux rotationnels. Les règles de sélections rotationnelles entraînent l'existence des seules branches P et R.

La figure III-2 donne le schéma d'une transition $\Pi - \Sigma^+$. Ici trois branches P, Q, R apparaissent. Pour le niveau Π chaque niveau rotationnel est dédoublé en un niveau - et un niveau +. La correspondance entre les caractères +, - et c, d entraîne que les branches P, R sont de type cc et la branche Q de type dc.

Enfin la figure III-3 représente le cas d'une transition $\Delta - \Delta$. Les sous-niveaux c et d de chaque niveau rotationnel sont séparés. Chaque branche P, Q, R est formée de doublets. Les branches P, R sont de type cc, dd et les branches Q de type cd et dc.

La figure III-4 montre un cas réel de spectre étudié, dans lequel se rencontrent des bandes de types de symétrie différents. Il s'agit de la zone spectrale $2600 - 2602 \text{ cm}^{-1}$ enregistrée à la résolution maximum. La pression de gaz est égale à 3.5 T et le parcours d'absorption à 80 m. On rencontre plusieurs bandes de type $\Sigma - \Sigma$ (nous omettrons dorénavant l'indice + pour le type de symétrie Σ , on doit garder cet indice dans le cas où existent des niveaux de type Σ^- par exemple dans les molécules linéaires à quatre atomes) ; ce sont les bandes $20^00 - 00^00$ de l'isotope $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ et $22^00 - 02^00$ de $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$. On observe trois bandes de type $\Pi - \Pi$: $21^10 - 01^10$

de $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ et $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $23^1\text{O} - 03^1\text{O}$ de $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$. Le dédoublement est très grand dans le niveau 01^1O et les transitions cc et dd sont nettement résolues. Par contre, pour le niveau 03^1O , la séparation des niveaux c et d ne devient appréciable que pour des valeurs de J voisines de 50. Dans le spectre on remarque une transition de type $\Delta - \Delta : 22^2\text{O} - 02^2\text{O}$, pour laquelle les doublets cc et dd sont résolus. Par contre, dans la bande $\Phi - \Phi 23^3\text{O} - 03^3\text{O}$, le dédoublement n'apparaît que pour des valeurs de J voisines de 50.

B - Problèmes nouveaux dus à la puissance de la méthode par Transformation de Fourier

A l'issue d'un enregistrement on dispose d'un interférogramme dont on doit effectuer la transformée de Fourier.

Les méthodes de traitement mises au point par H. DELOUIS [5] sur les ordinateurs successifs du C.I.R.C.E. ont toujours été très rapides. A titre d'exemple, la transformation de Fourier du spectre, dont une faible tranche est représentée sur la figure III-4 et qui s'étend en fait sur 700 cm^{-1} , est calculée en 2mn 30sec. sur l'ordinateur I.B.M. 370/168. Ensuite, 5mn sont nécessaires pour détecter et pointer les raies d'absorption présentes dans le spectre. Les nombres d'ondes résultats de ces pointés sont conservés sur un support magnétique (bande ou disque). Le tracé du spectre à la Table traçante Benson nécessite environ six heures. En définitive, pour être à même de commencer

concrètement l'interprétation d'un spectre, une dizaine d'heures s'écoulent depuis le début de l'enregistrement. Dans la zone spectrale représentée sur la figure III-4 on remarque sept bandes de vibration-rotation. Le spectre, dont on n'a représenté que 2cm^{-1} , s'étend de 1800cm^{-1} à 2500cm^{-1} et comporte environ 4000 nombres d'ondes. Il a été enregistré en six heures. On dispose ainsi d'un grand nombre d'informations recueillies en un court laps de temps.

Nous avons écrit un programme de traitement automatique (L.I.P. : Line Identification Program), adapté aux ordinateurs, qui permet de traiter toutes les informations spectrales.

C - Programme L.I.P.

a) - But et principe

La première démarche dans l'étude d'un spectre consiste à attribuer des nombres quantiques aux raies observées : les nombres quantiques vibrationnels caractérisent la bande de vibration-rotation à laquelle appartient la raie, le nombre quantique rotationnel précise la position de la raie au sein de la bande. La seconde démarche a pour objectif le calcul des constantes moléculaires.

Le but du programme L.I.P. est de chercher automatiquement dans le spectre les raies qui appartiennent à une même bande de vibration-rotation. Pour effectuer cette recherche

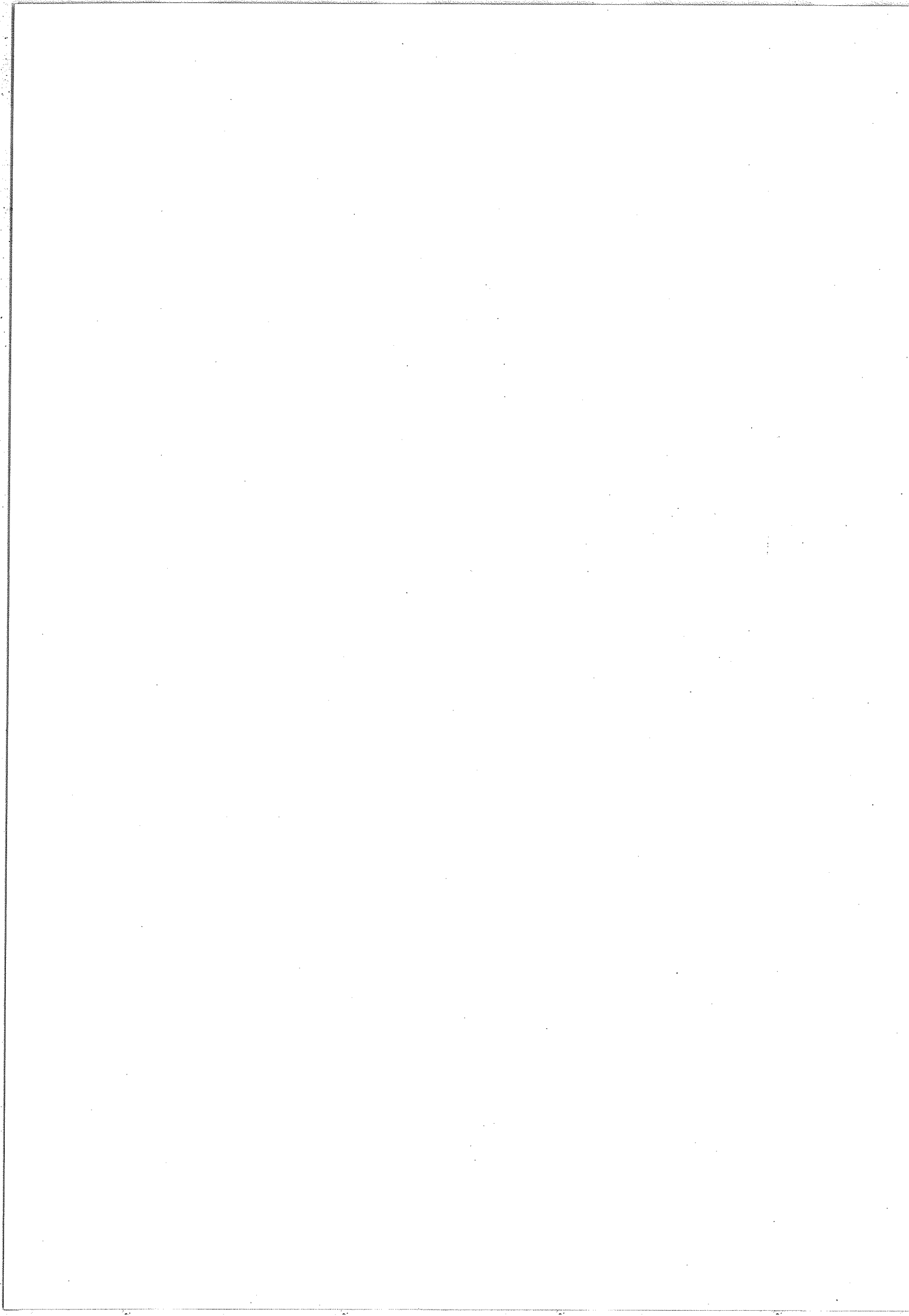
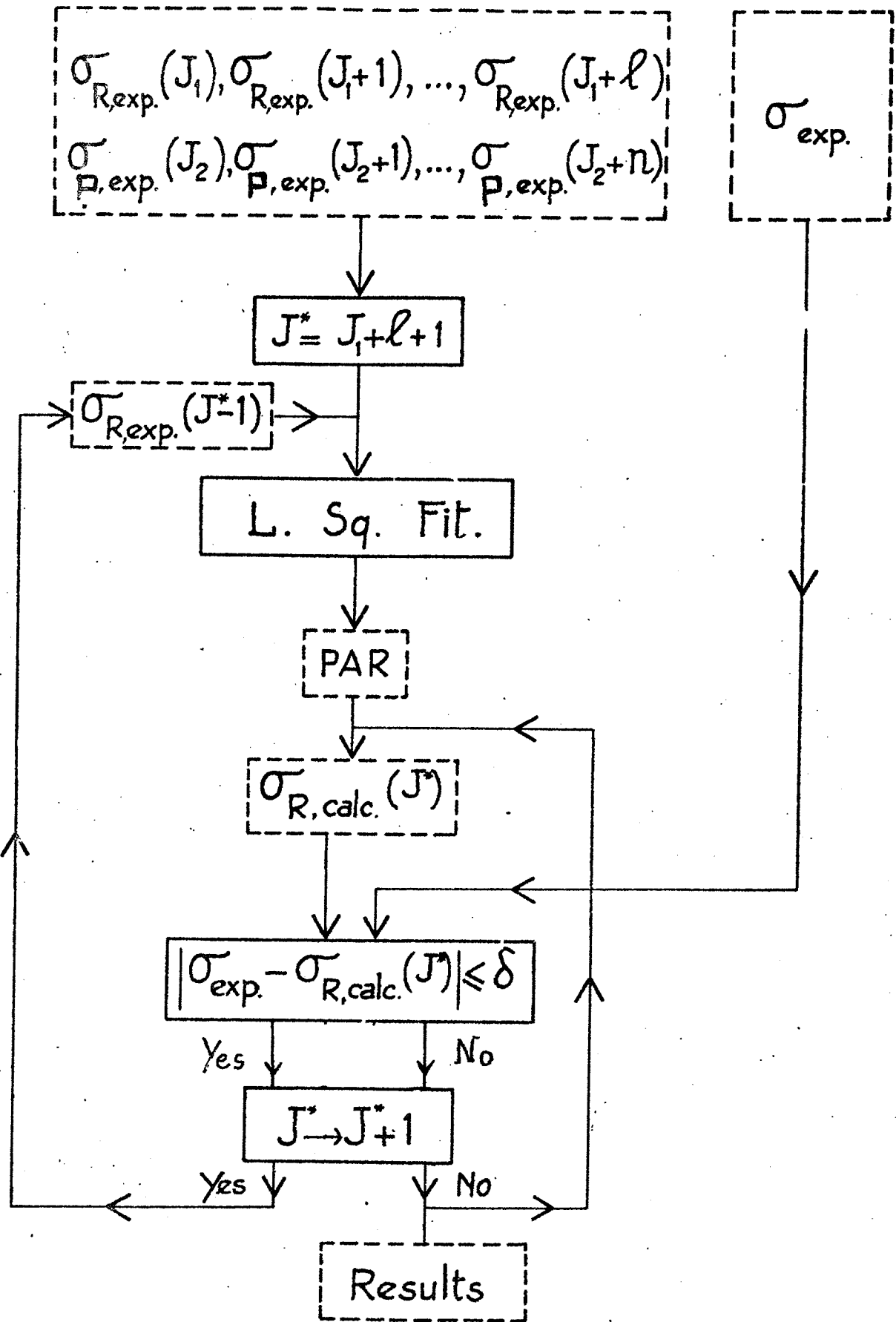
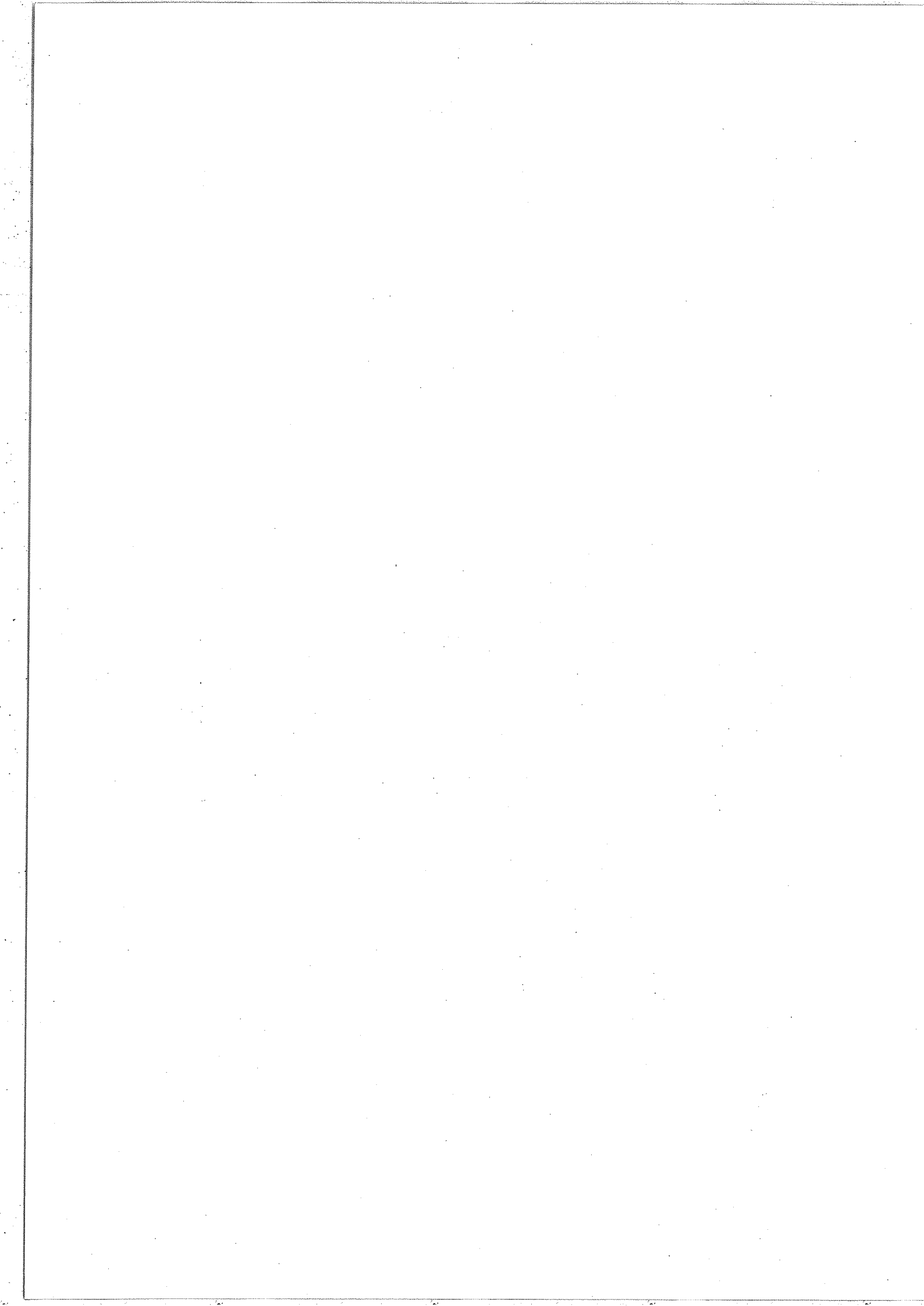


FIGURE III 5 :

DIAGRAMME FONCTIONNEL DU PROGRAMME L.I.P





on donne les positions spectrales de quelques raies et le programme extrait du spectre toutes les autres raies de la bande. Le principe en est le suivant : à l'aide des données initiales on calcule un jeu grossier de constantes moléculaires de la bande ; de cette façon on obtient une position théorique pour les raies voisines de celles dont la position sert de données initiales. Si dans le spectre se trouve une raie observée suffisamment proche de la position calculée, on considère que la raie observée fait partie de la bande. On dispose alors d'une donnée supplémentaire, ce qui permet d'améliorer le jeu de constantes moléculaires et de poursuivre la recherche d'autres raies.

b) - Fonctionnement de L.I.P.

La figure III-5 représente le diagramme fonctionnel du programme L.I.P. .

Sur ce diagramme tout ce qui concerne les données ou les résultats numériques est entouré de pointillés et ce qui est relatif aux opérations mathématiques l'est d'un trait continu.

- Les données sont formées par $l+1$ nombres d'ondes de raies appartenant à la branche R et $n+1$ nombres d'ondes de la branche P*.

(*) Des paramètres PAR (k) peuvent aussi servir de données (voir le paragraphe c).

Un nombre J_1 est associé à chaque raie. Ce nombre est un "pseudo nombre quantique rotationnel" c'est-à-dire que si J est le "vrai" nombre quantique rotationnel on a :

$$J_1 = J + K$$

avec K entier tel que : $|K| = 0, 1, 2, \dots$. L'introduction de $K \neq 0$ est une conséquence du fait que l'attribution rotationnelle des $\ell + n + 2$ raies n'est connue qu'à quelques unités près. Sur le diagramme les pseudo nombres quantiques de rotation sont représentés par $J_1, J_1 + 1, \dots, J_1 + \ell$ et les nombres d'ondes par $\sigma_{R, \exp}(J_1), \dots, \sigma_{R, \exp}(J_1 + \ell)$ pour les raies de la branche R et par $\sigma_{P, \exp}(J_2), \dots, \sigma_{P, \exp}(J_2 + n)$ pour les raies de la branche P .

Une seconde catégorie de données, de laquelle sont d'ailleurs extraites les premières, consiste en l'ensemble des nombres d'ondes σ_{\exp} qui ont été pointés sur le spectre. Ces données, très nombreuses, sont utilisables à partir d'un fichier bandé ou disque magnétique nommé fichier "pointés".

- Le programme L.I.P. permet d'extraire de ce fichier les raies d'absorption qui appartiennent à la même bande que les raies de nombres d'ondes $\sigma_{R, \exp}(J_1), \dots, \sigma_{P, \exp}(J_2), \dots$. A titre d'exemple on a représenté sur la figure III-5 le cas de la détection de la raie de nombre quantique $J^* = J_1 + \ell + 1$ appartenant à la branche R . Il est tout d'abord nécessaire de prévoir la position spectrale de la raie de nombre quantique J^* . Le nombre d'onde $\sigma_{R, \text{calc}}(J^*)$ théorique de cette raie est calculé de la façon suivante : on sait que les

nombres d'ondes $\sigma(J)$ des raies d'une bande de vibration-rotation vérifient la relation polynomiale :

$$\sigma(J) = \sigma_0 + \sum_{k=1}^q \text{PAR}(k) m^k \quad (\text{III-1})$$

Dans cette relation les $\text{PAR}(k)$ sont des fonctions linéaires des constantes moléculaires $B, D, H \dots$; m est égal à $J+1$ pour les raies de la branche R et à $-J$ pour les raies de la branche P. Le nombre q est un paramètre qui dépend du nombre de raies étudiées. A l'aide des $l+n+2$ nombres d'ondes initiaux une procédure de moindres carrés (L. Sq. Fit) permet d'évaluer les paramètres $\text{PAR}(k)$. On en déduit alors une valeur calculée $\sigma_{R,\text{calc}}(J^*)$. Si le spectre était sans bruit et la relation (III-1) parfaitement vérifiée le nombre d'ondes $\sigma_{R,\text{calc}}(J^*)$ devrait se trouver dans la liste des σ_{exp} . Cependant, la présence de bruit dans le spectre et le fait que l'évaluation des $\text{PAR}(k)$ est grossière au début du processus conduisent à une légère différence entre les nombres d'ondes expérimentaux et calculés. On essaye alors de trouver dans le fichier "pointés" s'il existe un nombre d'ondes σ_{exp} vérifiant l'inégalité :

$$|\sigma_{\text{exp}} - \sigma_{R,\text{calc}}(J^*)| \leq \delta \quad (\text{III-2})$$

δ étant un paramètre choisi en fonction du rapport signal sur bruit du spectre et de sa densité de raies.

Trois cas peuvent se présenter :

α) Une seule valeur σ_{exp} vérifie l'inégalité (III-2). Elle est alors prise en considération. Sur le diagramme elle est notée $\sigma_{R,\text{exp}}(J^*)$. Nous disposons alors de $l+n+3$ nombres d'ondes de la branche R permettant de déterminer de nouvelles valeurs des paramètres PAR(k). Ces paramètres sont utilisés lors du cycle suivant de recherche de la raie de nombre quantique J^*+1 . Remarquons que ce cas est le plus fréquent.

β) Aucun nombre σ_{exp} ne vérifie l'inégalité III-2. La recherche se poursuit pour la raie de nombre quantique J^*+1 avec le jeu initial de paramètres.

γ) Plusieurs raies vérifient l'inégalité (III-2). Dans ce cas aucun nombre σ_{exp} n'est ajouté à la bande cherchée et la recherche de la raie de nombre quantique J^*+1 se poursuit à l'aide du même jeu de paramètres.

Le processus itératif est abandonné lorsqu'après trois cycles de recherche aucune raie nouvelle n'a été attribuée. On se trouve dans cette situation lorsque les raies sont peu intenses et noyées dans le bruit de fond.

- Supposons à présent qu'une bande ait été séparée de ses voisines. Il s'agit alors d'associer à chaque raie son nombre quantique rotationnel J. Il faut remarquer qu'à l'issue du dernier cycle de recherche on dispose d'un jeu de paramètres PAR(k) desquels on peut déduire les constantes $\sigma_0, B', B'', D', D''$... Ensuite, dans la grande majorité des bandes étudiées,

les constantes rotationnelles du niveau de base sont connues. En effet, à température ordinaire, les niveaux inférieurs observés sont les suivants : $00^0_0 - 01^1_0 - 02^2_0 - 10^0_0 - 03^1_3_0$. Les constantes B, D de ces niveaux ont été mesurées dans le domaine microondes pour l'isotope $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$. Pour les autres variétés les formules de substitution isotopique de Dunham [30] permettent d'obtenir une valeur approchée mais néanmoins suffisante. Dans le but de corriger l'attribution rotationnelle initiale il suffit alors de comparer les constantes B, D du niveau de base : constantes calculées par L.I.P. et constantes déduites du spectre microondes. Dans le cas d'un désaccord une translation des nombres J est effectuée c'est-à-dire que l'on augmente la valeur des J de la branche R en diminuant de la même quantité ceux de la branche P ou inversement.

c) - Performances, cas particuliers

La première qualité que l'on attendait de l'emploi de ce programme était sa célérité. Le temps de calcul, sur l'ordinateur du C.I.R.C.E., pour détecter et effectuer l'analyse polynomiale de 10 bandes de vibration-rotation est voisin de 10 sec.. Il devient donc possible de traiter simultanément toutes les bandes de vibration-rotation apparaissant dans un spectre. Nous avons mis au point et exploité intensément ce programme qui possède les mêmes qualités de rapidité et de souplesse d'emploi que les programmes de la chaîne de traitement de l'interférogramme. Une autre qualité réside dans la grande liberté du support de stockage de

l'information en relation avec l'emploi des ordinateurs. Les nombres d'ondes sont gardés sur bande ou disque magnétiques et peuvent alors servir de données pour le programme de calcul des constantes moléculaires dont nous exposerons le principe dans le prochain paragraphe.

Dans certains cas particuliers la recherche est effectuée différemment. Dans les spectres où des raies sont saturées, celles-ci sont mal pointées et la procédure de recherche s'arrête rapidement. La méthode que nous avons alors employée est la suivante : nous enregistrons plusieurs spectres à différentes pressions de gaz avec un parcours d'absorption constant ; le traitement à l'aide de L.I.P. des bandes non saturées des spectres "basse pression" permet d'obtenir un jeu de paramètres $PAR(k)$ très significatifs qui sont ensuite utilisés pour trouver les raies de J élevé des spectres "haute pression". Devant le petit nombre de transitions $\Delta - \Delta$ nous avons choisi de ne pas rechercher avec L.I.P. les extrémités des branches P, R . En effet ces transitions sont caractérisées par un dédoublement très faible des raies apparaissant pour des valeurs de J élevées. Ce dédoublement est dû à la résonance de type λ . Lorsqu'on emploie L.I.P., dans sa version actuelle, pour détecter de telles bandes, la recherche s'arrête automatiquement au moment où les raies commencent à être résolues. Pour ces raies très voisines la recherche s'effectue manuellement au vu du spectre.

Nous n'avons testé le programme L.I.P. que pour une

molécule linéaire. Il est envisageable de l'adapter à la recherche des sous-bandes dans les transitions des molécules toupies symétriques.

d) - Méthodes de recherche annexes

Lorsque le spectre comporte des bandes partielles, où beaucoup de raies sont masquées, la méthode graphique de Loomis-Wood s'est avérée utile. Dans un tel graphique chaque point représente une transition rotationnelle et les points qui appartiennent à la même transition de vibration-rotation se trouvent sur des courbes continues qui sont voisines de droites. Il est alors aisé de suivre une bande, même s'il manque beaucoup de raies, ce qui n'est pas possible avec le programme L.I.P.. Notre programme d'utilisation des diagrammes de Loomis-Wood a surtout été utilisé dans l'étude exhaustive de la molécule C_3O_2 [7].

Pour vérifier que toutes les raies présentes dans un spectre ont été attribuées, ou pour détecter les bandes très faibles, toutes les raies attribuées sont éliminées du spectre initial et on trace le spectre des raies non identifiées. La normalisation du spectre a lieu pour la raie la plus absorbée qui est une raie d'absorption faible du spectre initial. Les bandes faibles ou partielles émergent alors du fond du spectre.

En conclusion, dans ce paragraphe, nous avons montré qu'il était désormais possible d'identifier le spectre d'une molécule linéaire triatomique, en l'occurrence N_2O , à

l'aide de méthodes adaptées aux ordinateurs. Il faut remarquer que la méthode peut être adaptée pour la recherche des structures de bandes des molécules appartenant à d'autres types de symétrie. L'application aux toupies symétriques du groupe C_{3v} apparaît possible. Grâce à cette méthode l'avantage fondamental de rapidité de la spectroscopie de Fourier, conservé par la chaîne de traitement de l'interférogramme, a pu être pleinement mis à profit dans l'interprétation du spectre. L'étape suivante consiste à obtenir les constantes moléculaires effectives des niveaux vibrationnels mis en évidence. Les diverses méthodes utilisées pour calculer ces constantes sont exposées dans le paragraphe suivant.

D - Méthodes mathématiques de traitement des nombres d'ondes

Le traitement des nombres d'ondes des raies spectrales doit permettre d'obtenir une liste de paramètres effectifs caractéristiques de chaque niveau vibrorotationnel. A l'aide de ces paramètres les nombres d'ondes des raies d'absorption présentes dans les spectres doivent pouvoir être recalculés.

Afin de vérifier la cohérence interne des résultats, nous avons choisi d'effectuer systématiquement plusieurs traitements sur les nombres d'ondes des transitions vibrorotationnelles. On traite tout d'abord les nombres d'ondes de chaque transition ; dans ce cas les paramètres sont obtenus, d'une part, par un "fit" polynomial et, d'autre part, grâce à la méthode des différences de combinaison. Ensuite, afin d'améliorer la précision de la détermination des paramètres, les nombres d'ondes

des transitions de vibration-rotation ayant même niveau de base sont traités ensemble. Les paramètres effectifs des niveaux de base ont été calculés de cette manière sauf dans le cas de $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ où des mesures microondes très précises sont disponibles. Les paramètres des niveaux supérieurs des transitions sont ensuite obtenus en fixant les paramètres des niveaux inférieurs aux valeurs calculées ou aux valeurs "microondes".

a) - Traitement individuel des transitions

- A l'issue de l'analyse par le programme L.I.P. on dispose des valeurs des paramètres PAR(k) du développement des nombres d'ondes :

$$\sigma(J) = \sigma_0 + \sum_{k=1}^q \text{PAR}(k)m^k$$

$$\text{où } m = \begin{cases} -J & \text{P} \\ J(J+1) & \text{pour les branches Q} \\ J+1 & \text{R} \end{cases}$$

Les paramètres PAR(k) des branches P et R sont reliés aux constantes effectives des niveaux inférieur (caractérisé par l'indice ") et supérieur (caractérisé par l'indice ') de la transition par les relations :

$$\text{PAR}(1) = B' + B'' \quad (B' - B'' \text{ pour la branche Q})$$

$$\text{PAR}(2) = B' - B'' + D'' - D' \quad (D'' - D' \text{ pour la branche Q})$$

$$\text{PAR}(3) = -2(D' + D'') + H' + H'' \quad (H' - H'' \text{ pour la branche Q})$$

$$\text{PAR}(4) = D'' - D' + 3(H' - H'')$$

$$\text{PAR}(5) = 3(H' + H'')$$

$$\text{PAR}(6) = H' - H''$$

En inversant ces formules on obtient les constantes effectives cherchées :

$$\begin{aligned}
 B' &= 0.5 [\text{PAR}(1) + \text{PAR}(2) - \text{PAR}(4)] + 1.5 \text{PAR}(6) \\
 B'' &= 0.5 [\text{PAR}(1) - \text{PAR}(2) + \text{PAR}(4)] - 1.5 \text{PAR}(6) \\
 D' &= -0.25 \text{PAR}(3) - 0.5 \text{PAR}(4) + \frac{1}{12} \text{PAR}(5) + 1.5 \text{PAR}(6) \\
 D'' &= -0.25 \text{PAR}(3) + 0.5 \text{PAR}(4) + \frac{1}{12} \text{PAR}(5) - 1.5 \text{PAR}(6) \\
 H' &= \frac{1}{6} \text{PAR}(5) + 0.5 \text{PAR}(6) \\
 H'' &= \frac{1}{6} \text{PAR}(5) - 0.5 \text{PAR}(6)
 \end{aligned}$$

La dépendance en l des paramètres a été négligée et les formules ci-dessus utilisées pour les branches P et R, quel que soit le type des transitions vibrationnelles (voir chapitre IV paragraphe III-C.c).

- Les constantes effectives du niveau inférieur de chaque transition ont aussi été obtenues en évaluant les différences de combinaison de ce niveau $\Delta_2 F''(J)$ qui ont pour expression :

$$F''(J+1) - F''(J-1) = \Delta_2 F''(J) = R(J-1) - P(J+1) ;$$

où $R(J)$, $P(J)$ représente le nombre d'ondes de la raie R ou P de nombre quantique rotationnel J .

En remplaçant $R(J-1)$ et $P(J+1)$ par leur expression en fonction des constantes effectives on obtient :

$$\begin{aligned}
 \Delta_2 F''(J) &= 4\left(J + \frac{1}{2}\right) B'' - \left[6\left(J + \frac{1}{2}\right) + 8\left(J + \frac{1}{2}\right)^3 \right] D'' \\
 &+ \left[\frac{27}{4}\left(J + \frac{1}{2}\right) + 34\left(J + \frac{1}{2}\right)^3 + 12\left(J + \frac{1}{2}\right)^5 \right] H''
 \end{aligned} \tag{III-3}$$

Un lissage par moindres carrés donne la meilleure approximation des constantes B'' , D'' , H'' . Le calcul de l'écart type associé à chaque constante permet de juger la qualité de sa détermination.

- Les constantes effectives du niveau supérieur de la transition peuvent être calculées grâce aux différences de combinaison $\Delta_2 F'(J)$ telles que :

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

L'expression de $\Delta_2 F'(J)$ en fonction des constantes B, D, H est identique à (III-3) où on remplace l'indice " par l'indice ' .

b) - Traitement simultané des transitions ayant même niveau de base

Dans nos spectres d'absorption enregistrés à la température ordinaire les niveaux inférieurs des transitions sont : 00^0_0 , 01^1_0 , 10^0_0 , 02^2_0 , $03^1,3_0$. Afin d'obtenir une détermination précise des constantes effectives de ces niveaux on regroupe les transitions ayant même niveau de base.

- Pour chaque groupe de transitions de même niveau de base on améliore la précision de la détermination des différences de combinaison de ce niveau en prenant la moyenne arithmétique* des $\Delta_2 F''(J)$ de chaque transition. Un calcul de moindres carrés effectué sur ces grandeurs moyennes permet d'obtenir les

(*) En supposant la précision des mesures identique pour chaque transition.

constantes B'', D'', H'' avec précision.

- Ensuite, pour calculer les constantes effectives des niveaux supérieurs, on fixe les constantes du niveau inférieur aux valeurs B'', D'', H'' qui viennent d'être déterminées. Les constantes σ_0, B', D', H' sont obtenues par un lissage par moindres carrés de l'expression suivante :

$$\sigma(m) + B'' M - D'' M^2 + H'' M^3 = \sigma_0 + B' N - D' N^2 + H' N^3$$

avec :

$$M = m(m-1)$$

$$N = m(m+1)$$

où :

$$m = \begin{cases} -J & \text{pour les branches P} \\ J+1 & \text{R} \end{cases}$$

III - RESULTATS. PRECISION

Après avoir présenté la méthode d'attribution des nombres d'ondes des raies et la façon dont on évalue les constantes effectives des niveaux engagés dans les transitions nous consacrons ce paragraphe à la présentation des résultats concernant les bandes vibrorotationnelles étudiées de $1.5\mu\text{m}$ à $5.5\mu\text{m}$ pour les cinq isotopes : $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}_2^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}_2^{18}\text{O}$. Les sept autres variétés isotopiques stables de l'oxyde nitreux avec ^{17}O et ^{18}O ont été observées partiellement.

Dans la première partie de ce paragraphe un rappel des études antérieurement publiées est présenté.

La deuxième partie précise les conditions expérimentales dans lesquelles nos spectres ont été enregistrés.

La troisième partie est relative à la précision des résultats.

La dernière partie est consacrée à la présentation des résultats numériques. Celle-ci est faite isotope par isotope et pour chaque variété par niveau de base commun.

A - Etudes antérieures

Nous considérons, dans ce paragraphe, les seules études expérimentales dont le but était de donner les valeurs numériques des constantes effectives qui caractérisent un niveau vibro-rotationnel : σ_0 , B, D, H. Les études ayant pour

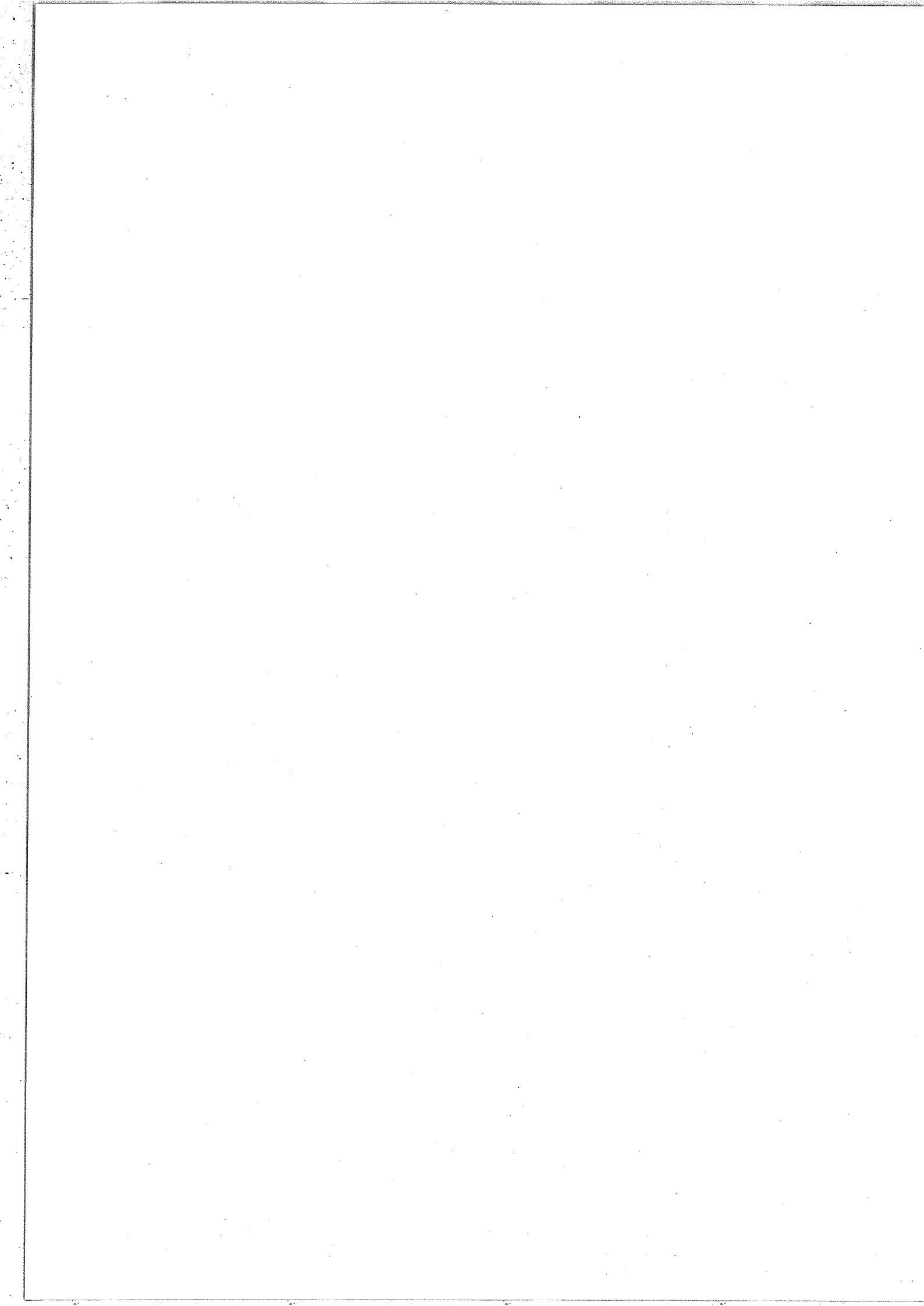


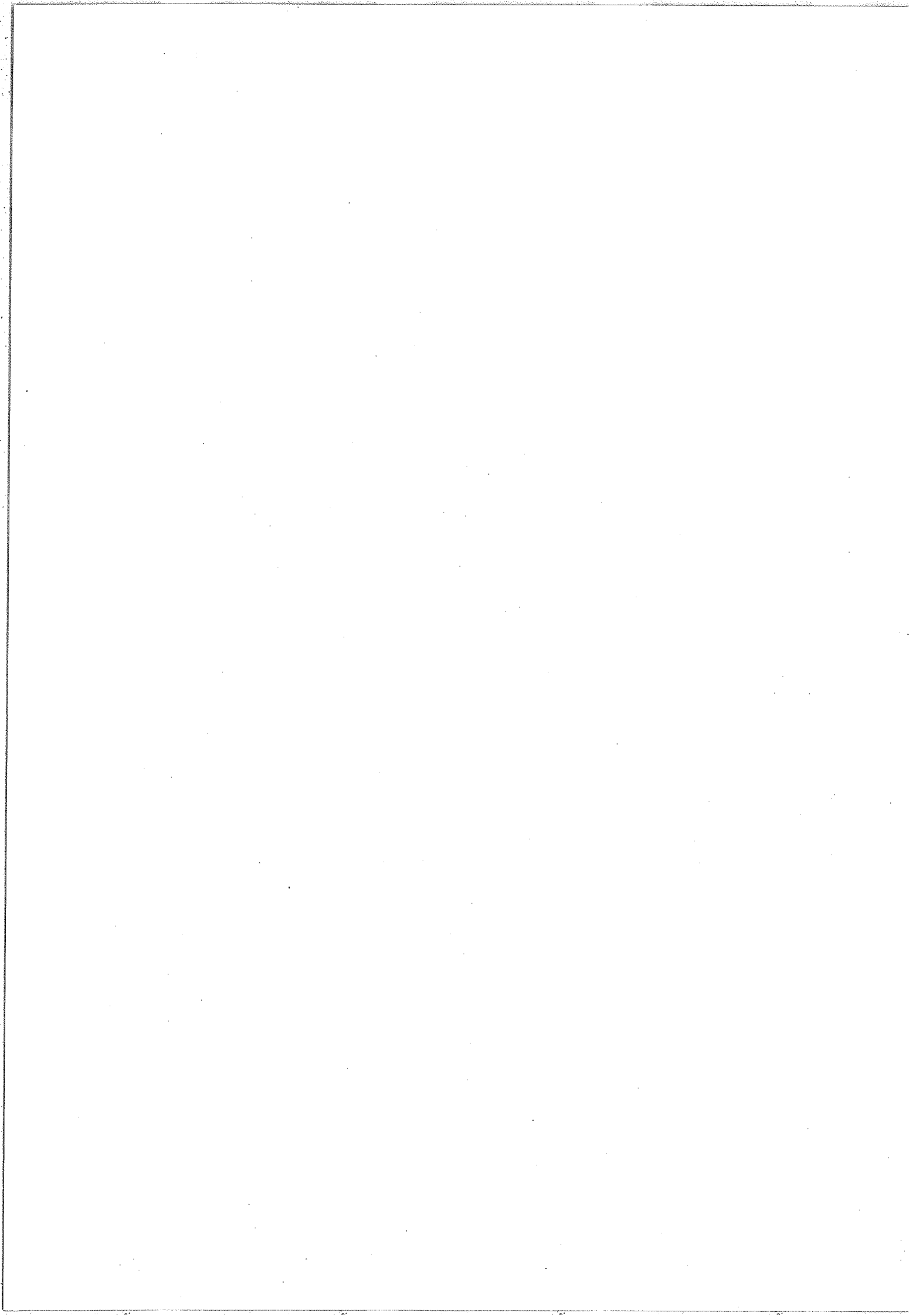
TABLEAU III-1

Résultats microondes.

La conversion des MHz en cm^{-1} est effectuée en utilisant

$c = 299792.458 \text{ km/sec.}$

Isotope	Niveau	B	$D \times 10^7$	Référence
446	$0\ 0^0\ 0$	0.41901100	1.7618	[11]
	$0\ 1^1\ 0$	c 0.4191775	1.7852	[11]
		d 0.4199695	1.7922	[11]
	$1\ 0^0\ 0$	0.4172550	1.6834	[11]
	$0\ 2^0\ 0$	0.4199196	2.4536	[11]
	$0\ 2^2\ 0$	c 0.4201250	1.2138	[11]
d 0.4201247		1.8055	[11]	
456	$0\ 0^0\ 0$	0.4189825		[9]
556	$0\ 0^0\ 0$	0.4048597		"
546	$0\ 0^0\ 0$	0.4048567		"
448	$0\ 0^0\ 0$	0.3955773		"
458	$0\ 0^0\ 0$	0.3954675		"
558	$0\ 0^0\ 0$	0.3818655		"
548	$0\ 0^0\ 0$	0.3819195		"



but l'analyse globale seront envisagées dans le dernier chapitre de cette thèse.

Nous subdivisons les zones spectrales où des absorptions ont été enregistrées en domaines microondes, infrarouge photographique et infrarouge moyen.

Dans le domaine spectral microondes on observe les transitions d'absorption rotationnelles à l'intérieur d'un même niveau vibrationnel. La transition $J+1 \leftarrow J$ permet d'accéder aux constantes effectives B, D, H car le nombre d'ondes $\sigma(J)$ de cette transition s'exprime en fonction des constantes par :

$$\sigma(J) = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3 + 2H(J+1)^3[(3(J+1)^2 + 1)]$$

Les premiers résultats concernant l'état fondamental 00^0_0 ont été publiés par C.A. BURRUS et W. GORDY [8] en 1956. Ces auteurs ont mesuré les transitions de $4 \leftarrow 3$ jusqu'à $12 \leftarrow 11$. Les constantes B_0, D_0 ont ainsi été obtenues par cette méthode. Le dédoublement de type ℓ du niveau 01^1_0 a été observé pour les transitions $4 \leftarrow 3$ à $6 \leftarrow 5$ conduisant au calcul de la constante de dédoublement q .

La constante B_0 a aussi été déterminée pour les variétés isotopiques $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}_2^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}_2^{18}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{18}\text{O}$, $^{15}\text{N}_2^{18}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ par les mesures de D.K. COLES et col. [9].

Les premiers états vibrationnels excités de $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ ont été étudiés en 1964 par W.J. LAFFERTY et col. [10] qui donnent la valeur de B pour les niveaux $10^0_0, 02^0_0, 02^2_0$ après la mesure des transitions $1 \leftarrow 0$ pour les deux premiers

niveaux et de la transition $3 \leftarrow 2$ pour le dernier.

Les constantes des niveaux 00^0_0 , $01^1_{c,d_0}$, 10^0_0 , 02^0_0 , $02^{2c,d_0}$ de $^{14}N_2^{16}O$ ont été mesurées avec grande précision par R. PEARSON et col. [11] en 1970. Quatre à six transitions, suivant les niveaux, ont permis de calculer les valeurs de B et D. Ce sont ces valeurs que nous avons employées dans nos calculs lorsque le niveau de base de la transition vibrorotationnelle étudiée était l'un des niveaux précédents.

Le Tableau III-1 donne les meilleurs résultats obtenus avant 1975 [Réf. 11 et 9]. La transformation des Hz en cm^{-1} a été faite en utilisant la valeur de c recommandée par A.M.C.O. V (Paris, Juin 1975) :

$$c = 299792458 \text{ m/sec.}$$

Postérieurement à notre étude A.F. KRUPNOV^(*) [29] a mesuré plusieurs transitions rotationnelles dans le domaine submillimétrique. L'incertitude relative de la mesure des nombres d'ondes est voisine de 10^{-7} . Les constantes B, D, H ont été calculées pour les niveaux suivants : 00^0_0 , 01^1_0 , 10^0_0 des cinq variétés isotopiques 446, 456, 546, 448, 447 et pour les niveaux 02^0_0 , 02^2_0 , 03^1_0 , 03^3_0 de la variété 446. (Chaque variété isotopique est codée par trois chiffres : exemple

1 (4)_N 1 (5)_N 1 (6)_O → 456).

(*) Communication au Congrès de Spectroscopie Moléculaire à Haute Résolution, Tours sept. 1975. Les résultats numériques nous ont été aimablement communiqués avant publication (soumise au Journal of Mol. Spectrosc.).

- Le domaine spectral de l'infrarouge moyen, entre $9\mu\text{m}$ et $1\mu\text{m}$, a été beaucoup plus largement exploré. Nous nous bornerons à rappeler les résultats des travaux postérieurs à 1955 dans lesquels la résolution spectrale des instruments d'analyse était meilleure que 0.1 cm^{-1} .

J.N. SHEARER et col. [14] ont étudié le dédoublement de type ℓ en enregistrant le spectre de neuf bandes de vibration-rotation de type de symétrie $\Pi - \Pi$ avec une résolution de $30 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ dans le domaine $1.5\mu\text{m} - 2.4\mu\text{m}$.

La première étude exhaustive dans l'infrarouge moyen a été publiée par E.D. TIDWELL et ses col. [15] en 1960. Ces auteurs ont analysé la région spectrale comprise entre 2395 cm^{-1} et 3510 cm^{-1} avec une résolution de $30 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$. Plusieurs pressions et températures du gaz et différents parcours d'absorption leur ont permis d'observer 25 bandes de vibration-rotation de l'isotope principal et une bande de chacune des variétés $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ et $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$. Un jeu de constantes vibrationnelles et rotationnelles a été calculé à l'aide des constantes effectives de 32 niveaux d'énergie. La résonance de Fermi a été prise en compte dans ces calculs. L'interaction locale entre les niveaux 10^0_1 et 06^0_0 a été mise en évidence pour la première fois.

Les études postérieures ont été consacrées principalement à l'acquisition de données relatives aux variétés isotopiques. R.P. GROSSO et T.K. McCUBBIN [16] ont étudié quatre bandes de vibration-rotation de chacune des variétés $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}_2^{16}\text{O}$ dans le but d'étudier la résonance de Fermi

dans les diades $\nu_1 - 2\nu_2$. La région spectrale comprise entre $7.4\mu\text{m}$ et $9\mu\text{m}$ a été explorée avec une résolution égale à $80 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

Le spectre des trois variétés isotopiques $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ et $^{15}\text{N}_2^{16}\text{O}$ a été enregistré par J. PLIVA [17] en 1964 entre 2100 cm^{-1} et 4450 cm^{-1} . L'auteur donne les positions du centre de douze bandes de vibration-rotation pour chaque espèce isotopique. La première détermination précise des distances internucléaires à l'équilibre est effectuée grâce à ces données.

J. PLIVA a obtenu [18] en 1968 les constantes effectives de dix neuf niveaux vibrationnels de $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ dans la région $3800 \text{ cm}^{-1} - 6000 \text{ cm}^{-1}$ tandis que la première étude exhaustive entre 2000 cm^{-1} et 5000 cm^{-1} de la variété $^{15}\text{N}_2^{18}\text{O}$ était publiée par J.L. GRIGGS et ses col. [19]; les constantes rotationnelles et les positions de seize niveaux vibrationnels sont mesurées avec précision. Les auteurs en déduisent une détermination des distances internucléaires à l'équilibre. A.W. MANTZ et ses col. [20] s'attachent surtout au calcul de la constante de Fermi de cette variété isotopique mais, grâce à des améliorations expérimentales, remesurent les positions de vingt bandes de vibration-rotation situées entre 1100 cm^{-1} et 4900 cm^{-1} . Ils observent aussi pour la première fois les variétés isotopiques $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{18}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ et $^{15}\text{N}_2^{17}\text{O}$.

K.N. RAO [28] a mesuré la position de plusieurs niveaux vibrationnels : 7 niveaux Σ , 6 niveaux Π de l'espèce isotopique $^{15}\text{N}_2^{16}\text{O}$; 6 niveaux Σ , 2 niveaux Π de $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ et 3 niveaux Σ , 1 niveau Π de $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$. La région spectrale étudiée s'étend de 2140 cm^{-1} à 4680 cm^{-1} . J. PERRIZO et col. [33] ont récemment mesuré 4 transitions dans la région de $5.3\mu\text{m}$.

Les études les plus récentes ont été publiées en 1974 et 1975 par J.M. KRELL et R.L. SAMS [21], par J. WALRAND et col. [22] et G. BLANQUET et col. [23]. J.M. KRELL et col. ont étudié la région de 2265 cm^{-1} à 2615 cm^{-1} . Les constantes effectives de 21 états vibrationnels de $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ sont données ainsi que celles de trois états de $^{14}\text{N}_2^{18}\text{O}$ et $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, deux états de $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ et un état de $^{14}\text{N}_2^{17}\text{O}$. Les auteurs observent deux transitions "interdites" $\Delta-\Sigma$. J. WALRAND et ses col. ont enregistré et analysé les spectres des bandes de vibration-rotation ν_3 et $\nu_3 + \nu_2 - \nu_2$ de $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ tandis que G. BLANQUET et ses col. [23] ont mesuré la position du centre de la bande de vibration-rotation ν_3 pour chacune des variétés isotopiques $^{15}\text{N}_2^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}_2^{18}\text{O}$, $^{14}\text{N}_2^{17}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{18}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{18}\text{O}$, et celle de trois autres bandes de $^{14}\text{N}_2^{18}\text{O}$ et de $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$.

Nous devons signaler l'étude particulière effectuée en spectroscopie d'émission par R. FARRENQ et col. [27]. Ces auteurs ont étudié dix neuf bandes de vibration-rotation de $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ situées à $4.7 \mu\text{m}$ et $2.9 \mu\text{m}$ (*).

Le domaine spectral de l'infrarouge proche en dessous de $1.2 \mu\text{m}$ a été très peu étudié. Cependant, les niveaux qu'il permet d'étudier sont importants pour fixer la stabilité de la fonction énergie potentielle. La seule étude exhaustive a été publiée en 1950 par G. HERZBERG et col. [12]. 23 bandes ont été identifiées entre 8000 cm^{-1} et 13000 cm^{-1} . La principale difficulté des études dans ce domaine spectral est due à la nécessité d'employer de très longs parcours d'absorption (plusieurs km). Deux bandes ont été remesurées par J. PLIVA [13] en 1970 avec l'emploi d'un parcours d'absorption de 6 km.

(*) A l'aide de la même méthode 15 bandes ont été étudiées dans la région de $8 \mu\text{m}$ par J. DUPRE et col. [32].

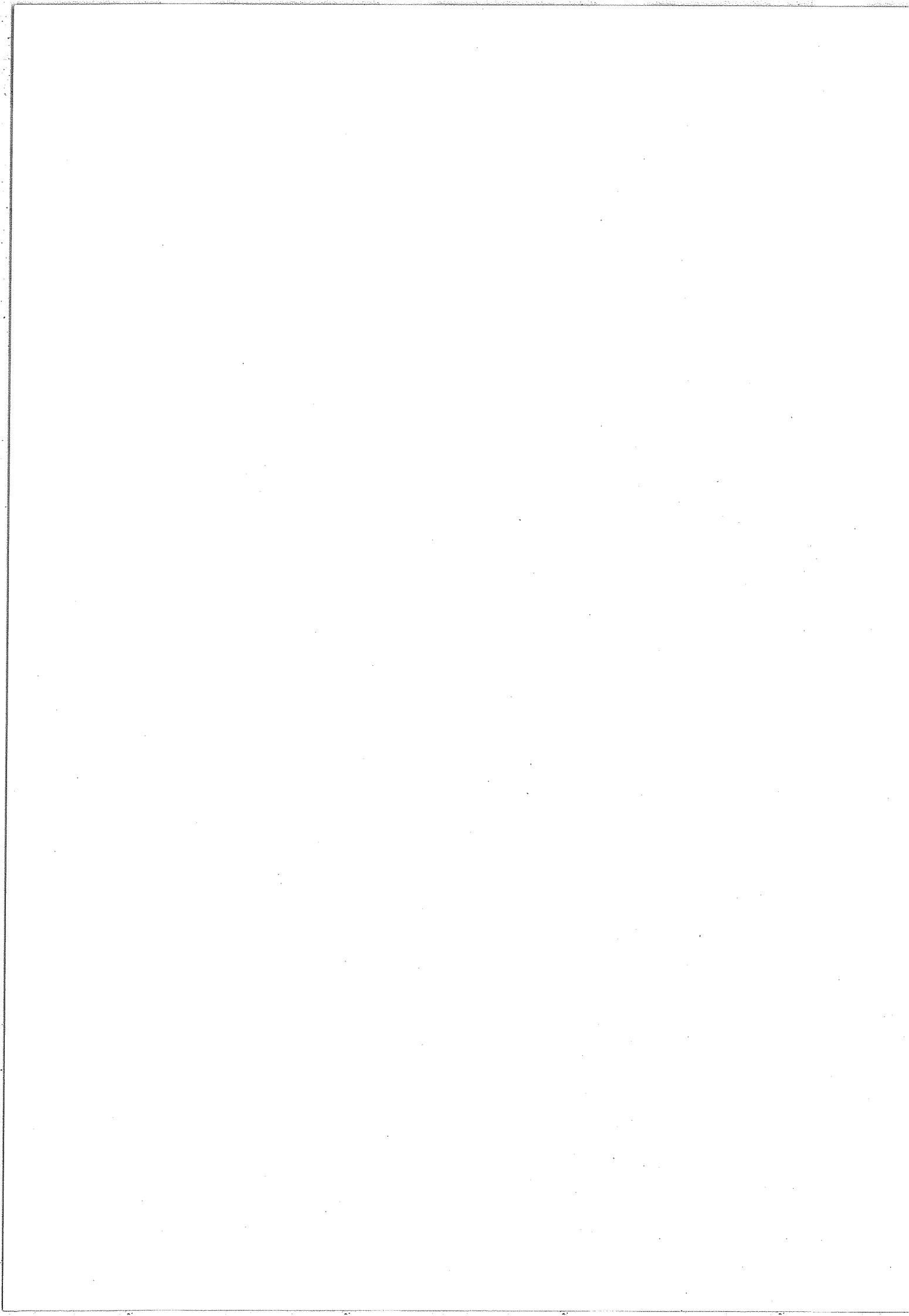


TABLEAU III-2

Niveaux de N₂O publiés jusqu'en 1975 (avant notre travail)

¹⁴ N ₂ ¹⁶ O			
1 0 ⁰ 0	1 284.907	3 3 ¹ 0	5 617.85
0 2 ⁰ 0	1 168.134	2 5 ¹ 0	5 489.74
2 0 ⁰ 0	2 563.341	2 1 ¹ 1	5 319.175
1 2 ⁰ 0	2 461.998	1 3 ¹ 1	5 200.780
0 4 ⁰ 0	2 322.574	0 5 ¹ 1	5 053.582
0 0 ⁰ 1	2 223.756	0 1 ¹ 2	4 977.695
3 0 ⁰ 0	3 836.373	0 1 ¹ 3	7 126.982
2 2 ⁰ 0	3 748.252	0 2 ² 0	1 177.750
1 4 ⁰ 0	3 620.941	1 2 ² 0	2 474.790
1 0 ⁰ 1	3 480.821	0 4 ² 0	2 331.126
0 6 ⁰ 0	3 466.600	2 2 ² 0	3 766.055
0 2 ⁰ 1	3 363.974	1 4 ² 0	3 631.65
4 0 ⁰ 0	5 105.65	0 6 ² 0	3 474.453
3 2 ⁰ 0	5 026.34	0 2 ² 1	3 373.137
2 4 ⁰ 0	4 911.06	1 2 ² 1	4 642.463
2 0 ⁰ 1	4 730.828	0 4 ² 1	4 499.75
1 2 ⁰ 1	4 630.164	0 2 ² 2	5 538.442
0 4 ⁰ 1	4 491.541		
0 0 ⁰ 2	4 417.379	¹⁴ N ¹⁵ N ¹⁶ O	
0 0 ⁰ 3	6 580.855	0 0 ⁰ 1	2 177.659
		1 2 ⁰ 1	2 431.323
0 2 ⁰ 2	5 529.705	2 0 ⁰ 0	2 491.185
0 1 ¹ 0	588.767		
1 1 ¹ 0	1 880.268	¹⁵ N ₂ ¹⁶ O	
0 3 ¹ 0	1 749.058	0 0 ⁰ 1	2 154.730
2 1 ¹ 0	3 165.857	0 2 ⁰ 1	3 264.702
1 3 ¹ 0	3 046.216	1 0 ⁰ 1	3 394.185
0 5 ¹ 0	2 897.812	0 0 ⁰ 2	4 254.39
0 1 ¹ 1	2 798.290	0 1 ¹ 0	571.887
3 1 ¹ 0	4 446.379	0 1 ¹ 1	2 713.143
2 3 ¹ 0	4 335.798	0 3 ¹ 1	3 817.257
1 5 ¹ 0	4 197.960	1 1 ¹ 1	3 957.747
0 3 ¹ 1	3 931.258	0 1 ¹ 2	4 826.277

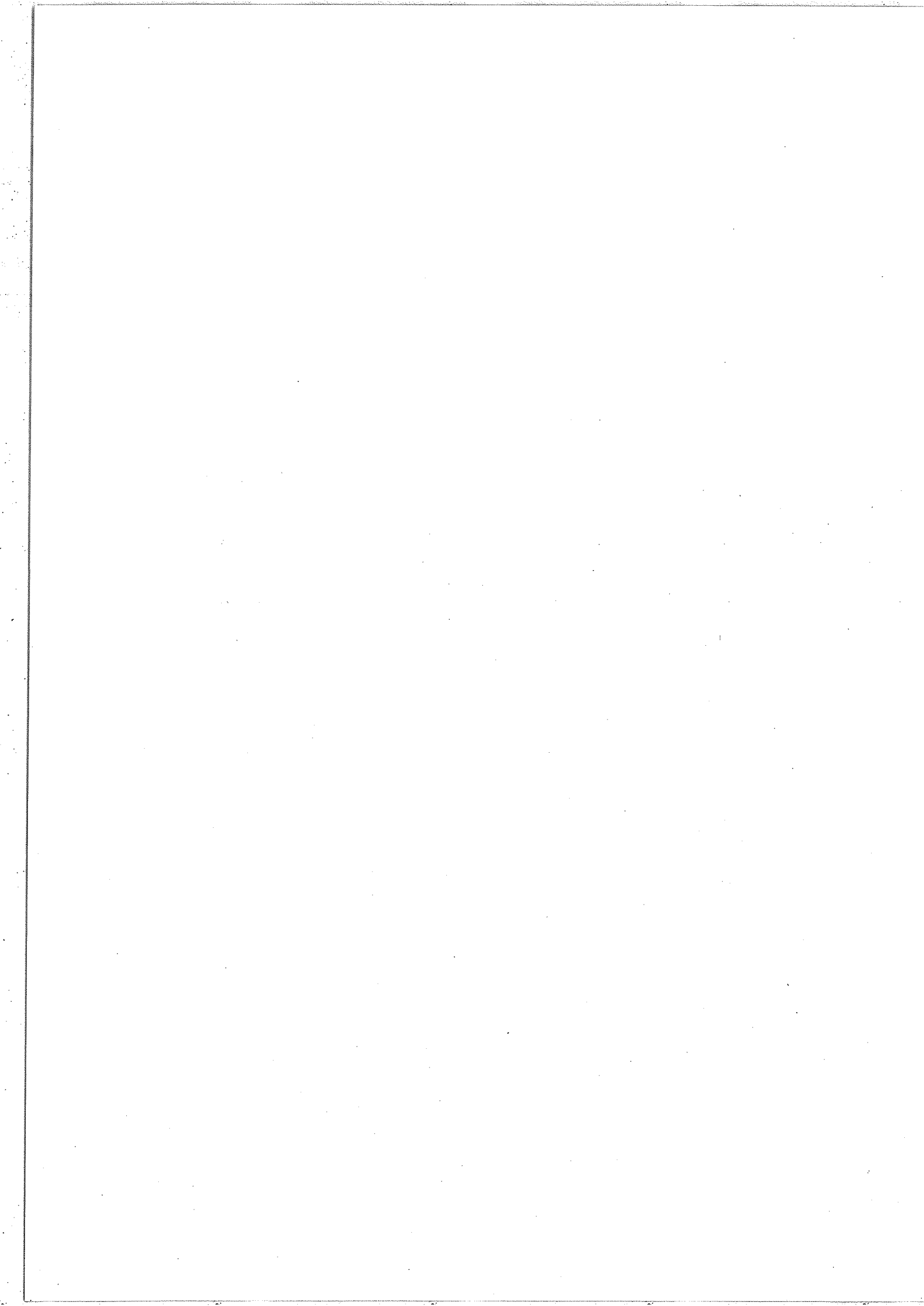
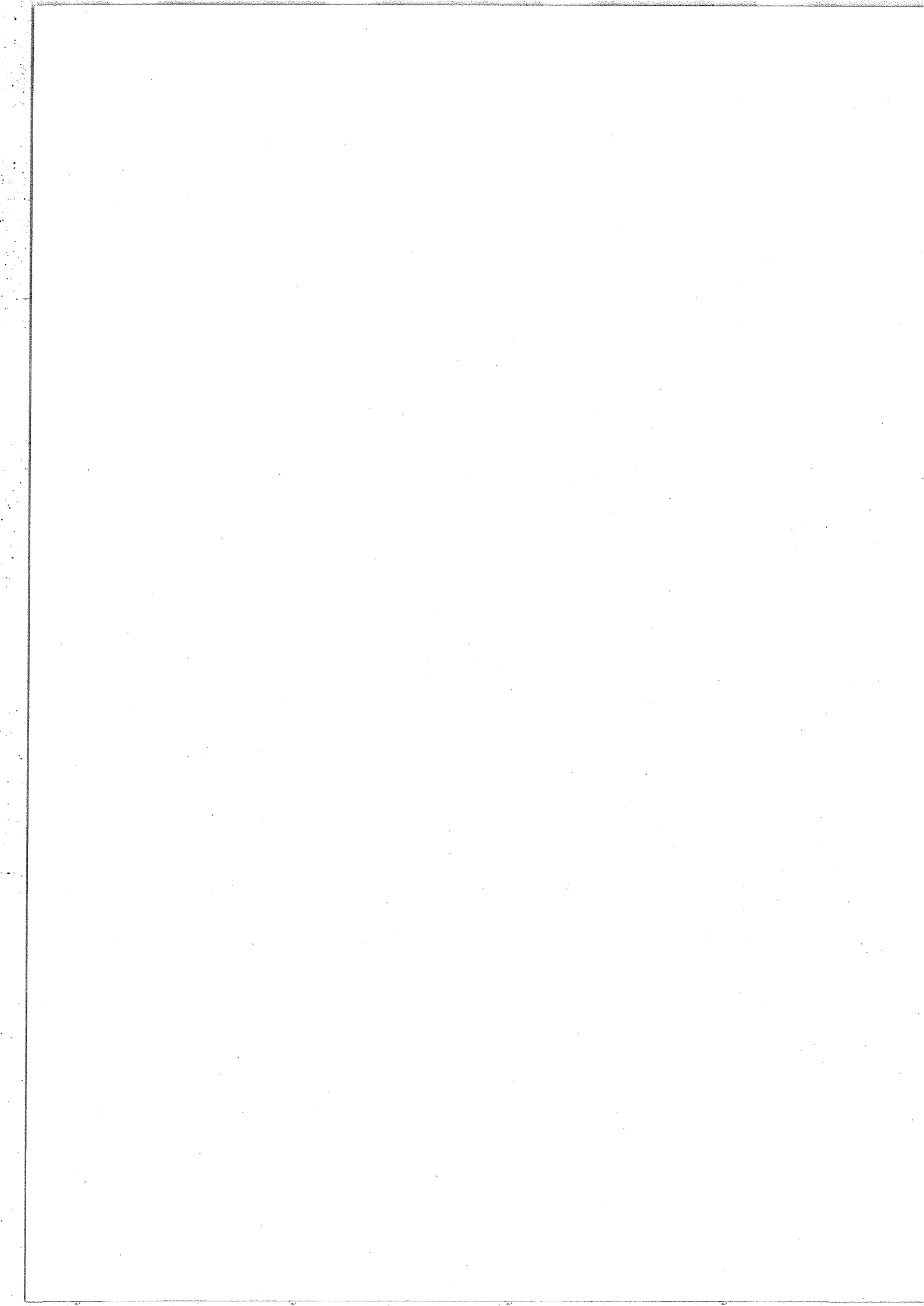


TABLEAU III-2 (suite)

	0 2 ² 0	1 143.94		0 0 ⁰ 1	2 147.588
	0 2 ² 1	3 271.827		3 0 ⁰ 0	3 665.004
¹⁵ N ¹⁴ N ¹⁶ O				2 2 ⁰ 0	3 587.719
	0 0 ⁰ 1	2 201.605		1 0 ⁰ 1	3 347.391
	0 4 ⁰ 0	2 305.162		0 2 ⁰ 1	3 246.020
	1 2 ⁰ 0	2 439.624		4 0 ⁰ 0	4 881.538
	2 0 ⁰ 0	2 534.532		3 2 ⁰ 0	4 808.733
	0 2 ⁰ 1	3 333.734		2 0 ⁰ 1	4 541.958
	1 0 ⁰ 1	3 443.659		1 2 ⁰ 1	4 455.079
	0 0 ⁰ 2	4 373.61		0 0 ⁰ 2	4 266.983
	0 1 ¹ 0	585.320		0 1 ¹ 0	567.260 *
	0 1 ¹ 1	2 772.710		1 1 ¹ 0	1 800.260
	0 3 ¹ 1	3 896.77		2 1 ¹ 0	3 029.050
	1 1 ¹ 1	4 022.29		0 1 ¹ 1	2 701.620
	0 1 ¹ 2	4 930.51		3 1 ¹ 0	4 254.570
	0 2 ² 0	1 170.85		2 3 ¹ 0	4 154.075
	0 2 ² 1	3 344.13		1 1 ¹ 1	3 908.560
				0 3 ¹ 1	3 792.380
¹⁴ N ₂ ¹⁸ O				2 1 ¹ 1	5 110.800
	0 0 ⁰ 1	2 216.707		1 3 ¹ 1	5 005.020
	0 4 ⁰ 0	2 294.017		0 1 ¹ 2	4 807.860
	1 2 ⁰ 0	2 411.507		* erreur de 50 10 ⁻³ cm ⁻¹ dans la Réf. [19]	
	2 0 ⁰ 0	2 491.185		¹⁵ N ¹⁴ N ¹⁸ O	
				0 0 ⁰ 1	2 194.048
¹⁴ N ¹⁵ N ¹⁸ O				0 0 ⁰ 2	4 358.231
	0 0 ⁰ 1	2 171.047		¹⁴ N ₂ ¹⁷ O	
	1 0 ⁰ 1	3 385.199		0 0 ⁰ 1	2 220.068
	0 0 ⁰ 2	4 313.282		2 0 ⁰ 0	2 524.671
¹⁵ N ₂ ¹⁸ O				¹⁵ N ₂ ¹⁷ O	
	1 0 ⁰ 0	1 225.993		1 0 ⁰ 1	3 369.550
	0 2 ⁰ 0	1 124.306			
	2 0 ⁰ 0	2 447.183			



Les positions spectrales des niveaux vibrationnels publiés (*) jusqu'en novembre 1975 sont données dans le Tableau III-2 pour dix des variétés isotopiques stables de N_2O . On remarque surtout le très faible nombre de niveaux observés pour les isotopes exceptée la variété $^{15}N_2^{18}O$. Nous montrerons dans un prochain paragraphe que nous nous sommes attaché à faire disparaître cette lacune en analysant aussi complètement que possible le spectre des isotopes $^{14}N^{15}N^{16}O$, $^{15}N_2^{16}O$, $^{15}N^{14}N^{16}O$, $^{14}N_2^{18}O$ entre 1800 cm^{-1} et 6400 cm^{-1} ($5.5\mu\text{m} - 1.5\mu\text{m}$).

En conclusion, on peut remarquer qu'avant le commencement de notre travail, si la molécule $^{14}N_2^{16}O$ était relativement bien connue par les mesures microondes et par les résultats de l'infrarouge moyen, par contre il n'en était pas de même pour les autres variétés isotopiques. C'est dans le domaine spectral de l'infrarouge moyen que ce sont portés nos efforts pour améliorer la connaissance de toutes les espèces isotopiques. Nous présentons maintenant les conditions pratiques d'enregistrement de nos spectres à l'aide de l'interféromètre par Transformation de Fourier.

B - Conditions d'enregistrement des spectres

Les enregistrements ont été effectués dans deux domaines spectraux différents correspondant aux zones de sensibilité des détecteurs PbS d'une part et InSb d'autre part. Les premières études ont été effectuées avec le détecteur PbS de 3000 cm^{-1} à 10000 cm^{-1} pour les 5 isotopes : $^{14}N_2^{16}O$, $^{14}N_2^{18}O$, $^{14}N^{15}N^{16}O$, $^{15}N_2^{16}O$, $^{15}N^{14}N^{16}O$. Ensuite, comme nous l'avons

(*) Niveaux inférieurs à 7200 cm^{-1} .

montré dans le chapitre II, nous avons employé le récepteur InSb associé à des séparatrices en fluorine pour enregistrer le spectre des mêmes variétés isotopiques dans la région spectrale comprise entre $1\ 800\text{ cm}^{-1}$ et $3\ 000\text{ cm}^{-1}$.

L'enregistrement de tout le domaine spectral compris entre $3\ 000\text{ cm}^{-1}$ et $10\ 000\text{ cm}^{-1}$, à la résolution maximum de $5\ 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$, conduit à traiter $1.4\ 10^6$ échantillons. Bien que ce calcul de Transformation de Fourier soit possible nous avons choisi de fractionner le domaine spectral précédent en quatre tranches d'environ $1\ 500\text{ cm}^{-1}$ chacune. Dans la technique de transformée de Fourier le bruit étant réparti uniformément sur tout le spectre, si l'on ne veut pas défavoriser une région spectrale particulière de l'enregistrement, on a intérêt à enregistrer le spectre sur un fond continu aussi plat que possible. Aussi, pour ne pas saturer les récepteurs, on limite l'énergie qui les atteint en diminuant le domaine spectral étudié.

Dans le cas du détecteur InSb nous avons scindé le domaine à étudier en deux régions :

Domaines I : $1\ 750\text{ cm}^{-1}$ - $2\ 450\text{ cm}^{-1}$

II : $2\ 200\text{ cm}^{-1}$ - $3\ 300\text{ cm}^{-1}$

Nous avons fractionné le domaine spectral du détecteur PbS de la façon suivante :

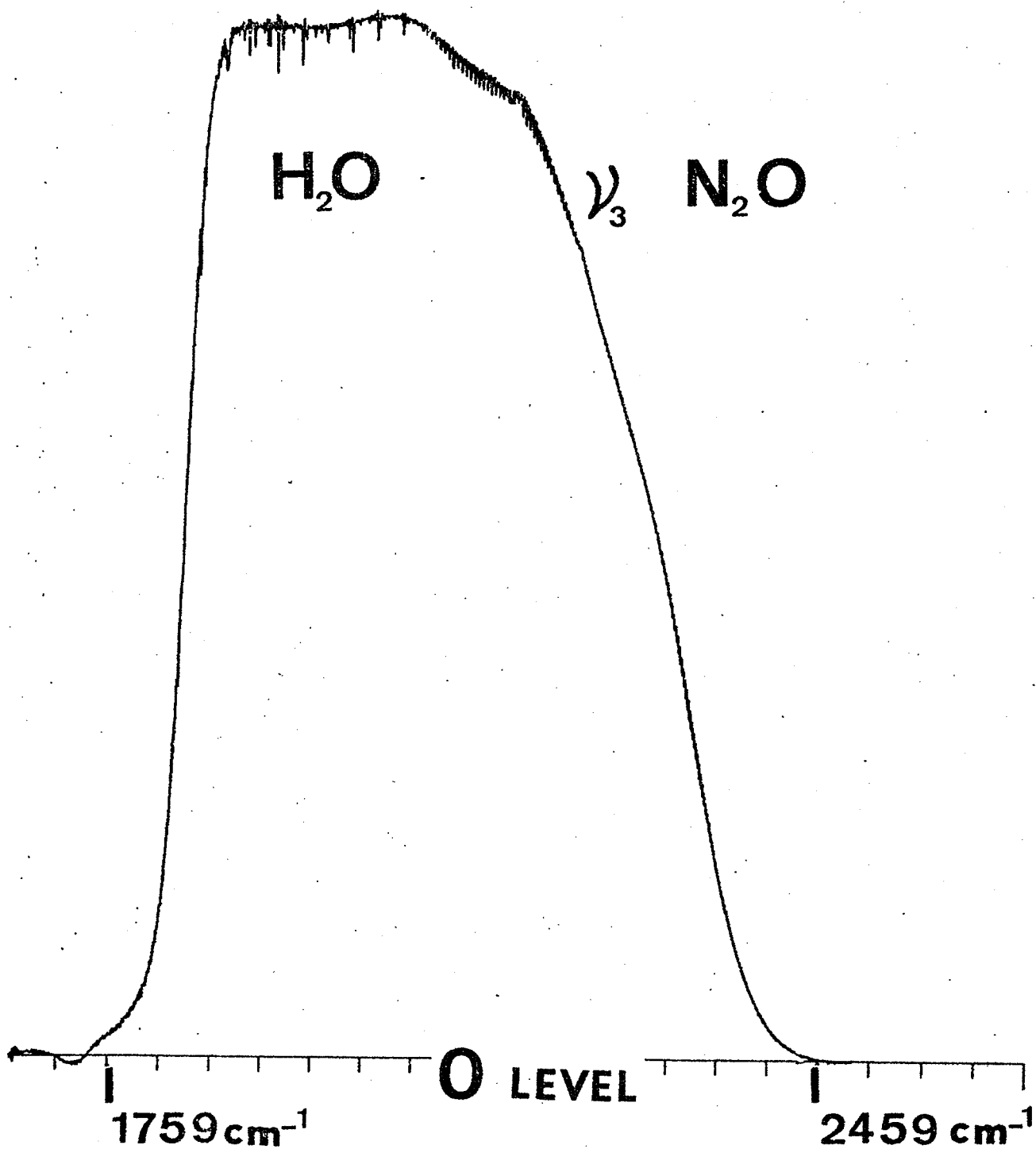
Domaines III : $3\ 000\text{ cm}^{-1}$ - $4\ 500\text{ cm}^{-1}$

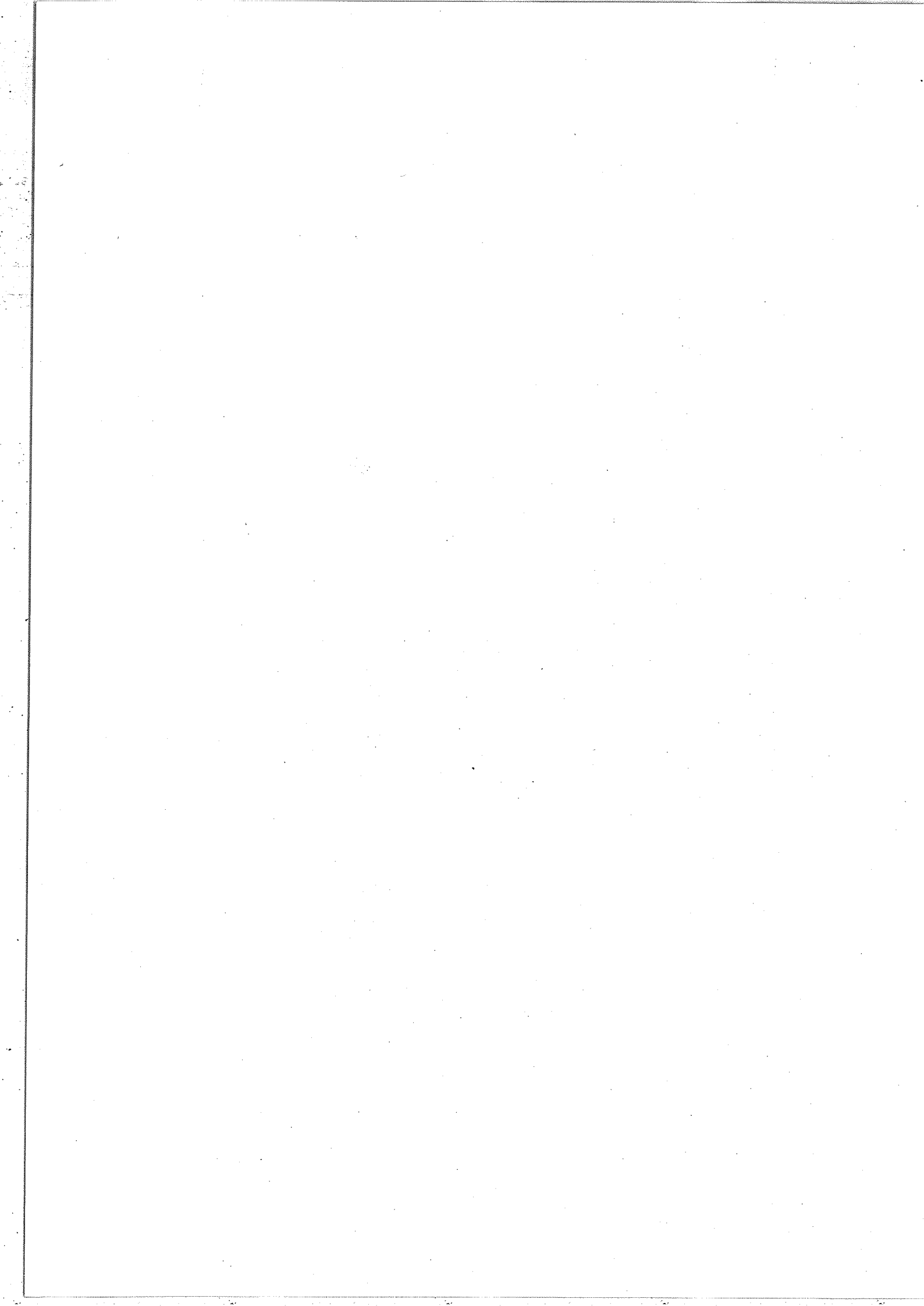
IV : $4\ 000\text{ cm}^{-1}$ - $5\ 500\text{ cm}^{-1}$

V : $5\ 000\text{ cm}^{-1}$ - $7\ 000\text{ cm}^{-1}$

VI : $7\ 000\text{ cm}^{-1}$ - $10\ 000\text{ cm}^{-1}$

FIGURE III.6:
DOMAINE SPECTRAL I

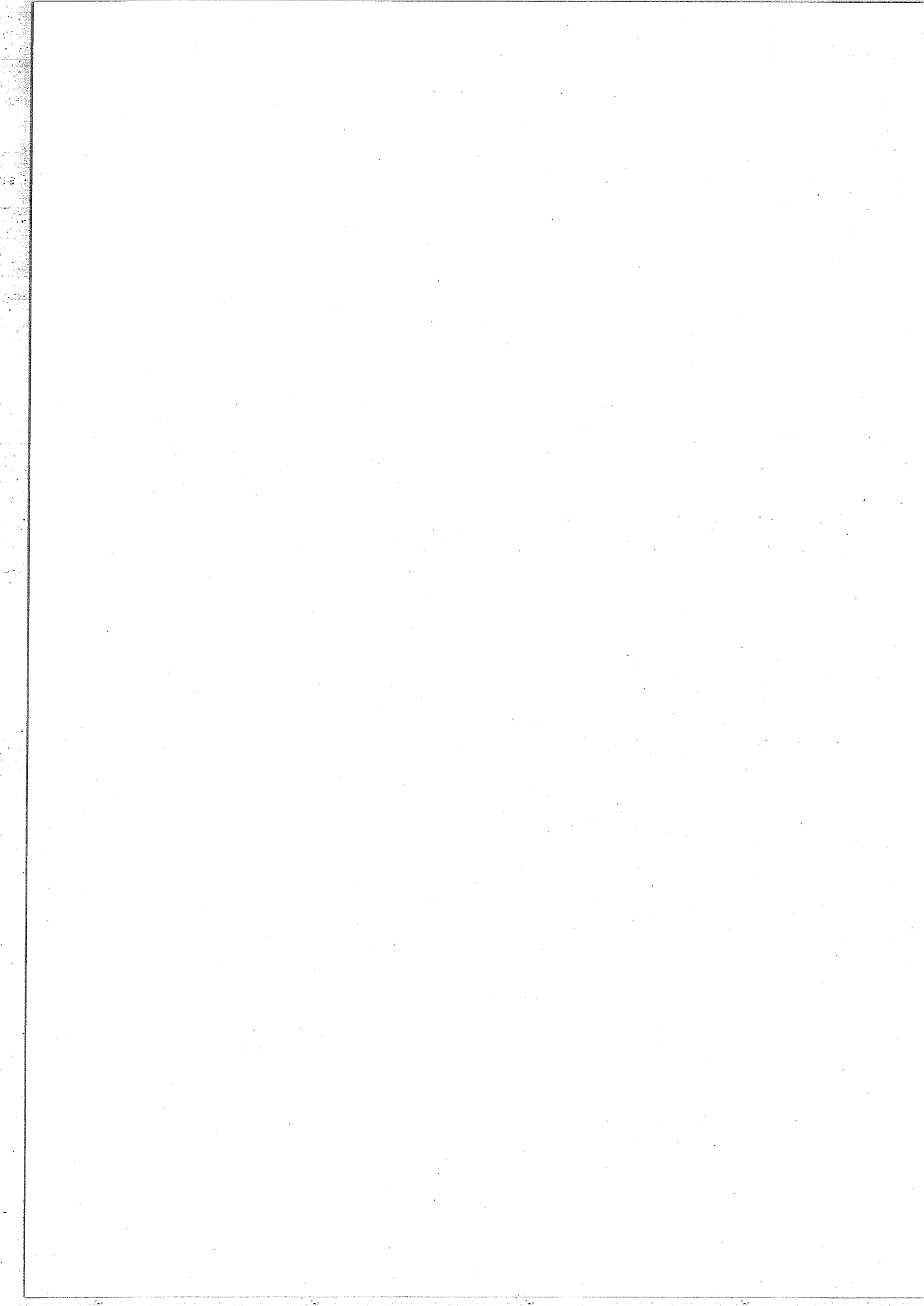




TABEAU III-3

RECAPITULATION DES CARACTERISTIQUES DES INTERFEROGRAMMES

	1	2	3	4	5	6	7
Région spectrale (cm ⁻¹)	1750 - 2400	2200 - 3300	3000 - 4500	4000 - 5500	5000 - 7000	5600 - 7600	7000 - 10000
Pas d'échantillonnage (x350 Å)	171	82	60	77	60	54	79
Modulation interne pic à pic (x350 Å)	65	65	30	30	30	20	20
Temps d'enregistrement (h)	4	6	8	6	8	6	6
Nombre d'échantillons	302.000	645.000	876.000	680.000	876.000	500.000	250.000
Parcours d'absorption (m)	80	80	28	38 - 10	30	40	40
Pressions de gaz	3T, 60μ	3T, 60μ	2T, 60μ	3T, 0.5T	100T - 3T - 1T	100T - 20T	100T - 20T
Limite de résolution apodisée.	5	5	5	5	5	10	15
Largeur Doppler calculée (x10 ⁻³ cm ⁻¹)	3.7	5.1	6	8.8	11	12.3	15.2
Isotopes étudiés	446, 456, 556, 546, 448	446, 456, 556, 546, 448	446, 456, 556, 546	446, 456, 556, 546	446, 456, 556, 546	446	446
Nombre de spectres	10	10	8	8	10	2	2



Le dernier domaine n'a été utilisé que pour l'isotope $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ pour lequel la pression de gaz dans la cuve n'est pas une limitation fondamentale. Pour les autres variétés isotopiques, nous disposons d'une quantité de gaz égale à 250cc sous la pression atmosphérique ce qui, compte tenu du volume de la cuve de White, conduit à une pression maximum de gaz égale à 3 Torr.

La Figure III-6 représente par exemple le domaine I enregistré avec une très faible résolution.

Nous présentons dans le tableau III-3 pour chaque isotope les conditions expérimentales des enregistrements que nous avons réalisés. La limite de résolution apodisée a toujours été choisie inférieure à la largeur Doppler calculée. L'ensemble des interférogrammes a été enregistré en 300 heures environ et a permis d'obtenir 50 spectres.

Une remarque s'impose concernant la région spectrale située au dessus de $7\ 000\ \text{cm}^{-1}$. La pression de gaz utilisée est très forte et peu de bandes y sont visibles. L'emploi d'une cuve d'absorption permettant d'atteindre des parcours de plusieurs km est nécessaire pour les études d'absorptions moléculaires dans ces régions du spectre. Dans l'infrarouge moyen l'emploi d'une cuve chauffée permettrait d'accéder à des niveaux encore inconnus, notamment ceux avec $l = 4$ ou 5 .

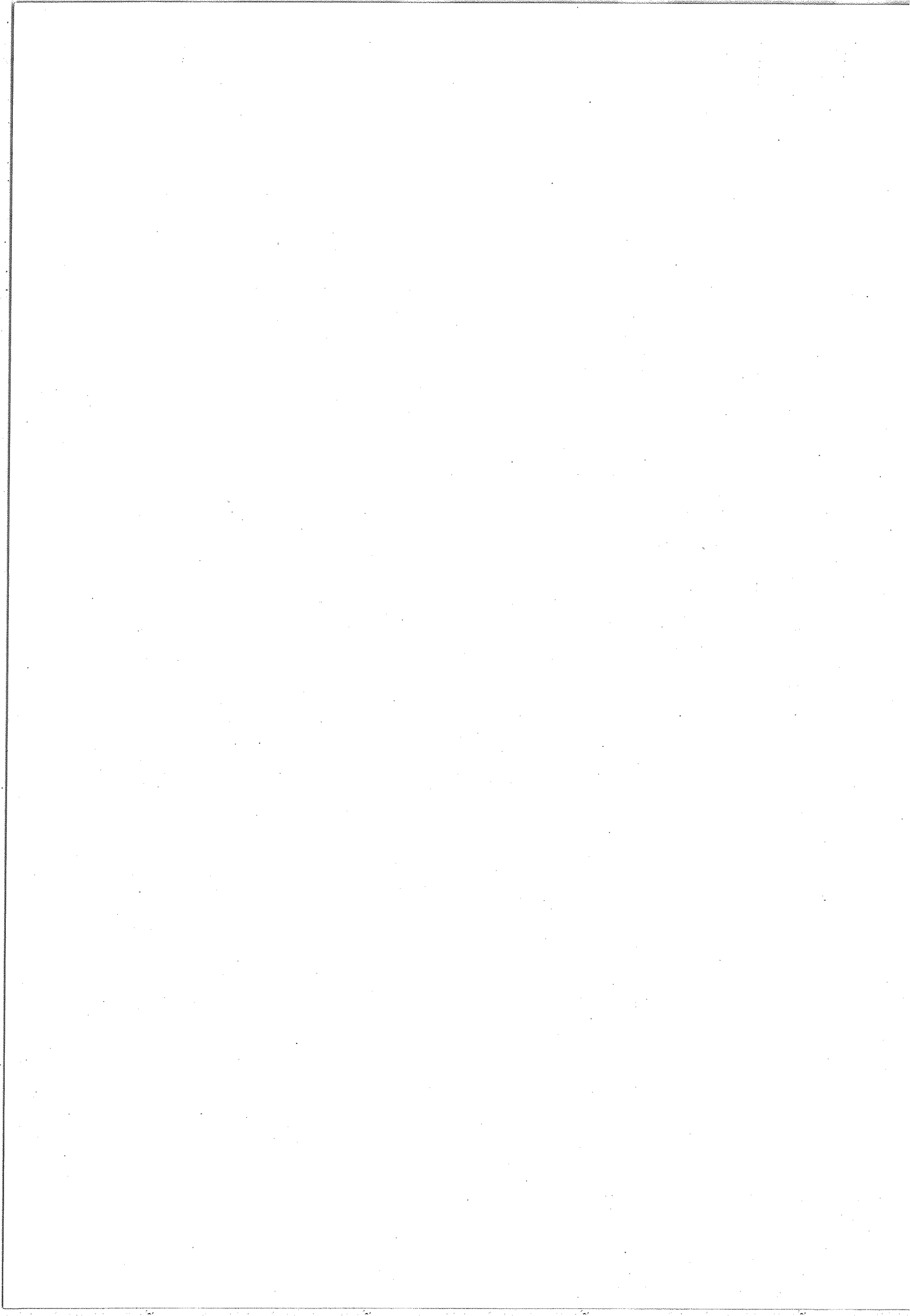
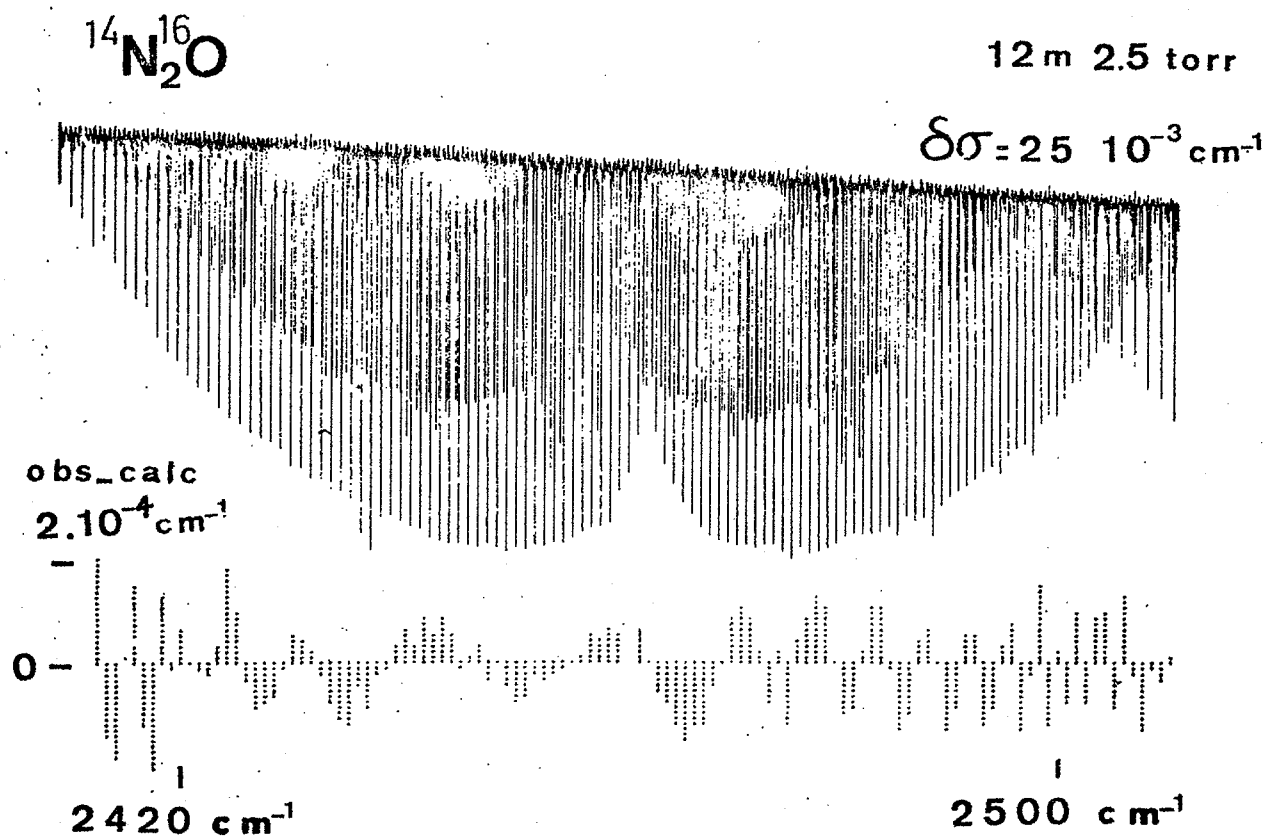
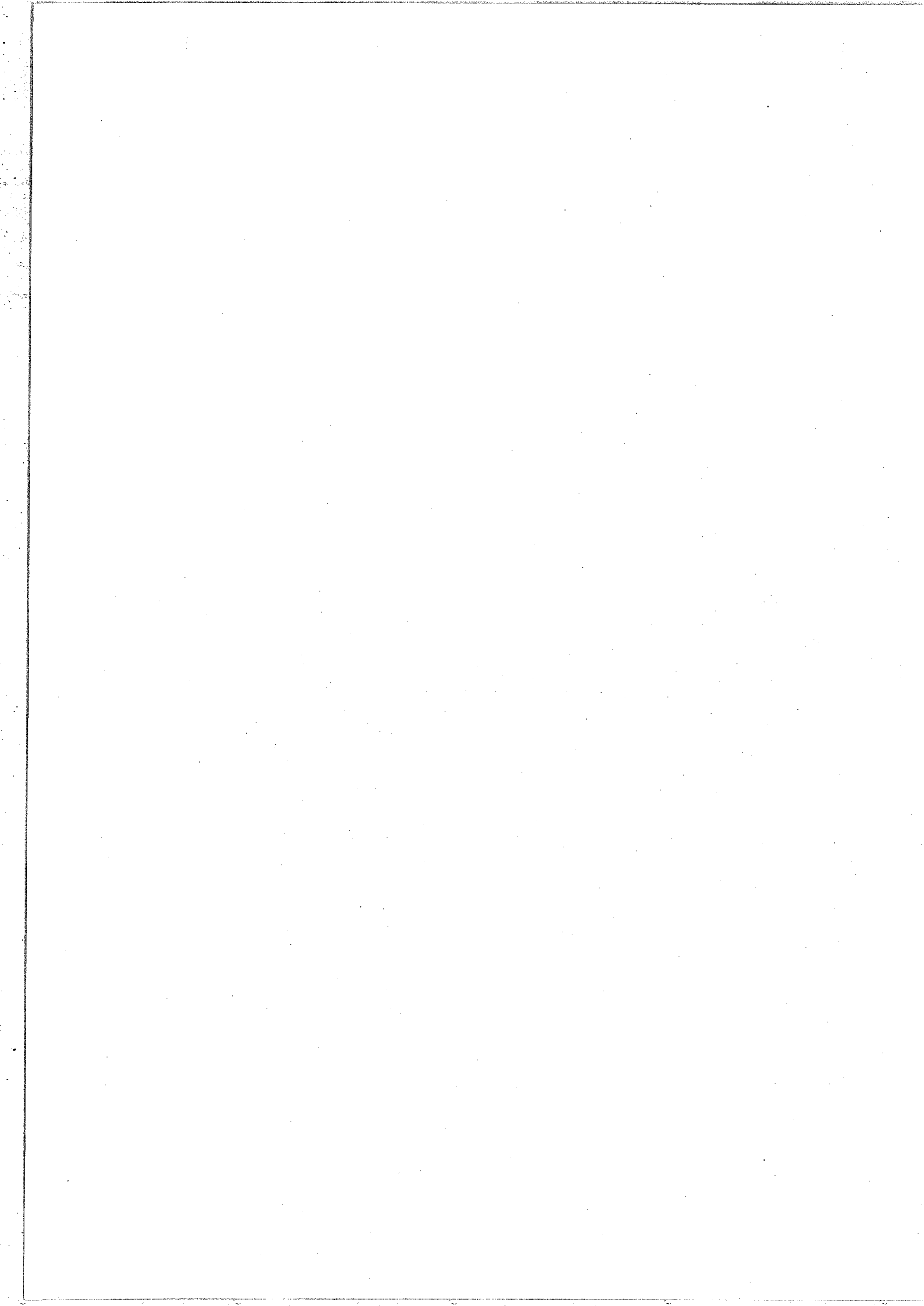


FIGURE III.7:

SPECTRE DE 120000

RÉSULTATS DE L'ANALYSE





C - Résultats numériques

La qualité de l'analyse rotationnelle résultant de la cohérence interne des nombres d'ondes est mise en valeur par la figure III-7. La partie supérieure de cette figure représente le spectre de la bande $12^0_0 - 00^0_0$. Le tracé est effectué à moyenne résolution ($25 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) afin de montrer la forme générale de la bande. Les transitions "chaudes" commencent à apparaître mais leur intensité reste faible. Le résultat de l'analyse est présenté sur la trace inférieure où sont portées les différences entre les nombres d'ondes observés dans le spectre et les nombres d'ondes calculés à l'aide des constantes effectives obtenues dans l'analyse. L'écart maximum est inférieur à $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ tandis que l'écart quadratique moyen de ces différences est égal à 10^{-4} cm^{-1} .

Les résultats numériques généraux sont présentés dans les Appendices III-1 à 6 pour chaque isotope. L'analyse a été effectuée en associant les bandes par niveau de base commun. Les constantes effectives de ces niveaux de base communs, ont d'abord été déterminées par une étude globale, puis ensuite fixées aux valeurs trouvées dans cette étude comme il a été montré dans le paragraphe précédent.

Pour les bandes $\Delta - \Delta$, si l'on fixe les constantes

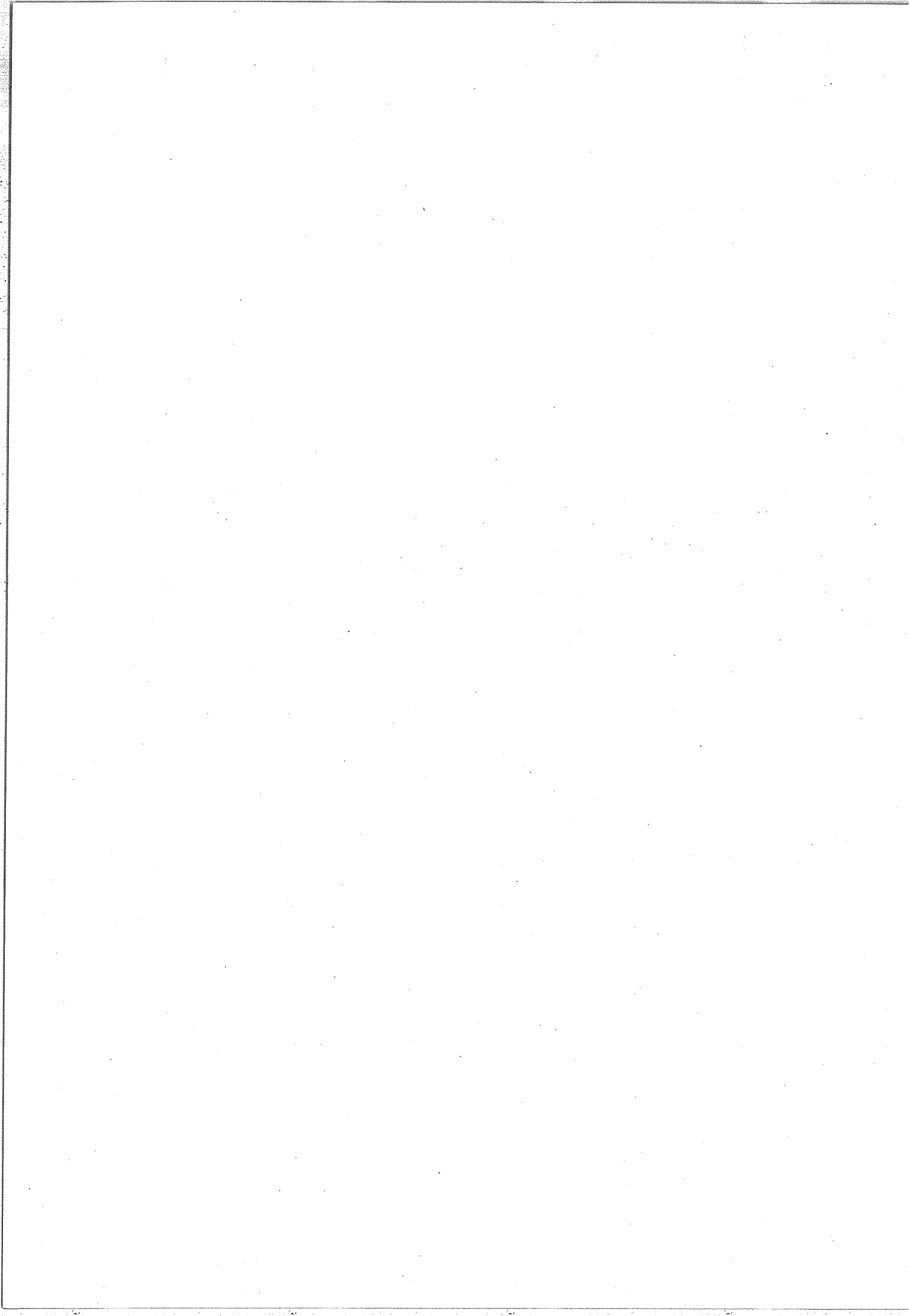


TABLEAU III-4

Positions des niveaux de $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$.

1 0 ⁰ 0	1 284.907	1 1 ¹ 0	1 880.265
0 2 ⁰ 0	1 168.134	0 3 ¹ 0	1 749.065
2 0 ⁰ 0	2 563.341	2 1 ¹ 0	3 165.857
1 2 ⁰ 0	2 461.998	1 3 ¹ 0	3 046.213
0 4 ⁰ 0	2 322.570	0 5 ¹ 0	2 897.813
0 0 ⁰ 1	2 223.756	0 1 ¹ 1	2 798.290
3 0 ⁰ 0	3 836.372	3 1 ¹ 0	4 446.379
2 2 ⁰ 0	3 748.252	2 3 ¹ 0	4 335.798
1 4 ⁰ 0	3 620.941	1 5 ¹ 0	4 197.960
1 0 ⁰ 1	3 480.821	1 1 ¹ 1	4 061.979
0 6 ⁰ 0	3 466.600	0 3 ¹ 1	3 931.247
0 2 ⁰ 1	3 363.979		
4 0 ⁰ 0	5 105.675	4 1 ¹ 0	5 722.821
3 2 ⁰ 0	5 026.301	3 3 ¹ 0	5 617.773
2 4 ⁰ 0	4 910.995	2 5 ¹ 0	5 489.622
1 6 ⁰ 0	4 767.144	2 1 ¹ 1	5 319.175
2 0 ⁰ 1	4 730.828	1 3 ¹ 1	5 200.780
1 2 ⁰ 1	4 630.164	0 5 ¹ 1	5 053.582
0 4 ⁰ 1	4 491.543	0 1 ¹ 2	4 977.695
0 0 ⁰ 2	4 417.379	0 2 ² 0	1 177.750
5 0 ⁰ 0	6 373.305	1 2 ² 0	2 474.798
4 2 ⁰ 0	6 295.446	0 4 ² 0	2 331.126
3 4 ⁰ 0	6 192.269		
3 0 ⁰ 1	5 974.842	2 2 ² 0	3 766.058
2 2 ⁰ 1	5 888.104	1 4 ² 0	3 631.595
1 4 ⁰ 1	5 762.370	0 6 ² 0	3 474.453
1 0 ⁰ 2	5 646.738	0 2 ² 1	3 373.140
0 2 ⁰ 2	5 529.697		
		1 2 ² 1	4 642.471
0 1 ¹ 0	588.767	0 4 ² 1	4 499.699
		0 3 ³ 0	1 766.917

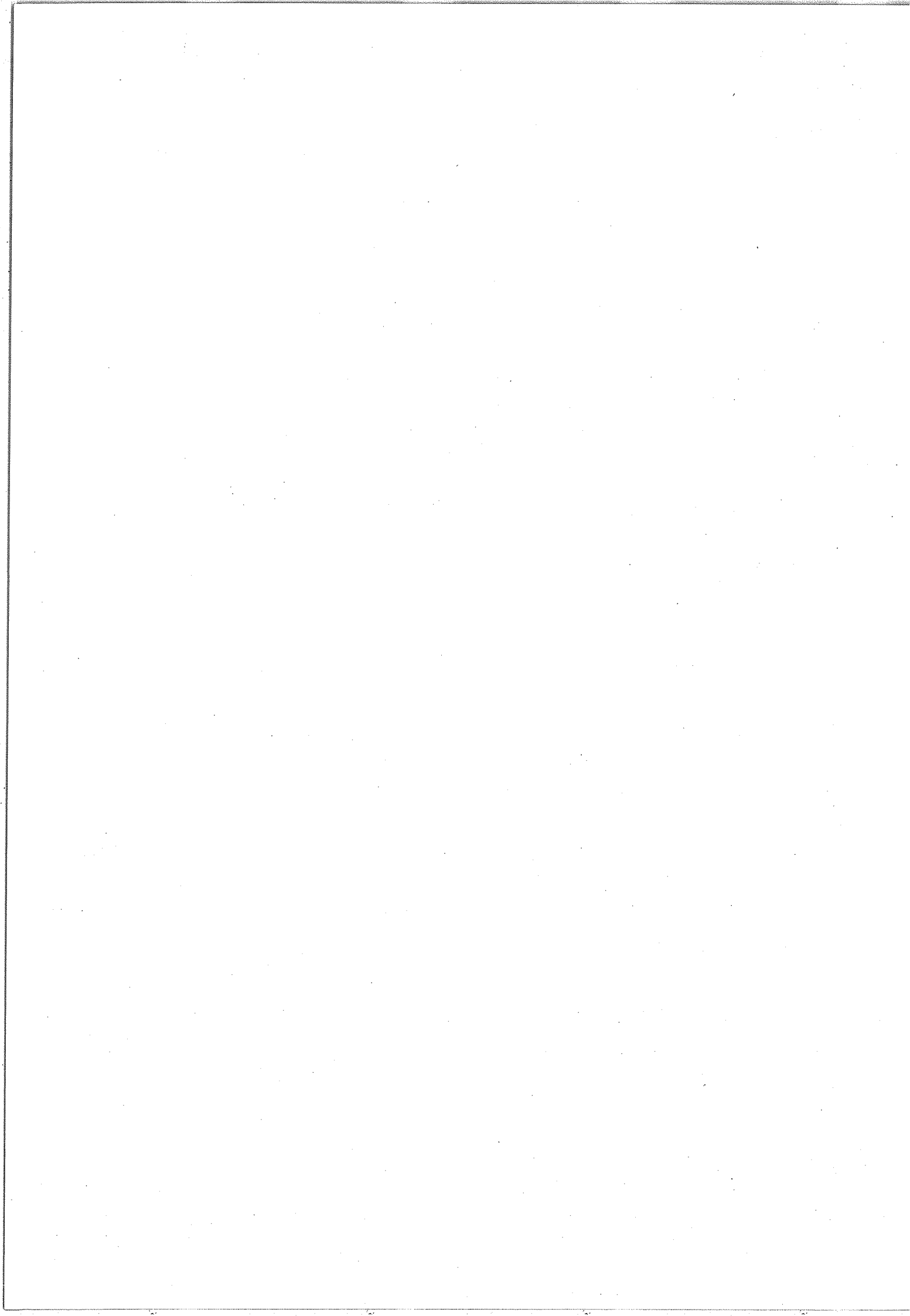


TABLEAU III-5

Position des niveaux de $^{14}_N, ^{15}_N, ^{16}_O$.

1 0 ⁰ 0	1 280.357	2 1 ¹ 0	3 136.978
0 2 ⁰ 0	1 144.335	1 3 ¹ 0	3 003.318
		0 5 ¹ 0	2 843.352
2 0 ⁰ 0	2 552.408	0 1 ¹ 1	2 739.598
1 2 ⁰ 0	2 431.323		
0 4 ⁰ 0	2 278.192	3 1 ¹ 0	4 406.130
0 0 ⁰ 1	2 177.658	2 3 ¹ 0	4 283.959
		1 1 ¹ 1	3 998.576
3 0 ⁰ 0	3 816.478	0 3 ¹ 1	3 852.166
2 2 ⁰ 0	3 709.816		
1 4 ⁰ 0	3 568.519	0 2 ² 0	1 151.031
0 6 ⁰ 0	3 432.195		
1 0 ⁰ 1	3 403.583	1 2 ² 0	2 439.600
0 2 ⁰ 1	3 295.464	0 4 ² 0	2 284.356
4 0 ⁰ 0	5 073.070	2 2 ² 0	3 720.306
3 2 ⁰ 0	4 979.704	1 4 ² 0	3 575.843
2 0 ⁰ 1	4 677.802	0 2 ² 1	3 301.800
1 2 ⁰ 1	4 556.770		
0 0 ⁰ 2	4 326.621	1 2 ² 1	4 564.657
		0 4 ² 1	4 409.567
3 0 ⁰ 1	5 914.710		
1 0 ⁰ 2	5 555.646	0 3 ³ 0	1 726.777
0 1 ¹ 0	575.434	2 3 ³ 0	4 302.638
		0 3 ³ 1	3 976.048
1 1 ¹ 0	1 860.191		
0 3 ¹ 0	1 714.622		

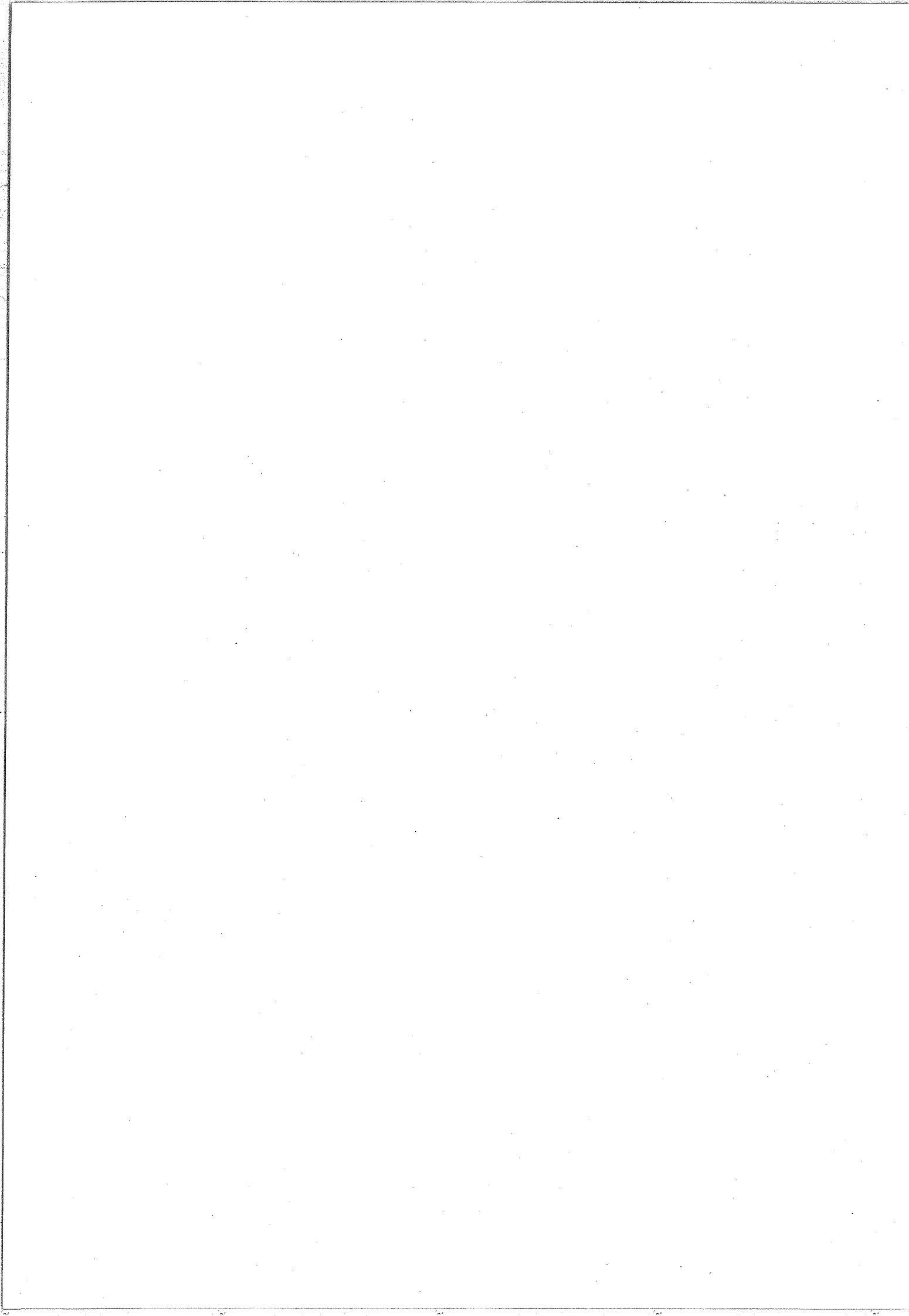


TABLEAU III-6

Position des niveaux de $^{15}\text{N}_2^{16}\text{O}$

1 0 ⁰ 0	1 265.334	2 1 ¹ 0	3 105.939
0 2 ⁰ 0	1 136.453	1 3 ¹ 0	2 977.738
		0 5 ¹ 0	2 822.135
2 0 ⁰ 0	2 523.253	0 1 ¹ 1	2 713.144
1 2 ⁰ 0	2 409.456		
0 4 ⁰ 0	2 261.469	3 1 ¹ 0	4 362.965
0 0 ⁰ 1	2 154.726	2 3 ¹ 0	4 245.619
		1 1 ¹ 1	3 957.743
3 0 ⁰ 0	3 774.240	0 3 ¹ 1	3 817.286
2 2 ⁰ 0	3 674.715		
1 4 ⁰ 0	3 538.483	2 1 ¹ 1	5 194.780
0 6 ⁰ 0	3 394.164	1 3 ¹ 1	5 067.247
1 0 ⁰ 1	3 377.436	0 1 ¹ 2	4 826.295
0 2 ⁰ 1	3 264.711		
		0 2 ² 0	1 143.949
4 0 ⁰ 0	5 019.084		
3 2 ⁰ 0	4 932.002	1 2 ² 0	2 418.947
2 0 ⁰ 1	4 625.606		
1 2 ⁰ 1	4 511.881	2 2 ² 0	3 687.098
0 0 ⁰ 2	4 281.341	1 4 ² 0	3 546.724
0 0 ⁰ 2	4 281.341	0 6 ² 0	3 383.799
		0 2 ² 1	3 271.830
3 0 ⁰ 1	5 849.470		
2 2 ⁰ 1	5 750.725	0 3 ³ 0	1 716.186
1 0 ⁰ 2	5 495.127		
		2 3 ³ 0	4 267.082
0 1 ¹ 0	571.894	0 3 ³ 1	3 830.768
1 1 ¹ 0	1 842.407		
0 3 ¹ 0	1 701.995		

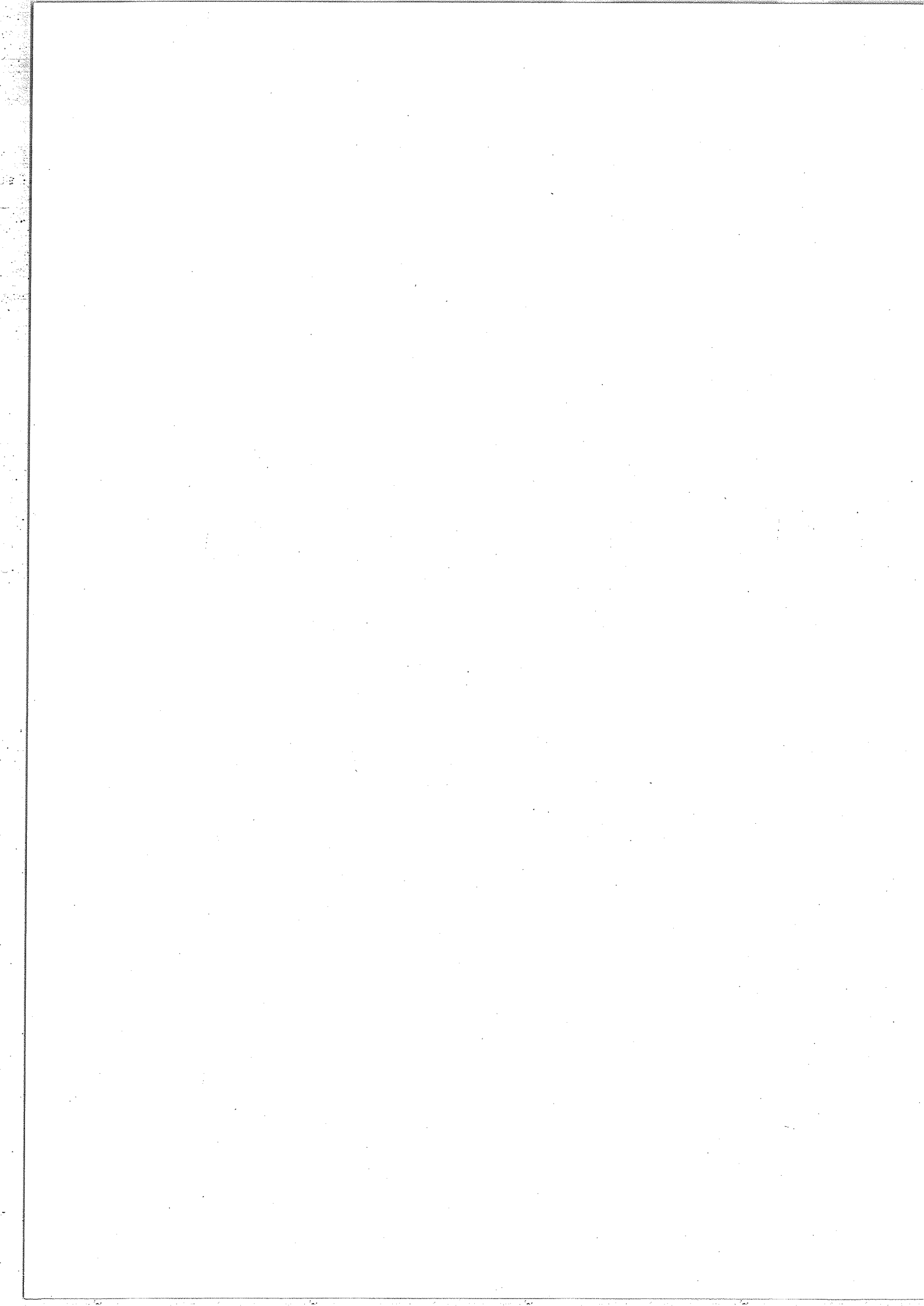


TABLEAU III-7

Position des niveaux de $^{15}_N^{14}_N^{16}_O$.

1 0 ⁰ 0	1 269.894	2 1 ¹ 0	3 135.582
0 2 ⁰ 0	1 159.974	1 3 ¹ 0	3 020.097
		0 5 ¹ 0	2 875.771
2 0 ⁰ 0	2 534.533	0 1 ¹ 1	2 772.703
1 2 ⁰ 0	2 439.625		
0 4 ⁰ 0	2 305.162	3 1 ¹ 0	4 404.839
0 0 ⁰ 1	2 201.605	2 3 ¹ 0	4 296.719
		1 5 ¹ 0	4 162.696
3 0 ⁰ 0	3 795.454	1 1 ¹ 0	4 022.290
2 2 ⁰ 0	3 712.131	0 3 ¹ 1	3 896.777
1 4 ⁰ 0	3 589.931		
0 6 ⁰ 0	3 443.652	2 1 ¹ 1	5 266.716
1 0 ⁰ 1	3 439.374	0 1 ¹ 2	4 930.515
0 2 ⁰ 1	3 333.742		
		0 2 ² 0	1 170.843
4 0 ⁰ 0	5 054.911		
3 2 ⁰ 0	4 976.651	1 2 ² 0	2 454.606
2 4 ⁰ 0	4 866.893	0 4 ² 0	2 314.678
2 0 ⁰ 1	4 679.922		
1 2 ⁰ 1	4 585.671	2 2 ² 0	3 733.805
0 4 ⁰ 1	4 452.119	1 4 ² 0	3 602.034
0 0 ⁰ 2	4 373.609	0 6 ² 0	3 448.022
		0 2 ² 1	3 344.120
3 0 ⁰ 1	5 911.948		
2 2 ⁰ 1	5 829.910	0 3 ³ 0	1 756.576
0 2 ⁰ 2	5 476.987		
		1 3 ³ 0	3 045.718
0 1 ¹ 0	585.312		
		2 3 ³ 0	4 330.147
1 1 ¹ 0	1 862.766	1 5 ³ 0	4 184.742
0 3 ¹ 0	1 736.650	0 3 ³ 1	3 915.839

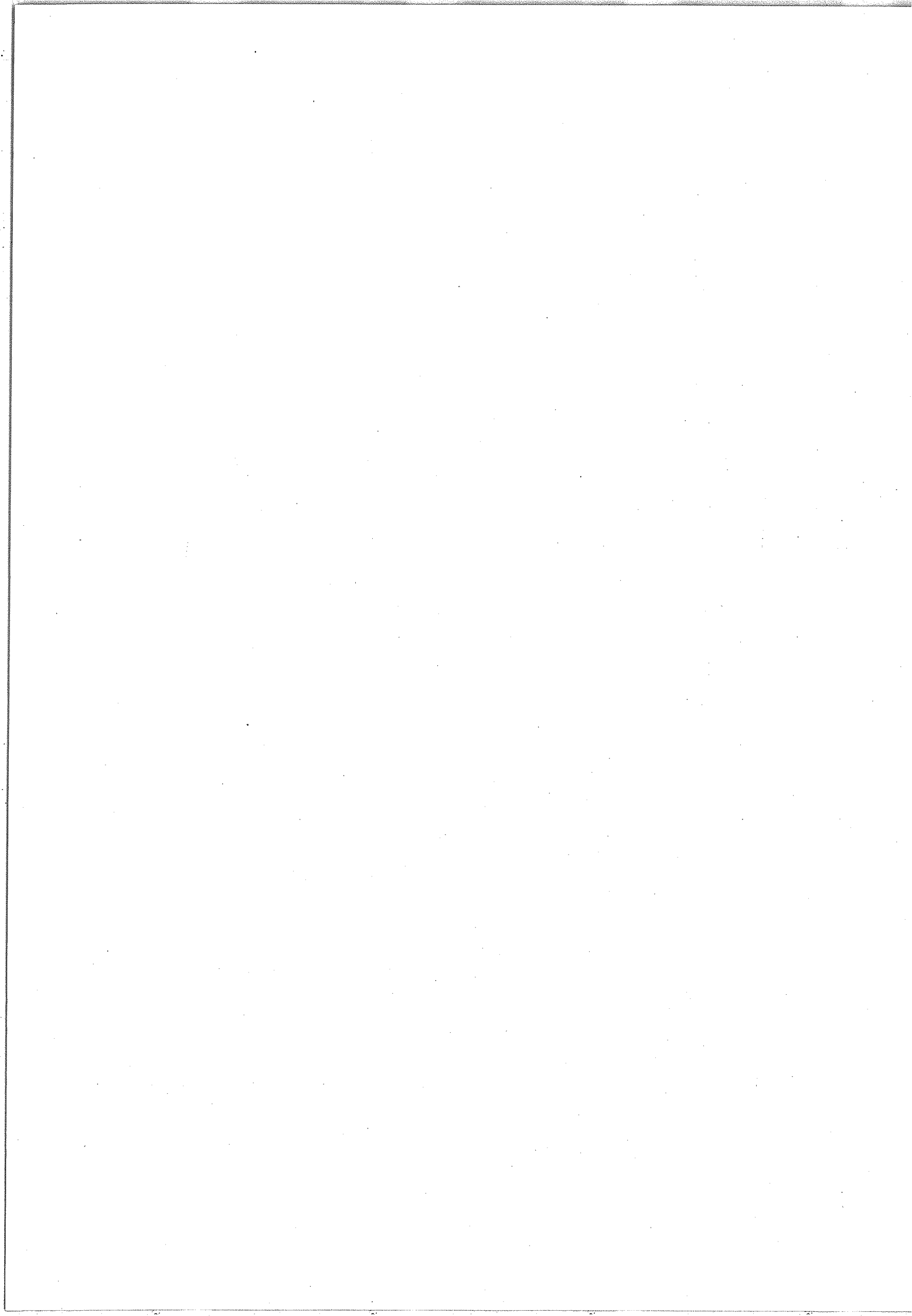


TABLEAU III-8

Position des niveaux de $^{14}\text{N}_2^{18}\text{O}$.

1 0 ⁰ 0	1 246.885	2 1 ¹ 0	3 093.355
0 2 ⁰ 0	1 155.141	1 3 ¹ 0	2 990.177
		0 5 ¹ 0	2 861.628
2 0 ⁰ 0	2 491.187	0 1 ¹ 1	2 787.017
1 2 ⁰ 0	2 411.507		
0 4 ⁰ 0	2 294.017	0 3 ¹ 1	3 905.183
0 0 ⁰ 1	2 216.711		
		0 2 ² 0	1 168.698
3 0 ⁰ 0	3 735.374		
2 2 ⁰ 0	3 661.024	1 2 ² 0	2 431.490
1 4 ⁰ 0	3 555.678		
0 6 ⁰ 0	3 434.977	2 2 ² 0	3 691.734
1 0 ⁰ 1	3 421.238	1 4 ² 0	3 570.834
0 2 ⁰ 1	3 344.404	0 6 ² 0	3 431.403
		0 2 ² 1	3 357.677
0 0 ⁰ 2	4 403.028		
		0 3 ³ 0	1 753.402
0 1 ¹ 0	584.225		
		0 3 ³ 1	3 928.673
1 1 ¹ 0	1 839.936		
0 3 ¹ 0	1 729.348		

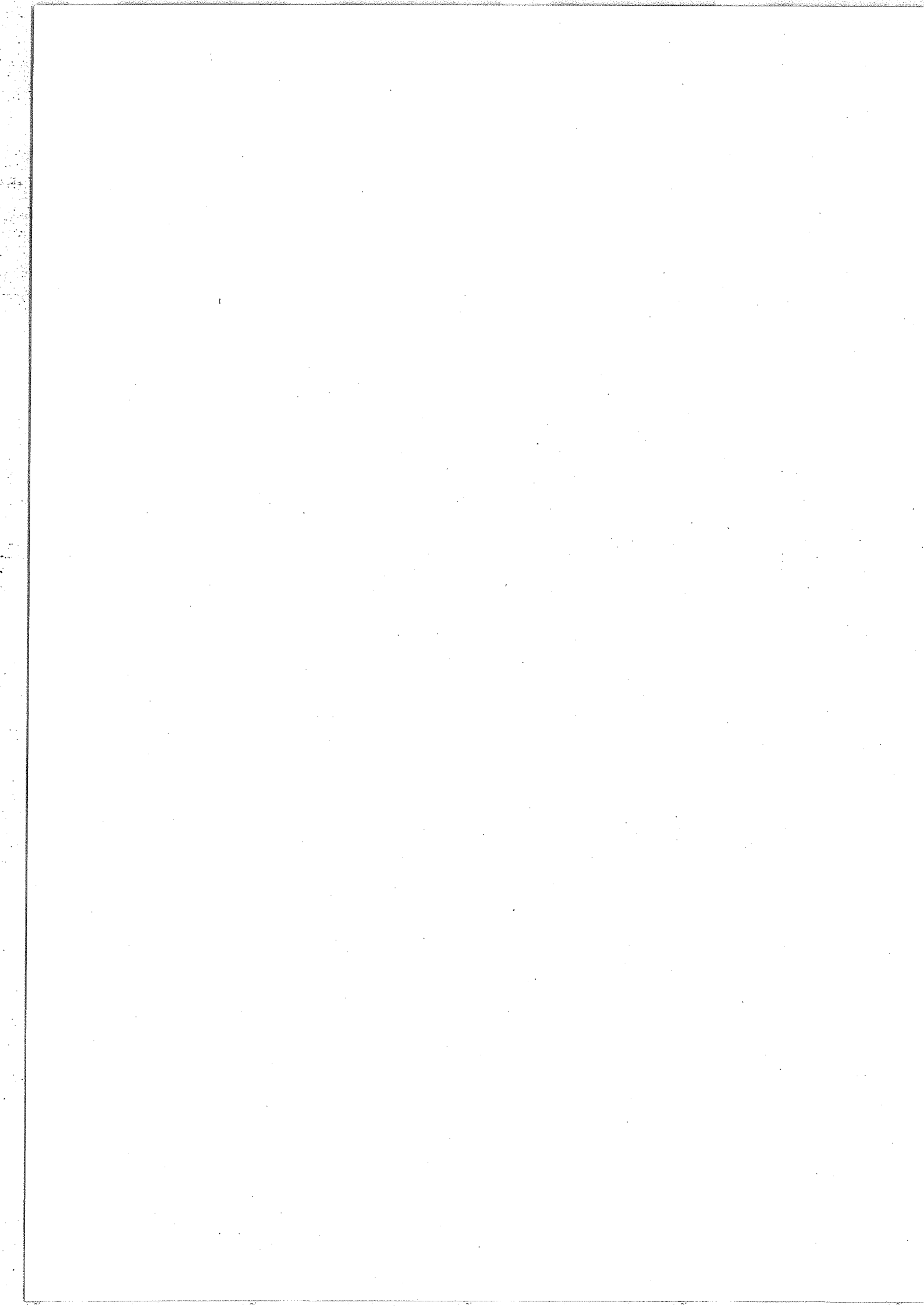
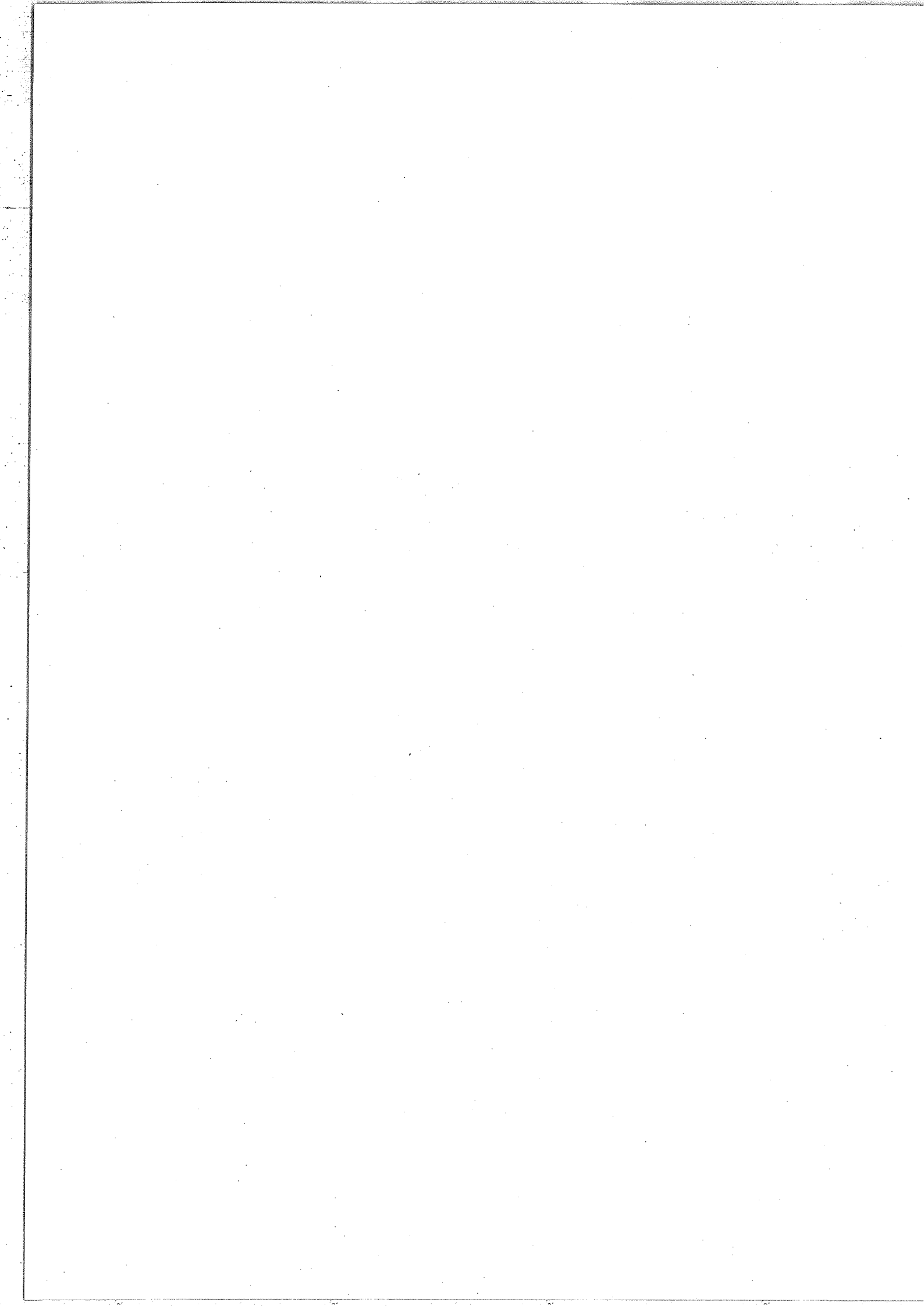


TABLEAU III-9

Position des niveaux de $^{14}_N^{15}_N^{18}_O$ - $^{15}_N^{14}_N^{18}_O$ -
 $^{14}_N^{17}_O$ - $^{14}_N^{15}_N^{17}_O$ - $^{15}_N^{17}_O$ - $^{15}_N^{14}_N^{17}_O$.

$^{14}_N^{15}_N^{18}_O$	2 0 ⁰ 0	2 474.672	
	1 2 ⁰ 0	2 381.206	
	0 0 ⁰ 1	2 171.044	
	1 0 ⁰ 1	3 385.193	
	0 1 ¹ 0	570.779	
	2 1 ¹ 0	3 058.211	
	0 1 ¹ 1	2 728.631	
$^{15}_N^{14}_N^{18}_O$	2 0 ⁰ 0	2 465.032	
	1 2 ⁰ 0	2 388.429	
	0 0 ⁰ 1	2 194.045	
	1 0 ⁰ 1	3 398.367	
	0 1 ¹ 0	580.739	
	0 1 ¹ 1	2 760.885	
$^{14}_N^{17}_O$	2 0 ⁰ 0	2 524.673	
	1 2 ⁰ 0	2 435.727	
	0 0 ⁰ 1	2 220.073	
	0 1 ¹ 0	586.362	
	1 1 ¹ 0	1 858.756	
	0 1 ¹ 1	2 792.368	
$^{14}_N^{15}_N^{17}_O$	2 0 ⁰ 0	2 511.214	
	0 0 ⁰ 1	2 174.164	
$^{15}_N^{17}_O$	2 0 ⁰ 0	2 482.850	
	0 0 ⁰ 1	2 150.949	
$^{15}_N^{14}_N^{17}_O$	2 0 ⁰ 0	2 497.096	
	0 0 ⁰ 1	2 197.648	



de base, l'écart entre valeurs observées et calculées est supérieur à celui obtenu par l'analyse polynomiale. Cet effet est dû à la résonance de type ℓ dans les niveaux inférieur et supérieur de ces transitions. Aussi avons-nous préféré, dans ce cas, donner les valeurs des différences entre les constantes des niveaux supérieurs et inférieurs.

Pour chaque isotope la validité des mesures peut être appréciée par l'examen des tables où sont portées pour chaque bande les nombres de raies, les J maxima atteints dans les branches R, P et éventuellement Q. L'écart quadratique moyen (R.M.S.) ainsi que la valeur absolue $V(J)$ du maximum des différences entre nombres d'ondes observés et calculés sont également présentés. Les positions spectrales des niveaux, déduites de celles des centres de bande, sont données pour chaque variété isotopique dans les Tableaux III-4 à 9.

Il est nécessaire de remarquer que le principe de combinaison de Ritz a été employé. Certains niveaux sont parfois engagés dans plusieurs transitions et des valeurs très légèrement différentes sont obtenues pour leur position, l'écart étant inférieur à 10^{-3} cm^{-1} . La position des niveaux a été prise égale à la moyenne des diverses déterminations.

L'amélioration de la connaissance de la molécule est mise en valeur sur la figure III-8 où est porté le nombre des niveaux de chaque type de symétrie Σ , Π , Δ , Φ connus pour chaque variété isotopique, avant (*) et après notre étude. La partie hachurée correspond à la différence entre les nombres de niveaux que nous avons mesurés et les nombres de niveaux connus auparavant. Pour l'isotope 558 aucune zone n'est hachurée pour les niveaux Σ car nous n'avons pas mesuré de nouveaux niveaux. Chacun des douze

(*) Jusqu'en Juin 1975. Niveaux inférieurs à 6500 cm^{-1} .

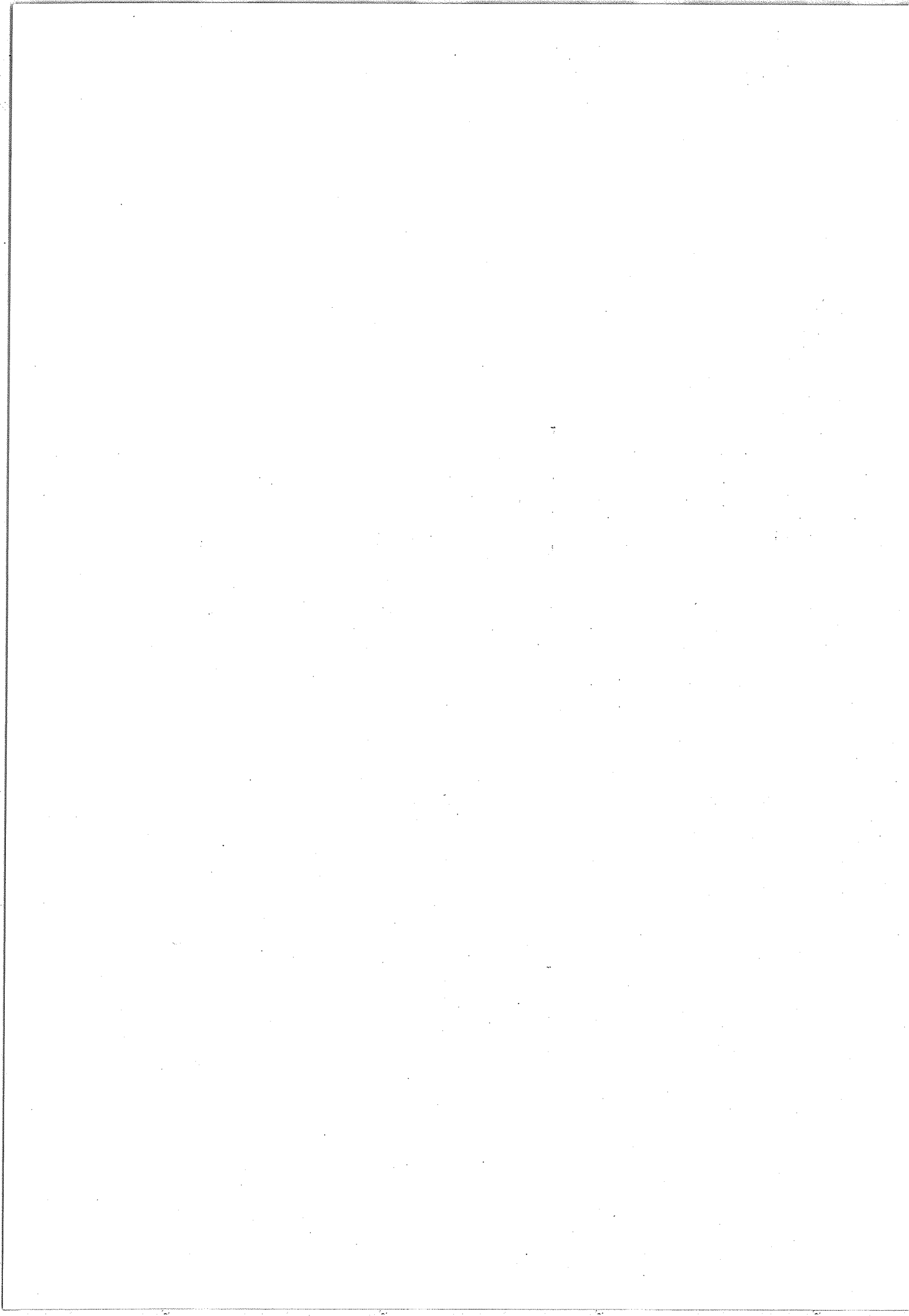
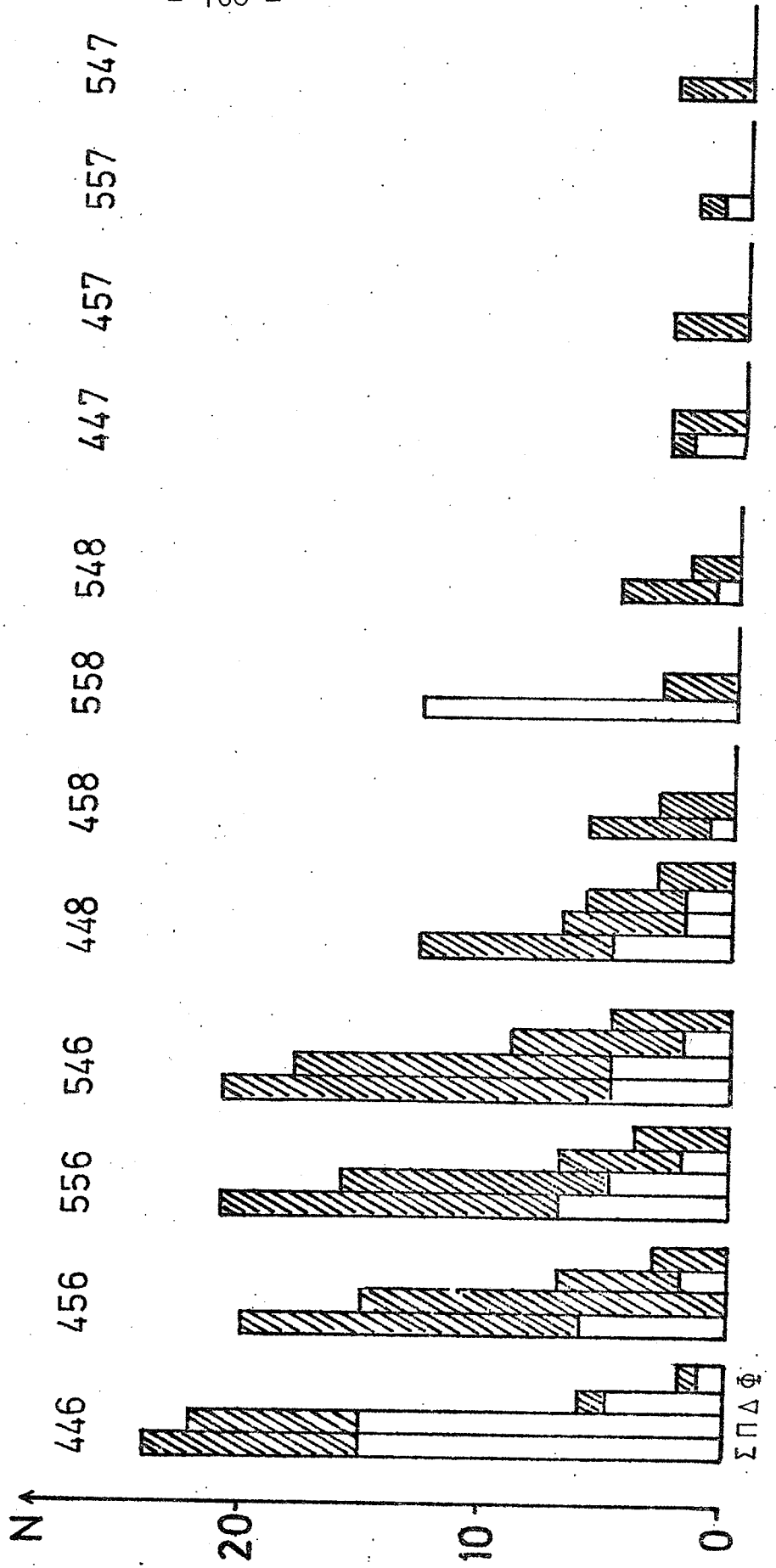
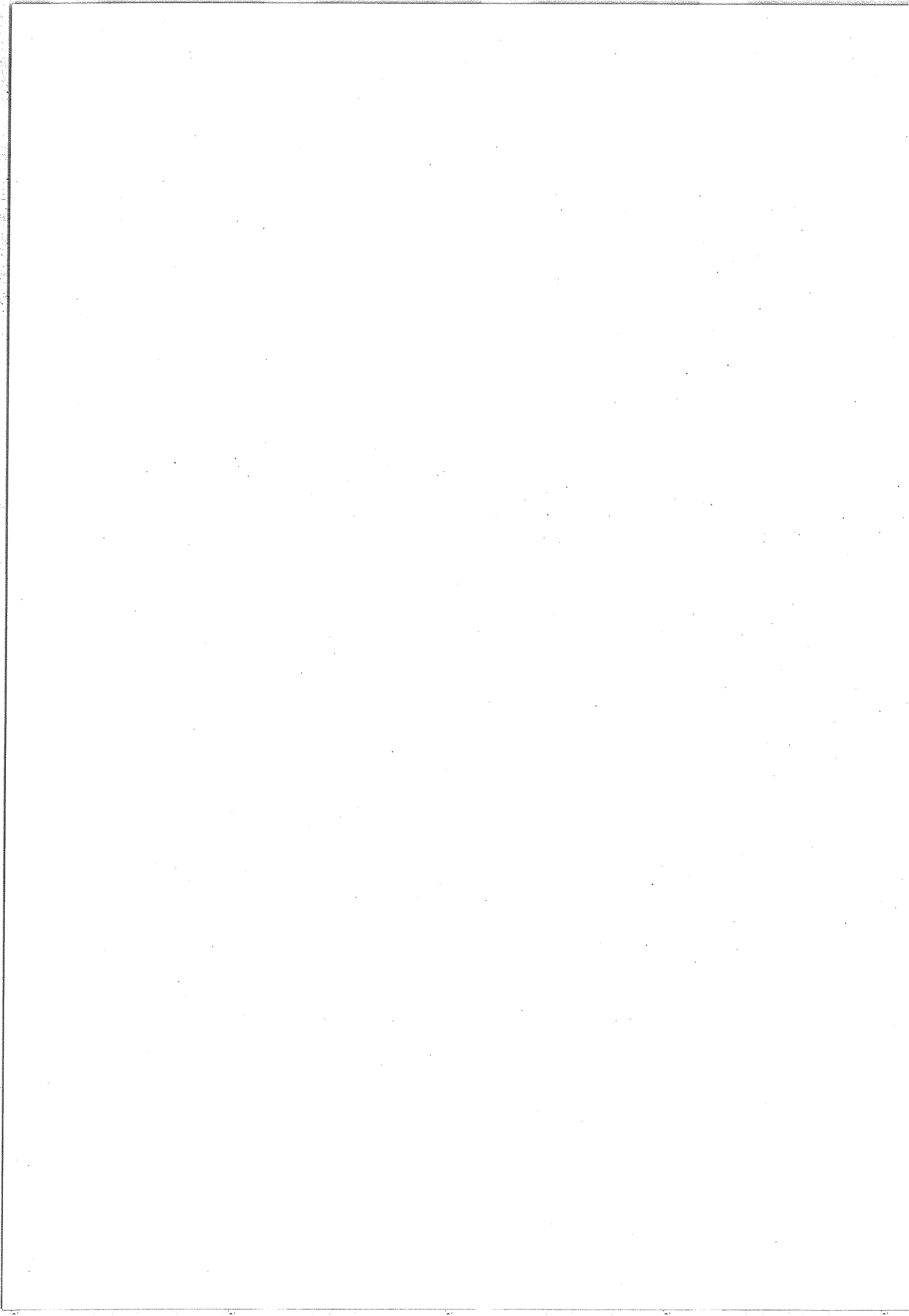


FIGURE III8
N₂O: NOMBRES DE NIVEAUX MESURÉS





isotopes stables a maintenant été observé et les constantes du niveau fondamental déterminées avec précision.

Au terme de notre analyse nous avons donné la position spectrale et les constantes rotationnelles de 235 niveaux de la molécule N_2O . Les résultats vibrationnels sont utilisés pour la détermination de la fonction énergie potentielle comme nous le montrerons dans le chapitre suivant.

D - Comparaisons avec des résultats obtenus par d'autres méthodes

Les constantes moléculaires de plusieurs niveaux ont été déterminées par diverses méthodes. Nous présentons successivement une comparaison avec :

- les résultats microondes,
- les résultats obtenus avec un laser à $^{14}N_2^{16}O$ étalonné de façon absolue grâce à un laser à CO_2 .

a) - Résultats microondes

Les mesures ont été faites dans le domaine centimétrique [9][11] [26]. Postérieurement à notre travail une étude dans le domaine submillimétrique a été présentée par A.F. KRUPNOV [29], au Congrès de Spectroscopie Moléculaire de Tours en septembre 1975.

La conversion des MHz en cm^{-1} est effectuée en prenant pour valeur de la vitesse de la lumière $c = 299792458$ m/sec. .

Les résultats concernant l'isotope $^{14}N_2^{16}O$ sont nombreux.

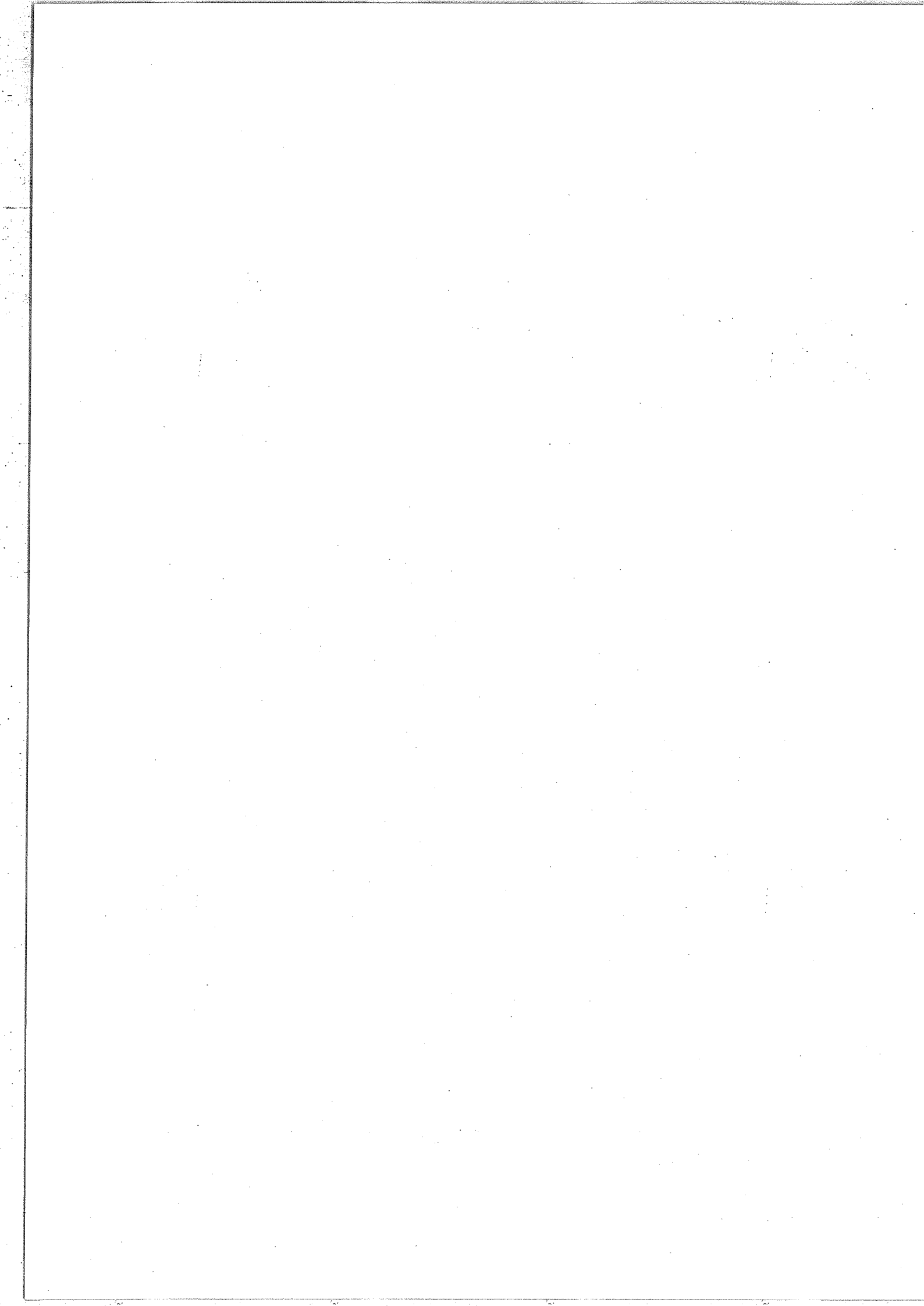
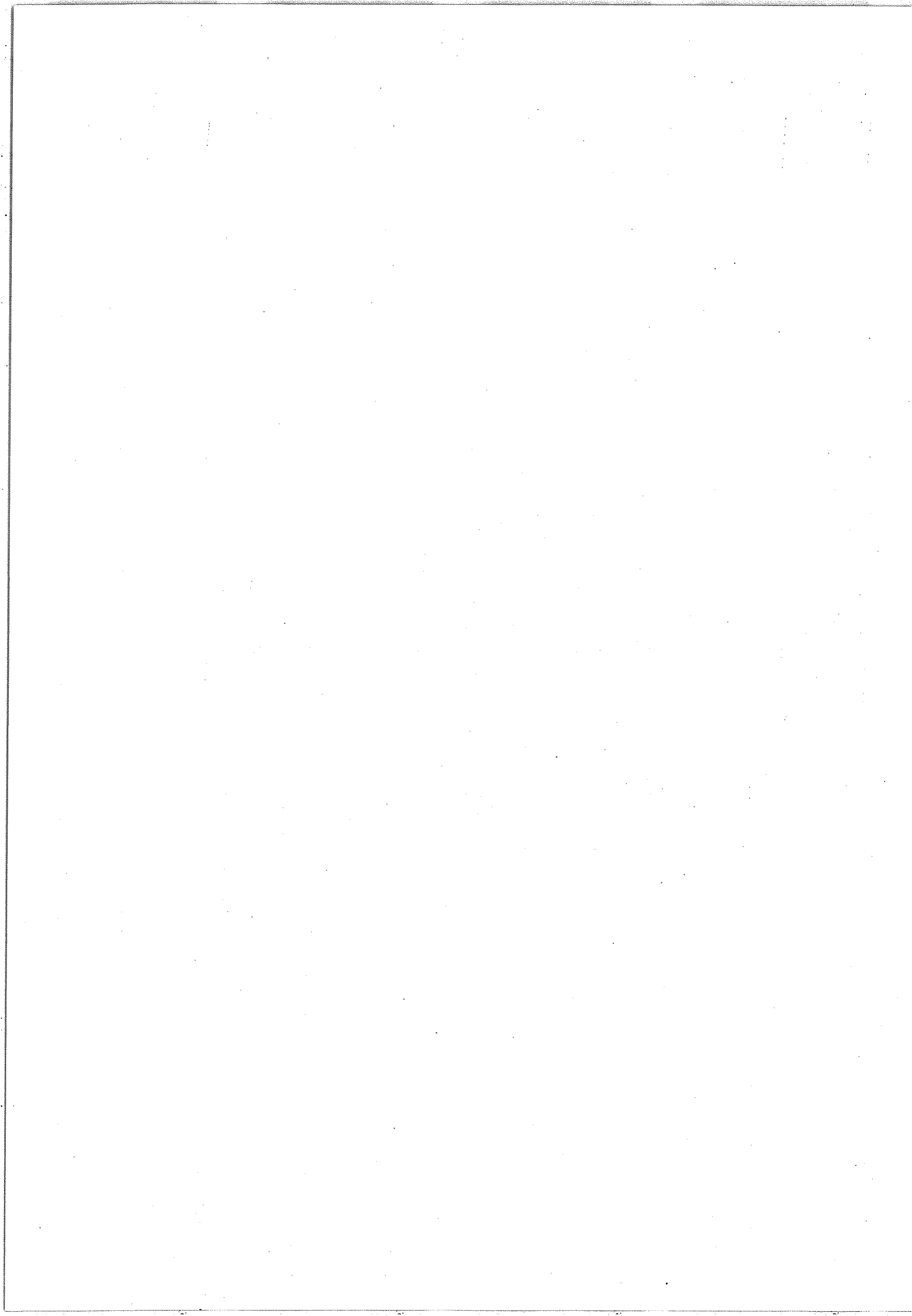


TABLEAU III-10

$^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$: VALEURS DES CONSTANTES B, D, H (en cm^{-1})

(Dans l'ordre TF, PEARSON [11], KRUPNOV [29])

Niveau	B	$\Delta B/B$ $\times 10^6$	D $\times 10^{10}$	$\Delta D/D$ $\times 10^3$	H $\times 10^{13}$
00 ⁰ 0	0.41901108 ± 40	1	1765 ± 9	5	
	100 ± 2	0.05	61 ± 1	0.6	
	103 ± 7	0.2	61 ± 2	1	- 2 ± 1
c	0.41917890 ± 64	1.5	1785 ± 1	0.6	
	752 ± 6	0.2	85 ± 4	2.2	
	802 ± 7	0.2	85 ± 2	1.1	2 ± 2
01 ¹ 0	0.41997068 ± 33	0.8	1795 ± 0.5	0.3	
	6951 ± 7	0.2	1792 ± 4	2.2	
	7022 ± 7	0.2	1801 ± 4	2.2	6.5 ± 2
10 ⁰ 0	0.4172546 ± 8	2	1720 ± 2	1.1	
	50 ± 30	7	1683 ± 25	14	
	50 ± 1	0.2	1725 ± 2	1.1	0.6 ± 2.4
02 ⁰ 0	0.4199197 ± 29	7	2491 ± 22	8.8	
	196 ± 6	1.5	53 ± 36	14	
	202 ± 0.7	0.1	81 ± 2	0.8	27 ± 2
d	0.4201310 ± 15	3.5	1826 ± 4	2.2	
	247 ± 5	1.1	05 ± 33	18	
	263 ± 0.7	0.1	17 ± 2	1.1	0.9 ± 2
02 ² 0	0.4201393 ± 29	7	1335 ± 8	6	
	251 ± 3	0.7	1203 ± 18	15	
	260 ± 0.7	0.1	1210 ± 2	10	-23 ± 2



Les principaux résultats sont portés sur le Tableau III-10. Pour chacun des niveaux 00^0_0 , 01^1_0 , 10^0_0 , 02^0_2 nous donnons les constantes B, D, H (pour notre part lorsque la constante H n'est pas significative sa valeur a été fixée égale à 0), mesurées par nous-même, par R. PEARSON [11] et par A.F. KRUPNOV [29]. Le tableau donne aussi les erreurs relatives sur B et D. L'accord entre les trois déterminations est bon mais la précision des mesures de A.F. KRUPNOV est très supérieure. On remarque une différence notable entre les mesures microondes de R. PEARSON et les deux autres mesures pour la constante D du niveau 10^0_0 . Les valeurs obtenues avec le laser à N_2O nous permettront de choisir.

En ce qui concerne les variétés isotopiques les mesures étaient peu précises et peu nombreuses avant les récentes déterminations de A.F. KRUPNOV [29]. D.K. COLES et col. [9] ont mesuré la transition $1 \leftarrow 0$ du niveau 00^0_0 des variétés isotopiques $^{14}N^{15}N^{16}O$ et $^{15}N^{14}N^{16}O$. L'accord avec nos résultats est satisfaisant :

Transition $1 \leftarrow 0$ du niveau 00^0_0

(valeurs MHz)

	<u>Microondes [9]</u>	<u>Transf. Fourier</u>
$^{15}N^{14}N^{16}O$	24274.60	24274.69 ± 1
$^{14}N^{15}N^{16}O$	25121.55	25121.53 ± 1

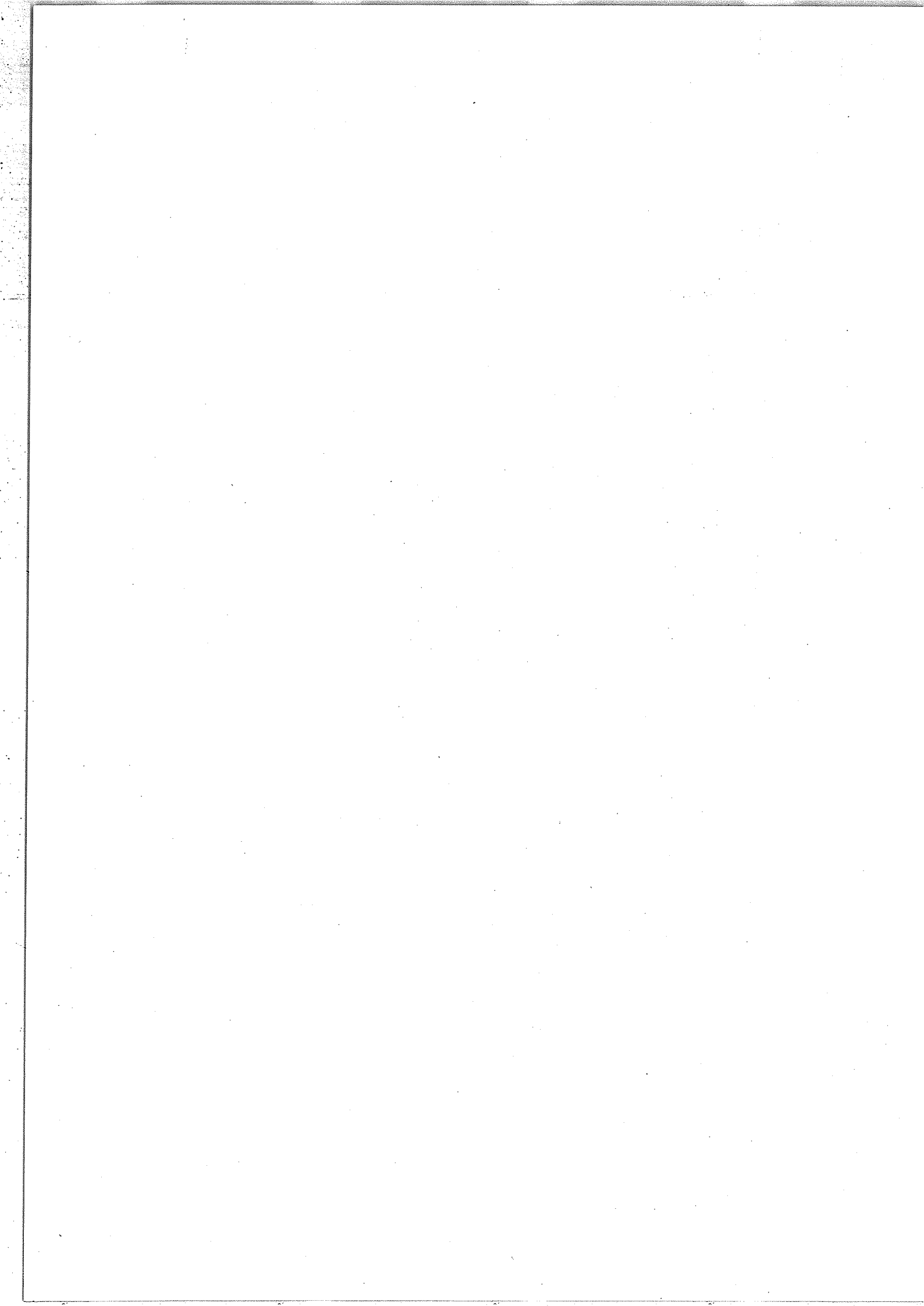
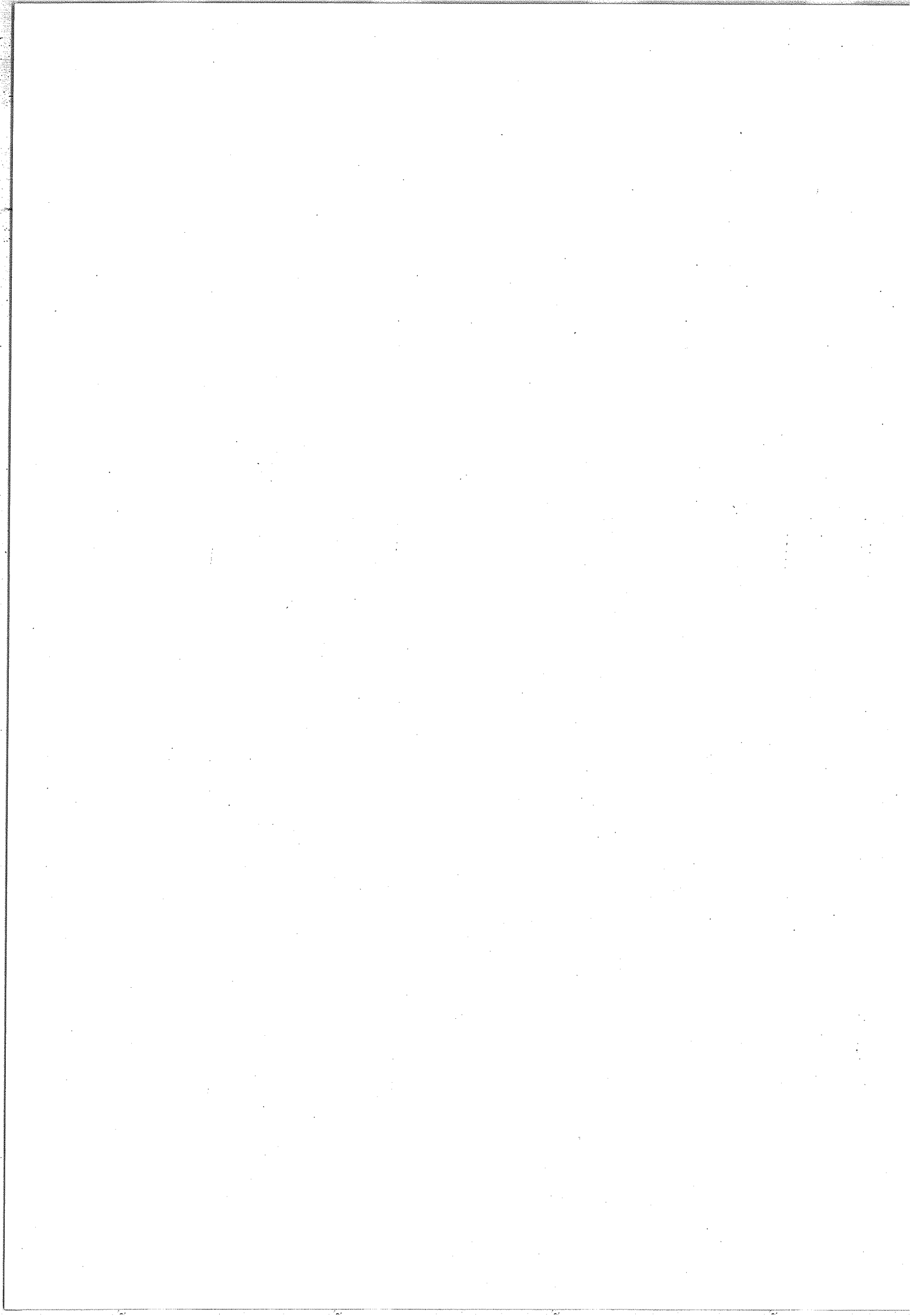


TABLEAU III-11

VALEURS DES CONSTANTES B, D, H POUR QUATRE VARIETES ISOTOPIQUES (en cm⁻¹)

(Dans l'ordre TF, KRUPNOV [29])

Isotope Niveau		B	$\frac{\Delta B \times 10^6}{B}$	$D \times 10^{10}$	$\frac{\Delta D \times 10^3}{D}$	$H \times 10^{13}$	
456	00 ⁰ 0	0.4189825 ± 2	0.4	1763 ± 0.2	0.1	-2.7 ± 1.9	
		09 ± 0.7	0.1	57 ± 2	1.1		
	01 ¹ 0	0.4191093 ± 15	3.5	1785 ± 3	1.7		
		76 ± 3	0.7	74 ± 9	5		-7 ± 7
546	00 ⁰ 0	0.4199183 ± 7	1.6	1793 ± 2	1.1	-1 ± 6	
		77 ± 2	0.5	90 ± 6	3.4		
	01 ¹ 0	0.4048586 ± 3	0.7	1637 ± 4	2.4		-3.7 ± 1.6
		71 ± 0.7	0.1	30 ± 2	1.2		
01 ¹ 0	0.4050389 ± 7	1.7	1661 ± 2	1.2	-1 ± 6		
	72 ± 3	0.7	54 ± 8	4.8			
448	00 ⁰ 0	0.4057814 ± 4	0.9	1666 ± 1		0.6	-5 ± 5
		05 ± 3	0.7	58 ± 8		4.8	
	01 ¹ 0	0.3955784 ± 2	0.5	1584 ± 3	1.9	-3.9 ± 1.6	
		73 ± 0.7	0.1	77 ± 2	1.2		
01 ¹ 0	0.3957595 ± 5	1.2	1603 ± 0.7	0.4	-6.6 ± 6.6		
	86 ± 3	0.7	1591 ± 8	5			
447	00 ⁰ 0	0.3964719 ± 5	1.2	1613 ± 0.7		0.4	7.6 ± 8
		13 ± 5	1.2	20 ± 12		7.4	
	00 ⁰ 0	0.4066720 ± 20	4.9	1669 ± 4	2.3	-1 ± 5	
		19 ± 3	0.7	63 ± 8	4.8		



La transition $2 \leftarrow 1$ de $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ a été mesurée récemment par W.J. LAFFERTY et reportée par J.M. KRELL et R.L. SAMS [21] : la valeur microondes 48549.12 MHz est comparable à celle que nous calculons : 48549.42 MHz.

TOWNES et SCHALOW [26] ont publié les valeurs de B du niveau 00^0_0 pour huit variétés isotopiques. La comparaison avec nos valeurs exprimées en cm^{-1} est donnée ci-dessous :

Isotope	$B_{\mu\text{O}}$ [26]	B_{TF}	$B_{\text{TF}} - B_{\mu\text{O}}$ $\times 10^7$
446	0.4190118	0.4190110 ± 4	- 8
456	0.4189825	0.4189825 ± 2	0
556	0.4048567	0.4048602 ± 6	-65
546	0.4048567	0.4098586 ± 3	19
448	0.3955773	0.3955784 ± 2	11
458	0.3954675	0.3954676 ± 7	0
558	0.3818655	0.3818657 ± 4	1
548	0.3819195	0.3819194 ± 4	- 2

Sur le Tableau III-11 sont portés nos résultats et ceux de A.F. KRUPNOV [29] pour les variétés isotopiques $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}_2^{18}\text{O}$, $^{14}\text{N}_2^{17}\text{O}$. L'accord est très bon, par exemple les valeurs de la constante B du niveau 00^0_0 ne diffèrent jamais de plus de $1.7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$.

b) - Résultats obtenus par méthode laser

Les battements entre les fréquences émises par un laser à $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ et un laser à $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ permettent de mesurer de façon absolue les constantes des niveaux de la transition $00^0_1 - 10^0_0$ [6]. L'analyse que nous avons effectuée sur les bandes de vibration-rotation $00^0_1 - 00^0_0$ et les bandes "chaudes" ayant le niveau 10^0_0 comme niveau de base nous permet d'évaluer les constantes des niveaux 00^0_1 et 10^0_0 .

Les résultats laser donnent 938.8534 cm^{-1} comme valeur du centre de la bande $00^0_1 - 10^0_0$, à comparer avec notre valeur obtenue par le principe de combinaison de Ritz : 938.8528 cm^{-1} . Le léger écart ($6.10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ou 18 MHz) est dû à l'incertitude sur les nombres d'ondes mesurés.

La comparaison des constantes B, D, H des niveaux 00^0_1 et 10^0_0 est instructive. Pour le niveau 00^0_1 nous avons déterminé ses constantes en analysant la bande $00^0_1 - 00^0_0$ et en imposant les constantes du niveau 00^0_0 les plus précises dont nous disposions [11]. L'accord est satisfaisant :

	$B_{00^0_1}$ cm^{-1}	$D_{00^0_1}$ $\times 10^{10} \text{ cm}^{-1}$	$H_{00^0_1}$ $\times 10^{13} \text{ cm}^{-1}$
Laser [6]	0.41555944 ± 4	1752.4 ± 19	-0.8 ± 4
TF	0.41555930 ± 10	1755.2 ± 10	

Nous avons trouvé que le paramètre $H_{00^0_1}$ n'était pas significatif, aussi nous avons fixé sa valeur à zéro.

Par contre, si nous comparons les valeurs des constantes du niveau 10^0_0 obtenues par les trois méthodes laser, microondes centimétriques, microondes submillimétriques et transformation de Fourier nous constatons des différences :

	$B_{10^0_0}$ cm^{-1}	$D_{10^0_0}$ $\times 10^{10} \text{cm}^{-1}$	$H_{10^0_0}$ $\times 10^{13} \text{cm}^{-1}$
Laser [6]	0.41725500 ± 4	1723.3 ± 15	0.4 ± 40
Ondes centi. [11]	0.4172550 ± 3	1683 ± 25	
Ondes sub. [29]	0.4172550 ± 1	1725 ± 2	0.6 ± 25
T.F.	0.4172546 ± 8	1720 ± 2	

En particulier le jeu de constantes obtenu en ondes centimétriques [11], considéré jusqu'à présent comme le plus précis et utilisé dans nos calculs des constantes effectives des bandes ayant pour niveau de base le niveau 10^0_0 , est différent des trois autres déterminations. La valeur de D est très largement en dehors de la zone d'incertitude des autres valeurs. Afin de montrer l'influence de cette différence nous avons calculé les nombres d'ondes de la transition $00^0_1 - 10^0_0$ à l'aide des constantes précédentes du niveau 10^0_0 et en

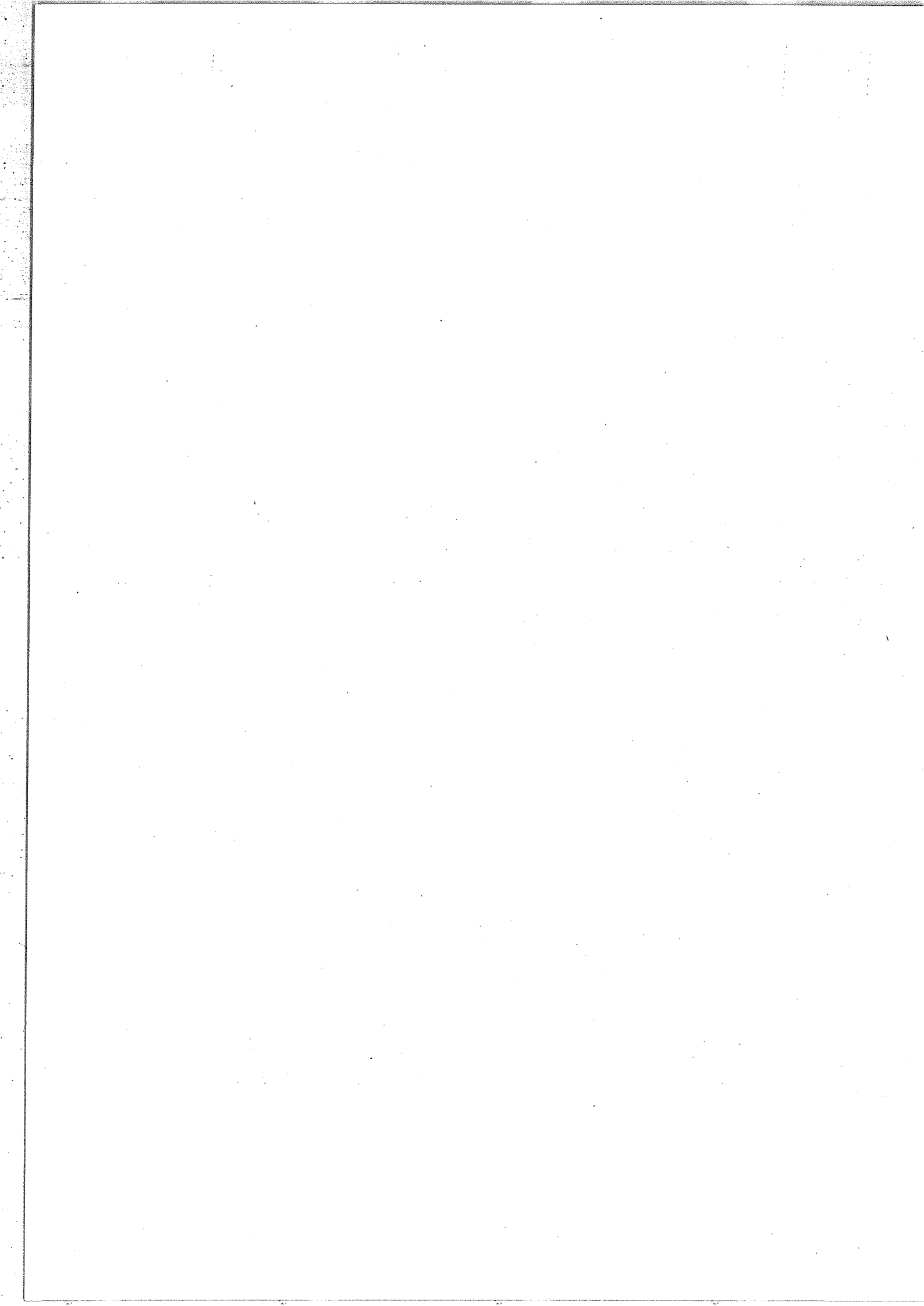
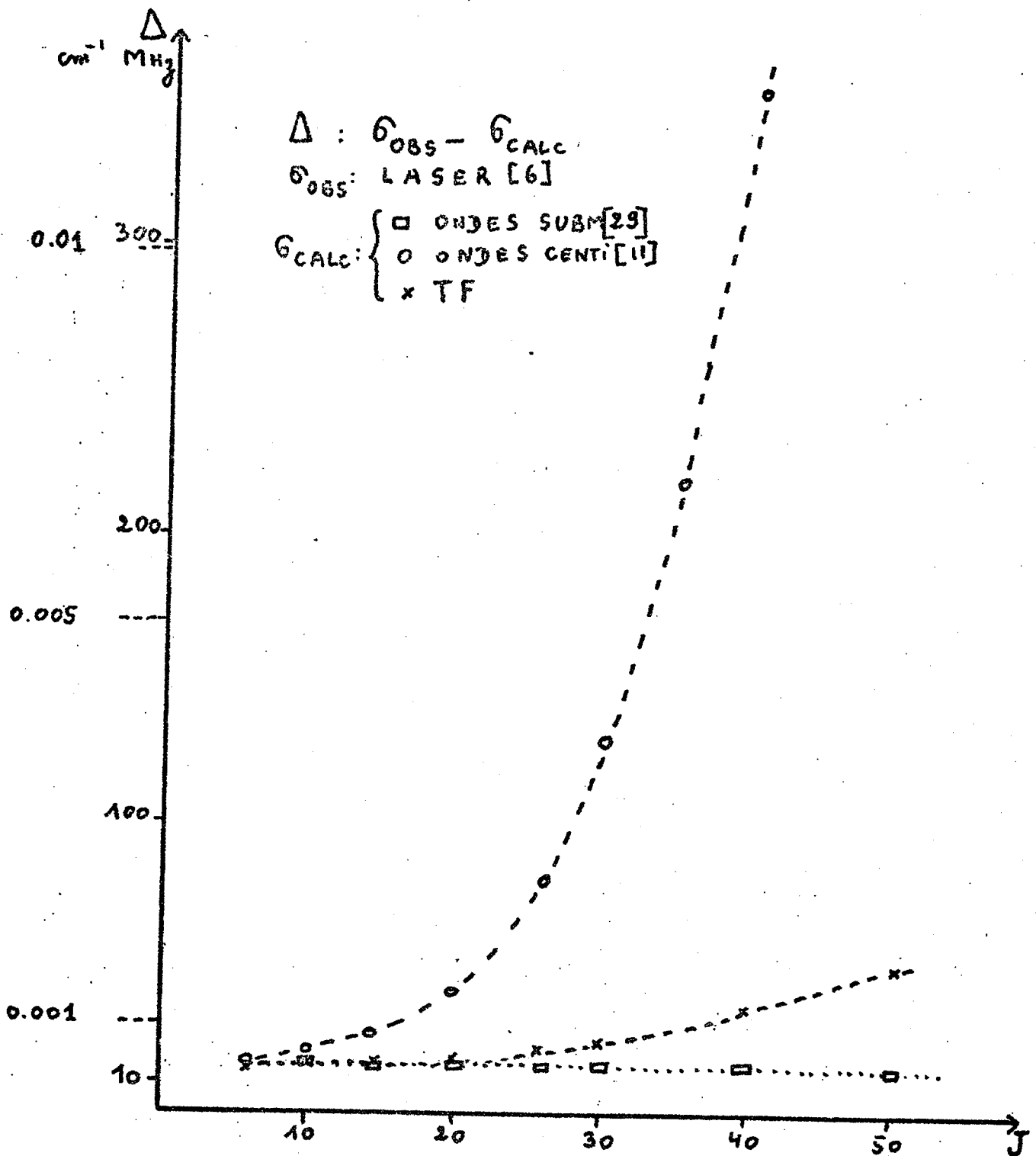
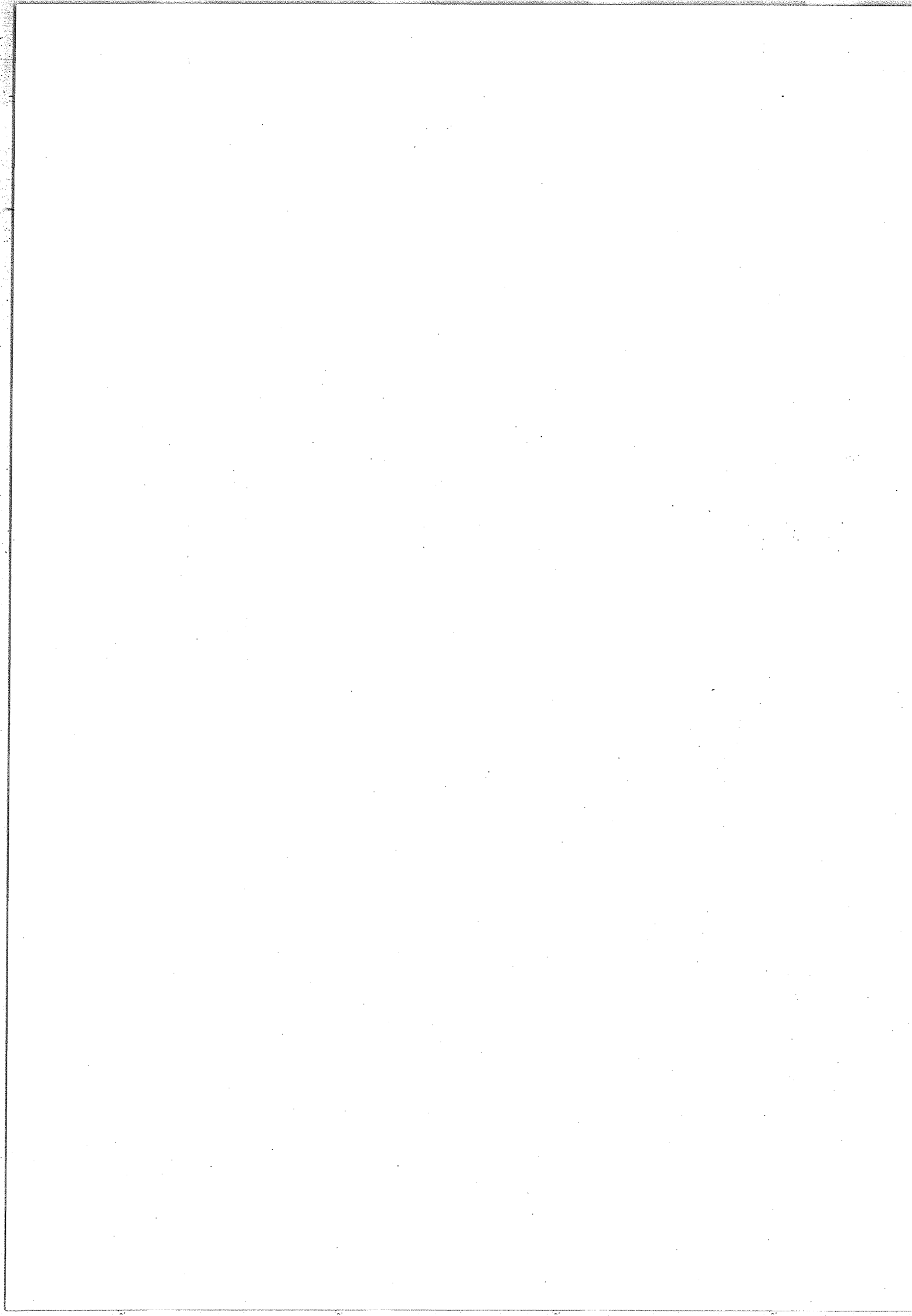


FIGURE III.9:

00₁10₀: COMPARAISONS DE NOMBRES D'ONDES





employant la formule :

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{calc}}(J) = & \sigma_{00^0_1} - \sigma_{10^0_0} + B_{00^0_1} (J+1)(J+2) - B_{10^0_0} J(J+1) \\ & + D_{10^0_0} J^2(J+1)^2 - D_{00^0_1} (J+1)^2(J+2)^2 \\ & + H_{00^0_1} (J+1)^3(J+2)^2 - H_{10^0_0} J^3(J+1)^3 \end{aligned}$$

Nos valeurs ont été employées pour les constantes $\sigma_{00^0_1}$, $\sigma_{10^0_0}$, $B_{00^0_1}$, $D_{00^0_1}$, $H_{00^0_1}$. Nous avons calculé la différence $\Delta = \sigma_{\text{obs}}(J) - \sigma_{\text{calc}}(J)$ où $\sigma_{\text{obs}}(J)$ est la valeur déterminée en spectroscopie laser [6]. La Figure III-9 montre la variation de Δ avec le nombre quantique J . Nous constatons un écart très important ($> 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$) pour la détermination en ondes centimétriques [6]. L'accord entre les valeurs laser et ondes submillimétriques [29] est très bon car la translation verticale de l'échelle des abscisses est due à la différence de 18 MHz dans la position du centre de la bande $00^0_1 - 10^0_0$ calculée avec nos valeurs. Si l'on emploie nos constantes il se produit une légère divergence (par exemple 38 MHz ou $1.2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ pour $J=40$) mais neuf fois plus faible que dans le cas des microondes "classiques" [11]. Nous avons imposé $H_{10^0_0} = H_{00^0_1} = 0$ car ces paramètres n'étaient pas significatifs (seule la différence des H est significative dans la méthode laser) ce qui peut introduire cette légère erreur.

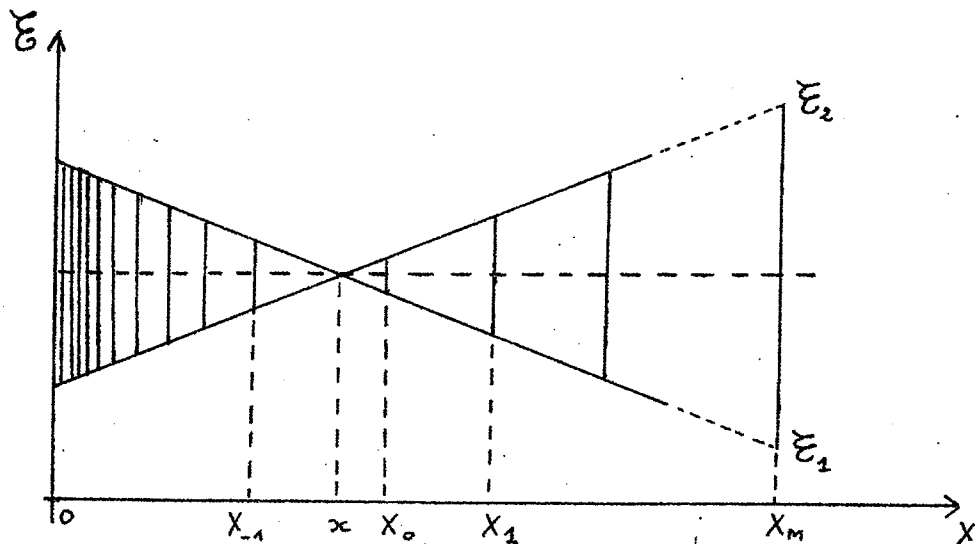
IV - RESONANCES LOCALES DANS LA MOLECULE N₂O

Lors de l'analyse rotationnelle des spectres un certain nombre de résonances localisées sont apparues. Nous précisons tout d'abord la notion de localisation d'une résonance puis nous présentons un inventaire des résonances observées dans les spectres de la molécule N₂O. Nous donnons enfin le calcul des termes d'interaction W.

A - Localisation d'une résonance

Supposons que deux niveaux soient en interaction et désignons par W l'élément de couplage.

On sait qu'il y a résonance lorsque la distance δ entre les niveaux devient du même ordre de grandeur ou plus petite que W. Pour connaître le degré de localisation de la perturbation il faut comparer δ et W. Sur la figure ci-dessous nous avons représenté les énergies $\xi_{1,2}^{(*)}$ en fonction de $X = J(J+1)$:

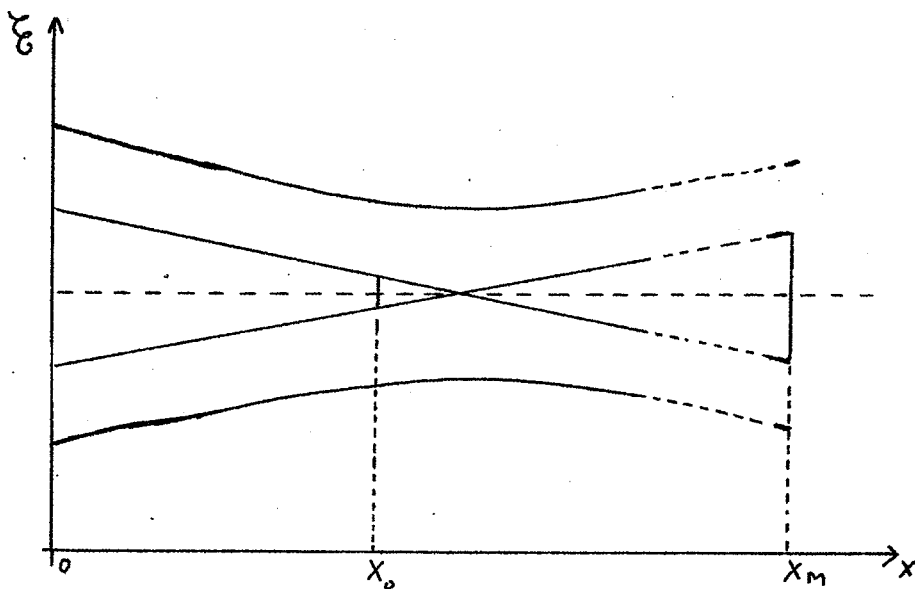


(*) ξ est l'énergie ξ' définie dans ce chapitre au paragraphe II-A.c

Soit J_0 la valeur entière de J la plus proche de celle qui correspond au point de concours des droites $\xi_{1,2}$. Soient $J_0 - 1$ et $J_0 + 1$ les valeurs de J adjacentes à la valeur J_0 et soit J_M la valeur maximale observée dans le spectre. Désignons par X_0, X_{-1}, X_1, X_M les valeurs correspondantes de X . Soit x l'abscisse du point d'intersection des droites $\xi_{1,2}$.

La distance d entre les niveaux est égale à $|(B_1 - B_2)(X - x)|$. Si on la compare à W deux cas sont possibles :

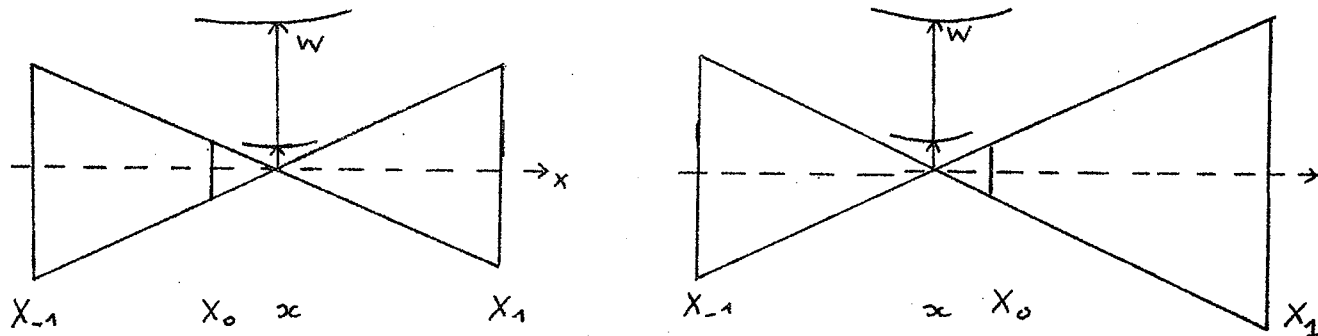
1) - si le coefficient W est, pour toutes les valeurs de X , supérieur ou égal à $|(B_1 - B_2)(X_M - x)|$ la résonance n'est pas localisée et affecte toutes les transitions rotationnelles. Ce cas est représenté sur la figure ci-dessous :



2) - si W reste beaucoup plus petit que $|(B_1 - B_2)(X_M - x)|$ la résonance n'affecte pas toute le bande :

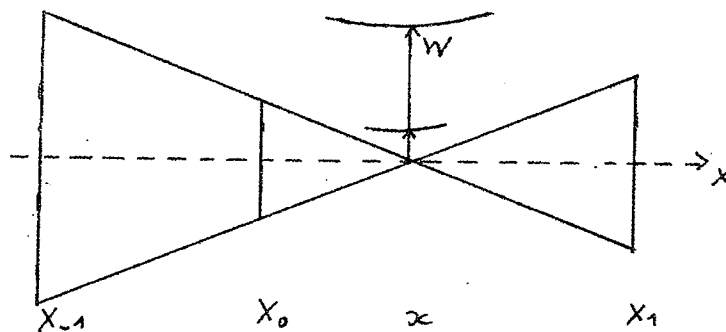
a) - si la valeur x est très proche de la valeur X_0 (c'est-à-dire si $|X_0 - x|$ est très inférieur à $|X_1 - x|$ ou $|X_{-1} - x|$)

le terme $|(B_1 - B_2)(X_0 - x)|$ est très inférieur à $|(B_1 - B_2)(X_{-1} - x)|$ ou à $|(B_1 - B_2)(X_1 - x)|$. Les figures ci-dessous correspondent à ce cas :



Si W est de l'ordre de grandeur de $|(B_1 - B_2)(X_1 - x)|$ il y a résonance locale s'étendant sur quelques raies. Par contre, si W est de l'ordre de $|(B_1 - B_2)(X_0 - x)|$ il y a résonance pour une seule raie;

b) - si la valeur de $|X_0 - x|$ est voisine de celle de $|X_1 - x|$ ou $|X_{-1} - x|$ le terme $|(B_1 - B_2)(X_0 - x)|$ est du même ordre de grandeur que $|(B_1 - B_2)(X_{-1} - x)|$ ou $|(B_1 - B_2)(X_1 - x)|$. Ce cas est représenté sur la figure ci-dessous :

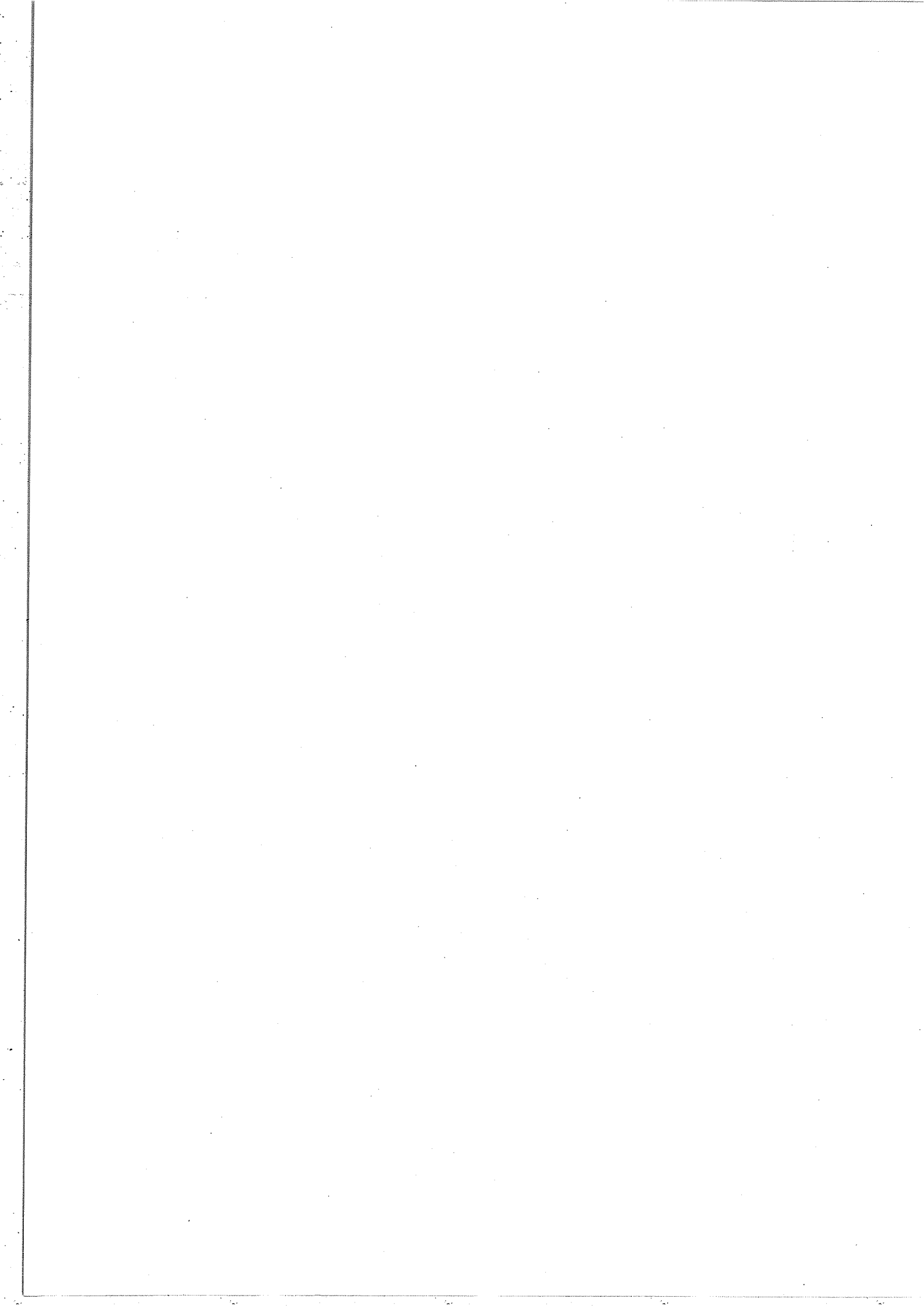


Si W est du même ordre de grandeur que $|(B_1 - B_2)(X_0 - x)|$ il y a résonance locale s'étendant sur quelques raies. Par contre, lorsque W est très inférieur à $|(B_1 - B_2)(X_0 - x)|$ il n'y a pas de perturbation dans les niveaux; le problème peut être traité par les perturbations.

TABLEAU III-12

Résonances Locales dans $N_2 O$.

Isotope	Bande perturbée	J'	Niveau perturbateur
$^{14}N_2^{16}O$	$1\ 0^0\ 1 - 0\ 0^0\ 0$	46	$0\ 6^0\ 0$
	$3\ 3^{1c,d}\ 0 - 0\ 1^{1c,d}\ 0$	12 18	$0\ 6^{2c,d}\ 1$
	$1\ 1^{1c,d}\ 2 - 0\ 1^{1c,d}\ 0$	26 29	$3\ 4^{2c,d}\ 0$
	$1\ 2^0\ 1 - 0\ 0^0\ 0$	51	$0\ 8^0\ 0$
$^{14}N^{15}N^{16}O$	$3\ 1^{1c}\ 0 - 0\ 1^{1c}\ 0$	25	$0\ 4^0\ 1$
	$0\ 4^0\ 1 - 0\ 2^0\ 0$	25	$3\ 1^{1c}\ 0$
$^{15}N_2^{16}O$	$1\ 0^0\ 1 - 0\ 0^0\ 0$	51	$0\ 6^0\ 0$
	$1\ 1^{1c,d}\ 1 - 0\ 1^{1c,d}\ 0$	39 41	$0\ 7^{1c,d}\ 0$
	$^{15}N^{14}N^{16}O$	$1\ 0^0\ 1 - 0\ 0^0\ 0$	24
$1\ 0^0\ 1 - 1\ 0^0\ 0$			
$1\ 0^0\ 1 - 0\ 1^{1c}\ 0$			
$0\ 6^0\ 0 - 0\ 2^0\ 0$		24	$1\ 0^0\ 1$
$1\ 1^{1d}\ 0 - 0\ 1^{1d}\ 0$		48	$0\ 7^{1d}\ 0$
$1\ 2^0\ 1 - 0\ 0^0\ 0$		42	$0\ 8^0\ 0$



On observe généralement la courbe représentée en traits forts, c'est à dire une zone très étroite où apparaissent deux séries de transitions.

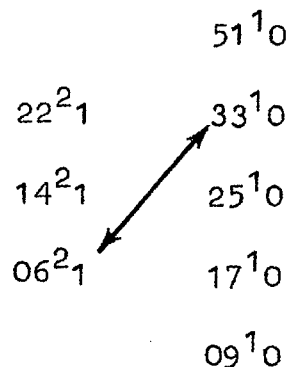
B - Inventaire et classification des résonances locales dans N_2O

Avant notre travail une seule résonance locale avait été observée par E. TIDWELL et col.[15]. Il s'agissait de l'interaction entre les niveaux 10^0_1 et 06^0_0 dans l'isotope $^{14}N_2^{16}O$. Les spectres que nous avons enregistrés nous ont permis de mettre en évidence les interactions présentées sur le Tableau III-12. Pour chaque isotope le tableau précise dans quelle bande se produit la résonance et pour quelle valeur de J l'interaction est la plus forte. Le niveau perturbateur présumé est également noté en face de la bande perturbée.

On peut classer les résonances d'après les valeurs de Δv , $|\Delta l|$ observées. Elles se groupent en trois types dont l'un est une combinaison linéaire des deux autres (pour les Δv) :

Δv_1	Δv_2	Δv_3	$\Delta l_2 $
1	-6	+1	0
-3	3	1	1
2	3	-2	1

Il faut cependant remarquer que les niveaux qui résonnent localement sont engagés dans des polyades dues aux résonances anharmoniques. Par exemple, pour l'interaction entre les niveaux 06^2_1 et 33^1_0 de $^{14}\text{N}_2\text{O}$, on a la situation suivante :



Les niveaux placés en regard sont tels que :

$$\Delta v_1 = 1 \quad \Delta v_2 = 1 \quad \Delta v_3 = -1 \quad \Delta |l| = 1$$

L'opérateur responsable de cette interaction, de type r^3P , se trouve dans l'hamiltonien H_2' . G. AMAT et H. ANDRADE E SILVA [25] ont expliqué une telle résonance dans $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ par de tels couplages indirects.

Une illustration photographique des spectres, où apparaissent les perturbations, est donnée par les figures III-11 et III-12 dans le cas de la molécule $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$. Ces figures montrent les résonances locales visibles dans les transitions $33^{1c,d}_0 - 01^{1c,d}_0$ et $11^{1c,d}_2 - 01^{1c,d}_0$ respectivement. Les raies marquées d'une flèche appartiennent aux transitions perturbatrices.

FIGURE III.10
RESONANCES DANS ^{33}O

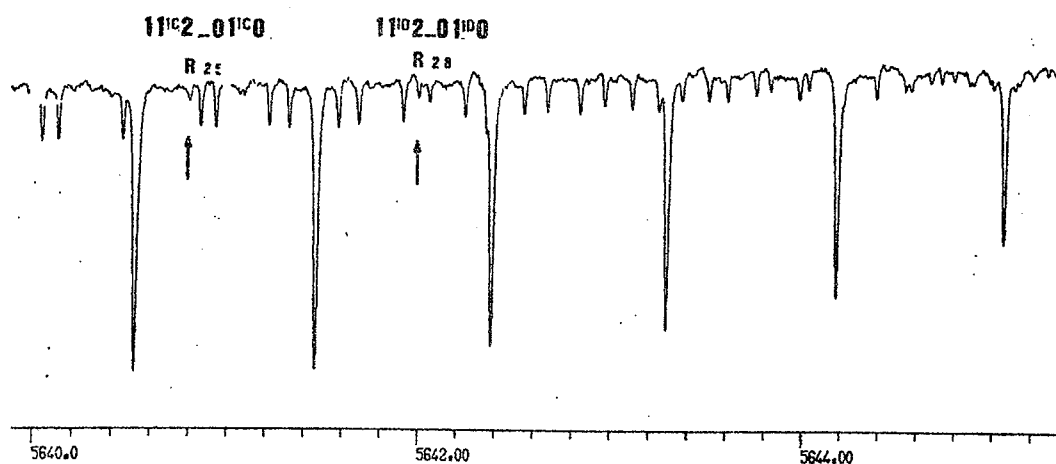
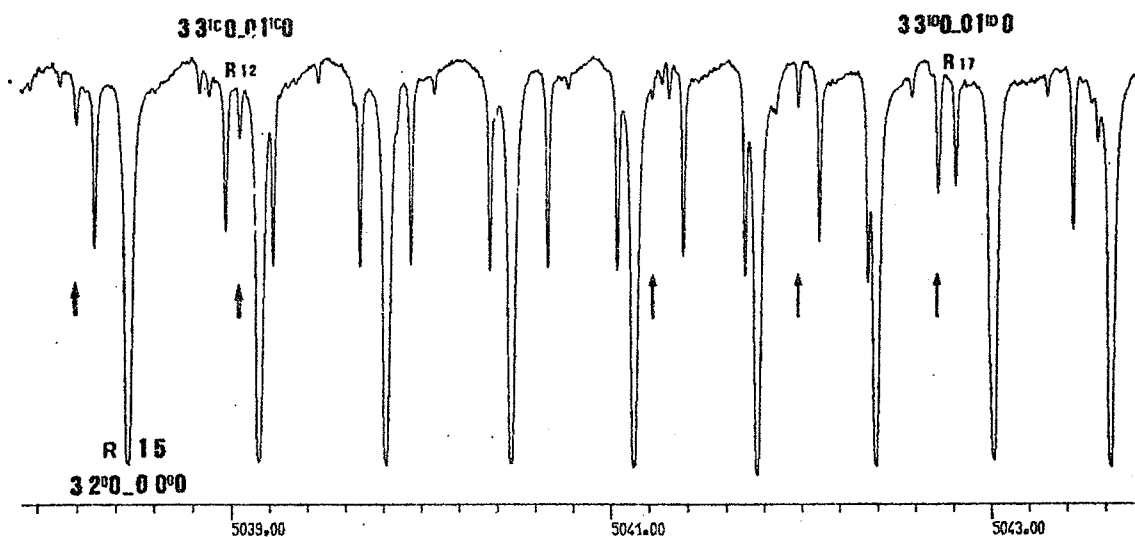
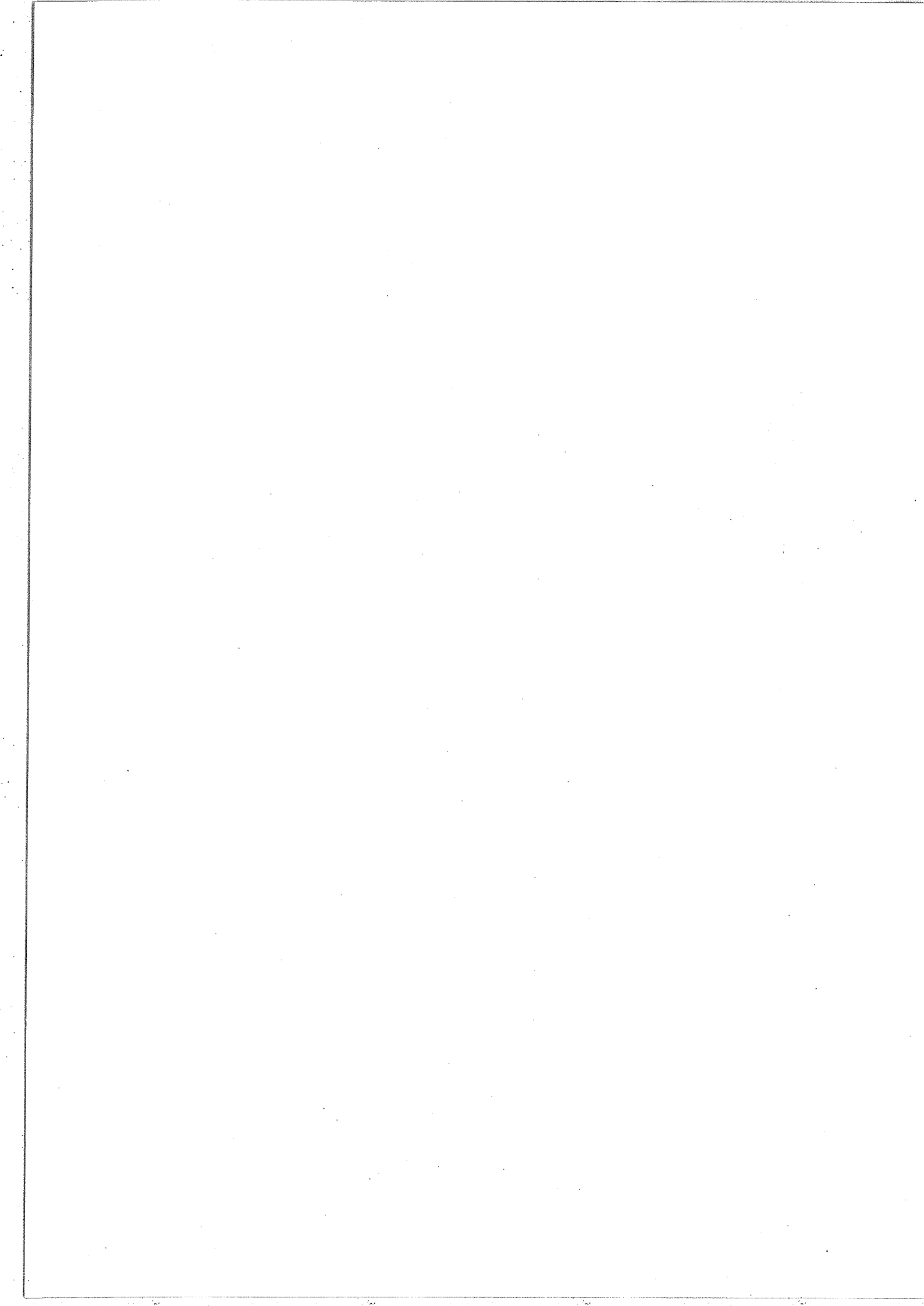


FIGURE III.11
RESONANCES DANS ^{11}B



C - Constantes d'interactions W

Nous avons évalué, pour chaque résonance et quand cela était possible, le terme de couplage W de la résonance. Si δ représente la différence $\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2$ des énergies sans résonance et Δ la différence lorsque $W \neq 0$ a vu que :

$$\Delta^2 = \delta^2 + 4W^2 .$$

D'autre part chaque niveau est déplacé de la quantité γ :

$$\gamma = \frac{1}{2} (\Delta - \delta)$$

L'élimination de Δ entre ces deux relations conduit à :

$$W^2 = \Delta\gamma - \gamma^2 .$$

Pour calculer W nous disposons des quantités Δ directement observées sur le spectre et des écarts γ déterminés de la façon suivante. A partir des nombres d'ondes des raies observées loin de la résonance locale on peut, par extrapolation, calculer quelle serait, dans la région de la résonance, la position des raies si le couplage W était nul. On peut en déduire l'écart γ entre la position réelle des raies et celle qu'elles occuperaient si $W=0$. Nous pouvons alors calculer W pour chaque valeur de J . Cependant, les perturbations sont très faibles, les valeurs de γ au maximum égales à quelques 10^{-2} cm^{-1} , et l'imprécision de leur détermination trop grande pour permettre de décider si W est constant ou si W est fonction de J . Pratiquement nous avons préféré calculer W en utilisant la raie pour laquelle la perturbation est maximale. Pour les raies voisines nous avons calculé γ et δ en supposant W constant.

Les résultats sont présentés sur les Tableaux^(*) III-13, III-14, III-15, pour les variétés $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$. La constante de couplage W , à l'endroit de la perturbation maximale, est comprise entre $30 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ et $60 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Elle est faible et on vérifie bien que $W \leq 2 \Delta B(J_0+1)$ car ΔB est généralement de l'ordre de quelques 10^{-3} cm^{-1} et J_0 est compris entre 13 et 50.

Le nombre de résonances locales est certainement beaucoup plus grand pour des niveaux vibrationnels d'énergie supérieure à 6000 cm^{-1} ; les quasi coïncidences étant alors très nombreuses.

(*) Sur le tableau III-13 les valeurs données entre parenthèses ont été obtenues par R.A. TOTH [31].

TABLEAU III-13

Calculs relatifs aux résonances locales dans $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$
(valeurs en 10^{-3} cm^{-1})

$$10^0_1 - 06^0_0$$

$$|W| = 58.5$$

J'	γ_{obs} 10^0_1	γ_{calc} 10^0_1	Δ_{obs} $06^0_0 - 10^0_1$	δ_{calc} $06^0_0 - 10^0_1$
44	3.5 (4)	3.4 (3.5)	-1009 (-1010)	-1002 (-1003)
45	7.2 (7)	7.4 (7.5)	-468.3 (-468)	-453 (-453)
46	-26 (-27)	-26 (-27)	157 (156)	105 (102)
47	-3* (-4)	-5 (-5.5)	660 (663)	650 (652)

$$33^1d_0 - 06^2d_1$$

$$|W| = 46$$

J'	γ_{obs} 33^1d_0	γ_{calc} 33^1d_0	Δ_{obs} $33^1d_0 - 06^2d_1$	δ_{calc} $33^1d_0 - 06^2d_1$
16	14.8	14	164.4	136.4
17	25	23.4	113.9	67.1
18	40.3	40.3	92.6	12.1

$$33^1c_0 - 06^2c_1$$

$$|W| = 31$$

J'	γ_{obs} 33^1c_0	γ_{calc} 33^1c_0	Δ_{obs} $33^1c_0 - 06^2c_1$	δ_{calc} $33^1c_0 - 06^2c_1$
12	10.2	11.5	95	72.0
13	-18	-18	-72	-36.0

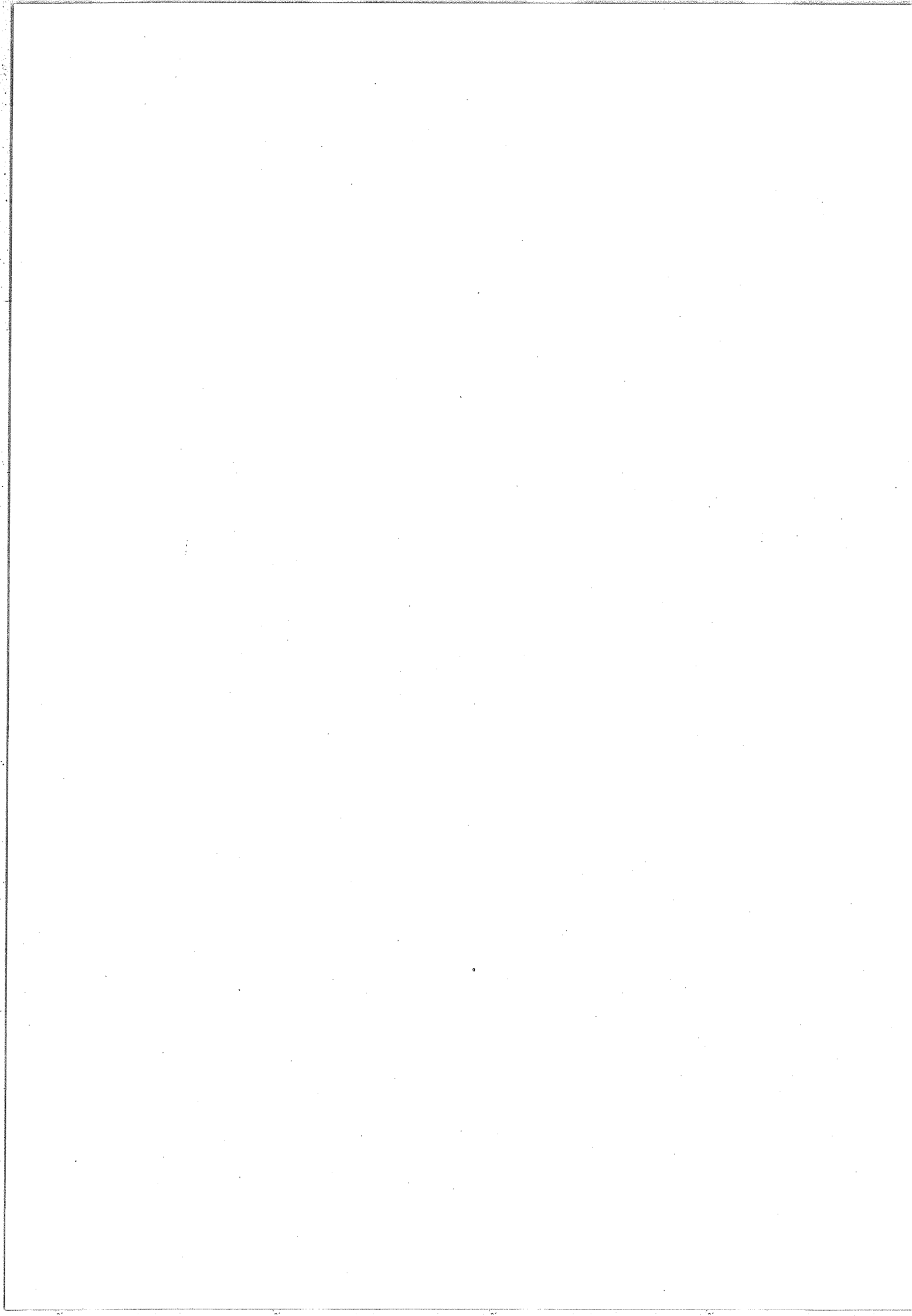


TABLEAU III-14

Calculs relatifs aux résonances locales dans $^{14}_N^{15}_N^{16}_O$

(valeurs en 10^{-3} cm^{-1})

$$3 \ 1^{1c} \ 0 - 0 \ 4^0 \ 1$$

$$|W| = 37.2$$

J'	γ_{obs} $3 \ 1^{1c} \ 0$	γ_{calc} $3 \ 1^{1c} \ 0$	Δ_{obs} $3 \ 1^{1c} \ 0 - 0 \ 4^0 \ 1$	δ_{calc} $3 \ 1^{1c} \ 0 - 0 \ 4^0 \ 1$
25	17.3	17.3	97.2	62.6
26	-11.6	-10.9	-138	-116

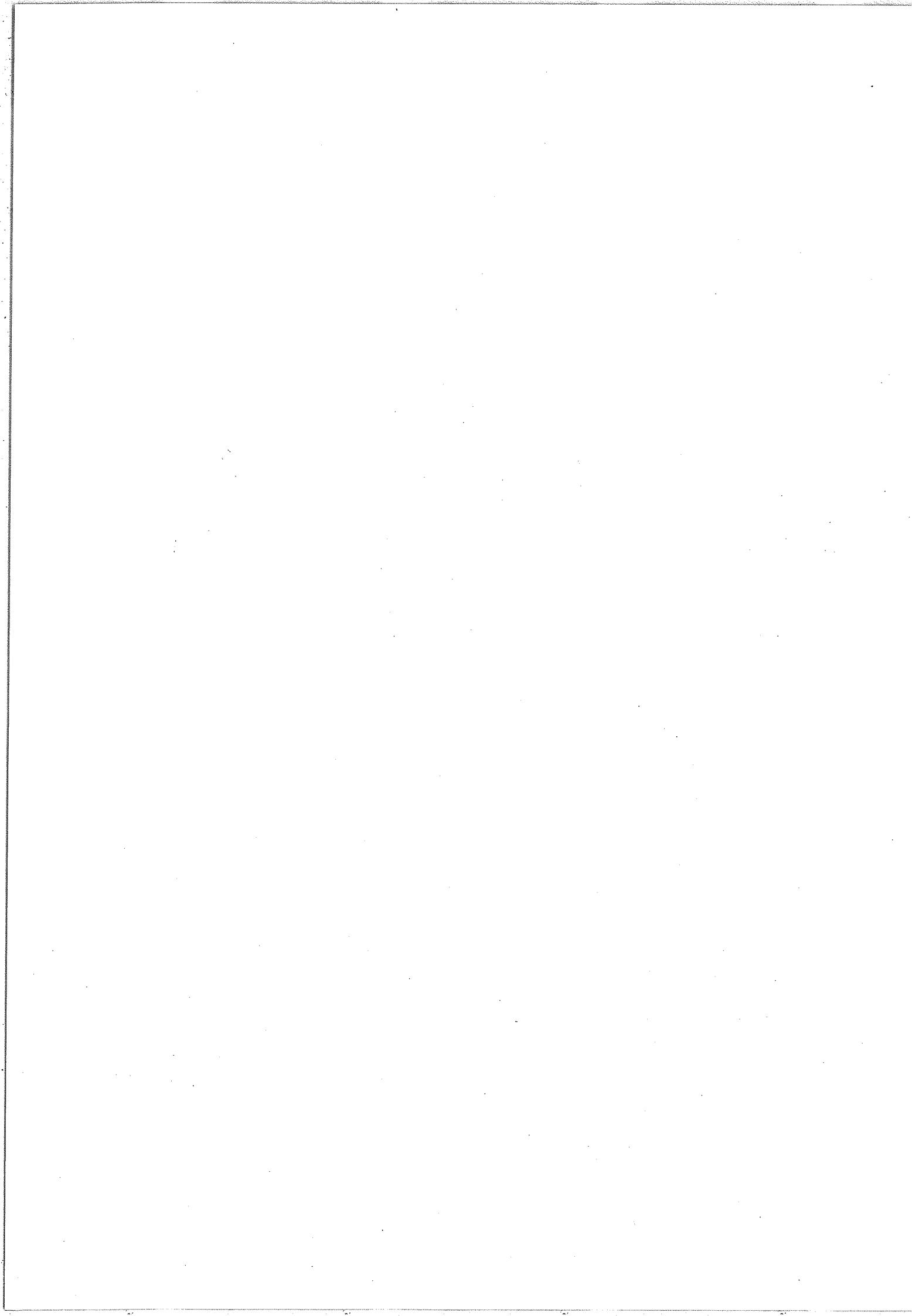
Calculs relatifs aux résonances locales dans $^{15}_N^{14}_N^{16}_O$

(valeurs en 10^{-3} cm^{-1})

$$1 \ 0^0 \ 1 - 0 \ 6^0 \ 0$$

$$|W| = 49.3$$

J'	γ_{obs} $1 \ 0^0 \ 1$	γ_{calc} $1 \ 0^0 \ 1$	Δ_{obs} $1 \ 0^0 \ 1 - 0 \ 6^0 \ 0$	δ_{calc} $1 \ 0^0 \ 1 - 0 \ 6^0 \ 0$
22	3.0	2.9	823.5	817.5
23	5.1	4.7	521.7	512.2
24	12.7	11.9	216.1	192.2
25	-15.6	-15.6	-171.8	-140.6
26	-4.3	-5.0	-490.2	-480.1
27	-2.0	-2.9	-838.8	-832.9
28	-1.6	-2.0	-1201.0	-1196.9
29	-0.8	-1.5	-1576.4	-1573.3



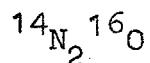
V - REFERENCES DU CHAPITRE III

- [1] E.B. WILSON, J.B. HOWARD, J. Chem. Phys. 4, 262 (1936).
- [2] B.T. DARLING, D.M. DENNISON, Phys. Rev., 57, 128 (1940).
- [3] G. AMAT, H.H. NIELSEN, G. TARRAGO, Rotation-Vibration of polyatomic molecules, Ed. M. DEKKER, New York 1971.
- [4] H. ANDRADE E SILVA, G. AMAT, J. Mol. Spectrosc., 29, 384 (1969).
- [5] H. DELOUIS, Thèse d'Etat, Orsay 1973, C.N.R.S. n°1088.
- [6] B.G. WITFORD, K.J. SIEMEN, H.D. RICIUS, G.R. HANES, Opt. Com. 14, 1, 70 (1975).
- [7] A.W. MANTZ, P. CONNES, G. GUELACHVILI, C. AMIOT, J. of Mol. Spectrosc., 54, 43 (1975).
- [8] C.A. BURRUS, W. GORDY, Phys. Rev., 101, 599 (1956).
- [9] D.K. COLES, E.S. ELYASH, J.G. GORMAN, Phys. Rev., 72, 973 (1947).
D.K. COLES, R.H. HUGUES, Phys. Rev., 76, 178 (1949).
- [10] W.J. LAFFERTY, D.R. LIDE, J. of Mol. Spectrosc., 14, 407 (1964).
- [11] R. PEARSON, L. FRENKEL, J. of Mol. Spectrosc., 34, 440 (1970).
- [12] G. HERZBERG, L. HERZBERG, J. Chem. Phys., 18, 12, 1551 (1950).
- [13] J. PLIVA, J. of Mol. Spectrosc., 33, 500 (1970).
- [14] J.N. SHEARER, T.A. WIGGINS, A.H. GUENTHER, D.H. RANK, J. Chem. Phys., 25, 4, 724 (1956).
- [15] E. TIDWELL, E.K. PLYLER, W.S. BENEDICT, J.O.S.A., 50, 12, 1243 (1960).

- [16] R.P. GROSSO, T.K. Mc CUBBIN, J. of Mol. Spectrosc., 13, 240 (1964).
- [17] J. PLIVA, J. of Mol. Spectrosc., 12, 360 (1964).
- [18] J. PLIVA, J. of Mol. Spectrosc., 25, 62 (1968).
- [19] J.L. GRIGGS, K.N. RAO, L.H. JONES, R.M. POTTER, J. of Mol. Spectrosc., 25, 34 (1968).
- [20] A.W. MANTZ, K.N. RAO, L.H. JONES, R.M. POTTER, J. of Mol. Spectrosc., 30, 513 (1969).
- [21] J.M. KRELL et R.L. SAMS, J. of Mol. Spectrosc., 51, 492 (1974).
- [22] J. WALRAND, G. BLANQUET, C.P. COURTOY, Ann. Soc. Scient. de Bruxelles, 87, III, 409 (1973).
- [23] G. BLANQUET, J. WALRAND, C.P. COURTOY, Ann. Soc. Scient. de Bruxelles, 89, I, 93 (1975).
- [24] C. AMIOT, G. GUELACHVILI, J. of Mol. Spectrosc., 51, 475 (1974).
- [25] H. ANDRADE E SILVA, G. AMAT, J. of Mol. Spectrosc., 9, 354 (1962).
- [26] C.H. TOWNES, A.L. SCHALOW, "Microwave spectroscopy", Mc Graw Hill, New York, 1955.
- [27] R. FARRENQ, J. DUPRE-MAQUAIRE, J. of Mol. Spectrosc., 49, 268 (1974).
R. FARRENQ, D. GAULTIER, C. ROSSETTI, J. of Mol. Spectrosc., 49, 280 (1974).
- [28] K.N. RAO, Annals of The N.Y. Academy of Sciences, 220, 2, 15 (1973).
- [29] A.F. KRUPNOV, Communication au Congrès de Spectroscopie Moléculaire à Haute Résolution (Tours, sept.1975). Résultats numériques aimablement communiqués avant publication.
- [30] DUNHAM, Phys. Rev. 41, 721 (1932).
- [31] R.A. TOTH, J. of Mol. Spectr., 40, 588 (1971).
- [32] J. DUPRE, P. PINSON, J. of Mol. Spectr., 58, 239 (1975).
- [33] J. FERRIZO, L. PUGH, K. Narahari RAO, J. of Mol. Spectr., 57, 397 (1975).

APPENDICE III-1

PARAMETRES MOLECULAIRES EFFECTIFS DES NIVEAUX VIBRATIONNELS
ET DES BANDES DE VIBRATION-ROTATION DE



- La Table III-1.1 donne les valeurs des constantes B, D des niveaux 00^0_0 , $01^1_{cd}0$, 10^0_0 mesurés en spectroscopie micro-ondes. La partie inférieure donne les positions des centres des bandes et les constantes des niveaux supérieurs pour les bandes dont le niveau inférieur est 10^0_0 .
- Les Tables III-1.2 et III-1.3 donnent les positions des centres des bandes et les constantes des niveaux supérieurs pour les bandes dont le niveau inférieur est 00^0_0 et $01^1_{cd}0$.
- La Table III-1.4 donne les centres de bande, les constantes B' , $B'' - B'$, D' , $D' - D''$, H' , $H'' - H'$ pour les bandes dont le niveau de base est : $02^0_{20}0$, 03^1_10 , 03^3_00 .
- La Table III-1.5 donne, pour chaque transition, le nombre total de raies mesurées, les valeurs maxima du nombre quantique J dans les branches R, P, Q (R_{MAX} , P_{MAX} , Q_{MAX}), l'écart quadratique moyen (RMS) et la valeur absolue du maximum $V(J)$ de la différence entre nombres d'ondes observés et calculés.

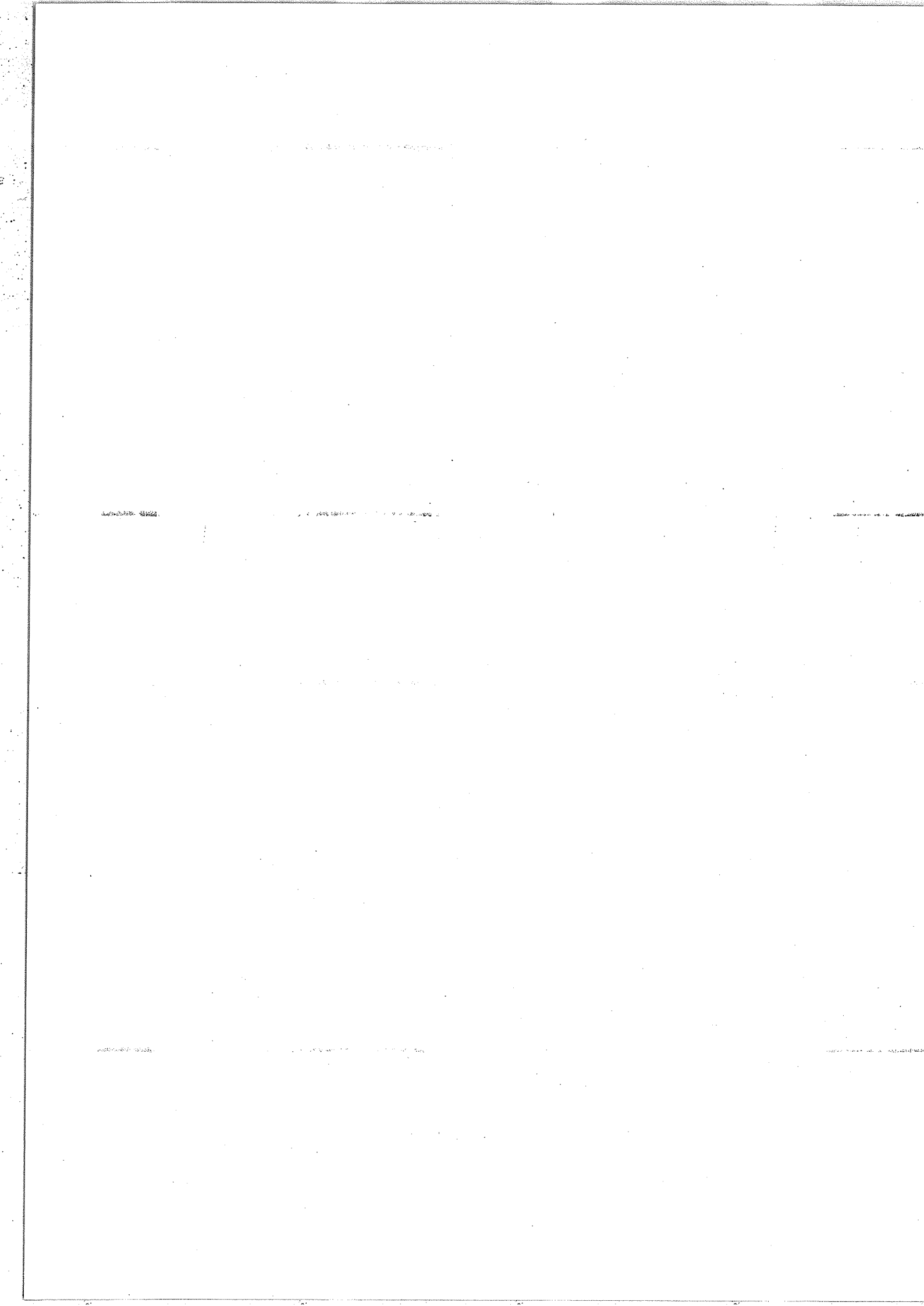


TABLE III.1.1

ROTATIONAL CONSTANTS (cm^{-1}) OF $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$
OBTAINED FROM MICROWAVES [7].

LEVEL	B	D ($\times 10^{10}$)
$0\ 0^0\ 0$	0.41901100 ± 2	$1\ 761.8 \pm 13$
$0\ 1^1\ 0$ c	0.4191775 ± 2	$1\ 785.2 \pm 40$
$0\ 1^1\ 0$ d	0.4199695 ± 2	$1\ 792.2 \pm 43$
$1\ 0^0\ 0$	0.4172550 ± 7	$1\ 683 \pm 25$

ROTATIONAL CONSTANTS OF $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ OBTAINED FROM
BANDS WITH $1\ 0^0\ 0$ AS LOWER STATE.

UPPER STATE	BAND ORIGIN	B'	D' ($\times 10^{10}$)	H' ($\times 10^{13}$)
$1\ 0^0\ 1$	$2\ 195.9146 \pm 9$	0.413792 ± 3	$1\ 746 \pm 21$	15 ± 4
$2\ 2^0\ 0$	$2\ 463.3487 \pm 1$	0.4163288 ± 7	$2\ 316 \pm 8$	11 ± 3
$3\ 0^0\ 0$	$2\ 551.4675 \pm 2$	0.4141595 ± 8	$1\ 396 \pm 8$	17 ± 2
$0\ 0^0\ 2$	$3\ 132.4748 \pm 2$	0.4121007 ± 9	$1\ 709 \pm 10$	
$2\ 0^0\ 1$	$3\ 445.9213 \pm 1$	0.4121178 ± 7	$1\ 567 \pm 7$	
$0\ 6^0\ 1$	$4\ 361.8386 \pm 4$	0.410306 ± 1	$1\ 660 \pm 6$	

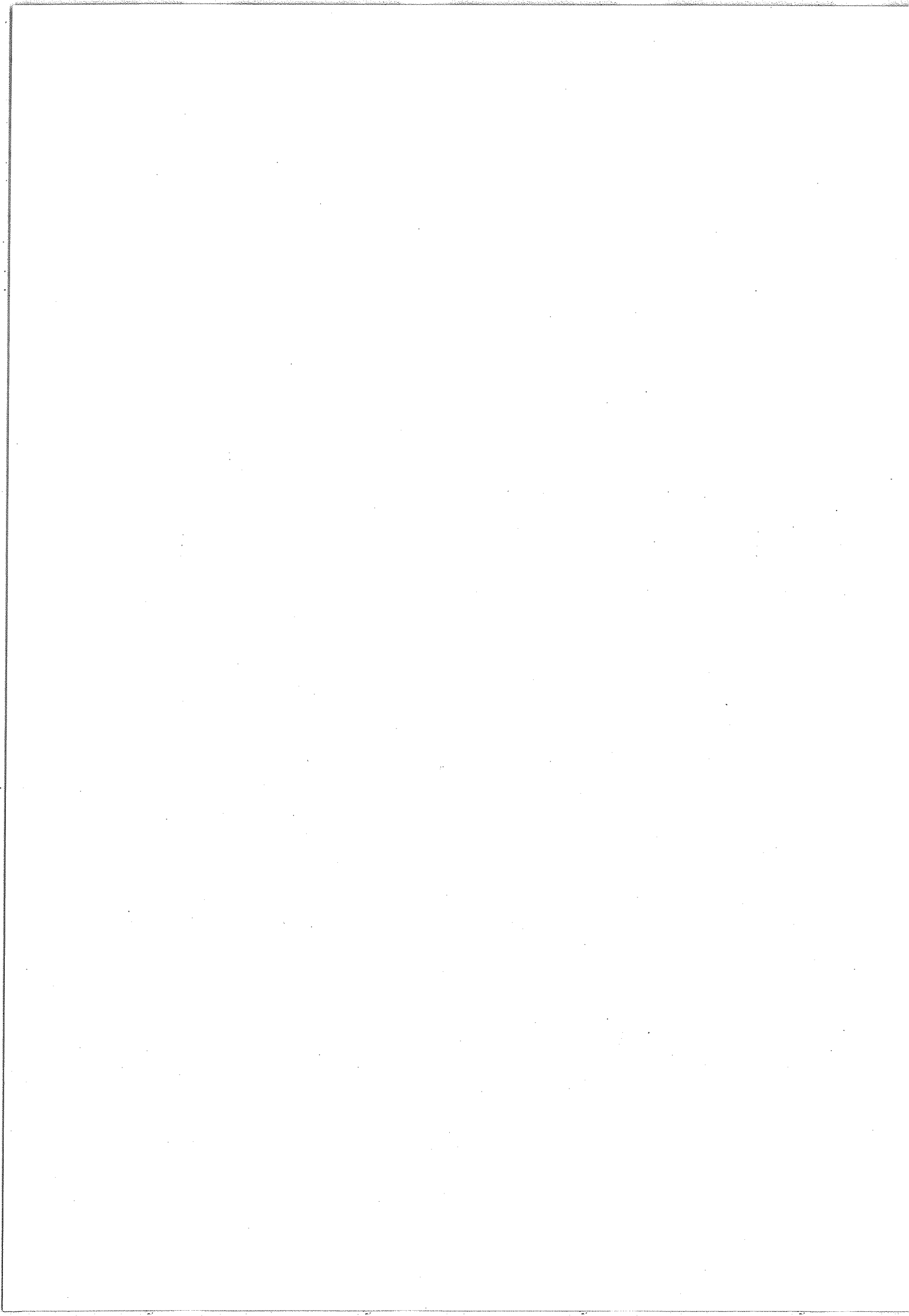


TABLE III.1.2

ROTATIONAL CONSTANTS OF $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ OBTAINED FROM
BANDS WITH GROUND STATE AS LOWER STATE

UPPER STATE	BAND ORIGIN	B'	D' ($\times 10^{10}$)	H' ($\times 10^{13}$)
1 1 ¹ 0	cc	1 880.26548 \pm 3	0.41746423 \pm 8	1 744.3 \pm 3
	dc		0.41837118 \pm 1	1 761.8 \pm 4
0 0 ⁰ 1	2 223.75691 \pm 7	0.4155600 \pm 1	1 758.5 \pm 6	0.38 \pm 7
0 4 ⁰ 0	2 322.5734 \pm 1	0.4206192 \pm 3	3 976 \pm 3	149.6 \pm 6
1 2 ⁰ 0	2 461.99638 \pm 2	0.41814767 \pm 6	2 428.2 \pm 3	24.8 \pm 5
1 2 ^{2c} 0	2 474.7896 \pm 2	0.4185305 \pm 5	1 207 \pm 4	-27.0 \pm 7
2 0 ⁰ 0	2 563.33985 \pm 3	0.41560553 \pm 8	1 641.3 \pm 5	6.8 \pm 6
0 1 ¹ 1	cc	2 798.29298 \pm 2	0.41577080 \pm 3	1 776.2 \pm 1
	dc		0.4165479 \pm 4	1 788.1 \pm 8
1 3 ¹ 0	cc	3 046.2136 \pm 1	0.4177569 \pm 6	2 067 \pm 4
	dc		0.419378 \pm 2	2 161 \pm 10
2 1 ¹ 0	cc	3 165.8542 \pm 2	0.4158448 \pm 8	1 670 \pm 7
	dc		0.4169196 \pm 7	1 583 \pm 6
0 2 ⁰ 1	3 363.9785 \pm 1	0.4165457 \pm 2	2 486 \pm 2	28.4 \pm 5
1 0 ⁰ 1	3 480.8190 \pm 2	0.4137856 \pm 4	1 715 \pm 1	
1 4 ⁰ 0	3 620.9425 \pm 1	0.4187818 \pm 3	3 791 \pm 3	116 \pm 1
2 2 ⁰ 0	3 748.25233 \pm 3	0.4163305 \pm 1	2 385 \pm 2	22.7 \pm 5
3 0 ⁰ 0	3 836.37165 \pm 3	0.4141592 \pm 1	1 434 \pm 1	16.0 \pm 3
1 1 ¹ 1	cc	4 061.981 \pm 1	0.4140502 \pm 4	1 740 \pm 5
	dc		0.414945	1 704
0 0 ⁰ 2	4 417.37950 \pm 2	0.4121000 \pm 3	1 749.8 \pm 1	
0 4 ⁰ 1	4 491.5402 \pm 5	0.417325 \pm 4	4 122 \pm 68	244 \pm 37
1 2 ⁰ 1	4 630.15940 \pm 4	0.4147630 \pm 2	2 426 \pm 3	30.5 \pm 8
2 0 ⁰ 1	4 730.82353 \pm 2	0.41211856 \pm 7	1 622.3 \pm 6	6.2 \pm 2
1 6 ⁰ 0	4 767.1446 \pm 4	0.419257 \pm 3	5 462 \pm 28	

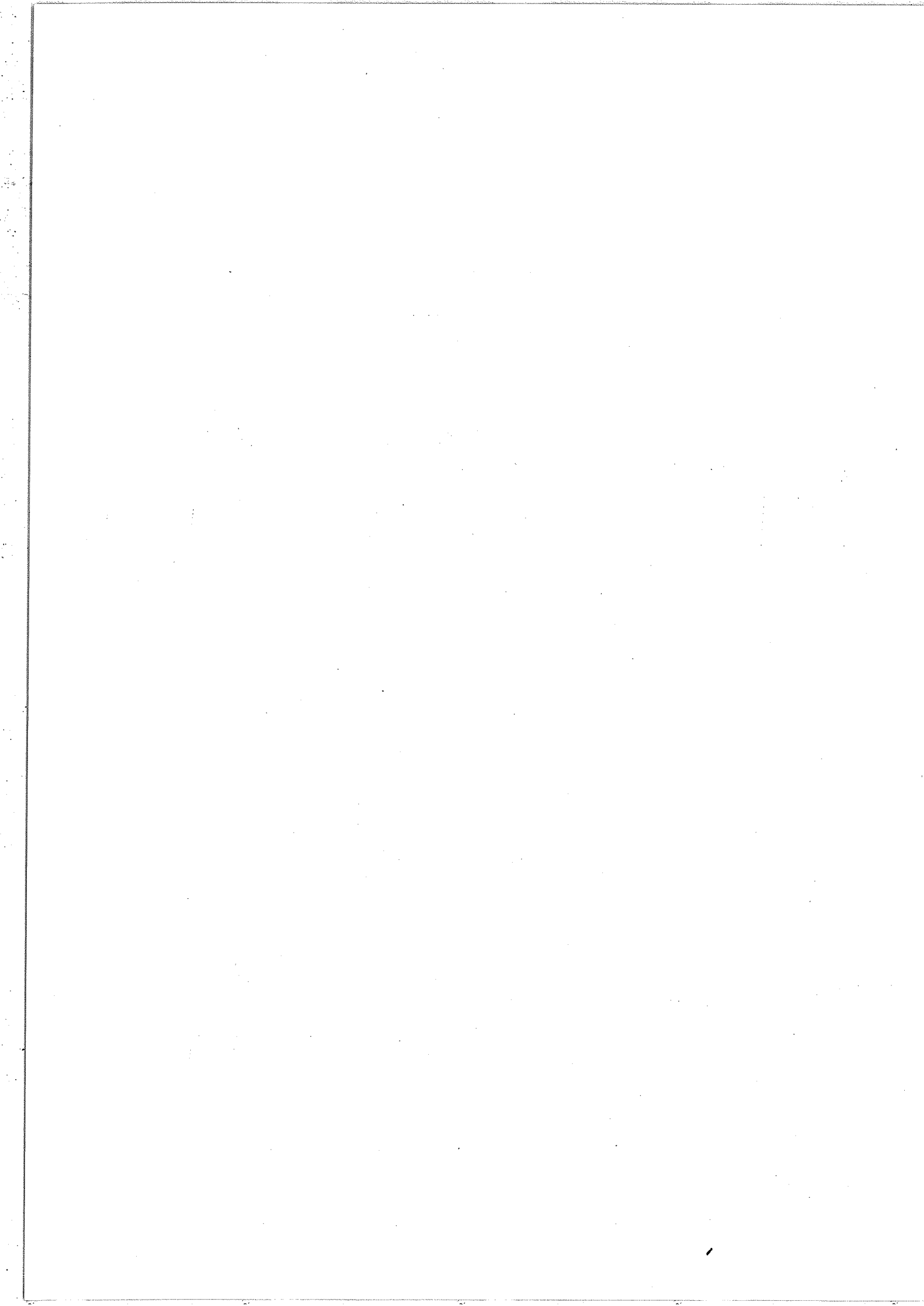


TABLE III.1.2 (continued)

2 4 ⁰ 0	4 910.99368 ± 4	0.4169013 ± 2	3 637 ± 3	101.9 ± 7
0 1 ¹ 2	4 977.6965 ± 1	0.4123529 ± 8	1 747 ± 5	
		0.413120 ± 5	1 737 ± 10	
3 2 ⁰ 0	5 026.3012 ± 2	0.4144039 ± 1	2 344 ± 2	24.2 ± 7
4 0 ⁰ 0	5 105.67514 ± 2	0.4130538 ± 1	1 056 ± 2	33.6 ± 6
0 2 ⁰ 2	5 529.6962 ± 2	0.413166 ± 1	2 551 ± 28	67 ± 14
1 0 ⁰ 2	5 646.7376 ± 1	0.4103067 ± 1	1 703.5 ± 5	
1 4 ⁰ 1	5 762.3697 ± 3	0.415479 ± 2	3 820 ± 48	160 ± 28
2 2 ⁰ 1	5 888.1035 ± 1	0.4129305 ± 5	2 385 ± 6	27 ± 2
3 0 ⁰ 1	5 974.8421 ± 1	0.4106711 ± 4	1 379 ± 5	12 ± 2
3 4 ⁰ 0	6 192.2673 ± 2	0.414931 ± 1	3 482 ± 18	92 ± 7
4 2 ⁰ 0	6 295.4453 ± 1	0.412408 ± 1	2 148 ± 19	36 ± 9
5 0 ⁰ 0	6 373.3047 ± 3	0.412350 ± 3	658 ± 75	140 ± 56
0 0 ⁰ 3	6 580.85567 ± 6	0.4086362 ± 3	1 755 ± 3	2.9 ± 8
1 0 ⁰ 3	7 782.6592 ± 1	0.4068231 ± 3	1 694 ± 1	
1 4 ⁰ 2	7 998.591 ± 2	0.40948 ± 1	990 ± 250	
3 0 ⁰ 2	8 083.9539 ± 3	0.407182 ± 2	1 321 ± 16	

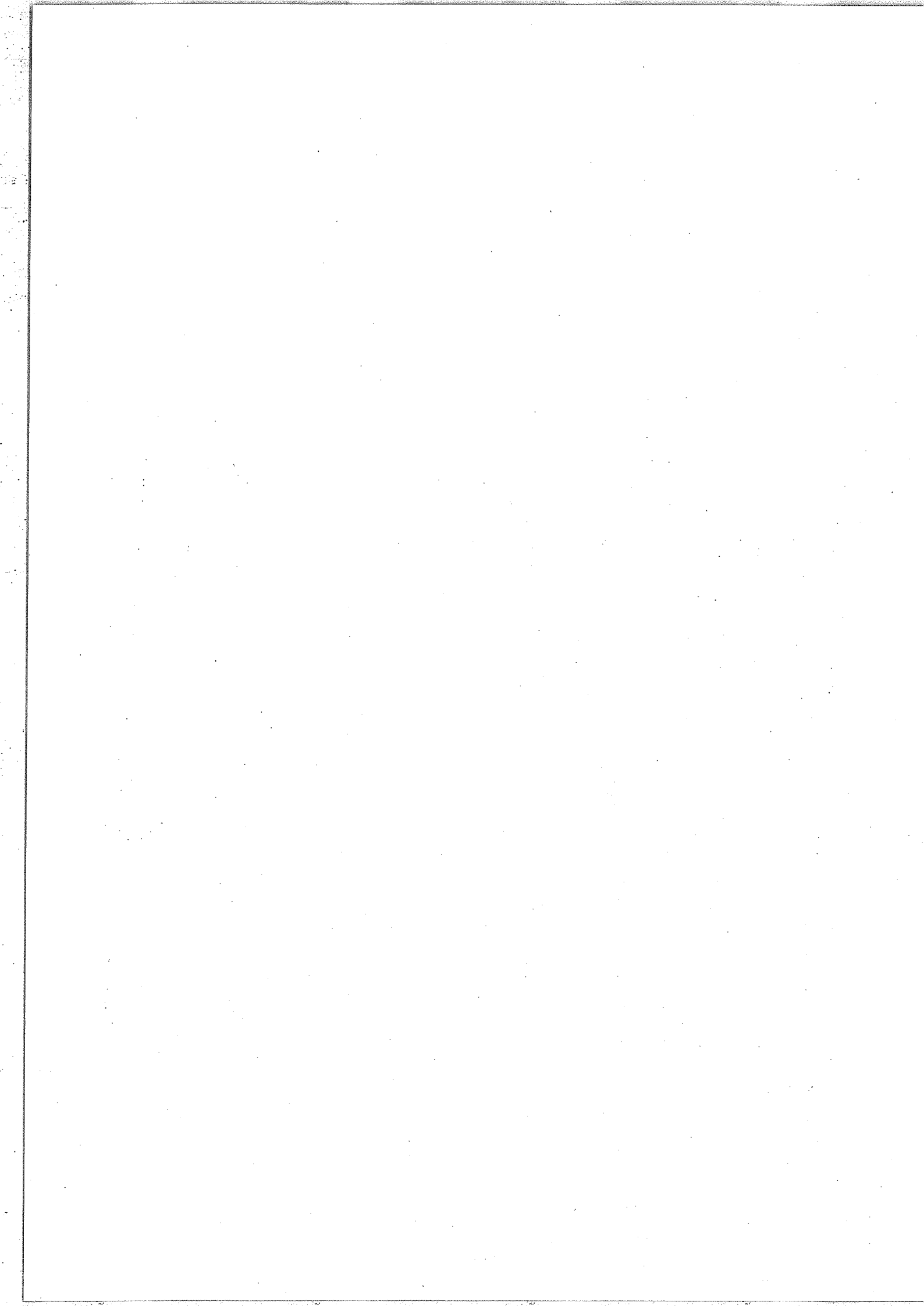


TABLE III-1.3

ROTATIONAL CONSTANTS OF $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ OBTAINED FROM
BANDS WITH $0\ 1^1\ 0$ AS LOWER STATE

UPPER STATE		BAND ORIGIN	B'	D' ($\times 10^{10}$)	($\times 10^{13}$)
$1\ 0^0\ 1$	cc		0.4137837 ± 8	$1\ 706 \pm 10$	
	cd	$2\ 892.0519 \pm 1$	0.4137845 ± 5	$1\ 710 \pm 4$	
$0\ 3^1\ 1$	cc		0.4162612 ± 4	$2\ 089 \pm 4$	
	dd	$3\ 342.4801 \pm 1$	0.4177273 ± 6	$2\ 168 \pm 7$	
$1\ 1^1\ 1$	cc	$3\ 473.2100 \pm 3$	0.414056 ± 1	$1\ 794 \pm 14$	14 ± 4
	dd	$3\ 473.2140 \pm 2$	0.4149305 ± 5	$1\ 690 \pm 3$	
$1\ 5^1\ 0$	cc		0.417938 ± 2	$2\ 547 \pm 23$	
	dd	$3\ 609.1955 \pm 3$	0.420255 ± 1	$2\ 722 \pm 13$	
$2\ 3^1\ 0$	cc		0.4159241 ± 5	$2\ 067 \pm 9$	10 ± 5
	dd	$3\ 747.0313 \pm 1$	0.4176822 ± 5	$2\ 120 \pm 10$	15 ± 6
$3\ 1^1\ 0$	cc		0.4143611 ± 1	$1\ 547.5 \pm 7$	
	dd	$3\ 857.6142 \pm 1$	0.4156691 ± 1	$1\ 341.1 \pm 7$	
$1\ 2^2\ 1$	cc		0.415140 ± 7	$1\ 132 \pm 75$	
	dd		0.415135 ± 10	$1\ 580 \pm 120$	
	cd	$4\ 053.698 \pm 1$	0.415149	$1\ 201$	
	dc		0.415133	$1\ 594$	
$0\ 1^1\ 2$	cc		0.4123555 ± 1	$1\ 770.1 \pm 7$	
	dd	$4\ 388.9314 \pm 1$	0.4131197 ± 1	$1\ 784.1 \pm 6$	
$1\ 3^1\ 1$	cc		0.4144353 ± 3	$2\ 061 \pm 3$	
	dd	$4\ 612.0115 \pm 1$	0.4160103 ± 3	$2\ 140 \pm 2$	
$2\ 1^1\ 1$	cc		0.4124307 ± 1	$1\ 650.2 \pm 9$	
	dd	$4\ 730.4074 \pm 3$	0.4134723 ± 6	$1\ 574 \pm 9$	10 ± 4
$2\ 5^1\ 1$	cc		0.4159762 ± 5	$2\ 479 \pm 4$	
	dd	$4\ 900.0855 \pm 1$	0.4184481 ± 3	$2\ 677 \pm 2$	
$3\ 3^1\ 0$	cc		0.414079 ± 4	$1\ 901 \pm 24$	
	dd	$5\ 029.004 \pm 2$	0.41599 ± 1	$1\ 947 \pm 80$	

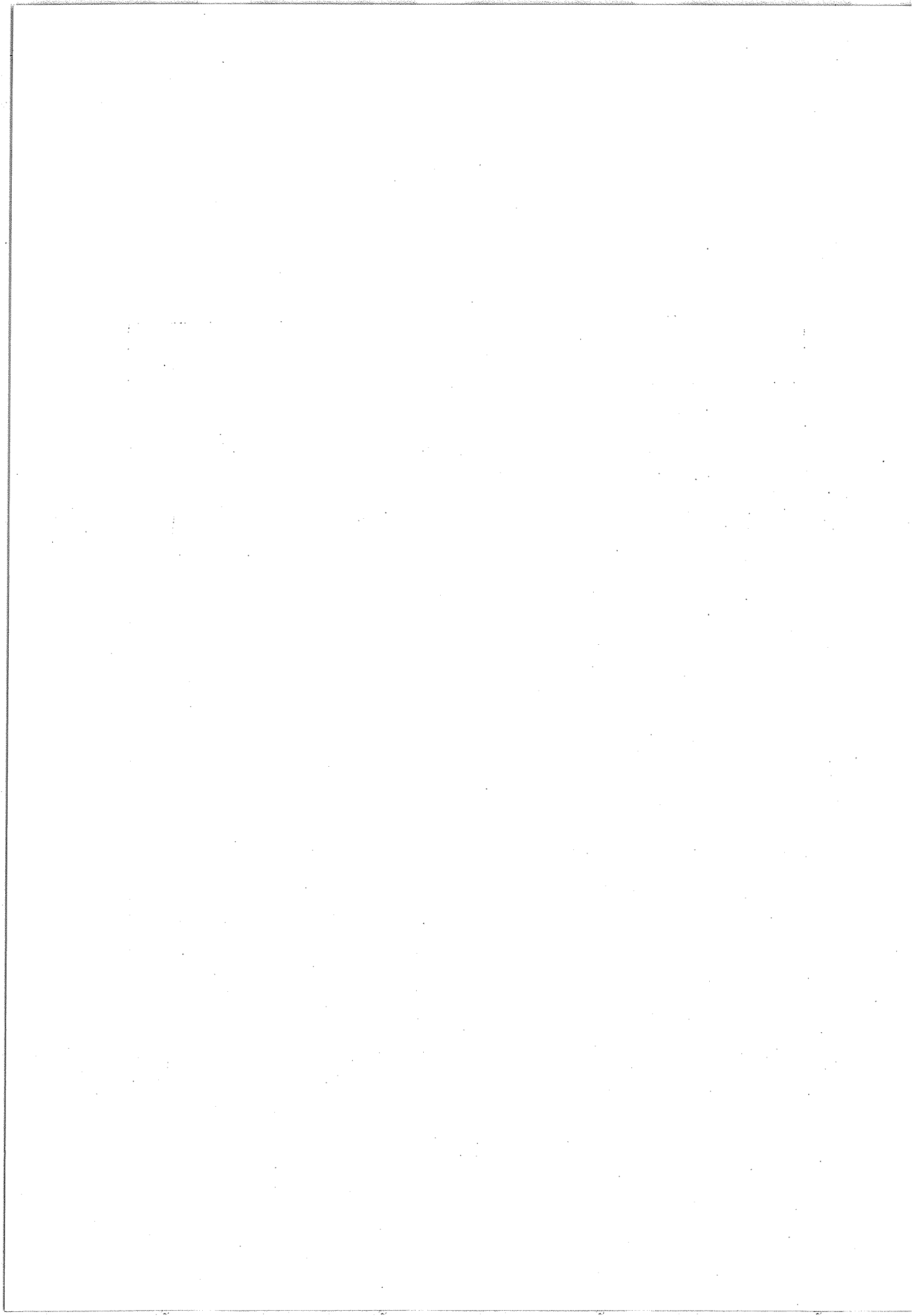


TABLE III-1.3 (continued)

4 1 ¹ 0	cc		0.4130431 ± 4	1 368 ± 2	
	dd	5 134.0541 ± 1	0.4146766 ± 3	1 039 ± 3	10.7 ± 6
1 1 ¹ 2	cc		0.410635 ± 3	1 786 ± 21	
	dd	5 625.050 ± 4	0.411483 ± 3	1 680 ± 17	
2 3 ¹ 1	cc		0.412614 ± 4	2 112 ± 44	
	dd	5 873.303 ± 1	0.414323 ± 4	2 295 ± 54	
3 1 ¹ 1	cc		0.410964 ± 6	1 471 ± 74	
	dd	5 982.001 ± 2	0.412246 ± 5	1 442 ± 57	
0 1 ¹ 3	cc		0.408937 ± 4	1 784 ± 27	
	dd	6 538.821 ± 1	0.409687 ± 4	1 755 ± 26	

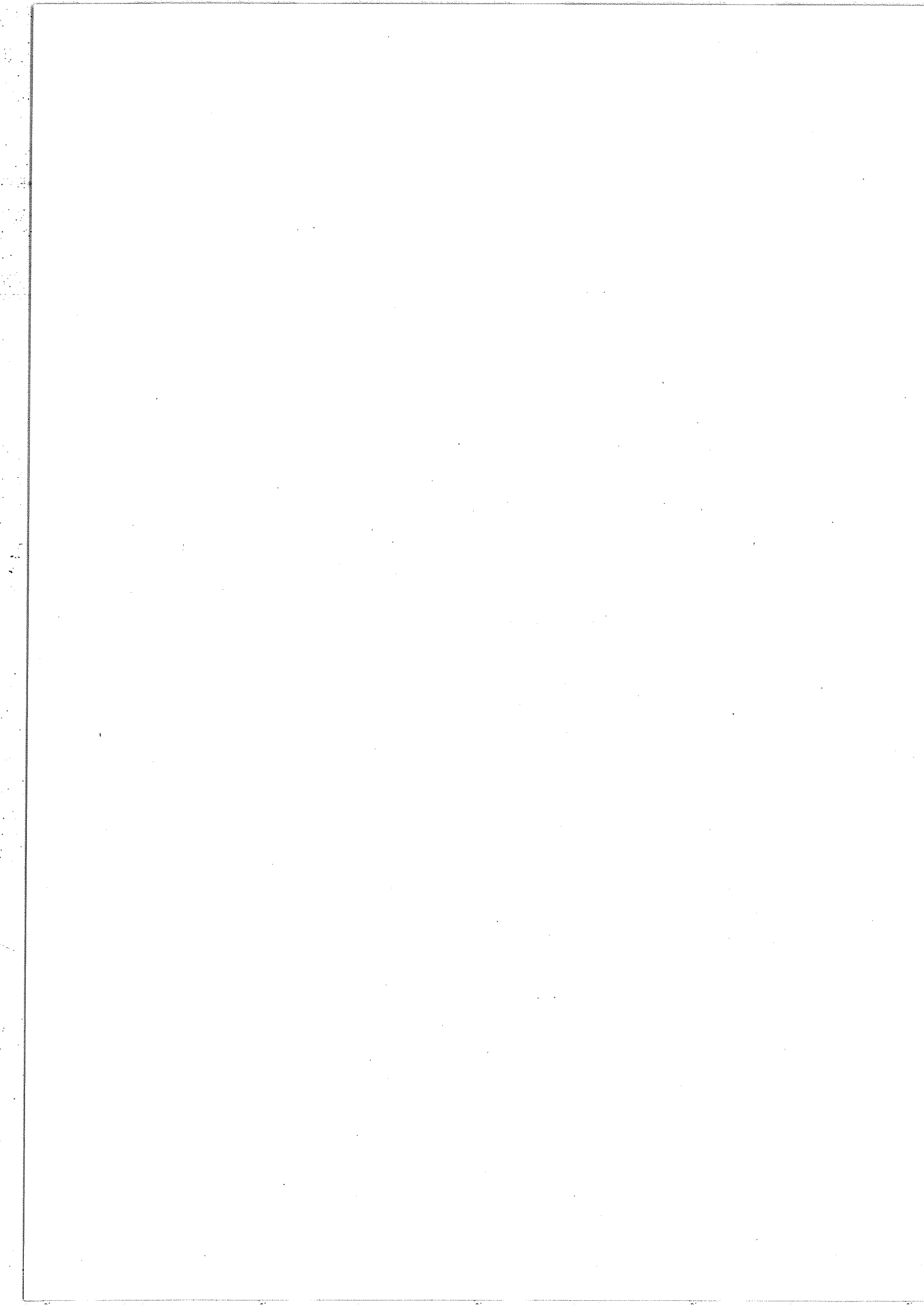
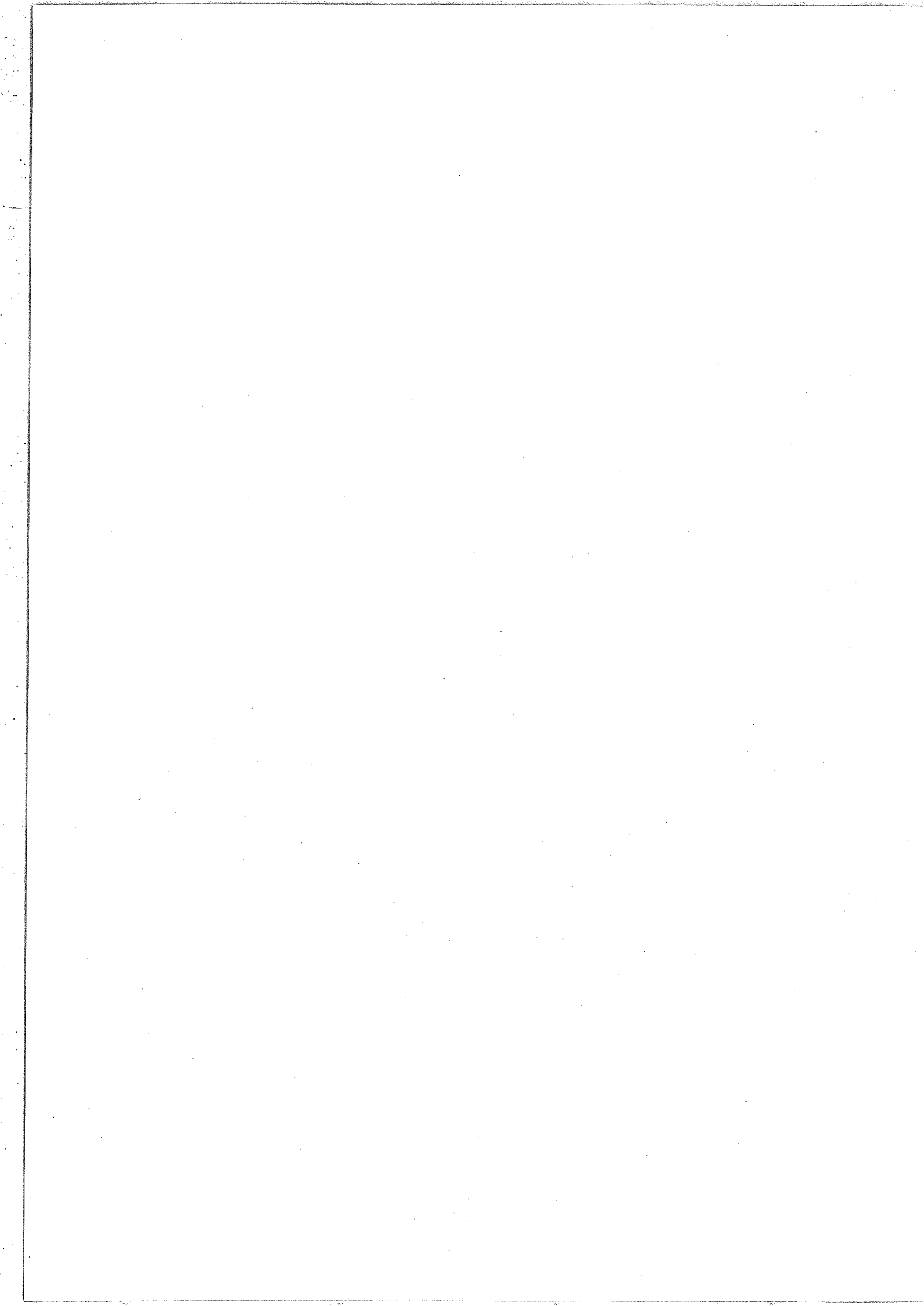


TABLE III-1.4

ROTATIONAL CONSTANTS OF $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ OBTAINED FROM BANDS
WITH $0^0_0, 0^2_0, 0^3_1, 0^3_0, 0^3_0$ AS LOWER STATE.

UPPER STATE	LOWER STATE	BAND ORIGIN	B'	B'' - B'	D'	D' - D''	H'	H'' - H'
0^0_1	0^0_0	2 195.8454 \pm 1	0.416546 \pm 1	3 374.4	2 489 \pm 4	1.0	30.1 \pm 8	-1.6
1^0_0	0^0_0	2 452.8108 \pm 1	0.418784 \pm 2	1 138.5	3 810 \pm 20	1 307.	120. \pm 6	-89.
2^0_0	0^0_0	2 580.1195 \pm 1	0.416331 \pm 3	3 589.8	2 383 \pm 25	-101.	21. \pm 6	+5
3^0_0	0^0_0	2 668.2387 \pm 1	0.414160 \pm 2	5 759.	1 422 \pm 16	-1 ∞ .		
0^1_0	0^0_0	cc	0.416266 \pm 2	3 656.	2 116 \pm 13	-347.		
0^3_0	0^0_0	dc	0.417731 \pm 3	2 191.	2 173 \pm 6	-290.	-23.	
0^4_1	0^0_0	3 323.409 \pm 1	0.417151 \pm 20	2 608.	-595 \pm 160	840.		
1^0_1	0^0_0	3 462.0283 \pm 1	0.414763 \pm 2	5 158.	2 422 \pm 30	79.		
0^2_0	0^0_0	4 361.5634 \pm 4	0.41318 \pm 1	6 752.	2 780 \pm 160	54.		
0^2_1	0^2_0	cc	0.416753 \pm 5	3 377.	1 309 \pm 4	-13.9		
		dd	0.416771 \pm 4	3 375.	1 848 \pm 10	-6.3		
1^2_0	0^2_0	cc	0.419028 \pm 6	1 094.	301. \pm 70	-873.	-126. \pm 12	+90.
		dd	0.419040 \pm 7	1 092.	2 226 \pm 86	332.	47. \pm 30	-19.



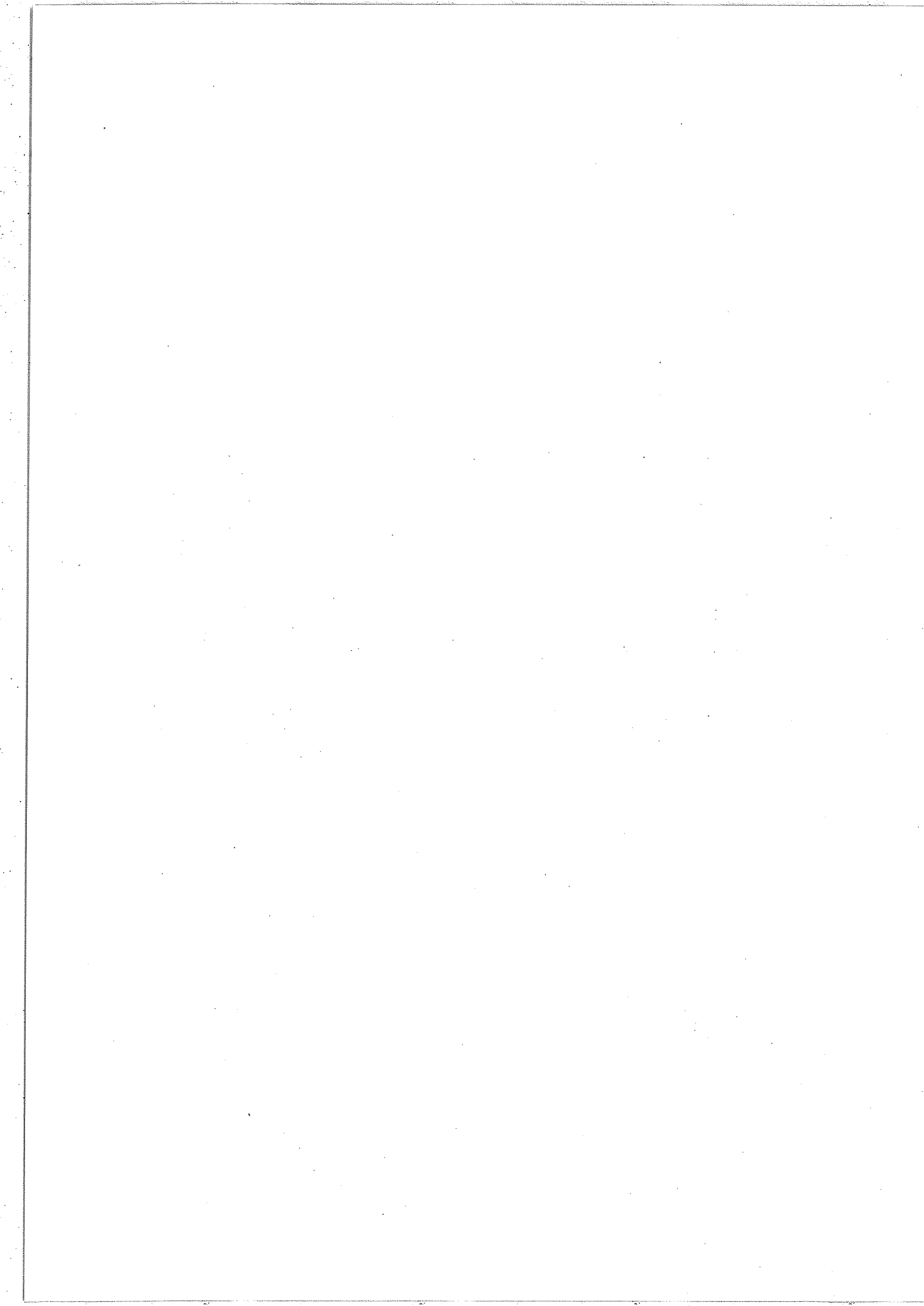


TABLE III-1.5

NUMBER OF LINES USED IN THE ANALYSIS
ACCURACY OF THE RESULTS

TRANSITION		N LINES	R _{MAX}	P _{MAX}	Q _{MAX}	R.M.S. ($\times 10^3$)	V(J) ($\times 10^3$)
1 1 ¹ 1 - 0 0 ⁰ 0	cc	97	47	53		0.16	0.4
	dc	44			56	0.2	0.5
0 0 ⁰ 1 - 0 0 ⁰ 0		134	74	80		0.4	1.1
1 2 ⁰ 0 - 0 0 ⁰ 0		136	68	68		0.13	0.5
0 4 ⁰ 0 - 0 0 ⁰ 0		81	55	50		0.3	1.2
1 2 ^{2c} 0 - 0 0 ⁰ 0		43	54	54		0.15	0.6
2 0 ⁰ 0 - 0 0 ⁰ 0		134	70	68		0.2	0.5
0 1 ¹ 1 - 0 0 ⁰ 0	cc	122	65	65		0.11	0.4
	dc	58			64	0.15	0.5
1 3 ¹ 0 - 0 0 ⁰ 0	cc	32	36			0.36	0.8
2 1 ¹ 0 - 0 0 ⁰ 0	cc	31	34			0.5	1.2
	dc	31			35	0.5	1.2
0 2 ⁰ 1 - 0 0 ⁰ 0		80	42	39		0.1	0.2
1 0 ⁰ 1 - 0 0 ⁰ 0		73	60	45		0.8	3.0
1 4 ⁰ 0 - 0 0 ⁰ 0		80	45	41		0.1	0.3
2 2 ⁰ 0 - 0 0 ⁰ 0		90	46	45		0.0	0.3
3 0 ⁰ 0 - 0 0 ⁰ 0		85	43	50		0.1	0.3
1 1 ¹ 1 - 0 0 ⁰ 0	cc	50	31	30		0.2	0.5
	dc	29			36		
0 0 ⁰ 2 - 0 0 ⁰ 0		98	55	51		0.1	0.2
0 4 ⁰ 1 - 0 0 ⁰ 0		45	34	33		1.3	2.5
1 2 ⁰ 1 - 0 0 ⁰ 0		91	44	48		0.0	0.2
2 0 ⁰ 1 - 0 0 ⁰ 0		108	55	57		0.1	0.2
1 6 ⁰ 0 - 0 0 ⁰ 0		31	29	12		1.0	1.3

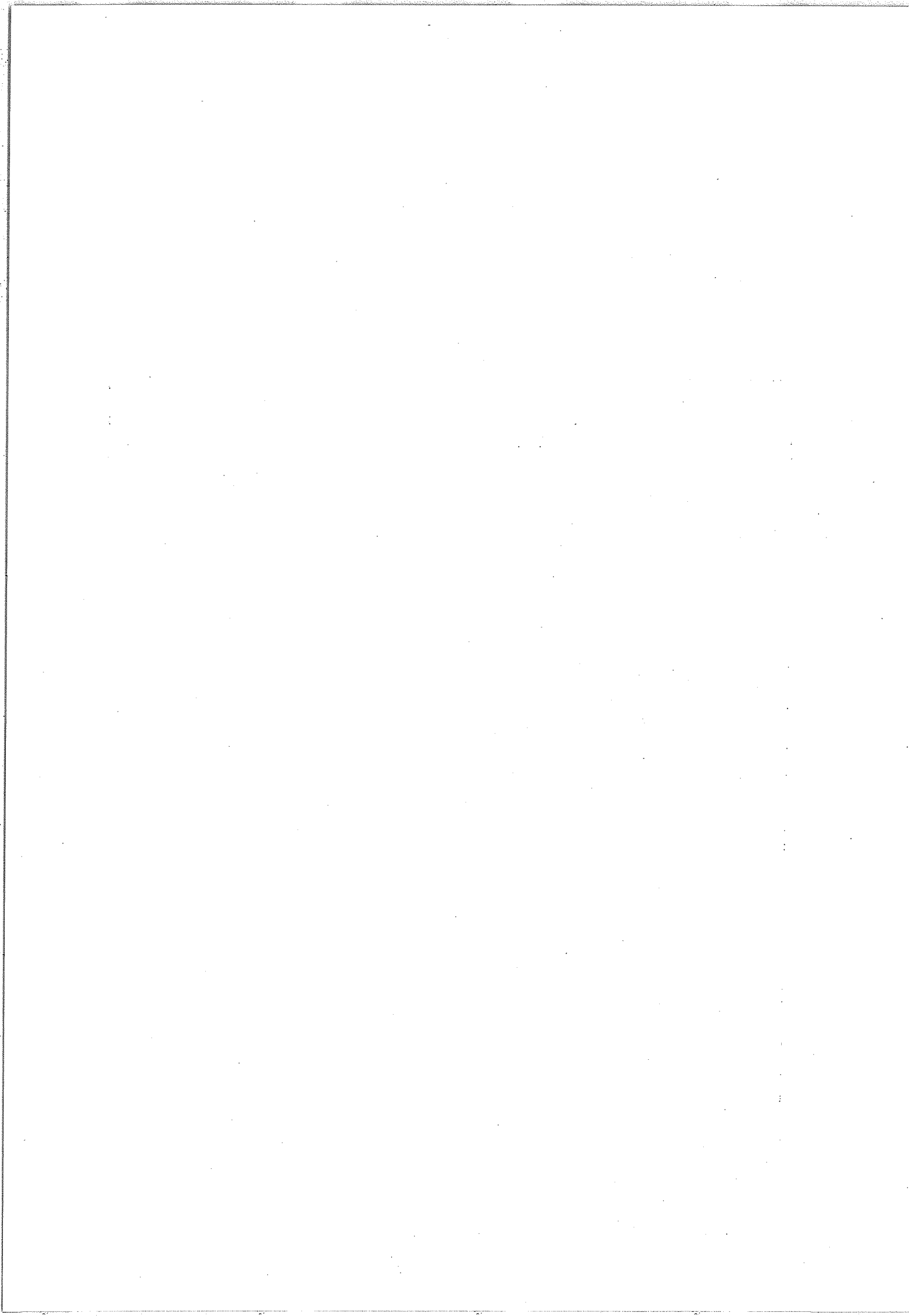


TABLE III-1.5 (continued 1)

2 4 ⁰ 0 - 0 0 ⁰ 0		93	47	48	0.0	0.5
0 1 ¹ 2 - 0 0 ⁰ 0	cc	59	39	30	0.6	0.8
	dc	38				
				40		
3 2 ⁰ 0 - 0 0 ⁰ 0		87	42	47	0.1	0.2
4 0 ⁰ 0 - 0 0 ⁰ 0		84	41	43	0.6	0.2
0 2 ⁰ 2 - 0 0 ⁰ 0		56	34	37	0.6	1.8
1 0 ⁰ 2 - 0 0 ⁰ 0		98	43	57	0.3	0.8
1 4 ⁰ 1 - 0 0 ⁰ 0		56	30	35	0.8	1.8
2 2 ⁰ 1 - 0 0 ⁰ 0		84	45	43	0.2	0.6
3 0 ⁰ 1 - 0 0 ⁰ 0		89	45	49	0.4	1.1
3 4 ⁰ 0 - 0 0 ⁰ 0		76	41	41	1.0	2.6
4 2 ⁰ 0 - 0 0 ⁰ 0		65	37	36	0.4	1.3
5 0 ⁰ 0 - 0 0 ⁰ 0		51	27	31	0.6	1.0
0 0 ⁰ 3 - 0 0 ⁰ 0		87	37	51	0.2	0.3
1 0 ⁰ 3 - 0 0 ⁰ 0		69	31	49	0.2	0.8
1 4 ⁰ 2 - 0 0 ⁰ 0		29	20	24	2.2	4.4
3 0 ⁰ 2 - 0 0 ⁰ 0		57	29	35	0.1	2.9
1 0 ⁰ 1 - 1 0 ⁰ 0		98	51	62	4.	25.
2 2 ⁰ 0 - 1 0 ⁰ 0		72	45	42	0.5	1.
3 0 ⁰ 0 - 1 0 ⁰ 0		77	43	51	0.6	2.
0 0 ⁰ 2 - 1 0 ⁰ 0		55	30	31	0.5	1.6
2 0 ⁰ 1 - 1 0 ⁰ 0		28	9	34	1.0	0.8
0 6 ⁰ 1 - 1 0 ⁰ 0		42	23	44	1.0	2.3
0 3 ³ 1 - 0 3 ³ 0		68	38	52	0.3	0.9
0 3 ¹ 1 - 0 3 ¹ 0	cc	54	22	54	0.2	0.5
	dd	55	20	54	0.4	1.3
1 1 ¹ 1 - 1 1 ¹ 0	cc	43	21	48	0.5	1.9
	dd	37	19	45	0.5	2.1

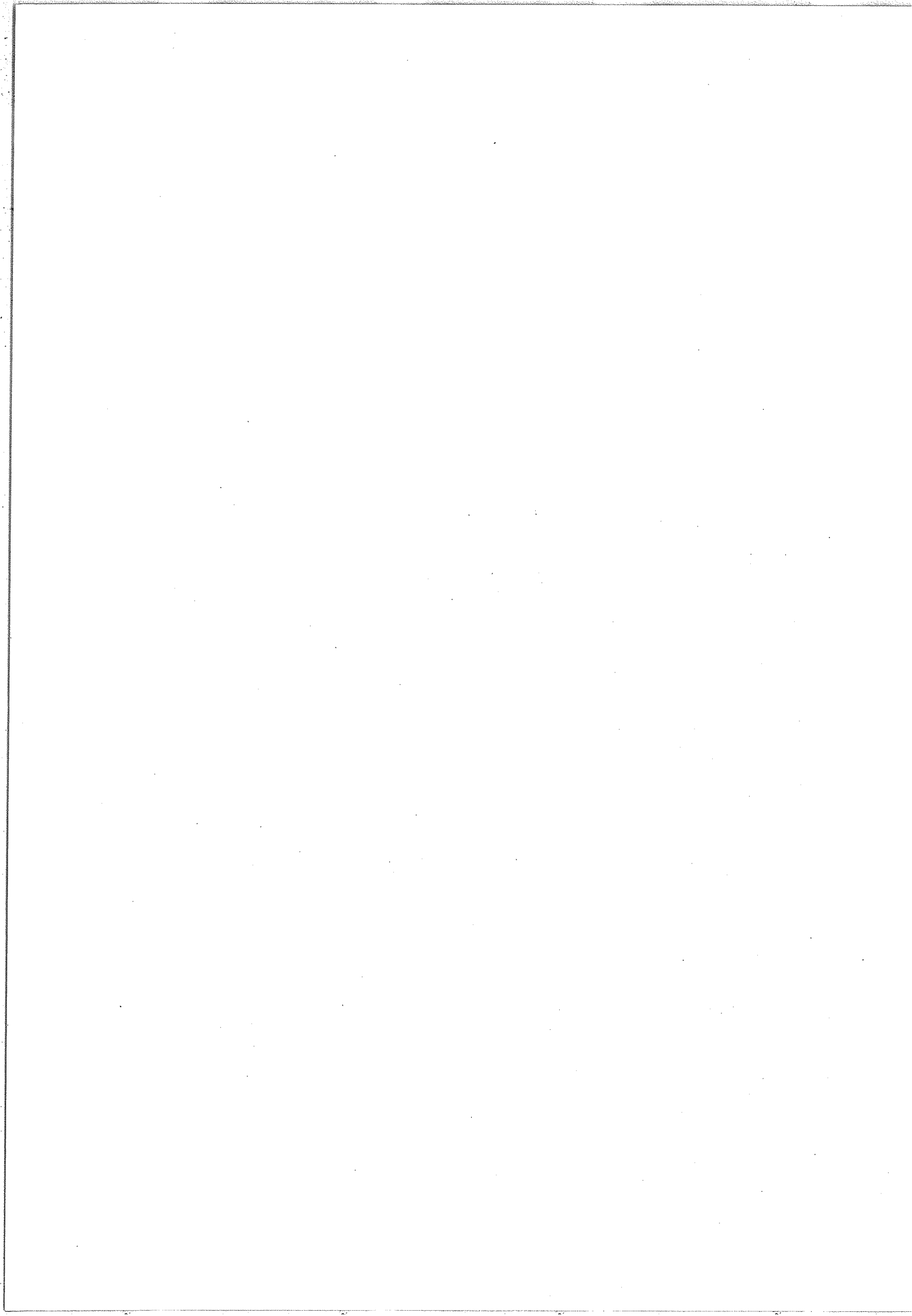


TABLE III-1.5 (continued 2)

$1 2^0 0 - 0 1^1 0$	cc	43	24	37		0.25	0.3
	cd	32			36	0.2	0.3
$1 2^2 0 - 0 1^1 0$	cc	56	29	38		0.2	0.8
	dd	61	29	44		0.25	1.
	cd	29			42	0.6	1.8
$2 0^0 0 - 0 1^1 0$	cc	45	21	34		0.1	0.2
	cd	34			36	0.1	0.2
$0 1^1 1 - 0 1^1 0$	cc	115	67	76		0.17	0.6
	dd	117	67	75		0.23	0.9
$1 3^1 0 - 0 1^1 0$	cc	104	58	57		0.15	0.6
	dd	101	56	57		0.1	0.4
$2 1^1 0 - 0 1^1 0$	cc	107	61	61		0.13	0.6
	dd	108	60	61		0.12	0.6
$0 2^0 1 - 0 1^1 0$	cc	97	56	49		0.28	1.2
	cd	45			48	0.2	0.8
$0 2^2 1 - 0 1^1 0$	cc	85	51	47		0.3	0.9
	dd	92	55	51		0.3	1.3
	cd	35			50	0.4	0.6
	dc	38			51	0.2	0.5
$1 0^0 1 - 0 1^1 0$	cc	52	28	30		0.4	1.5
	cd	37			37	0.5	3.2
$0 3^1 1 - 0 1^1 0$	cc	44	33	31		0.6	0.6
	dd	40	27	28		0.4	0.5
$1 1^1 1 - 0 1^1 0$	cc	75	48	44		1.0	2.5
	dd	64	47	44		0.8	1.5
$1 5^1 0 - 0 1^1 0$	cc	23	22	28		0.4	0.9
	dd	30	27	28		0.8	0.9
$2 3^1 0 - 0 1^1 0$	cc	55	33	38		0.2	0.3
	dd	50	34	35		0.2	0.3
$3 1^1 0 - 0 1^1 0$	cc	62	38	37		0.2	0.3
	dd	60	37	37		0.3	0.0

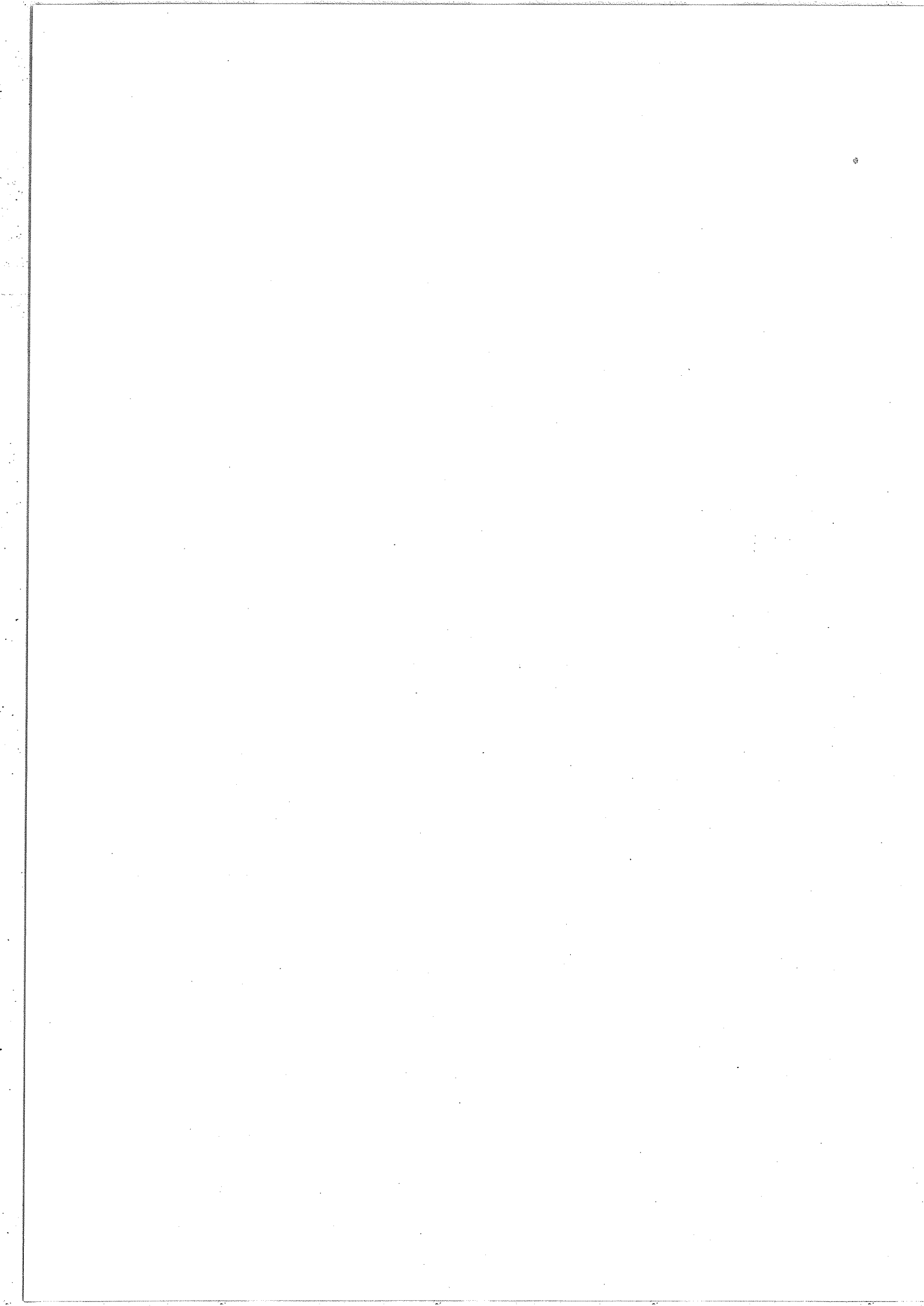


TABLE III-1.5 (continued 3)

1 2 ² 1 - 0 1 ¹ 0	cc	28	24	29	1.5	3.5	
	dd	26	24	28	2.0	3.0	
0 1 ¹ 2 - 0 1 ¹ 0	cc	62	42	39	0.3	0.9	
	dd	63	42	39	0.3	0.8	
1 3 ¹ 1 - 0 1 ¹ 0	cc	62	36	35	0.3	0.6	
	dd	58	36	35	0.3	0.6	
2 1 ¹ 1 - 0 1 ¹ 0	cc	65	40	39	0.2	0.5	
	dd	62	39	39	0.3	0.6	
2 5 ¹ 0 - 0 1 ¹ 0	cc	60	42	41	0.3	0.7	
	dd	47	34	34	0.3	0.6	
3 3 ¹ 0 - 0 1 ¹ 0	cc	60	41	29	4.5	11.0	
	dd	60	41	29	4.5	11.0	
4 1 ¹ 0 - 0 1 ¹ 0	cc	46	35	27	0.8	2.0	
	dd	66	46	37	0.2	0.7	
1 1 ¹ 2 - 0 1 ¹ 0	cc	55	34	33	0.9	3.0	
	dd	51	37	26	0.8	1.9	
2 3 ¹ 1 - 0 1 ¹ 0	cc	36	28	24	1.4	3.0	
	dd	35	26	24	1.2	2.7	
3 1 ¹ 1 - 0 1 ¹ 0	cc	25	18	28	1.7	3.5	
	dd	30	17	28	1.3	3.0	
0 2 ² 1 - 0 2 ² 0	cc	96	53	65	0.9	2.8	
	dd	100	55	64	0.7	2.5	
1 4 ² 0 - 0 2 ² 0	cc	67	43	40	0.6	2.5	
	dd	64	38	42	0.6	1.9	
2 2 ² 0 - 0 2 ² 0	cc	71	51	45	0.7	2.8	
	dd	72	51	45	0.5	1.4	
0 3 ³ 1 - 0 2 ² 0	cc	52	32	37	1.	4.	
	dd	52	32	37	0.8	2.3	
	cd	29			41	0.8	2.5
	dc	18			42	0.4	0.6
0 4 ² 1 - 0 2 ² 0	cc	45	29	30	0.7	1.6	
	dd	45	29	30	0.7	1.6	

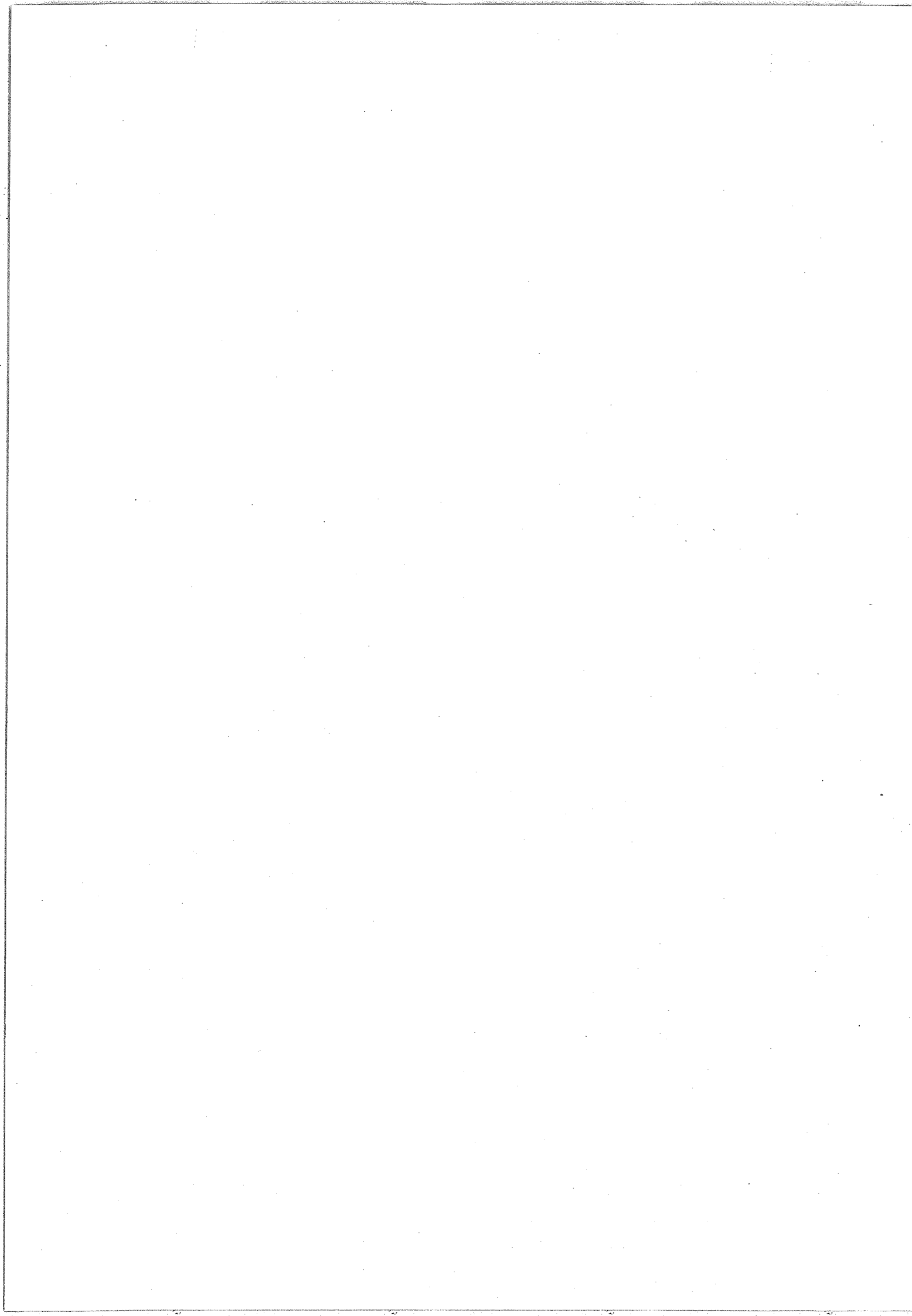
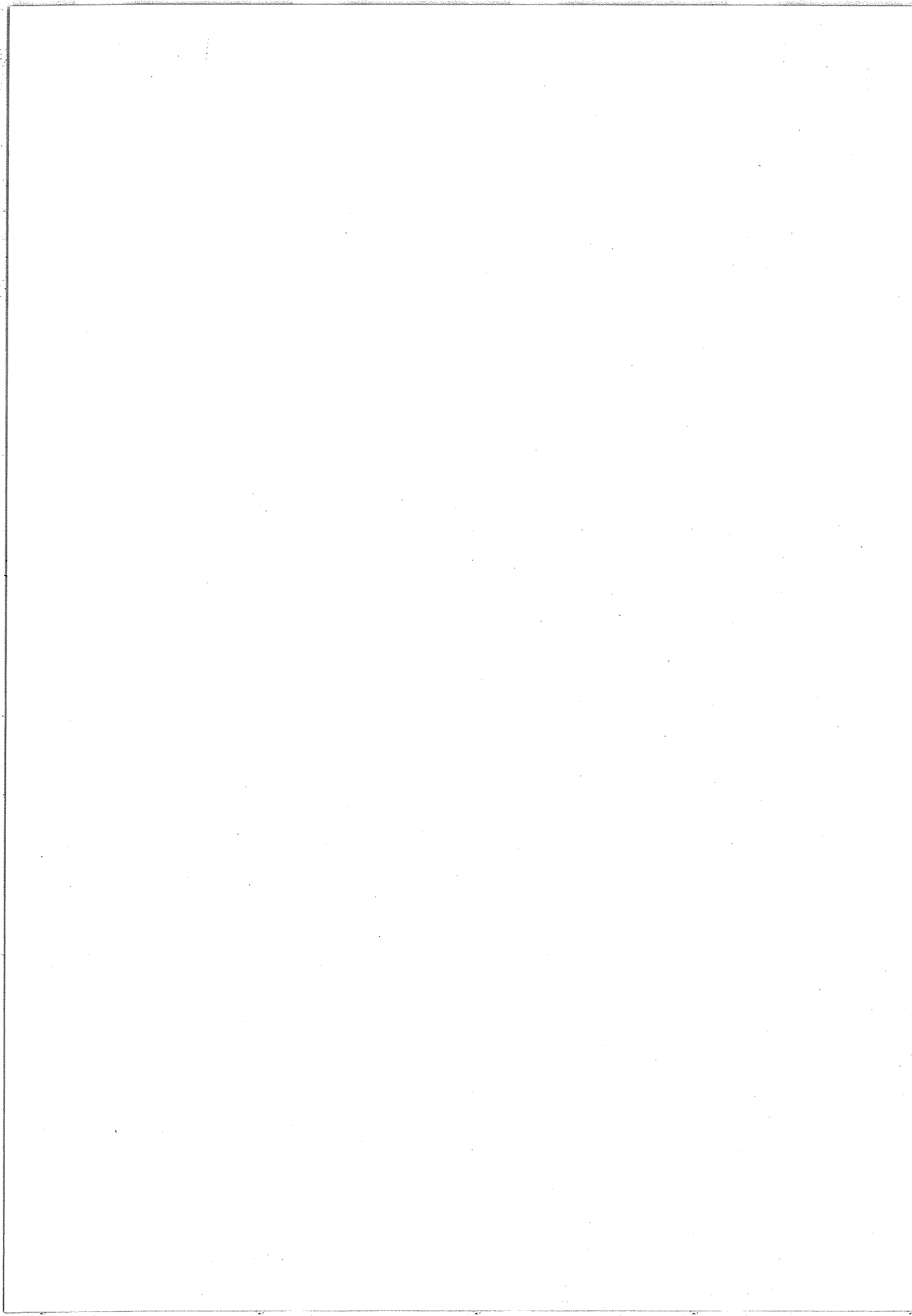


TABLE III-1.5 (continued 4)

$1 2^2 1 - 0 2^2 0$	45	45	0	0.4	1.6	
$0 2^2 2 - 0 2^2 0$	44	25	42	0.6	1.9	
$0 2^0 1 - 0 2^0 0$	91	52	52	0.1	0.3	
$1 4^0 0 - 0 2^0 0$	75	44	44	0.2	0.8	
$2 2^0 0 - 0 2^0 0$	59	46	44	0.2	0.9	
$3 0^0 0 - 0 2^0 0$	66	36	34	0.4	1.2	
$0 3^1 1 - 0 2^0 0$	59	36	37	0.3	0.9	
	36			44	0.2	0.5
$0 4^0 1 - 0 2^0 0$	42	31	28	1.8	5.0	
$1 2^0 1 - 0 2^0 0$	91	44	48	0.1	0.2	
$0 2^0 2 - 0 2^0 0$	49	26	40	1.3	2.5	



APPENDICE III-2

PARAMETRES MOLECULAIRES EFFECTIFS DES NIVEAUX VIBRATIONNELS
ET DES BANDES DE VIBRATION-ROTATION DE
 $^{14}_N^{15}_N^{16}_O$

- La Table III-2.1 donne les valeurs des constantes B, D des niveaux 00^0_0 , 01^{1cd}_0 , 10^0_0 , 02^0_2 , déterminées par la méthode des différences combinatoires. Ces valeurs sont fixées lors de la détermination des constantes des états supérieurs.

Les autres Tables donnent les résultats d'analyses semblables à celles reportées dans les Tables de l'Appendice III.1.

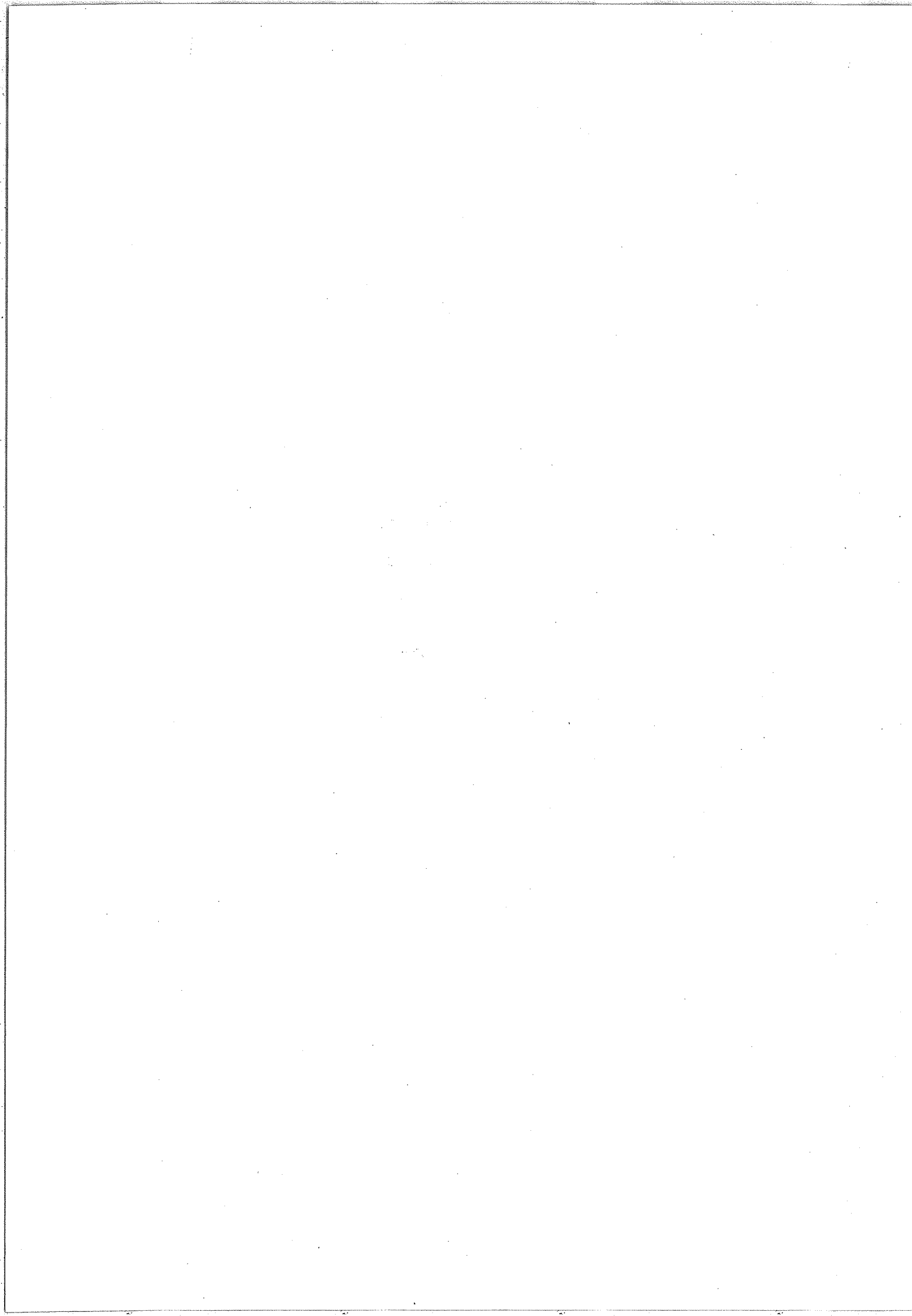


TABLE-III 2.1

$^{14}_N^{15}_N^{16}_O$: ROTATIONAL CONSTANTS OBTAINED
FROM LOWER STATE COMBINATION DIFFERENCES.

LEVEL	POSITION	B	D ($\times 10^{10}$)
0 0 ⁰ 0		0.4189825 \pm 2	1 763.2 \pm 3
0 1 ¹ 0	575.434 \pm 1	0.4191095 \pm 15	1 785. \pm 3
		0.4199183 \pm 7	1 793. \pm 2
1 0 ⁰ 0	1 280.356 \pm 1	0.4171276 \pm 6	1 754. \pm 2
0 2 ⁰ 0 *	1 144.335 \pm 1	0.4199190 \pm 10	2 819. \pm 10
0 2 ² 0	1 151.031 \pm 1	0.420049 \pm 3	1 029. \pm 12
		0.420055 \pm 3	1 875. \pm 8

* H = (57 \pm 3) 10^{-13}

$^{14}_N^{15}_N^{16}_O$: ROTATIONAL CONSTANTS OBTAINED FROM BANDS WITH 1 0⁰ 0 AS LOWER STATE.

UPPER LEVEL	BAND ORIGIN	B'	D' ($\times 10^{10}$)	H' ($\times 10^{13}$)
1 0 ⁰ 1	2 151.8386 \pm 1	0.4137923 \pm 1	1 745.3 \pm 3	
2 2 ⁰ 0	2 429.4602 \pm 1	0.4162582 \pm 2	2 679. \pm 4	40. \pm 1
3 0 ⁰ 0	2 536.1216 \pm 1	0.4135253 \pm 1	1 664. \pm 2	5.6 \pm 7
1 1 ¹ 1	2 718.2182 \pm 2	0.4148586 \pm 5	1 749. \pm 15	
0 0 ⁰ 2	3 046.2635 \pm 1	0.4123175 \pm 1	1 750. \pm 1	
2 0 ⁰ 1	3 397.445 \pm 1	0.4119526 \pm 3	1 716. \pm 2	

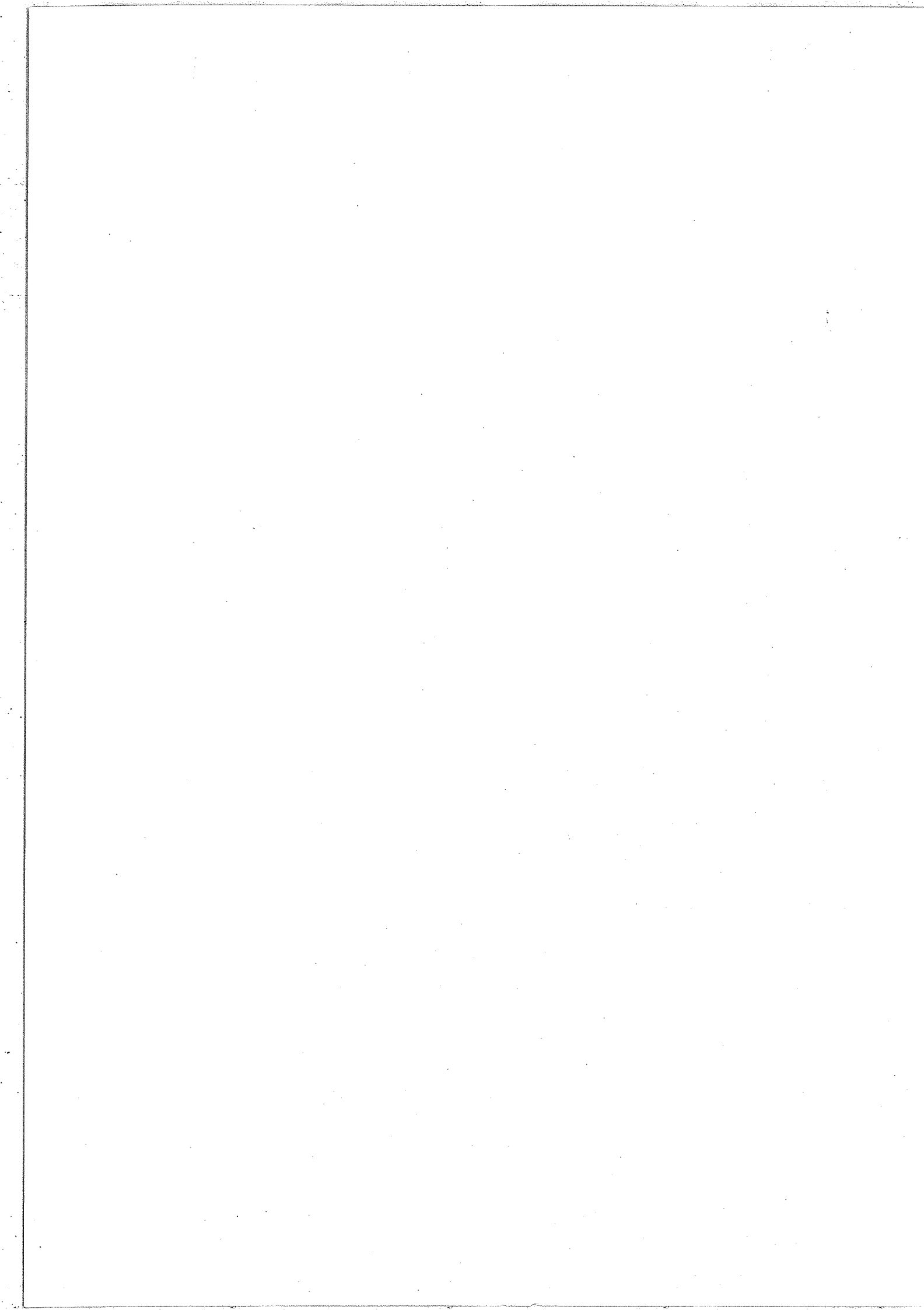


TABLE III-2.2

$^{14}_N$ $^{15}_N$ $^{16}_O$ ROTATIONAL CONSTANTS OBTAINED FROM BANDS WITH $0\ 0\ 0$ AS LOWER STATE.

UPPER LEVEL	BAND ORIGIN	B'	D' ($\times 10^{10}$)	H' ($\times 10^{13}$)	
1 1 ¹ 0	cc	1 860.1909 \pm 1	0.4172738 \pm 1	1 776. \pm 1	1.2 \pm 3
	dc		0.4182913 \pm 7	1 777.2 \pm 2	
0 0 ⁰ 1		2 177.6581 \pm 1	0.4156541 \pm 1	1 756.6 \pm 5	0.22 \pm 7
0 4 ⁰ 0		2 278.1927 \pm 1	0.4206853 \pm 2	5 053. \pm 3	320. \pm 1
0 4 ^{2c} 0		2 284.3567 \pm 4	0.420762 \pm 1	-937. \pm 10	-336. \pm 3
1 2 ⁰ 0		2 431.3229 \pm 1	0.4180931 \pm 1	2 768.9 \pm 6	53.6 \pm 1
1 2 ^{2c} 0		2 439.6006 \pm 1	0.4182763 \pm 2	849. \pm 1	-54.6 \pm 3
2 0 ⁰ 0		2 552.4083 \pm 1	0.4152987 \pm 1	1 729.5 \pm 3	2.4 \pm 3
0 1 ¹ 1	cc		0.4158253 \pm 1	1 776. \pm 1	0.15 \pm 7
	dc	2 739.5986 \pm 1	0.4166195 \pm 3	1 787.3 \pm 3	
1 3 ¹ 0	cc		0.4176743 \pm 8	2 233. \pm 15	37. \pm 7
	dc	3 003.3182 \pm 1	0.4193490 \pm 15	2 253. \pm 20	
2 1 ¹ 0	cc		0.4154665 \pm 1	1 742. \pm 1	
	dc	3 136.9785 \pm 1	0.4164674 \pm 14	1 695. \pm 4	
0 2 ⁰ 1		3 295.4639 \pm 1	0.4166690 \pm 2	2 833. \pm 2	62.6 \pm 7
1 0 ⁰ 1		3 432.1943 \pm 3	0.4137943 \pm 4	1 755. \pm 3	1.8 \pm 4
1 4 ⁰ 0		3 568.5196 \pm 2	0.4186049 \pm 14	4 755. \pm 29	201. \pm 15
2 2 ⁰ 0		3 709.8158 \pm 1	0.4162592 \pm 2	2 687. \pm 3	43. \pm 1
3 0 ⁰ 0		3 816.4776 \pm 1	0.4135255 \pm 3	1 664. \pm 3	6.2 \pm 7
1 1 ¹ 1	cc	3 998.5732 \pm 2	0.4139892 \pm 13	1 738. \pm 15	
0 0 ⁰ 2		4 326.6213 \pm 1	0.4123189 \pm 3	1 764. \pm 2	3.4 \pm 4
1 2 ⁰ 1		4 556.7692 \pm 1	0.4148383 \pm 10	2 697. \pm 16	33. \pm 7
2 0 ⁰ 1		4 677.8016 \pm 1	0.4119542 \pm 3	1 737. \pm 2	6.9 \pm 5
0 1 ¹ 2	cc	4 875.0680 \pm 2	0.4133139 \pm 7	1 804. \pm 5	
3 2 ⁰ 0		4 979.7038 \pm 1	0.4143998 \pm 8	2 599. \pm 16	32. \pm 8
4 0 ⁰ 0		5 073.0698 \pm 1	0.4118627 \pm 4	1 518. \pm 5	12. \pm 2
1 0 ⁰ 2		5 555.6463 \pm 1	0.4104490 \pm 7	1 724. \pm 6	
3 0 ⁰ 1		5 914.7107 \pm 2	0.4101691 \pm 7	1 630. \pm 5	

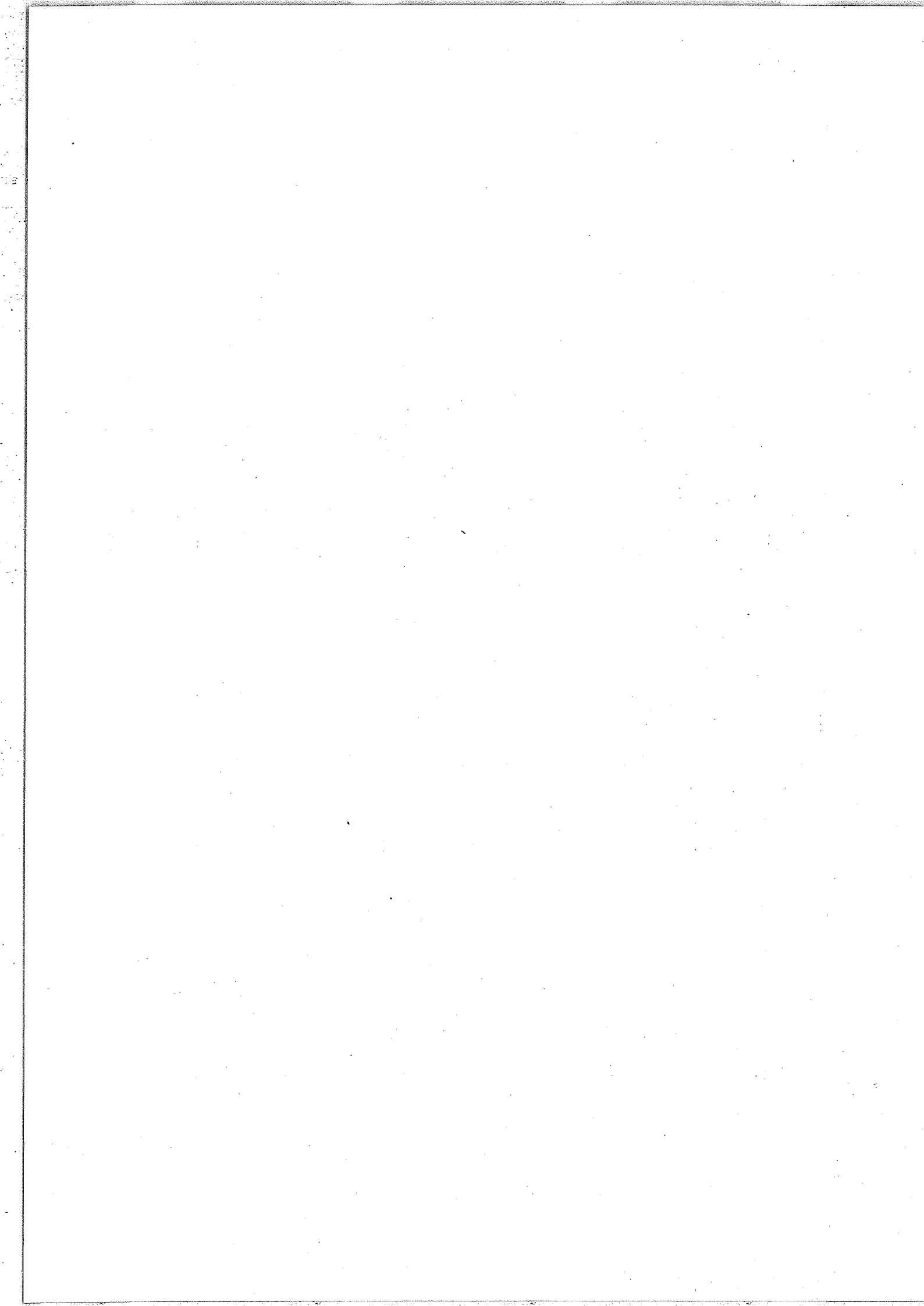


TABLE III-2.3

$^{14}_N$ $^{15}_N$ $^{16}_O$ ROTATIONAL CONSTANTS OBTAINED FROM BANDS WITH $0\ 1^1\ 0$ AS LOWER STATE.

UPPER LEVEL	BAND ORIGIN	B'	D' ($\times 10^{10}$)	H' ($\times 10^{13}$)
$1\ 2^0\ 0$	cc		0.4180881 ± 3	$2\ 670. \pm 4$
	cd	$1\ 855.8889 \pm 1$	0.4180865 ± 12	$2\ 656. \pm 10$
$1\ 2^2\ 0$	cc		0.4182793 ± 6	$889. \pm 11$
	dd	$1\ 864.1653 \pm 1$	0.4182791 ± 3	$1\ 781. \pm 3$
	cd	$.1621 \pm 4$	0.418292 ± 1	$1\ 051. \pm 8$
	dc	$.1638 \pm 6$	0.418283 ± 3	$1\ 772. \pm 10$
$2\ 0^0\ 0$	cc		0.4152983 ± 5	$1\ 723. \pm 6$
	cd	$1\ 976.9744 \pm 1$	0.4152979 ± 11	$1\ 727. \pm 4$
$0\ 1^1\ 1$	cc		0.4158255 ± 1	$1\ 779.3 \pm 6$
	dd	$2\ 164.1642 \pm 1$	0.4166188 ± 1	$1\ 788.0 \pm 6$
$0\ 5^1\ 0$	cc		0.4193855 ± 5	$2\ 925. \pm 11$
	dd	$2\ 267.9181 \pm 1$	0.4221842 ± 5	$3\ 010. \pm 10$
$1\ 3^1\ 0$	cc		0.4176716 ± 1	$2\ 193. \pm 1$
	dd	$2\ 427.8841 \pm 1$	0.4193478 ± 1	$2\ 257. \pm 1$
$2\ 1^1\ 0$	cc		0.4154667 ± 1	$1\ 748. \pm 1$
	dd	$2\ 561.5448 \pm 2$	0.4164658 ± 2	$1\ 693. \pm 1$
$0\ 2^0\ 1$	cc		0.4156700 ± 2	$2\ 845. \pm 1$
	cd	$2\ 720.0289 \pm 5$	0.416662 ± 8	$2\ 711. \pm 10$
$0\ 2^2\ 1$	cc		0.4167793 ± 2	$800. \pm 2$
	dd	$2\ 726.3667 \pm 1$	0.4167808 ± 1	$1\ 805.9 \pm 2$
	cd		0.416790 ± 5	$879. \pm 10$
	dc		0.416783 ± 3	$1\ 813. \pm 8$
$1\ 0^0\ 1$	cc		0.4137926 ± 2	$1\ 744. \pm 1$
	cd	$2\ 856.7598 \pm 1$	0.4137919 ± 9	$1\ 745. \pm 3$
$0\ 3^1\ 1$	cc		0.4163628 ± 9	$2\ 198. \pm 17$
	dd	$3\ 276.7326 \pm 1$	0.4178942 ± 8	$2\ 209. \pm 16$
$1\ 1^1\ 1$	cc		0.4139924 ± 6	$1\ 767. \pm 2$
	dd	$3\ 423.1424 \pm 50$	0.4148535 ± 10	$1\ 732. \pm 3$
$2\ 3^1\ 0$	cc		0.4137711 ± 5	$2\ 153. \pm 6$
	dd	$3\ 708.5255 \pm 1$	0.4175759 ± 7	$2\ 206. \pm 7$
$3\ 1^1\ 0$	cc		0.4137175 ± 81	$1\ 778. \pm 71$
	dd	$3\ 830.6964 \pm 1$	0.4148568 ± 5	$1\ 576. \pm 4$
$0\ 1^1\ 2$	cc		0.4125320 ± 2	$1\ 768. \pm 1$
	dd	$4\ 299.6344 \pm 1$	0.4133117 ± 2	$1\ 782. \pm 1$
$2\ 1^1\ 1$	cc		0.4121877 ± 7	$1\ 758. \pm 10$
	dd	$4\ 673.5170 \pm 1$	0.4131542 ± 3	$1\ 679. \pm 2$

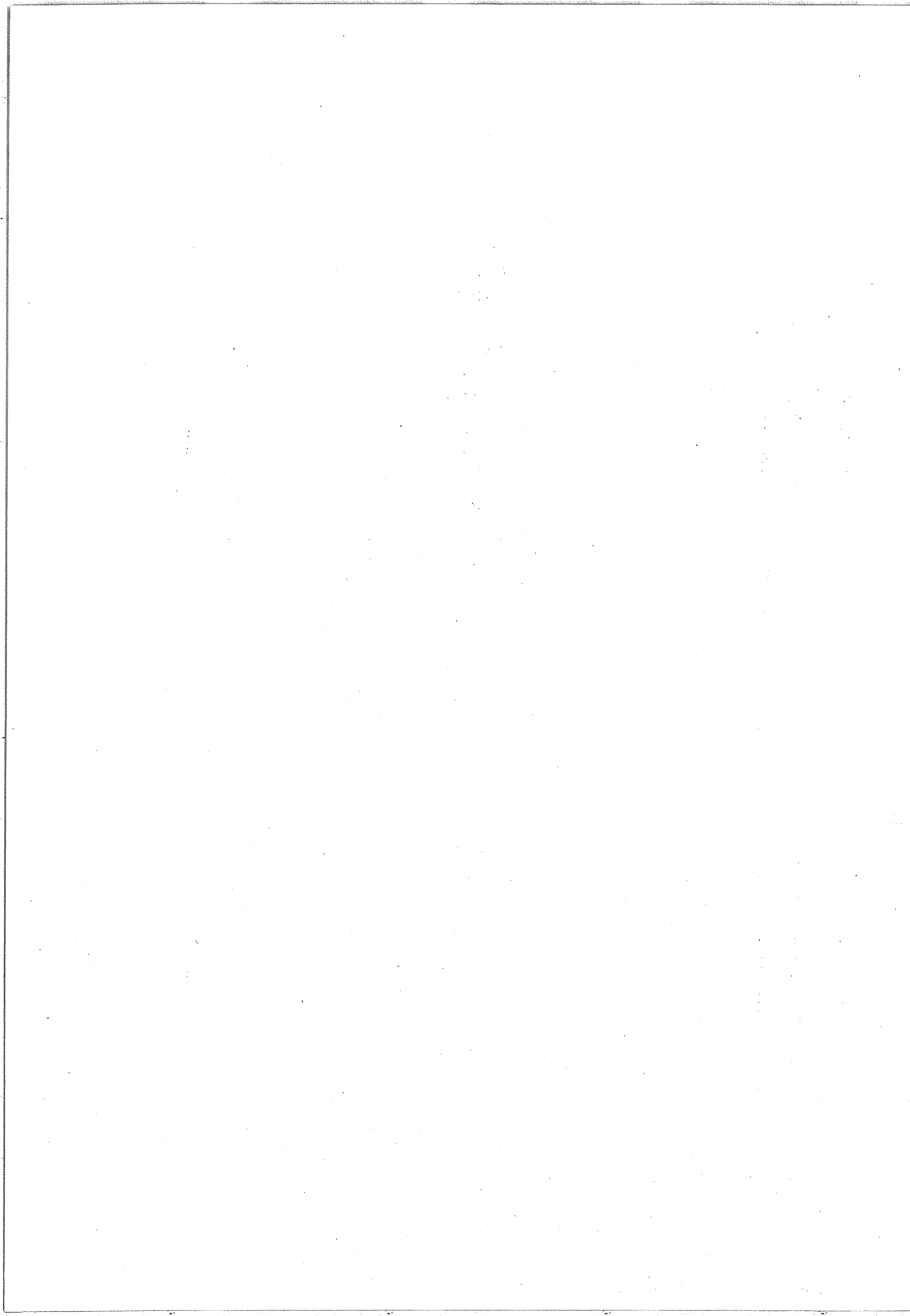


TABLE III-2.4

$^{14}_N^{15}_N^{16}_O$ ROTATIONAL CONSTANTS OBTAINED FROM BANDS WITH $0\ 2^0\ 0$, $0\ 2^2\ 0$, $0\ 3^1\ 0$, $0\ 3^3\ 0$ AS LOWER STATE.

UPPER LEVEL	LOWER LEVEL	BAND ORIGIN	B'	B'' - B'	D'	D' - D'' ($\times 10^{10}$)	H'	H'' - H' ($\times 10^{13}$)
$0\ 2^0\ 1$	$0\ 2^0\ 0$	$2\ 151.1286 \pm 1$	0.416666 ± 1	$3\ 251$	$2\ 824 \pm 10$	12	61 ± 3	-5
$0\ 6^0\ 0$	$0\ 2^0\ 0$	$2\ 259.2484 \pm 4$	0.42122 ± 2	$-1\ 403$	$4\ 612 \pm 500$	$5\ 824$	-2.9 ± 3	$-1\ 420$
$1\ 4^0\ 0$	$0\ 2^0\ 0$	$2\ 424.1842 \pm 1$	0.418811 ± 3	$1\ 111$	$4\ 910 \pm 66$	$2\ 030$	274 ± 39	-198
$2\ 2^0\ 0$	$0\ 2^0\ 0$	$2\ 565.4808 \pm 1$	0.416256 ± 1	$3\ 661$	$2\ 661 \pm 17$	-132	36 ± 5	12
$0\ 3^1\ 1$	$0\ 2^0\ 0$	$2\ 707.8317 \pm 10$	0.416364 ± 2	$3\ 554$	$2\ 251 \pm 42$	-555	48 ± 20	27
			0.417895 ± 5	$2\ 024$	$2\ 256 \pm 40$	-563	-15 ± 5	72
$0\ 4^0\ 1$	$0\ 2^0\ 0$	$3\ 259.3979 \pm 10$	0.41748 ± 30	$2\ 438$	$4\ 422 \pm 190$	$1\ 653$		
$1\ 2^0\ 1$	$0\ 2^0\ 0$	$3\ 412.4342 \pm 1$	0.414839 ± 3	$5\ 078$	$2\ 671 \pm 21$	-66		
$0\ 2^2\ 1$	$0\ 2^2\ 0$	$2\ 150.7694 \pm 1$	0.416779 ± 4	$3\ 253$	972 ± 14	-14		
			0.416803 ± 3	$3\ 254$	$1\ 877 \pm 10$	-8		
$1\ 4^2\ 0$	$0\ 2^2\ 0$	$2\ 424.8122 \pm 2$	0.418935 ± 5	$1\ 091$	-748 ± 48	$-1\ 547$	-274 ± 12	210
			0.418944 ± 4	$1\ 092$	$2\ 197 \pm 15$	373		
$2\ 2^2\ 0$	$0\ 2^2\ 0$	$2\ 569.2751 \pm 1$	0.416572 ± 10	$3\ 471$	$1\ 020 \pm 42$	-11		
			0.416587 ± 3	$3\ 466$	$1\ 790 \pm 14$	-104		
$0\ 5^1\ 1$	$0\ 2^2\ 0$	$2\ 701.134 \pm 2$	0.417781 ± 8	$2\ 704$	$1\ 483 \pm 53$	-375		
			0.417907 ± 8	$2\ 136$	$2\ 364 \pm 73$	478		
$0\ 3^3\ 1$	$0\ 2^2\ 0$	$2\ 713.2188 \pm 4$	0.41731 ± 1	$2\ 709$	$1\ 407 \pm 73$	556		
			0.417335 ± 6	$2\ 704$	$1\ 472 \pm 42$	-377		
$0\ 4^2\ 1$	$0\ 2^2\ 0$	$3\ 258.5367 \pm 5$	0.41764 ± 2	$2\ 408$	74 ± 230	$1\ 169$		
			0.417602 ± 5	$2\ 434$	$2\ 233 \pm 30$	402		
$1\ 2^2\ 1$	$0\ 2^2\ 0$	$3\ 413.6264 \pm 2$	0.415058 ± 5	$5\ 010$	$1\ 781 \pm 36$	-87		
$0\ 3^1\ 1$	$0\ 3^1\ 0$	$2\ 137.5470 \pm 2$	0.41729 ± 1	$3\ 290$	$2\ 913 \pm 230$	-132		
			0.418161 ± 7	$3\ 303$	$1\ 621 \pm 130$	-6		
$0\ 3^3\ 1$	$0\ 3^3\ 0$	$2\ 137.473 \pm 1$	0.41731 ± 1	$3\ 214$	$1\ 276 \pm 150$	-28		
$2\ 3^3\ 0$	$0\ 3^3\ 0$	$2\ 575.860 \pm 1$	0.417121 ± 5	$3\ 416$	$1\ 406 \pm 38$	-40		

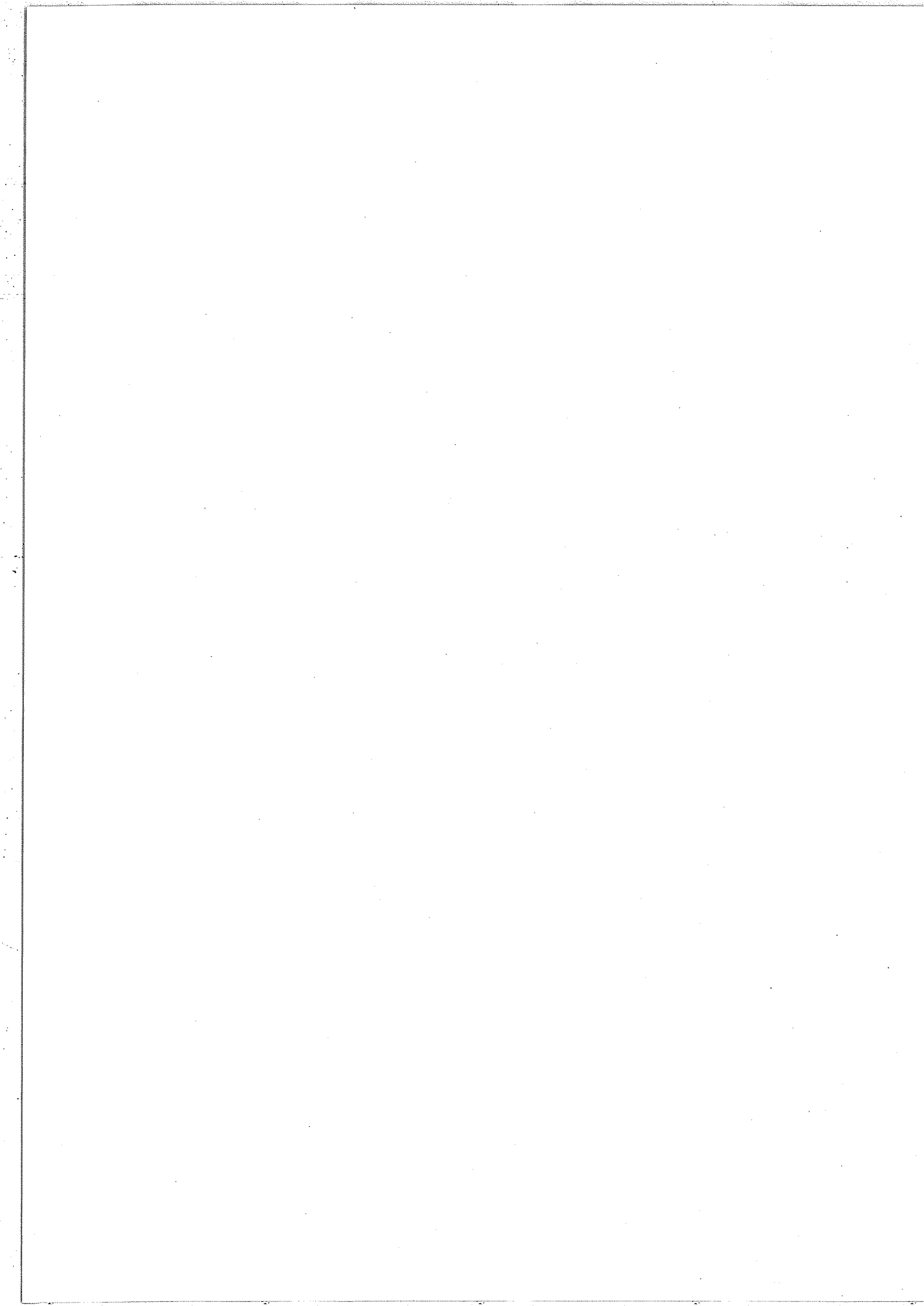
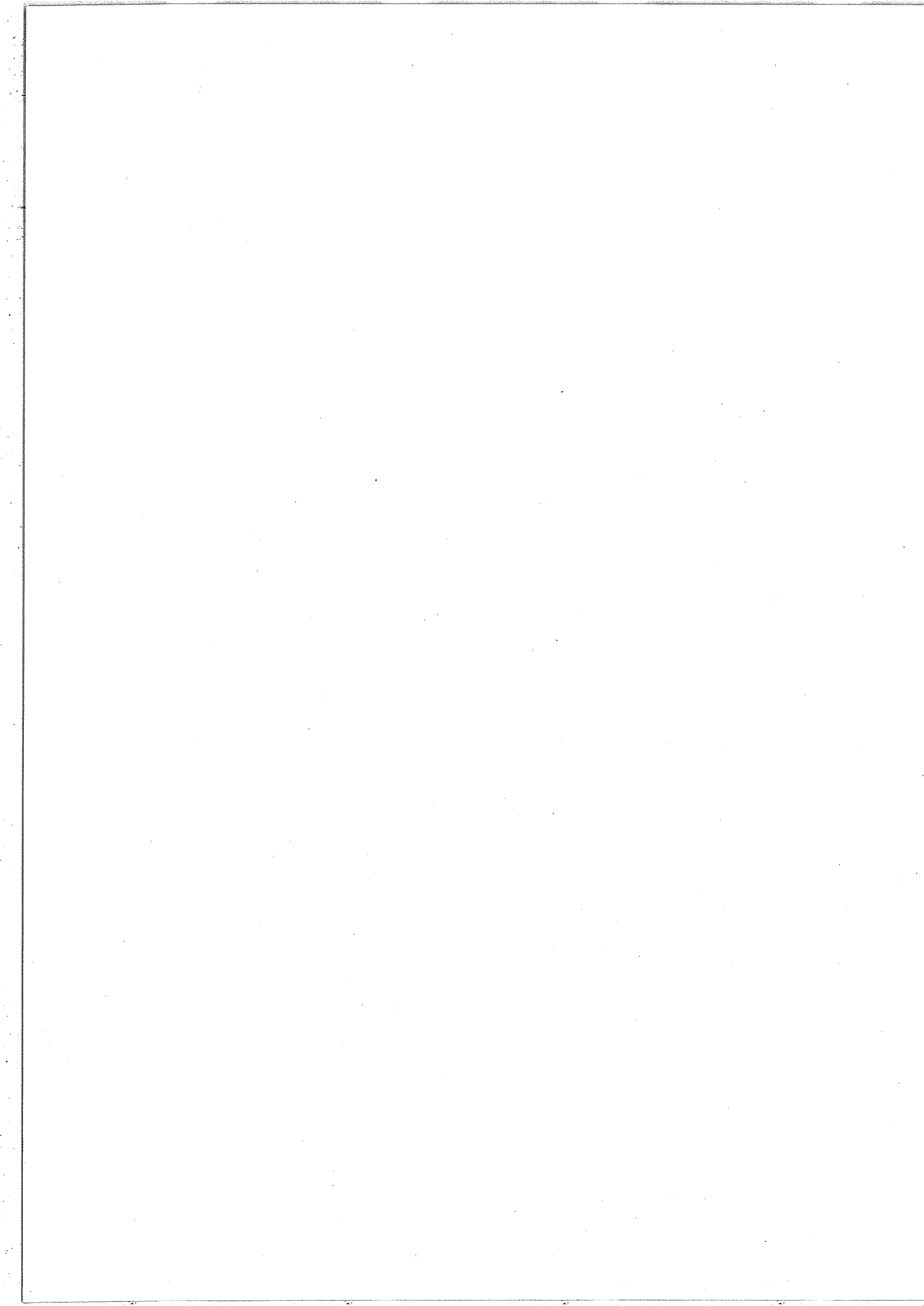


TABLE III-2.5

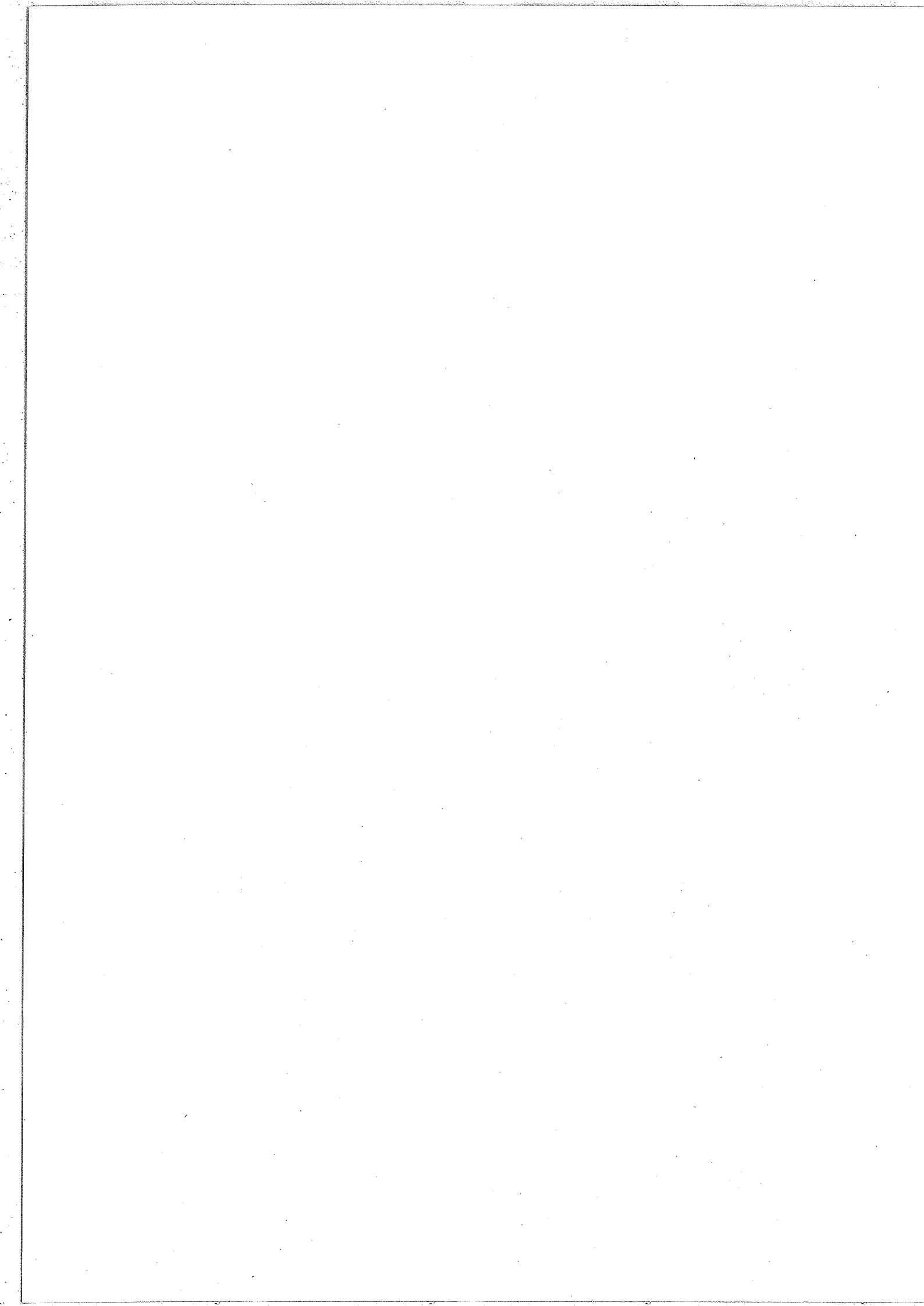
$^{14}\text{N}, ^{15}\text{N}, ^{16}\text{O}$: NUMBER OF LINES USED IN THE ANALYSIS.

PRECISION OF THE RESULTS.

TRANSITION			N	R	P	Q	V(J)	R v S
			LINES	MAX	MAX	MAX	($\times 10^3$)	($\times 10^4$)
1 1 ¹ 1	0 0 ⁰ 0	cc	94	45	51		0.4	1.0
		dc	47			56	0.6	1.7
0 0 ⁰ 1	0 0 ⁰ 0		126	73	73		0.6	2.6
0 4 ⁰ 0	0 0 ⁰ 0		76	42	45		0.4	1.7
0 4 ^{2c} 0	0 0 ⁰ 0		38	44	42		0.6	2.1
1 2 ⁰ 0	0 0 ⁰ 0		117	59	60		0.6	1.3
1 2 ^{2c} 0	0 0 ⁰ 0		68	55	55		0.7	1.5
2 0 ⁰ 0	0 0 ⁰ 0		144	75	77		0.4	1.6
0 1 ¹ 1	0 0 ⁰ 0	cc	130	68	67		0.7	1.8
		dc	54			57	0.5	1.5
1 3 ¹ 0	0 0 ⁰ 0	cc	33	36			0.4	1.7
		dc	19			33	0.6	1.5
2 1 ¹ 0	0 0 ⁰ 0	cc	50	47	14		0.6	1.6
		dc	36			38	0.2	0.5
0 2 ⁰ 1	0 0 ⁰ 0		89	46	46		0.4	1.5
1 0 ⁰ 1	0 0 ⁰ 0		94	45	51		0.4	1
1 4 ⁰ 0	0 0 ⁰ 0		59	35	32		1.8	5
2 2 ⁰ 0	0 0 ⁰ 0		85	44	47		0.6	1.9
3 0 ⁰ 0	0 0 ⁰ 0		94	54	54			3.8
1 1 ¹ 1	0 0 ⁰ 0	cc	40	24	31		1.5	5.3
		dc						
0 0 ⁰ 2	0 0 ⁰ 0		112	57	58		1	3.9
1 2 ⁰ 1	0 0 ⁰ 0		56	38	35		0.8	4
2 0 ⁰ 1	0 0 ⁰ 0		102	54	54		0.9	3.2
3 2 ⁰ 0	0 0 ⁰ 0		62	35	36		0.7	3.3
4 0 ⁰ 0	0 0 ⁰ 0		79	43	41		0.7	3.2
1 0 ⁰ 2	0 0 ⁰ 0		53	33	30		1.2	4.9
3 0 ⁰ 1	0 0 ⁰ 0		61	38	33		0.9	6.7
1 2 ⁰ 0	0 1 ¹ 0	cc	50	28	34		1	2.5
		cd	30			36	0.6	2.2
1 2 ² 0	0 1 ¹ 0	cc	48	27	38		0.9	2.7
		dd	55	29	37		0.7	2.3
		ed	35			45	1.3	3.5
		dc	25			45	2.4	5.5
2 0 ⁰ 0	0 1 ¹ 0	cc	46	25	29		0.6	2.6
		ed	33			34	0.6	2.5
0 1 ¹ 1	0 1 ¹ 0	cc	96	60	60		0.4	1
		dd	97	59	59		0.4	1
0 5 ¹ 0	0 1 ¹ 0	cc	50	34	31		1.2	4
		dd	43	33	31		0.6	2.7
1 3 ¹ 0	0 1 ¹ 0	cc	91	49	51		0.5	1.4
		dd	86	51	51		0.5	1.3
2 1 ¹ 0	0 1 ¹ 0	cc	85	57	57		0.6	1.7
		dd	90	56	59		0.8	2.1
0 2 ⁰ 1	0 1 ¹ 0	cc	97	55	57		0.5	1.8
		cd	33			36	0.8	2
0 2 ² 1	0 1 ¹ 0	cc	93	57	54		0.6	1.7
		dd	82	54	46		0.6	2.2
		ed	31			41	1.2	2.5
		dc	22			40	0.4	1.5
1 0 ⁰ 1	0 1 ¹ 0	cc	64	29	43		0.6	2.1
		cd	41			42	0.5	2
0 3 ¹ 1	0 1 ¹ 0	cc	58	35	35		0.8	2.1
		dd	54	34	34		0.9	2.8

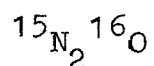


TRANSITION			N	R	P	Q	v(J)	RMS
			LINES	MAX	MAX	MAX	($\times 10^3$)	($\times 10^4$)
1 1 ¹ 1	0 1 ¹ 0	cc	74	50	53		3.5	12
		dd	68	51	52		7	18
2 3 ¹ 0	0 1 ¹ 0	cc	44	31	30		0.6	2.8
		dd	47	29	31		1	3.6
3 1 ¹ 0	0 1 ¹ 0	cc	46	30	35		17	47
		dd	57	30	37		0.8	3.4
0 1 ¹ 2	0 1 ¹ 0	cc	59	38	44		0.5	2
		dd	63	40	43		0.6	2.4
2 1 ¹ 1	0 1 ¹ 0	cc	58	36	42		0.8	3.1
		dd	57	35	42		0.8	2.7
1 0 ⁰ 1	1 0 ⁰ 0		70	38	46		0.4	0.9
2 2 ⁰ 0	1 0 ⁰ 0		60	41	43		0.5	1.4
3 0 ⁰ 0	1 0 ⁰ 0		70	42	47		0.5	1.5
1 1 ¹ 1	1 0 ⁰ 0	dc	27			40	1.2	2.5
0 0 ⁰ 2	1 0 ⁰ 0		65	35	35		0.4	1.4
2 0 ⁰ 1	1 0 ⁰ 0		58	35	38		0.8	3
0 2 ⁰ 1	0 2 ⁰ 0		87	42	51		0.4	1
0 6 ⁰ 0	0 2 ⁰ 0		44	35	28		3	9
1 4 ⁰ 0	0 2 ⁰ 0		54	35	30		0.6	2
2 2 ⁰ 0	0 2 ⁰ 0		62	40	45		0.4	1.4
0 3 ¹ 1	0 2 ⁰ 0	cc	59	35	45		0.4	1.3
		dc	39			46	0.6	1.5
0 4 ⁰ 1	0 2 ⁰ 0		64	34	40		16.6	41
1 2 ⁰ 1	0 2 ⁰ 0		56	32	35		1.3	4
0 2 ² 1	0 2 ² 0	cc	74	44	46		2.4	7
		dd	74	44	46		1.6	5
1 4 ² 0	0 2 ² 0	cc	49	43	49		0.7	2.6
		dd	50	43	27		2.7	8.6
2 2 ² 0	0 2 ² 0	cc	70	59	39		1	3.1
		dd	60	37	39		2.7	7.5
0 3 ¹ 1	0 2 ² 0	cd	18			26	0.5	1.5
		cc	47	45	34		2.3	8
0 3 ³ 1	0 2 ² 0	dd	38	43	32		1.8	6
		cd	20			39	0.9	2.5
		dc	29			38	2.5	4
		cc	45	23	38		2.2	10
1 2 ² 1	0 2 ² 0	dd	51	32	38		2	6
		dd	55	32	35		2.3	6.4
0 3 ¹ 1	0 3 ¹ 0	cc	40	28	46		0.8	3.1
		dd	35	28	46		1.4	5.2
0 3 ³ 1	0 3 ³ 0		41	19	37		1.9	6
2 3 ³ 0	0 3 ³ 0		43	40	31		0.4	5



APPENDICE III-3

PARAMETRES MOLECULAIRES EFFECTIFS DES NIVEAUX VIBRATIONNELS
ET DES BANDES DE VIBRATION-ROTATION DE



- Les informations contenues dans les Tables III-3.1 à III-3.5 sont de même nature que celles contenues dans les Tables de l'Appendice III-2.

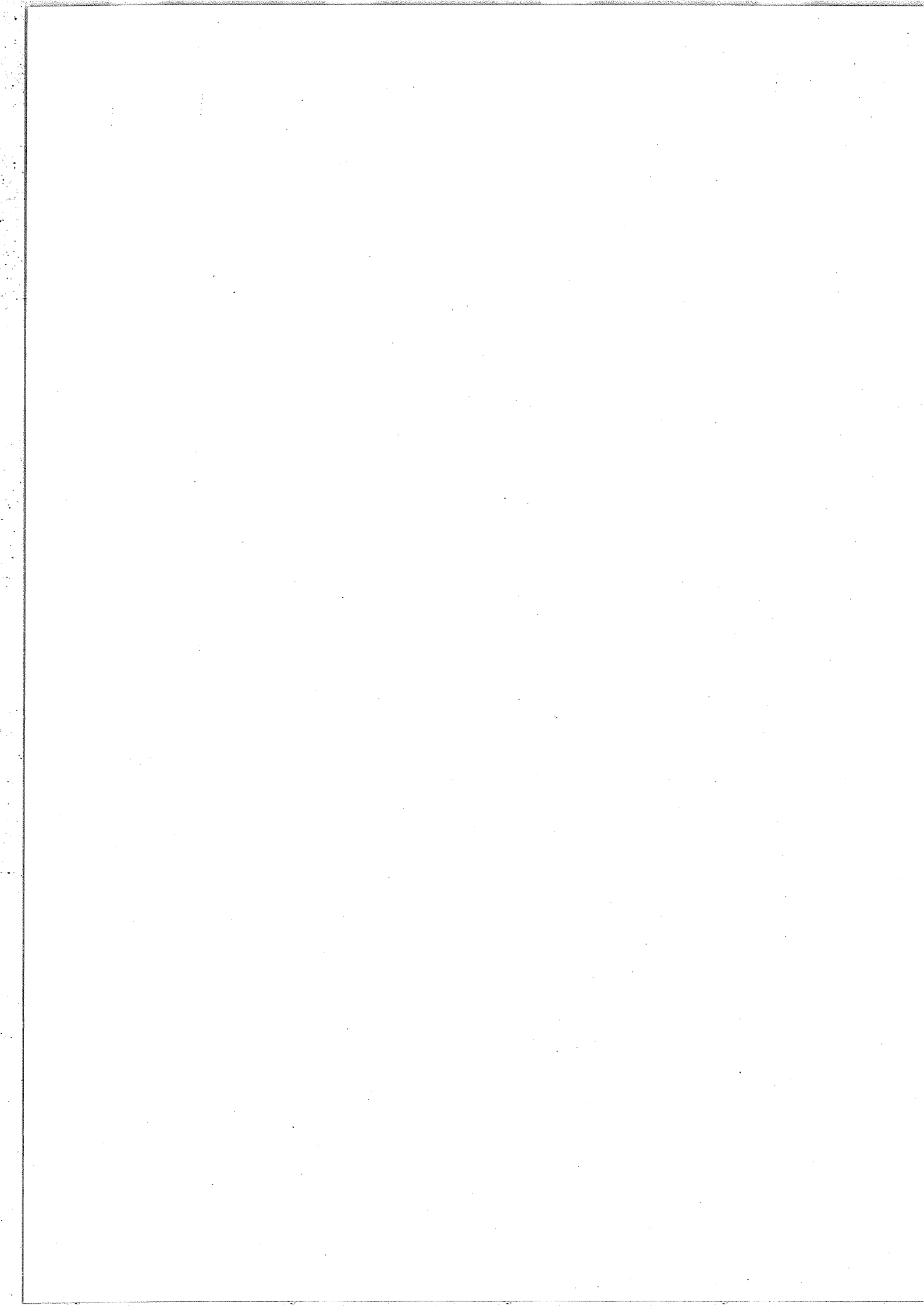


TABLE III-3.1

$^{15}\text{N}_2^{16}\text{O}$: ROTATIONAL CONSTANTS OBTAINED
WITH LOWER STATE COMBINATION DIFFERENCES.

LEVEL	POSITION	B	D ($\times 10^{10}$)
$0\ 0^0\ 0$		0.4048602 ± 6	$1\ 635.6 \pm 8$
$0\ 1^1\ 0$	c	0.4050021 ± 7	$1\ 656.0 \pm 8$
	d	571.894 ± 1	0.4057617 ± 6
			$1\ 663.8 \pm 9$
$0\ 2^0\ 0$	$1\ 136.453 \pm 1$	0.405741 ± 2	$2\ 294. \pm 6$
$1\ 0^0\ 0$	$1\ 265.335 \pm 1$	0.4031531 ± 9	$1\ 619. \pm 3$
$0\ 2^2\ 0$	c	0.405913 ± 4	$1\ 112. \pm 10$
	d	$1\ 143.961 \pm 1$	0.405900 ± 2
			$1\ 698. \pm 4$

$^{15}\text{N}_2^{16}\text{O}$: ROTATIONAL CONSTANTS OBTAINED FROM BANDS WITH $1\ 0^0\ 0$ AS LOWER STATE.

UPPER LEVEL	BAND ORIGIN	B'	D' ($\times 10^{10}$)	H' ($\times 10^{13}$)
$1\ 0^0\ 1$	$2\ 128.8285 \pm 1$	0.3998996 ± 1	$1\ 610.1 \pm 6$	
$2\ 2^0\ 0$	$2\ 409.3785 \pm 1$	0.402374 ± 1	$2\ 329. \pm 16$	$20. \pm 6$
$3\ 0^0\ 0$	$2\ 508.9030 \pm 1$	0.3999095 ± 1	$1\ 492. \pm 1$	6.4 ± 4
$2\ 0^0\ 1$	$3\ 360.2717 \pm 1$	0.3982227 ± 1	$1\ 568.7 \pm 9$	

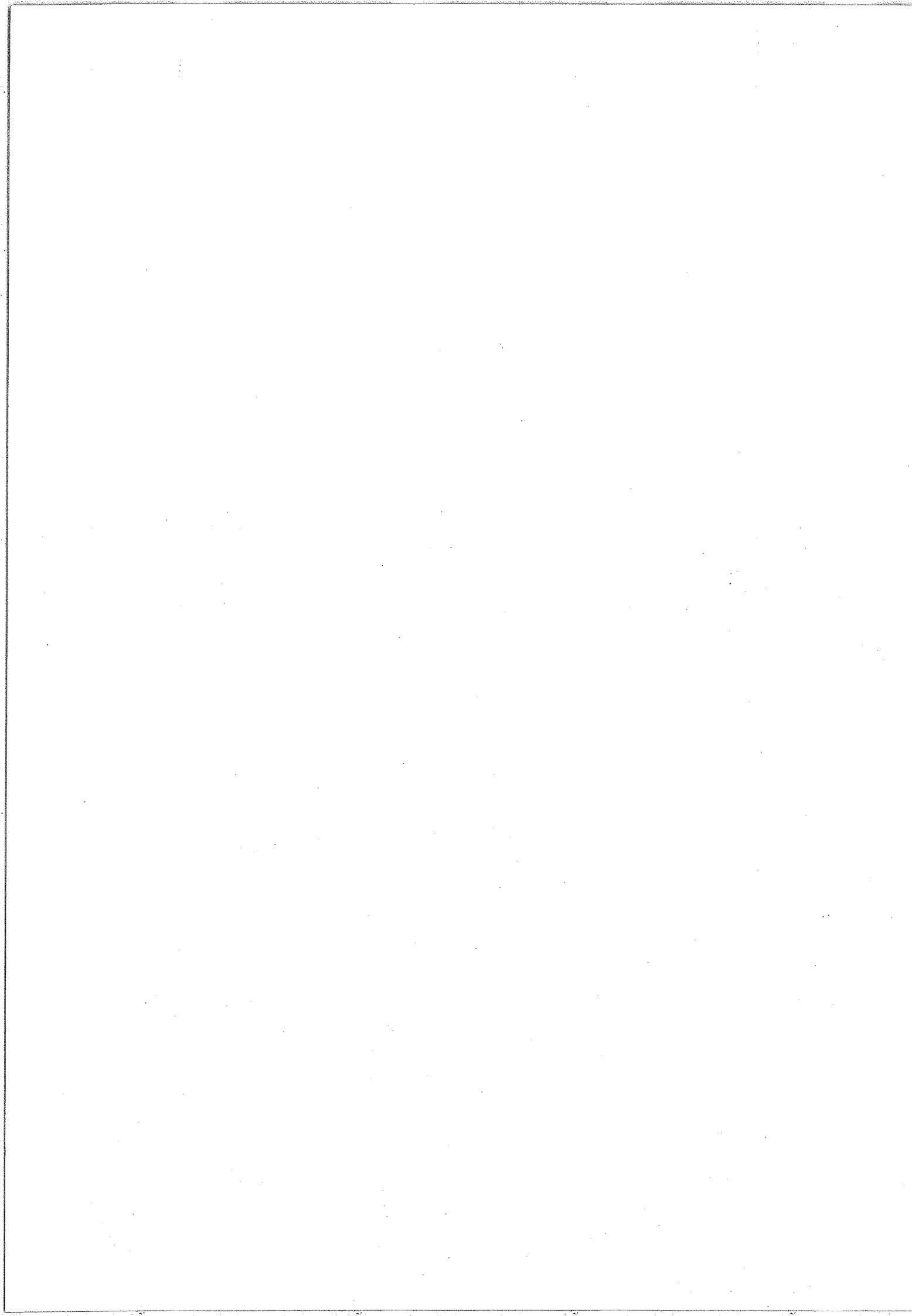


TABLE III-3.2

¹⁵N₂¹⁶O ROTATIONAL CONSTANTS OBTAINED FROM BANDS WITH THE GROUND STATE AS LOWER STATE.

UPPER LEVEL	BAND ORIGIN	B'	D' (x 10 ¹⁰)	H' (x 10 ¹³)	
1 1 ¹ 0	cc	1 842.4069 ± 2	0.4033186 ± 1	1 637.5 ± 2	
	dc		0.404167 ± 2	1 620. ± 2	
0 0 ⁰ 1		2 154.7256 ± 1	0.40161732 ± 4	1 630.1 ± 1	
0 4 ⁰ 0		2 261.4695 ± 1	0.4064882 ± 3	4 227. ± 3	211.8 ± 6
1 2 ⁰ 0		2 409.4564 ± 1	0.4040737 ± 1	2 414.8 ± 5	34.2 ± 6
1 2 ^{2c} 0		2 418.9466 ± 1	0.4042965 ± 1	938.6 ± 5	-35.9 ± 7
2 0 ⁰ 0		2 523.2538 ± 1	0.4014876 ± 1	1 587.1 ± 4	3.23 ± 6
0 1 ¹ 1	cc	2 713.1440 ± 1	0.40180017 ± 2	1 648.30 ± 5	
	dc		0.402687 ± 1	1 680. ± 2	
2 1 ¹ 0	cc	3 105.9393 ± 2	0.40164 ± 2	2 264. ± 360	
	dc		0.402646 ± 3	1 540. ± 2	
0 2 ⁰ 1		3 264.7111 ± 1	0.4025920 ± 1	2 489. ± 1	44.5 ± 2
1 0 ⁰ 1		3 394.1637 ± 3	0.3999013 ± 7	1 622. ± 4	1.2 ± 6
1 4 ⁰ 0		3 538.4330 ± 1	0.4047477 ± 7	4 012. ± 12	140. ± 7
2 2 ⁰ 0		3 674.7146 ± 1	0.4023755 ± 1	2 356. ± 1	29.9 ± 3
3 0 ⁰ 0		3 774.2399 ± 1	0.3999102 ± 3	1 514. ± 3	12.1 ± 9
1 1 ¹ 1	cc	3 957.7443 ± 1	0.400115 ± 3	1 634. ± 26	
	dc		0.400940 ± 2	1 611. ± 15	
0 0 ⁰ 2		4 281.3412 ± 2	0.3983675 ± 2	1 624.1 ± 6	
1 2 ⁰ 1		4 511.8808 ± 1	0.4009027 ± 7	2 401. ± 11	35. ± 4
2 0 ⁰ 1		4 625.6059 ± 2	0.3982207 ± 3	1 562. ± 1	
0 1 ¹ 2	dc	4 826.297 ± 1	0.399323 ± 8	1 615. ± 80	
3 2 ⁰ 0		4 932.0014 ± 1	0.4006308 ± 6	2 302. ± 10	30. ± 4
4 0 ⁰ 0		5 019.0832 ± 1	0.3984934 ± 6	1 303. ± 9	15. ± 3
1 0 ⁰ 2		5 495.1273 ± 1	0.3966400 ± 3	1 602. ± 2	
2 2 ⁰ 1		5 750.7249 ± 2	0.3992018 ± 8	2 276. ± 6	
3 0 ⁰ 1		5 849.4703 ± 1	0.3966336 ± 3	1 457. ± 1	
0 0 ⁰ 3		6 379.8622 ± 1	0.3951133 ± 4	1 626. ± 3	

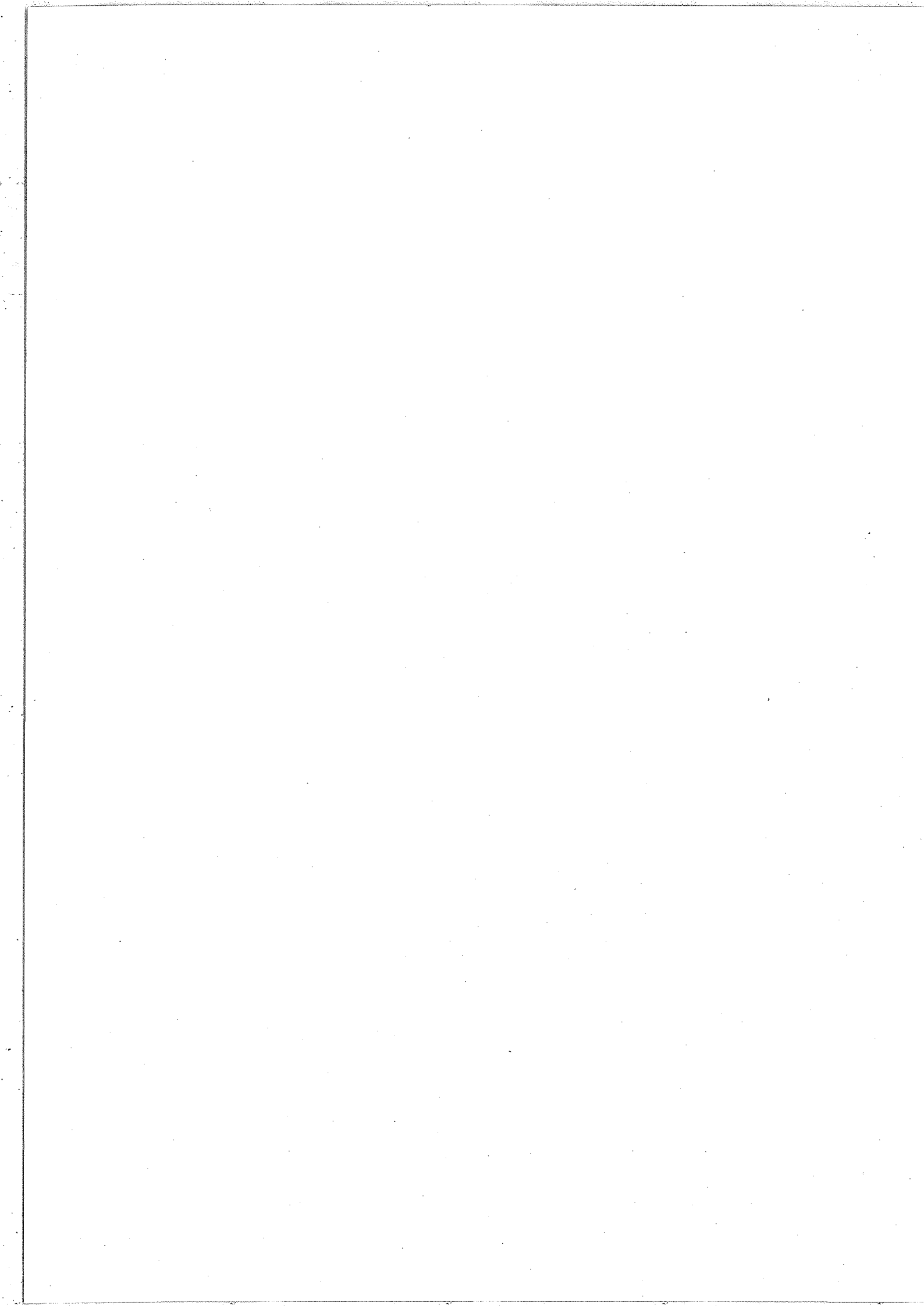


TABLE III-3.3

$^{15}\text{N}_2^{16}\text{O}$ ROTATIONAL CONSTANTS OBTAINED FROM BANDS WITH $0\ 1^1\ 0$ AS LOWER STATE.

UPPER LEVEL	BAND ORIGIN	B'	D' ($\times 10^{10}$)	H' ($\times 10^{13}$)	
$1\ 2^0\ 0$	cc	0.4040735 ± 3	$2\ 396. \pm 7$	$23. \pm 4$	
	cd	$1\ 837.5527 \pm 5$	0.404073 ± 1	$2\ 416. \pm 16$	$35. \pm 9$
$1\ 2^2\ 0$	cc	0.4042986 ± 3	$957. \pm 6$	$-30. \pm 3$	
	dd	0.4042077 ± 2	$1\ 644. \pm 1$		
$2\ 0^0\ 0$	cc	0.40148737 ± 7	$1\ 578.5 \pm 5$		
	cd	$1\ 951.3600 \pm 1$	0.401486 ± 1	$1\ 575. \pm 1$	
$0\ 1^1\ 1$	cc	0.40180039 ± 4	$1\ 648.6 \pm 1$		
	dd	$2\ 141.2506 \pm 1$	0.40254491 ± 4	$1\ 658.3 \pm 8$	
$0\ 5^1\ 0$	cc	0.4057539 ± 4	$2\ 552. \pm 5$	$57. \pm 1$	
	dd	$2\ 250.2416 \pm 1$	0.4078952 ± 3	$2\ 688. \pm 4$	$-32. \pm 1$
$1\ 3^1\ 0$	cc	0.4036929 ± 1	$1\ 985.3 \pm 7$	13.0 ± 1	
	dd	$2\ 405.8446 \pm 1$	0.40526352 ± 7	$2\ 034.0 \pm 5$	-1.9 ± 1
$2\ 1^1\ 0$	cc	0.40168020 ± 4	$1\ 606.0 \pm 4$	1.80 ± 5	
	dd	$2\ 534.0453 \pm 1$	0.40264574 ± 8	$1\ 547.9 \pm 5$	3.77 ± 7
$0\ 2^0\ 1$	cc	0.4025923 ± 1	$2\ 487.6 \pm 9$	43.8 ± 2	
	cd	$2\ 692.8156 \pm 3$	0.402590 ± 2	$2\ 474. \pm 6$	$40. \pm 3$
$0\ 2^2\ 1$	cc	0.4027196 ± 2	$906. \pm 2$	-42.5 ± 6	
	dd	0.4027199 ± 1	$1\ 676.4 \pm 4$		
	cd	$2\ 699.9362 \pm 3$	0.402718 ± 1	$909. \pm 10$	$-40. \pm 3$
	dc		0.402722 ± 2	$1\ 579. \pm 2$	
$1\ 0^0\ 1$	cc	0.3998988 ± 4	$1\ 608. \pm 4$		
	cd	$2\ 822.2695 \pm 2$	0.3998987 ± 4	$1\ 612. \pm 3$	
$0\ 3^1\ 1$	cc	0.4023192 ± 4	$1\ 995. \pm 6$	$14. \pm 2$	
	dd	$3\ 245.3949 \pm 1$	0.4037498 ± 1	$2\ 069. \pm 1$	
$1\ 1^1\ 1$	cc	0.4001191 ± 7	$1\ 661. \pm 6$	$8. \pm 1$	
	dd	$3\ 385.8533 \pm 3$	0.4009363 ± 5	$1\ 602. \pm 1$	
$2\ 3^1\ 0$	cc	0.4019357 ± 7	$1\ 971. \pm 14$	$14. \pm 7$	
	dd	$3\ 673.7249 \pm 1$	0.4036327 ± 2	$1\ 998. \pm 2$	
$3\ 1^1\ 0$	cc	0.4001099 ± 1	$1\ 531.5 \pm 6$		
	dd	$3\ 791.0712 \pm 1$	0.4012398 ± 2	$1\ 400. \pm 1$	
$0\ 1^1\ 2$	cc	0.3985925 ± 5	$1\ 644. \pm 3$		
	dd	$4\ 254.4037 \pm 1$	0.3993226 ± 4	$1\ 652. \pm 2$	
$1\ 3^1\ 1$	cc	0.400583 ± 1	$1\ 928. \pm 15$		
	dd	$4\ 495.3535 \pm 3$	0.4021129 ± 14	$2\ 046. \pm 14$	
$2\ 1^1\ 1$	cc	0.3984794 ± 3	$1\ 589. \pm 2$		
	dd	$4\ 622.8860 \pm 1$	0.3994112 ± 3	$1\ 525. \pm 2$	

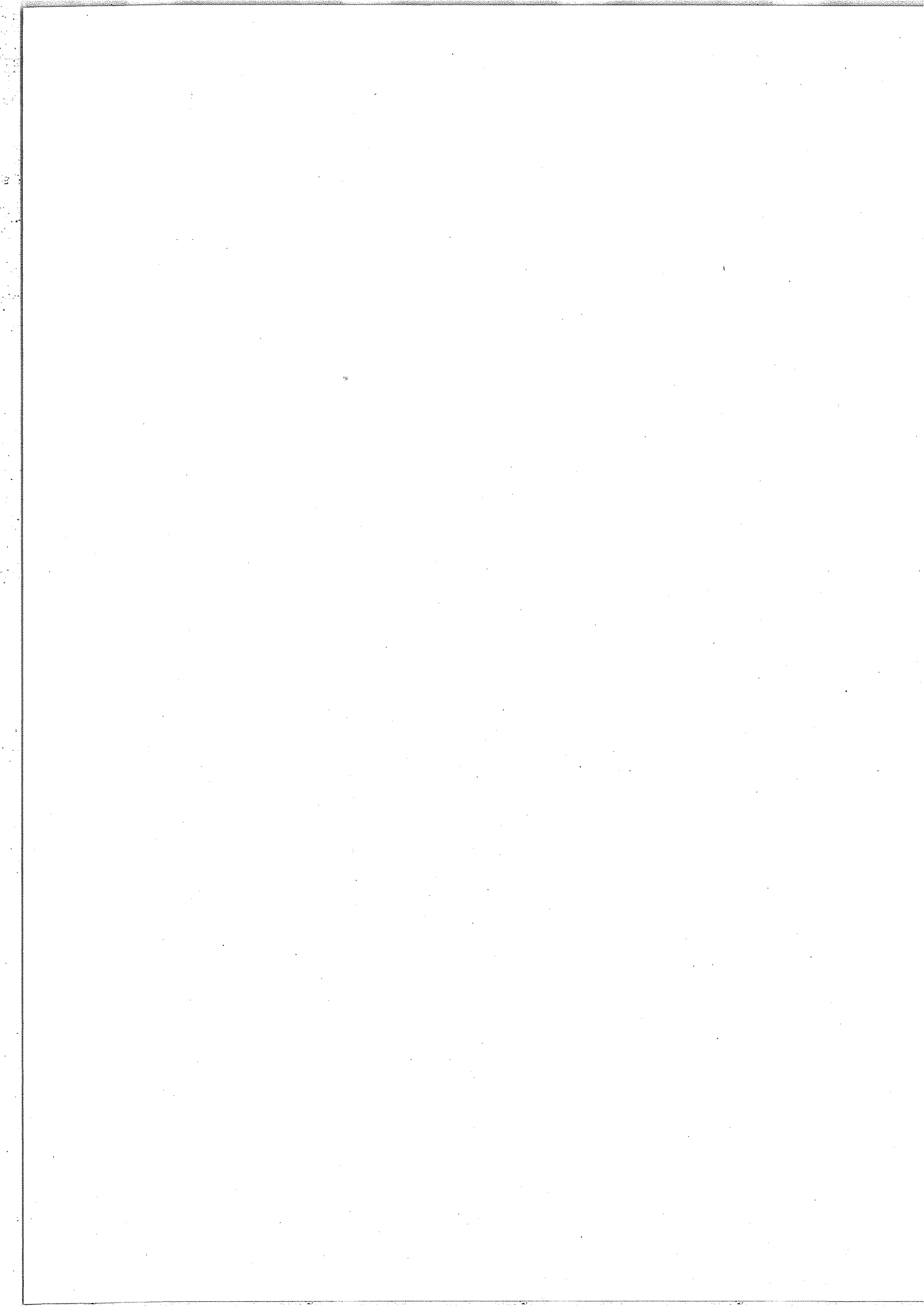


TABLE III-3.4

$^{15}\text{N}_2^{16}\text{O}$ ROTATIONAL CONSTANTS OBTAINED FROM BANDS HAVING $0\ 2^0\ 0$, $0\ 2^2\ 0$, $0\ 3^1\ 0$, $0\ 3^3\ 0$ AS LOWER STATE.

UPPER LEVEL	LOWER LEVEL	BAND ORIGIN	B'	B'' - B'	D'	D'' - D'	H'	H'' - H'
$0\ 2^0\ 1$	$0\ 2^0\ 0$	$2\ 128.2569 \pm 1$	0.402592 ± 1	3 171	$2\ 483 \pm 7$	-2	43 ± 1	2
$0\ 5^0\ 0$	$0\ 2^0\ 0$	$2\ 240.9833 \pm 1$	0.407098 ± 5	1 333	$6\ 894 \pm 120$	4 403	556 ± 93	548
$1\ 4^0\ 0$	$0\ 2^0\ 0$	$2\ 402.0289 \pm 1$	0.404756 ± 4	1 011	$4\ 128 \pm 40$	1 608	191 ± 11	140
$2\ 2^0\ 0$	$0\ 2^0\ 0$	$2\ 538.2607 \pm 1$	0.402373 ± 1	3 387	$2\ 340 \pm 9$	-126	27 ± 1	-11
$0\ 3^1\ 1$	$0\ 2^0\ 0$	cc	0.402317 ± 3	3 442	$1\ 960 \pm 10$	-459	33 ± 16	-16
		dc	0.403729 ± 20	2 012	$1\ 879 \pm 12$	416		-44
$1\ 2^0\ 1$	$0\ 2^0\ 0$	$3\ 375.4294 \pm 2$	0.400897 ± 2	4 859	$2\ 313 \pm 7$	-61		
$1\ 3^3\ 0$	$0\ 2^2\ 0$	cd	0.40473 ± 3	1 066	$1\ 422 \pm 35$	-276		
		dc	0.40473 ± 3	1 066	$1\ 563 \pm 35$	451		
$0\ 2^2\ 1$	$0\ 2^2\ 0$	cc	0.402716 ± 4	3 173	$1\ 030 \pm 11$	-14		
		dd	0.402747 ± 3	3 173	$1\ 744 \pm 9$	-4		
$0\ 6^2\ 0$	$0\ 2^2\ 0$	cc	0.407192 ± 14	-1 313	$-1\ 793 \pm 120$	-2 577		
		dd	0.407181 ± 7	-1 284	$2\ 510 \pm 54$	814		
$1\ 4^2\ 0$	$0\ 2^2\ 0$	cc	0.404906 ± 17	971	$1\ 070 \pm 270$	-661	$3\ 474 \pm 120$	-385
		dd	0.404919 ± 9	987	$2\ 305 \pm 280$	287		
$2\ 2^2\ 0$	$0\ 2^2\ 0$	cc	0.402758 ± 4	3 127	913 ± 22	62	-40 ± 4	15
		dd	0.402762 ± 2	3 131	$1\ 573 \pm 5$	-110		
$0\ 3^3\ 1$	$0\ 2^2\ 0$	cc	0.403260 ± 4	2 636	$1\ 461 \pm 24$	448		
		dd	0.403263 ± 4	2 634	$1\ 429 \pm 20$	-275		
		cd	0.403265 ± 2	2 635	$1\ 436 \pm 25$	-262	-19 ± 4	
		dc	0.403267 ± 2	2 633	$1\ 601 \pm 25$	489	46 ± 4	
$1\ 2^2\ 1$	$0\ 2^2\ 0$	$3\ 376.9658 \pm 2$	0.401106 ± 3	4 768	963 ± 12	9		
$2\ 3^1\ 0$	$0\ 3^1\ 0$	cc	0.401932 ± 2	3 502	$1\ 933 \pm 14$	-25		
		dd	0.403631 ± 3	3 266	$1\ 977 \pm 18$	-67		
$0\ 3^1\ 1$	$0\ 3^1\ 0$	cc	0.402320 ± 5	3 118	$1\ 985 \pm 43$	-2		
		dd	0.403747 ± 3	3 150	$2\ 042 \pm 30$	-4		
$0\ 3^3\ 1$	$0\ 3^3\ 0$	$2\ 114.5819 \pm 1$	0.403258 ± 4	3 135	$1\ 374 \pm 40$	-13		
$2\ 3^3\ 0$	$0\ 3^3\ 0$	$2\ 550.8958 \pm 5$	0.403307 ± 7	3 080	$1\ 344 \pm 36$	-47		
$3\ 1^1\ 0$	$1\ 1^1\ 0$	cc	0.400109 ± 1	3 809	$1\ 515 \pm 10$	-110		
		dd	0.401239 ± 3	2 926	$1\ 393 \pm 23$	-221		
$1\ 1^1\ 1$	$1\ 1^1\ 0$	cc	0.400116 ± 2	3 201	$1\ 639 \pm 21$	-2		
		dd	0.400943 ± 2	3 226	$1\ 636 \pm 15$	-6		

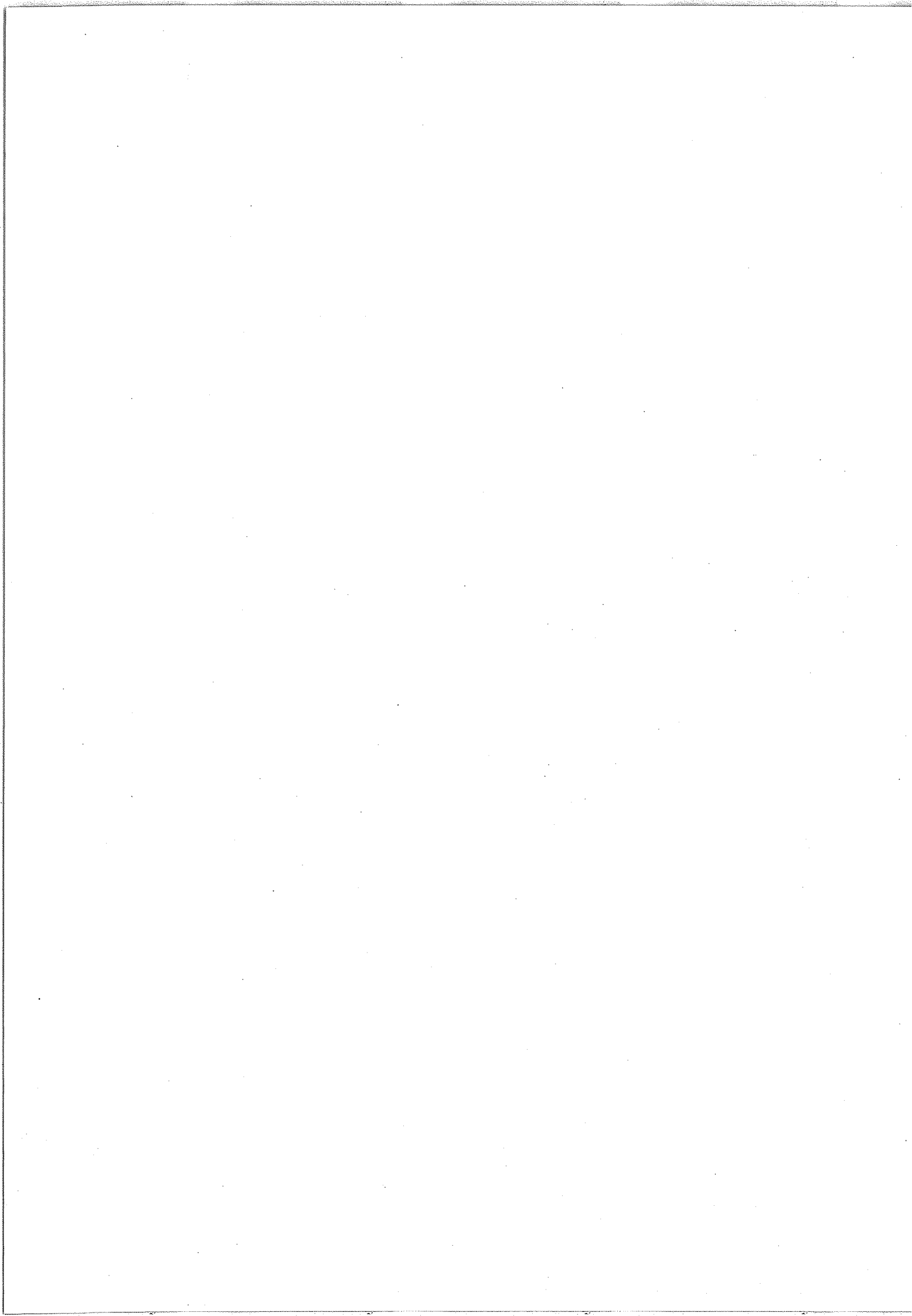
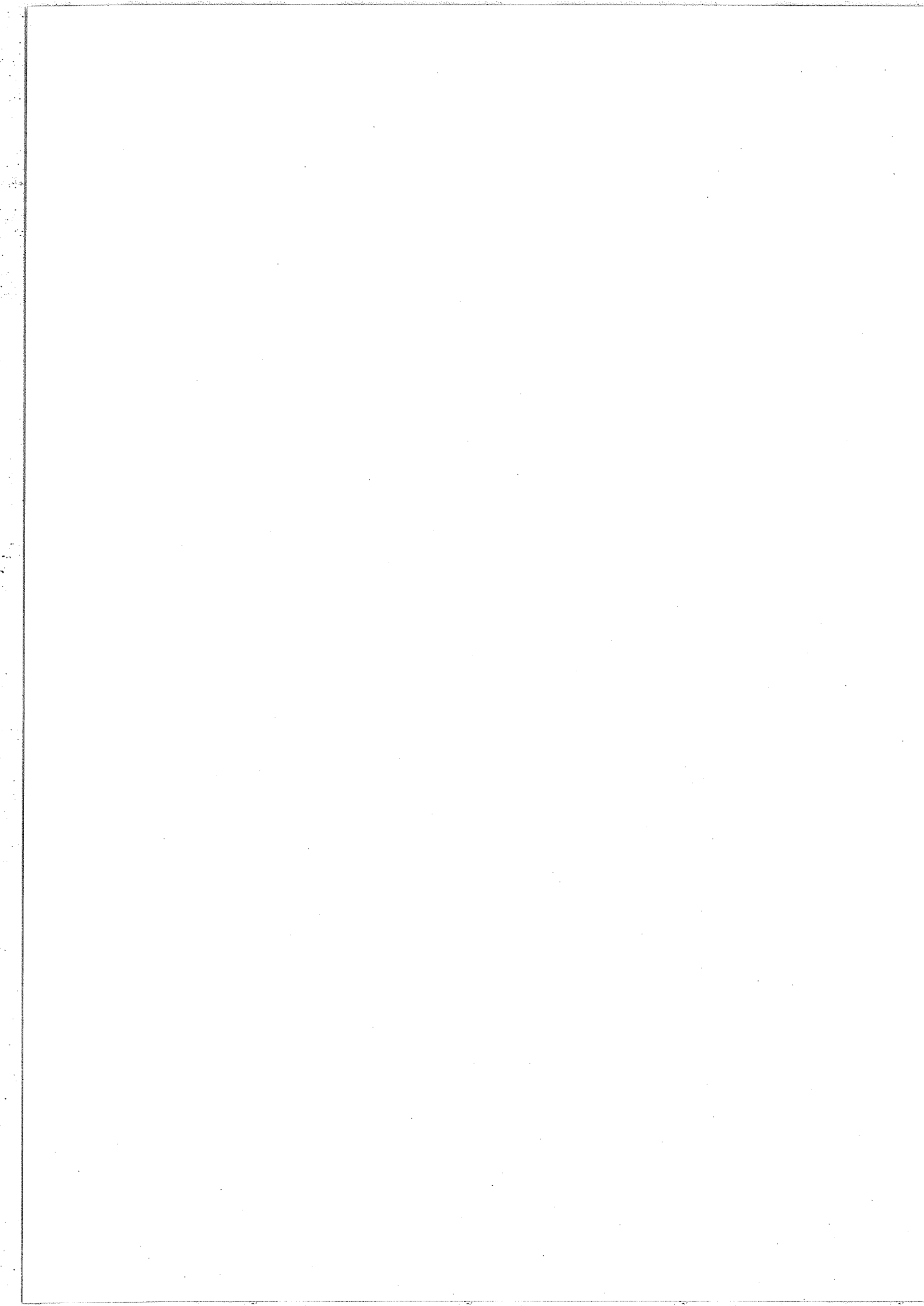


TABLE III-3.5

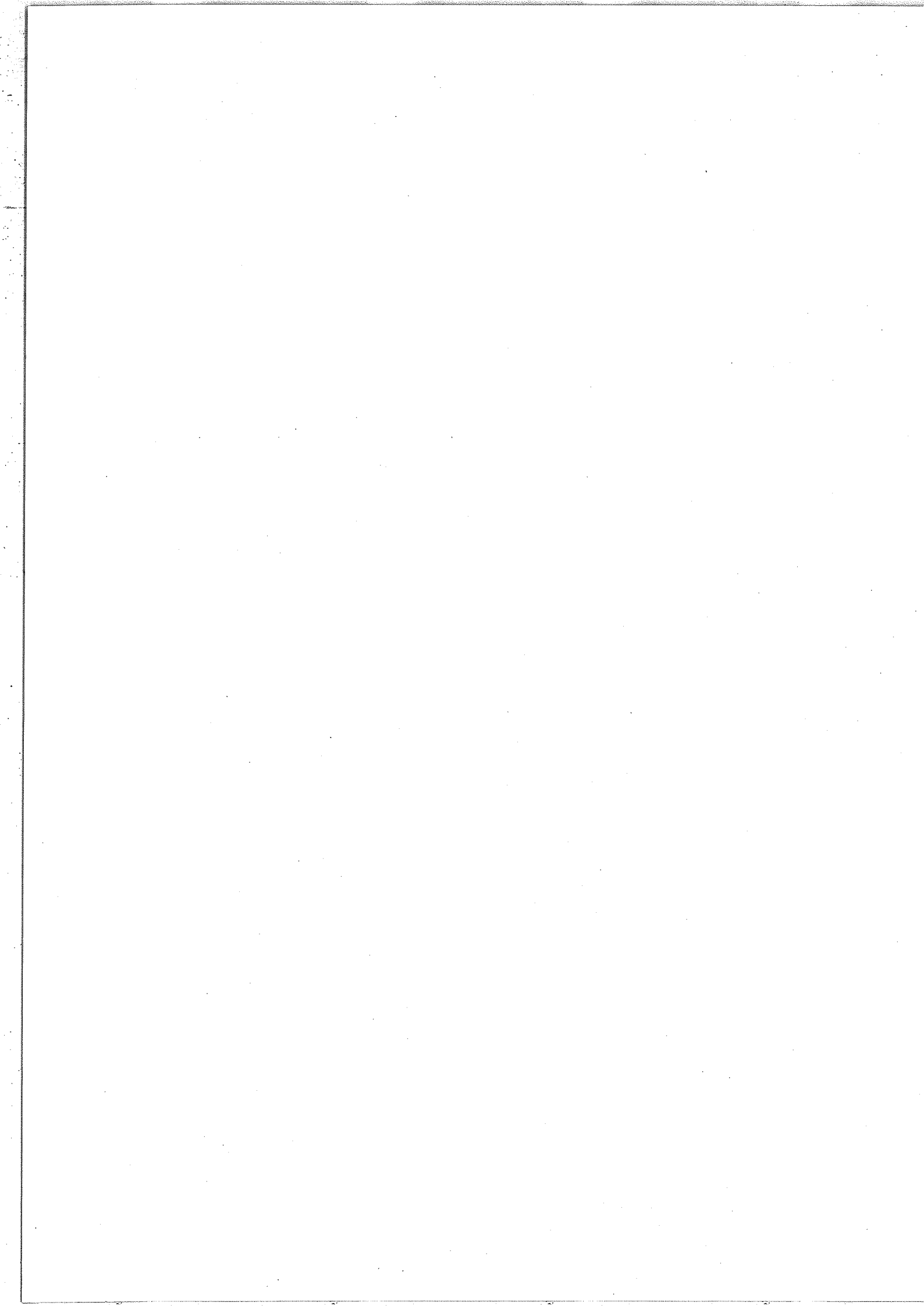
$^{15}\text{N}_2^{16}\text{O}$: NUMBER OF LINES USED IN THE ANALYSIS.

PRECISION OF THE RESULTS.

UPPER LOWER STATE	N LINES	R MAX	P MAX	Q MAX	V(J) ($\times 10^3$)	R H S ($\times 10^4$)
1 1 ¹ 0	100	50	51		0.4	1
0 0 ⁰ 1	53			62	0.5	1
0 0 ⁰ 0	136	78	78		1	2.4
0 4 ⁰ 0	103	53	55		1.4	3.5
1 2 ⁰ 0	142	72	72		1.2	2.3
1 2 ^{2c} 0	86	66	62		0.6	1
2 0 ⁰ 0	144	71	76		2	2.4
0 1 ¹ 1	132	68	68		0.5	0.9
0 0 ⁰ 0	50			50	0.4	0.9
2 1 ¹ 0	42	42			0.5	2
0 0 ⁰ 0	35			38	0.4	1
0 2 ⁰ 1	104	54	54		0.4	1.5
1 0 ⁰ 1	128	69	67		5.7	16
1 4 ⁰ 0	57	53	31		0.8	1.8
2 2 ⁰ 0	88	50	47		0.4	1
3 0 ⁰ 0	80	39	53		0.8	3.4
1 1 ¹ 1	46	31	29		0.7	2.6
0 0 ⁰ 0	36			39	0.9	3
0 0 ⁰ 2	61	57	61		1.5	5.8
1 2 ⁰ 1	73	41	44		1	4.6
2 0 ⁰ 1	61	57	51		2.5	9
0 1 ¹ 2	20			28	0.9	3.7
3 2 ⁰ 0	79	40	41		0.8	3.6
4 0 ⁰ 0	77	42	45		1	4.2
2 2 ⁰ 1	51	36	31		1.5	6.2
3 0 ⁰ 1	85	46	44		1.6	5
0 0 ⁰ 3	67	35	40		1.3	4.9
1 2 ⁰ 0	51	26	34		0.4	1
0 1 ¹ 0	37			41	0.6	1.2
1 2 ^{2c} 0	62	34	38		0.6	1.2
0 1 ¹ 0	65	37	39		0.8	1.4
0 0 ⁰ 0	31			48	0.4	1
2 0 ⁰ 0	66	29	41		0.4	0.7
0 1 ¹ 0	41			41	0.4	0.9
0 1 ¹ 1	119	68	79		0.9	2.1
0 0 ⁰ 0	118	68	78		1.4	2.4
0 5 ¹ 0	81	46	47		1.7	3.2
0 0 ⁰ 0	75	41	44		0.9	1.9
1 3 ¹ 0	104	59	59		0.6	1.3
0 0 ⁰ 0	104	60	58		0.4	1
2 1 ¹ 0	113	70	66		0.7	1.4
0 0 ⁰ 0	107	66	66		0.8	1.4
0 2 ⁰ 1	98	56	57		0.8	1.3
0 1 ¹ 0	46			50	0.5	1
0 0 ⁰ 0	91	52	52		1.4	2.5
0 2 ^{2f} 1	93	54	52		1.2	2.5
0 0 ⁰ 0	35			50	1.6	3
0 0 ⁰ 0	36			56	0.4	1
1 0 ⁰ 1	61	29	36		1.2	3
0 0 ⁰ 0	40			40	2	3
0 3 ¹ 1	70	39	38		0.6	2.1
0 0 ⁰ 0	69	37	39		0.8	1.5
1 1 ¹ 1	76	50	55		3.5	7
0 0 ⁰ 0	72	49	55		3.5	9

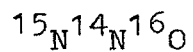


UPPER LOWER STATE			N LINES	R MAX	P MAX	Q MAX	V(J) ($\times 10^2$)	R M S ($\times 10^4$)
2.3 ¹ 0	0 1 ¹ 0	cc	53	34	32		0.6	2.2
		dd	52	37	33		0.6	2.1
3 1 ¹ 0	0 1 ¹ 0	cc	56	40	38		0.4	0.9
		dd	56	38	38		0.4	0.9
0 1 ¹ 2	0 1 ¹ 0	cc	59	38	43		1	4
		dd	57	39	41		1	3.4
1 3 ¹ 1	0 1 ¹ 0	cc	48	30	30		2	7
		dd	48	30	30		1.8	7
2 1 ¹ 1	0 1 ¹ 0	cc	59	41	41		0.8	3.4
		dd	59	42	41		1.2	3.8
1 0 ⁰ 1	1 0 ⁰ 0		76	43	51		0.8	2
2 2 ⁰ 0	1 0 ⁰ 0		63	42	32		3	6
3 0 ⁰ 0	1 0 ⁰ 0		91	49	55		1	1.9
2 0 ⁰ 1	1 0 ⁰ 0		70	38	42		0.8	1.6
0 2 ⁰ 1	0 2 ⁰ 0		103	50	68		0.8	1.3
0 6 ⁰ 0	0 2 ⁰ 0		41	31	26		3	13
1 4 ⁰ 0	0 2 ⁰ 0		72	45	42			
2 2 ⁰ 0	0 2 ⁰ 0		85	55	52		0.7	1.7
0 3 ¹ 1	0 2 ⁰ 0	cc	61	38	45		1	2.2
		dc	38			43	0.1	1
1 2 ⁰ 1	0 2 ⁰ 0		59	37	40		0.7	1.8
1 3 ³ 0	0 2 ² 0	cd	14			23	2	3
		dc	20			31	1.9	3
0 2 ² 1	0 2 ² 0	cc	87	48	55		2.2	8.3
		dd	88	48	55		3	7
0 6 ² 0	0 2 ² 0	cc	39	28	33		2.8	13
		dd	41	28	31		2.4	6.1
2 2 ² 0	0 2 ² 0	cc	85	57	55		2	5
		dd	80	57	55		1.6	4
0 3 ³ 1	0 2 ² 0	cc	54	34	40		2	5.2
		dd	55	34	40		1.6	4
		ed	32			42	0.8	2
		dc	34			41	0.8	2
1 2 ² 1	0 2 ² 0	cc	67	43	42		1.8	4.7
0 3 ¹ 1	0 3 ¹ 0	cc	45	26	37		1.7	1.9
		dd	47	26	37		1.2	2.7
2 3 ¹ 0	0 3 ¹ 0	cc	26	30	32		0.4	1.3
		dd	30	30	31		0.6	1.9
0 3 ³ 1	0 3 ³ 0		50	23	40		1.2	2.8
2 3 ³ 0	0 3 ³ 0		50	42	36		4	8.5



APPENDICE III-4

PARAMETRES MOLECULAIRES EFFECTIFS DES NIVEAUX VIBRATIONNELS
ET DES BANDES DE VIBRATION-ROTATION DE



- Les informations données dans les Tables III-4.1 à III-4.5 sont de même nature que celles contenues dans les Tables de l'Appendice III-2.

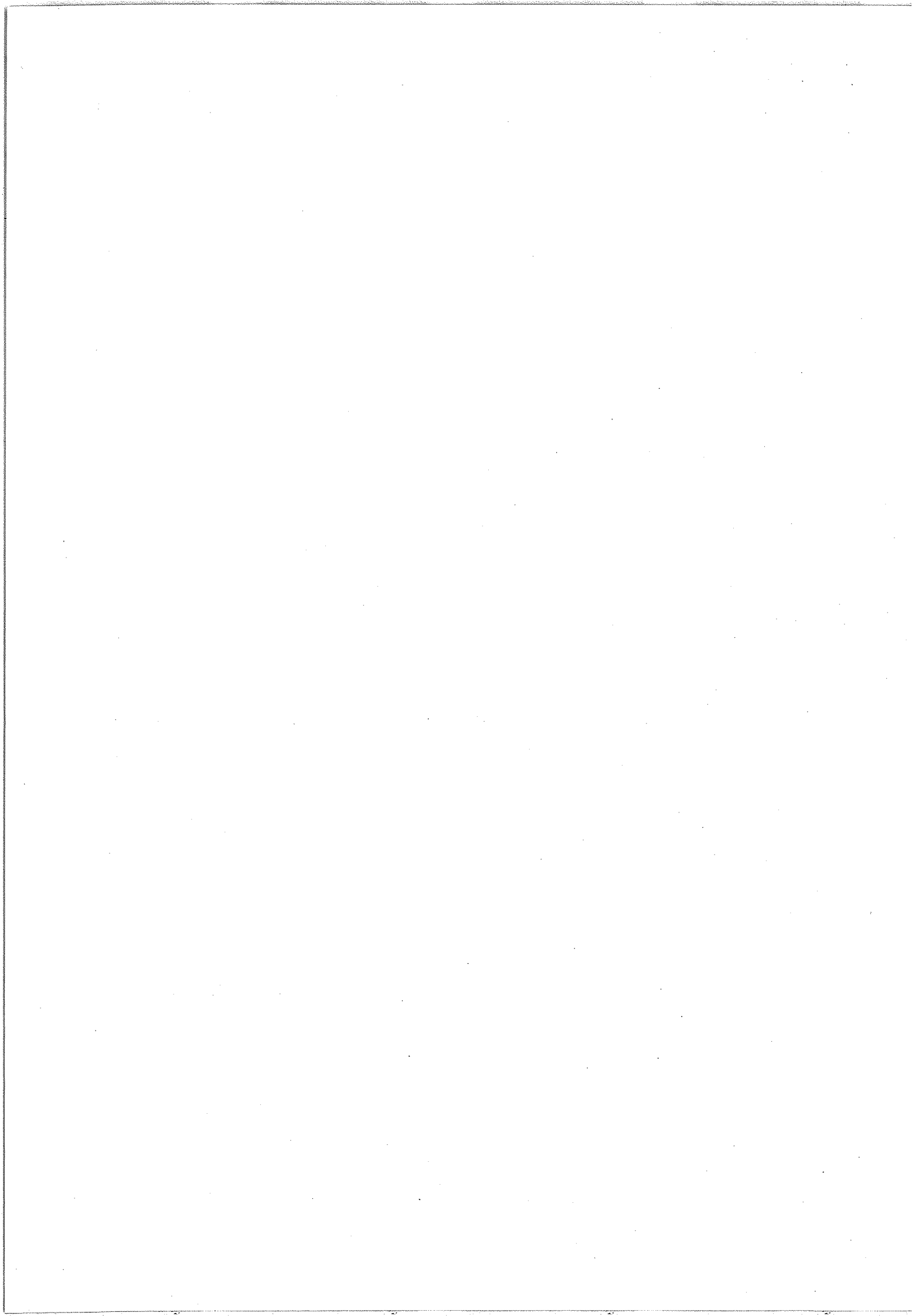


TABLE III-4.1

$^{15}_N\ ^{14}_N\ ^{16}_O$: ROTATIONAL CONSTANTS OBTAINED
FROM LOWER STATE COMBINATION DIFFERENCES.

LEVEL	POSITION	B	D ($\times 10^{10}$)
$0\ 0^0\ 0$		0.4048586 ± 3	$1\ 637 \pm 4$
$0\ 1^1\ 0$	585.312 ± 1	0.4050389 ± 7	$1\ 661 \pm 2$
		0.4057814 ± 4	$1\ 666 \pm 1$
$1\ 0^0\ 0$	$1\ 269.8944 \pm 9$	0.4032627 ± 4	$1\ 584 \pm 1$
$0\ 2^0\ 0$	$1\ 159.974 \pm 1$	0.405717 ± 3	$2\ 175 \pm 9$
$0\ 2^2\ 0$	$1\ 170.843 \pm 1$	0.405955 ± 3	$1\ 293 \pm 10$
		0.405961 ± 3	$1\ 712 \pm 7$

$^{15}_N\ ^{14}_N\ ^{16}_O$ ROTATIONAL CONSTANTS OBTAINED FROM BANDS WITH $1\ 0^0\ 0$ AS LOWER STATE.

UPPER LEVEL	BAND ORIGIN	B'	D' ($\times 10^{10}$)	H' ($\times 10^{13}$)
$1\ 0^0\ 1$	$2\ 173.758 \pm 1$	0.399878 ± 2	$1\ 564 \pm 12$	
$2\ 2^0\ 0$	$2\ 442.2366 \pm 1$	0.4023327 ± 1	$2\ 137 \pm 2$	13.5 ± 5
$3\ 0^0\ 0$	$2\ 525.5589 \pm 1$	0.4006409 ± 1	$1\ 225 \pm 1$	16.4 ± 3
$0\ 0^0\ 2$	$3\ 103.7140 \pm 1$	0.398130 ± 2	$1\ 634 \pm 18$	
$2\ 0^0\ 1$	$3\ 410.0282 \pm 1$	0.3984168 ± 3	$1\ 442 \pm 2$	

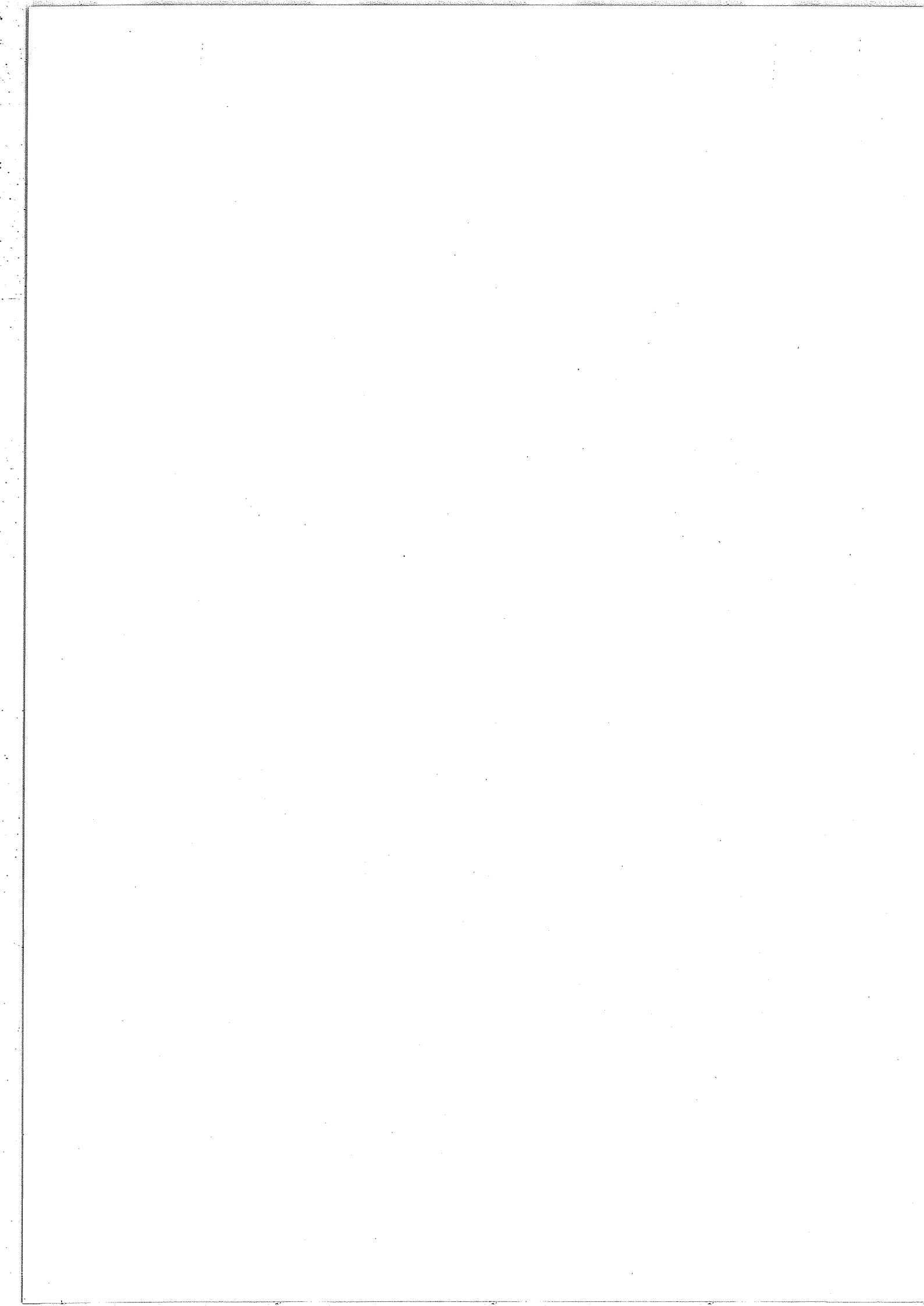


TABLE III-4.2

$^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ ROTATIONAL CONSTANTS OBTAINED FROM BANDS WITH $0\ 0^0\ 0$ AS LOWER STATE.

UPPER LEVEL	BAND ORIGIN	B'	D' ($\times 10^{10}$)	H' ($\times 10^{13}$)
1 1 ¹ 0	cc		0.4034915 ± 1	1 616. ± 1
	dc	1 862.7666 ± 1	0.4043607 ± 1	1 689. ± 7
0 0 ⁰ 1		2 201.6045 ± 10	0.4014979 ± 1	1 633. ± 1
0 4 ⁰ 0		2 305.1625 ± 1	0.4063651 ± 1	3 383. ± 1
0 4 ^{2c} 0		2 314.6777 ± 5	0.406534 ± 1	451. ± 7
1 2 ⁰ 0		2 439.6247 ± 1	0.40406100 ± 6	2 170. ± 0.3
1 2 ^{2c} 0		2 454.6066 ± 1	0.4045290 ± 2	1 221. ± 1
2 0 ⁰ 0		2 534.5329 ± 3	0.4018140 ± 7	1 464. ± 3
0 1 ¹ 1	cc		0.4017197 ± 1	1 653.0 ± 4
	dc	2 772.7030 ± 1	0.4024489 ± 1	1 662.8 ± 1
1 3 ¹ 0	cc		0.4037230 ± 3	1 902. ± 2
	dc	3 020.0974 ± 8	0.4052107 ± 6	1 893. ± 4
2 1 ¹ 0	cc		0.4020617 ± 2	1 524. ± 1
	dc	3 135.5820 ± 5	0.4031125 ± 4	1 421. ± 4
0 2 ⁰ 1		3 333.7417 ± 2	0.4024264 ± 3	2 240. ± 3
1 0 ⁰ 1		3 443.6524 ± 1	0.3992815 ± 2	1 578. ± 1
1 4 ⁰ 0		3 589.9301 ± 1	0.4046484 ± 5	3 199. ± 8
2 2 ⁰ 0		3 712.1310 ± 1	0.4023350 ± 1	2 157. ± 1
3 0 ⁰ 0		3 795.4535 ± 1	0.4006431 ± 2	1 242. ± 2
1 1 ¹ 1	cc		0.4001642 ± 2	1 600. ± 2
	dc	4 022.2913 ± 1	0.401008 ± 1	1 713. ± 10.
0 0 ⁰ 2		4 373.6093 ± 1	0.3981321 ± 3	1 642. ± 2
0 4 ⁰ 1		4 452.1189 ± 2	0.4031409 ± 10	3 227. ± 10
1 2 ⁰ 1		4 585.671 ± 1	0.400768 ± 3	2 239. ± 30
2 0 ⁰ 1		4 679.9216 ± 1	0.3984210 ± 4	1 483. ± 3
2 4 ⁰ 0		4 866.8926 ± 1	0.4028713 ± 6	3 087. ± 13
0 1 ¹ 2	dc	4 930.520 ± 1	0.3991116 ± 40	1 630. ± 30
3 2 ⁰ 0		4 976.6513 ± 1	0.4004938 ± 2	2 086. ± 2
4 0 ⁰ 0		5 054.9112 ± 1	0.3998676 ± 4	815. ± 6
2 2 ⁰ 1		5 829.9097 ± 4	0.3990266 ± 38	2 305. ± 81
3 0 ⁰ 1		5 911.9432 ± 2	0.3972481 ± 8	1 156. ± 7

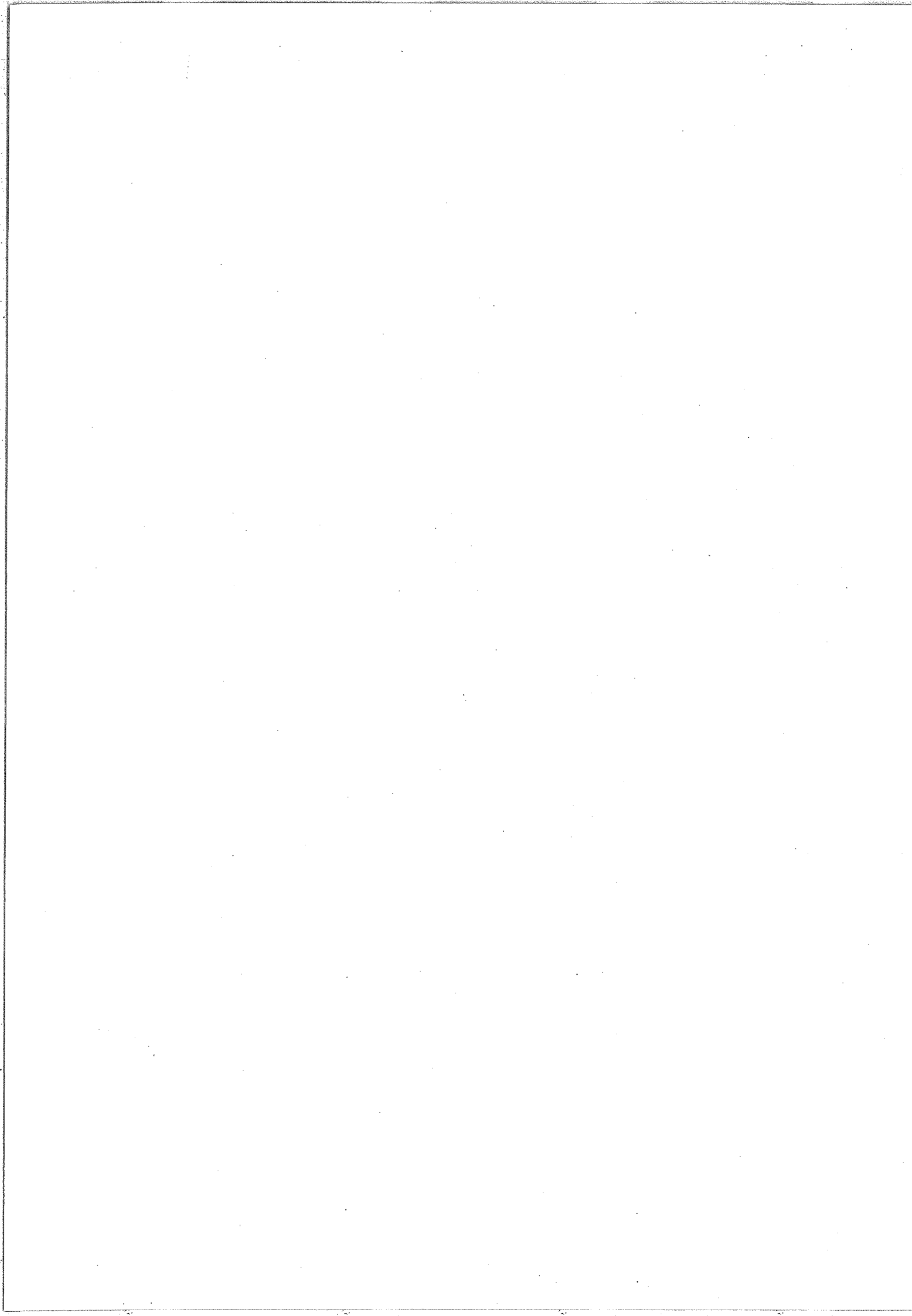


TABLE III-4.3

¹⁵N¹⁴N¹⁶O ROTATIONAL CONSTANTS OBTAINED FROM BANDS WITH 0 1¹ 0 AS LOWER STATE.

UPPER LEVEL.	BAND ORIGIN	B'	D' ($\times 10^{10}$)	H' ($\times 10^{13}$)	
1 2 ⁰ 0	cc	1 854.3124 ± 1	0.4040614 ± 2	2 175. ± 4	16. ± 2
	cd		0.4040579 ± 2	2 129. ± 1	
1 2 ² 0	cc	1 869.2942 ± 1	0.4045293 ± 3	1 221. ± 4	-21. ± 1
	dd		0.4045285 ± 1	1 612.8 ± 7	
	cd		0.4045274 ± 3	1 209. ± 13	-22. ± 3
	dc		0.4045289 ± 3	1 614. ± 1	
2 0 ⁰ 0	cc	1 949.2197 ± 1	0.4018169 ± 1	1 481. ± 2	6.8 ± 7
	cd		0.4018142 ± 3	1 455. ± 6	
0 1 ¹ 1	cc	2 187.3906 ± 1	0.40171986 ± 5	1 655.3 ± 1	
	dd		0.40244800 ± 3	1 661. ± 1	
0 5 ¹ 0	cc	2 290.4600 ± 1	0.4056749 ± 2	2 347. ± 1	31.9 ± 4
	dd		0.4076884 ± 2	2 468. ± 2	-9.2 ± 5
1 3 ¹ 0	cc	2 434.7858 ± 1	0.4037240 ± 1	1 916. ± 1	6.6 ± 2
	dd		0.4052305 ± 1	1 971.5 ± 7	1.2 ± 1
2 1 ¹ 0	cc	2 550.2706 ± 3	0.4020601 ± 4	1 518. ± 1	
	dd		0.40311260 ± 7	1 434.1 ± 4	6.22 ± 7
0 2 ⁰ 1	cc	2 748.4271 ± 1	0.4024253 ± 2	2 226. ± 1	21.1 ± 3
	cd		0.4024238 ± 2	2 210. ± 2	20.6 ± 5
0 2 ² 1	cc	2 758.8084 ± 1	0.4026622 ± 2	1 213. ± 1	-21.6 ± 5
	dd		0.4026614 ± 9	1 680.4 ± 3	
	cd		0.4026627 ± 15	1 642. ± 10	
	dc		0.4026701 ± 18	1 295. ± 20	
1 0 ⁰ 1	cc	2 858.338 ± 2	0.399978 ± 5	1 566. ± 38	
	cd		0.399988 ± 8		
0 3 ¹ 1	cc	3 311.4655 ± 1	0.4021734 ± 3	1 917. ± 3	
	dd		0.4035339 ± 4	2 003.5 ± 4	
1 1 ¹ 1	cc	3 436.979 ± 2	0.4001673 ± 6	1 642. ± 4	12. ± 1
	dd		0.401018 ± 7	1 619. ± 24	
2 3 ¹ 0	cc	3 711.4084 ± 1	0.4020286 ± 5	1 871. ± 5	
	dd		0.4036737 ± 6	1 966. ± 14	31. ± 9
3 1 ¹ 0	cc	3 819.5288 ± 1	0.4007958 ± 5	1 426. ± 10	11. ± 5
	dd		0.4021060 ± 5	1 232. ± 12	25. ± 6
0 1 ¹ 2	cc	4 345.2080 ± 1	0.398395 ± 1	1 650.7 ± 6	
	dd		0.3991109 ± 1	1 658.6 ± 7	
1 3 ¹ 1	cc	4 567.2212 ± 2	0.4004838 ± 8	1 892. ± 7	
	dd		0.4019490 ± 6	1 966.5 ± 4	
2 1 ¹ 1	cc	4 681.4060 ± 1	0.399738 ± 1	1 507. ± 1	
	dd		0.3997517 ± 1	1 397.5 ± 9	

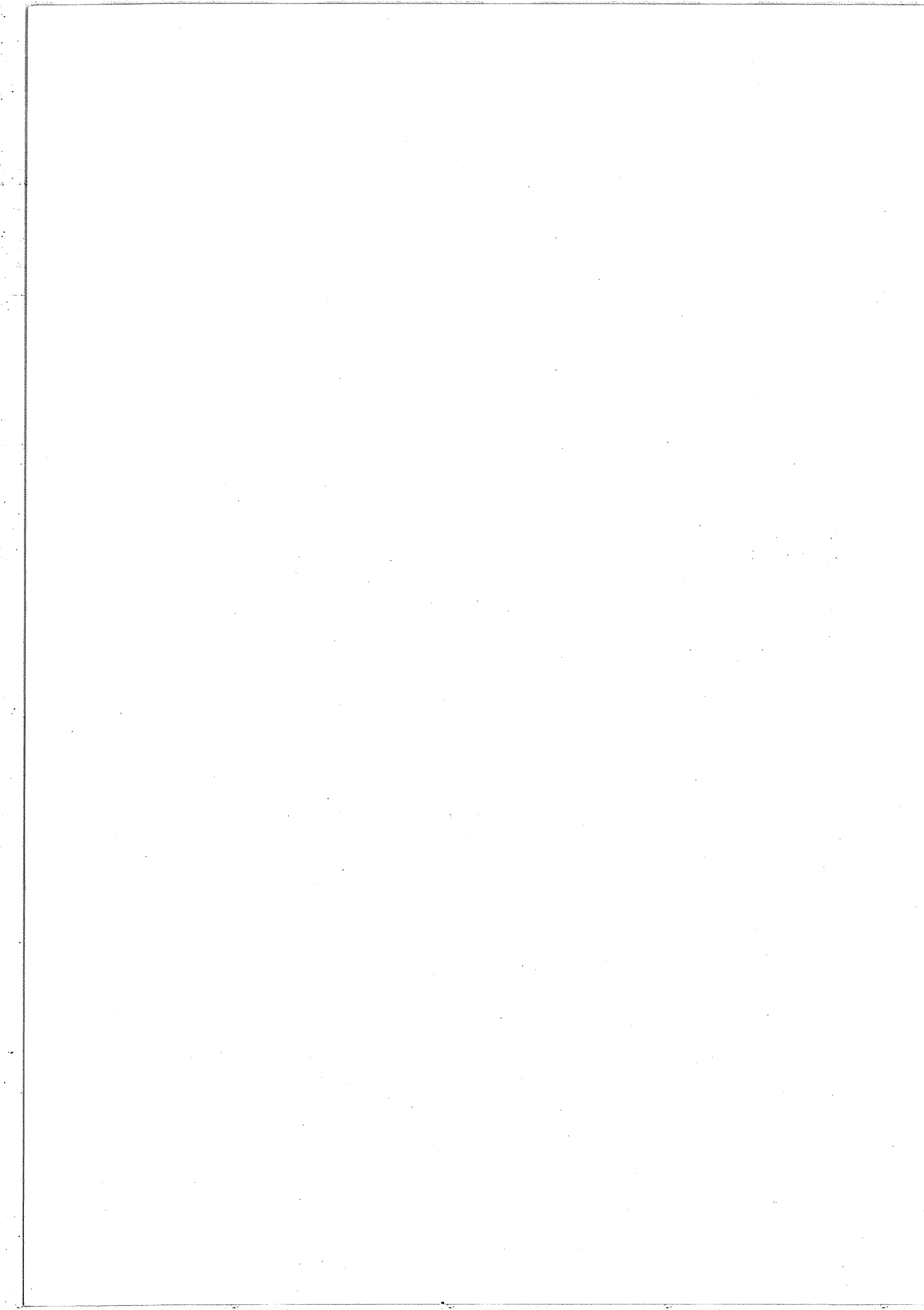


TABLE III-4.4

$^{15}_N, ^{14}_N, ^{16}_O$ ROTATIONAL CONSTANTS OBTAINED FROM BANDS WITH $0\ 2^0\ 0, 0\ 2^2\ 0, 0\ 3^1\ 0, 0\ 3^3\ 0$ AS LOWER STATE.

UPPER LEVEL	LOWER LEVEL	BAND ORIGIN	B'	$B'' - B'$ ($\times 10^6$)	D' ($\times 10^{10}$)	$D'' - D'$ ($\times 10^{10}$)	H' ($\times 10^{13}$)
$1\ 3^1\ 0$	$0\ 2^0\ 0$	dc	$1\ 860.125 \pm 1$	0.405238 ± 8	479	$1\ 966 \pm 5$	-209
$0\ 2^C\ 1$	$0\ 2^0\ 0$		$2\ 173.7674 \pm 1$	0.402422 ± 2	3 289	$2\ 207 \pm 20$	0
$0\ 6^0\ 0$	$0\ 2^0\ 0$		$2\ 279.4001 \pm 8$	0.40681 ± 3	-1 150	$4\ 226 \pm 130$	2 351
$1\ 4^0\ 0$	$0\ 2^0\ 0$		$2\ 429.9560 \pm 1$	0.404648 ± 1	1 063	$3\ 220 \pm 7$	1 013
$2\ 2^0\ 0$	$0\ 2^0\ 0$		$2\ 552.1569 \pm 1$	0.402335 ± 2	3 379	$2\ 161 \pm 15$	-69
$0\ 3^1\ 1$	$0\ 2^0\ 0$	cc		0.402172 ± 3	3 539	$1\ 917 \pm 16$	-269
		dc	$2\ 736.8040 \pm 1$	0.403541 ± 3	2 176	$2\ 008 \pm 3$	-167
$1\ 2^0\ 1$	$0\ 2^0\ 0$		$3\ 425.7004 \pm 1$	0.400759 ± 2	4 952	$2\ 127 \pm 14$	-65
$0\ 2^0\ 2$	$0\ 2^0\ 0$		$4\ 517.0127 \pm 2$	0.399565 ± 4	6 584	$1\ 420 \pm 31$	-30
		cc		0.405093 ± 1	857	$1\ 497 \pm 30$	126
$1\ 3^3\ 0$	$0\ 2^2\ 0$	dd		0.405093 ± 1	853	$2\ 071 \pm 200$	-183
		dc	$1\ 874.874 \pm 1$	0.405102 ± 5	853	$1\ 987 \pm 15$	+275
		cd		0.405106 ± 15	855	$1\ 548 \pm 15$	-164
$0\ 2^2\ 1$	$0\ 2^2\ 0$	cc		0.402645 ± 3	3 289	$1\ 244 \pm 9$	-5
		dd	$2\ 173.2766 \pm 2$	0.402668 ± 8	3 289	$1\ 742 \pm 8$	-6
$0\ 6^2\ 0$	$0\ 2^2\ 0$	cc		0.407053 ± 9	1 101	-415 ± 60	-1 614
		dd	$2\ 277.184 \pm 2$	0.407063 ± 4	1 084	$2\ 326 \pm 22$	651
$1\ 4^2\ 0$	$0\ 2^2\ 0$	cc		0.404964 ± 6	995	864 ± 24	-449
		dd	$2\ 431.1912 \pm 1$	0.404941 ± 3	1 008	$1\ 925 \pm 9$	241
$2\ 2^2\ 0$	$0\ 2^2\ 0$	cc		0.403241 ± 5	2 716	$1\ 312 \pm 17$	24
		dd	$2\ 562.9621 \pm 2$	0.403231 ± 3	2 718	$1\ 488 \pm 9$	-192
$0\ 3^3\ 1$	$0\ 2^2\ 0$	cc		0.403206 ± 14	2 715	$1\ 337 \pm 120$	358
		dd		0.403246 ± 7	2 722	$1\ 664 \pm 60$	-193
		cd	$2\ 744.9966 \pm 3$	0.403229 ± 15	2 726	$1\ 469 \pm 5$	-243
		dc		0.403238 ± 15	2 717	$1\ 419 \pm 6$	126
$0\ 3^1\ 1$	$0\ 2^2\ 0$	dc		0.403537 ± 3	2 418	$2\ 037 \pm 40$	744
		cd	$2\ 725.931 \pm 1$	0.402176 ± 3	3 779	$1\ 948 \pm 40$	236
$1\ 2^2\ 1$	$0\ 2^2\ 0$	dd	$3\ 429.2108 \pm 1$	0.401257 ± 3	4 718	$1\ 762 \pm 25$	-91
$0\ 3^1\ 1$	$0\ 3^1\ 0$	cc		0.402173 ± 2	3 239	$1\ 915 \pm 12$	-2
		dd	$2\ 160.1278 \pm 1$	0.403532 ± 2	3 266	$1\ 989 \pm 15$	-0.3
$1\ 5^1\ 0$	$0\ 3^1\ 0$	cc		0.403884 ± 7	1 525	$2\ 314 \pm 100$	424
		dd	$2\ 426.0471 \pm 2$	0.406032 ± 9	776	$2\ 634 \pm 290$	271
$0\ 3^3\ 1$	$0\ 3^3\ 0$		$2\ 159.2634 \pm 1$	0.403231 ± 4	3 251	$1\ 542 \pm 34$	-5
$1\ 5^3\ 0$	$0\ 3^3\ 0$		$2\ 428.166 \pm 1$	0.405420 ± 1	1 063	$1\ 538 \pm 21$	-26
$2\ 3^3\ 0$	$0\ 3^3\ 0$		$2\ 573.5706 \pm 2$	0.403808 ± 8	2 670	$1\ 336 \pm 9$	-102

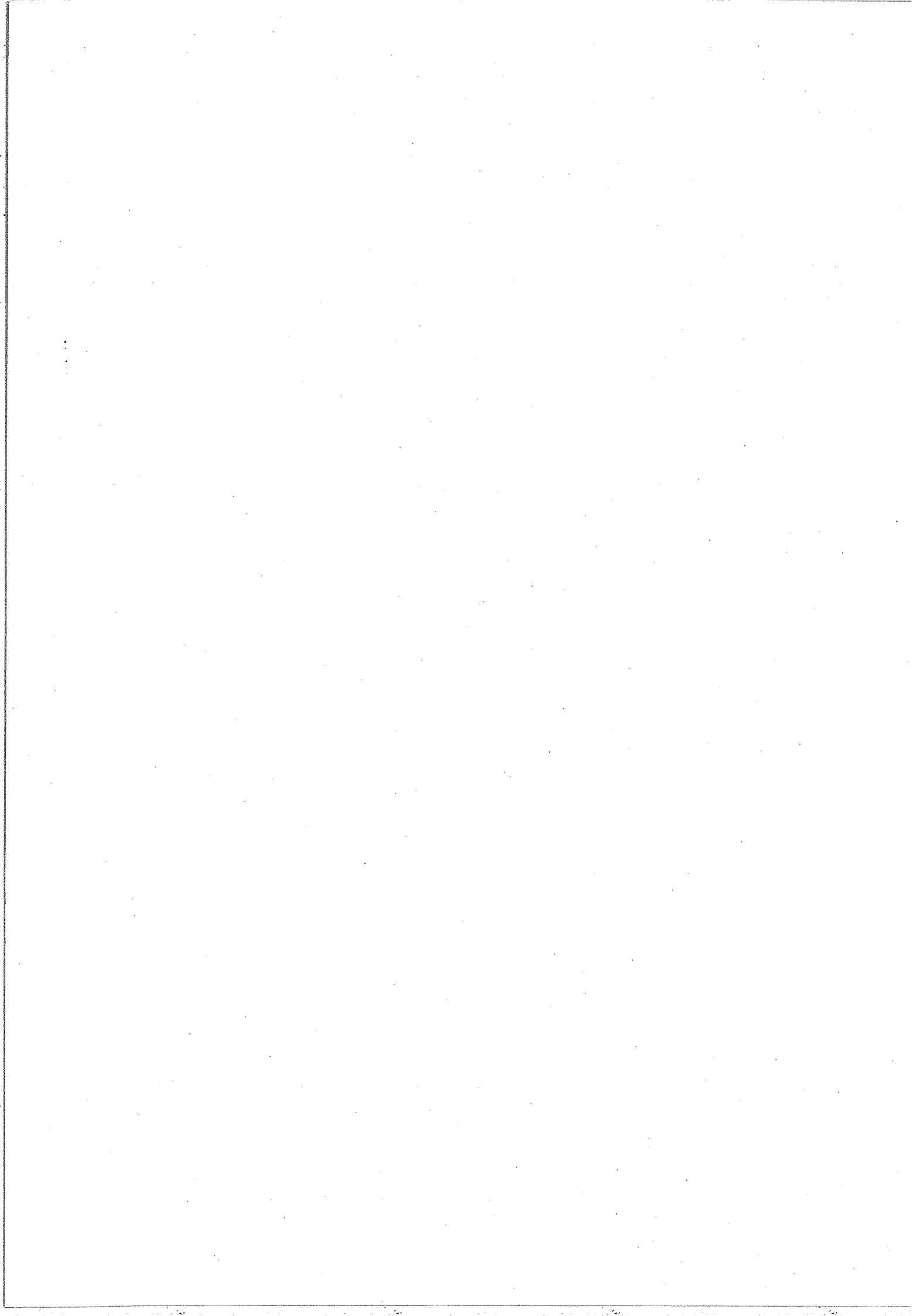
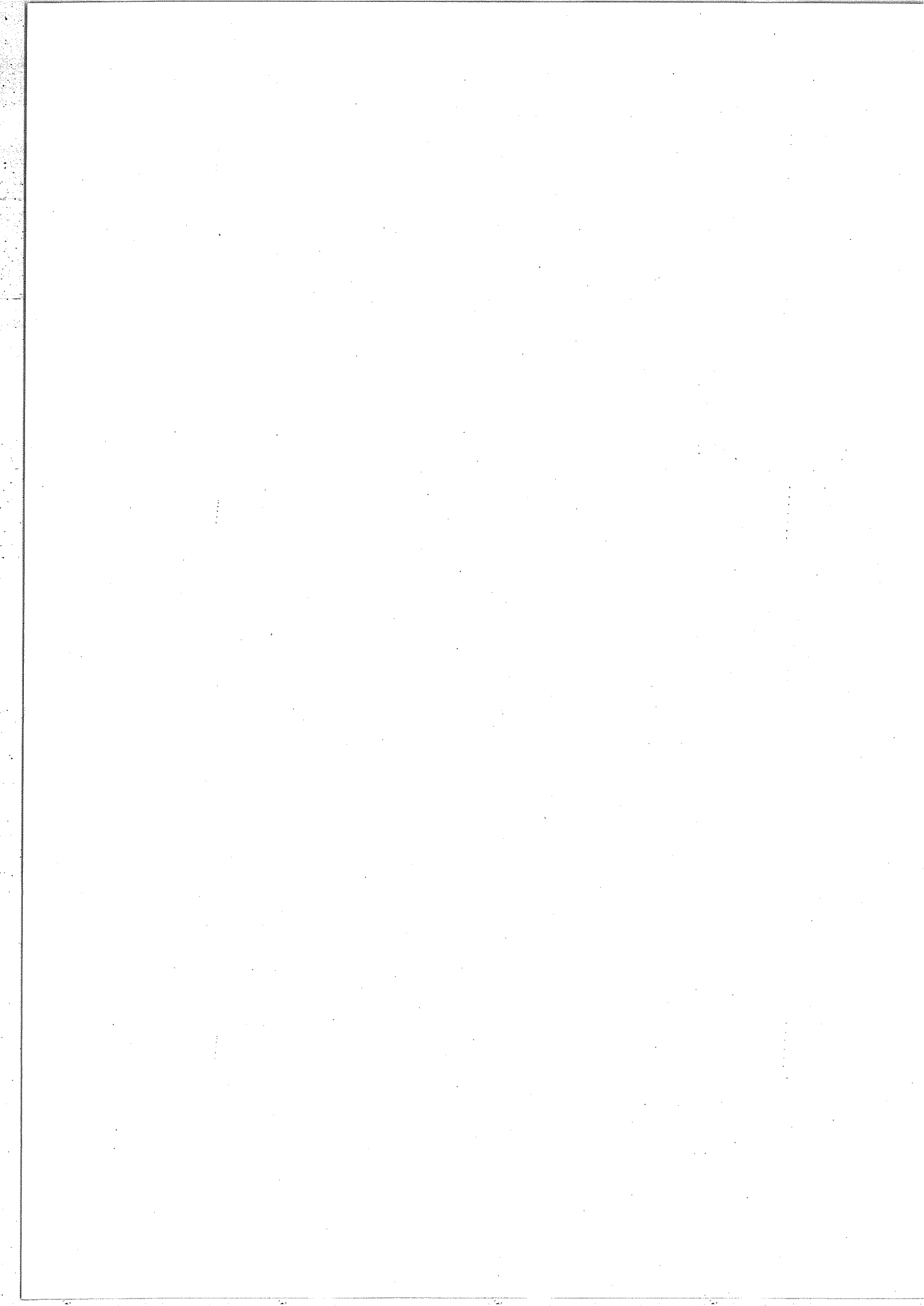


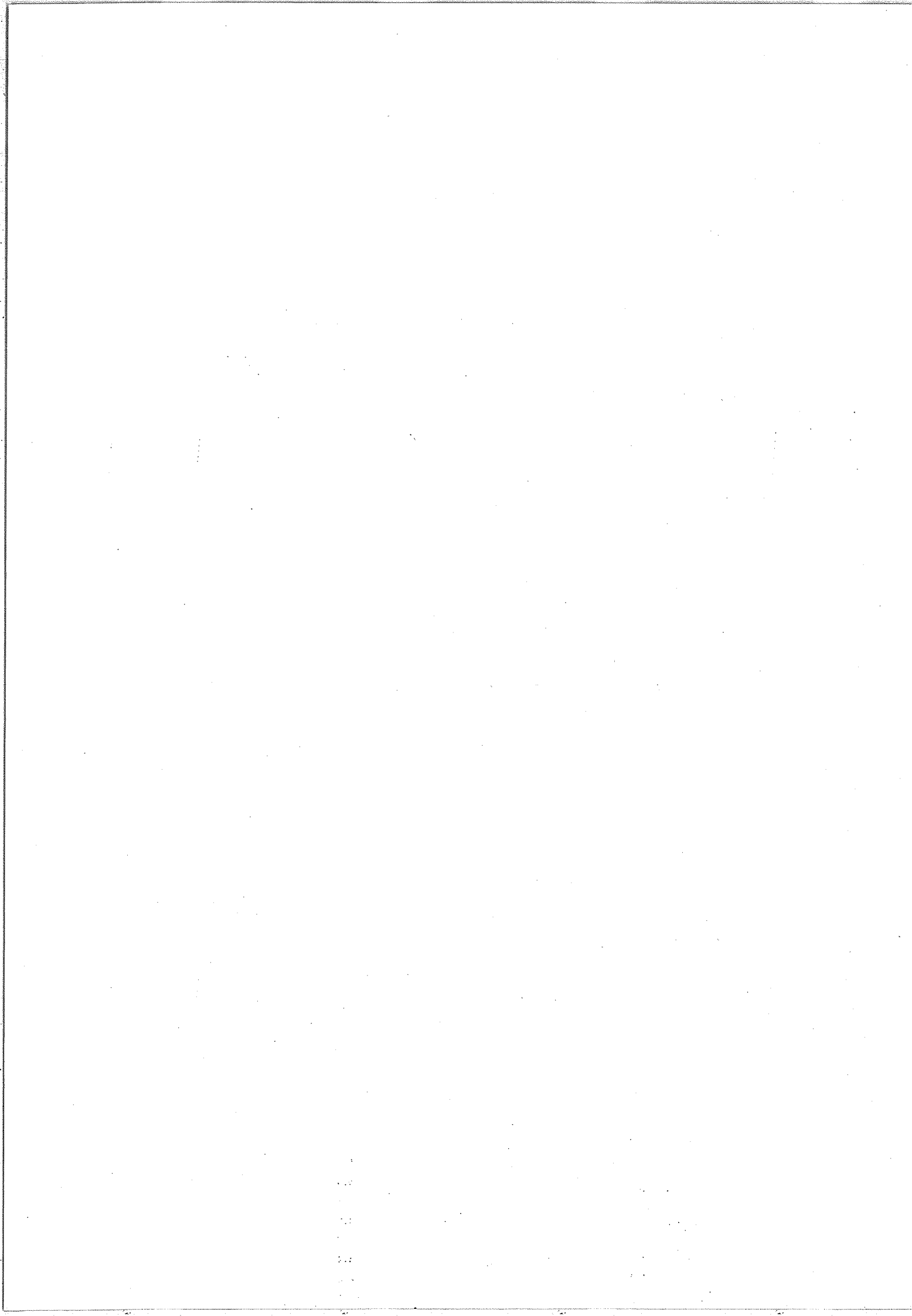
TABLE III-4.5

$^{15}\text{N}^{14}\text{O}$: NUMBER OF LINES USED IN THE ANALYSIS.
 SUMMARY OF THE RESULTS.

TRANSITION			N	R	P	Q	V(J)	RHS
			LINES	MAX	MAX	MAX	($\times 10^3$)	($\times 10^4$)
1 1 ¹ 0	0 0 ⁰ 0	cc	103	51	56		1	1.8
		dc	50			61	0.4	1.2
0 0 ⁰ 1	0 0 ⁰ 0		125	76	70		1	7
0 4 ⁰ 0	0 0 ⁰ 0		117	56	62		0.8	2.3
0 4 ^{2c} 0	0 0 ⁰ 0		47	34	52		1.3	2.7
1 2 ⁰ 0	0 0 ⁰ 0		121	59	61		0.8	1.3
1 2 ^{2c} 0	0 0 ⁰ 0		73	60	51		0.9	1.6
2 0 ⁰ 0	0 0 ⁰ 0		120	61	59		0.4	1.1
0 1 ¹ 1	0 0 ⁰ 0	cc	127	67	60		0.6	1.6
		dc	63			65	0.4	1
1 3 ¹ 0	0 0 ⁰ 0	cc	32	37			0.6	2.2
		dc	21			35	0.4	1.3
2 1 ¹ 0	0 0 ⁰ 0	cc	42	45			0.5	2
		dc	31			34	0.4	1.2
0 2 ⁰ 1	0 0 ⁰ 0		97	52	48		0.8	3.6
1 0 ⁰ 1	0 0 ⁰ 0		90	69	63		1.2	4.6
1 4 ⁰ 0	0 0 ⁰ 0		72	39	42		0.6	2.5
2 2 ⁰ 0	0 0 ⁰ 0		89	51	50		0.4	1.1
3 0 ⁰ 0	0 0 ⁰ 0		89	54	27		1.2	2.4
1 1 ¹ 1	0 0 ⁰ 0	cc	70	36	39		0.8	2.3
		dc	63			65	0.4	1
0 0 ⁰ 2	0 0 ⁰ 0		60	35	39		0.8	3.7
0 4 ⁰ 1	0 0 ⁰ 0		43	31	27		1.2	4.9
1 2 ⁰ 1	0 0 ⁰ 0		105	56	49		32	33
2 0 ⁰ 1	0 0 ⁰ 0		73	57	60		1	4.8
2 4 ⁰ 0	0 0 ⁰ 0		58	35	29		1.3	3.8
0 1 ¹ 2	0 0 ⁰ 0	dc	24			31	0.8	1.8
3 2 ⁰ 0	0 0 ⁰ 0		92	47	45		0.7	1.7
4 0 ⁰ 0	0 0 ⁰ 0		83	43	42		1.3	4.6
2 2 ⁰ 1	0 0 ⁰ 0		58	35	33		1.4	6.8
3 0 ⁰ 1	0 0 ⁰ 0		44	33	26		2	9.6
1 0 ⁰ 1	1 0 ⁰ 0		79	44	43		1	36
2 2 ⁰ 0	1 0 ⁰ 0		66	48	30		1	1.9
3 0 ⁰ 0	1 0 ⁰ 0		89	49	54		0.4	1.1
0 0 ⁰ 2	1 0 ⁰ 0		55	37	31		0.8	2.9
2 0 ⁰ 1	1 0 ⁰ 0		56	39	33		1	3.1
1 2 ⁰ 0	0 1 ¹ 0	cc	61	29	40		0.5	1.5
		cd	37			41	0.4	1.5
		ee	66	37	46		1	2.1
		ed	75	39	44		0.8	2
1 2 ² 0	0 1 ¹ 0	cd	33			48	1.7	3.2
		de	15			42	0.1	0.9
2 0 ⁰ 0	0 1 ¹ 0	cc	77	34	46		0.6	1.5
		cd	45	46			0.4	1
0 1 ¹ 1	0 1 ¹ 0	cc	111	66	64		1.3	2.1
		cd	109	67	64		1	1.9
0 3 ¹ 0	0 1 ¹ 0	cc	90	50	50		0.8	1.4
		cd	34	49	53		1	4.2
1 3 ¹ 0	0 1 ¹ 0	cc	76	44	43		1.6	2.5
		cd	73	41	44		1.6	2.5
2 1 ¹ 0	0 1 ¹ 0	cc	86	46	47		0.9	2.2
		cd	83	47	47		0.3	0.9
0 2 ⁰ 1	0 1 ¹ 0	cc	101	57	54		1.2	2.1
		cd	50			52	0.7	1.0

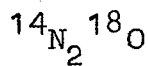


TRANSITION		# LINES	R MAX	P MAX	Q MAX	V(J) ($\times 10^3$)	R of S ($\times 10^3$)
	cc	86	50	46		0.7	1.5
0 2 ² 1	dd	97	54	50		1	3.1
	cd	39			51	1.7	5
	dc	33			50	0.8	2.7
	cc	53	27	39		16	45
1 0 ⁰ 1	cd	31			31	16	45
	cc	54	33	32		0.6	2.3
0 3 ¹ 1	dd	54	33	32		0.6	2.6
	cc	72	53	53		2	7
1 1 ¹ 1	dd	76	52	53		69	132
	cc	42	30	32		0.8	2.5
2 3 ¹ 0	dd	53	29	33		0.5	1.6
	cc	53	35	32		0.6	1.7
3 1 ¹ 0	dd	45	34	24		0.7	1.7
	cc	72	42	47		0.4	1.5
0 1 ¹ 2	dd	70	41	47		0.6	1.8
	cc	53	34	31		1.2	6
1 3 ¹ 1	dd	60	38	37		1.4	5.5
	cc	61	38	44		0.4	1.7
2 1 ¹ 1	dd	63	37	45		0.6	2
	dc	19			27	2	4
0 2 ⁰ 1	0 2 ⁰ 0	89	42	54		0.9	2.1
0 6 ⁰ 0	0 2 ⁰ 0	67	41	38		17	38
1 4 ⁰ 0	0 2 ⁰ 0	83	47	50		0.3	2.5
2 2 ⁰ 0	0 2 ⁰ 0	79	50	49		1.2	2.2
0 3 ¹ 1	cc	56	37	38		1.6	4.4
	dc	37			42	0.7	2
1 2 ⁰ 1	0 2 ⁰ 0	47	38	33		0.7	2.6
0 2 ⁰ 2	0 2 ⁰ 0	40	30	30		0.9	3.5
1 3 ³ 0	cc	32	18	31		1.4	4.7
	dd	29	18	29		1.7	5
	cd	26			30	2	4.1
	dc	27			30	2.5	5
0 2 ² 1	cc	84	52	50		1.6	6.6
	dd	85	52	52		2	6.5
0 6 ² 0	cc	33	32	36		1.2	6
	dd	58	32	36		3	6
1 4 ² 0	cc	74	44	45		3	11
	dd	75	42	47		1.8	4.7
2 2 ² 0	cc	68	50	45		3	9
	dd	68	50	45		1.4	4.5
	cc	16	34	29			
0 3 ³ 1	dd	38	33	28		1.9	6.5
	cd	19			43	0.4	1.7
	dc	35			42	2	5
1 2 ² 1	0 2 ² 0	51	35	32		1.6	4.4
0 3 ¹ 1	cd	22			35	0.5	1.5
	dc	13			24	0.7	2
0 3 ¹ 1	cc	46	33	36		0.8	2.1
	dd	45	31	36		1.2	2.3
1 5 ¹ 0	0 3 ¹ 0	33	21	23		1.6	4
	dd	21	19	15		1	3
0 3 ³ 1	0 3 ³ 0	47	35	26		1.2	3
1 5 ³ 0	0 3 ³ 0	36	22	28		0.3	1.1
2 3 ³ 0	0 3 ³ 0	34	32	24		1.7	4.9



APPENDICE III-5

PARAMETRES MOLECULAIRES EFFECTIFS DES NIVEAUX VIBRATIONNELS
ET DES BANDES DE VIBRATION-ROTATION DE



- Les informations données dans les Tables III-5.1 à III-5.5 sont de même nature que celles contenues dans les Tables de l'Appendice III-2.

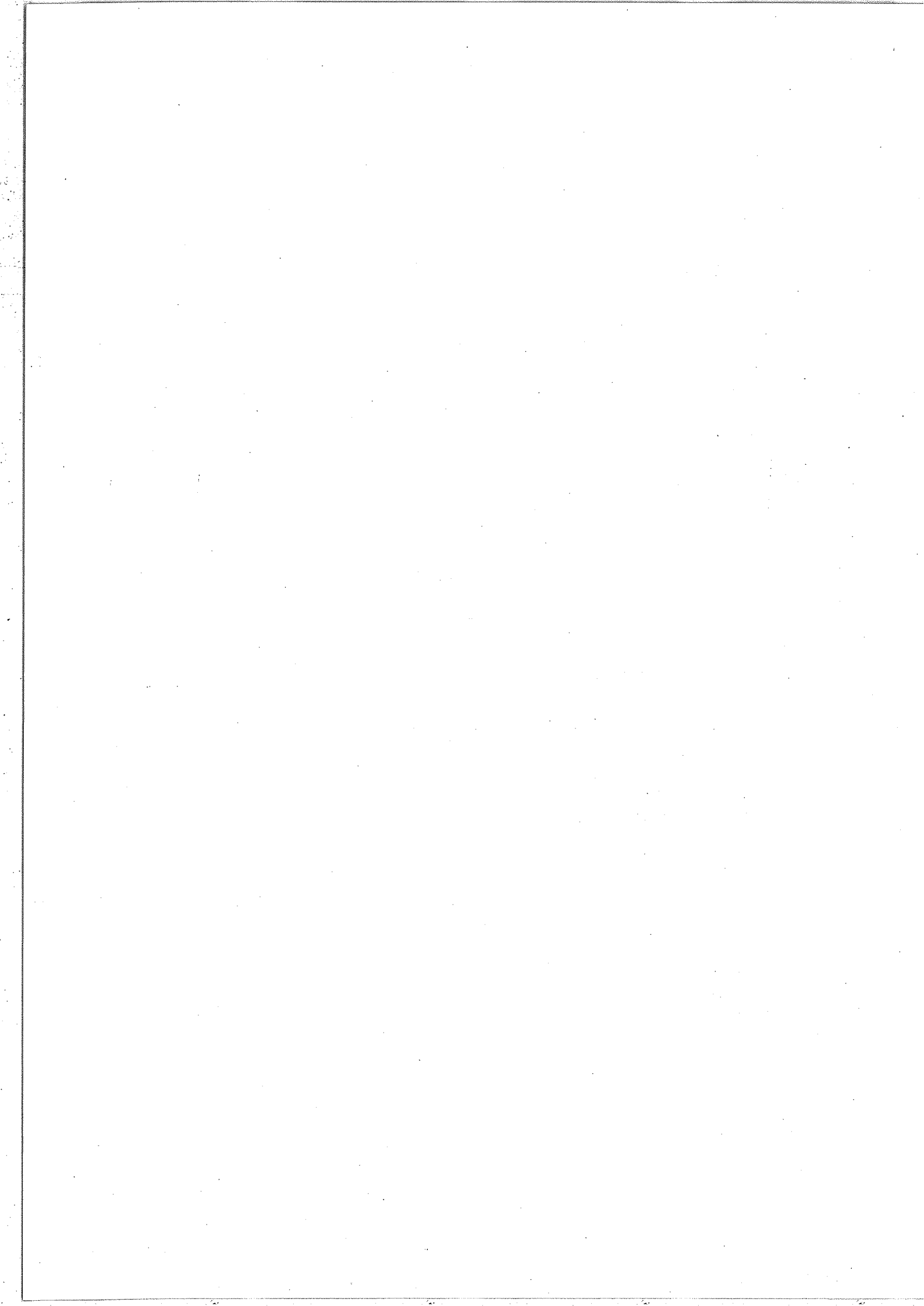


TABLE III-5.1

$^{14}\text{N}_2^{18}\text{O}$: ROTATIONAL CONSTANTS OBTAINED
FROM LOWER STATE COMBINATION DIFFERENCES.

LEVEL	POSITION		D ($\times 10^{10}$)
$0\ 0^0\ 0$		0.3955784 ± 2	$1\ 584.0 \pm 3$
$0\ 1^1\ 0$		0.3957595 ± 5	$1\ 603.3 \pm 7$
	c		
	d	584.225 ± 1	$1\ 613.3 \pm 7$
$1\ 0^0\ 0$	$1\ 246.885 \pm 1$	0.3911104 ± 6	$1\ 482.9 \pm 3$
$0\ 2^0\ 0$	$1\ 155.141 \pm 1$	0.396275 ± 1	$2\ 018. \pm 4$
	c	0.396636 ± 4	$1\ 361. \pm 11$
$0\ 2^2\ 0$	d	$1\ 168.698 \pm 1$	$1\ 640. \pm 12$
		0.396651 ± 4	

$^{14}\text{N}_2^{18}\text{O}$: ROTATIONAL CONSTANTS OBTAINED FROM BANDS HAVING $1\ 0^0\ 0$ AS LOWER STATE.

UPPER STATE	BAND ORIGIN	B'	D' ($\times 10^{10}$)	H' ($\times 10^{13}$)
$1\ 0^0\ 1$	$2\ 188.0919 \pm 1$	0.3908617 ± 2	$1\ 478 \pm 3$	4 ± 1
$2\ 2^0\ 0$	$2\ 414.1395 \pm 1$	0.3928255 ± 2	$1\ 990 \pm 4$	11 ± 1
$3\ 0^0\ 0$	$2\ 488.4893 \pm 1$	0.3921752 ± 5	886 ± 8	19 ± 3
$0\ 0^0\ 2$	$3\ 156.1436 \pm 1$	0.3891168 ± 2	$1\ 577 \pm 1$	

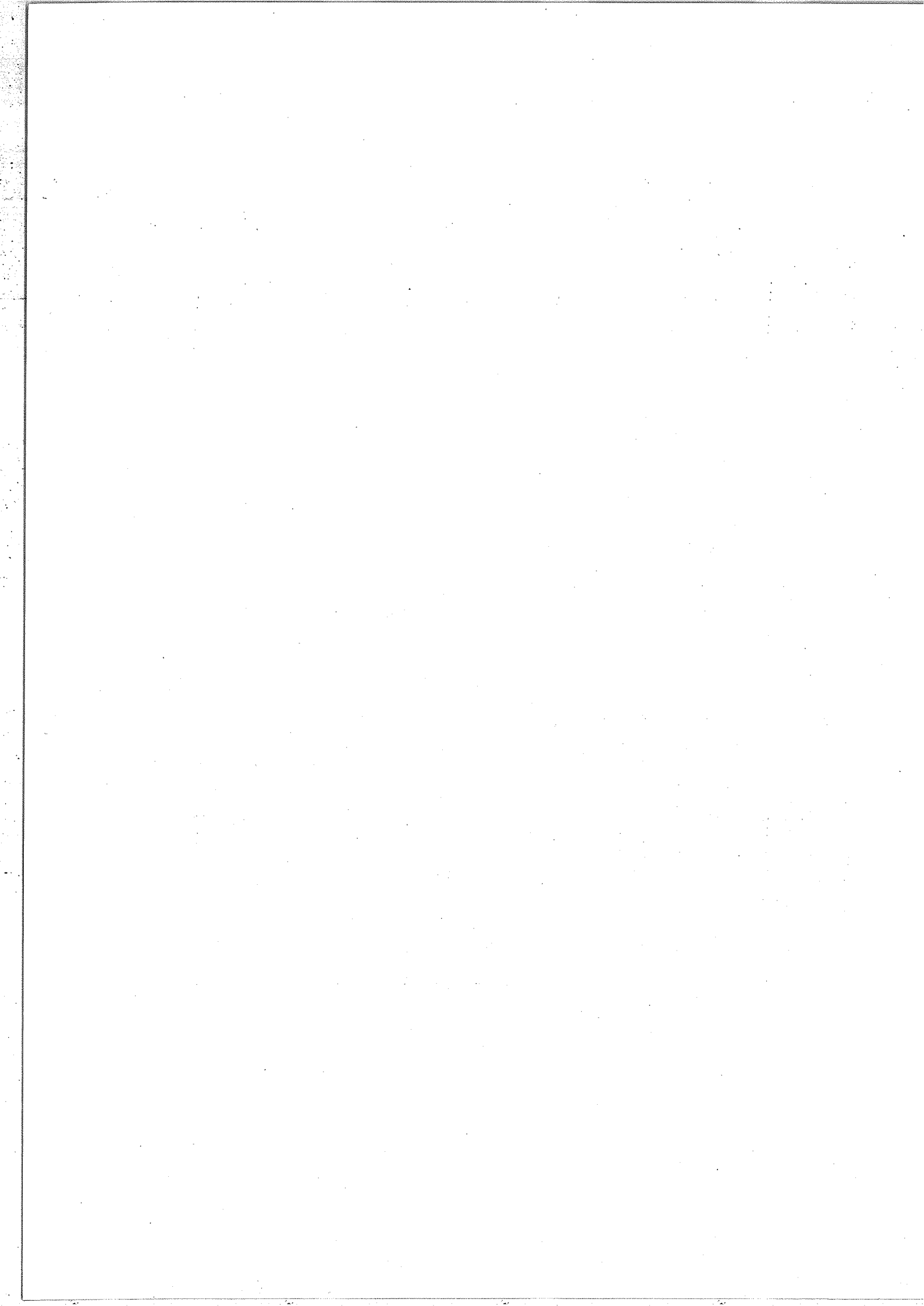


TABLE III-5.2

$^{14}\text{N}_2^{18}\text{O}$ ROTATIONAL CONSTANTS OBTAINED FROM BANDS HAVING THE GROUND STATE AS LOWER STATE.

UPPER STATE	BAND ORIGIN	B'	D' ($\times 10^{10}$)	H' ($\times 10^{13}$)	
1 1 ¹ 0	cc	1 839.9361 \pm 1	0.3943495 \pm 1	1 530. \pm 1	1.4 \pm 3
	dc		0.395220 \pm 1	1 687. \pm 2	3. \pm 2
0 0 ⁰ 1		2 216.7109 \pm 1	0.3923511 \pm 1	1 579.0 \pm 3	
0 4 ⁰ 0		2 294.0174 \pm 1	0.3967969 \pm 1	2 919. \pm 1	59.6 \pm 2
1 2 ⁰ 0		2 411.5072 \pm 1	0.3946090 \pm 1	2 041.4 \pm 4	10.78 \pm 6
2 0 ⁰ 0		2 491.1879 \pm 1	0.3929268 \pm 1	1 285.9 \pm 6	13.55 \pm 9
0 1 ¹ 1	cc		0.39257295 \pm 3	1 598.3 \pm 1	
	dc	2 787.0171 \pm 1	0.393274 \pm 1	1 609.0 \pm 2	
0 5 ¹ 0	cc		0.3961400 \pm 3	2 192. \pm 4	22. \pm 2
	dc	2 861.6276 \pm 1	0.3979944 \pm 2	2 350. \pm 3	
1 3 ¹ 0	cc	2 990.1774 \pm 1	0.3943491 \pm 2	1 833. \pm 2	6.1 \pm 4
2 1 ¹ 0	cc		0.3931269 \pm 2	1 409. \pm 2	5.7 \pm 5
	dc	3 093.3556 \pm 4	0.394229 \pm 2	1 244. \pm 30	

$^{14}\text{N}_2^{18}\text{O}$ ROTATIONAL CONSTANTS OBTAINED FROM BANDS HAVING 0 1¹ 0 AS LOWER STATE.

UPPER STATE	BAND ORIGIN	B'	D' ($\times 10^{10}$)	H' ($\times 10^{13}$)	
1 2 ⁰ 0	cc		0.3946085 \pm 7	2 033.5 \pm 1	
	cd	1 827.2821 \pm 1	0.394607 \pm 1	2 012. \pm 20	
1 2 ² 0	cc		0.3953809 \pm 2	1 336. \pm 1	
	dd		0.3953793 \pm 2	1 525. \pm 1	
	cd	1 847.2658 \pm 4	0.395388 \pm 8	1 373. \pm 5	
2 0 ⁰ 0	cc		0.3929255 \pm 2	1 276. \pm 3	11.6 \pm 9
	cd	1 906.9625 \pm 1	0.392926 \pm 1	1 278. \pm 2	11.6 \pm 4
0 1 ¹ 1	cc		0.39257236 \pm 7	1 597.5 \pm 1	
	dd	2 202.7922 \pm 1	0.3932738 \pm 1	1 609.1 \pm 1	
0 5 ¹ 0	cc		0.3961390 \pm 4	2 188. \pm 7	21. \pm 3
	dd	2 277.4025 \pm 1	0.3979941 \pm 1	2 327. \pm 1	
1 3 ¹ 0	cc		0.3943482 \pm 2	1 829. \pm 2	5.4 \pm 4
	dd	2 405.9522 \pm 1	0.3957569 \pm 2	1 901. \pm 2	3.1 \pm 4
2 1 ¹ 0	cc		0.3931263 \pm 3	1 408. \pm 3	5.6 \pm 7
	dd	2 509.1304 \pm 1	0.3942311 \pm 1	1 270. \pm 1	8.0 \pm 3
0 2 ⁰ 1	cc		0.3931091 \pm 2	2 060. \pm 2	13.1 \pm 4
	cd	2 760.1792 \pm 1	0.393109 \pm 1	2 058. \pm 3	11.9 \pm 8
	cc		0.3934866 \pm 3	1 317. \pm 3	-15.3 \pm 6
0 2 ² 1	dd		0.3934877 \pm 2	1 635. \pm 2	1.4 \pm 5
	cd	2 773.4518 \pm 2	0.393486 \pm 1	1 315. \pm 1	-16. \pm 2
	dc		0.3934865 \pm 7	1 627. \pm 7	
1 0 ⁰ 1	cc		0.3908624 \pm 2	1 489. \pm 2	7.8 \pm 6
	cd	2 850.7520 \pm 1	0.390861 \pm 1	1 464. \pm 25	

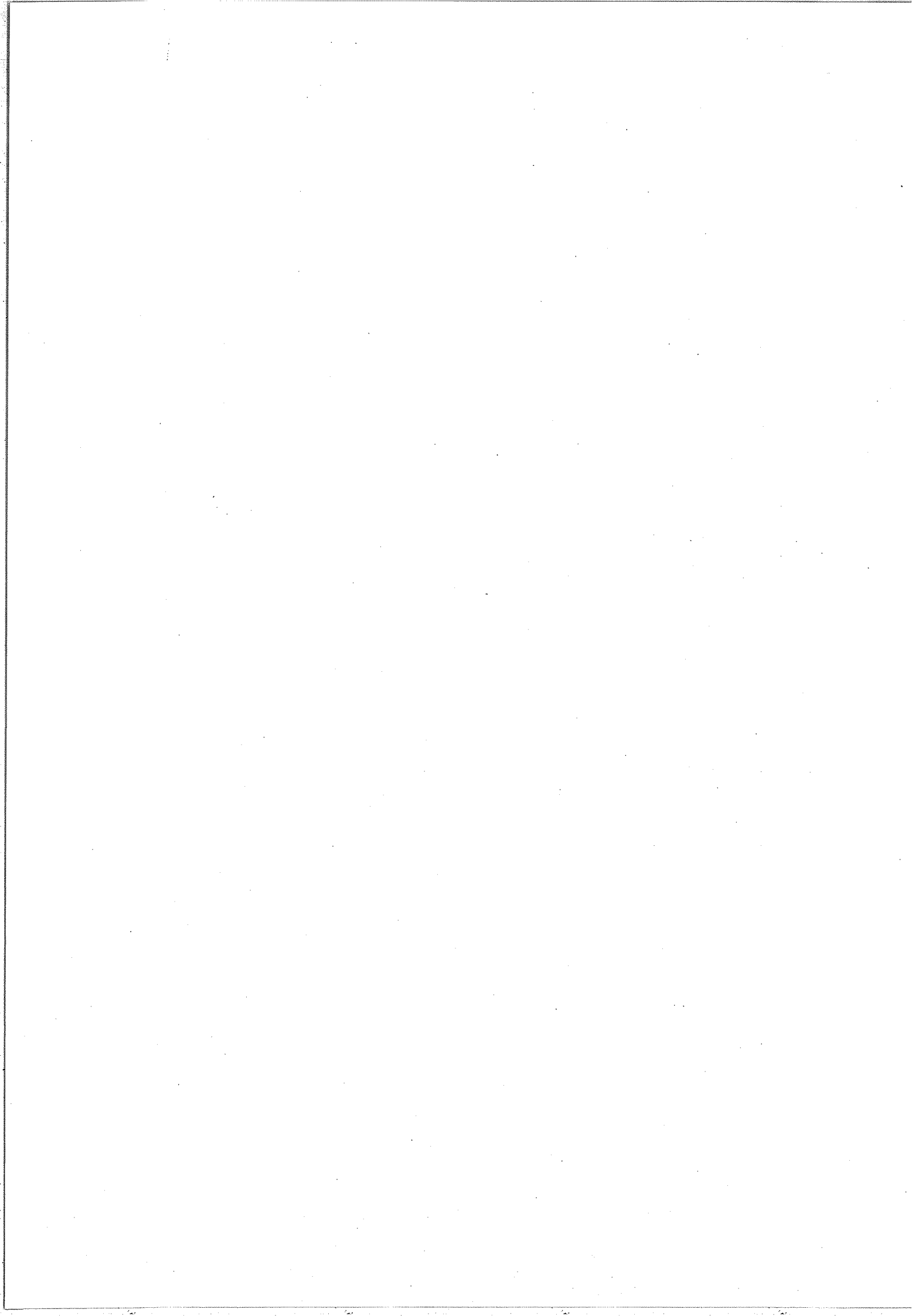


TABLE III-5.3

$^{14}\text{N}_2^{18}\text{O}$ ROTATIONAL CONSTANTS OBTAINED FROM BANDS WITH 02^00 , 02^20 , 03^10 , 03^30 AS LOWER STATE.

UPPER LEVEL	LOWER LEVEL	BAND ORIGIN	B'	$B'' - B'$ ($\times 10^6$)	D' ($\times 10^{10}$)	$D'' - D'$ ($\times 10^{10}$)	H' ($\times 10^{13}$)	$H'' - H'$ ($\times 10^{13}$)
02^01	02^00	2189.257 ± 1	0.393106 ± 2	3 168	2021 ± 6	3.6		
06^00	02^00	2266.0968 ± 1	0.397194 ± 6	-922	4010 ± 210	2 162		168 ± 26
14^00	02^00	2400.5376 ± 1	0.395074 ± 2	1 199	2664 ± 21	677		
22^00	02^00	2505.8842 ± 2	0.392823 ± 2	3 451	1964 ± 11	-56		
03^11	02^00	cc	0.392871 ± 4	3 413	1997 ± 57	-165		
		dc	0.394128 ± 2	2 147	1936 ± 20	-82		
02^21	02^20	cc	0.393470 ± 3	3 156	1348 ± 8	4		
		dd	0.393513 ± 3	3 156	1676 ± 7	-5		
14^20	02^20	cc	0.395549 ± 6	1 101	1105 ± 46	-302		
		dd	0.395526 ± 11	1 099	1745 ± 86	249		
06^20	02^20	cc	0.39737 ± 2	-760	-585 ± 380	-1 021		
		dd	0.39739 ± 2	-753	2443 ± 240	566		
22^20	02^20	cc	0.394289 ± 6	2 345	1294 ± 54	65		
		dd	0.394298 ± 6	2 353	1449 ± 46	290		
		cc	0.394043 ± 8	2 600	1608 ± 63	241		
03^31	02^20	dd	0.394038 ± 7	2 607	1492 ± 57	-138		
		cd	0.394051 ± 5	2 600	1568 ± 12	-72		
		dc	0.394029 ± 5	2 607	1470 ± 12	170		
		cc	0.392856 ± 17	3 781	1831 ± 50	515		
03^11	02^20	dd	0.394128 ± 6	2 511	1910 ± 47	329		
		cd	0.392872 ± 5	3 779	1861 ± 30	221		
		dc	0.394122 ± 5	2 514	1965 ± 30	604		
13^30	02^20	cd	0.395937 ± 10	714	1817 ± 20	-177		
		dc	0.395927 ± 10	709	1194 ± 20	167		
03^11	03^10	cc	0.392362 ± 3	3 127	1848 ± 21	2		
		dd	0.394133 ± 3	3 148	1981 ± 21	14		
03^31	03^30	2175.271 ± 1	0.394058 ± 2	3 120	1532 ± 7	-6		

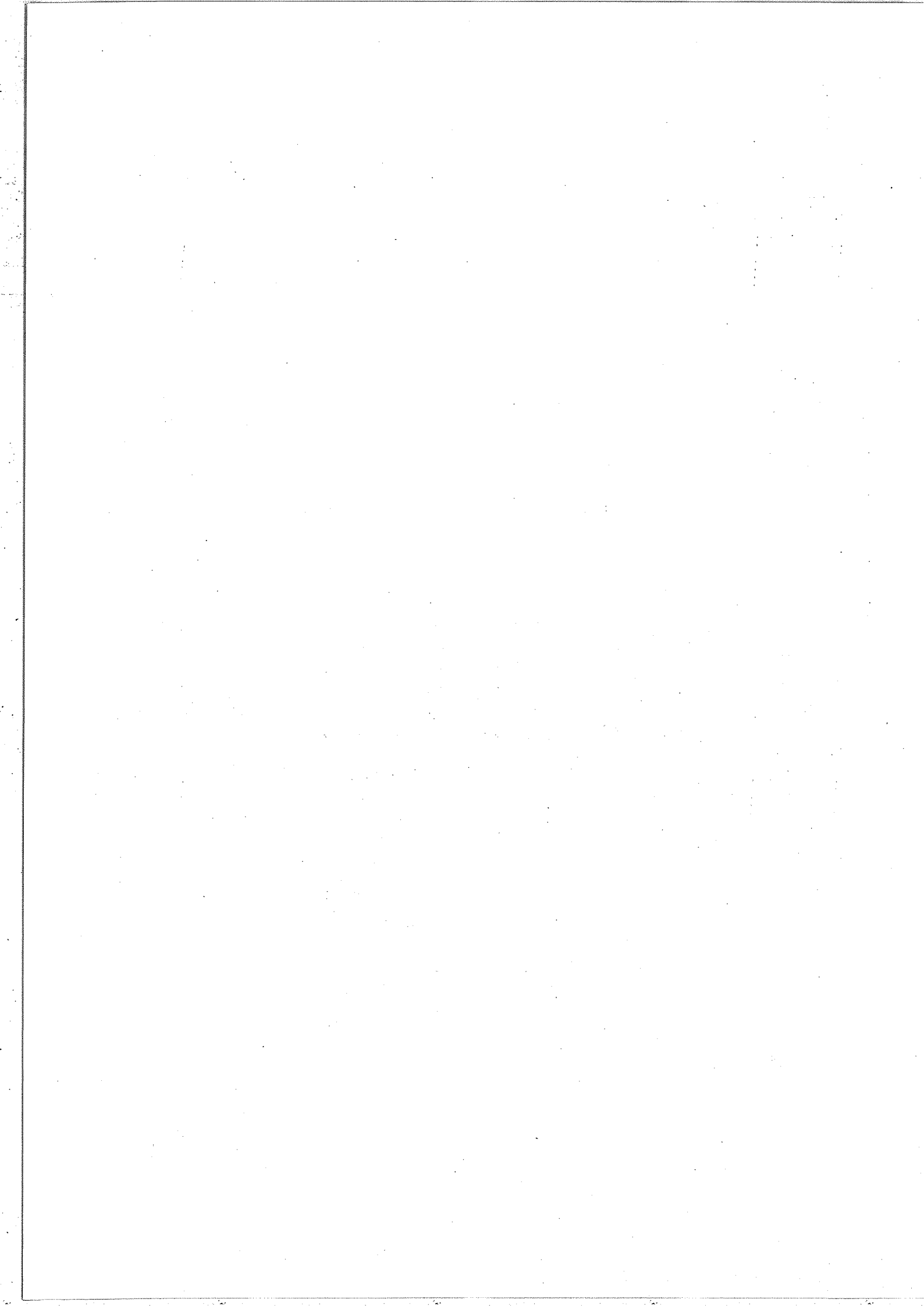
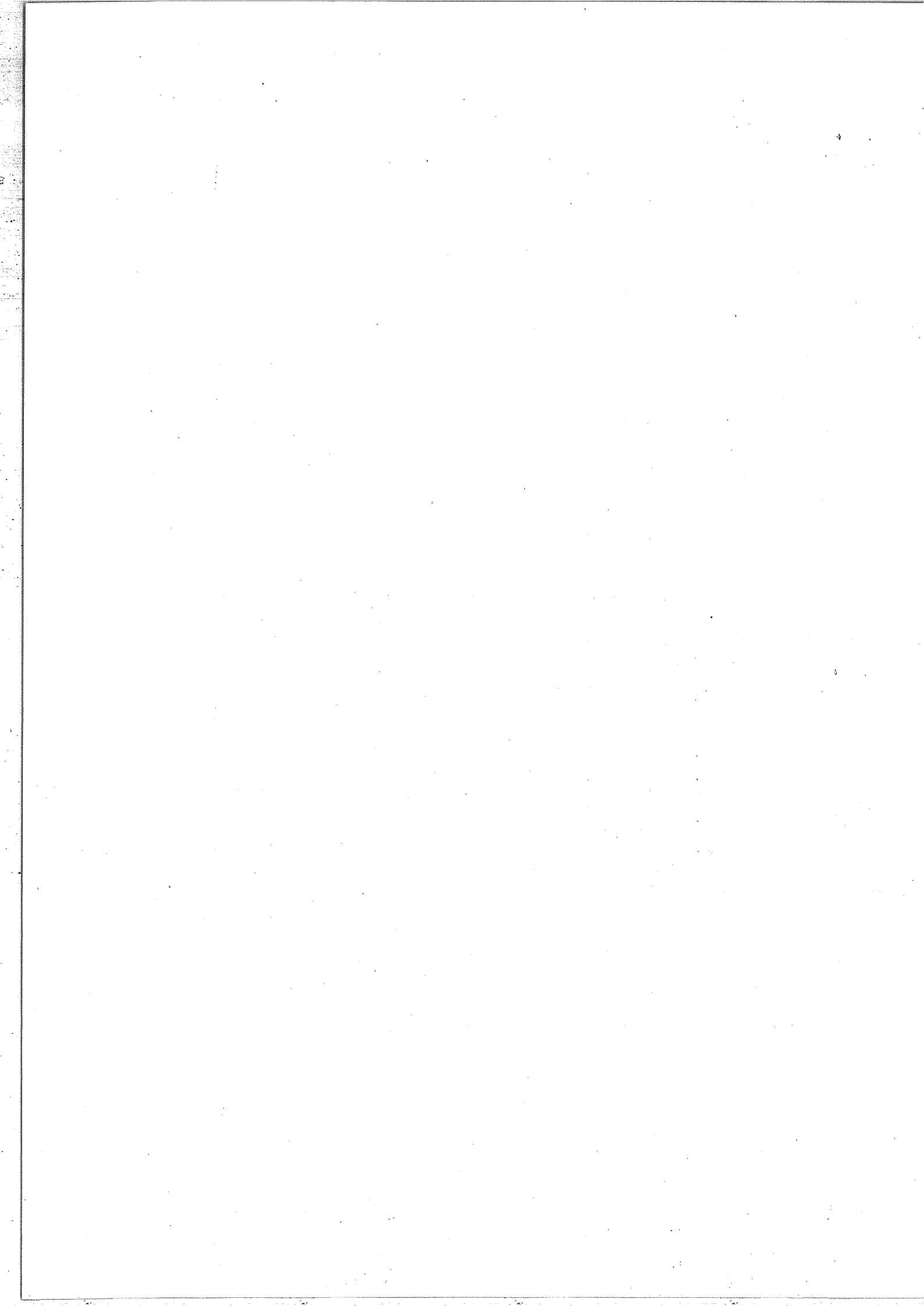


TABLE III-5.4

$^{14}_2\text{N}^{16}_8\text{O}$: NUMBER OF LINES USED IN THE ANALYSIS.
PREDICTED BY THE METHOD.

UPPER LOWER STATE	N LINES	R MAX	P MAX	Q MAX	V(I) ($\times 10^3$)	R N D ($\times 10^4$)
1 1 ⁰ 0 0 0 ⁰ 0	cc 94	52	46		0.6	1.4
	dc 55			66	0.6	1.3
0 0 ⁰ 1 0 0 ⁰ 0	137	70	79		0.8	1.6
0 4 ⁰ 0 0 0 ⁰ 0	105	55	54		0.8	1.4
1 2 ⁰ 0 0 0 ⁰ 0	131	67	65		0.4	1.4
2 0 ⁰ 0 0 0 ⁰ 0	129	68	65		0.8	2
0 1 ¹ 1 0 0 ⁰ 0	cc 127	69	63		1	1.4
	dc 52			53	0.2	1
0 5 ¹ 0 0 0 ⁰ 0	cc 69	41	34		0.5	1.6
	dc 45			45	0.5	1.5
1 3 ¹ 0 0 0 ⁰ 0	cc 81	49	33		0.6	1.3
2 1 ¹ 0 0 0 ⁰ 0	cc 73	49	26		0.4	1.4
	dc 45			46	0.9	2
1 2 ⁰ 0 0 1 ¹ 0	cc 37	23	27		1	2.5
	dc 30			39	0.9	2
1 2 ² 0 0 1 ¹ 0	cc 60	30	40		0.6	1.8
	dc 65	40	42		0.6	1.7
	dc 39			58	1.4	3
2 0 ⁰ 0 0 1 ¹ 0	cc 80	42	45		0.8	1.3
	dc 48			50	0.5	1
0 1 ¹ 1 0 1 ¹ 0	cc 110	71	70		1.3	2.8
	dc 108	69	70		0.7	2.3
0 5 ¹ 0 0 1 ¹ 0	cc 72	40	40		0.8	2.3
	dc 64	33	39		0.5	1.1
1 3 ¹ 0 0 1 ¹ 0	cc 100	54	53		0.8	2
	dc 95	50	55		0.9	1.8
2 1 ¹ 0 0 1 ¹ 0	cc 95	53	49		1.2	3.2
	dc 90	52	50		1	1.3
0 2 ⁰ 1 0 1 ¹ 0	cc 90	49	56		1.2	2.1
	dc 51			52	0.8	2
	cc 85	53	52		1.2	2.5
0 2 ² 1 0 1 ¹ 0	cc 74	51	54		0.9	2.2
	dc 44			51		
	dc 35			54		
1 0 ⁰ 1 0 1 ¹ 0	cc 82	45	39		0.4	1
	dc 39			47		
1 0 ⁰ 1 1 0 ⁰ 0	73	43	47		0.6	1.7
2 2 ⁰ 0 1 0 ⁰ 0	68	40	40		0.5	1.6
3 0 ⁰ 0 1 0 ⁰ 0	75	39	41		1.4	2.6
0 0 ⁰ 2 1 0 ⁰ 0	75	40	41		0.8	2.2
0 2 ⁰ 1 0 2 ⁰ 0	78	43	54		1	2.5
0 6 ⁰ 0 0 2 ⁰ 0	46	37	23		0.9	2.8
1 4 ⁰ 0 0 2 ⁰ 0	55	35	29		0.8	2.5
2 2 ⁰ 0 0 2 ⁰ 0	52	34	36		0.9	2.4
0 3 ¹ 1 0 2 ⁰ 0	cc 56	21	45		1.3	3.5
	dc 36			41	0.6	2
0 2 ² 1 0 2 ⁰ 0	cc 80	58	33		1.6	6.8
	dc 78	58	33		1.6	6
1 4 ² 0 0 2 ⁰ 0	cc 53	34	29		1.6	6
	dc 53	34	30		5	12
0 6 ² 0 0 2 ⁰ 0	cc 31	33	17		1.8	7.8
	dc 37	40	17		1.8	6.3
2 2 ² 0 0 2 ⁰ 0	cc 51	35	29		2	6.4
	dc 51	37	29		1.4	5.7
	cc 45	28	35		1.8	7.4
0 3 ³ 1 0 2 ⁰ 0	cc 46	28	34		1.4	6.7
	dc 26			44		
	dc 29			44		
	cc 43	27	33		1.5	4.2
0 3 ¹ 1 0 2 ² 0	cc 44	29	34		1.6	5.6
	dc 16			24	0.9	1
	dc 21			32	1.2	1.5
1 3 ³ 0 0 2 ⁰ 0	cc 23			35		
	dc 23			35		
0 3 ¹ 1 0 3 ¹ 0	cc 44	30	39		1.2	2.8
	dc 46	39	40		1.3	3.1
0 3 ³ 1 0 3 ³ 0	51	36	41		0.6	1.9



APPENDICE III-6

PARAMETRES MOLECULAIRES EFFECTIFS DES NIVEAUX VIBRATIONNELS

ET DES BANDES DE VIBRATION-ROTATION DE

$^{14}\text{N}_2^{17}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{17}\text{O}$, $^{15}\text{N}_2^{17}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{17}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{18}\text{O}$, $^{15}\text{N}_2^{18}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{18}\text{O}$.

- La Table III-6.1 donne les valeurs des constantes effectives des niveaux mesurés pour les isotopes avec ^{17}O :

$^{14}\text{N}_2^{17}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{17}\text{O}$, $^{15}\text{N}_2^{17}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{17}\text{O}$.

- La Table III-6.2 donne les valeurs des constantes effectives des niveaux mesurés pour les isotopes avec ^{18}O :

$^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{18}\text{O}$, $^{15}\text{N}_2^{18}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{18}\text{O}$.

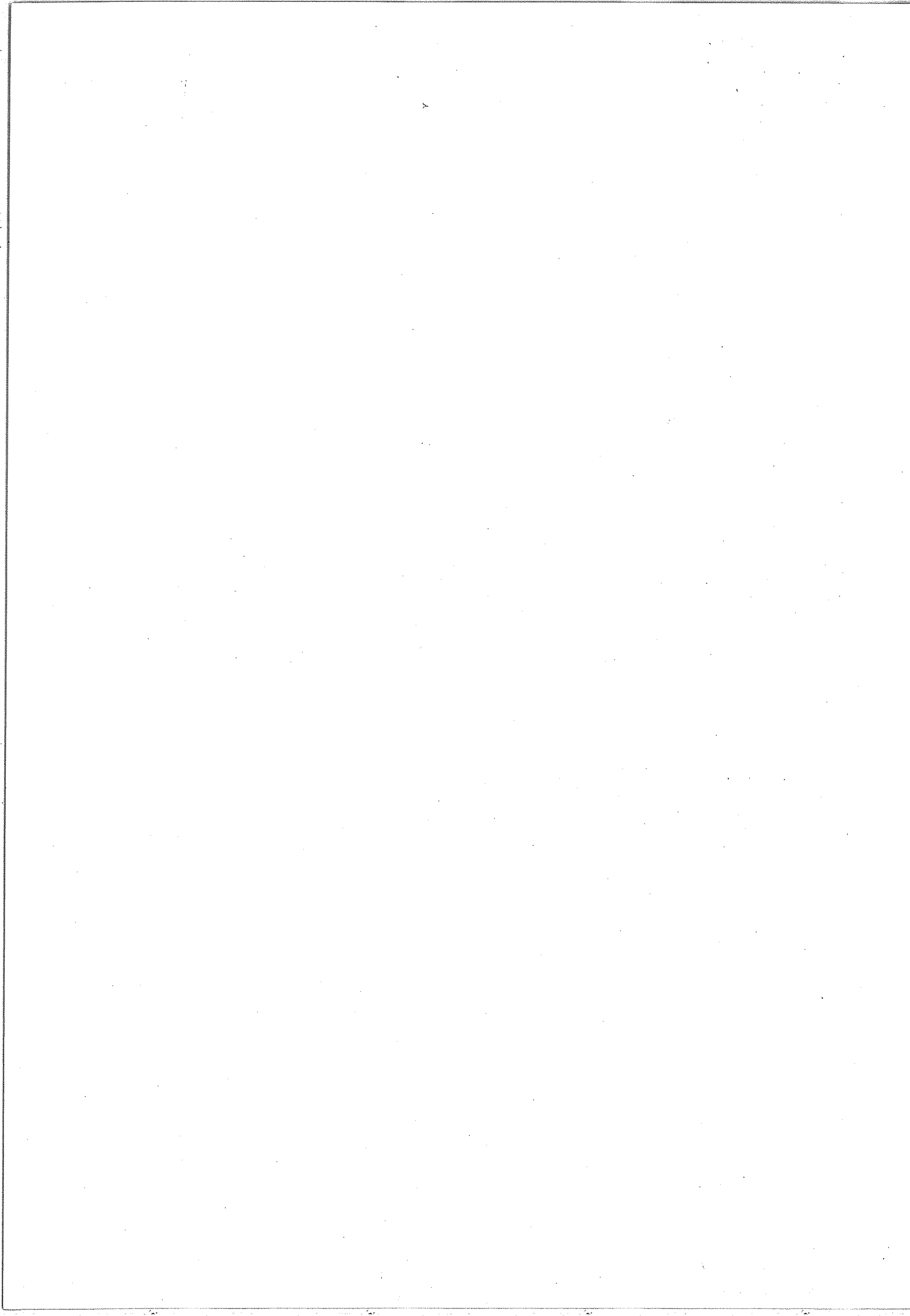


TABLE III-6.1

$^{14}_N^{15}_N^{17}_O - ^{15}_N^{14}_N^{17}_O$: ROTATIONAL CONSTANTS OF $0\ 0^0\ 0 - 0\ 0^0\ 1 - 200^0$

LEVEL	POSITION	B	D ($\times 10^{10}$)
$^{14}_N^{15}_N^{17}_O$	$0\ 0^0\ 0$	0.406608 ± 4	$1\ 682 \pm 8$
	$0\ 0^0\ 1$	$2\ 174.1642 \pm 1$	0.403401 ± 3
	$2\ 0^0\ 0$	$2\ 511.2139 \pm 2$	0.4031610 ± 7
$^{15}_N^{14}_N^{17}_O$	$0\ 0^0\ 0$	0.392781 ± 1	$1\ 552 \pm 6$
	$0\ 0^0\ 1$	$2\ 197.6486 \pm 1$	0.389536 ± 1
	$2\ 0^0\ 0$	$2\ 497.0960 \pm 3$	0.390124 ± 1

$^{14}_N^{17}_O$ ROTATIONAL CONSTANTS OBTAINED FROM
BANDS HAVING $0\ 0^0\ 0, 0\ 1^1\ 0$ AS LOWER STATE.

UPPER LOWER LEVEL	BAND ORIGIN	B'	D' ($\times 10^{10}$)	H' ($\times 10^{13}$)
$1\ 1^1\ 0$	$0\ 0^0\ 0$ dc	$1\ 858.7566 \pm 4$	0.406130 ± 2	$1\ 500 \pm 20$
$0\ 1^1\ 1$	$0\ 1^1\ 0$ cc		0.403557 ± 2	$1\ 677 \pm 6$
	$0\ 1^1\ 0$ dd	$2\ 206.0064 \pm 1$	0.404296 ± 2	$1\ 709 \pm 9$
$0\ 0^0\ 1$	$0\ 0^0\ 0$	$2\ 220.0738 \pm 2$	0.4033400 ± 3	$1\ 668 \pm 2$
$1\ 2^0\ 0$	$0\ 0^0\ 0$	$2\ 435.7278 \pm 1$	0.4057806 ± 5	$2\ 180 \pm 4$
$2\ 0^0\ 0$	$0\ 0^0\ 0$	$2\ 524.67271 \pm 7$	0.4036169 ± 3	$1\ 464 \pm 3$
$0\ 1^1\ 1$	$0\ 0^0\ 0$ cc		0.4035555 ± 4	$1\ 677 \pm 3$
	$0\ 0^0\ 0$ dc	$2\ 792.3687 \pm 2$	0.404293 ± 2	$1\ 693 \pm 9$
	$0\ 0^0\ 0$		0.406672 ± 2	$1\ 669 \pm 4$
$0\ 1^1\ 0$	$0\ 0^0\ 0$ e		0.406847 ± 1	$1\ 683 \pm 6$
	$0\ 0^0\ 0$ d	586.362 ± 1	0.407599 ± 1	$1\ 713 \pm 9$

$^{15}_N^{17}_O$ ROTATIONAL CONSTANTS OBTAINED FROM
BANDS HAVING $0\ 0^0\ 0, 0\ 1^1\ 0$ AS LOWER STATE.

UPPER LOWER LEVEL	BAND ORIGIN	B'	D' ($\times 10^{10}$)	H' ($\times 10^{13}$)
$^{15}_N^{17}_O$				
$0\ 0^0\ 1$	$0\ 0^0\ 0$	$2\ 150.9489 \pm 1$	0.3896288 ± 1	$1\ 533.3 \pm 6$
$2\ 0^0\ 0$	$0\ 0^0\ 0$	$2\ 482.6501 \pm 4$	0.3896364 ± 2	$1\ 442 \pm 3$
	$0\ 0^0\ 0$		0.392757 ± 1	$1\ 538 \pm 4$

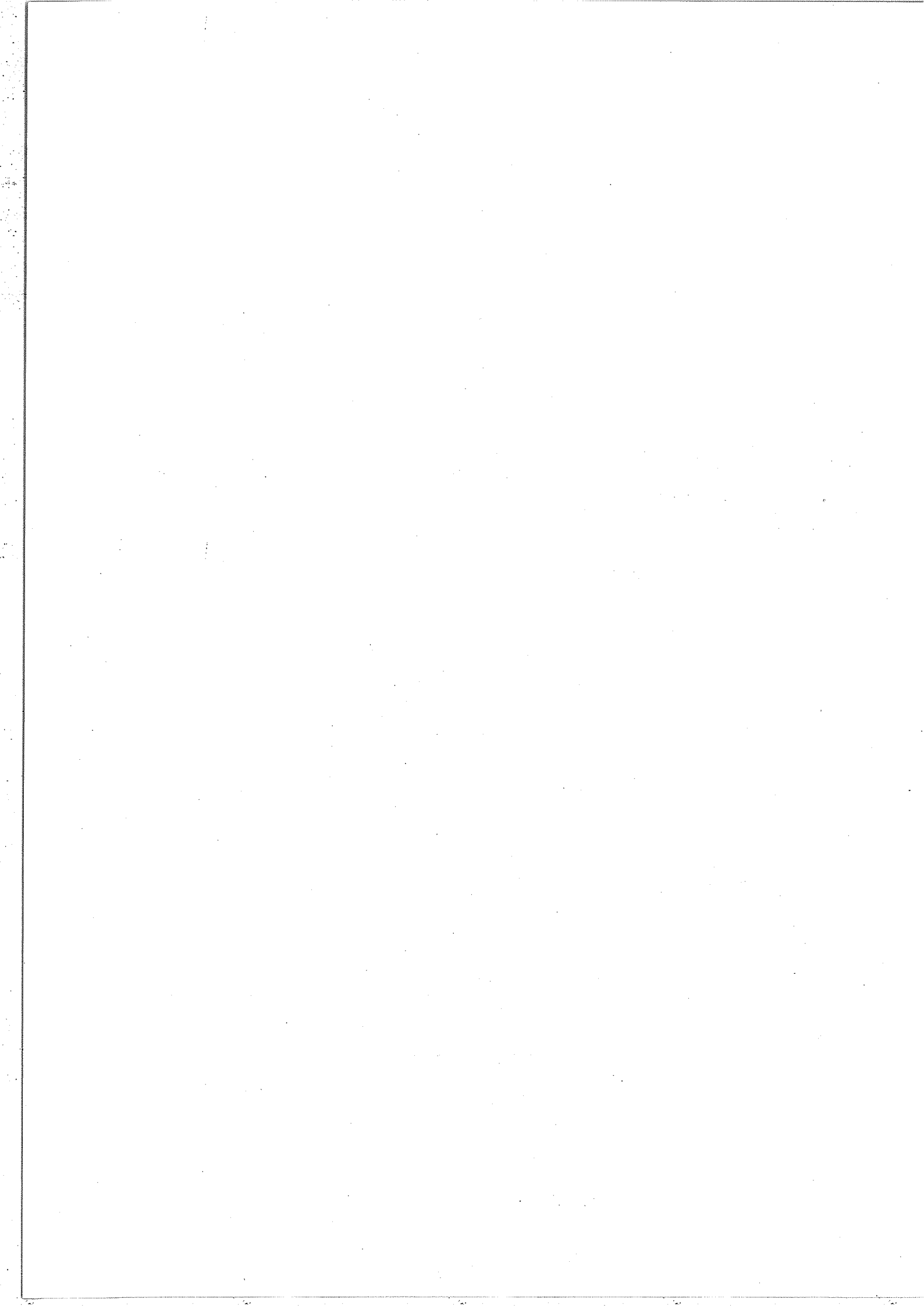
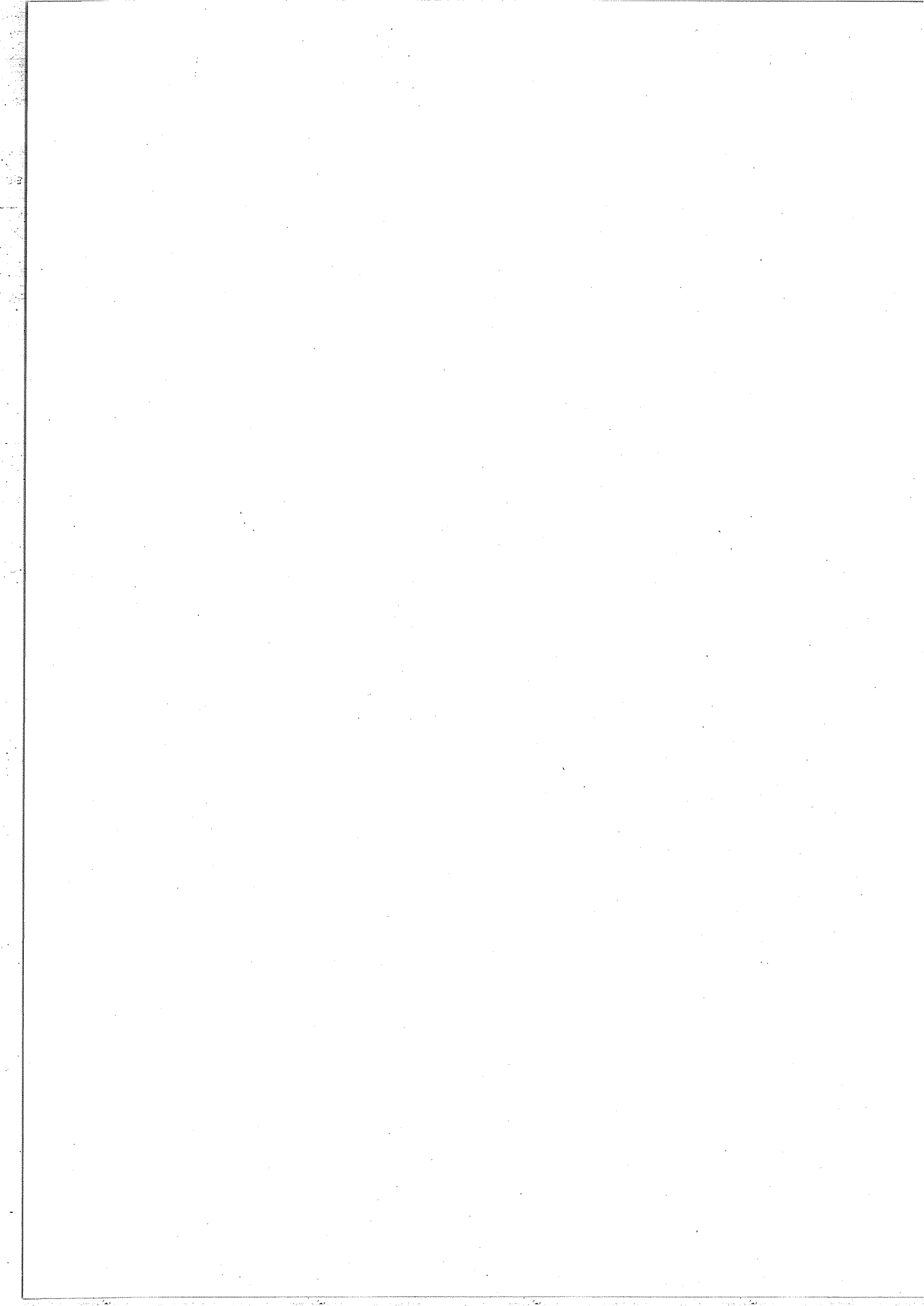


TABLE III-6.2

$^{14}_N^{15}_N^{18}_O$, $^{15}_N^{14}_N^{18}_O$ ROTATIONAL CONSTANTS OBTAINED FROM
BANDS HAVING $0\ 0\ 0$, $0\ 1\ 0$ AS LOWER STATE.

UPPER LOWER LEVEL	BAND ORIGIN	B'	D'	H'
$^{14}_N^{15}_N^{18}_O$				
$0\ 2^0\ 1$ - $0\ 2^0\ 0$	2 145.1235 \pm 2	0.393240 \pm 5	2 229 \pm 38	
$0\ 1^1\ 1$ - $0\ 1^1\ 0$ ^{cc}		0.3925427 \pm 3	1 600 \pm 2	
$0\ 1^1\ 1$ - $0\ 1^1\ 0$ _{dd}	2 157.8530 \pm 2	0.3932567 \pm 3	1 583 \pm 2	
$0\ 0^0\ 1$ - $0\ 0^0\ 0$	2 171.0442 \pm 1	0.3923604 \pm 6	1 576.6 \pm 2	
$1\ 2^0\ 0$ - $0\ 0^0\ 0$	2 381.20600 \pm 2	0.3946207 \pm 1	2 174 \pm 2	20.5 \pm 5
$2\ 0^0\ 0$ - $0\ 0^0\ 0$	2 474.67279 \pm 3	0.3922862 \pm 1	1 463 \pm 2	5.7 \pm 4
$2\ 1^1\ 0$ - $0\ 1^1\ 0$ ^{cc}		0.392507 \pm 1	1 519 \pm 11	
$2\ 1^1\ 0$ - $0\ 1^1\ 0$ _{dd}	2 487.4368 \pm 3	0.3934929 \pm 8	1 389 \pm 8	
$0\ 1^1\ 1$ - $0\ 0^0\ 0$ ^{cc}		0.392543 \pm 3	1 599 \pm 3	
$0\ 1^1\ 1$ - $0\ 0^0\ 0$ _{dc}	2 728.6315 \pm 1	0.393260 \pm 3	1 606 \pm 9	
$1\ 0^0\ 1$ - $0\ 0^0\ 0$	3 385.1924 \pm 2	0.3906973 \pm 9	1 541 \pm 10	
$0\ 0^0\ 0$		0.3954676 \pm 7	1 584 \pm 2	
$0\ 1^1\ 0$ ^c		0.395611 \pm 3	1 606 \pm 24	
$0\ 1^1\ 0$ _d	570.778 \pm 1	0.396337 \pm 3	1 599 \pm 14	
$^{15}_N^{14}_N^{18}_O$				
$0\ 1^1\ 1$ - $0\ 1^1\ 0$ ^{cc}		0.379009 \pm 3	1 464 \pm 3	
$0\ 1^1\ 1$ - $0\ 1^1\ 0$ _{dd}	2 180.1448 \pm 1	0.379662 \pm 5	1 466 \pm 5	
$0\ 0^0\ 1$ - $0\ 0^0\ 0$	2 194.04553 \pm 3	0.3787791 \pm 1	1 463.4 \pm 3	
$0\ 4^0\ 0$ - $0\ 0^0\ 0$	2 275.2487 \pm 1	0.3830135 \pm 7	2 537 \pm 13	43 \pm 7
$1\ 2^0\ 0$ - $0\ 0^0\ 0$	2 388.4289 \pm 1	0.380944 \pm 1	1 861 \pm 1	8.1 \pm 3
$2\ 0^0\ 0$ - $0\ 0^0\ 0$	2 465.0317 \pm 1	0.3797038 \pm 1	1 117 \pm 1	11.7 \pm 3
$0\ 1^1\ 1$ - $0\ 0^0\ 0$ _{dc}	2 760.8851 \pm 2	0.379670 \pm 3	1 542 \pm 70	
$1\ 0^0\ 1$ - $0\ 0^0\ 0$	3 398.3660 \pm 3	0.377484 \pm 3	1 506 \pm 83	223 \pm 02
$0\ 0^0\ 0$		0.3819194 \pm 4	1 467.0 \pm 1	
$0\ 1^1\ 0$ ^c		0.382111 \pm 3	1 469 \pm 3	
$0\ 1^1\ 0$ _d	580.740 \pm 1	0.382775 \pm 5	1 467 \pm 5	
$^{15}_N^{18}_O$				
$0\ 1^1\ 1$ - $0\ 1^1\ 0$ ^{cc}		0.3790319 \pm 6	1 478 \pm 5	
$0\ 1^1\ 1$ - $0\ 1^1\ 0$ _{dd}	2 134.4131 \pm 1	0.3797082 \pm 4	1 531 \pm 4	
$0\ 0^0\ 1$ - $0\ 0^0\ 0$	2 147.5852 \pm 1	0.3788394 \pm 1	1 462.4 \pm 1	
$2\ 0^0\ 0$ - $0\ 0^0\ 0$	2 447.1799 \pm 1	0.3790279 \pm 1	1 314 \pm 1	6.3 \pm 2
$2\ 1^1\ 0$ - $0\ 1^1\ 0$ ^{cc}		0.3792509 \pm 2	1 356 \pm 2	
$2\ 1^1\ 0$ - $0\ 1^1\ 0$ _{dd}	2 461.8352 \pm 2	0.3802220 \pm 4	1 296 \pm 3	
$0\ 1^1\ 1$ - $0\ 0^0\ 0$ ^{cc}		0.3790327 \pm 7	1 476 \pm 6	
$0\ 1^1\ 1$ - $0\ 0^0\ 0$ _{dc}	2 701.6206 \pm 1	0.379704 \pm 6	1 484 \pm 10	
$1\ 0^0\ 1$ - $0\ 0^0\ 0$	3 347.3943 \pm 1	0.3773293 \pm 2	1 407 \pm 2	
$0\ 0^0\ 0$		0.3818657 \pm 4	1 467.3 \pm 9	
$0\ 1^1\ 0$ ^c		0.382021 \pm 2	1 480 \pm 15	
$0\ 1^1\ 0$ _d	567.207 \pm 1	0.382709 \pm 3	1 531 \pm 22	



APPENDICE III-7

RESONANCES ACCIDENTELLES

- Résonances du premier ordre

Considérons l'hamiltonien de vibration-rotation développé sous la forme :

$$H_{VR} = H_0 + H_1 + \dots$$

Soient $|a\rangle$ et $|b\rangle$ deux états propres de H_0 associés à des niveaux possédant accidentellement des énergies voisines. Supposons que ces deux niveaux soient couplés par un élément matriciel $W = \langle a | \mathcal{O} | b \rangle$, l'opérateur \mathcal{O} appartenant à H_1 . On est en présence d'une résonance du premier ordre. Un exemple est fourni par la résonance de Fermi dans les molécules CO_2 ou N_2O . Les niveaux 10^00 et 02^00 possèdent des énergies voisines car $\omega_1 \approx 2\omega_2$. Il sont couplés par l'élément matriciel :

$$W = \langle 10^00 | k_{122} q_1 (q_{21}^2 + q_{22}^2) | 02^00 \rangle$$

Remarquons que dans le cas d'une résonance accidentelle l'élément de couplage W est non diagonal par rapport à deux nombres quantiques v_s au moins.

Dans le calcul de perturbation, lorsqu'on effectuera la première transformation de contact $H' = TH_{VR}T^{-1}$ on ne choisira pas l'opérateur T de façon à ce qu'il fasse

disparaître l'opérateur \mathcal{O} (qui ne possède pas d'éléments diagonaux en v_s). On choisira l'opérateur T de façon à transformer \mathcal{O} en un opérateur \mathcal{O}' qui possède les mêmes éléments de résonance que \mathcal{O} :

$$\langle a | \mathcal{O}' | b \rangle = \langle a | \mathcal{O} | b \rangle = W$$

tous ses autres éléments non diagonaux étant nuls

$$\langle a | \mathcal{O}' | i \rangle = 0 \quad i \neq b .$$

Nous avons vu que pour une molécule linéaire, en l'absence de résonances accidentelles, on pouvait écrire $H_1' = 0$; s'il existe une résonance accidentelle du premier ordre dans laquelle l'élément de couplage est

$$\langle a | \mathcal{O} | b \rangle$$

on aura

$$H_1' = \mathcal{O}' \neq 0$$

- Résonances du second ordre

Supposons que l'on ait effectué la première transformation de contact $H' = T^{-1} = H_0' + H_1' + H_2' + \dots$, avec ou sans résonance du premier ordre, et supposons maintenant que deux niveaux d'énergie c et d se trouvent posséder accidentellement des énergies voisines et qu'ils soient couplés par un élément de matrice :

$$\langle c | \mathcal{P} | d \rangle$$

l'opérateur \mathcal{P} appartenant à H_2' . La seconde transformation de contact $H^\dagger = \mathcal{C} H' \mathcal{C}^{-1}$ sera choisie de telle façon qu'elle transforme \mathcal{P} en un opérateur \mathcal{P}' possédant les mêmes éléments de résonance et les mêmes éléments diagonaux que \mathcal{P} , tous les autres éléments matriciels de \mathcal{P}' étant nuls.

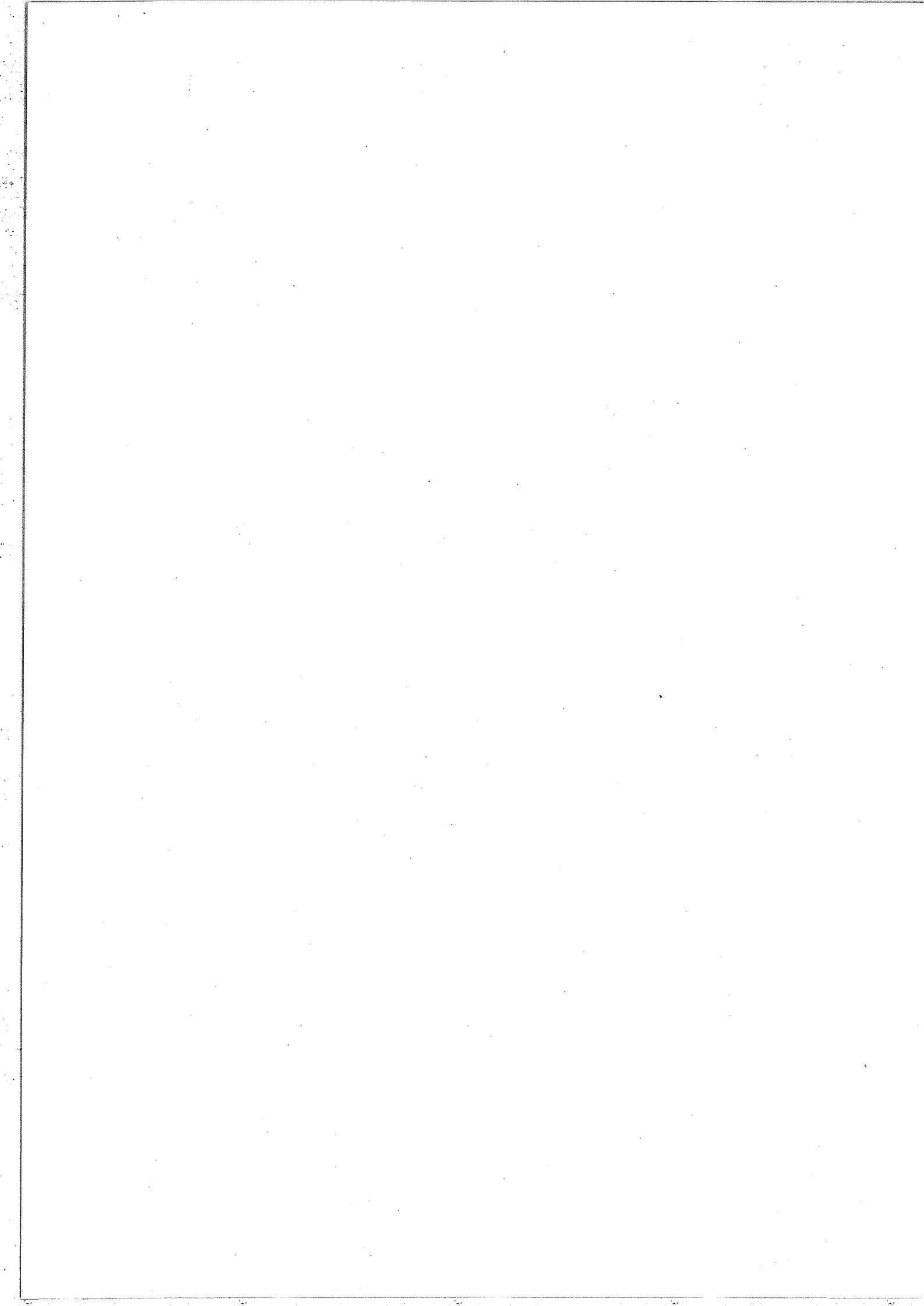
- Résonances d'ordre n

En généralisant ce qui précède on voit que les résonances accidentelles d'ordres 1,2,3,4,... n font intervenir des éléments matriciels possédant les deux propriétés suivantes :

- ils concernent des opérateurs appartenant à H_1 , H_2' , H_3^\dagger , H_4^* ... respectivement (*);

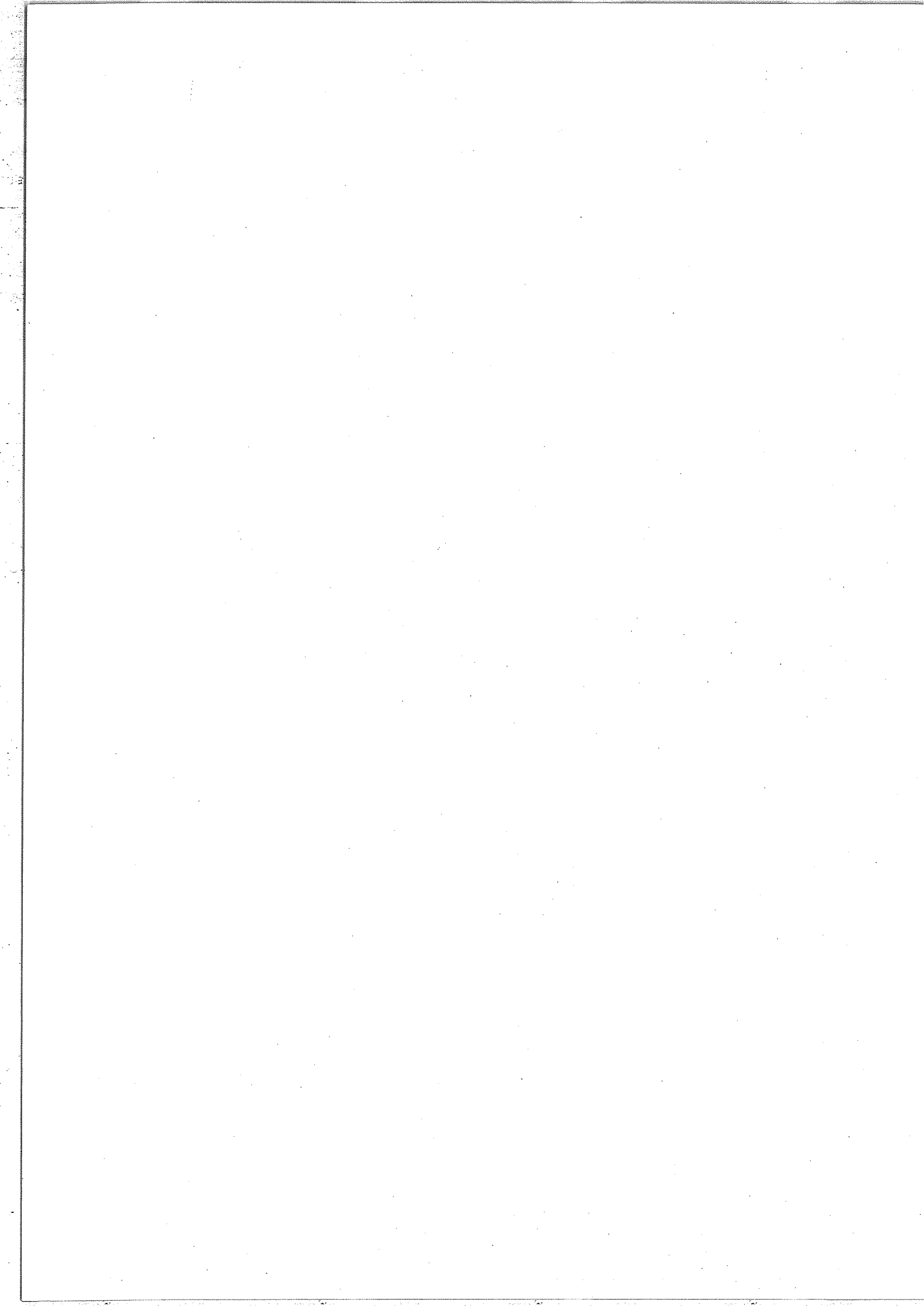
- ils couplent des niveaux possédant des énergies voisines. Plus précisément l'ordre de grandeur n de l'élément de couplage doit être supérieur ou égal à celui de la différence entre les énergies des deux niveaux résonnants calculées à un ordre supérieur ou égal à n-1 sans tenir compte de la résonance.

(*) H_4^* est le terme du quatrième ordre dans l'hamiltonien trois fois transformé.



CHAPITRE IV

DETERMINATION DE LA FONCTION ENERGIE POTENTIELLE
DE LA MOLECULE N₂O



I - INTRODUCTION

L'un des intérêts de l'acquisition de nombreux résultats expérimentaux très précis est de rendre possible une étude très fine de la structure de la molécule étudiée ainsi que de son comportement hors de sa configuration d'équilibre. Ce type d'information est, par définition, contenu dans l'expression de la fonction énergie potentielle issue de la séparation dite de "Born Oppenheimer"[1][2] entre les mouvements des électrons et ceux des noyaux. C'est au calcul des coefficients figurant dans le développement de cette fonction potentielle que nous nous intéressons maintenant.

Les méthodes théoriques utilisées pour déterminer les coefficients du développement de la fonction énergie potentielle par rapport à des coordonnées liées à la géométrie instantanée de la molécule sont exposées succinctement. Ces méthodes, ainsi que leur prolongement numérique dans le cas d'une molécule triatomique linéaire générale, ont été mis au point par Z. CIHLA et A. CHEDIN [3][4][5][6] et utilisés avec succès dans le cas de la molécule de gaz carbonique tant pour la vibration que pour la vibration-rotation.

Nous présentons dans ce chapitre l'application de ces méthodes à la molécule N_2O . Nous analysons tout d'abord les caractéristiques des données expérimentales que nous avons obtenues. Nous discutons ensuite de l'extrapolation des possibilités d'emploi de ce potentiel pour rendre compte, d'une part, de niveaux correspondant à des valeurs relativement

élevées des nombres quantiques (nombres d'ondes de l'ordre de 6500 cm^{-1}) et, d'autre part, des positions des raies associées aux transitions vibro-rotationnelles.

II - GENERALITES - CALCUL DES NIVEAUX D'ENERGIE

Nous avons rappelé dans le chapitre II-A le principe du calcul de l'énergie de vibration-rotation d'une molécule linéaire triatomique qui consiste à résoudre l'équation de Schrödinger :

$$H_{VR} \psi = E_{VR} \psi$$

L'opérateur hamiltonien H_{VR} est la somme de l'opérateur T correspondant à l'énergie cinétique des noyaux et de l'opérateur V correspondant au potentiel dont dérive le champ de force auquel sont soumis les noyaux de la molécule.

Afin d'obtenir l'expression des opérateurs H_{VR} , T , V on est amené à définir des coordonnées particulières : coordonnées internes ou de déformation, coordonnées cartésiennes et coordonnées normales. La définition de ces coordonnées, l'expression de l'hamiltonien de Darling-Dennison [7] dans le cas d'une molécule linéaire triatomique sont présentées dans les Appendices IV-1 et IV-2.

L'équation de Schrödinger associée à cet hamiltonien n'étant pas soluble rigoureusement on utilise une méthode de perturbation pour calculer ses valeurs propres. Un tel calcul doit tenir compte d'éventuelles interactions fortes^(*) entre niveaux "d'ordre zéro" (il s'agit alors d'un cas quasi-dégénéré).

Le calcul théorique des valeurs propres de l'hamiltonien est un problème direct si l'on connaît la fonction énergie potentielle. Son calcul "ab-initio" est d'une très grande

(*) Voir dans le Chapitre III le paragraphe consacré aux résonances.

difficulté et ne peut, en règle générale, être effectué à une précision suffisante. C'est la raison pour laquelle on doit en pratique résoudre le problème inverse, c'est à dire que l'on utilise les résultats expérimentaux (plusieurs centaines de niveaux de vibration ou plusieurs dizaines de milliers de niveaux de vibration-rotation) pour ajuster les inconnues du problème (coefficients du potentiel). On peut en quelque sorte parler d'inversion de l'équation de Schrödinger.

La méthode que nous avons employée pour inverser l'équation de Schrödinger et calculer les énergies utilise le formalisme de la transformation de contact introduit par W.H. SHAFFER, H.H. NIELSEN, L.H. THOMAS [8]. Ce formalisme est issu d'une méthode décrite à l'origine par VAN VLECK [9], élaborée par D.M. JORDAHL [10] et introduite en physique moléculaire par E.B. WILSON et J.B. HOWARD [11]. Les relations entre la transformation de VAN VLECK et la transformation de contact ont été récemment analysées par F. JØRGENSEN, T. PEDERSEN et A. CHEDIN [12]. Des formules littérales permettant un calcul direct des énergies par cette méthode ont été développées, au deuxième ordre d'approximation par H.H. NIELSEN [13] puis étendues au quatrième ordre par G. AMAT et al [14] [15][16].

Partant directement de l'expression de l'hamiltonien de Darling-Dennison et en lui faisant subir deux transformations de contact successives A. CHEDIN et Z. CIHLA [17] ont déterminé les coefficients du développement de la fonction énergie potentielle de la molécule CO_2 en effectuant une

suite de cycles itératifs qui font se succéder calculs directs et calculs inverses. Les coefficients du développement du potentiel utilisés à l'origine du calcul (jeu initial) sont modifiés de manière à minimiser les écarts constatés entre les énergies observées et calculées. La difficulté d'un tel calcul provient de l'extrême complexité des relations entre les coefficients et les énergies. Un tel calcul a été à l'origine rendu possible par la définition de structures algébriques conduisant à une automatisation relativement simple des processus numériques. Aucune des relations que nous venons d'évoquer n'est explicitement développée ; toutes sont générées automatiquement.

Dans ce travail nous nous limitons à une détermination purement vibrationnelle de la fonction énergie potentielle. L'inversion vibrorotationnelle n'a, jusqu'à présent, été obtenue que pour la molécule CO_2 .

Nous présentons dans le paragraphe III une description rapide de la méthode mentionnée plus haut en mettant l'accent sur la manière dont elle a été adaptée aux ordinateurs. Nous commençons par un rappel sur les systèmes de coordonnées utilisées pour le développement de la fonction énergie potentielle.

III - DETERMINATION DE LA FONCTION ENERGIE POTENTIELLE (F.E.P.)
D'UNE MOLECULE TRIATOMIQUE LINEAIRE

A - Définitions

Dans une molécule les noyaux et les électrons ont des masses très différentes et le mouvement des électrons est beaucoup plus rapide que celui des noyaux. On peut ainsi séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. La molécule est alors considérée comme un ensemble de noyaux soumis à un champ de force qui résulte de la répulsion mutuelle des noyaux et de l'attraction moyenne exercée par les électrons. Le champ de force dérive d'un potentiel dont le minimum définit la configuration d'équilibre de l'ensemble des noyaux.

Nous nous situons dans les limites de l'approximation adiabatique c'est-à-dire que l'on néglige les couplages entre les états électroniques différents. Dans cette hypothèse la fonction énergie potentielle est invariante par rapport à :

- la translation et la rotation de l'ensemble des noyaux,
- l'échange des noyaux identiques,
- le renversement du temps.

La fonction potentielle ne dépend que de la position relative des noyaux et des masses nucléaires. Le fait de ne pas disposer d'un nombre suffisant de données expérimentales pour chaque variété isotopique impose de se placer dans une approximation plus restrictive, l'approximation de BORN-OPPENHEIMER [1]. Dans ce cas la F.E.P. est indépendante des masses nucléaires c'est-à-dire qu'elle est identique pour toutes les

espèces isotopiques. Z. CIHLA et A. CHEDIN [3] ont montré que cette approximation est bien vérifiée dans le cas de la molécule CO_2 .

On suppose que les noyaux effectuent autour de leur position d'équilibre, correspondant au minimum de la F.E.P., de petites oscillations. On développe alors la F.E.P. en série par rapport aux variations de distances internucléaires et d'angles de liaison. Plusieurs systèmes de coordonnées sont utilisés pour ce développement.

B - Systèmes de coordonnées du développement de la fonction énergie potentielle

On utilise les coordonnées internes de symétrie ξ_i et les coordonnées normales sans dimension $q_{s\sigma}$. La définition des coordonnées ξ_i et $q_{s\sigma}$ est donnée dans l'Appendice IV-1.

a) - La F.E.P. est invariante par rapport à toutes les opérations du groupe de recouvrement de la molécule ($C_{\infty v}$ pour une molécule linéaire XYZ). Ceci implique qu'elle ne s'exprime qu'en fonction des puissances paires de ξ_2 de façon à respecter la symétrie autour de l'axe C_{∞} de la molécule. Les deux autres coordonnées internes ξ_1 et ξ_3 sont totalement symétriques par rapport aux opérations du groupe de recouvrement. Il en résulte que la F.E.P. s'exprime comme une somme d'opérateurs :

$$V_i(\xi) = \xi_1^m \xi_2^{2n} \xi_3^p$$

Dans le développement en série de la F.E.P. la partie quadratique constitue l'approximation d'ordre 0 ; dans une approximation d'ordre 4 on doit considérer tous les termes de degré 6 par rapport à l'ensemble des variables ξ_1, ξ_2, ξ_3 . Les entiers m, n, p sont tels que :

$$2 \leq m + 2n + p \leq 6$$

Le nombre des opérateurs $\hat{O}_i(\xi)$ est égal à 47 dans le cas d'une molécule linéaire non symétrique. Il en résulte que le développement au quatrième ordre d'approximation de la F.E.P. s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{V}{\hbar c}(\xi) = \sum_{i=1}^{47} f_i \hat{O}_i(\xi)$$

$\frac{V}{\hbar c}$ et les coefficients f_i sont exprimés en cm^{-1} .

On utilise aussi les coordonnées quasi-normales R_i qui sont des combinaisons linéaires des coordonnées internes de symétrie :

$$R_1 = a_1 \xi_1 + a_3 \xi_3$$

$$R_2 = b_2 \xi_2$$

$$R_3 = c_1 \xi_1 + c_3 \xi_3$$

Les coefficients a_1, a_3, b_2, c_1, c_3 sont choisis de façon que R_1 soit sensiblement égal à q_1 , R_3 à q_3 et R_2 à $q_{21}^2 + q_{22}^2$. Le développement de la F.E.P. par rapport aux coordonnées

quasi-normales est :

$$\frac{V}{\hbar c}(R) = \sum_{i=1}^{47} F_i \mathcal{O}_i(R)$$

On effectue également le développement de la F.E.P. par rapport aux coordonnées normales sans dimension $q_{5\sigma}$.

Les propriétés de symétrie de ces coordonnées dans le groupe $C_{\infty v}$ sont les suivantes :

- q_{21} et q_{22} forment une base de type de symétrie Π . La seule composante symétrique du produit de cette base par elle-même est : $q_{21}^2 + q_{22}^2$;

- q_1 et q_3 sont totalement symétriques.

Le développement au quatrième ordre d'approximation de la F.E.P. s'exprime alors par une somme d'opérateurs de la forme :

$$\mathcal{O}_i(q) = q_1^m (q_{21}^2 + q_{22}^2)^n q_3^p$$

avec :

$$2 \leq m + 2n + p \leq 6$$

Le développement a pour expression :

$$\frac{V}{\hbar c}(q) = \sum_{i=1}^{47} k_i \mathcal{O}_i(q)$$

C - Description sommaire du programme de calcul

Le programme de calcul a été mis au point par A. CHEDIN, Z. CIHLA [3] et utilisé pour déterminer la fonction énergie potentielle de la molécule CO_2 [5].

Le programme principal commande la lecture des données physiques suivantes :

- les valeurs d'un jeu initial de coefficients du développement de la fonction énergie potentielle par rapport aux coordonnées internes ξ ;
- les valeurs connues des distances internucléaires à l'équilibre R^e ;
- les masses des noyaux de chacune des variétés isotopiques.

Au programme principal sont associés cinq sous-programmes que nous notons A, B, C, D, E. Nous décrivons brièvement chacune des cinq sections du programme.

a) - Section A

Il s'agit de construire le développement en ordre de grandeur de l'hamiltonien de vibration sur lequel on effectue un calcul de perturbation.

Le développement en série de l'hamiltonien se fait sur une base dont les éléments sont formés à partir des huit opérateurs :

$$q_1 \quad q_{21} \quad q_{22} \quad q_3 \quad \frac{P_1}{\hbar} \quad \frac{P_{21}}{\hbar} \quad \frac{P_{22}}{\hbar} \quad \frac{P_3}{\hbar}$$

Les éléments de la base sont : hermitiques, de degré pair par

rapport à l'ensemble des $p_{s\sigma}$, symétriques dans toutes les opérations du groupe $C_{\infty v}$. La base hamiltonienne, explicitée dans la référence [6], contient 223 éléments de degré compris entre deux et six par rapport à l'ensemble des huit opérateurs précédemment définis.

Le développement en ordre de grandeur de l'hamiltonien est la somme des développements en ordre de grandeur de la fonction énergie potentielle et de l'énergie cinétique.

Les opérateurs $\mathcal{Q}_i(q) = q_1^m (q_{21}^2 + q_{22}^2)^n q_3^p$ du développement de la fonction énergie potentielle par rapport aux coordonnées normales sont des éléments de la base hamiltonienne.

L'énergie cinétique a pour expression :

$$T = B^e \left(\frac{I^e}{I'} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{p_x^2 + p_y^2}{\hbar^2} \right] \left(\frac{I^e}{I'} \right)^{\frac{1}{2}} + \sum_{s\sigma} \frac{\omega_s}{2} \left(\frac{I^e}{I'} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{p_{s\sigma}(I')}{\hbar} \frac{p_{s\sigma}(I^e)}{\hbar} \left(\frac{I^e}{I'} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV-1})$$

où p_x, p_y et $\frac{I'}{I^e}$ sont donnés par les formules (IV-18) et (IV-19) de l'Appendice IV-1. Les produits des développements en q, p sont ensuite réexprimés en fonction des éléments de la base hamiltonienne. Ces différents calculs sont réalisés à l'aide de méthodes de calcul algébrique automatique de commutateurs de développements en série dépendant de variables non toutes commutatives [3]. Au terme de la section A on dispose de l'hamiltonien H développé en ordre de grandeur au quatrième ordre d'approximation :

$$H = H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \lambda^3 H_3 + \lambda^4 H_4$$

où λ , paramètre égal à l'unité, a un exposant qui indique l'ordre de grandeur de chaque terme de l'hamiltonien.

G. AMAT, H.H. NIELSEN et col. [14],[15], [16], ont introduit une méthode dans laquelle :

- H_0 est une forme quadratique des $q_{s\sigma}, p_{s\sigma}$
- H_1 est une forme cubique des $q_{s\sigma}, p_{s\sigma}$
- H_2 est une forme biquadratique des $q_{s\sigma}, p_{s\sigma}$
- H_3 contient des termes linéaires en $q_{s\sigma}$ et des termes de degré cinq par rapport à l'ensemble $q_{s\sigma}, p_{s\sigma}$
- H_4 contient des termes de degré deux et six par rapport aux $q_{s\sigma}, p_{s\sigma}$.

L'équation de Schrödinger pour H_0 est rigoureusement soluble :

$$H_0 \psi_0 = E_0 \psi_0$$

En effet H_0 est la somme des hamiltoniens de trois oscillateurs harmoniques (deux non dégénérés correspondants aux modes de vibrations normaux relatifs à q_1, q_3 et un doublement dégénéré qui correspond aux modes normaux définis par q_{21} et q_{22}).

Les valeurs propres E et les fonctions propres ψ de H peuvent être calculées grâce à la théorie des perturbations. Elles peuvent être mises sous la forme :

$$E = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \dots$$

$$\psi = \psi_0 + \lambda \psi_1 + \lambda^2 \psi_2 + \dots$$

Le nombre de termes de H étant très grand, une autre méthode a été mise au point par SHAFFER, NIELSEN, THOMAS, méthode qui dérive de la transformation de contact de Van VLECK [9].

b) - Sections B,C

Ces sections réalisent la première et la seconde transformation de contact. L'hamiltonien H est tout d'abord transformé en un hamiltonien H' ayant les mêmes valeurs propres mais plus aisément traitable par perturbation.

H' et H sont reliés par la transformation :

$$H' = T H T^{-1}$$

où l'opérateur unitaire T ($T_{\text{adj}} = T^{-1}$) est pris égal à :

$$T = e^{i\lambda S}$$

S est un opérateur hermitique.

T et T^{-1} peuvent s'écrire :

$$T = I + i\lambda S - \frac{1}{2} \lambda^2 S^2 - \frac{i\lambda^3 S^3}{6} + \dots$$

$$T^{-1} = I - i\lambda S - \frac{1}{2} \lambda^2 S^2 + \frac{i\lambda^3 S^3}{6} + \dots$$

En remplaçant H, H', T, T^{-1} dans (IV-1) par leurs développements et en égalant les puissances de λ on obtient :

$$H'_0 = H_0$$

$$H'_1 = H_1 + i (S, H_0) \quad (\text{IV-2})$$

$$H'_2 = H_2 + i (S, H_1) - \frac{1}{2} (S, (S, H_0))$$

$$H'_3 = H_3 + i (S, H_2) - \frac{1}{2} (S, (S, H_1)) - \frac{i}{6} (S, (S, (S, H_0)))$$

$$H'_4 = H_4 + i (S, H_3) - \frac{1}{2} (S, (S, H_2)) - \frac{i}{6} (S, (S, (S, H_1))) + \frac{1}{24} (S, (S, (S, (S, H_0))))$$

où le commutateur des opérateurs S et H_0 est

$$(S, H_0) = S \cdot H_0 - H_0 \cdot S \quad (IV-3)$$

L'opérateur S est choisi^(*) de façon à ce que H'_1 , qui ne possède que des éléments matriciels non diagonaux dans la base des fonctions propres ψ_0 de H_0 , soit nul. Dans la même représentation H'_2 possède des éléments non diagonaux qui contribuent à l'énergie à un ordre supérieur à 2. Donc le calcul des valeurs propres de H, au second ordre d'approximation, ne nécessite que la connaissance des éléments diagonaux, dans la base ψ_0 , de l'opérateur :

$$H'_0 + H'_1 + H'_2 = H_0 + H'_2$$

Cependant, en présence de résonances accidentelles fortes, on doit conserver dans H'_1 des opérateurs possédant des éléments non diagonaux identiques à ceux qui sont responsables de ces résonances. La matrice énergie associée à l'hamiltonien doit alors être diagonalisée numériquement.

Pour un calcul au quatrième ordre d'approximation on transforme H' par une deuxième transformation de contact :

$$H^\dagger = \mathcal{C} H' \mathcal{C}^{-1}$$

avec

$$\mathcal{C} = e^{i\lambda^2 \zeta}$$

(*) En l'absence de résonances.

On obtient pour chaque ordre de grandeur :

$$H_0^\dagger = H_0'$$

$$H_1^\dagger = H_1'$$

$$H_2^\dagger = H_2' + i(\zeta, H_0')$$

$$H_3^\dagger = H_3' + i(\zeta, H_1')$$

$$H_4^\dagger = H_4' + i(\zeta, H_2') - \frac{1}{2}(\zeta, (\zeta, H_0'))$$

ζ est choisi de façon que H_2^\dagger soit diagonal par rapport aux nombres quantiques vibrationnels dans la représentation des ψ_0 . En présence de résonances accidentelles fortes on doit conserver dans H_2^\dagger des opérateurs possédant des éléments non diagonaux identiques à ceux qui sont responsables de ces résonances.

En résumé, en l'absence de résonances accidentelles fortes, le calcul des valeurs propres de H au quatrième ordre d'approximation ne nécessite que le calcul des éléments matriciels diagonaux* de H^\dagger c'est-à-dire de $H_0 + H_2^\dagger + H_4^\dagger$.

L'opérateur S est un polynôme homogène de degré 3 par rapport à l'ensemble des $q_{s\sigma}, p_{s\sigma}$ et de degré impair par rapport à l'ensemble des $p_{s\sigma}$. Il contient 16 éléments.

L'opérateur ζ est homogène de degré 4 par rapport aux $q_{s\sigma}, p_{s\sigma}$ et impair par rapport aux $p_{s\sigma}$. Il contient 32 éléments.

(*) Pour une molécule linéaire H_3^\dagger ne possède pas d'éléments matriciels diagonaux.

A. CHEDIN et Z. CIHLA ont montré [17] que le calcul d'un commutateur peut se ramener au produit de deux matrices ; par exemple

$$(S, H_0) = M \times S$$

où M et S sont deux matrices.

Ainsi on obtient pour H'_1 :

$$H'_1 = H_1 + M \times S$$

L'opérateur S est défini par cette relation et par l'expression de H'_1 en fonction de H_1 :

$$H'_1 = R \times H_1$$

La matrice R dépend de la base sur laquelle on développe H_1 et des résonances que l'on considère. On obtient :

$$M \times S = (R - I) \times H_1 \quad (\text{IV-4})$$

Les solutions du système (IV-4) donnent les composantes de S. Connaissant S, il faut calculer les seconds membres des relations (IV-2). Les commutateurs (S, H_n) figurant dans cette relation ($n=1$ à 4) sont calculés sous la forme :

$$(S, H_n) = N_{n+1 \ n} \times H_n$$

L'indice $n+1$ rappelle que le commutateur contribue à H'_{n+1} .

Les relations (IV-3) s'écrivent alors :

$$H'_0 = H_0$$

$$H'_1 = H_1 + N_{10} H_0$$

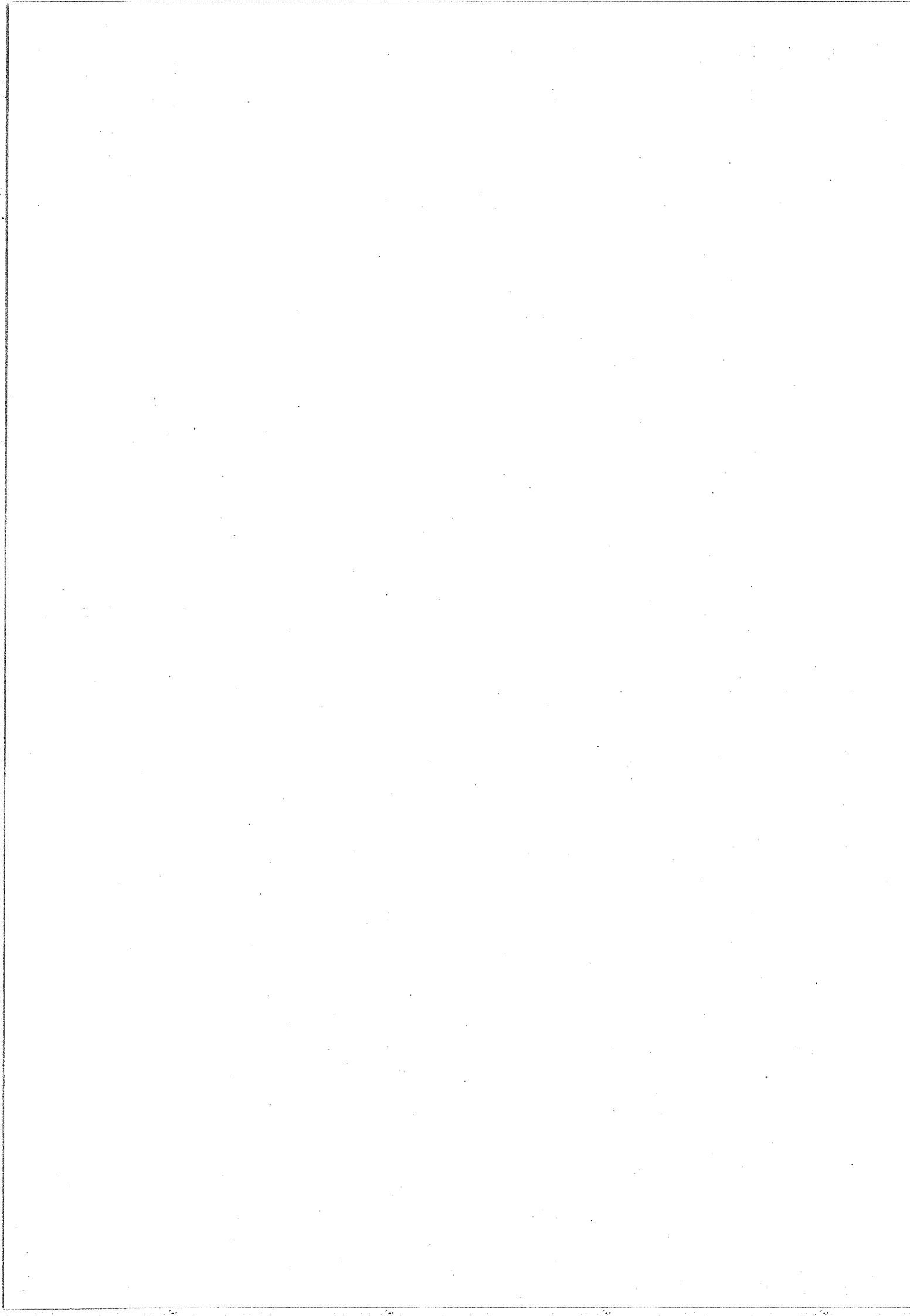
$$H'_2 = H_2 + N_{21} H_1 + \frac{1}{2} N_{21} N_{10} H_0 \quad (IV-5)$$

$$H'_3 = H_3 + N_{32} H_2 + \frac{1}{2} N_{32} N_{21} H_1 + \frac{1}{6} N_{32} N_{21} N_{10} H_0$$

$$H'_4 = H_4 + N_{43} H_3 + \frac{1}{2} N_{43} N_{32} H_2 + \frac{1}{6} N_{43} N_{32} N_{21} H_1 + \frac{1}{24} N_{43} N_{32} N_{21} N_{10} H_0$$

La première transformation de contact est ramenée au produit des deux matrices N et H avec N ayant la forme :

	H_0	H_1	H_2	H_3	H_4
H'_0	1				
H'_1	N_{10}	1			
H'_2	$\frac{1}{2} N_{20}$	N_{21}	1		
H'_3	$\frac{1}{6} N_{30}$	$\frac{1}{2} N_{31}$	N_{32}	1	
H'_4	$\frac{1}{24} N_{40}$	$\frac{1}{6} N_{41}$	$\frac{1}{2} N_{42}$	N_{43}	1



Les matrices N_{mn} sont les produits de matrices figurant dans les relations (IV-5).

La réalisation de la seconde transformation de contact s'effectue de façon analogue en se ramenant à des produits de matrices :

$$H_0^\dagger = H_0'$$

$$H_1^\dagger = H_1'$$

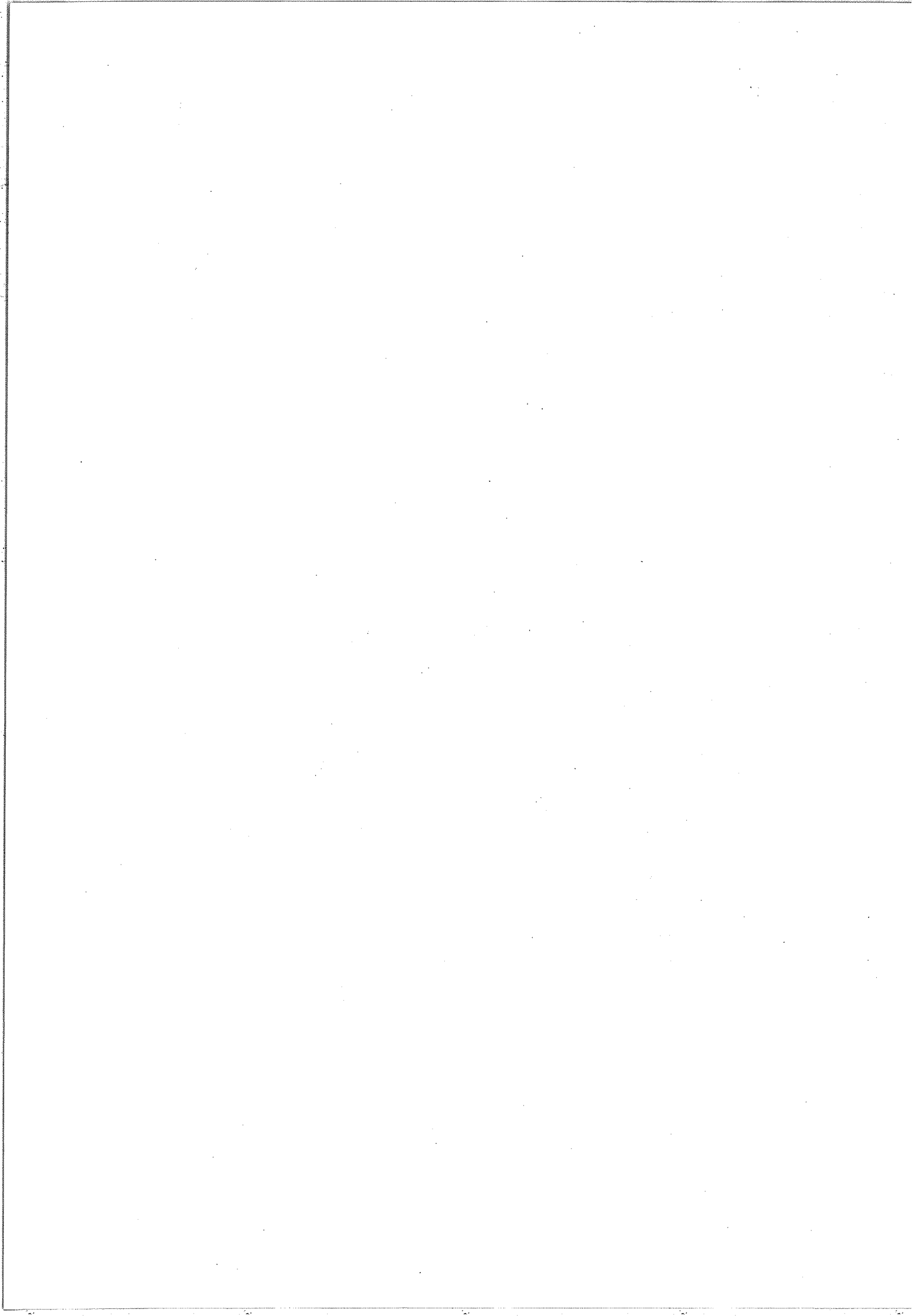
$$H_2^\dagger = H_2' + \mathcal{P}_{20} H_0'$$

$$H_3^\dagger = H_3' + \mathcal{P}_{31} H_1'$$

$$H_4^\dagger = H_4' + \mathcal{P}_{42} H_2' + \frac{1}{2} \mathcal{P}_{42} \mathcal{P}_{40} H_0'$$

La matrice \mathcal{P} telle que $H^\dagger = \mathcal{P}H'$ a la forme suivante :

	H_0'	H_1'	H_2'	H_3'	H_4'
H_0^\dagger	1				
H_1^\dagger	0	1			
H_2^\dagger	\mathcal{P}_{20}	0	1		
H_3^\dagger	0	\mathcal{P}_{31}	0	1	
H_4^\dagger	$\frac{1}{2} \mathcal{P}_{40}$	0	\mathcal{P}_{42}	0	1



Au terme des sections B et C on dispose de l'hamiltonien deux fois transformé H^\dagger développé en ordre de grandeur sur la base hamiltonienne, jusqu'au quatrième ordre d'approximation.

c) - Section D

A partir des éléments matriciels des opérateurs de H^\dagger on détermine les constantes spectroscopiques de la molécule.

Ces éléments sont les suivants dans le cas particulier de la molécule N_2O :

- les éléments totalement diagonaux provenant de $H_0^\dagger + H_2^\dagger + H_4^\dagger$.
Ils se mettent sous la forme classique :

$$\frac{1}{hc} \langle v_1 v_2^{\ell_2} v_3 | H_0^\dagger + H_2^\dagger + H_4^\dagger | v_1 v_2^{\ell_2} v_3 \rangle =$$

$$\sum_{s=1}^3 (\omega_s + \Delta\omega_s) (v_s + \frac{d_s}{2}) + \sum_{s \leq s'} x_{ss'} (v_s + \frac{d_s}{2}) (v_{s'} + \frac{d_{s'}}{2}) + x_{\ell\ell} \ell_2^2 \quad (IV-6)$$

$$+ \sum_{s \leq s' \leq s''} y_{ss's''} (v_s + \frac{d_s}{2}) (v_{s'} + \frac{d_{s'}}{2}) (v_{s''} + \frac{d_{s''}}{2}) + \sum_s y_{s\ell\ell} (v_s + \frac{d_s}{2}) \ell_2^2$$

d_s est le degré de dégénérescence de la vibration s .

Les constantes spectroscopiques :

ω_s sont des combinaisons linéaires des composantes de H_0^\dagger
 $x_{ss'}, x_{\ell\ell}$ sont des combinaisons linéaires des composantes de H_2^\dagger
 $y_{ss's''}, y_{s\ell\ell}, \Delta\omega_s$ sont des combinaisons linéaires des composantes de H_4^\dagger .

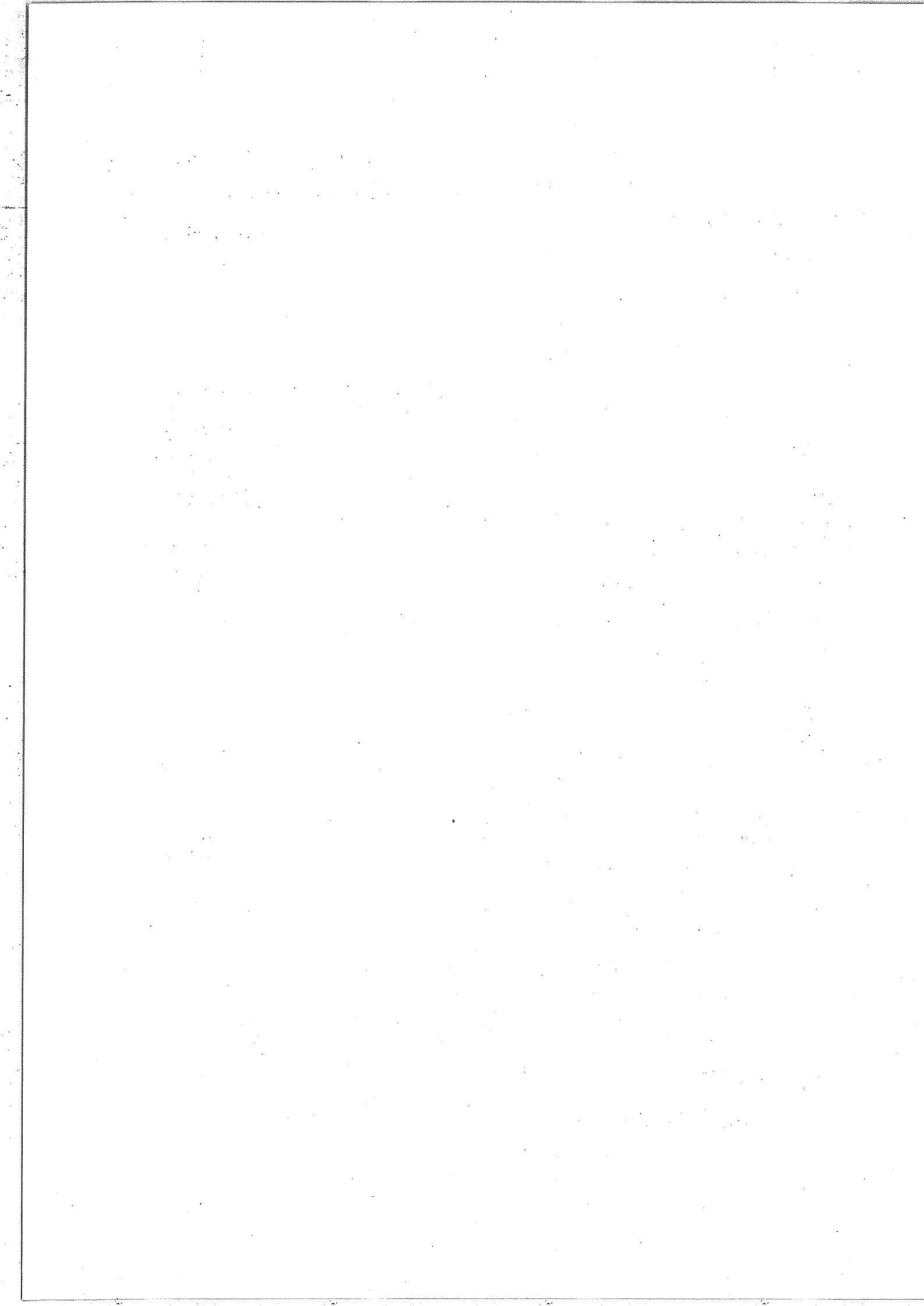


TABLE IV-2

$$\omega_1^0 = \omega_1 + x_{11} + x_{12} + \frac{1}{2} x_{13} + \frac{3}{4} y_{111} + y_{112} + \frac{1}{2} y_{113} + y_{122} + \frac{1}{2} y_{123} + \frac{1}{4} y_{133} + \Delta\omega_1$$

$$\omega_2^0 = \omega_2 + \frac{1}{2} x_{12} + 2x_{22} + \frac{1}{2} x_{23} + \frac{1}{4} y_{112} + y_{122} + \frac{1}{4} y_{123} + 3y_{222} + y_{223} + \frac{1}{4} y_{233} + \Delta\omega_2$$

$$\omega_3^0 = \omega_3 + \frac{1}{2} x_{13} + x_{23} + x_{33} + \frac{1}{4} y_{113} + \frac{1}{2} y_{123} + \frac{1}{2} y_{133} + y_{223} + y_{233} + \frac{3}{4} y_{333} + \Delta\omega_3$$

$$x_{11}^0 = x_{11} + \frac{3}{2} y_{111} + y_{112} + \frac{1}{2} y_{113}$$

$$x_{12}^0 = x_{12} + y_{112} + 2y_{122} + \frac{1}{2} y_{123}$$

$$x_{13}^0 = x_{13} + y_{113} + y_{123} + y_{133}$$

$$x_{22}^0 = x_{22} + \frac{1}{2} y_{122} + 3y_{222} + \frac{1}{2} y_{223}$$

$$x_{23}^0 = x_{23} + \frac{1}{2} y_{123} + 2y_{223} + y_{233}$$

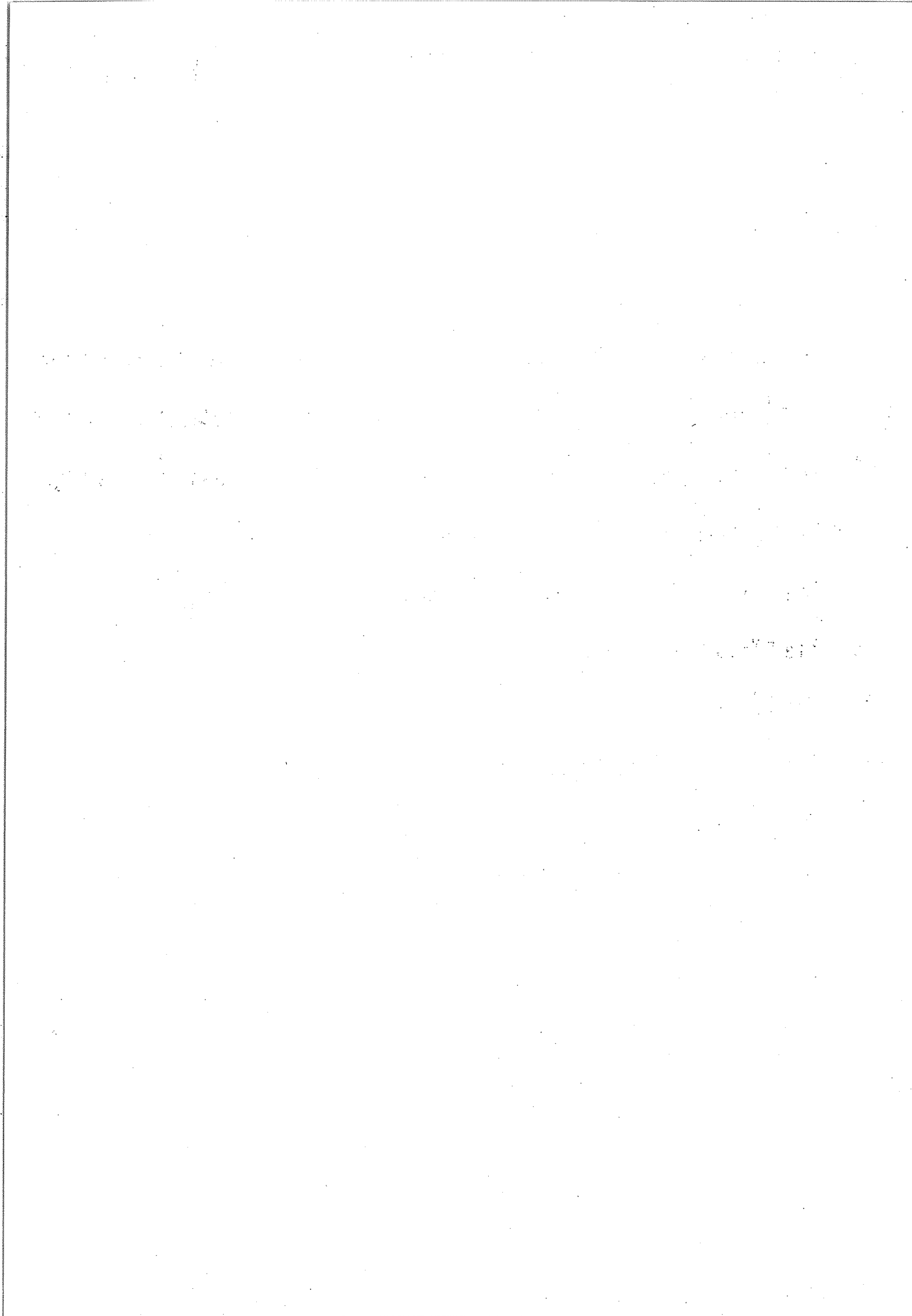
$$x_{33}^0 = x_{33} + \frac{1}{2} y_{133} + y_{233} + \frac{3}{2} y_{333}$$

$$g_{ii}^0 = x_{ii} + \frac{1}{2} y_{1ii} + y_{2ii} + \frac{1}{2} y_{3ii} + B^e$$

$$y_{1ii}^1 = y_{1ii} + \alpha_1$$

$$y_{2ii}^1 = y_{2ii} + \alpha_2$$

$$y_{3ii}^1 = y_{3ii} + \alpha_3$$



Les deux résonances de Fermi et les résonances vibrationnelles d'ordre supérieur qui découlent de la prise en considération simultanée de ces deux résonances font intervenir six schémas d'interaction :

α) - deux résonances de type Fermi du premier ordre :

$$\langle v_1 v_2^{l_2} v_3 | H_1^\dagger + H_3^\dagger | v_1 - 1 v_2 + 2 v_3 \rangle =$$

$$\left[W_{122} + \frac{1}{2}(\lambda_1 v_1 + \lambda_2 v_2 + \lambda_3 v_3) \right] \left[(v_2 + 2)^2 - l_2^2 \right]^{\frac{1}{2}} v_1^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV-7})$$

et

$$\langle v_1 v_2^{l_2} v_3 | H_1^\dagger + H_3^\dagger | v_1 - 2 v_2^{l_2} v_3 + 1 \rangle =$$

$$\left[W_{113} + \frac{1}{\sqrt{2}}(\lambda_1' v_1 + \lambda_2' v_2 + \lambda_3' v_3) \right] \left[v_1(v_1 - 1)(v_3 + 1) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV-8})$$

Les constantes W_{122} , λ_1 , λ_2 , λ_3 , W_{113} , λ_1' , λ_2' , λ_3' sont des fonctions des composantes de H_1^\dagger et H_3^\dagger ;

β) - les deux résonances correspondantes du quatrième ordre.

Les éléments matriciels non diagonaux responsables de ces résonances peuvent se mettre sous la forme :

$$\langle v_1 v_2^{l_2} v_3 | H_4^* | v_1 - 2 v_2 + 4 v_3 \rangle =$$

$$u \left\{ \left[(v_2 + 2)^2 - l_2^2 \right] \left[(v_2 + 4)^2 - l_2^2 \right] v_1 (v_1 - 1) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV-9})$$

et

$$\langle v_1 v_2^{l_2} v_3 | H_4^* | v_1 - 4 v_2^{l_2} v_3 + 2 \rangle =$$

$$u' \left\{ \left[v_1 (v_1 - 1)(v_1 - 2)(v_1 - 3) \right] \left[(v_3 + 1)(v_3 + 2) \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV-10})$$

γ) - une interaction du second ordre :

$$\langle v_1 v_2^{l_2} v_3 | H_2^\dagger | v_1-1 v_2^{-2} v_3+1 \rangle =$$

$$W_{1223} [v_1 (v_2^2 - l_2^2) (v_3+1)]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV-11})$$

δ) - une interaction du troisième ordre :

$$\langle v_1 v_2^{l_2} v_3 | H_3^\dagger | v_1 v_2^{-4} v_3+1 \rangle =$$

$$W_{2223} \left\{ [(v_2-2)^2 - l_2^2] [v_2^2 - l_2^2] (v_3+1) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV-12})$$

Il est courant de rapporter l'énergie des niveaux à l'énergie du niveau fondamental de nombres quantiques 00⁰.

Les éléments diagonaux prennent alors la forme :

$$\sum_s \omega_s^0 v_s + \sum_{s \leq s'} x_{ss'}^0 v_s v_{s'} + g_{ll}^0 l_2^2$$

$$+ \sum_{s \leq s' \leq s''} y_{ss's''} v_s v_{s'} v_{s''} + \sum_s y'_{sll} v_s l_2^2 \quad (\text{IV-13})$$

Les relations qui lient les constantes spectroscopiques C₀ ramenées au niveau 00⁰ aux constantes précédemment considérées sont explicitées sur la Table IV-2. Dans l'expression de l'énergie de rotation il existe des termes qui ne dépendent pas de J. On les reporte dans l'énergie de vibration d'où l'apparition des termes en B^e et α dans l'expression de certaines constantes de la Table IV-2.

d. - Section E

La dernière étape consiste à construire la matrice énergie factorisée associée à l'opérateur H[†]. Cette matrice

est diagonalisée et on obtient les valeurs numériques des énergies des niveaux de vibration. Ces valeurs théoriques sont notées E_{calc} .

Ensuite on compare les valeurs E_{calc} aux valeurs expérimentales E_{exp} . Plus précisément on calcule la norme des écarts $E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}}$.

Une procédure de moindres carrés est utilisée pour calculer les corrections à apporter aux coefficients du développement de la fonction énergie potentielle (par rapport aux coordonnées internes) pour minimiser la somme des écarts.

Dans notre cas nous disposons de douze variétés isotopiques de la molécule N_2O . Il faut calculer pour chaque isotope les valeurs des énergies E_{calc} c'est-à-dire effectuer les cinq étapes précédentes A et E.

Les coefficients corrigés servent de base de départ pour un nouveau cycle itératif.

Le paragraphe suivant présente l'application des méthodes décrites au cas de la détermination de la fonction énergie potentielle de la molécule N_2O .

IV - APPLICATION A LA DETERMINATION DE LA FONCTION ENERGIE POTENTIELLE DE LA MOLECULE N_2O

La première détermination des constantes spectroscopiques a été effectuée en 1955 par M.-L. GRENIER-BESSON [18] pour la molécule $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$. Dans ce travail la résonance de Fermi était prise en compte pour la première fois.

Après l'acquisition de données expérimentales plus nombreuses et de meilleure qualité, fournies par E.K. PLYLER et col. [19], K.N. RAO et col. [20] [21], J. PLIVA [22], J. PLIVA a déterminé plusieurs jeux de constantes spectroscopiques vibrationnelles et rotationnelles [23] qui permettent de rendre compte de la position spectrale des niveaux de façon très satisfaisante.

Nous avons utilisé comme données de départ pour nos toutes premières itérations les 19 coefficients du développement de la fonction énergie potentielle calculés par I. SUZUKI [24].

A - Caractéristiques des données expérimentales

Les valeurs numériques des masses nucléaires et des distances internucléaires sont données par la Table IV-3. Nous avons déterminé les distances par une méthode semi-empirique à l'aide des données spectroscopiques relatives à six variétés isotopiques [25].

TABLE IV-3

MASSES NUCLEAIRES ET GEOMETRIE DE LA MOLECULE N₂O

Noyau	Masse x 10 ²³ g	Géométrie [25]
¹⁴ N	2.3250	r _{NN} = 1.1282 Å
¹⁵ N	2.4905	
¹⁶ O	2.6557	r _{NO} = 1.1843 Å
¹⁷ O	2.8225	
¹⁸ O	2.9885	

TABLE IV-4

ECHANTILLONNAGE DES TYPES DE SYMETRIE DES NIVEAUX

(niveaux inférieurs à 6400 cm⁻¹)

Isotope	Nombre total de niveaux	Σ	Π	Δ	Φ
446	56	27	19	9	1
456	41	19	11	8	3
556	42	20	13	6	3
546	47	22	13	7	5
448	29	13	8	6	2
458	7	4	3		
558	23	13	10		
548	6	4	2		
447	6	3	3		
457	2	2			
557	2	2			
547	2	2			
Sommes pour les 12 Isotopes	263	131	82	36	14

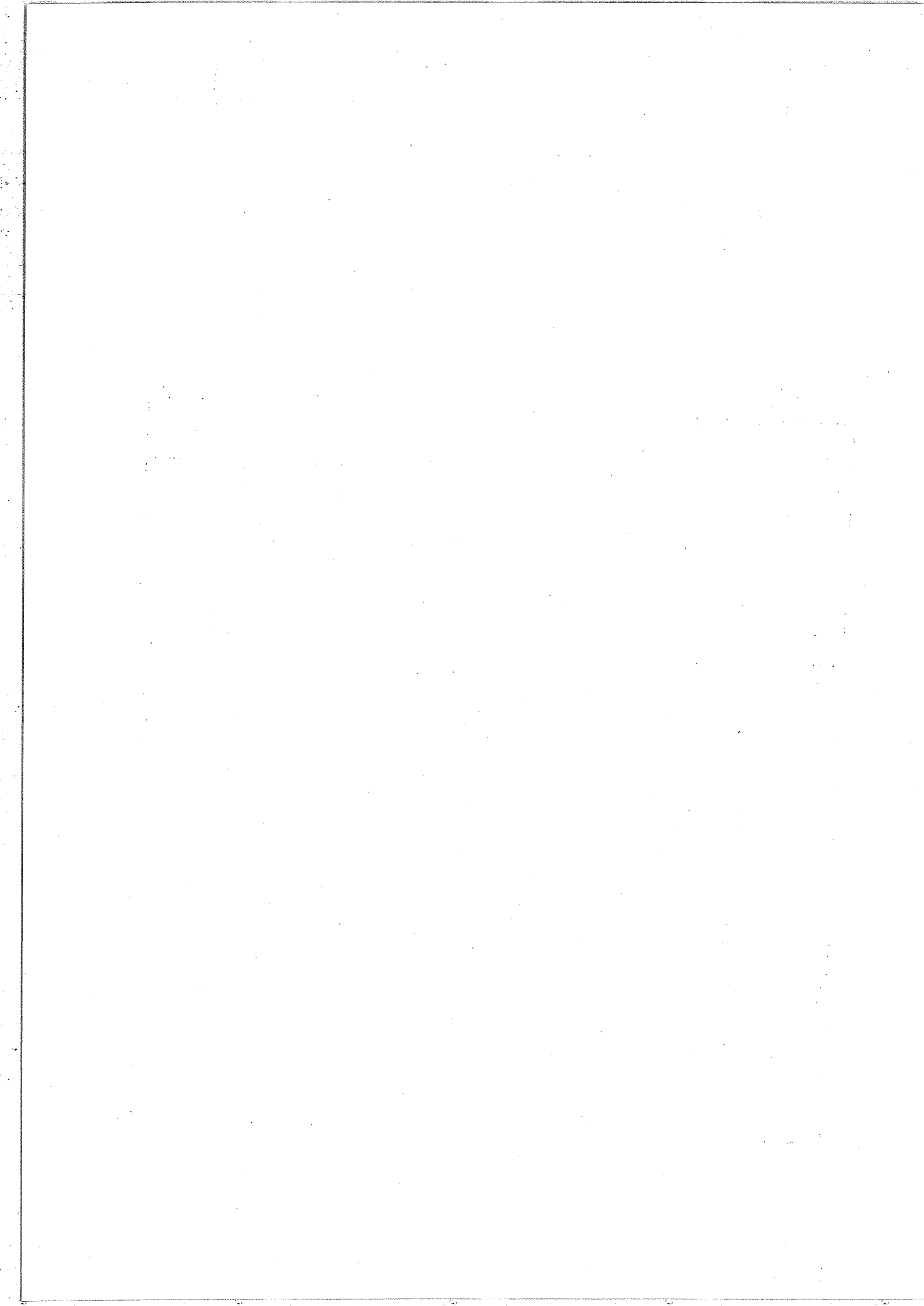
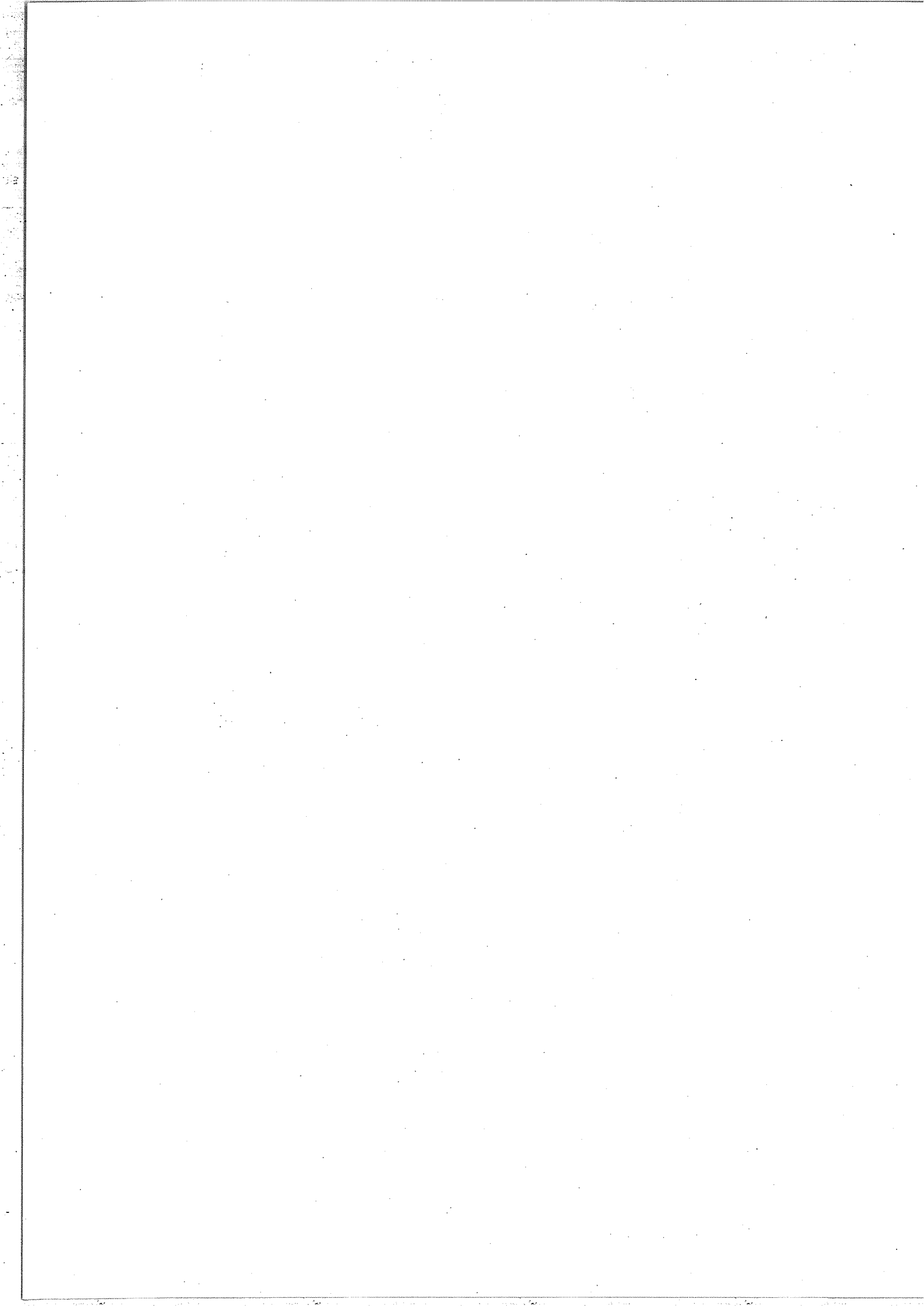


TABLE IV-5

REPARTITION DES POIDS STATISTIQUES
SUIVANT LES TYPES DE SYMETRIE DES NIVEAUX

Poids statistiques

Type de Symétrie	0 - 1	2 - 10	11 - 100	101 - 300
Σ	11	65	44	11
Π	10	41	22	9
Δ	4	12	19	1
Φ	4	5	5	



Le jeu de niveaux vibrationnels, que nous avons utilisé dans les itérations nécessaires pour améliorer la valeur initiale des coefficients du développement de la fonction énergie potentielle, consiste en 263 niveaux appartenant à 12 variétés isotopiques de la molécule N_2O . Ce sont toutes les combinaisons réalisables avec les atomes ^{14}N , ^{15}N , ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O .

La Table IV-4 donne, pour chaque variété isotopique, le nombre de niveaux correspondants aux différentes valeurs du nombre quantique vibrationnel ν_2 . Le classement est effectué en niveaux $\Sigma(\nu_2=0)$, $\Pi(\nu_2=1)$, $\Delta(\nu_2=2)$, $\Phi(\nu_2=3)$.

Les 263 niveaux utilisés sont répartis entre 600 cm^{-1} et 6400 cm^{-1} . D'autres niveaux d'énergie plus élevés ont été enregistrés (voir paragraphe IV-C).

Chaque niveau vibrationnel est affecté d'un poids statistique qui tient compte de la qualité expérimentale des données et qui est approximativement inversement proportionnel au nombre d'ondes du niveau. La Table IV-5 donne la répartition des poids statistiques suivant les types de symétrie. Quatre classes de niveaux sont prises en considération : les niveaux mal mesurés sont affectés d'un poids statistique compris entre 0 et 1. Les autres poids sont compris entre 2 et 300. Cette

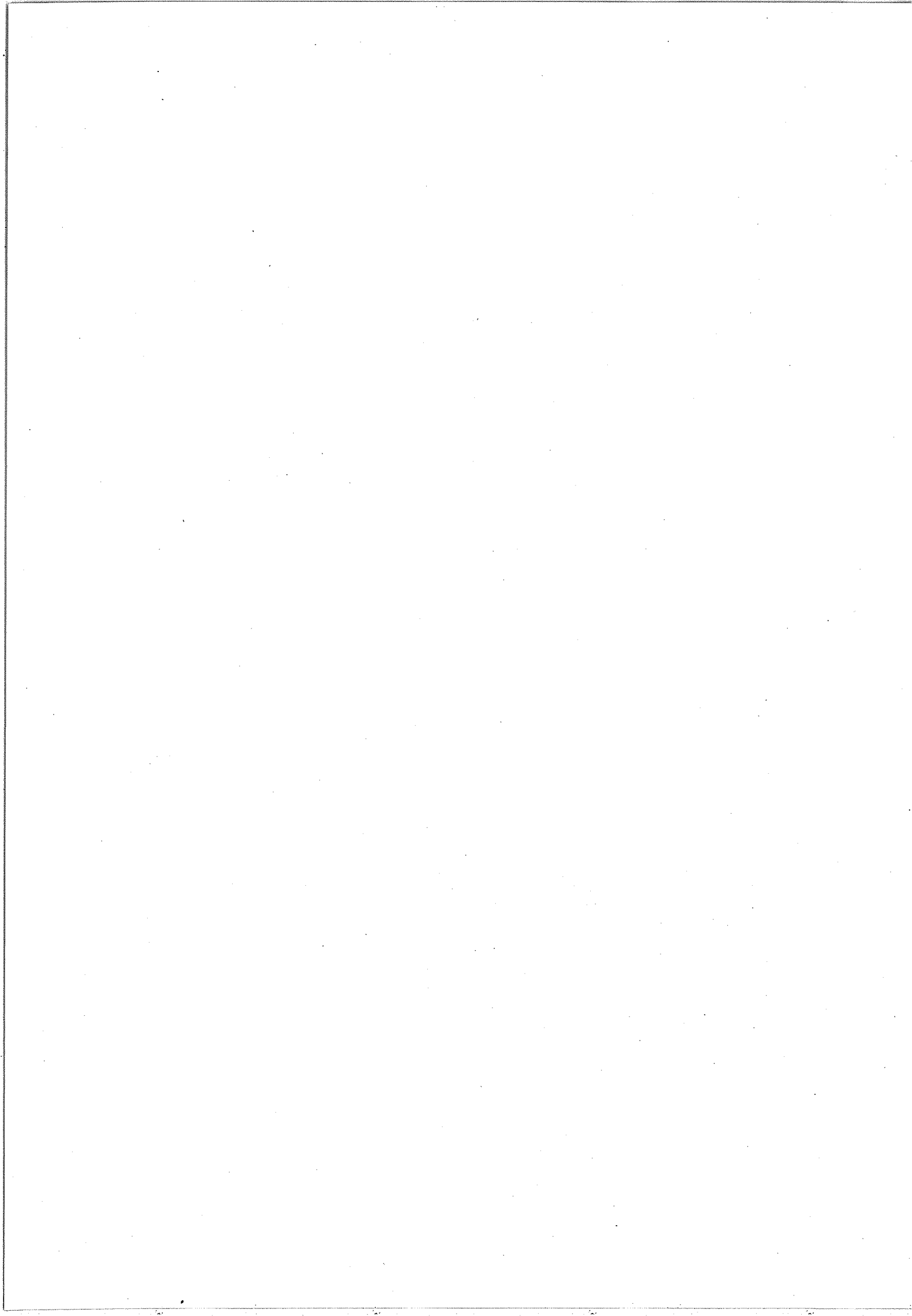


TABLE IV-6

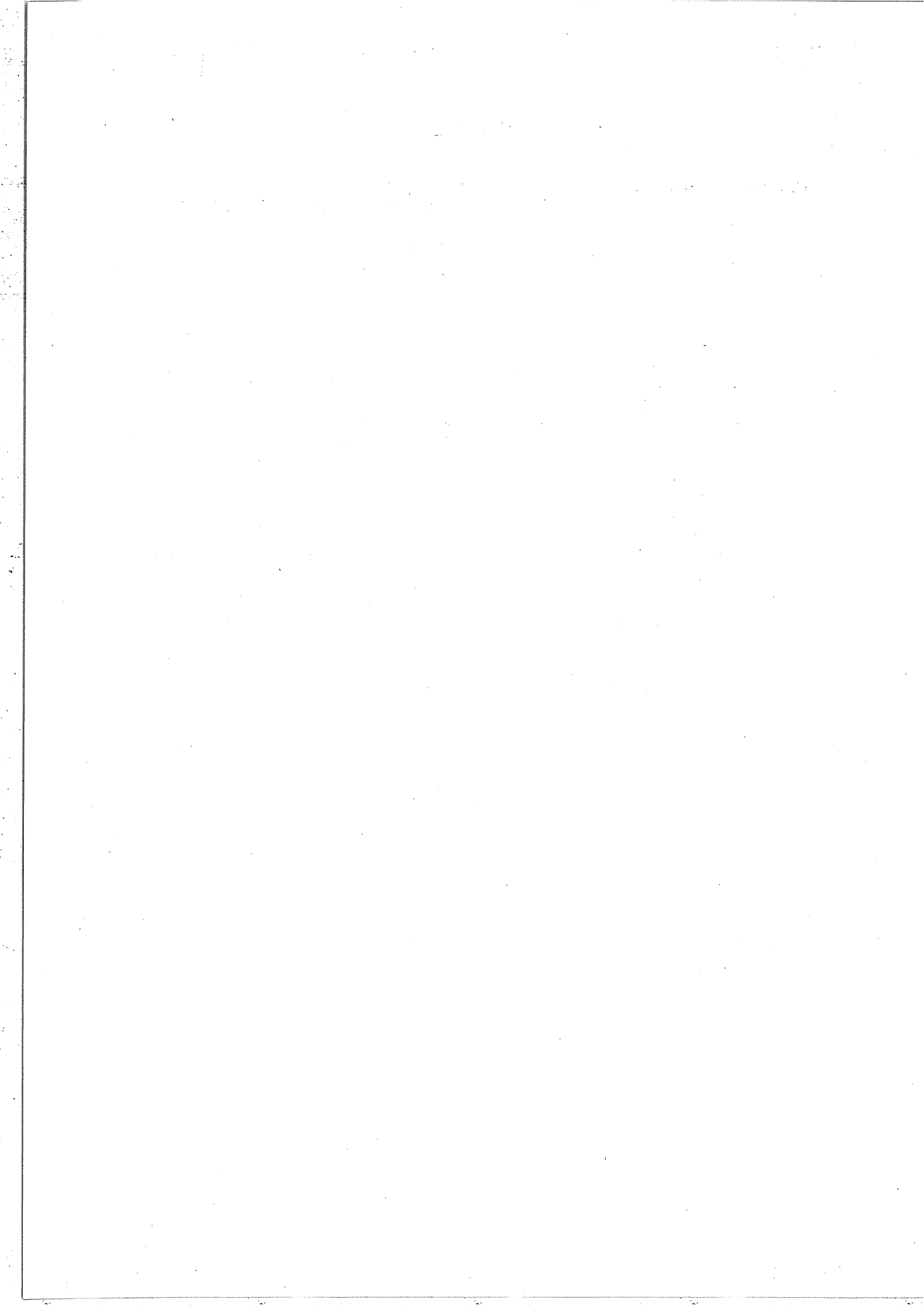
ECHANTILLONNAGE DES NIVEAUX SUIVANT LES POIDS STATISTIQUES

POUR LES 12 ISOTOPES

(inférieurs à 6400 cm^{-1})

Poids statistiques

Isotopes	0 - 1	2 - 10	11 - 100	101 - 300
446	5	29	9	3
456	6	20	11	4
556	5	20	14	3
546	8	19	17	3
448	3	13	10	3
458		4	2	1
558	2	15	4	2
548		2	3	1
447		1	4	1
457			2	
557			2	
547			2	
Somme pour les 12 isotopes	29	123	90	21



dernière valeur est affectée aux niveaux très bien connus,

La Table IV-6 donne, pour chaque variété isotopique, le nombre des niveaux affectés d'une des quatre classes de poids statistiques.

B - Matrice énergie vibrationnelle. Attributions vibrationnelles

Après avoir développé l'hamiltonien vibrationnel en ordre de grandeur au quatrième ordre d'approximation on doit choisir un schéma de résonances pour calculer les valeurs propres de la matrice hamiltonienne.

Nous avons retenu les six interactions déjà mentionnées au paragraphe III-C-c et dont les éléments matriciels sont donnés par les formules (IV-6) à (IV-11). Les niveaux sont classés en polyades qui deviennent rapidement très grandes lorsque la valeur des nombres quantiques augmente. A titre d'exemple la plus grande polyade que nous avons prise en considération a pour dimension 12 et regroupe les niveaux suivants (entre 5500 cm^{-1} et 6400 cm^{-1}) :

5	$0^0 0$	$3 0^0 1$	$1 0^0 2$
4	$2^0 0$	$2 2^0 1$	$0 2^0 2$
3	$4^0 0$	$1 4^0 1$	
2	$6^0 0$	$0 6^0 1$	
1	$8^0 0$		
0	$10^0 0$		

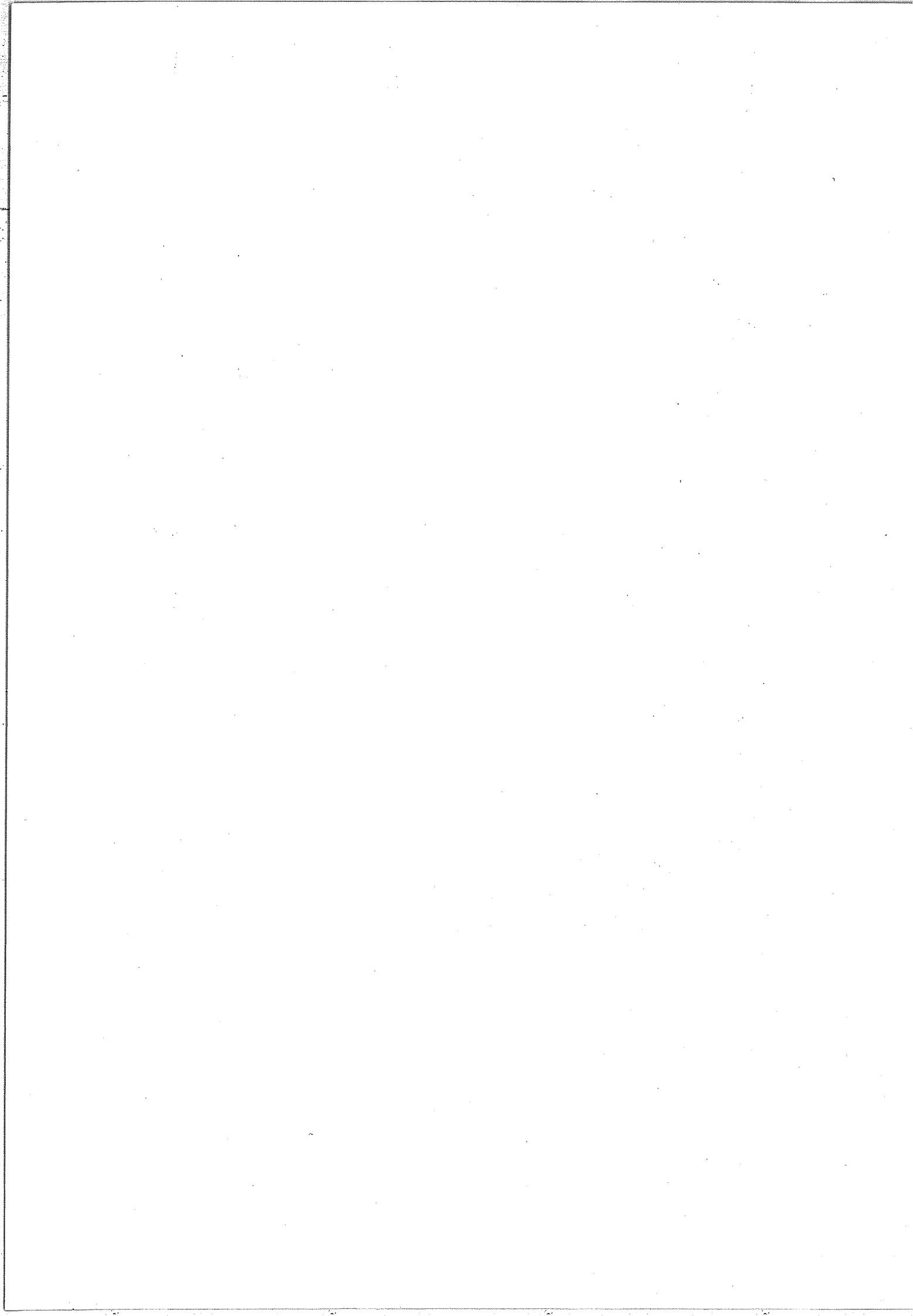


TABLE IV-7

Ancienne et nouvelle notation des niveaux vibrationnels.

Ancienne notation A *	Nouvelle notation C *	Ancienne notation A	Nouvelle notation C
		2 1 ¹ 0	(2 1 ¹ 0) _I
1 0 ⁰ 0	(1 0 ⁰ 0) _I	1 3 ¹ 0	(2 1 ¹ 0) _{II}
0 2 ⁰ 0	(1 0 ⁰ 0) _{II}	0 5 ¹ 0	(2 1 ¹ 0) _{III}
		0 1 ¹ 1	0 1 ¹ 1
2 0 ⁰ 0	(2 0 ⁰ 0) _I		
1 2 ⁰ 0	(2 0 ⁰ 0) _{II}	3 1 ¹ 0	(3 1 ¹ 0) _I
0 4 ⁰ 0	(2 0 ⁰ 0) _{III}	2 3 ¹ 0	(3 1 ¹ 0) _{II}
0 0 ⁰ 1	0 0 ⁰ 1	1 5 ¹ 0	(3 1 ¹ 0) _{III}
		1 1 ¹ 1	(1 1 ¹ 1) _I
3 0 ⁰ 0	(3 0 ⁰ 0) _I	0 7 ¹ 0	(3 1 ¹ 0) _{IV}
2 2 ⁰ 0	(3 0 ⁰ 0) _{II}	0 3 ¹ 1	(1 1 ¹ 1) _{II}
1 4 ⁰ 0	(3 0 ⁰ 0) _{III}		
1 0 ⁰ 1	(1 0 ⁰ 1) _I	4 1 ¹ 0	(4 1 ¹ 0) _I
0 6 ⁰ 0	(3 0 ⁰ 0) _{IV}	3 3 ¹ 0	(4 1 ¹ 0) _{II}
0 2 ⁰ 1	(1 0 ⁰ 1) _{II}	2 5 ¹ 0	(4 1 ¹ 0) _{III}
		1 7 ¹ 0	(4 1 ¹ 0) _{IV}
4 0 ⁰ 0	(4 0 ⁰ 0) _I	2 1 ¹ 1	(2 1 ¹ 1) _I
3 2 ⁰ 0	(4 0 ⁰ 0) _{II}	1 3 ¹ 1	(2 1 ¹ 1) _{II}
2 4 ⁰ 0	(4 0 ⁰ 0) _{III}	0 9 ¹ 0	(4 1 ¹ 0) _V
1 6 ⁰ 0	(4 0 ⁰ 0) _{IV}	0 5 ¹ 1	(2 1 ¹ 1) _{III}
2 0 ⁰ 1	(2 0 ⁰ 1) _I	0 1 ¹ 2	0 1 ¹ 2
1 2 ⁰ 1	(2 0 ⁰ 1) _{II}		
0 8 ⁰ 0	(4 0 ⁰ 0) _V	0 2 ² 0	0 2 ² 0
0 4 ⁰ 1	(2 0 ⁰ 1) _{III}		
0 0 ⁰ 2	0 0 ⁰ 2	1 2 ² 0	(1 2 ² 0) _I

(*) Les notations A et C ont été définies au Chapitre III-
paragraphe II-A-c.

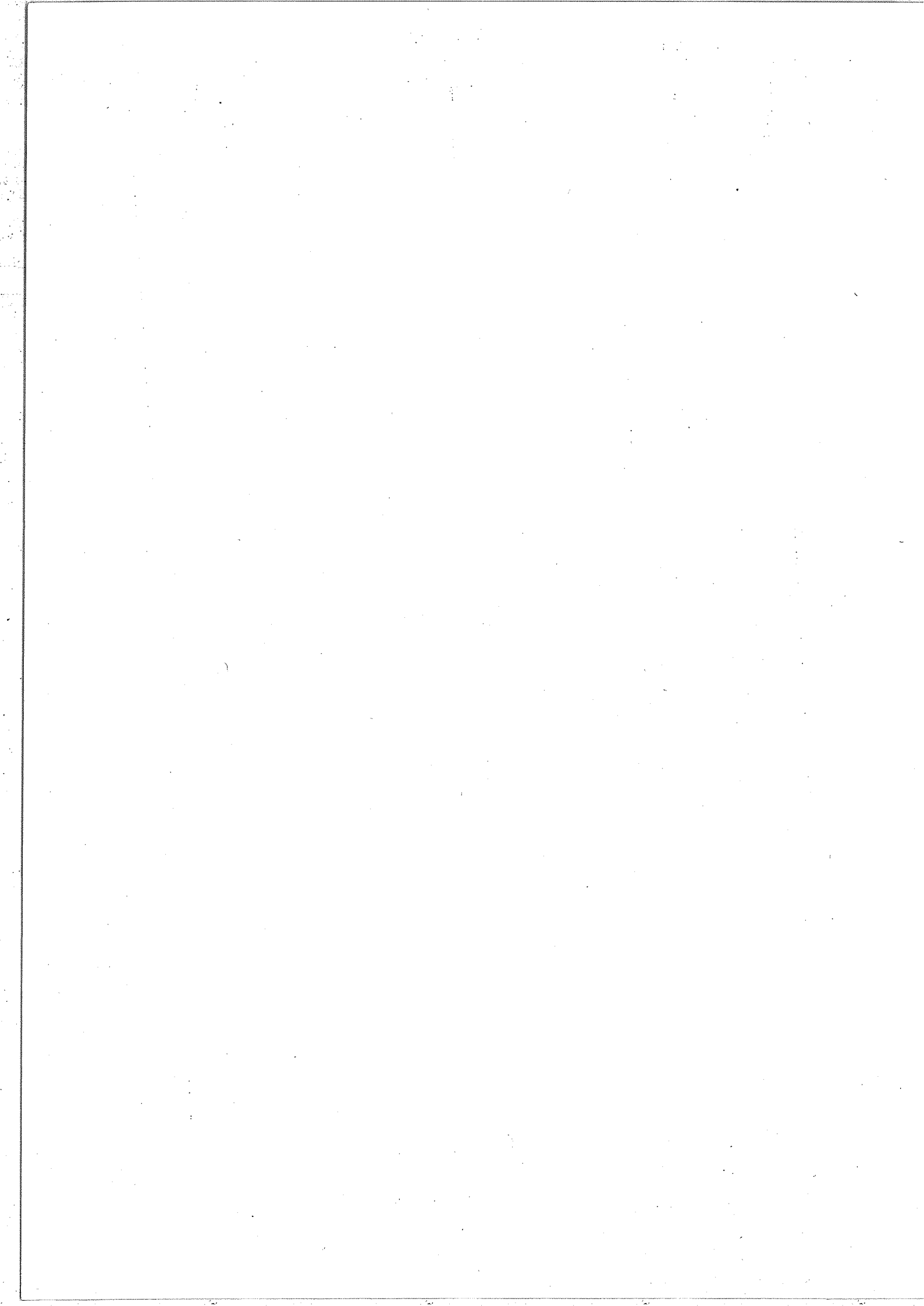
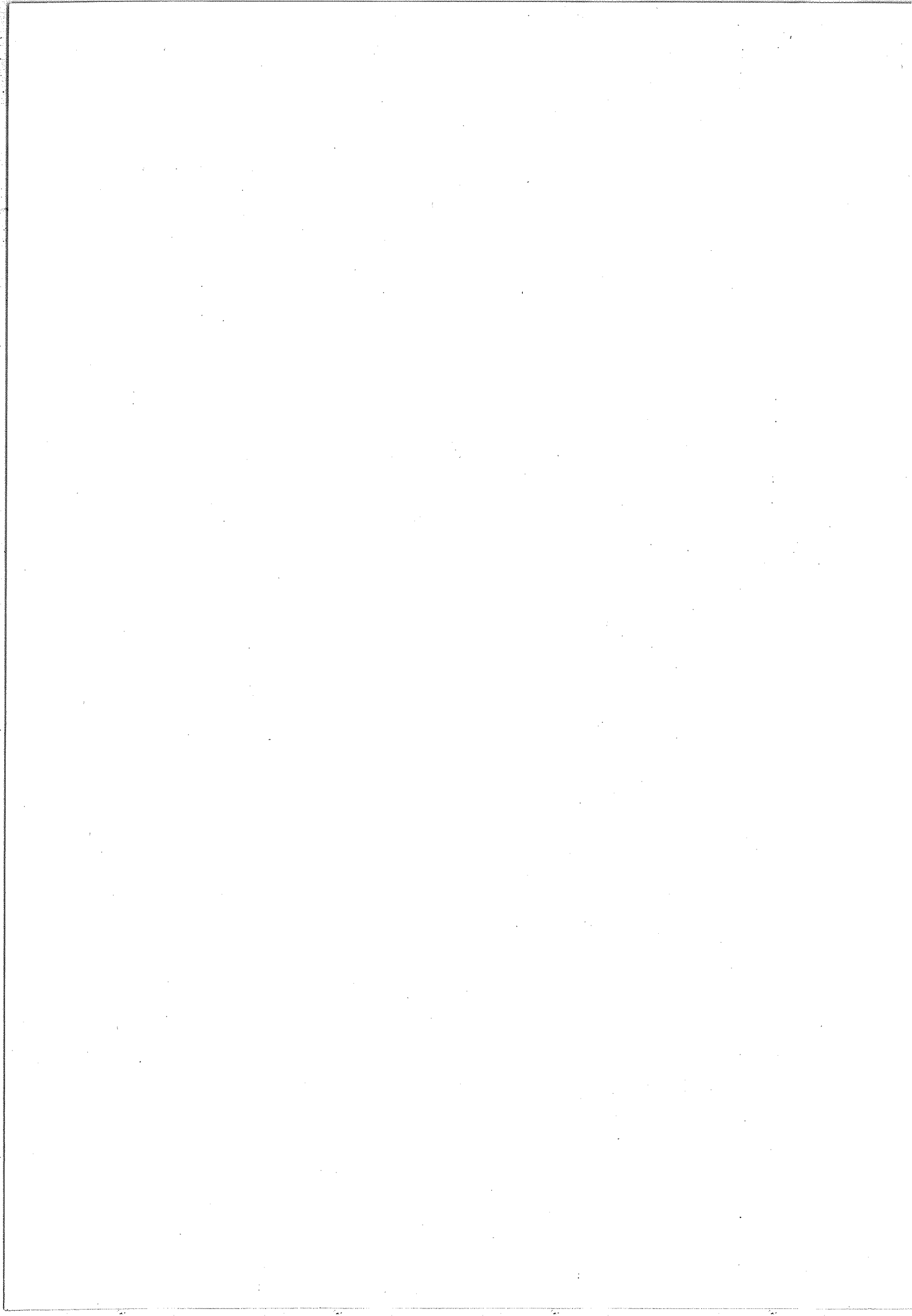


TABLE IV-7 (suite)

Ancienne et nouvelle notation des niveaux vibrationnels.

Ancienne notation A	Nouvelle notation C	Ancienne notation A	Nouvelle notation C
		$0 4^2 0$	$(1 2^2 0)_{II}$
$5 0^0 0$	$(5 0^0 0)_I$		
$4 2^0 0$	$(5 0^0 0)_{II}$	$2 2^2 0$	$(2 2^2 0)_I$
$2 6^0 0$	$(5 0^0 0)_{III}$	$1 4^2 0$	$(2 2^2 0)_{II}$
$3 4^0 0$	$(5 0^0 0)_{IV}$	$0 6^2 0$	$(2 2^2 0)_{III}$
$3 0^0 1$	$(3 0^0 1)_I$	$0 2^2 1$	$0 2^2 1$
$1 8^0 0$	$(5 0^0 0)_V$		
$2 2^0 1$	$(3 0^0 1)_{II}$	$3 2^2 0$	$(3 2^2 0)_I$
$1 4^0 1$	$(3 0^0 1)_{III}$	$2 4^2 0$	$(3 2^2 0)_{II}$
$0 6^0 1$	$(3 0^0 1)_{IV}$	$1 6^2 0$	$(3 2^2 0)_{III}$
$1 0^0 2$	$(1 0^0 2)_I$	$1 2^2 1$	$(1 2^2 1)_I$
$0 10^0 0$	$(5 0^0 0)_{VI}$	$0 8^2 0$	$(3 2^2 0)_{IV}$
$0 2^0 2$	$(1 0^0 2)_{II}$	$0 4^2 1$	$(1 2^2 1)_{II}$
$0 1^1 0$	$0 1^1 0$	$0 3^3 0$	$0 3^3 0$
$1 1^1 0$	$(1 1^1 0)_I$	$1 3^3 0$	$(1 3^3 0)_I$
$0 3^1 0$	$(1 1^1 0)_{II}$	$0 5^3 0$	$(1 3^3 0)_{II}$
		$2 3^3 0$	$(2 3^3 0)_I$
		$1 5^3 0$	$(2 3^3 0)_{II}$
		$2 3^3 0$	$(2 3^3 0)_I$
		$1 5^3 0$	$(2 3^3 0)_{II}$
		$0 7^3 0$	$(2 3^3 0)_{III}$
		$0 3^3 1$	$0 3^3 1$



Le problème général des attributions vibrationnelles est analysé dans la réf. [26] qui présente en outre un résumé de la détermination préliminaire de la fonction énergie potentielle de la molécule N_2O .

En principe les niveaux d'une polyade devraient être étiquetés suivant les deux résonances les plus importantes (les deux résonances de Fermi du premier ordre) qui conduisent à la définition de la polyade. Cependant, dans le cas de N_2O , une des deux interactions est beaucoup plus faible que la seconde; il s'agit de la résonance $v_1 v_2^{l_2} v_3 \longleftrightarrow v_1 \mp 2 v_2^{l_2} v_3 \pm 1$. Il est alors possible de "démélanger" (*) les niveaux qui correspondent à des valeurs de v_3 différentes en considérant les vecteurs propres correspondants aux valeurs propres. Les auteurs de la réf. [26] proposent de noter les niveaux à l'intérieur d'une sous-polyade "de type W_{122} " comme dans le cas de CO_2 c'est-à-dire en utilisant un chiffre romain en indice. Les polyades avec des valeurs de v_3 différentes sont "démélangées" en considérant les vecteurs propres.

Cependant, dans la thèse nous conservons l'ancienne notation avec la conversion des notations de niveaux donnée dans la Table IV-7.

Dans les résultats que nous avons publiés [27] concernant la molécule $^{14}N_2^{16}O$, étudiée de 3000 cm^{-1} à 8000 cm^{-1} , un certain nombre de niveaux avaient été incorrectement attribués.

(*) Un exemple pour la polyade 40^0_0 est donnée dans l'Appendice IV-3.

La notation correcte $v_1 v_2 v_3 l$ est donnée ci-dessous :

Energie	Réf. [27]	Notation A (utilisée dans la thèse)
5646.737	06 ⁰ 1	10 ⁰ 2
5762.370	22 ⁰ 1	14 ⁰ 1
5888.103	30 ⁰ 1	22 ⁰ 1
5974.842	18 ⁰ 0	30 ⁰ 1
7782.659	06 ⁰ 2	10 ⁰ 3
7998.590	18 ⁰ 1	14 ⁰ 2
8083.954	26 ⁰ 1	30 ⁰ 2
6213.816	07 ¹ 1	11 ¹ 2
6462.070	011 ¹ 0	23 ¹ 1
6570.770	19 ¹ 0	31 ¹ 1

C - Essais réalisés

Nous avons utilisé plusieurs jeux de données spectrales pour déterminer les coefficients de la fonction énergie potentielle :

- le jeu n°1 est constitué par les niveaux de nombres d'ondes inférieurs à $6\,400\text{ cm}^{-1}$ que nous avons nous-mêmes mesurés pour les 12 variétés isotopiques, exceptée la variété $^{15}\text{N}_2\text{ }^{18}\text{O}$ exhaustivement étudiée par K.N. RAO et ses col. [20] [21] ;

- le jeu n°2 est constitué par la réunion du jeu n°1 et des niveaux d'énergie élevés (inférieure à 10.000 cm^{-1}) mesurés par G. HERZBERG et col. [28] dans le domaine photographique. Les attributions et les énergies données dans la réf.[28] sont portées sur la Table IV-8.

TABLE IV-8

NIVEAUX D'ENERGIE ELEVES

Attribution		$\sigma(\text{cm}^{-1})$
Réf.[28]	Réf.[26]	
	10^0_3	7782.659*
22^0_2	$(30^0_2)_{II}$	7998.590*
30^0_2	$(30^0_2)_I$	8083.954*
34^0_1	$(50^0_1)_{III}$	8276.4
42^0_1	$(50^0_1)_{II}$	8376.39
50^0_1	$(50^0_1)_I$	8452.69
00^0_4	00^0_4	8714.15
12^0_3	$(20^0_3)_{II}$	8877.07
20^0_3	$(20^0_3)_I$	8976.49
24^0_2	$(40^0_2)_{III}$	9108.39
32^0_2	$(40^0_2)_{II}$	9219.12
40^0_2	$(40^0_2)_I$	9295.04
44^0_1	$(60^0_1)_{III}$	9517.92
52^0_1	$(60^0_1)_{II}$	9606.35

* niveaux de la réf.[27].

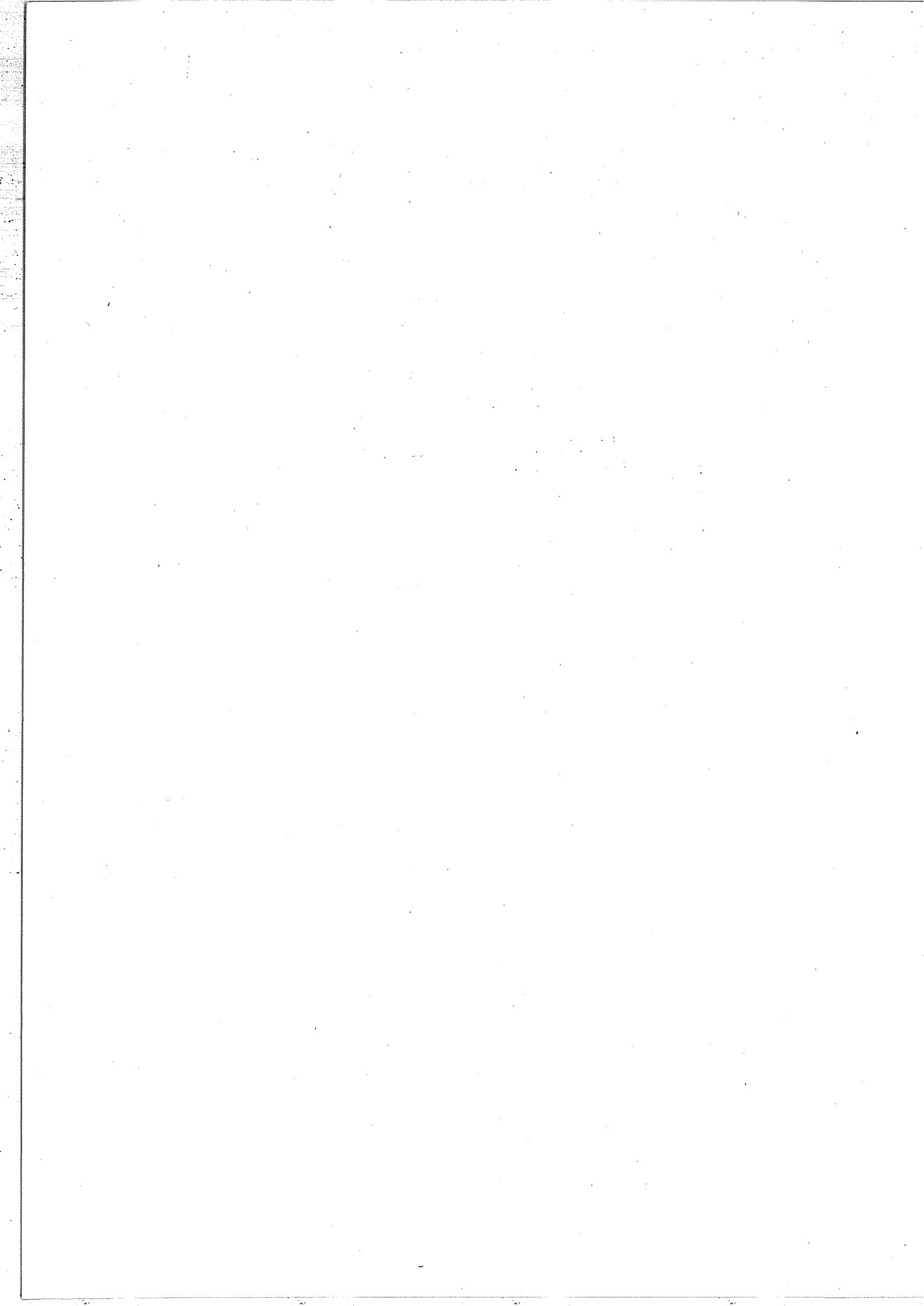
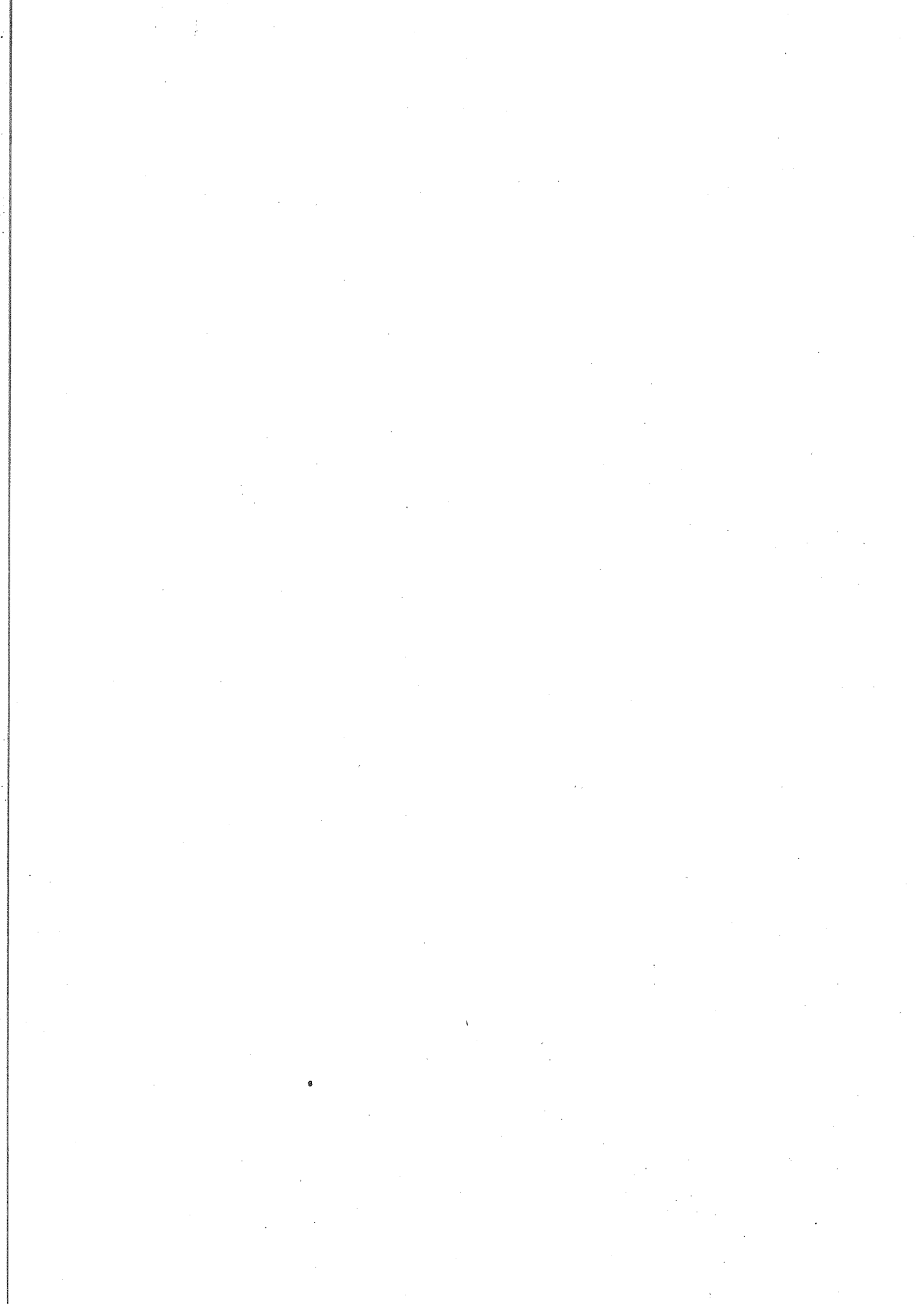


TABLEAU IV-1

COEFFICIENTS f_i DU DEVELOPPEMENT DE LA FONCTION ENERGIE
POTENTIELLE PAR RAPPORT AUX COORDONNEES INTERNES ξ_1, ξ_2, ξ_3

i ^a	Notation de f_i ^b	Valeur de f_i en cm^{-1}
1	f_{11}	5.834236 10^5
2	f_{13}	6.816317 10^4
3	f_{22}	1.675204 10^4
4	f_{33}	4.229843 10^5
5	f_{111}	-1.457823 10^6
6	f_{113}	-1.262229 10^5
7	f_{122}	-4.459020 10^4
8	f_{133}	1.060122 10^5
9	f_{223}	-4.625532 10^4
10	f_{333}	-1.313678 10^6
11	f_{1111}	1.726556 10^6
12	f_{1113}	6.103461 10^5
13	f_{1122}	1.238649 10^4
14	f_{1133}	-2.081559 10^5
15	f_{1223}	1.467517 10^5
16	f_{1333}	-2.448140 10^5
17	f_{2222}	3.923389 10^3
18	f_{2233}	2.905029 10^4
19	f_{3333}	1.775149 10^6
20	f_{11111}	-2.982788 10^6
21	f_{11113}	-5.468095 10^6
22	f_{11122}	-5.764622 10^5
23	f_{11133}	1.862288 10^6
24	f_{11223}	7.858385 10^5
25	f_{11333}	1.614855 10^6
26	f_{12222}	-7.656284 10^3
27	f_{12233}	-8.952413 10^5
28	f_{13333}	-2.128295 10^6
29	f_{22223}	-8.193551 10^3
30	f_{22333}	2.876537 10^5
31	f_{33333}	1.860995 10^5
32	f_{111111}	1.722681 10^6
33	f_{111113}	-6.904356 10^5
34	f_{111122}	-4.330245 10^6
35	f_{111133}	7.069376 10^5
36	f_{111223}	-4.152846 10^6
37	f_{111333}	-3.941475 10^5
38	f_{112222}	1.024908 10^5
39	f_{112233}	1.432461 10^6
40	f_{113333}	8.055990 10^4
41	f_{122223}	-1.858677 10^4
42	f_{122333}	2.800913 10^6
43	f_{133333}	-8.669755 10^5
44	f_{222222}	1.778014 10^4
45	f_{222233}	-3.796715 10^4
46	f_{223333}	-1.471170 10^6
47	f_{333333}	3.783518 10^6

- a) Valeur de l'indice de la somme $\frac{V}{hc} = \sum_{i=1}^n f_i \mathcal{O}_i(\xi)$ ou $\frac{V}{hc}$ est la fonction énergie potentielle (en cm^{-1}), \mathcal{O}_i , $i=1, \dots, 47$ les opérateurs intervenant dans le développement de la fonction et f_i les coefficients correspondants.
- b) '1', '2', '3' symbolisent ξ_1, ξ_2, ξ_3 . Par exemple f_{111223} est le coefficient de l'opérateur $\xi_1^3 \xi_2^2 \xi_3$



- le jeu n°3 est identique au jeu n°1 mais une contrainte est imposée sur la valeur des constantes rotationnelles α_1 et α_3 .

Les itérations ont porté successivement sur les trois jeux précédents. Cependant, l'accord le plus satisfaisant entre les nombres d'ondes observés et les nombres d'ondes calculés ayant été obtenu en employant le jeu n°1, nous donnerons les résultats numériques le concernant. Nous discuterons plus tard les résultats obtenus avec les jeux n°2 et n°3.

D - Résultats^(*)

Ces résultats sont relatifs au jeu n°1 défini ci-dessus.

a) - Fonction énergie potentielle

- Dans le Tableau IV-1 on trouve les valeurs des coefficients f_i du développement par rapport aux coordonnées internes ξ_1, ξ_2, ξ_3 , de la fonction énergie potentielle. Dans la notation des f_i les nombres 1, 2, 3 symbolisent ξ_1, ξ_2, ξ_3 : par exemple f_{111223} est le coefficient de l'opérateur $\xi_1^3 \xi_2^2 \xi_3$.

- Les valeurs des coefficients du développement par rapport aux coordonnées quasi-normales R_i telles que :

$$\frac{V}{\hbar c} (R) = \sum_{i=1}^{47} F_i U_i (R)$$

sont données dans le Tableau (IV-2).

(*) Les résultats sont donnés dans une suite de Tableaux dont la numérotation est indépendante de celle des Tables du présent chapitre.

On sait que les coordonnées R_i sont définies par les relations :

$$R_1 = a_1 \xi_1 + a_3 \xi_3$$

$$R_2^2 = b_2 \xi_2^2$$

$$R_3 = c_1 \xi_1 + c_3 \xi_3$$

Il est possible de trouver des coefficients a_1, a_3, b_2, c_1, c_3 de telle sorte que les R_i soient des coordonnées quasi-normales pour les 12 variétés isotopiques (R_1 très peu différent de q_1, R_3 de q_3 et R_2^2 de $q_{21}^2 + q_{22}^2$). Nous avons utilisé pour ces coefficients les valeurs suivantes :

$$a_1 = 16.14$$

$$a_3 = 22.47$$

$$b_2 = 55.5$$

$$c_1 = 19.02$$

$$c_3 = -9.22$$

Le développement de la F.E.P. par rapport aux coordonnées normales sans dimension q :

$$\frac{V}{\hbar c}(q) = \sum_{i=1}^{47} k_i \mathcal{O}_i(q)$$

dépend des masses nucléaires. On obtient ainsi 12 jeux de coefficients k_i . Les valeurs des coefficients k_i sont portées sur les Tableaux IV-3 à 5. Dans la colonne Ident. "1" correspond à q_1 ,

TABLEAU IV-2

COEFFICIENTS F_i DU DEVELOPPEMENT DE LA FONCTION ENERGIE
POTENTIELLE PAR RAPPORT AUX COORDONNEES INTERNES R_1, R_2, R_3

i (a)	Notation de $F_i^{(b)}$	Valeurs de F_i en cm^{-1}
1	F_{11}	636.0932
2	F_{13}	1.3573
3	F_{22}	292.8246
4	F_{33}	1120.8680
5	F_{111}	-51.1585
6	F_{113}	71.8642
7	F_{122}	-38.8563
8	F_{133}	-210.9918
9	F_{223}	-7.5910
10	F_{333}	-46.9654
11	F_{1111}	2.0344
12	F_{1113}	-5.4993
13	F_{1122}	1.9339
14	F_{1133}	14.2609
15	F_{1223}	1.4564
16	F_{1333}	0.9712
17	F_{2222}	1.1989
18	F_{2233}	-2.0333
19	F_{3333}	3.8692
20	F_{11111}	-0.0239
21	F_{11113}	-0.0522
22	F_{11122}	-0.0170
23	F_{11133}	-0.2987
24	F_{11223}	-0.4826
25	F_{11333}	-1.2534
26	F_{12222}	-0.1191
27	F_{12233}	0.7727
28	F_{13333}	-0.0888
29	F_{22223}	-0.3205
30	F_{22333}	-1.7190
31	F_{33333}	0.5605
32	F_{111111}	0.0041
33	F_{111113}	-0.0224
34	F_{111122}	-0.0098
35	F_{111133}	0.0539
36	F_{111223}	0.0099
37	F_{111333}	-0.0560
38	F_{112222}	-0.0074
39	F_{112233}	-0.5284
40	F_{113333}	0.0545
41	F_{122223}	0.0548
42	F_{122333}	-0.1140
43	F_{133333}	-0.0021
44	F_{222222}	0.0949
45	F_{222233}	0.0436
46	F_{223333}	-0.0787
47	F_{333333}	0.0113

(a) } Voir Tableau IV-1
 (b) }

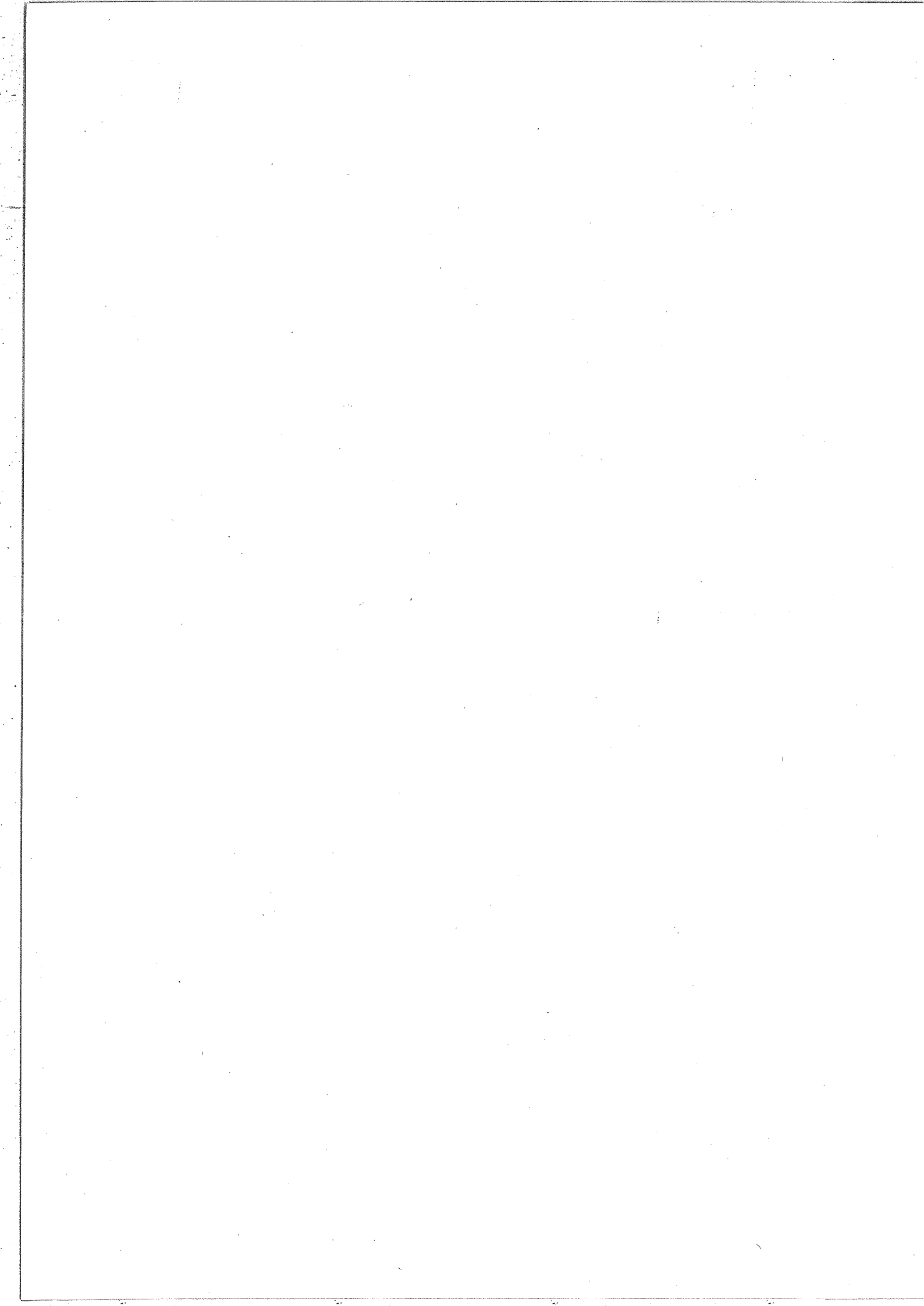


TABLEAU IV-3

COEFFICIENTS k_i DU DEVELOPPEMENT DE LA FONCTION ENERGIE
 POTENTIELLE PAR RAPPORT AUX COORDONNEES NORMALES q_1, q_{21}, q_{22} ET q_3
 POUR LES QUATRE VARIETES ISOTOPIQUES DE $N_2^{16}O$ (^{14}N ET ^{15}N)

Ident. ^a	$^{14}N_2^{16}O$	$^{14}N^{15}N^{16}O$	$^{15}N_2^{16}O$	$^{15}N^{14}N^{16}O$
11	649.1697	648.2795	639.9700	640.6407
13	0.	0.	0.	0.
22	298.0768	291.2629	289.4492	296.3048
33	1140.9724	1116.3518	1104.6562	1129.6628
111	-52.7348	-53.1546	-51.0219	-50.6601
113	74.1454	74.3047	70.6262	70.4566
122	55.4314	53.7299	54.0460	55.6718
133	-217.1815	-209.5051	-211.9386	-219.2105
223	53.0509	52.3008	47.1784	48.0039
333	-47.9554	-49.0122	-42.6483	-41.7104
1111	2.1181	2.1532	2.0129	1.9834
1113	-5.7275	-5.7545	-5.3948	-5.3669
1122	-9.5100	-9.2742	-9.2252	-9.4504
1133	14.8375	14.2636	14.4174	14.9477
1223	1.8578	1.8746	2.2529	2.2432
1333	0.9716	1.1842	0.6319	0.4251
2222	2.3194	2.2222	2.1323	2.2301
2233	-29.0978	-27.8218	-27.2054	-28.4912
3333	4.0080	3.8500	3.7457	3.9113
11111	-0.0247	-0.0243	-0.0243	-0.0247
11113	-0.0534	-0.0501	-0.0543	-0.0582
11122	0.7426	0.7337	0.7066	0.7156
11133	-0.3114	-0.2795	-0.3226	-0.3512
11223	-1.6436	-1.6209	-1.5629	-1.5860
11333	-1.3009	-1.2653	-1.2103	-1.2425
12222	-0.7129	-0.6739	-0.6790	-0.7168
12233	5.1158	4.8619	4.8039	5.0513
13333	-0.0844	-0.1140	-0.0411	-0.0137
22223	-0.8205	-0.7934	-0.6755	-0.7016
22333	-0.7168	-0.6126	-0.7716	-0.8755
33333	0.0614	0.0569	0.0575	-0.0611
111111	0.0043	0.0044	0.0039	0.0038
111113	*	*	*	*
111122	-0.0437	-0.0430	-0.0411	-0.0419
111133	0.0563	0.0547	0.0531	0.0546
111223	*	*	*	*
111333	*	*	*	*
112222	0.0685	0.0646	0.0668	0.0705
112233	-0.9775	-0.9243	-0.9125	-0.9628
113333	0.0568	0.0523	0.0548	0.0591
122223	*	*	*	*
122333	*	*	*	*
133333	*	*	*	*
222222	-0.0263	-0.0247	-0.0233	-0.0249
222233	0.2658	0.2485	0.2447	0.2621
223333	-0.1346	-0.1296	-0.1193	-0.1249
333333	0.0117	0.0110	0.0107	0.0115

* Ces éléments ne sont pas pris en considération dans le programme car ils contribuent à l'énergie à un ordre supérieur au quatrième.
 a) '1' correspond à q_1 , '22' à $(q_{21}^2 + q_{22}^2)$ et q_3 . '133' correspond à k_{133} en notation usuelle.

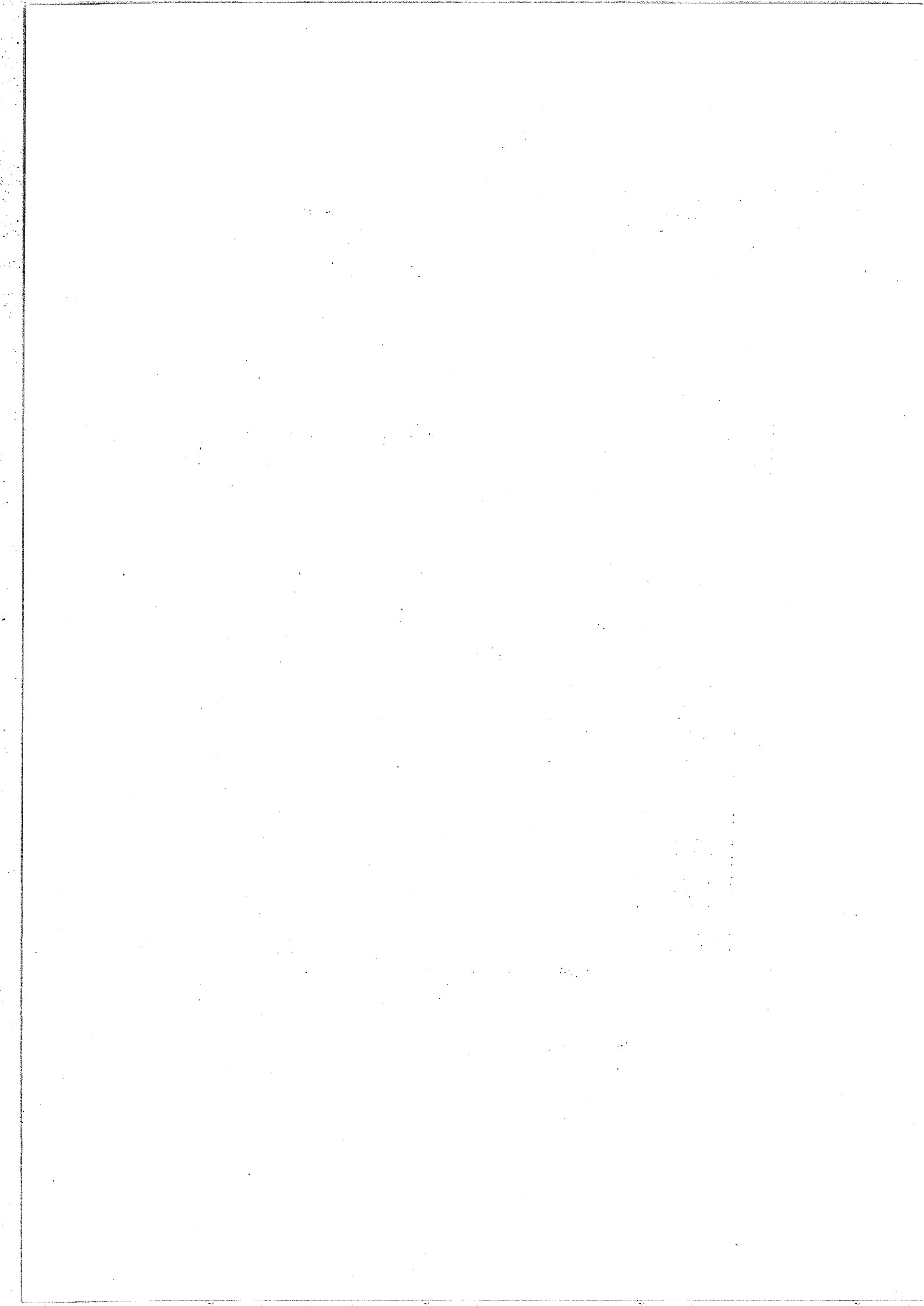


TABLEAU IV-4

COEFFICIENTS k_1 DE DEVELOPPEMENT DE LA FONCTION ENERGIE
POTENTIELLE PAR RAPPORT AUX COORDONNEES NORMALES q_1, q_{21}, q_{22} ET q_3
POUR LES QUATRE VARIETES ISOTOPIQUES N_2^{17O} (^{14}N ET ^{15}N)

Ident. a	$^{14}N_2^{17O}$	$^{14}N^{15}N^{17O}$	$^{15}N_2^{17O}$	$^{15}N^{14}N^{17O}$
11	637.8943	636.8702	628.6624	629.4538
13	0.	0.	0.	0.
22	296.8267	289.9834	288.1617	295.0472
33	1139.1014	1114.5070	1102.6478	1127.6383
111	-51.8543	-52.2763	-50.1916	-49.8213
113	73.7997	73.9163	70.4510	70.3035
122	54.1905	52.4582	52.8014	54.4567
133	-212.2136	-204.4314	-206.8942	-214.2799
223	55.8449	55.1257	50.0275	50.8188
333	-50.3735	-51.4360	-45.2291	-44.2694
1111	2.0826	2.1179	1.9815	1.9512
1113	-5.6684	-5.6908	-5.3531	-5.3279
1122	-9.1951	-8.9545	-8.9169	-9.1462
1133	14.3341	13.7528	13.9143	14.4529
1223	1.4052	1.4224	1.7915	1.7823
1333	1.1974	1.4051	0.8775	0.6731
2222	2.3527	2.2562	2.1613	2.2587
2233	-29.0821	-27.8156	-27.1670	-28.4450
3333	4.0077	3.8532	3.7418	3.9041
11111	-0.0233	-0.0229	-0.0228	-0.0232
11113	-0.0491	-0.0460	-0.0496	-0.0530
11122	0.7188	0.7096	0.6843	0.6934
11133	-0.2797	-0.2477	-0.2898	-0.3188
11223	-1.5926	-1.5694	-1.5144	-1.5377
11333	-1.2829	-1.2459	-1.1958	-1.2289
12222	-0.6908	-0.6517	-0.6569	-0.6949
12233	5.0168	4.7635	4.7065	4.9534
13333	-0.1158	-0.1453	-0.0735	-0.0459
22223	-0.8904	-0.8624	-0.7443	-0.7712
22333	-0.6165	-0.5137	-0.6703	-0.7730
33333	0.0599	0.0551	0.0565	0.0604
111111	0.0042	0.0044	0.0039	0.0037
111113	*	*	*	*
111122	-0.0421	-0.0415	-0.0396	-0.0403
111133	0.0540	0.0524	0.0510	0.0525
111223	*	*	*	*
111333	*	*	*	*
112222	0.0639	0.0600	0.0623	0.0660
112233	-0.9486	-0.8955	-0.8851	-0.9354
112333	0.0537	0.0493	0.0516	0.0559
122223	*	*	*	*
122333	*	*	*	*
133333	*	*	*	*
222222	-0.0269	-0.0252	-0.0237	-0.0253
222233	0.2619	0.2449	0.2402	0.2574
223333	-0.1368	-0.1320	-0.1212	-0.1265
333333	0.0116	0.0109	0.0106	0.0114

* Ces éléments ne sont pas pris en considération dans le programme car ils contribuent à l'énergie à un ordre supérieur au quatrième.
 a) '1' correspond à q_1 , '22' à $(q_{21}^2 + q_{22}^2)$ et '3' à q_3 .
 Par exemple '133' correspond à k_{133} en notation usuelle.

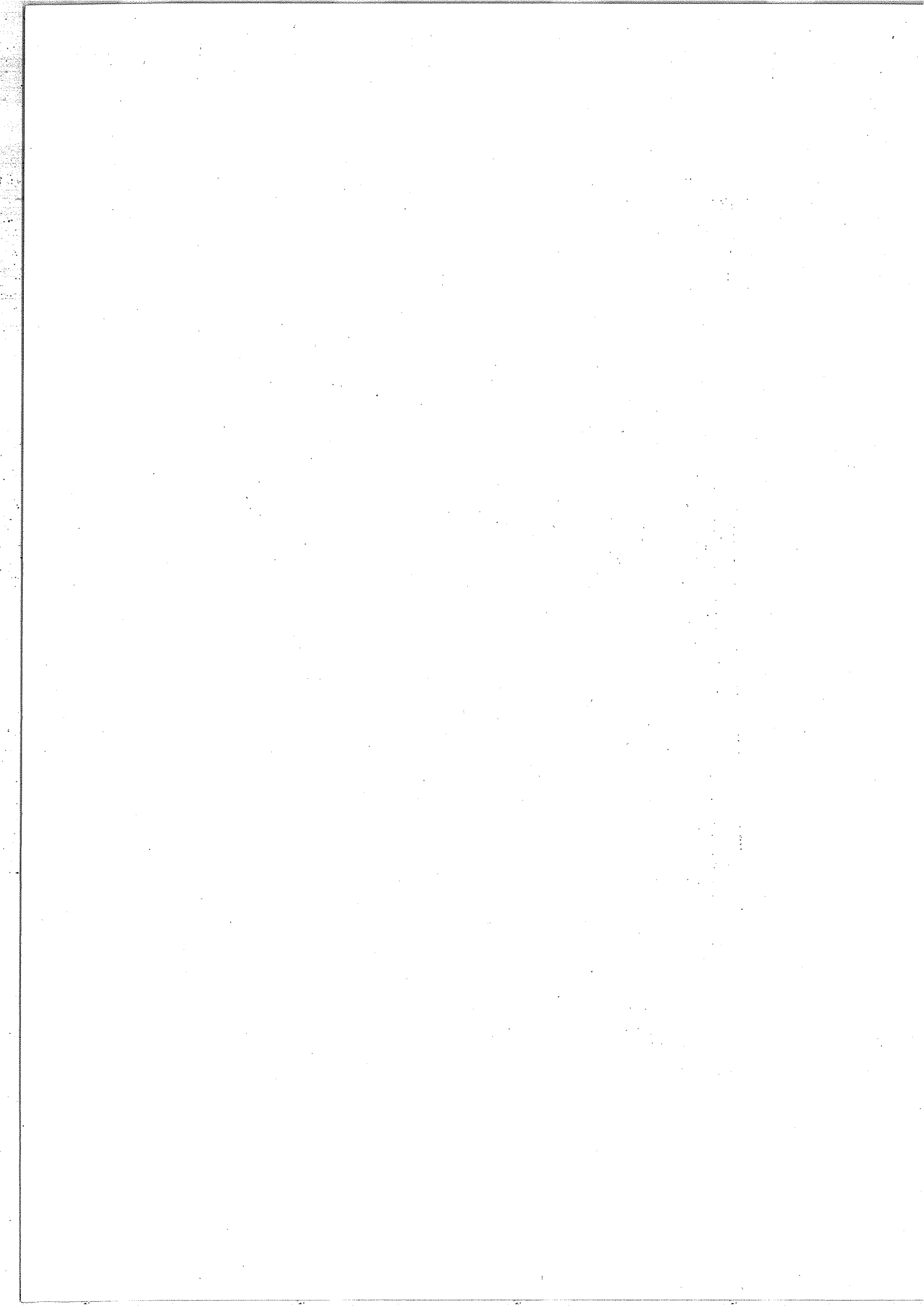


TABLEAU IV-5

COEFFICIENTS k_1 DU DEVELOPPEMENT DE LA FONCTION ENERGIE
 POTENTIELLE PAR RAPPORT AUX COORDONNEES NORMALES q_1, q_{21}, q_{22} ET q_3
 POUR LES QUATRE VARIETES ISOTOPIQUES DE $N_2^{18}O$ (^{14}N ET ^{15}N)

Ident. a	$^{14}N_2^{18}O$	$^{14}N^{15}N^{18}O$	$^{15}N_2^{18}O$	$^{15}N^{14}N^{18}O$
11	627.6560	626.5055	618.3800	619.2867
13	0.	0.	0.	0.
22	295.7160	288.8454	287.0174	293.9298
33	1137.4936	1112.9254	1100.9256	1125.8932
111	-51.0279	-51.4479	-49.4069	-49.0330
113	73.3739	73.4458	70.1608	70.0414
122	53.0814	51.3223	51.6863	53.3676
133	-207.8149	-199.9486	-202.4225	-209.9007
223	58.3141	57.6216	52.5436	53.3056
333	-52.4314	-53.4917	-47.4206	-46.4496
1111	2.0481	2.0834	1.9506	1.9199
1113	-5.6043	-5.6220	-5.3029	-5.2807
1122	-8.9123	-8.6674	-8.6390	-8.8722
1133	13.8892	13.3024	13.4688	14.0138
1223	1.0117	1.0294	1.3899	1.3808
1333	1.3834	1.5859	1.0797	0.8785
2222	2.3854	2.2895	2.1903	2.2287
2233	-29.0842	-27.8268	-27.1504	-28.4206
3333	4.0097	3.8583	3.7412	3.9004
11111	-0.0221	-0.0217	-0.0216	-0.0220
11113	-0.0456	-0.0429	-0.0457	-0.0489
11122	0.6970	0.6875	0.6637	0.6730
11133	0.2529	0.2209	-0.2620	-0.2912
11223	-1.5464	-1.5227	-1.4702	-1.4937
11333	-1.2648	-1.2267	-1.1804	-1.2146
12222	0.6716	-0.6323	-0.6377	-0.6757
12233	4.9295	4.6767	4.6204	4.8668
13333	-0.1424	-0.1717	-0.1010	-0.0734
22223	-0.9522	-0.9235	-0.8051	-0.8327
22333	-0.5296	-0.4282	-0.5827	-0.6841
33333	0.0584	0.0532	0.0553	0.0596
111111	0.0041	0.0043	0.0038	0.0037
111113	*	*	*	*
111122	-0.0407	-0.0402	-0.0382	-0.0389
111133	0.0520	0.0504	0.0491	0.0506
111223	*	*	*	*
111333	*	*	*	*
112222	0.0599	0.0560	0.0584	0.0621
112233	-0.9228	-0.8697	-0.8605	-0.9107
113333	0.0511	0.0467	0.0489	0.0532
122223	*	*	*	*
122333	*	*	*	*
133333	*	*	*	*
222222	-0.0274	-0.0258	-0.0241	-0.0258
222233	0.2589	0.2423	0.2368	0.2537
223333	-0.1388	0.1343	-0.1230	-0.1281
333333	0.0138	0.0108	0.0105	0.0113

* Ces éléments ne sont pas pris en considération dans le programme car ils contribuent à l'énergie à un ordre supérieur au quatrième.

a) '1' correspond à q_1 , '22' à $(q_{21}^2 + q_{22}^2)$ et '3' à q_3 . Par exemple '133' correspond à k_{133} en notation usuelle.

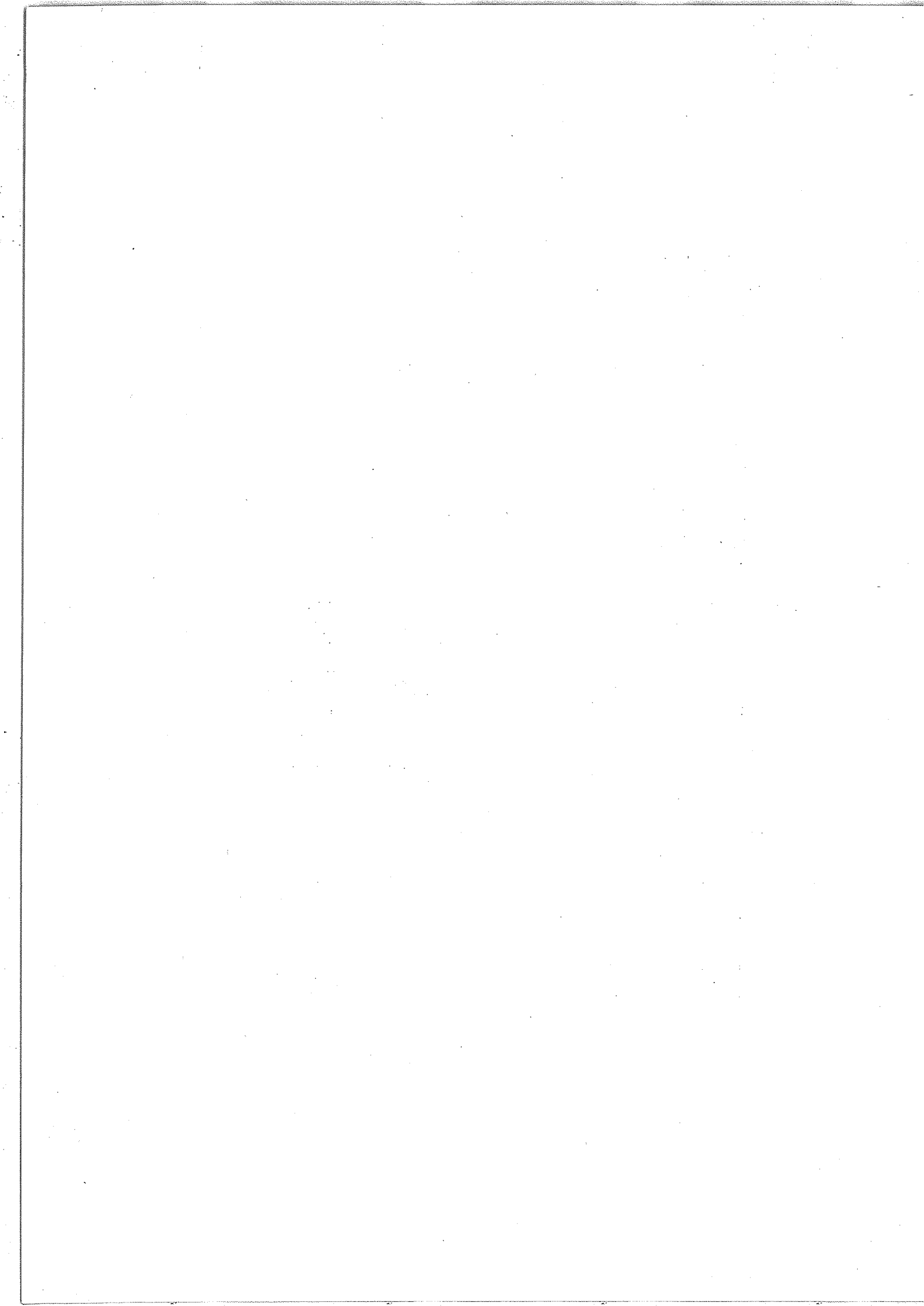


TABLEAU IV-6

CONSTANTES SPECTROSCOPIQUES INTERVENANT DANS L'EXPRESSION
DE L'ENERGIE DES NIVEAUX RAPPORTEE AU MINIMUM DU POTENTIEL
POUR QUATRE VARIETES ISOTOPIQUES DE $N_2^{16}O$ (^{14}N ET ^{15}N)

Constante	$^{14}N_2^{16}O$	$^{14}N^{15}N^{16}O$	$^{15}N_2^{16}O$	$^{15}N^{14}N^{16}O$
ω_1	1298.3395	1296.5591	1279.9401	1281.2816
ω_2	596.1537	582.5259	578.8985	592.6097
ω_3	2282.9450	2232.7037	2209.3124	2259.3256
x_{11}	-6.2000	-6.3214	-5.8671	-5.7634
x_{12}	-5.0569	-4.9490	-4.8323	-4.9391
x_{13}	-18.7602	-17.9164	-18.4575	-19.2309
x_{22}	1.1009	1.0399	1.0567	1.1169
x_{23}	-13.9332	-13.1605	-13.1934	-13.9630
x_{33}	-15.1320	-14.4069	-14.2119	-14.9528
x_{ll}	-0.5814	-0.5436	-0.5691	-0.6062
y_{111}	-0.0777	-0.0820	-0.0746	-0.0704
y_{112}	0.0018	-0.0042	-0.0007	0.0052
y_{113}	0.3200	0.3553	0.2712	0.2396
y_{122}	-0.0662	-0.0633	-0.0597	-0.0627
y_{123}	-0.1653	-0.1340	-0.1663	-0.1957
y_{133}	0.1096	0.0808	0.1365	0.1610
y_{222}	-0.0165	-0.0153	-0.0151	-0.0163
y_{223}	0.1489	0.1409	0.1319	0.1397
y_{233}	-0.3755	-0.3674	-0.3209	-0.3292
y_{333}	0.0767	0.0653	0.0779	0.0895
y_{1ll}	0.0572	0.0537	0.0519	0.0554
y_{2ll}	0.0141	0.0131	0.0129	0.0139
y_{3ll}	-0.0575	-0.0549	-0.0489	-0.0514
w_{122}	-19.1132	-18.5415	-18.6328	-19.1794
$\lambda_{1/2}$	0.4751	0.4697	0.4413	0.4469
$\lambda_{2/2}$	0.3108	0.2951	0.2898	0.3053
$\lambda_{3/2}$	-0.2738	-0.2707	-0.2086	-0.2141
u	0.0059	0.0049	0.0055	0.0065
w'_{113}	24.8939	24.9607	23.7699	23.7064
$\lambda'_{1/2}$	0.6198	0.5867	0.5929	0.6207
$\lambda'_{2/2}$	-0.2004	-0.2059	-0.1749	-0.1700
$\lambda'_{3/2}$	-0.8100	-0.8106	-0.7288	-0.7233
u'	0.0060	0.0123	0.0031	-0.0033
w_{22223}	0.1146	0.1077	0.1045	0.1111
w_{1223}	-3.8666	-3.7341	-3.5662	-3.6926
$\Delta\omega_1$	+0.0165	0.0030	0.0300	0.0434
$\Delta\omega_2$	-0.0865	-0.0857	-0.0749	-0.0757
$\Delta\omega_3$	0.1300	0.1300	0.1056	0.1164
ζ_{221}^x	0.18800	0.19749	0.18462	0.17593
ζ_{223}^x	0.98216	0.98030	0.98280	0.98440

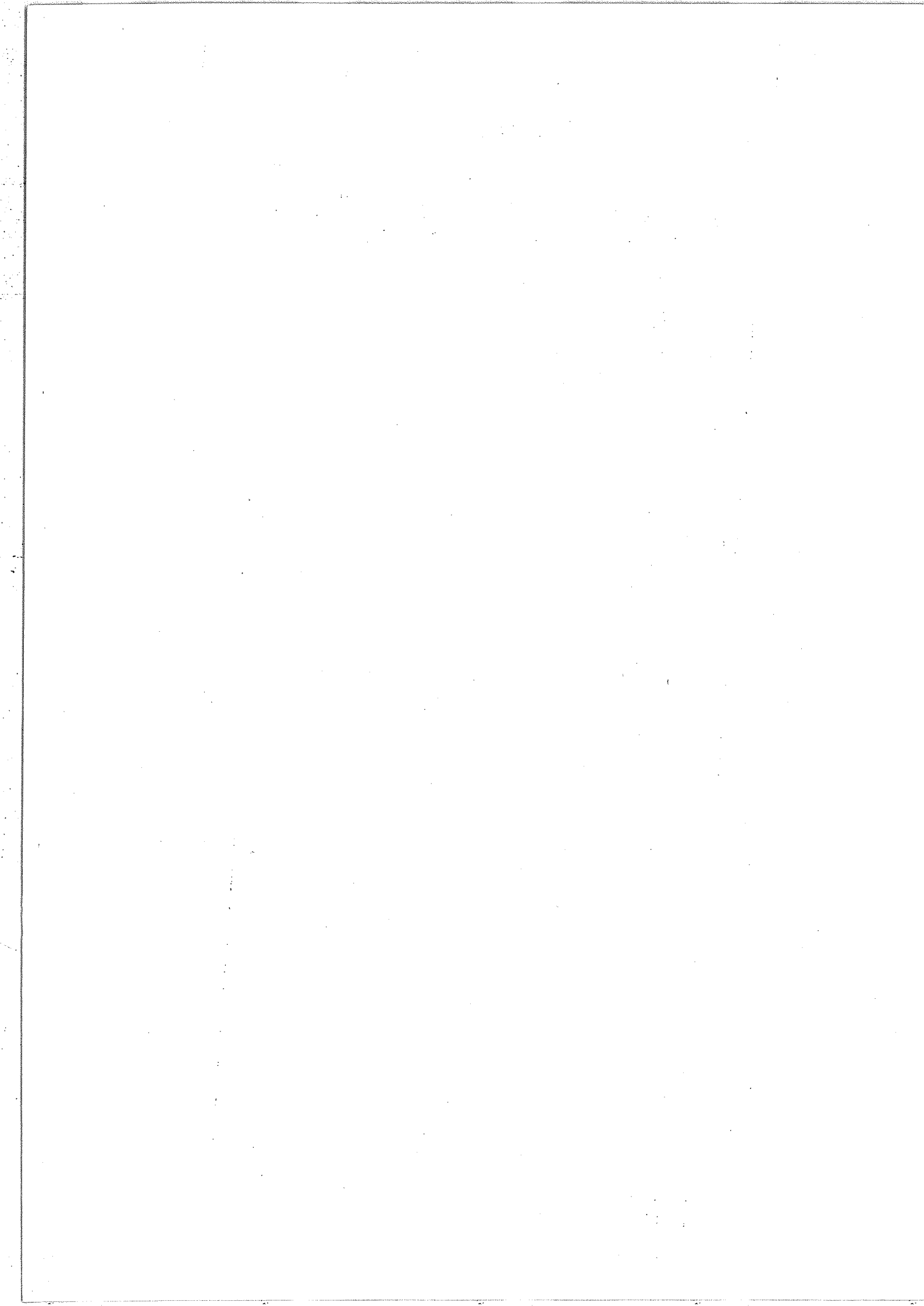


TABLEAU IV-7

CONSTANTES SPECTROSCOPIQUES INTERVENANT DANS L'EXPRESSION
DE L'ENERGIE DES NIVEAUX RAPPORTEE AU MINIMUM DU POTENTIEL
POUR QUATRE VARIETES ISOTOPIQUES DE N₂¹⁷O(¹⁴N ET ¹⁵N)

constante	¹⁴ N ₂ ¹⁷ O	¹⁴ N ¹⁵ N ¹⁷ O	¹⁵ N ₂ ¹⁷ O	¹⁵ N ¹⁴ N ¹⁷ O
ω_1	1275.7887	1273.7405	1257.3249	1258.9078
ω_2	593.6534	579.9669	576.3234	590.0945
ω_3	2278.2029	2229.0141	2205.2957	2255.2767
x_{11}	-6.1159	-6.2372	-5.7979	-5.6921
x_{12}	-4.9538	-4.8456	-4.7334	-4.8401
x_{13}	-17.9351	-17.0806	-17.6175	-18.4047
x_{22}	1.0749	1.0136	1.0309	1.0915
x_{23}	-13.7700	-12.9974	-13.0277	-13.7976
x_{33}	-15.0641	-14.3472	-14.1352	-14.8685
x_{ll}	-0.5575	-0.5193	-0.5457	-0.5831
y_{111}	-0.0734	-0.0772	-0.0706	-0.0668
y_{112}	0.0041	-0.0018	0.0014	0.0073
y_{113}	0.3315	0.3652	0.2870	0.2561
y_{122}	-0.0661	-0.0630	-0.0597	-0.0628
y_{123}	-0.1510	-0.1203	-0.1509	-0.1800
y_{133}	0.0777	0.0486	0.1029	0.1282
y_{222}	-0.0163	-0.0151	-0.0149	-0.0161
y_{223}	0.1508	0.1427	0.1340	0.1419
y_{233}	-0.3911	-0.3827	-0.3367	-0.3452
y_{333}	0.0691	0.0580	0.0701	0.0814
y_{1ll}	0.0568	0.0533	0.0516	0.0552
y_{2ll}	0.0139	0.0129	0.0127	0.0137
y_{3ll}	-0.0600	-0.0573	-0.0515	-0.0541
w_{122}	-18.7016	-18.1190	-18.2199	-18.7769
$\lambda_{1/2}$	0.4691	0.4636	0.4366	0.4422
$\lambda_{2/2}$	0.3065	0.2907	0.2857	0.3012
$\lambda_{3/2}$	-0.3108	-0.3075	-0.2466	-0.2521
u	0.0057	0.0047	0.0053	0.0063
w_{113}	24.7670	24.8222	23.6974	23.6389
$\lambda_{1/2}'$	0.5970	0.5622	0.5715	0.6010
$\lambda_{2/2}'$	-0.2074	-0.2134	-0.1829	-0.1775
$\lambda_{3/2}'$	-0.8190	-0.8165	-0.7419	-0.7391
u'	0.0076	0.0139	0.0051	-0.0013
w_{22223}	0.1150	0.1080	0.1051	0.1118
w_{1223}	-3.9004	-3.7631	-3.6050	-3.7356
$\Delta\omega_1$	0.0023	-0.0095	0.0161	0.0282
$\Delta\omega_2$	-0.0890	-0.0882	-0.0776	-0.0785
$\Delta\omega_3$	0.1391	0.1379	0.1153	0.1173
ζ_{221}^x	0.19041	0.20011	0.18765	0.17868
ζ_{223}^x	0.98170	0.97977	0.98223	0.98390

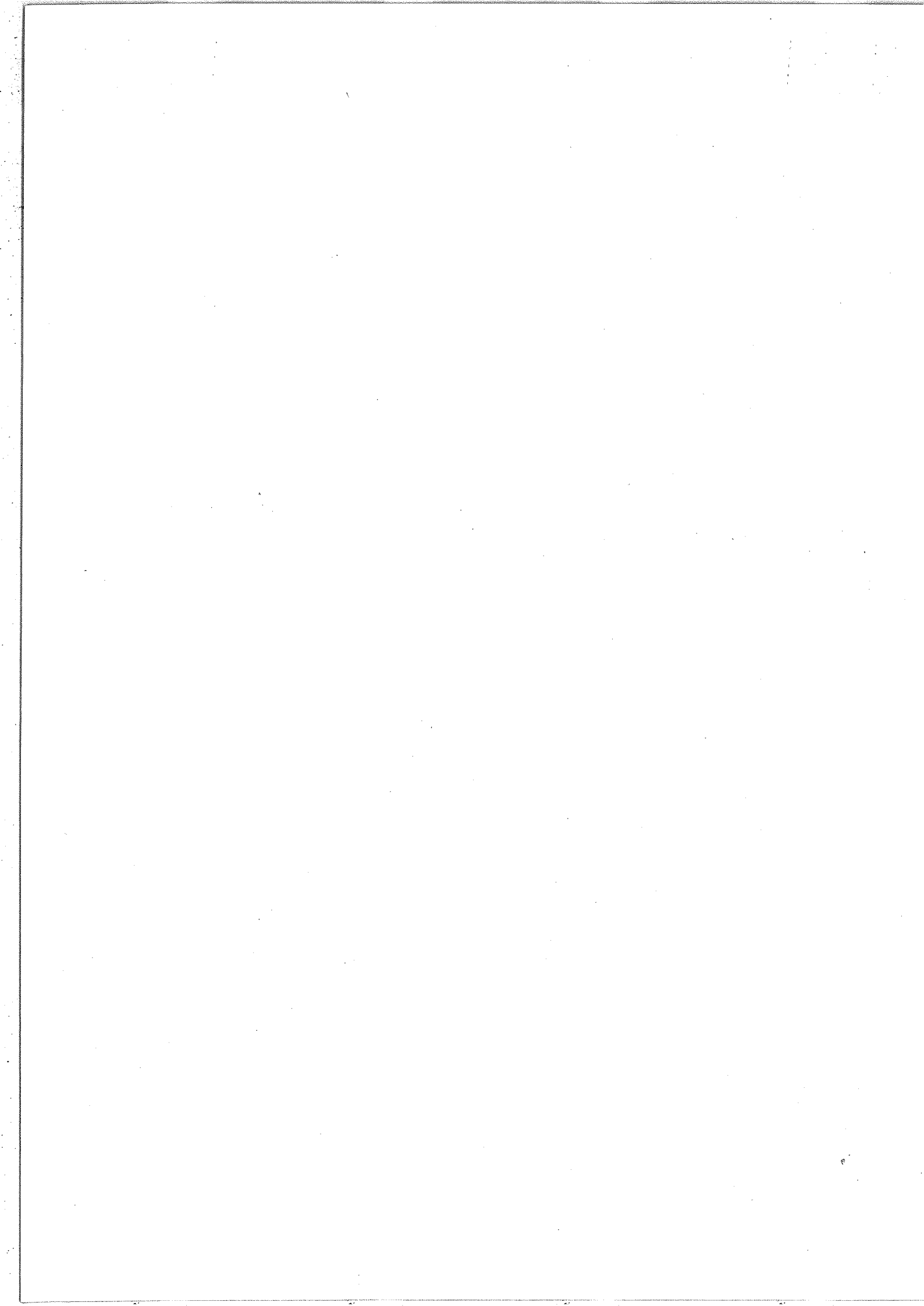


TABLEAU IV-8

CONSTANTES SPECTROSCOPIQUES INTERVENANT DANS L'EXPRESSION
DE L'ENERGIE DES NIVEAUX RAPPORTEE AU MINIMUM DU POTENTIEL
POUR QUATRE VARIETES ISOTOPIQUES DE $N_2^{18}O$ (^{14}N ET ^{15}N)

Constante	$^{14}N_2^{18}O$	$^{14}N^{15}N^{18}O$	$^{15}N_2^{18}O$	$^{15}N^{14}N^{18}O$
ω_1	1255.3121	1253.0110	1236.7602	1238.5736
ω_2	591.4320	577.6929	574.0350	587.8596
ω_3	2274.9872	2225.8508	2201.8513	2251.7965
x_{11}	-6.0301	-6.1506	-5.7250	-5.6183
x_{12}	-4.8596	-4.7510	-4.6427	-4.7495
x_{13}	-17.2166	-16.3551	-16.8854	-17.6826
x_{22}	1.0518	0.9903	1.0080	1.0689
x_{23}	-13.6274	-12.8552	-12.8829	-13.6529
x_{33}	-15.0099	-14.3001	-14.0741	-14.8006
x_{ll}	-0.5361	-0.4976	-0.5246	-0.5624
y_{111}	-0.0694	-0.0728	-0.06695	-0.0634
y_{112}	0.0061	0.0002	0.0033	0.0092
y_{113}	0.3385	0.3704	0.2974	0.2675
y_{122}	-0.0659	-0.0627	-0.0597	-0.0628
y_{123}	-0.1393	-0.1093	-0.1385	-0.1671
y_{133}	0.0514	0.0225	0.0752	0.1009
y_{222}	-0.0161	-0.0149	-0.0147	-0.0159
y_{223}	0.1523	0.1440	0.1357	0.1437
y_{233}	-0.4043	-0.3956	-0.3502	-0.3589
y_{333}	0.0627	0.0518	0.0635	0.0746
y_{1ll}	0.0564	0.0528	0.0513	0.0549
y_{2ll}	0.0138	0.0127	0.0126	0.0136
y_{3ll}	-0.0621	-0.0593	-0.0537	-0.0564
w_{122}	-18.3330	-17.7409	-17.8493	-18.4154
$\lambda_{1/E}$	0.4630	0.4573	0.4315	0.4372
$\lambda_{2/E}$	0.3026	0.2868	0.2820	0.2975
$\lambda_{3/E}$	-0.3422	-0.3386	-0.2790	-0.2845
u	0.0055	0.0046	0.0051	0.0061
w_{113}	24.6163	24.6589	23.5901	23.5387
$\lambda_{1/E}$	0.5763	0.5402	0.5518	0.5826
$\lambda_{2/E}$	-0.2128	-0.2191	-0.1892	-0.1833
$\lambda_{3/E}$	-0.8242	-0.8187	-0.7502	-0.7500
u	0.0089	0.0150	0.0066	0.0002
w_{22223}	0.1152	0.1081	0.1055	0.1124
w_{1223}	-3.9269	-3.7853	-3.6355	-3.7700
$\Delta\omega_1$	-0.0081	-0.0210	0.0032	0.0164
$\Delta\omega_2$	-0.0911	-0.0900	-0.0800	-0.0807
$\Delta\omega_3$	0.1458	0.1452	0.1237	0.1255
ζ_{221}^x	0.19223	0.20209	0.18999	0.18081
ζ_{223}^x	0.98135	0.97936	0.98178	0.98351

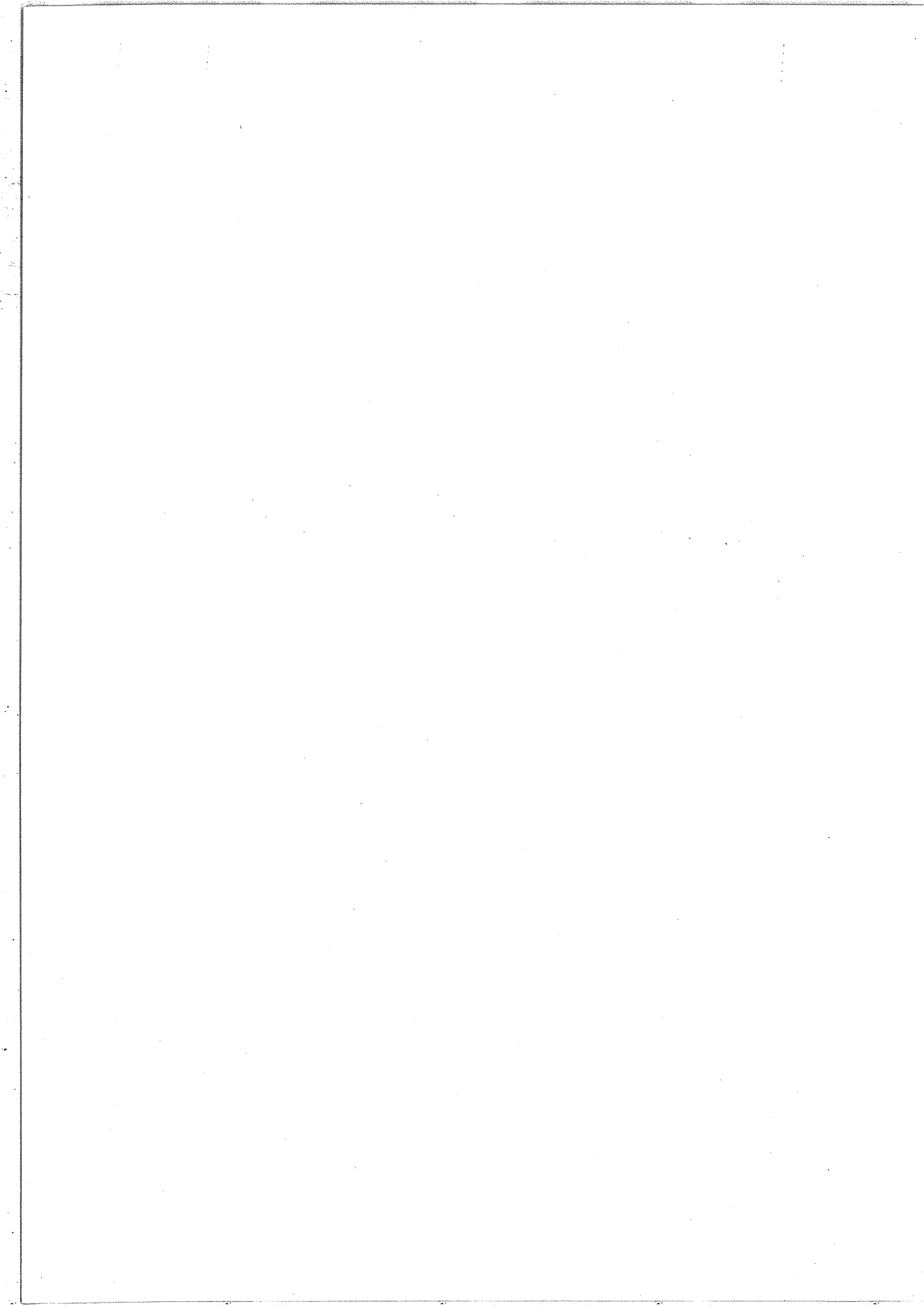


TABLEAU IV-9

CONSTANTES SPECTROSCOPIQUES $\omega^{\circ}, x^{\circ}, y_{ill}^{\prime}$ INTERVENANT
DANS L'EXPRESSION DE L'ENERGIE DES NIVEAUX RAPPORTEE
A CELLE DU NIVEAU FONDAMENTAL (00⁰0) POUR QUATRE VARIETES
ISOTOPIQUES DE N₂ ¹⁶O (¹⁴N ET ¹⁵N)

	¹⁴ N ₂ ¹⁶ O	¹⁴ N ¹⁵ N ¹⁸ O	¹⁵ N ₂ ¹⁶ O	¹⁵ N ¹⁴ N ¹⁶ O
ω_1°	1277.7000	1276.3350	1260.0130	1260.9590
ω_2°	588.6721	575.3705	571.8288	585.2148
ω_3°	2243.5120	2196.1920	2172.7060	2220.8220
x_{11}°	- 6.1551	- 6.2711	- 5.8442	- 5.7441
x_{12}°	- 5.2703	- 5.1468	- 5.0357	- 5.1572
x_{13}°	-18.4958	-17.6143	-18.2161	-19.0259
x_{22}°	1.0925	1.0327	1.0473	1.1064
x_{23}°	-14.0936	-13.3130	-13.3336	-14.1108
x_{33}°	-15.3376	-14.6360	-14.3477	-15.0672
g_{ill}°	- 0.9885	- 0.9521	- 0.9615	- 0.9971
y_{1ll}^{\prime}	0.0588	0.0554	0.0535	0.0569
y_{2ll}^{\prime}	0.0136	0.0126	0.0124	0.0134
y_{3ll}^{\prime}	-0.0543	- 0.0518	- 0.0459	- 0.0483

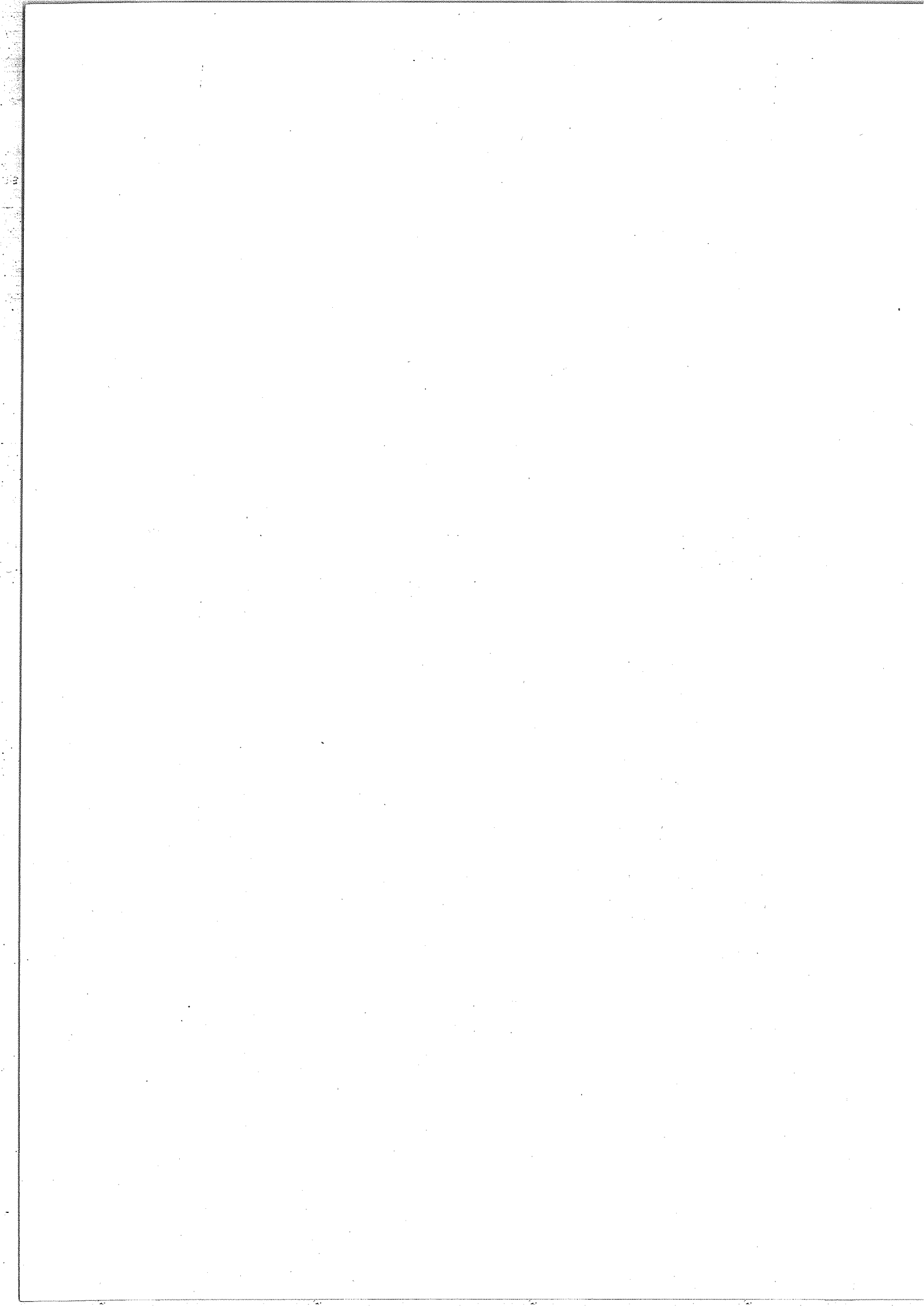


TABLEAU IV-10

CONSTANTES SPECTROSCOPIQUES $\omega^0, x^0, y_{i\ell\ell}^1$ INTERVENANT
DANS L'EXPRESSION DE L'ENERGIE DES NIVEAUX RAPPORTEE
A CELLE DU NIVEAU FONDAMENTAL (00^00) POUR QUATRE VARIETES
ISOTOPIQUES DE $N_2^{17}O$ (^{14}N ET ^{15}N)

	$^{14}N_2^{17}O$	$^{14}N^{15}N^{17}O$	$^{15}N_2^{17}O$	$^{15}N^{14}N^{17}O$
ω_1^0	1255.7470	1254.1190	1237.9840	1239.1660
ω_2^0	586.2535	572.8925	569.3349	582.7814
ω_3^0	2240.3980	2193.1260	2169.3370	2217.4210
x_{11}^0	- 6.0560	- 6.1723	- 5.7589	- 5.6568
x_{12}^0	- 5.1575	- 5.0338	- 4.9271	- 5.0485
x_{13}^0	-17.6768	-16.7870	-17.3785	-18.2004
x_{22}^0	1.0682	1.0080	1.0232	1.0826
x_{23}^0	-13.9350	-13.1549	-13.1718	13.9490
x_{33}^0	-15.3127	-14.6186	-14.3153	-15.0275
$g_{i\ell\ell}^0$	- 0.9538	- 0.9170	- 0.9275	- 0.9635
$y_{i\ell\ell}^1$	0.0584	0.0549	0.0531	0.0567
$y_{2\ell\ell}^1$	0.0134	0.0124	0.0122	0.0132
$y_{3\ell\ell}^1$	- 0.0569	- 0.0543	- 0.0486	- 0.0511

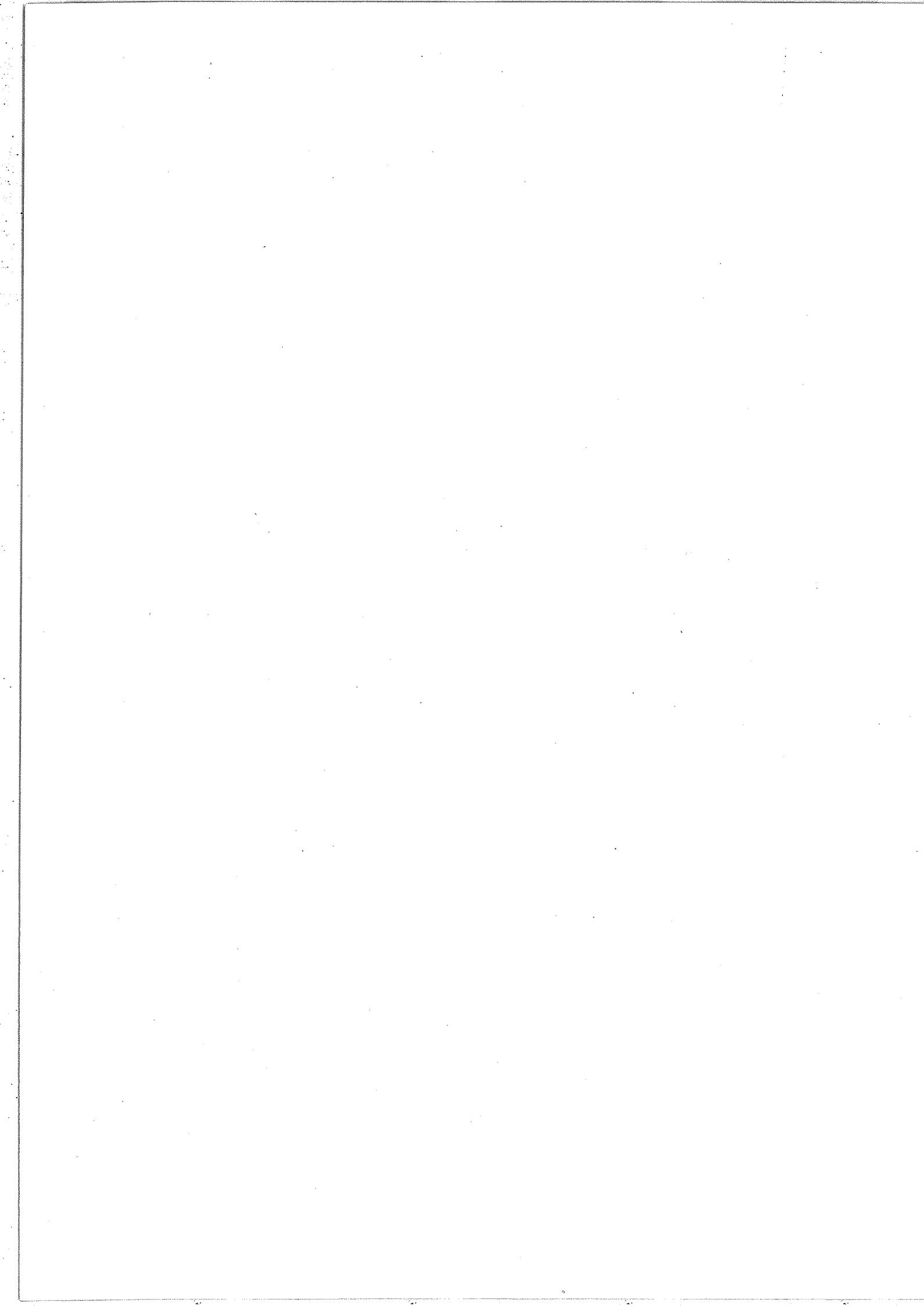


TABLEAU IV-11

CONSTANTES SPECTROSCOPIQUES ω° , x° , y_{ill}° INTERVENANT
DANS L'EXPRESSION DE L'ENERGIE DES NIVEAUX RAPPORTEE
A CELLE DU NIVEAU FONDAMENTAL. (00⁰0) POUR QUATRE VARIETES
ISOTOPIQUES DE N₂¹⁸O (¹⁴N ET ¹⁵N)

	¹⁴ N ₂ ¹⁸ O	¹⁴ N ¹⁵ N ¹⁸ O	¹⁵ N ₂ ¹⁸ O	¹⁵ N ¹⁴ N ¹⁸ O
ω_1°	1235.8060	1233.9300	1217.9460	1219.3550
ω_2°	584.1047	570.6905	567.1186	580.6193
ω_3°	2237.7230	2190.5000	2166.4510	2214.5015
x_{11}°	- 5.9588	- 6.0745	- 5.6733	- 5.5704
x_{12}°	- 5.0550	- 4.9309	- 4.8280	- 4.9495
x_{13}°	-16.9660	-16.0714	-16.6512	-17.4814
x_{22}°	1.0466	0.9861	1.0017	1.0615
x_{23}°	-13.7968	-13.0174	-13.0309	-13.8079
x_{33}°	-15.2944	-14.6067	-14.2913	-14.9971
g_{ll}°	- 0.9227	- 0.8855	- 0.8969	- 0.9333
y_{1ll}°	0.0579	0.0543	0.0527	0.0563
y_{2ll}°	0.0133	0.0122	0.0121	0.0131
y_{3ll}°	- 0.0591	- 0.0565	- 0.0509	- 0.0535

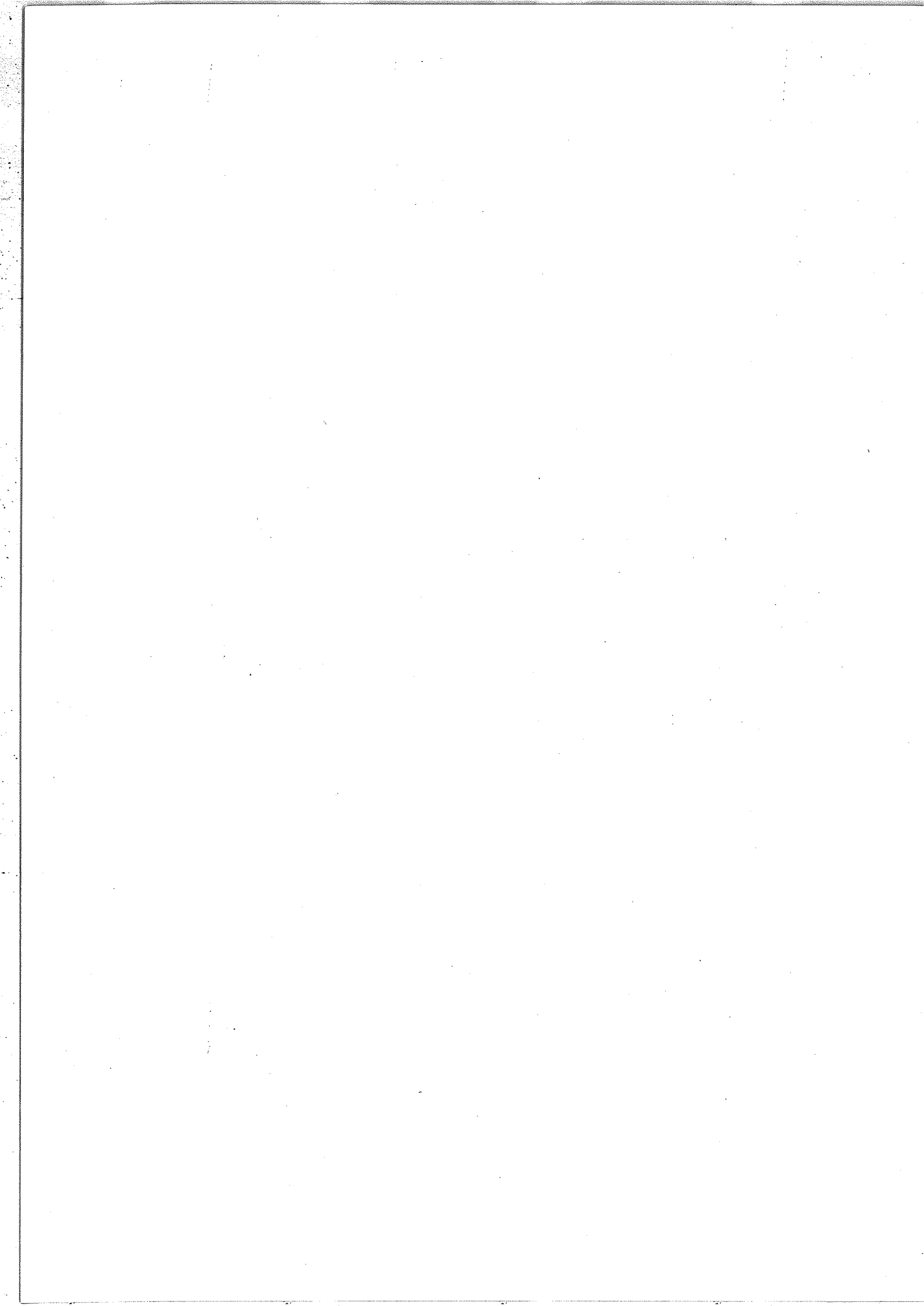


TABLEAU IV-12

Niveaux d'énergie de $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ (en cm^{-1})

Niveau	E_{exp}^a	$E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}}$ $\times 10^3$	Niveau	E_{exp}	$E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}}$ $\times 10^3$
1 0 ⁰ 0	1 284.907	10	0 1 ¹ 0	588.767	1
0 2 ⁰ 0	1 163.134	14	1 1 ¹ 0	1 880.265	-52
2 0 ⁰ 0	2 563.341	24	0 3 ¹ 0	1 749.065	10
1 2 ⁰ 0	2 461.998	-4	2 1 ¹ 0	3 165.857	-16
0 4 ⁰ 0	2 322.570	1	1 3 ¹ 0	3 046.213	4
0 0 ⁰ 1	2 223.756	6	0 5 ¹ 0	2 897.813	6
3 0 ⁰ 0	3 836.372	8	0 1 ¹ 1	2 798.290	47
2 2 ⁰ 0	3 748.252	56	3 1 ¹ 0	4 446.379	70
1 4 ⁰ 0	3 620.941	12	2 3 ¹ 0	4 335.798	69
1 0 ⁰ 1	3 480.821	-4	1 5 ¹ 0	4 197.960	28
0 6 ⁰ 0	3 466.600	26	1 1 ¹ 1	4 061.979	43
0 2 ⁰ 1	3 363.979	33	0 7 ¹ 0	(4 037.092)	
4 0 ⁰ 0	5 105.675	-19	0 3 ¹ 1	3 931.247	0
3 2 ⁰ 0	5 026.301	30	4 1 ¹ 0	5 722.821	219
2 4 ⁰ 0	4 910.995	70	3 3 ¹ 0	5 617.773	89
1 6 ⁰ 0	4 767.144	66	2 5 ¹ 0	5 489.622	80
2 0 ⁰ 1	4 730.828	8	1 7 ¹ 0	(5 338.395)	
1 2 ⁰ 1	4 630.164	84	2 1 ¹ 1	5 319.175	90
0 8 ⁰ 0	(4 601.732)		1 3 ¹ 1	5 200.780	76
0 4 ⁰ 1	4 491.543	13	0 9 ¹ 0	(5 168.109)	
0 0 ⁰ 2	4 417.379	9	0 5 ¹ 1	5 053.582	40
5 0 ⁰ 0	6 373.305	47	0 1 ¹ 2	4 977.695	820
4 2 ⁰ 0	6 295.446	-311	0 2 ² 0	1 177.750	28
2 6 ⁰ 0	6 192.269	-55	1 2 ² 0	2 474.798	-42
3 4 ⁰ 0	(6 058.608)		0 4 ² 0	2 331.126	17
3 0 ⁰ 1	5 974.842	-119	2 2 ² 0	3 766.058	52
1 8 ⁰ 0	(5 902.800)		1 4 ² 0	3 631.595	17
2 2 ⁰ 1	5 888.104	148	0 6 ² 0	3 474.453	22
1 4 ⁰ 1	5 762.370	119	0 2 ² 1	3 373.140	38
0 6 ⁰ 1	(5 729.019)		3 2 ² 0	(5 051.855)	
1 0 ⁰ 2	5 646.738	25	2 4 ² 0	(4 924.469)	
0 10 ⁰ 0	(5 609.370)		1 6 ² 0	(4 776.496)	
0 2 ⁰ 2	(5 528.393)		1 2 ² 1	4 642.471	68
			0 8 ² 0	(4 609.097)	
			0 4 ² 1	4 499.699	-44
			0 3 ³ 0	1 766.917	67

a : les nombres d'ondes entre parenthèses sont calculés.

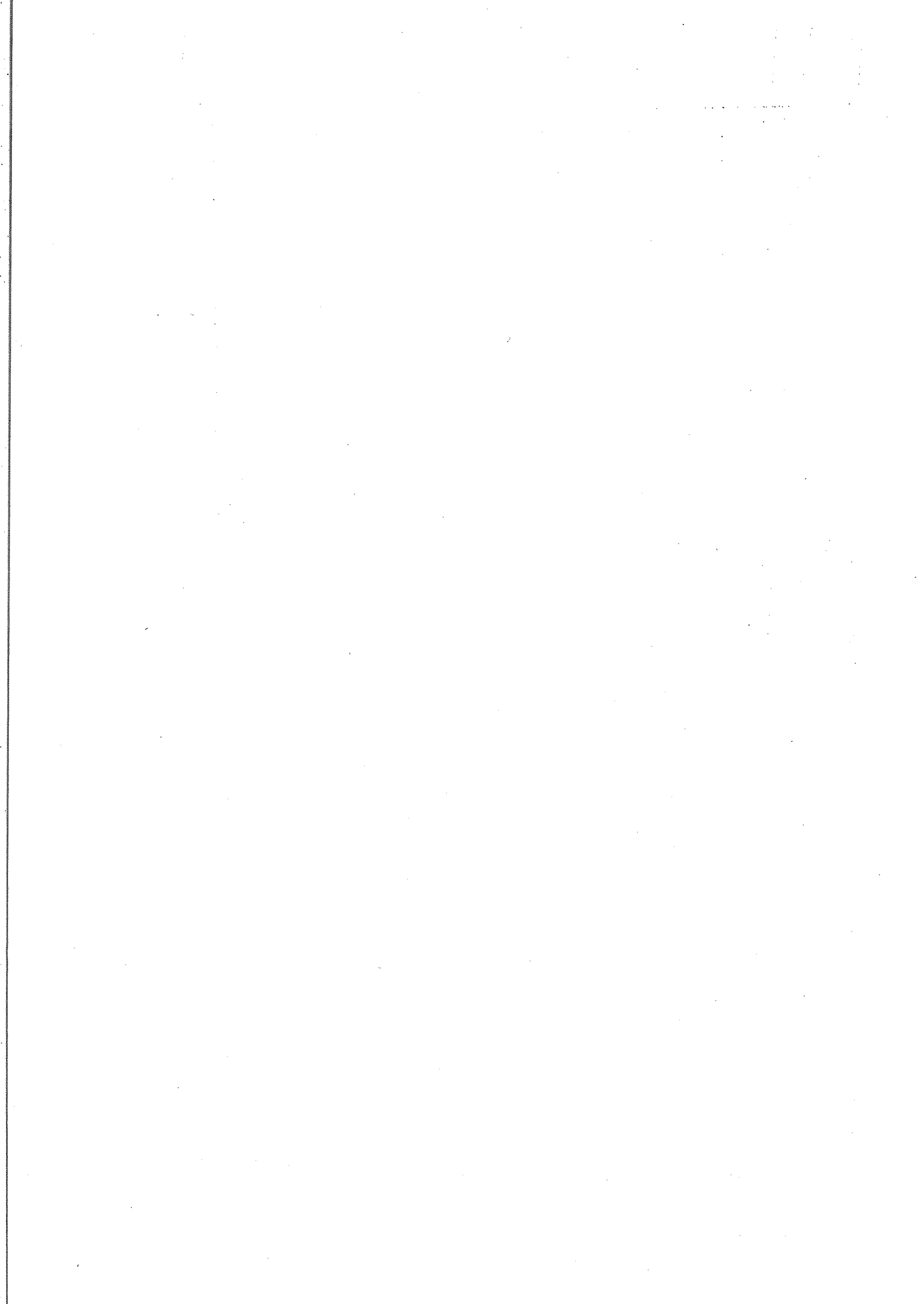


TABLEAU IV-13

Niveaux d'énergie de $^{14}_N^{15}_N^{16}_O$ (en cm^{-1})

Niveau	E_{exp}	$E_{exp} - E_{calc}$ $\times 10^3$	Niveau	E_{exp}	$E_{exp} - E_{calc}$ $\times 10^3$
1 0 ⁰ 0	1 280.357	-5	0 1 ¹ 0	575.434	-6
0 2 ⁰ 0	1 144.335	0	1 1 ¹ 0	1 860.191	-84
2 0 ⁰ 0	2 552.408	28	0 3 ¹ 0	(1 714.026)	
1 2 ⁰ 0	2 431.323	-61	2 1 ¹ 0	3 136.978	-48
0 4 ⁰ 0	2 278.192	-7	1 3 ¹ 0	3 003.318	-49
0 0 ⁰ 1	2 177.658	0	0 5 ¹ 0	2 843.352	-4
3 0 ⁰ 0	3 816.478	24	0 1 ¹ 1	2 739.598	22
2 2 ⁰ 0	3 709.816	22	3 1 ¹ 1	4 406.130	15
1 4 ⁰ 0	3 568.519	-18	2 3 ¹ 0	4 283.959	62
0 6 ⁰ 0	3 432.195	-36	1 5 ¹ 0	(4 134.813)	
1 0 ⁰ 1	3 403.583	9	1 1 ¹ 1	3 998.576	17
0 2 ⁰ 1	3 295.464	-26	0 7 ¹ 0	(3 964.852)	
4 0 ⁰ 0	5 073.070	-125	0 3 ¹ 1	3 852.166	-100
3 2 ⁰ 0	4 979.704	92	0 2 ² 0	1 151.031	4
2 4 ⁰ 0	(4 849.654)		1 2 ² 0	2 439.600	-92
1 6 ⁰ 0	(4 695.214)		0 4 ² 0	2 284.356	4
2 0 ⁰ 1	4 677.802	-7	2 2 ² 0	3 720.306	15
1 2 ⁰ 1	4 556.770	23	1 4 ² 0	3 575.843	22
0 8 ⁰ 0	(4 521.573)		0 6 ² 0	(3 409.346)	
0 4 ⁰ 1	(4 403.907)		0 2 ² 1	3 301.800	-6
0 0 ⁰ 2	4 326.621	18	3 2 ² 0	(4 993.283)	
5 0 ⁰ 0	(6 323.490)		2 4 ² 0	(4 858.458)	
4 2 ⁰ 0	(6 240.758)		1 6 ² 0	(4 701.917)	
2 6 ⁰ 0	(6 121.589)		1 2 ² 1	4 564.657	39
3 4 ⁰ 0	(5 977.064)		0 8 ² 0	(4 527.056)	
3 0 ⁰ 1	5 914.710	-73	0 4 ² 1	4 409.567	-202
1 8 ⁰ 0	(5 813.125)		0 3 ³ 0	1 726.777	37
2 2 ⁰ 1	(5 808.687)		2 3 ³ 0	4 302.638	105
1 4 ⁰ 1	(5 668.572)		1 5 ³ 0	(4 148.682)	
0 6 ⁰ 1	(5 632.904)		0 7 ³ 0	(3 976.048)	
1 0 ⁰ 2	5 555.646	-52	0 3 ³ 1	3 864.250	-83
0 10 ⁰ 0	(5 504.583)				
0 2 ⁰ 2	(5 416.623)				

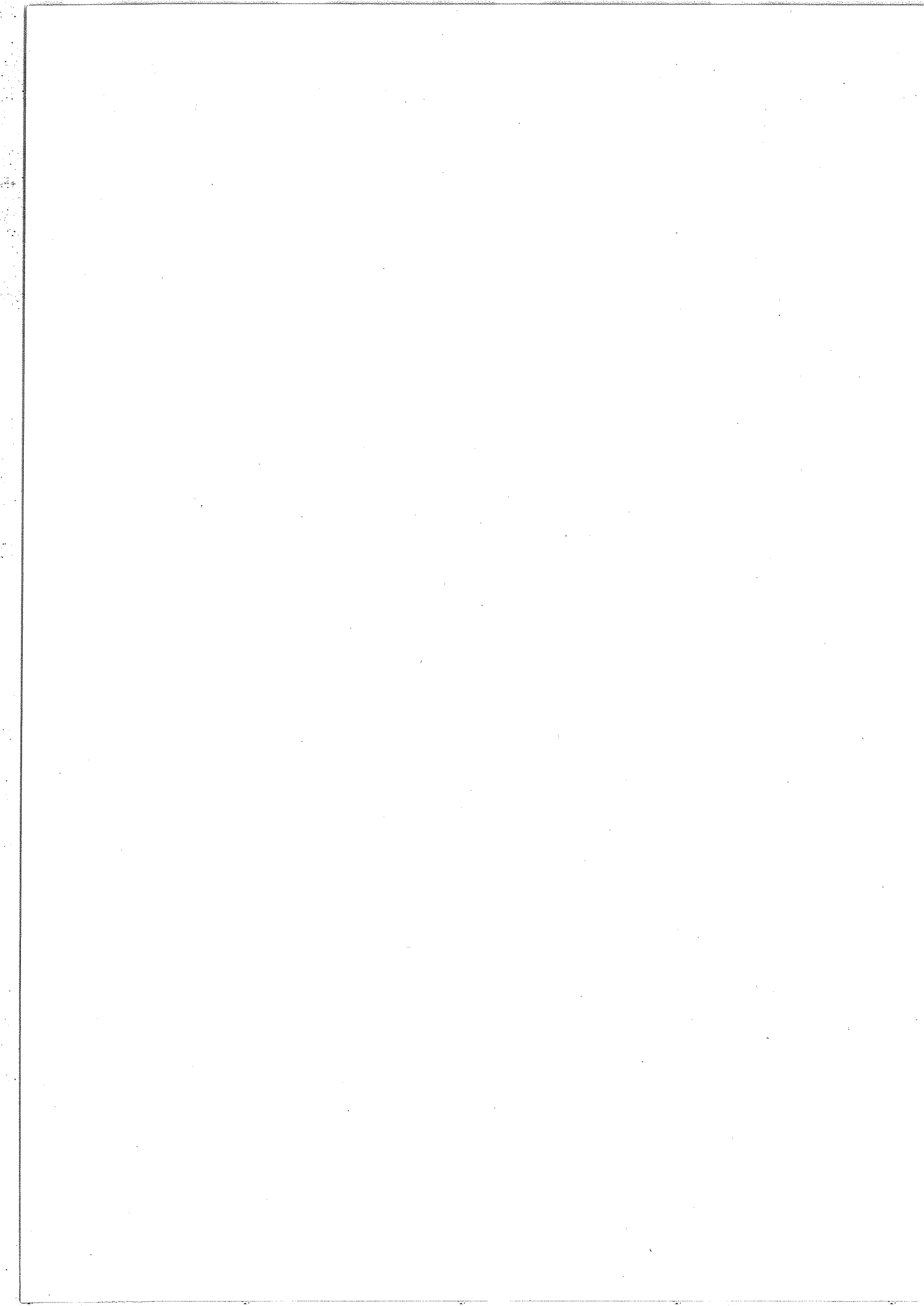


TABLEAU IV-14

Niveaux d'énergie de $^{15}\text{N}_2^{16}\text{O}$ (en cm^{-1})

Niveau	E_{exp}^a	$E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}}$ $\times 10^3$	Niveau	E_{exp}	$E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}}$ $\times 10^3$
1 0 ⁰ 0	1 265.334	3	0 1 ¹ 0	571.894	-10
0 2 ⁰ 0	1 136.453	-3	1 1 ¹ 0	1 842.407	-87
2 0 ⁰ 0	2 523.253	28	0 3 ¹ 0	1 701.995	-6
1 2 ⁰ 0	2 409.456	-69	2 1 ¹ 0	3 105.939	-73
0 4 ⁰ 0	2 261.469	-13	1 3 ¹ 0	2 977.738	-74
0 0 ⁰ 1	2 154.726	-14	0 5 ¹ 0	2 822.135	-15
3 0 ⁰ 0	3 774.240	18	0 1 ¹ 1	2 713.144	4
2 2 ⁰ 0	3 674.715	-12	3 1 ¹ 0	4 362.965	-17
1 4 ⁰ 0	3 538.483	-55	2 3 ¹ 0	4 245.619	-1
1 0 ⁰ 1	3 394.164	-38	1 5 ¹ 0	(4 100.688)	
0 6 ⁰ 0	3 377.436	-10	1 1 ¹ 1	3 957.743	14
0 2 ⁰ 1	3 264.711	-45	0 7 ¹ 0	(3 934.001)	
4 0 ⁰ 0	5 019.084	-82	0 3 ¹ 1	3 817.286	-114
3 2 ⁰ 0	4 932.002	36	4 1 ¹ 0	(5 614.062)	
2 4 ⁰ 0	(4 807.114)		3 3 ¹ 0	(5 505.475)	
1 6 ⁰ 0	(4 656.412)		2 5 ¹ 0	(5 370.533)	
2 0 ⁰ 1	4 625.606	-23	1 7 ¹ 0	(5 213.599)	
1 2 ⁰ 1	4 511.881	16	2 1 ¹ 1	5 194.780	105
0 8 ⁰ 0	(4 485.636)		1 3 ¹ 1	5 067.247	-1
0 4 ⁰ 1	(4 364.358)		0 9 ¹ 0	(5 038.552)	
0 0 ⁰ 2	4 281.341	-3	0 5 ¹ 1	(4 912.517)	
5 0 ⁰ 0	(6 259.302)		0 1 ¹ 2	4 826.295	684
4 2 ⁰ 0	(6 180.921)		0 2 ² 0	1 143.949	-15
2 6 ⁰ 0	(6 067.138)		1 2 ² 0	2 418.947	-110
3 4 ⁰ 0	(5 926.317)		0 4 ² 0	(2 268.312)	
3 0 ⁰ 1	5 849.470	-117	2 2 ² 0	3 687.098	-63
1 8 ⁰ 0	(5 767.052)		1 4 ² 0	3 546.724	-63
2 2 ⁰ 1	5 750.725	158	0 6 ² 0	3 383.799	-10
1 4 ⁰ 1	(5 615.500)		0 2 ² 1	3 271.830	-27
0 6 ⁰ 1	(5 586.868)		0 3 ³ 0	1 716.186	23
1 0 ⁰ 2	5 495.127	-58	2 3 ³ 0	4 267.082	29
0 10 ⁰ 0	(5 455.581)		1 5 ³ 0	(4 116.176)	
0 2 ⁰ 2	(5 363.798)		0 7 ³ 0	(3 946.305)	
			0 3 ³ 1	3 830.768	-109

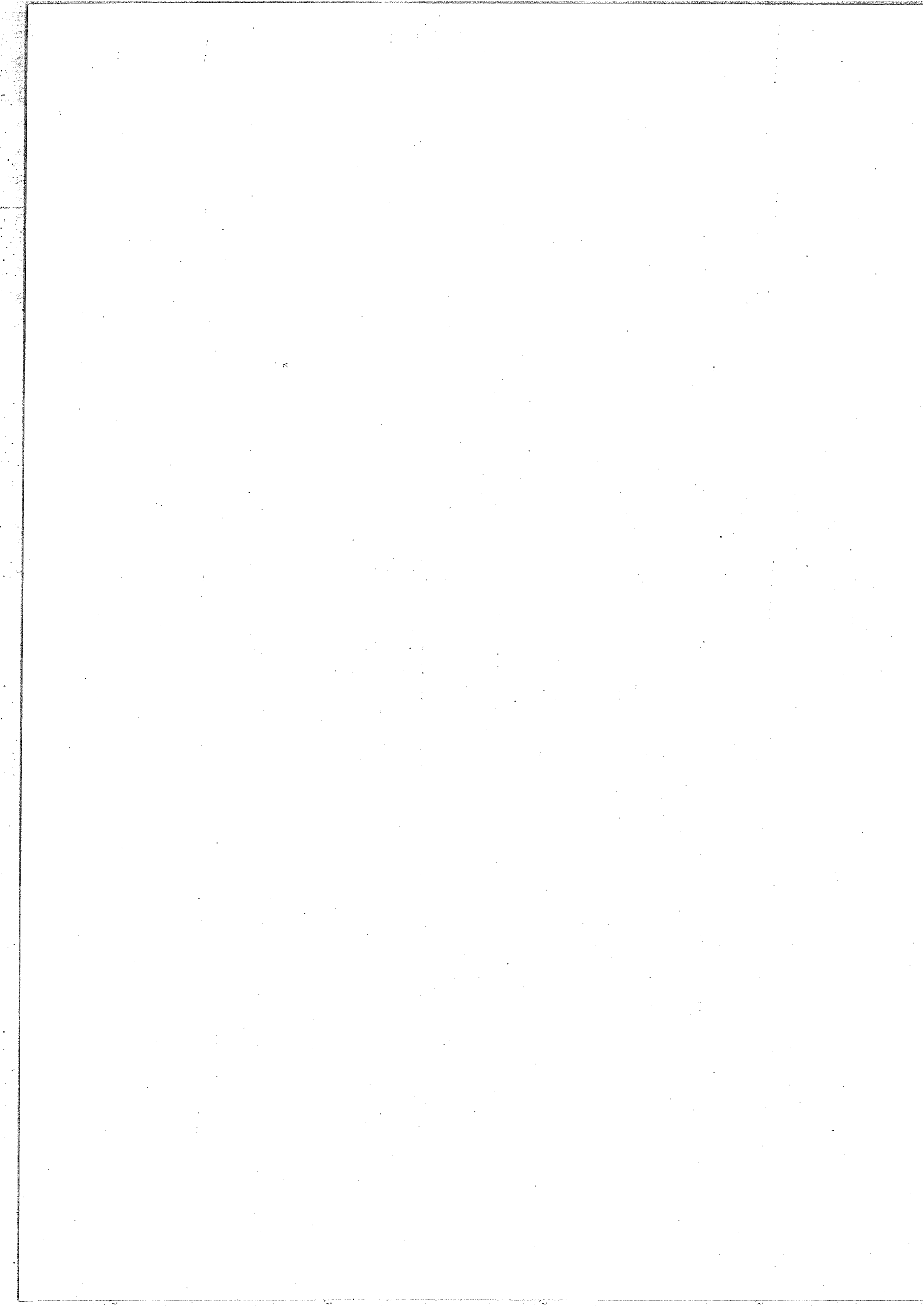


TABLEAU IV-15

Niveaux d'énergie de ^{15}N , ^{14}N , ^{16}O (en cm^{-1})

Niveau	E_{exp}	$E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}}$ $\times 10^3$	Niveau	E_{exp}	$E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}}$ $\times 10^3$
1 0 ⁰ 0	1 269.894	18	0 1 ¹ 0	585.312	-1
0 2 ⁰ 0	1 159.974	13	1 1 ¹ 0	1 862.766	-56
2 0 ⁰ 0	2 534.533	18	0 3 ¹ 0	1 736.650	7
1 2 ⁰ 0	2 439.625	-9	2 1 ¹ 0	3 135.582	-43
0 4 ⁰ 0	2 305.162	-3	1 3 ¹ 0	3 020.097	-28
0 0 ⁰ 1	2 201.605	-6	0 5 ¹ 0	2 875.771	-8
3 0 ⁰ 0	3 795.454	3	0 1 ¹ 1	2 772.703	31
2 2 ⁰ 0	3 712.131	28	3 1 ¹ 0	4 404.839	49
1 4 ⁰ 0	3 589.931	-19	2 3 ¹ 0	4 296.719	12
1 0 ⁰ 1	3 443.652	-8	1 5 ¹ 0	4 162.696	-23
0 6 ⁰ 0	3 439.374	11	1 1 ¹ 1	4 022.290	39
0 2 ⁰ 1	3 333.742	15	0 7 ¹ 0	(4 005.027)	
4 0 ⁰ 0	5 054.911	43	0 3 ¹ 1	3 896.777	-8
3 2 ⁰ 0	4 976.651	-16	4 1 ¹ 0	(5 671.420)	
2 4 ⁰ 0	4 866.893	-5	3 3 ¹ 0	(5 566.514)	
1 6 ⁰ 0	(4 726.857)		2 5 ¹ 0	(5 441.769)	
2 0 ⁰ 1	4 679.922	-8	1 7 ¹ 0	(5 293.660)	
1 2 ⁰ 1	4 585.671	68	2 1 ¹ 1	5 266.716	62
0 8 ⁰ 0	(4 564.357)		1 3 ¹ 1	(5 152.466)	
0 4 ⁰ 1	4 452.119	30	0 9 ¹ 0	(5 125.718)	
0 0 ⁰ 2	4 373.609	-8	0 5 ¹ 1	(5 009.458)	
5 0 ⁰ 0	(6 314.756)		0 1 ¹ 2	4 930.515	721
4 2 ⁰ 0	(6 233.203)		0 2 ² 0	1 170.843	15
2 6 ⁰ 0	(6 135.513)		1 2 ² 0	2 454.606	-59
3 4 ⁰ 0	(6 005.922)		0 4 ² 0	2 314.678	2
3 0 ⁰ 1	5 911.948	152	2 2 ² 0	3 733.805	3
1 8 ⁰ 0	(5 852.951)		1 4 ² 0	3 602.034	-30
2 2 ⁰ 1	5 829.910	60	0 6 ² 0	3 448.022	-10
1 4 ⁰ 1	(5 709.130)		0 2 ² 1	3 344.120	15
0 6 ⁰ 1	(5 681.229)		0 3 ³ 0	1 756.576	50
1 0 ⁰ 2	(5 587.832)		1 3 ³ 0	3 045.718	-8
0 10 ⁰ 0	(5 560.080)		0 5 ³ 0	(2 893.705)	
0 2 ⁰ 0	5 476.987	165	2 3 ³ 0	4 330.147	128
			1 5 ³ 0	4 184.742	-4
			0 7 ³ 0	(4 021.603)	
			0 3 ³ 1	3 915.839	-54

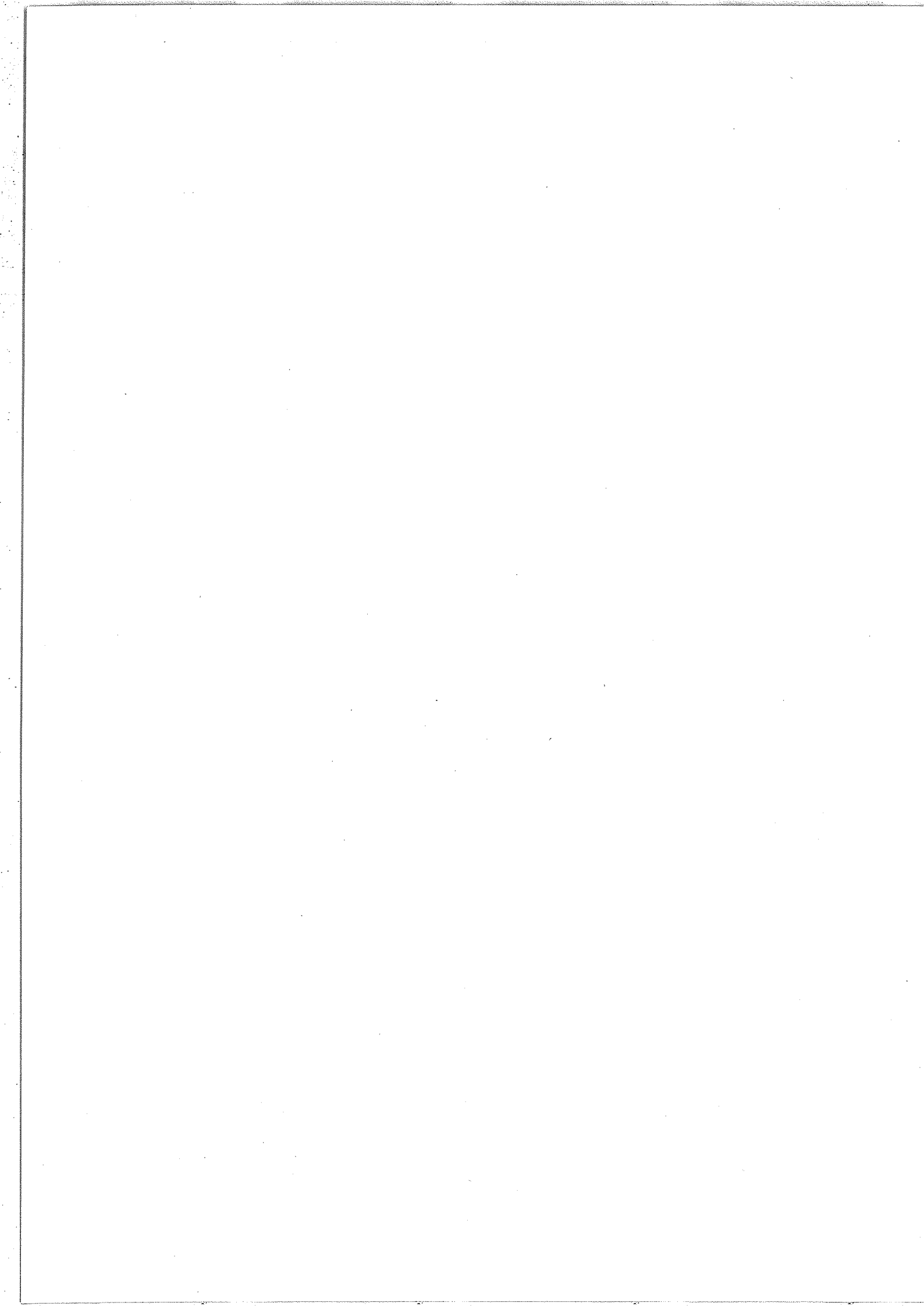


TABLEAU IV-16

Niveaux d'énergie de $^{14}\text{N}_2^{18}\text{O}$ (en cm^{-1})

Niveau	E_{exp}^a	$E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}}$ $\times 10^3$	Niveau	E_{exp}	$E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}}$ $\times 10^3$
1 0 ⁰ 0	1 246.885	7	2 1 ¹ 0	3 093.355	13
0 2 ⁰ 0	1 155.141	6	1 3 ¹ 0	2 990.177	11
2 0 ⁰ 0	2 491.187	-9	0 5 ¹ 0	2 861.628	-12
1 2 ⁰ 0	2 411.507	32	0 1 ¹ 1	2 787.017	37
0 4 ⁰ 0	2 294.017	-21	3 1 ¹ 0	(4 345.636)	
0 0 ⁰ 1	2 216.711	19	2 3 ¹ 0	(4 245.289)	
3 0 ⁰ 0	3 735.374	-2	1 5 ¹ 0	(4 125.705)	
2 2 ⁰ 0	3 661.024	13	1 1 ¹ 1	(4 014.360)	
1 4 ⁰ 0	3 555.678	16	0 7 ¹ 0	(3 983.475)	
1 0 ⁰ 1	3 434.977	29	0 3 ¹ 1	3 905.183	18
0 6 ⁰ 0	3 421.238	40	0 2 ² 0	1 168.698	31
0 2 ⁰ 1	3 344.404	42	1 2 ² 0	2 431.490	16
4 0 ⁰ 0	(4 981.688)		0 4 ² 0	(2 305.450)	
3 2 ⁰ 0	(4 903.521)		2 2 ² 0	3 691.734	123
2 4 ⁰ 0	(4 810.025)		1 4 ² 0	3 570.834	16
1 6 ⁰ 0	(4 685.598)		0 6 ² 0	3 431.403	8
2 0 ⁰ 1	(4 650.594)		0 2 ² 1	3 357.677	7
1 2 ⁰ 1	(4 572.392)		0 3 ³ 0	1 753.402	72
0 8 ⁰ 0	(4 538.571)		2 3 ³ 0	(4 287.526)	
0 4 ⁰ 1	(4 456.758)		1 5 ³ 0	(4 152.358)	
0 0 ⁰ 2	4 403.028	-41	0 7 ³ 0	(4 002.799)	
0 1 ¹ 0	584.225	7	0 3 ³ 1	3 928.673	-73
1 1 ¹ 0	1 839.936	-18			
0 3 ¹ 0	1 729.348	-13			

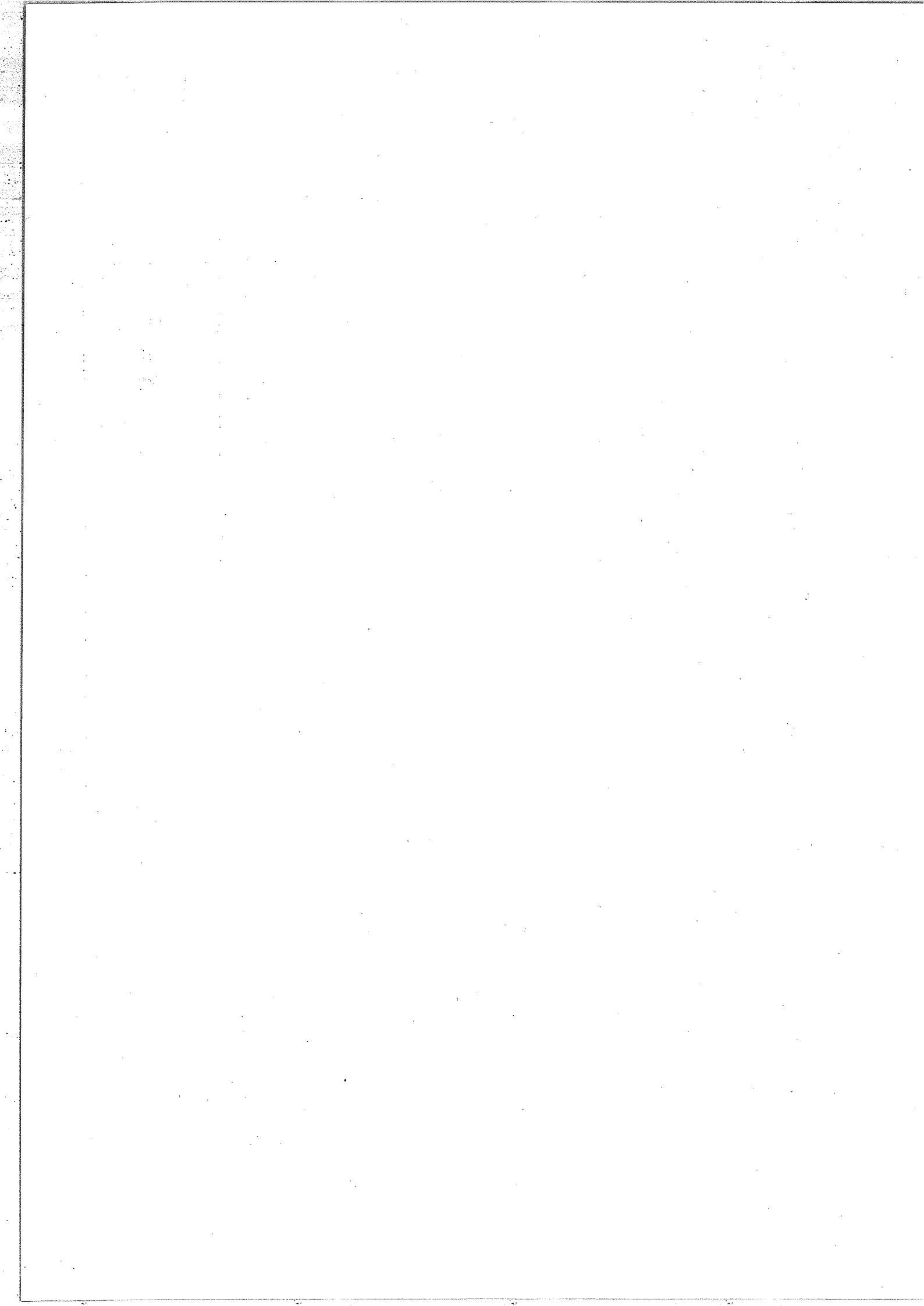


TABLEAU IV-17

Niveaux d'énergie de $^{15}\text{N}_2^{18}\text{O}$ (en cm^{-1})

Niveau	E_{exp}^a	$E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}}$ $\times 10^3$	Niveau	E_{exp}	$E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}}$ $\times 10^3$
1 0 ⁰ 0	1 225.993	-4	1 1 ¹ 0	1 800.260	-60
0 2 ⁰ 0	1 124.306	2	0 3 ¹ 0	(1 683.341)	
2 0 ⁰ 0	2 447.183	-7	2 1 ¹ 0	3 029.050	-41
1 2 ⁰ 0	(2 359.344)		1 3 ¹ 0	(2 921.895)	
0 4 ⁰ 0	(2 234.641)		0 5 ¹ 0	(2 787.929)	
0 0 ⁰ 1	2 147.588	3	0 1 ¹ 1	2 701.620	1
3 0 ⁰ 0	3 665.004	-34	3 1 ¹ 0	4 254.570	33
2 2 ⁰ 0	3 587.719	16	2 3 ¹ 0	4 154.075	13
1 4 ⁰ 0	(3 474.346)		1 5 ¹ 0	(4 029.593)	
1 0 ⁰ 1	3 347.391	-11	1 1 ¹ 1	3 908.560	-45
0 6 ⁰ 0	(3 334.543)		0 7 ¹ 0	(3 883.120)	
0 2 ⁰ 1	3 246.020	-32	0 3 ¹ 1	3 792.380	-75
4 0 ⁰ 0	4 881.538	-18	4 1 ¹ 1	(5 477.670)	
3 2 ⁰ 0	4 808.733	-58	3 3 ¹ 0	(5 330.009)	
2 4 ⁰ 0	(4 706.807)		2 5 ¹ 0	(5 263.976)	
1 6 ⁰ 0	(4 576.663)		1 7 ¹ 0	(5 126.254)	
2 0 ⁰ 1	4 541.958	-33	2 1 ¹ 1	5 110.800	-84
1 2 ⁰ 1	4 455.079	-6	1 3 ¹ 1	5 005.020	-53
0 8 ⁰ 0	(4 425.673)		0 9 ¹ 0	(4 970.140)	
0 4 ⁰ 1	(4 331.469)		0 5 ¹ 1	(4 872.486)	
0 0 ⁰ 2	4 266.983	-27	0 1 ¹ 2	4 807.860	659
0 1 ¹ 0	567.210	-3			

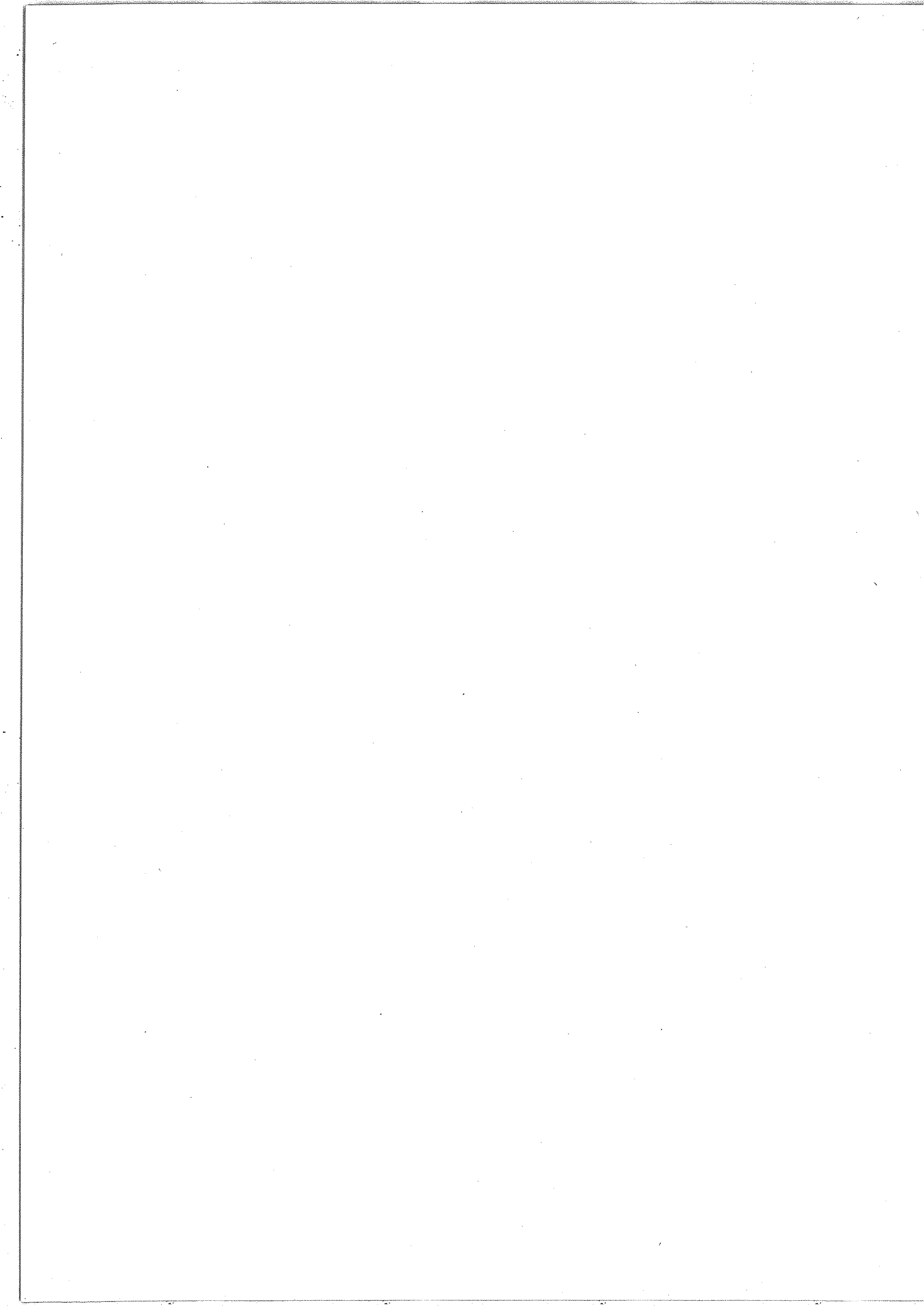


TABLEAU IV-18

Niveaux d'énergie de $^{15}_N^{14}_N^{18}_O$ (en cm^{-1})

Niveau	E_{exp}^a	$E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}}$ $\times 10^3$	Niveau	E_{exp}	$E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}}$ $\times 10^3$
1 0 ⁰ 0	(1 232.854)		3 0 ⁰ 0	(3 699.502)	
0 2 ⁰ 0	(1 146.192)		2 2 ⁰ 0	(3 623.974)	
			1 4 ⁰ 0	(3 523.439)	
2 0 ⁰ 0	2 465.032	-10	1 0 ⁰ 1	3 398.367	19
1 2 ⁰ 0	2 388.429	27	0 6 ⁰ 0	(3 392.158)	
0 4 ⁰ 0	(2 275.276)		0 2 ⁰ 1	(3 312.802)	
0 0 ⁰ 1	2 194.045	7			
			0 1 ¹ 0	580.739	2
			2 1 ¹ 0	(3 065.578)	
			1 3 ¹ 0	(2 963.592)	
			0 5 ¹ 0	(2 838.093)	
			0 1 ¹ 1	2 760.885	18

Niveaux d'énergie de $^{14}_N^{15}_N^{18}_O$ (en cm^{-1})

Niveau	E_{exp}^a	$E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}}$ $\times 10^3$	Niveau	E_{exp}	$E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}}$ $\times 10^3$
1 0 ⁰ 0	(1 240.325)		3 0 ⁰ 0	(3 704.147)	
0 2 ⁰ 0	(1 132.631)		2 2 ⁰ 0	(3 622.678)	
			1 4 ⁰ 0	(3 504.952)	
2 0 ⁰ 0	2 474.672	-12	1 0 ⁰ 1	3 385.193	5
1 2 ⁰ 0	2 381.206	-13	0 6 ⁰ 0	(3 362.109)	
0 4 ⁰ 0	(2 252.323)		0 2 ⁰ 1	(3 277.760)	
0 0 ⁰ 1	2 171.044	12			
			0 1 ¹ 0	570.779	-2
			2 1 ¹ 0	3 058.211	-36
			1 3 ¹ 0	(2 947.584)	
			0 5 ¹ 0	(2 810.289)	
			0 1 ¹ 1	2 728.631	20

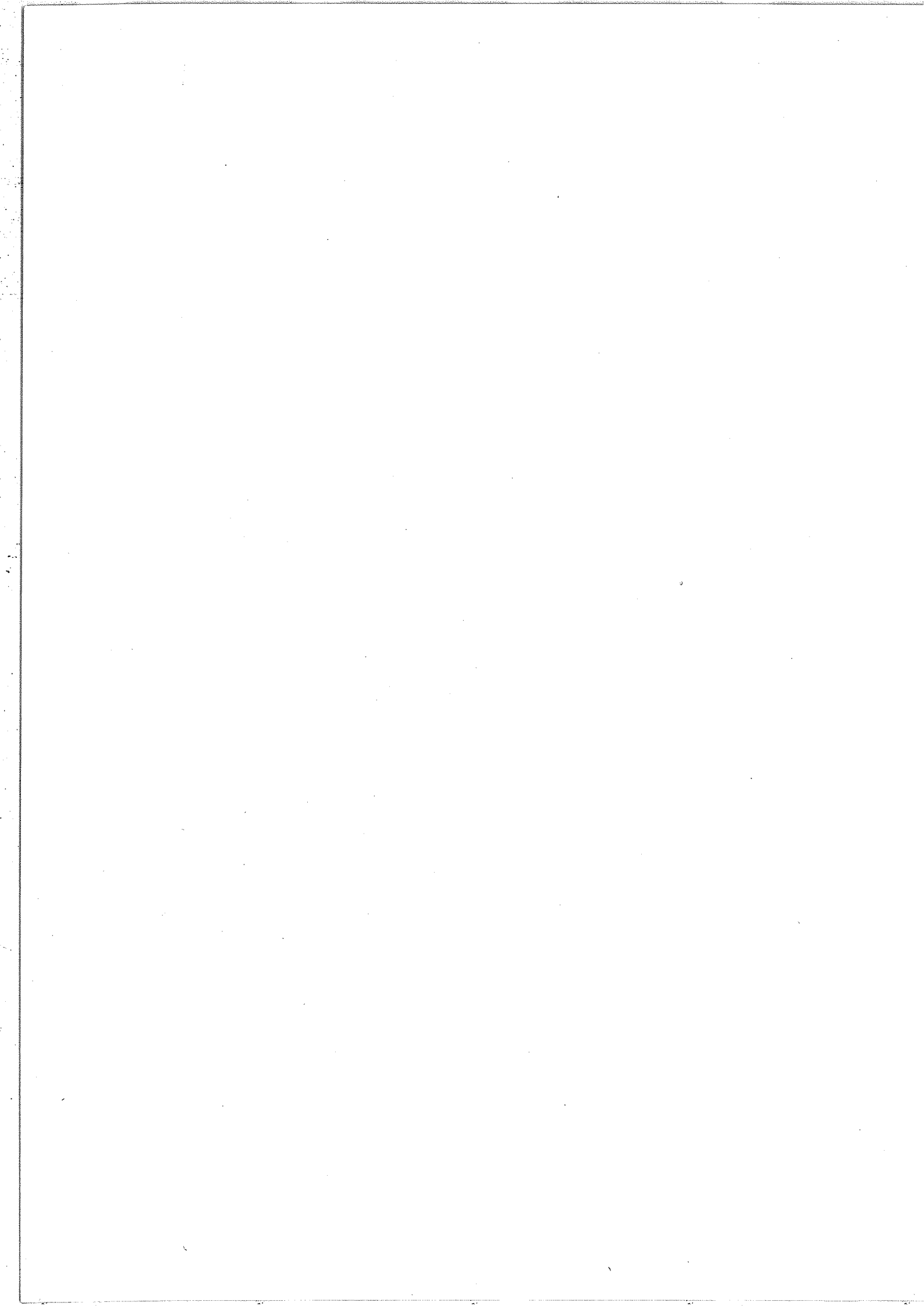


TABLEAU IV-19

Niveaux d'énergie de $^{14}\text{N}_2^{17}\text{O}$ (en cm^{-1})

Niveau	E_{exp}^a	$E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}}$ $\times 10^3$	Niveau	E_{exp}	$E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}}$ $\times 10^3$
1 0 ⁰ 0	(1 264.698)		0 1 ¹ 0	586.362	5
0 2 ⁰ 0	(1 161.535)		1 1 ¹ 0	1 858.756	-43
2 0 ⁰ 0	2 524.673	4	0 3 ¹ 0	(1 738.994)	
1 2 ⁰ 0	2 435.727	17	2 1 ¹ 0	(3 126.967)	
0 4 ⁰ 0	(2 308.024)		1 3 ¹ 0	(3 016.948)	
0 0 ⁰ 1	2 220.073	15	0 5 ¹ 0	(2 879.310)	
			0 1 ¹ 1	2 792.368	46

Niveaux d'énergie de $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{17}\text{O}$ (en cm^{-1})

Niveau	E_{exp}	$E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}}$ $\times 10^3$
1 0 ⁰ 0	(1 259.250)	
0 2 ⁰ 0	(1 138.315)	
2 0 ⁰ 0	2 511.214	-26
1 2 ⁰ 0	(2 405.116)	
0 4 ⁰ 0	(2 264.920)	
0 0 ⁰ 1	2 174.164	-25

Niveaux d'énergie de $^{15}\text{N}_2^{17}\text{O}$ (en cm^{-1})

Niveau	E_{exp}	$E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}}$ $\times 10^3$
1 0 ⁰ 0	(1 244.565)	
0 2 ⁰ 0	(1 130.231)	
2 0 ⁰ 0	2 482.850	-26
1 2 ⁰ 0	(2 383.313)	
0 4 ⁰ 0	(2 247.742)	
0 0 ⁰ 1	2 150.949	-36

Niveaux d'énergie de $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{17}\text{O}$ (en cm^{-1})

Niveau	E_{exp}	$E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}}$ $\times 10^3$
1 0 ⁰ 0	(1 250.166)	
0 2 ⁰ 0	(1 153.040)	
2 0 ⁰ 0	2 497.096	-34
1 2 ⁰ 0	(2 413.126)	
0 4 ⁰ 0	(2 290.000)	
0 0 ⁰ 1	2 197.648	-28

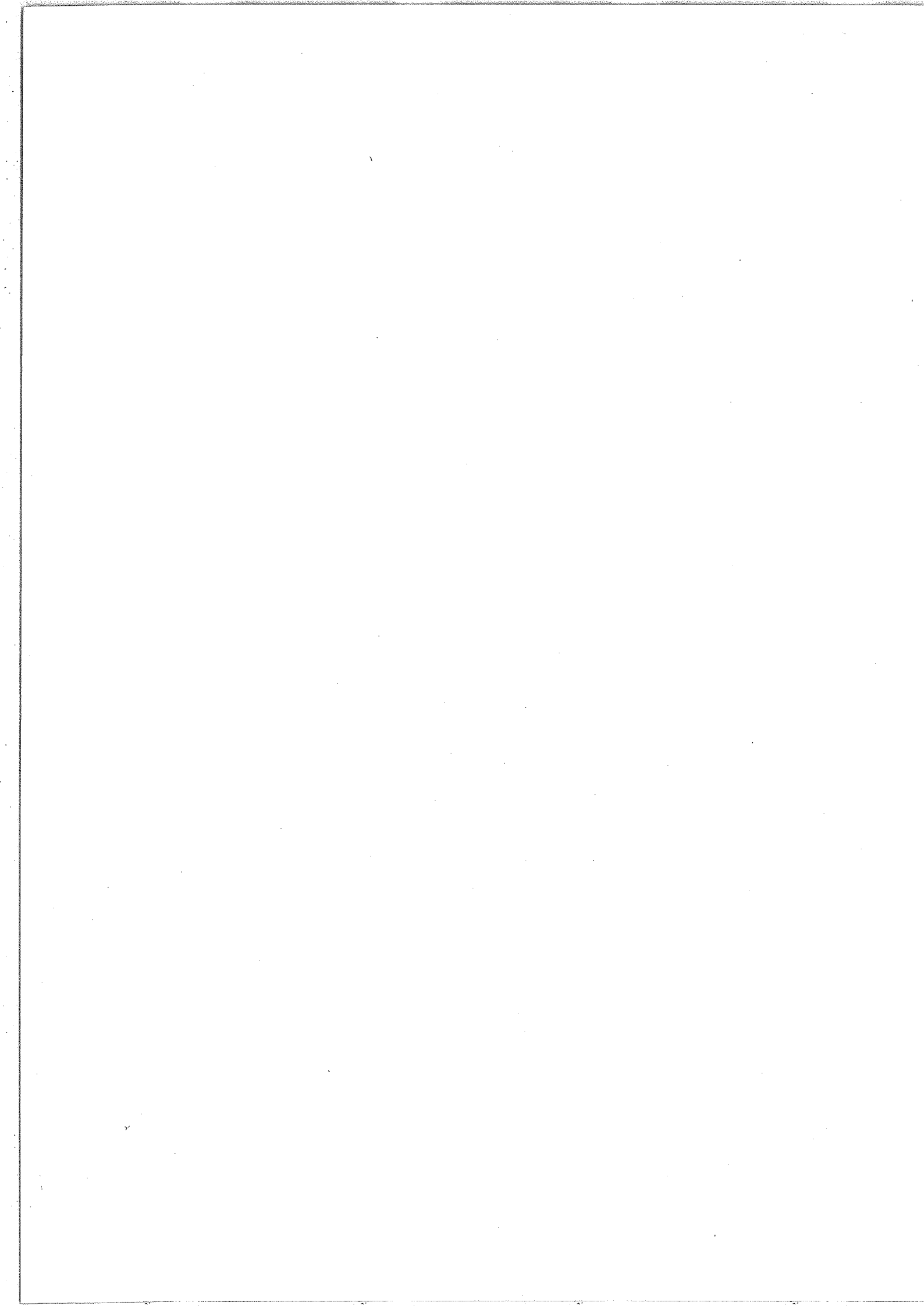


TABLEAU IV-20

Isotope	Moyenne Pondérée M	Moyenne des écarts absolus N
446	1.8	48
456	1.1	41
556	1.5	42
546	1.3	31
448	1.2	26
458	0.09	14
558	0.5	29
548	0.1	14
447	0.3	21
457	0.4	25
557	0.5	31
547	0.5	31

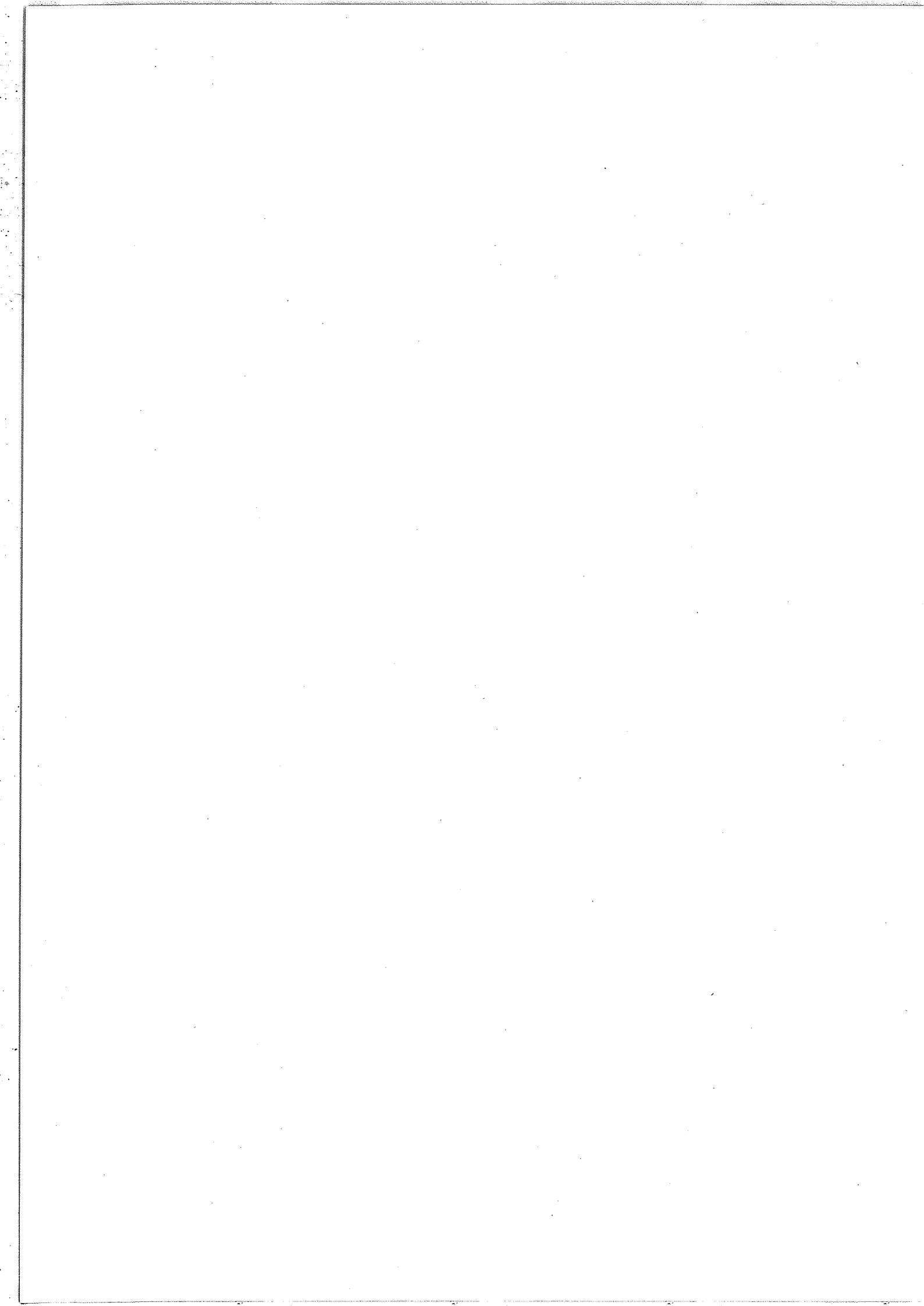
Valeurs de la Moyenne Pondérée M et de la moyenne des écarts absolus N (en 10^{-3} cm^{-1}) :

$$M = \frac{\sum_{i=1}^n |\Delta E_i| P_i}{\sum_{i=1}^n P_i}$$

n : nombre de niveaux
i de poids P_i .

$$N = \frac{\sum_{i=1}^n |\Delta E_i|}{n}$$

Codage isotopes : 456 \equiv $^{14}_N$ $^{15}_N$ $^{16}_O$.



"2" à $(q_{21}^2 + q_{22}^2)$ et "3" à q_3 . Par exemple 11223 est le coefficient k_{11223} de l'opérateur $q_1^2(q_{21}^2 + q_{22}^2)q_3$.

b) - Constantes spectroscopiques

Dans les Tableaux IV-6 à 8, nous donnons pour les 12 variétés isotopiques la liste des constantes spectroscopiques qui figurent dans l'expression de la matrice énergie associée à l'hamiltonien H^\dagger . Ces constantes sont définies par les relations (IV-6 à 12). Sur ces mêmes tableaux nous avons donné les valeurs des coefficients de couplage de Coriolis : $\zeta_{22,1}^x$ et $\zeta_{22,3}^x$.

Dans les Tableaux IV-9 à 11, nous donnons les valeurs, pour les 12 variétés isotopiques, des coefficients ω^0 , x^0 , y_{iell}^0 figurant dans l'expression de l'énergie rapportée à l'énergie du niveau fondamental 00^00 . (expression IV-13)

c) - Energie des niveaux de vibration

Dans les Tableaux IV-12 à 19, on trouve pour chacune des 12 variétés isotopiques :

- dans la colonne niveau l'attribution vibrationnelle des niveaux groupés en polyades de résonance ;

- dans la colonne E_{exp} la valeur expérimentale de l'énergie en cm^{-1} . Les valeurs entre parenthèses sont des valeurs

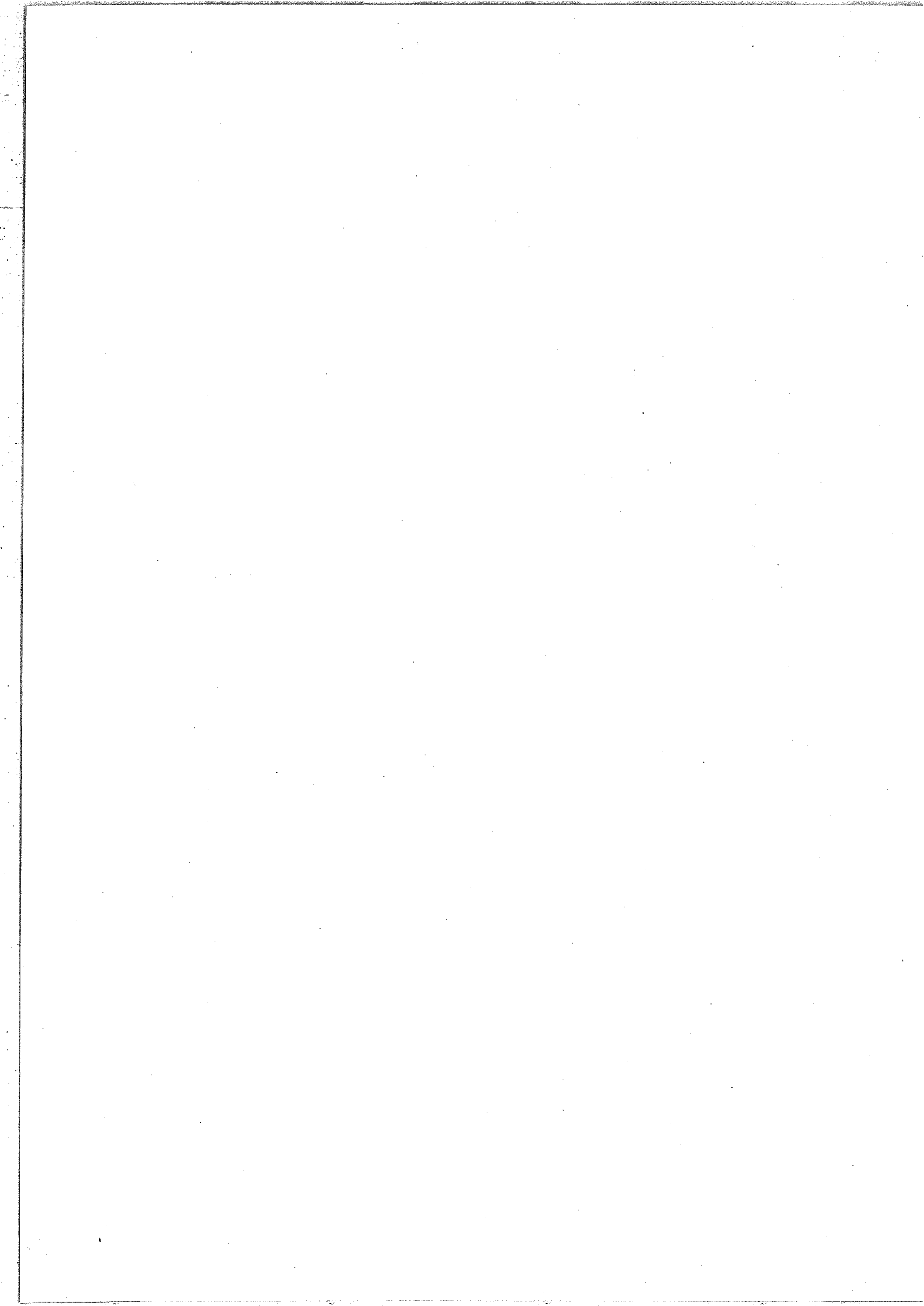
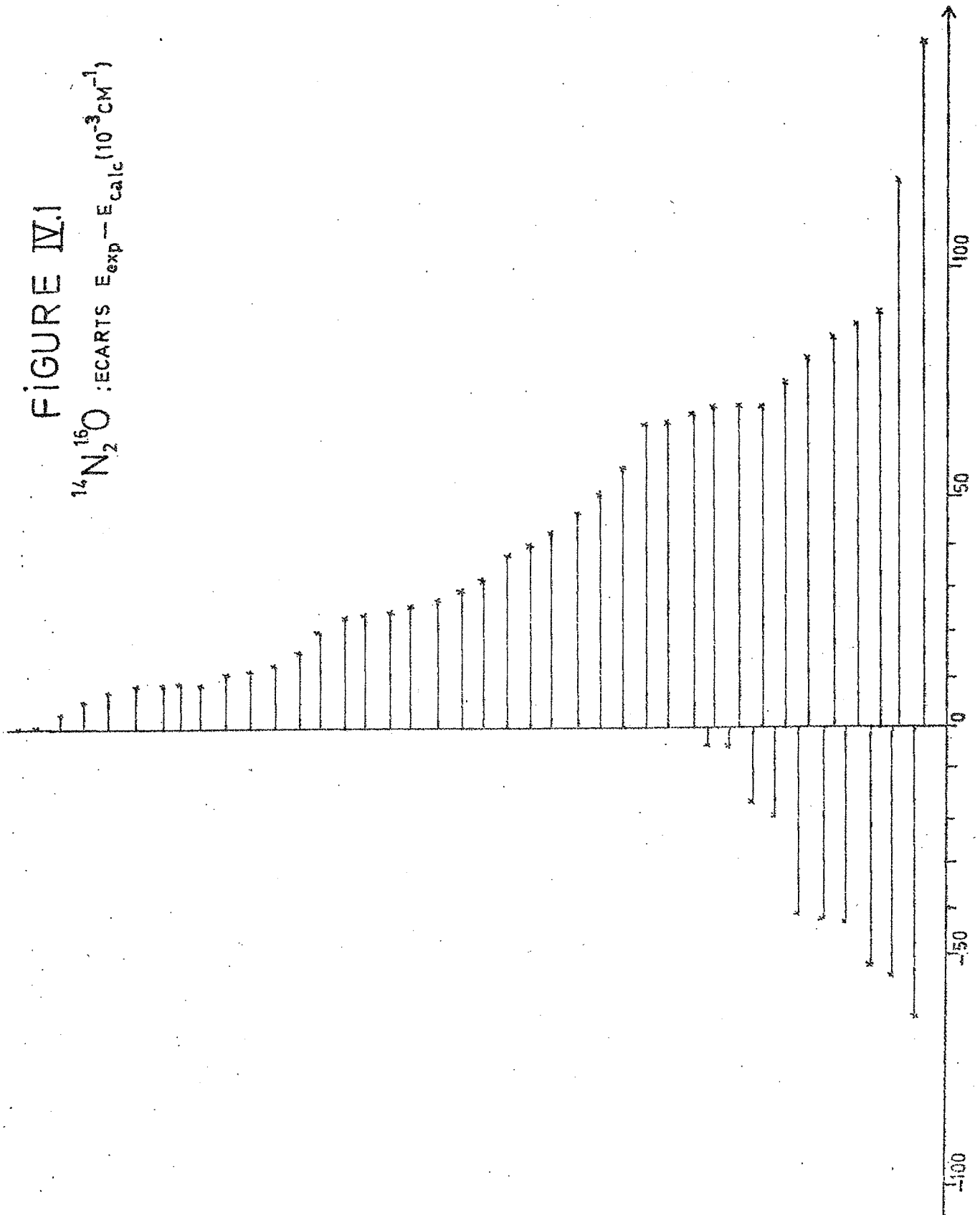


FIGURE IV.1

$^{14}\text{N}_2^{15}\text{O}$: ECARTS $E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}}$ (10^{-3}CM^{-1})



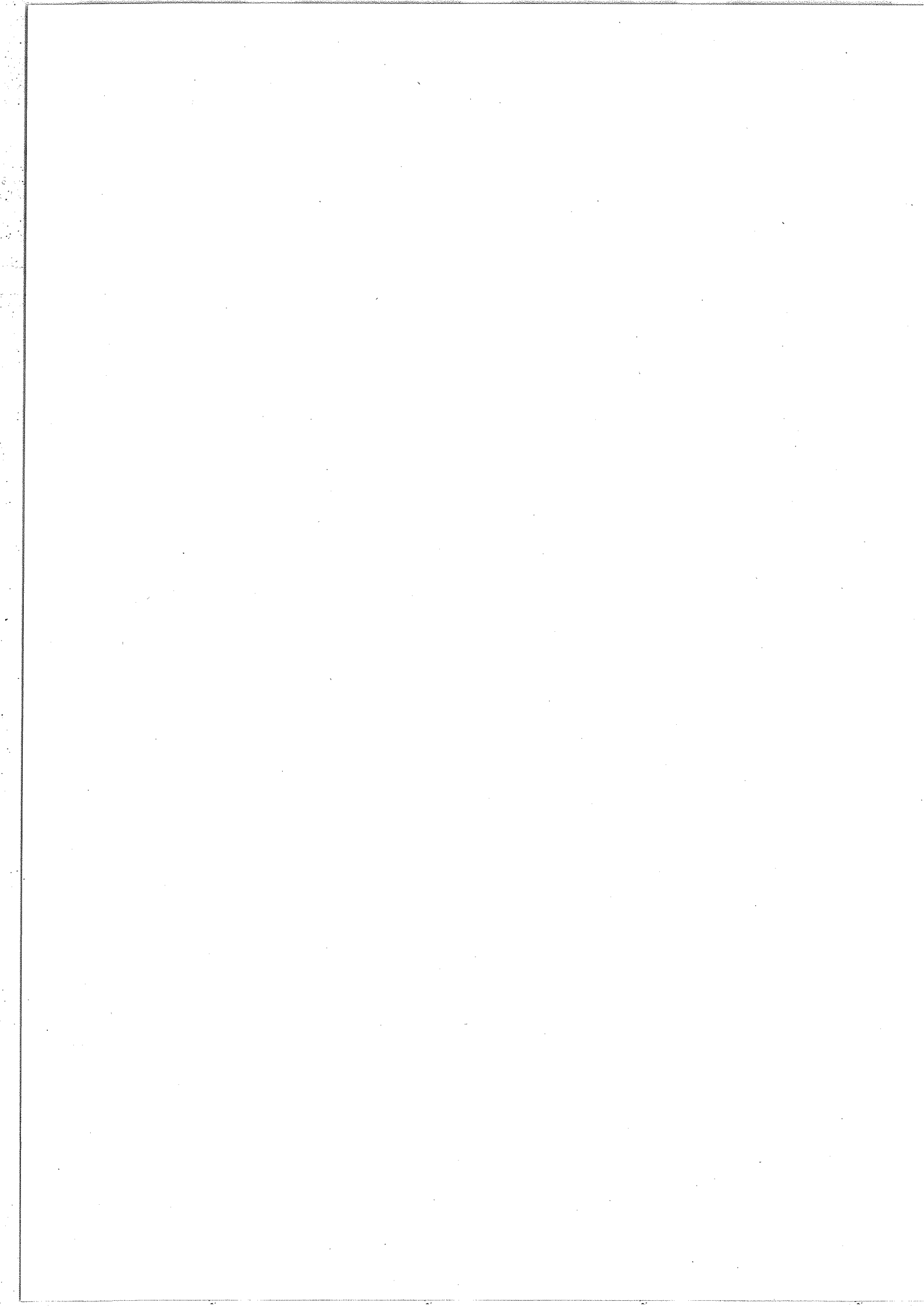
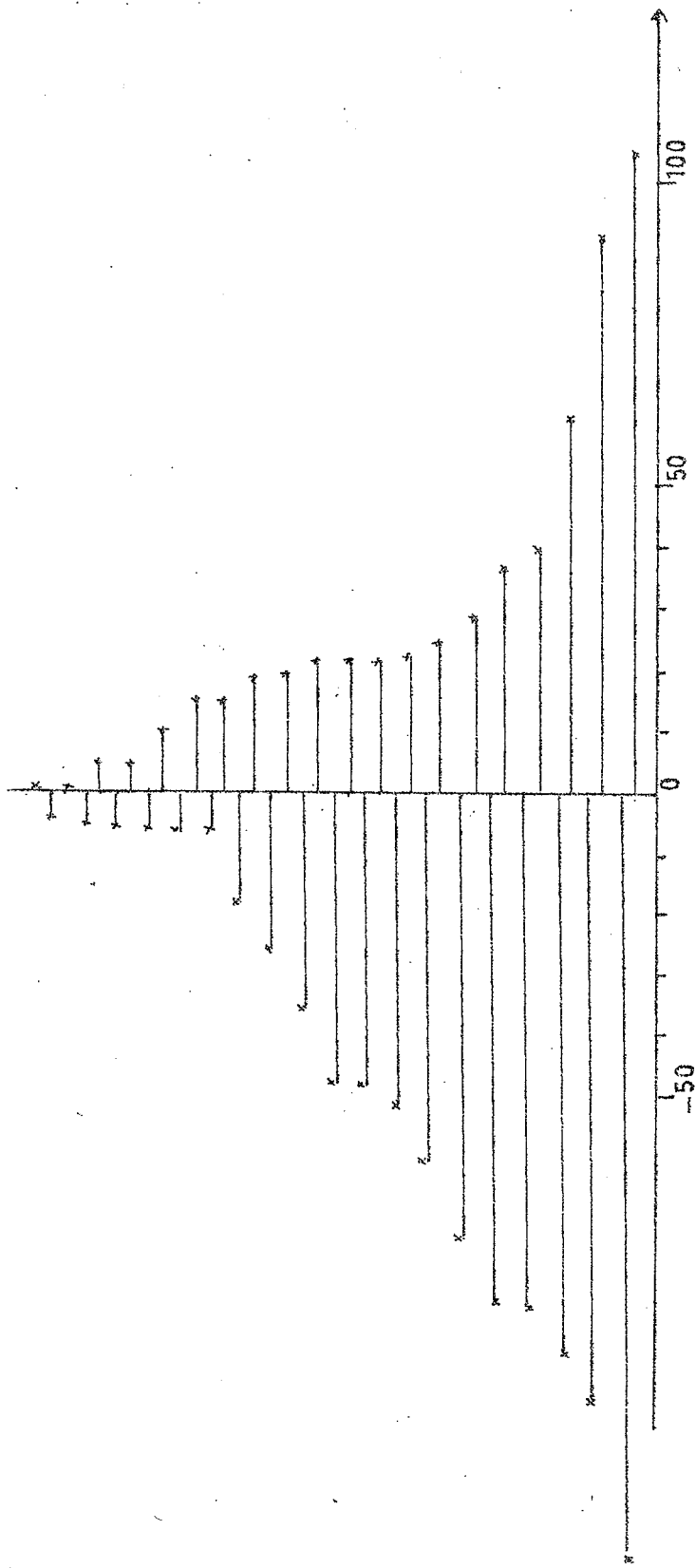


FIGURE IV2

$^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$: ECARTS $E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}}$ (10^{-3}cm^{-1})



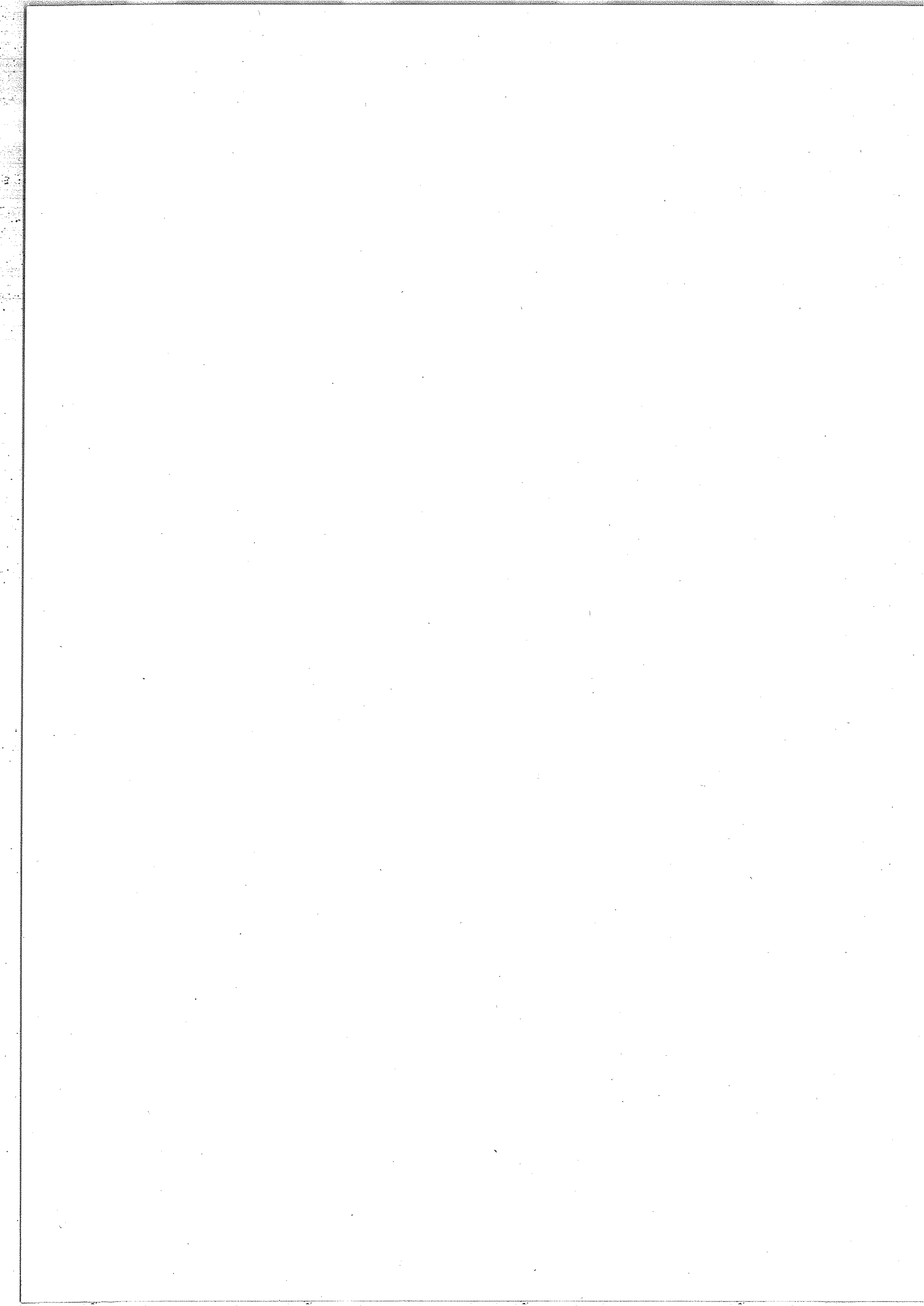
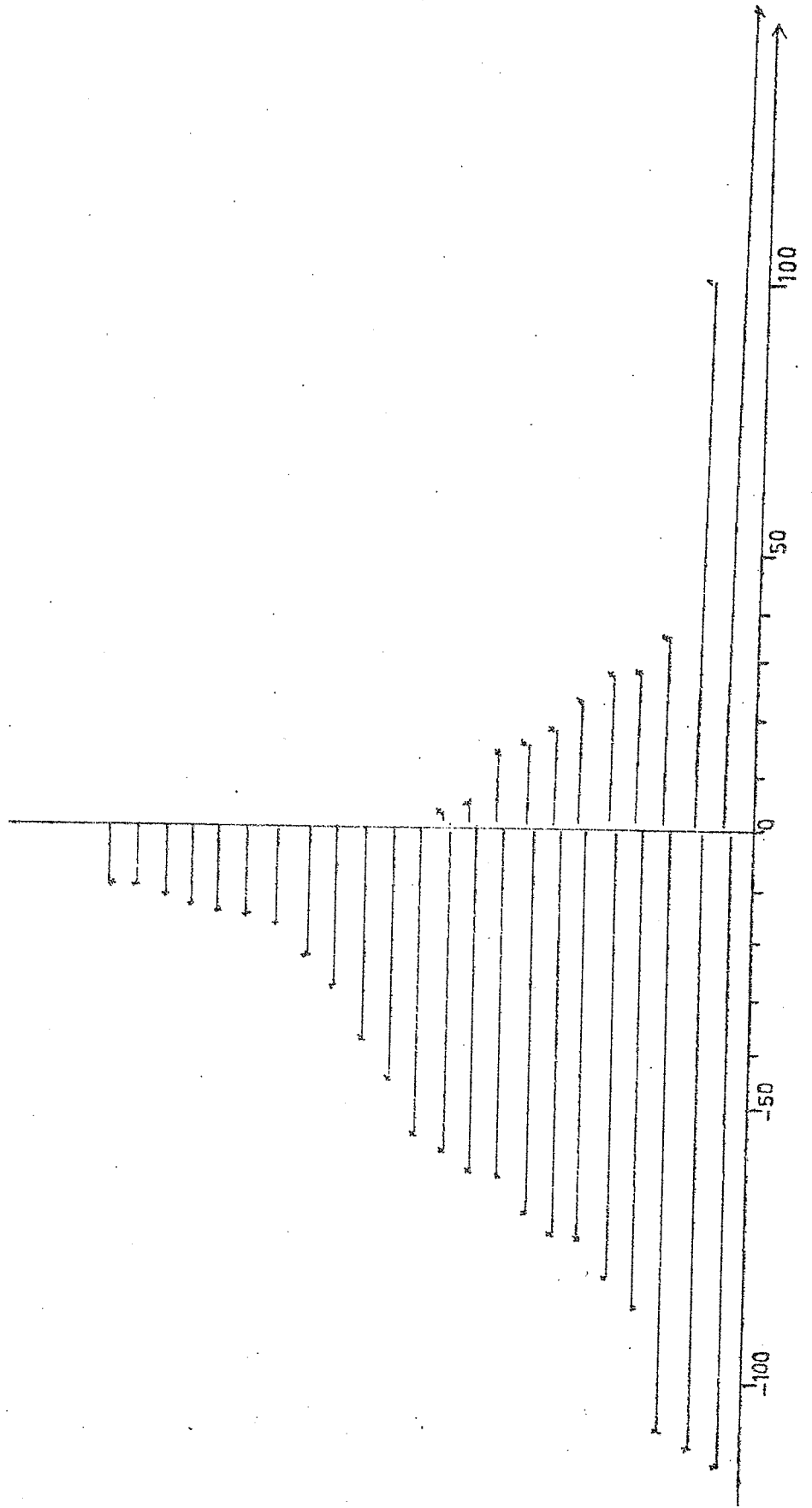


FIGURE IV.3

$^{15}\text{N}_2^{16}\text{O}$: ECARTS $E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}}$ (10^{-3} CM^{-1})



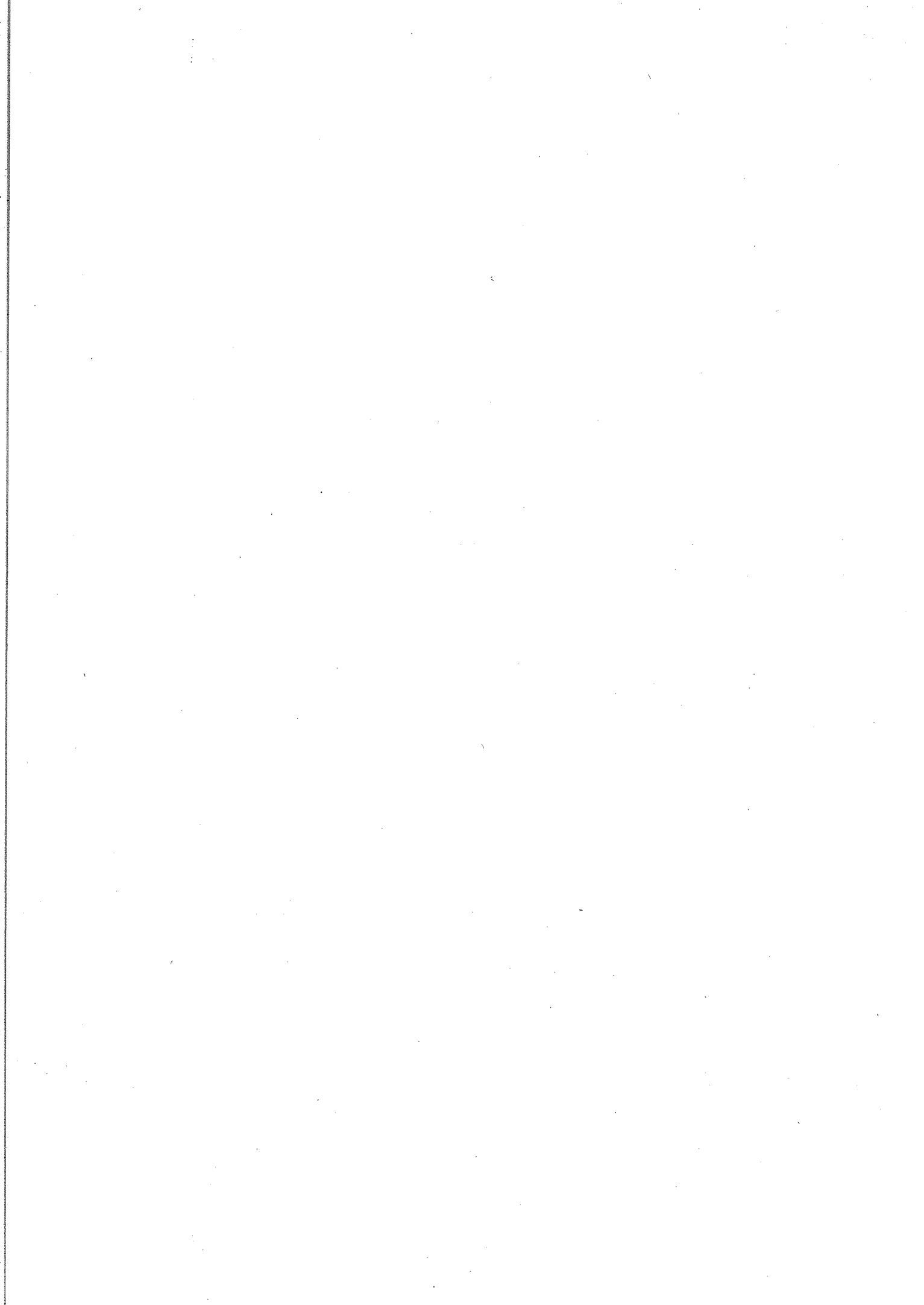
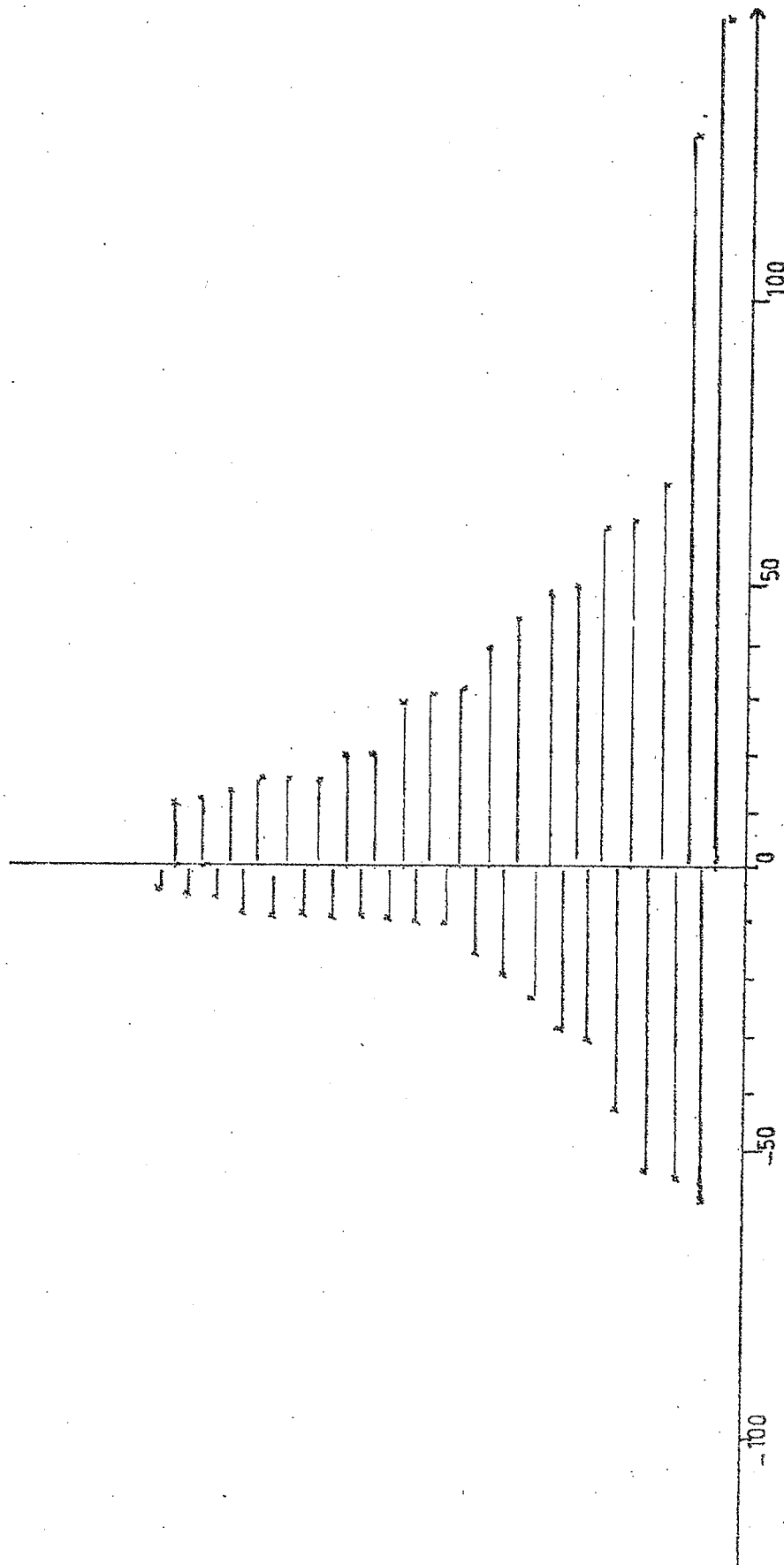


FIGURE IV4

$^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$: ECARTS $E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}} (10^{-3} \text{ cm}^{-1})$



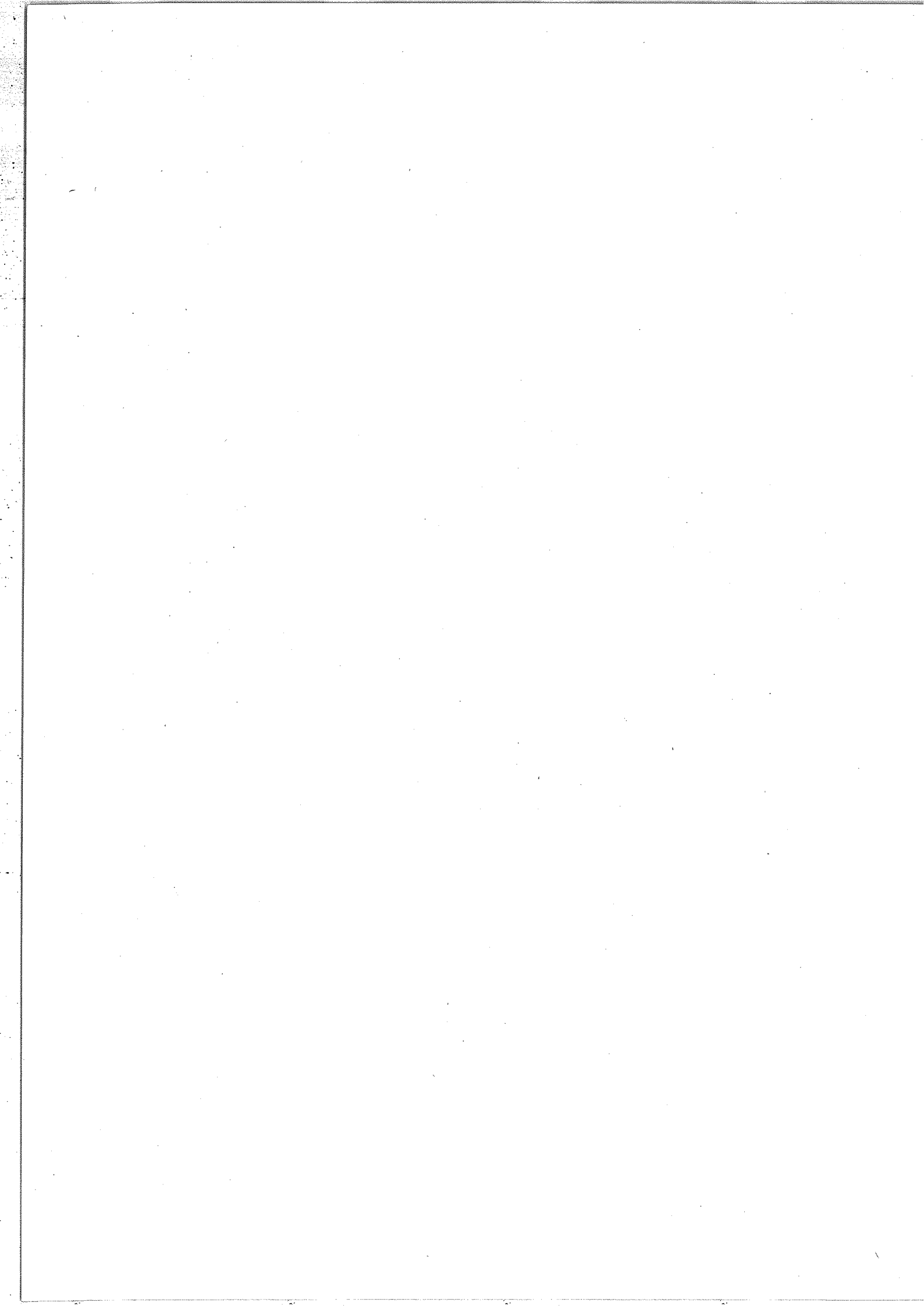
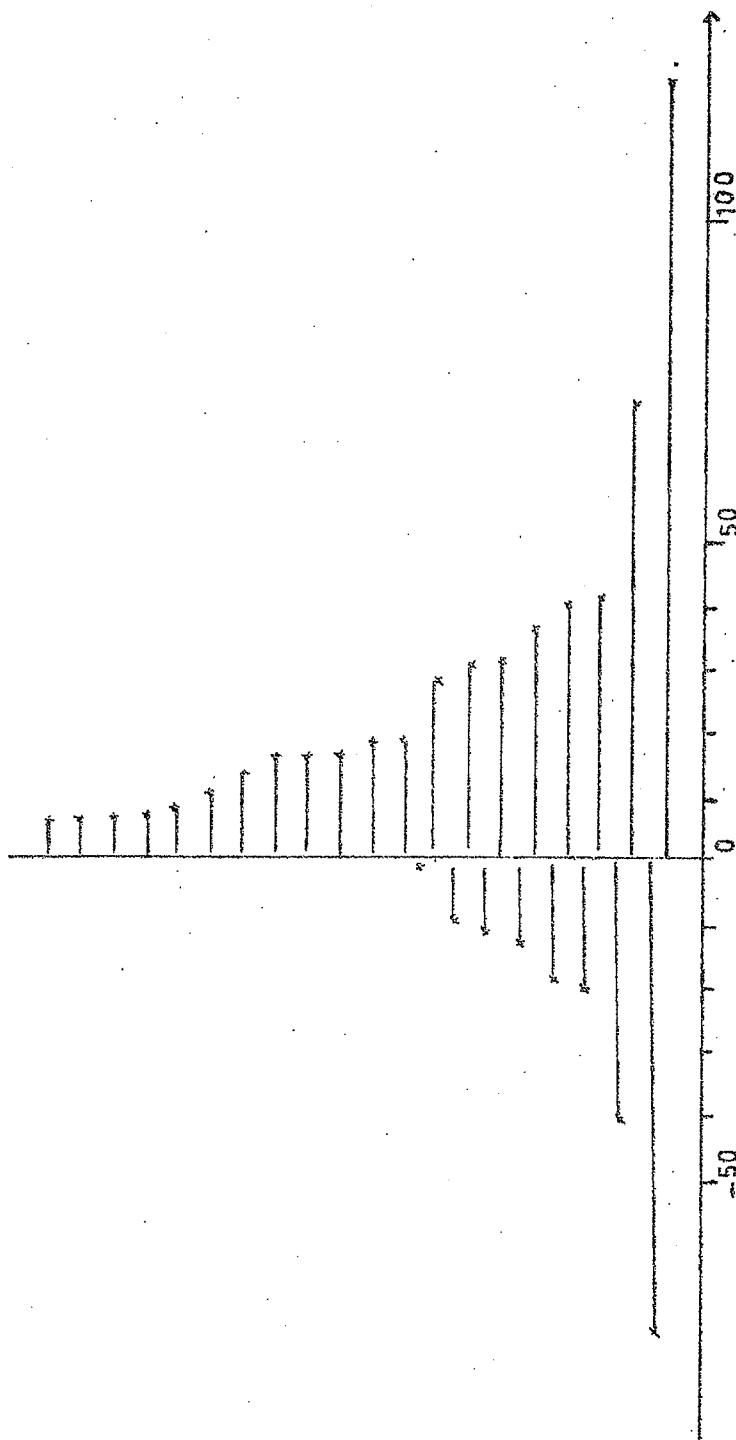


FIGURE IV.5

$^{14}\text{N}_2^{18}\text{O}$: ECARTS $E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}} (10^{-3} \text{cm}^{-1})$



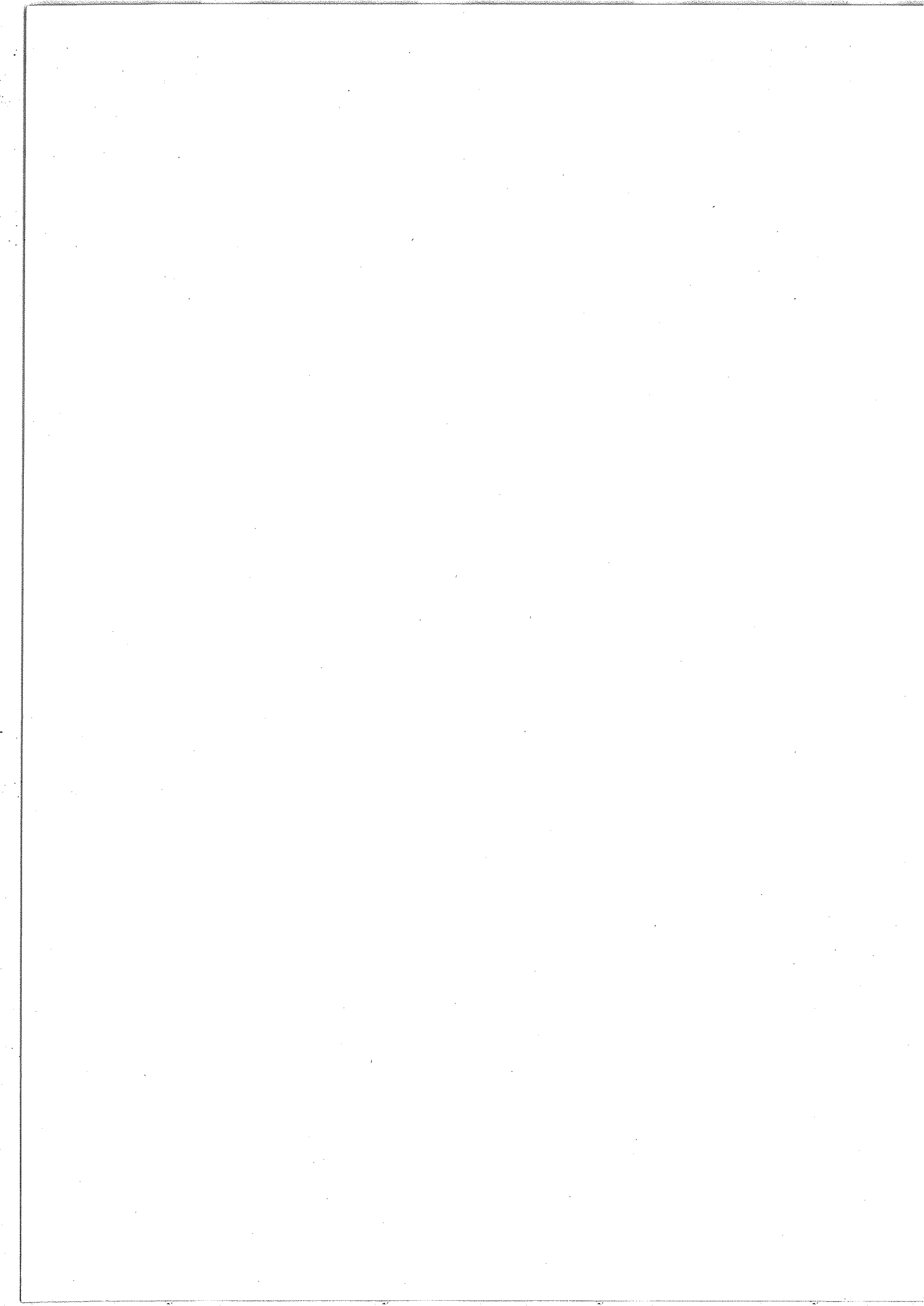
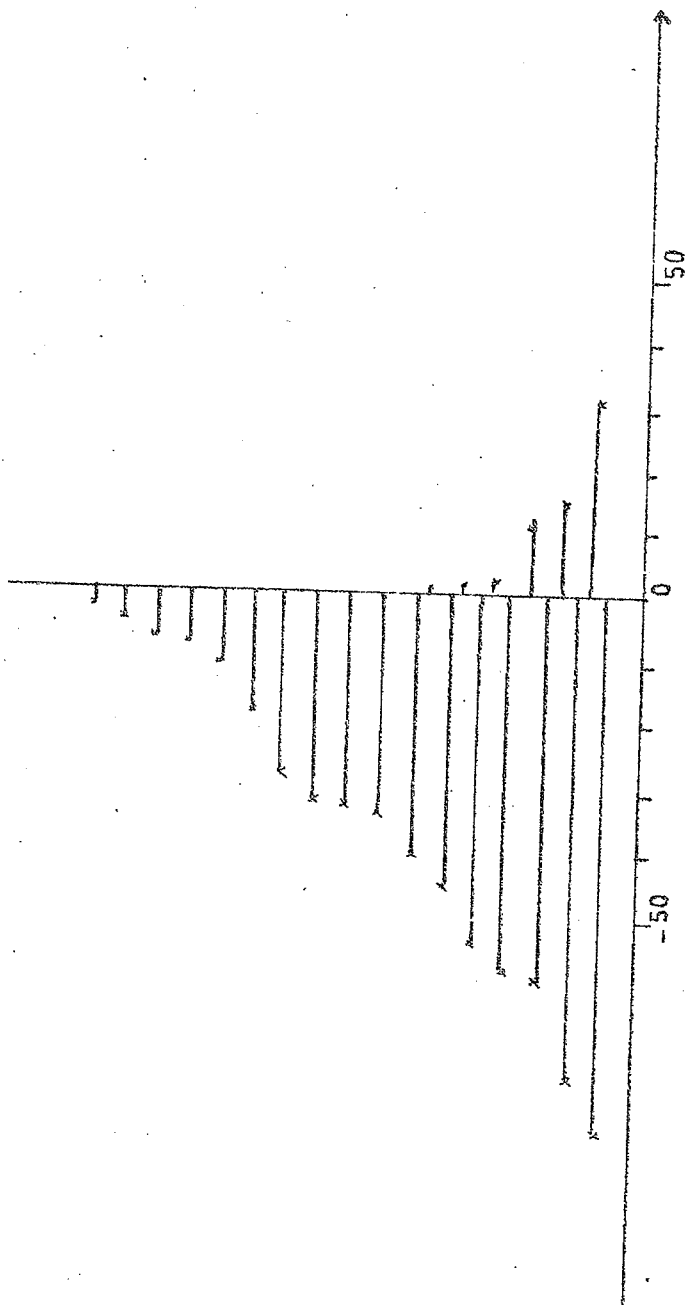
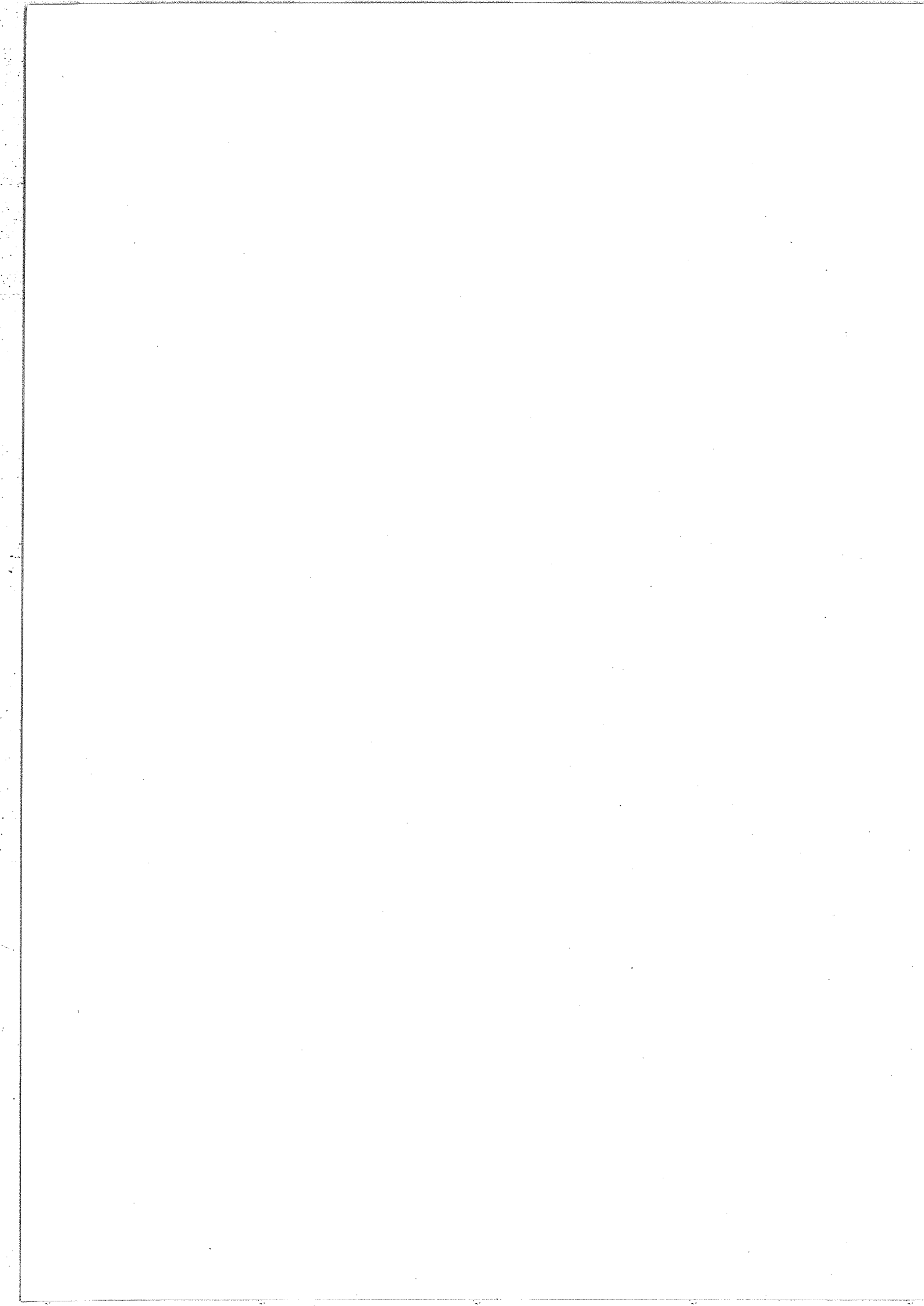


FIGURE IV.6

$^{15}\text{N}_2\text{O}$: ECARTS $E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}} (10^{-3} \text{ cm}^{-1})$





calculées ;

- dans la colonne $E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}}$ la différence en 10^{-3} cm^{-1} entre la valeur expérimentale et la valeur calculée de l'énergie.

Afin de juger la qualité de l'ensemble des résultats, nous donnons dans le Tableau IV-20 la moyenne pondérée M et la moyenne des écarts absolus N pour toutes les variétés isotopiques. Les quantités M et N sont définies par les expressions suivantes :

$$M = \frac{1}{\sum_{i=1}^n P_i} \sum_{i=1}^n |E_{\text{obs}}^i - E_{\text{calc}}^i| P_i$$

$$N = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |E_{\text{obs}}^i - E_{\text{calc}}^i|$$

où n est le nombre de niveaux vibrationnels étudiés et P_i le poids statistique du niveau i .

Sur les figures IV-1 à 6 nous avons porté les écarts entre les valeurs théoriques et expérimentales des niveaux de 6 variétés isotopiques. En abscisse sont portés les écarts en 10^{-3} cm^{-1} . Chaque segment horizontal représente la valeur d'un écart. Les segments sont tracés de bas en haut par valeur décroissante. Nous mettons ainsi en évidence des déviations systématiques quant au signe de la différence $E_{\text{obs}} - E_{\text{calc}}$. Les écarts sont nettement positifs pour les variétés 446, 448. La moyenne des écarts est sensiblement nulle pour les variétés 456, 546. La moyenne est négative pour les variétés 556, 558. Ces

constatations peuvent, peut être, s'expliquer par le fait que l'approximation de BORN-OPPENHEIMER est à la limite de sa validité.

E - Discussion des résultats

Deux questions se posent lorsqu'on dispose de la valeur des coefficients du développement de la fonction énergie potentielle :

- comment sont restitués les niveaux d'énergie élevés ;
- savoir si la solution trouvée peut être extrapolée au cas de la vibration-rotation.

a) - Niveaux d'énergie élevés

A l'aide de la solution du paragraphe D nous avons calculé les positions des niveaux du domaine photographique donnés par la Table IV-8. L'accord n'est pas très satisfaisant comme le montre la Table IV-9.

Nous remarquons cependant qu'il n'y a aucune ambiguïté d'attribution des niveaux dans les grandes polyades auxquelles ils appartiennent. Les calculs que nous avons réalisés présentent donc l'intérêt de prévoir la position spectrale des niveaux non observés. Ils présentent en outre l'intérêt de réduire la grande masse de données expérimentales de l'infrarouge moyen à un petit nombre de constantes.

Pour améliorer l'accord entre les nombres d'ondes théoriques et expérimentaux on peut songer à itérer avec

TABLE IV-9

SOLUTION D) APPLIQUEE AUX NIVEAUX DU DOMAINE PHOTOGRAPHIQUE [28]

a N	Attribution des niveaux		$E_{\text{obs}} (\text{cm}^{-1})$	$E_{\text{obs}} - E_{\text{calc}} (\text{cm}^{-1})$
	Ancienne A	Nouvelle C		
20	50 ⁰ 0	(50 ⁰ 1) _I	8452.69	-1.05
	42 ⁰ 0	(50 ⁰ 1) _{II}	8376.39	-1.40
	34 ⁰ 0	(50 ⁰ 1) _{III}	8276.40	-0.39
	30 ⁰ 2	(30 ⁰ 2) _I	*8083.954	0.91
	22 ⁰ 2	(30 ⁰ 2) _{II}	*7998.590	1.91
	10 ⁰ 3	10 ⁰ 3	*7782.659	-0.40
25	52 ⁰ 1	(60 ⁰ 1) _{II}	9606.35	-3.55
	44 ⁰ 1	(60 ⁰ 1) _{III}	9517.92	-2.30
	40 ⁰ 2	(40 ⁰ 2) _I	9295.04	1.65
	32 ⁰ 2	(40 ⁰ 2) _{II}	9219.12	2.46
	24 ⁰ 2	(40 ⁰ 2) _{III}	9108.39	3.38
	20 ⁰ 3	(20 ⁰ 3) _I	8976.49	-0.84
	12 ⁰ 3	(20 ⁰ 3) _{II}	8877.07	4.39
	00 ⁰ 4	00 ⁰ 4	8714.15	-1.91

^a Dimension de la polyade complète à laquelle appartiennent ces niveaux.

* Niveaux de la réf. [27].

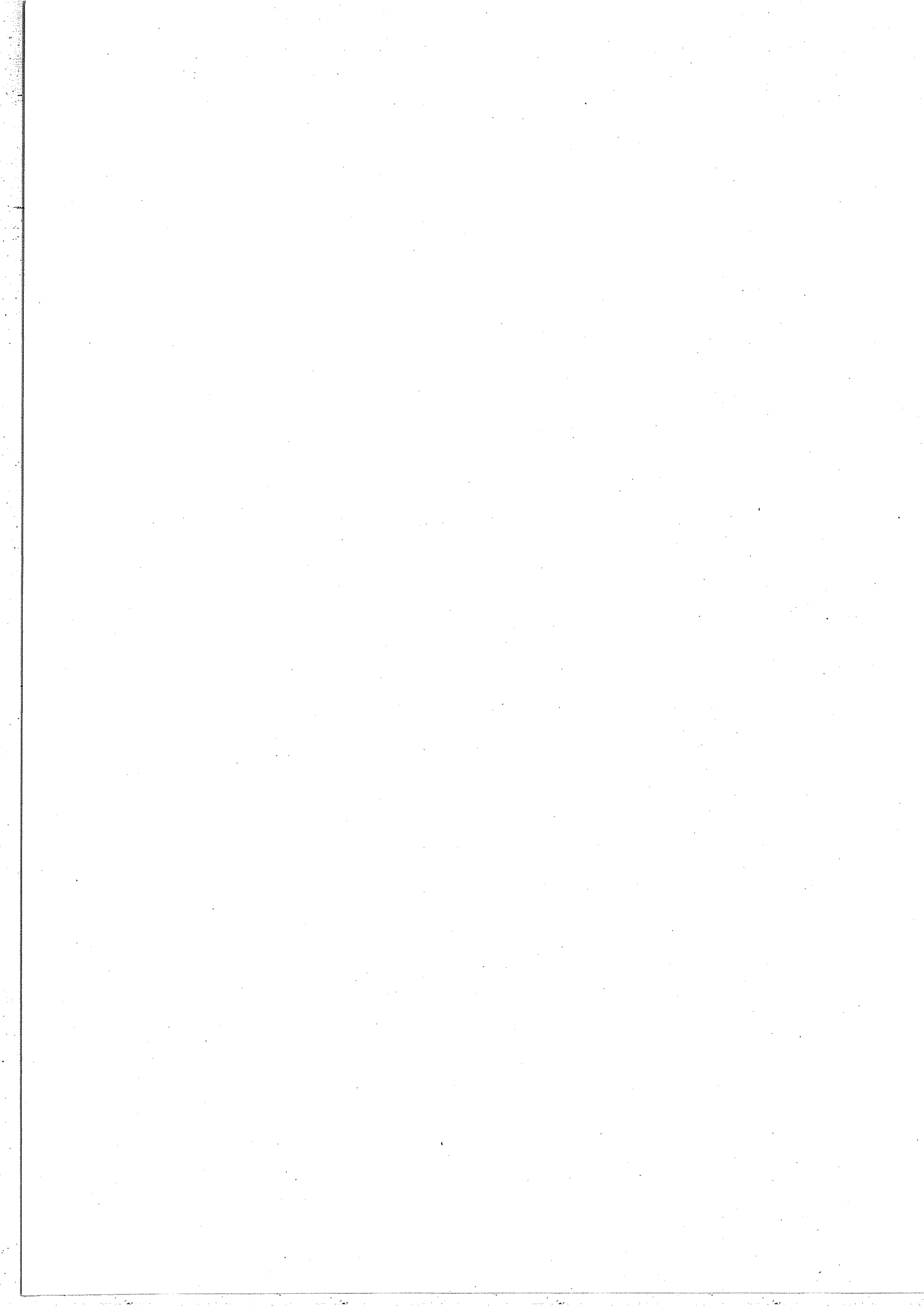
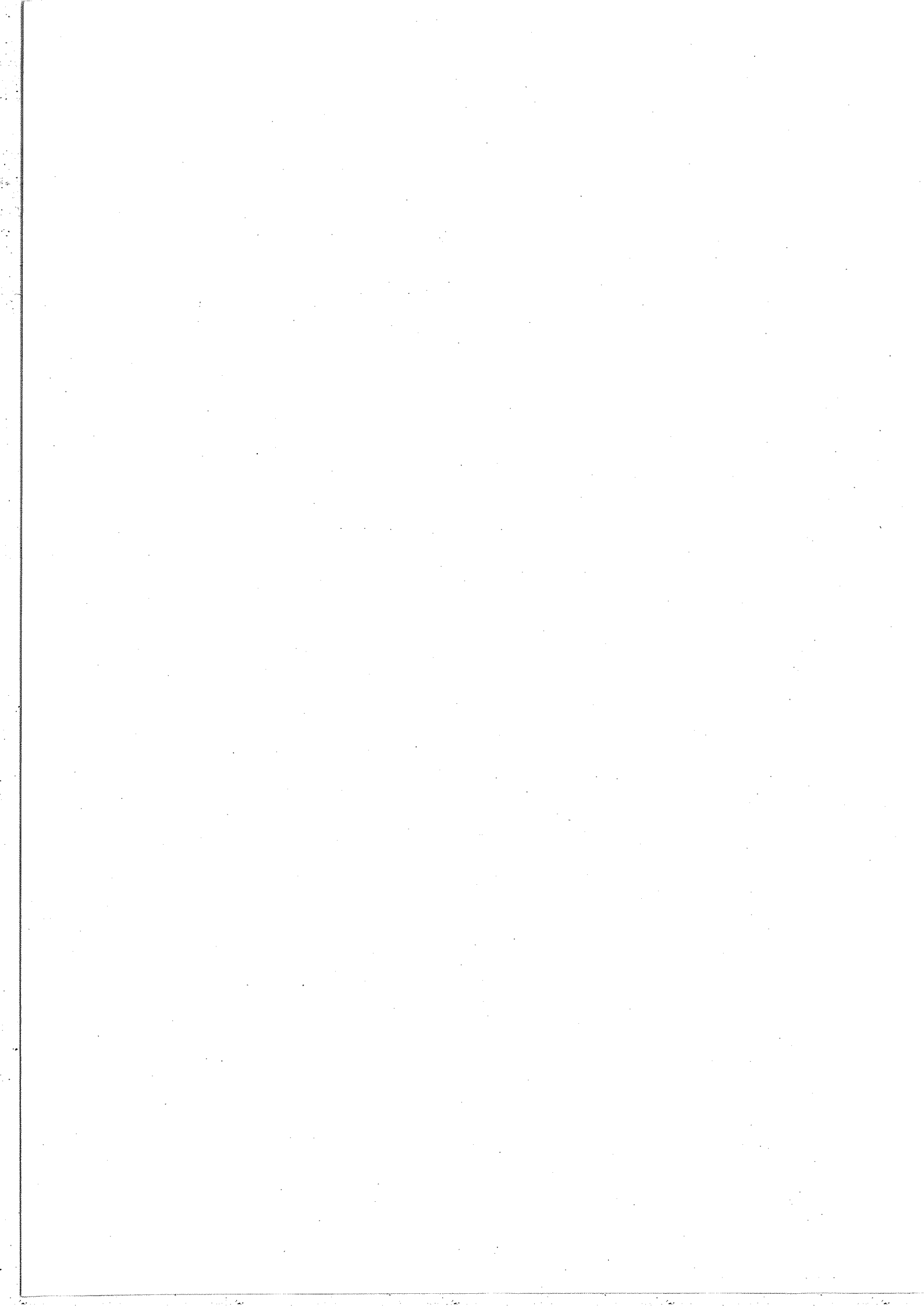


TABLE IV-10

SOLUTION OBTENUE AVEC L'ENSEMBLE DES NIVEAUX
EXEMPLE POUR DEUX POLYADES

Attribution des niveaux		$E_{\text{obs}} (\text{cm}^{-1})$	$E_{\text{obs}} - E_{\text{calc}} (\text{cm}^{-1})$
Ancienne A	Nouvelle C		
$30^{\circ}0$	$(30^{\circ}0)_{\text{I}}$	3836.372	0.015
$22^{\circ}0$	$(30^{\circ}0)_{\text{II}}$	3748.252	0.063
$14^{\circ}0$	$(30^{\circ}0)_{\text{III}}$	3620.941	0.010
$06^{\circ}0$	$(30^{\circ}0)_{\text{IV}}$	3466.600	0.017
$10^{\circ}1$	$(10^{\circ}1)_{\text{I}}$	3480.821	0.022
$02^{\circ}1$	$(10^{\circ}1)_{\text{II}}$	3363.979	0.024
$52^{\circ}1$	$(60^{\circ}1)_{\text{II}}$	9606.35	-3.63
$44^{\circ}1$	$(60^{\circ}1)_{\text{III}}$	9517.92	-2.42
$40^{\circ}2$	$(40^{\circ}2)_{\text{I}}$	9295.04	0.48
$32^{\circ}2$	$(40^{\circ}2)_{\text{II}}$	9219.12	1.42
$24^{\circ}2$	$(40^{\circ}2)_{\text{III}}$	9108.39	2.43
$20^{\circ}3$	$(20^{\circ}3)_{\text{I}}$	8976.49	-0.60
$12^{\circ}3$	$(20^{\circ}3)_{\text{II}}$	8877.07	3.41
$00^{\circ}4$	$00^{\circ}4$	8714.15	-0.83



l'ensemble des niveaux, de basse et haute énergie^(*). Les deux effets qui en résultent sont, d'une part, une très légère amélioration de l'accord pour les niveaux élevés et, d'autre part, une détérioration sensible en ce qui concerne les bas niveaux. Pour expliquer ces effets nous remarquons que nous disposons seulement de 14 niveaux pour orienter la solution vers les énergies élevées et qu'il existe une importante lacune dans les données expérimentales pour les niveaux situés entre 6400 cm^{-1} et 7900 cm^{-1} . En outre, la précision des valeurs des nombres d'ondes des niveaux mesurés à l'aide de la plaque photographique est inférieure, d'au moins un ordre de grandeur, à celle obtenue avec les mesures fournies par l'interféromètre.

La Table IV-10 présente l'exemple de l'accord obtenu après cinq itérations pour une polyade de niveaux d'énergie basse (30^0_0 ...) et la polyade la plus élevée ($(60^0_1)_{II}$...).

b) - Problème vibrorotationnel

A l'aide de la première solution (Tableaux IV-1 et IV-2) nous avons calculé les constantes rotationnelles α_1 , α_2 et α_3 . Rappelons que ces constantes sont données par les

(*) Ceci correspond à ce que nous avons appelé le "jeu n° 2" à la fin du paragraphe C.

formules suivantes :

$$\alpha_1 = \frac{2(B^e)^2}{\omega_1} \left[3 + (\zeta_{1,22}^x)^2 \frac{4\omega_2^2}{\omega_1^2 - \omega_2^2} \right]$$

$$- 3k_{111} (\zeta_{22,3}^x)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2B^e}{\omega_1} \right)^{\frac{3}{2}} - k_{113} (\zeta_{22,1}^x)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2B^e}{\omega_3} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$\alpha_2 = \frac{(B^e)^2}{\omega_2} \left[1 + 4(\zeta_{21}^x)^2 \frac{\omega_2^2}{\omega_1^2 - \omega_2^2} + 4(\zeta_{23}^x)^2 \frac{\omega_2^2}{\omega_3^2 - \omega_2^2} \right]$$

$$- k_{122} \left(\frac{2B^e}{\omega_1} \right)^{\frac{3}{2}} (\zeta_{22,3}^x)^{\frac{1}{2}} - k_{223} \left(\frac{2B^e}{\omega_3} \right)^{\frac{3}{2}} (\zeta_{21}^x)^{\frac{1}{2}}$$

$$\alpha_3 = - \frac{2}{\omega_3} (B^e)^2 \left[3 + 4(\zeta_{22,3}^x)^2 \frac{\omega_2^2}{\omega_3^2 - \omega_2^2} \right]$$

$$- 3k_{333} \left(\frac{2B^e}{\omega_3} \right)^{\frac{3}{2}} (\zeta_{22,1}^x)^{\frac{1}{2}} - k_{113} \left(\frac{2B^e}{\omega_1} \right)^{\frac{3}{2}} (\zeta_{22,3}^x)^{\frac{1}{2}} .$$

On peut considérer le résultat comme un premier test, bien qu'assez grossier, pour juger la qualité de la solution appliquée au problème rotationnel.

La Table IV-11 compare nos valeurs à celles obtenues par J. PLIVA [23] dans l'étude de la variété isotopique $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$. L'écart relatif en pourcentage défini par :

$$\% \text{ Ecart} = \frac{\alpha_i(\text{ce travail}) - \alpha_i(\text{J. PLIVA})}{\alpha_i(\text{ce travail})}$$

est aussi porté sur cette table.

TABLE IV-11

VALEURS DES CONSTANTES ROTATIONNELLES $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ (EN 10^{-5} cm^{-1})

	(*) J. PLIVA	Nos résultats	Ecart %
α_1	192.1	163.8	17.3
α_2	-57.8	-54	7.5
α_3	348.3	321	8.5

(*) Jeu C2 de la réf. [23].

L'écart entre nos valeurs et celles de J. PLIVA [23] nous semble trop grand. Si nous réitérons notre première solution (Tableaux IV-1 et IV-2) en imposant une contrainte serrée sur les valeurs de α_1 et α_3 nous obtenons, bien évidemment, des valeurs "correctes" pour les α , et la solution vibrationnelle bien qu'altérée de manière significative, reste néanmoins très acceptable. A titre d'exemple nous avons porté sur la Table IV-12 les moyennes des écarts absolus N dans le cas de la première solution et dans le cas (*) où l'on contraint α_1 et α_3 .

Bien que la contrainte rotationnelle précédente soit trop limitée, la conclusion importante qui se dégage de cette étude est la suivante : la fonction énergie potentielle déterminée à partir de données vibrationnelles, de très bonne qualité

(*) Ceci correspond à ce que nous avons appelé "jeu n° 3" à la fin du paragraphe C.

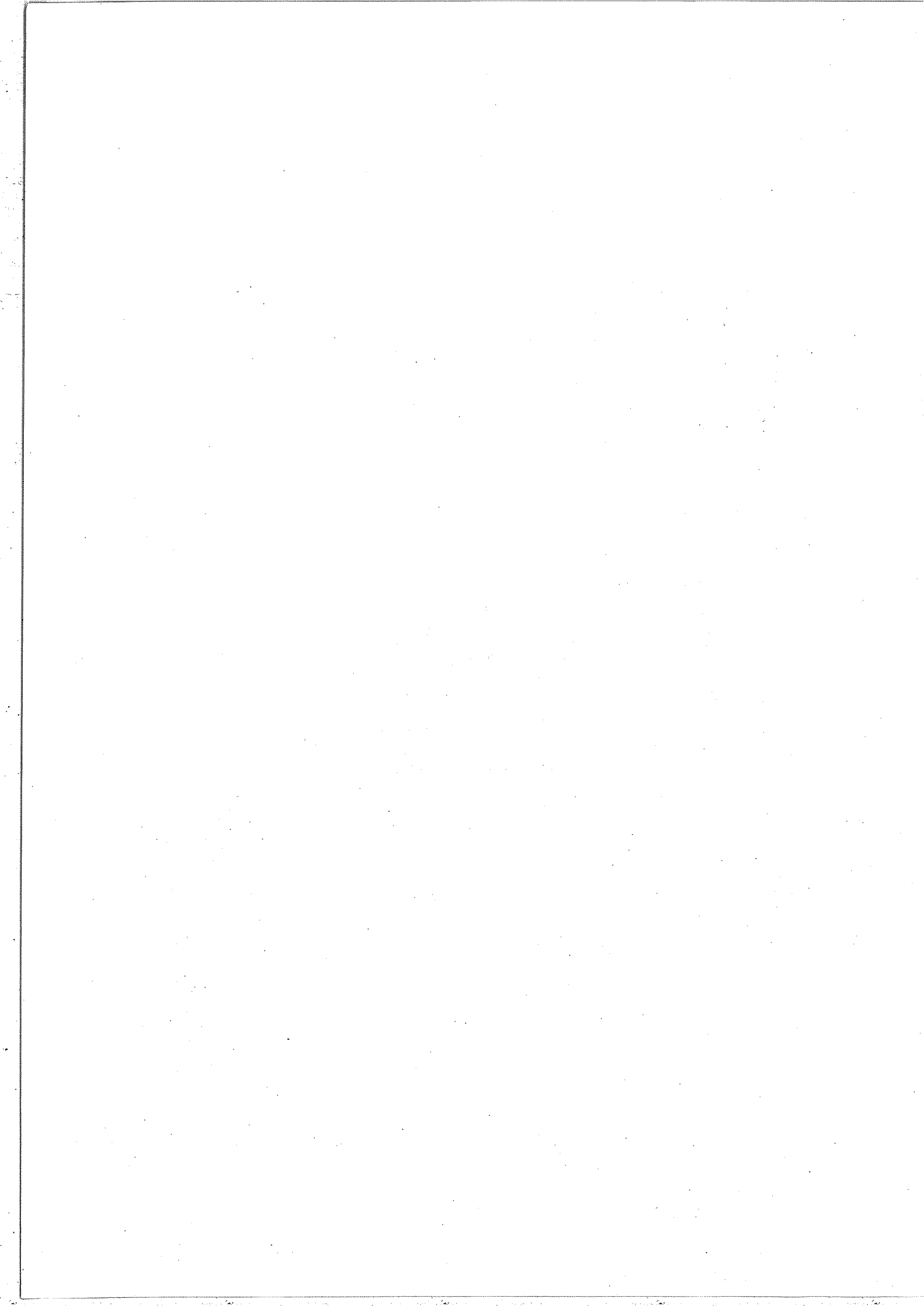


TABLE IV-12

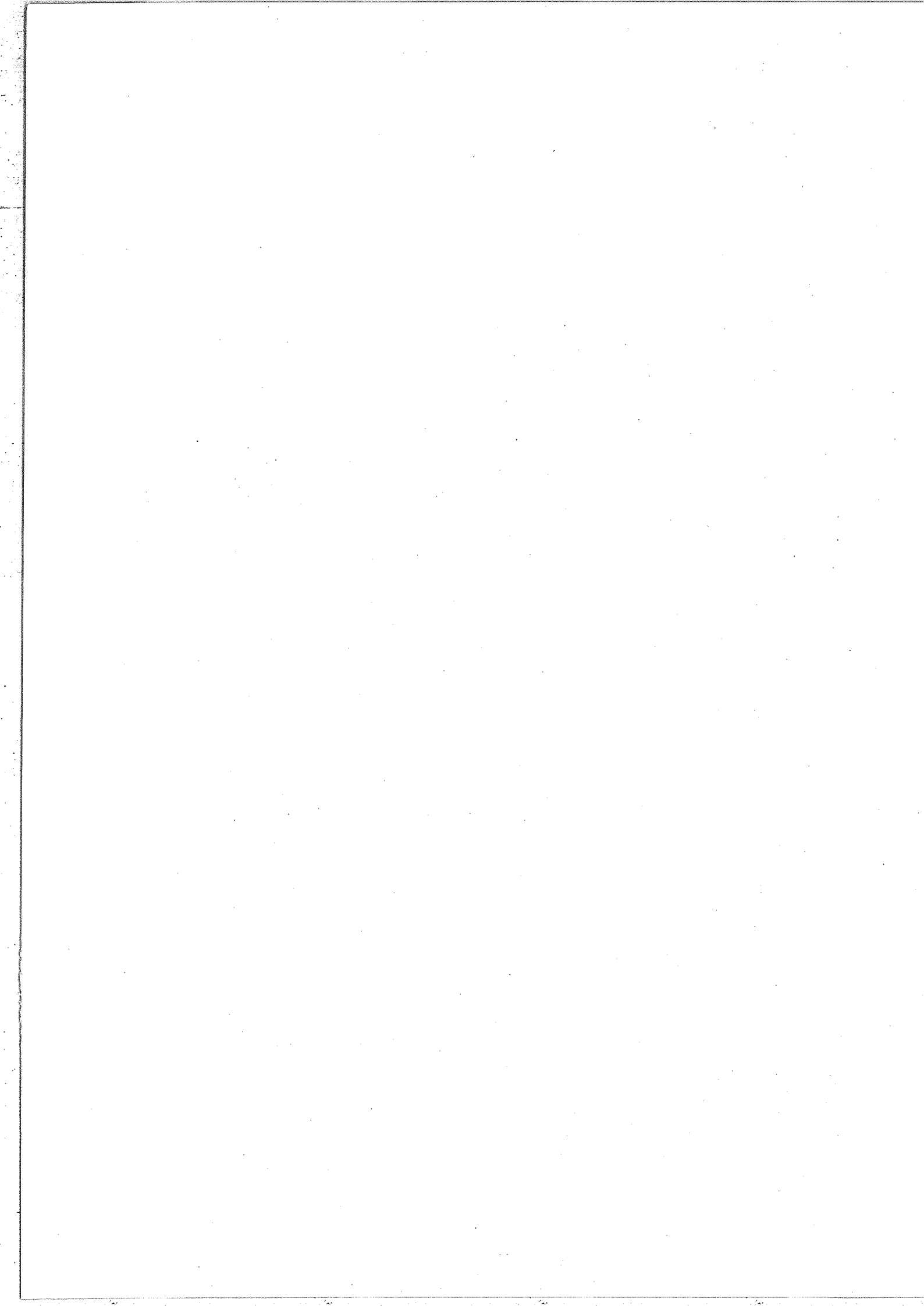
MOYENNES $N^{(a)}$ DES ECARTS ABSOLUS DES DIFFERENCES ENTRE
NOMBRES D'ONDES THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX. (EN 10^{-3}cm^{-1})

Espèce isotopique	Solution I [Tableaux IV-1 et 2]	Solution I itérée avec une contrainte sur α_1 et $\alpha_3^{(*)}$
446	48	104
456	41	97
556	42	88
546	31	83
448	26	84
558	29	67

(*) Valeurs α_1, α_3 de PLÍVA [23] avec poids statistique : $3 \cdot 10^4$.

(a) $N = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |E_{\text{obs}}^i - E_{\text{calc}}^i|$, n = nombre de niveaux pour chaque espèce isotopique.

expérimentale et appartenant à un large éventail de variétés isotopiques, peut donner un très bon accord pour la restitution des niveaux vibrationnels (centres de bandes) mais conduire à des différences plus grandes lorsqu'on essaie de l'appliquer à la restitution de données rotationnelles (raies spectrales individuelles).



Cette conclusion est en accord avec les résultats récemment obtenus par A. CHEDIN et Z. CIHLA [29] dans leur étude vibrorotationnelle complète de la molécule CO_2 .

Pour donner une solution satisfaisante au problème vibrorotationnel on doit tenir compte de tous les nombres d'ondes des raies spectrales de façon à améliorer la détermination de la fonction énergie potentielle. Deux difficultés se présentent alors :

- dans le cas de la molécule N_2O le fait de tenir compte de deux résonances de Fermi du premier ordre conduit à des polyades vibrationnelles de dimension finie mais beaucoup plus grandes que dans le cas de CO_2 (une résonance de Fermi). Les temps de calcul sur ordinateur constituent la seule limitation à ce problème ;

- la seconde difficulté est d'ordre physique. Les récents résultats de A. CHEDIN et Z. CIHLA [29] ont montré toute l'importance d'une résonance de Coriolis du deuxième ordre dans la restitution des positions spectrales des raies. Cette résonance couple les niveaux suivants :

$$v_1 v_2 \quad \ell_2 \quad v_3 \quad \text{et} \quad v_1 - 1 \quad v_2 - 1 \quad \ell_2 \pm 1 \quad v_3 + 1$$

L'introduction des deux résonances de Fermi et de cette résonance de Coriolis conduit à des matrices énergies infinies. Il s'agit là d'une limitation inhérente à la méthode de perturbation.

V - CONCLUSION DU CHAPITRE IV

Après avoir rappelé brièvement les méthodes de calcul employées en spectroscopie moléculaire et en particulier la forme de l'hamiltonien de vibration d'une molécule linéaire triatomique nous avons présenté les grandes lignes du programme de calcul qui permet de déterminer les coefficients du développement de la fonction énergie potentielle à partir des centres des bandes de vibration-rotation.

Nous avons appliqué les méthodes précédentes au cas de la molécule N_2O . Nous avons employé les nombreux résultats expérimentaux acquis à l'aide de l'interféromètre par transformée de Fourier. Une solution satisfaisante a été obtenue pour les niveaux situés en dessous de 6400 cm^{-1} . Nous devons cependant remarquer que la moyenne des écarts entre les valeurs théoriques et expérimentales des niveaux vibrationnels est supérieure à l'incertitude des nombres d'ondes expérimentaux.

La fonction énergie potentielle que nous avons calculée présente l'intérêt majeur de permettre de prévoir les valeurs des niveaux non encore observés appartenant à l'une des douze variétés isotopiques. Si l'on veut rendre compte des quelques 35.000 nombres d'ondes que nous avons mesurés, le traitement rotationnel devra être effectué soit en complétant les méthodes existantes soit en développant de nouvelles méthodes.

VI-REFERENCES DU CHAPITRE IV

- [1] M. BORN, R. OPPENHEIMER, Ann. der Phys., 84, 457 (1927).
- [2] M. BORN, K. HUANG, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford University Press (1954).
- [3] A. CHEDIN, Thèse, Paris 1971, C.N.R.S. n°AO 5732
- [4] Z. CIHLA, A. CHEDIN, J. of Mol. Spectrosc., 40, 337 (1971).
- [5] I. JOBARD, A. CHEDIN, J. of Mol. Spectrosc., 57, 464 (1975).
- [6] A. CHEDIN, Z. CIHLA, J. of Mol. Spectrosc., 49, 289 (1974).
- [7] B.T. DARLING-D.N. DENNISON, Phys. Rev., 57, 128 (1940).
- [8] W.H. SHAFFER, H.H. NIELSEN, L.H. THOMAS, Phys. Rev., 56, 895 (1939).
- [9] J.H. VAN VLECK, Phys. Rev., 33, 467 (1929).
- [10] D.M. JORDAHL, Phys. Rev., 15, 87 (1934).
- [11] E.B. WILSON, J.B. HOWARD, J. Chem. Phys., 4, 260 (1936).
- [12] F. JØRGENSEN, T. PEDERSEN, A. CHEDIN, Mol. Physics, 30, 5, 1377 (1975).
- [13] H.H. NIELSEN, Rev. Mod. Physics, 23, 90 (1951).
- [14] G. AMAT, M. GOLDSMITH, H.H. NIELSEN, J. Chem. Phys., 27, 838 (1957).
- [15] G. AMAT, H.H. NIELSEN, J. Chem. Phys., 27, 845 (1957).
- [16] M. GOLDSMITH, G. AMAT, H.H. NIELSEN, J. Chem. Phys., 24, 1178 (1956).
- [17] A. CHEDIN, Z. CIHLA, J. of Mol. Spectrosc., 45, 475 (1973).
- [18] M.L. GRENIER-BESSON, Thèse, Paris 1955, n°AO 2887.
- [19] E.K. PLYLER, E.D. TYDWELL, W.S. BENEDICT, J.O.S.A., 50, 1243 (1960).

- [20] J.L. GRIGGS, K.N. RAO, L.H. JONES, R.M. POTTER, J. of Mol. Spectrosc., 25, 34 (1968).
- [21] A.W. MANTZ, K.N. RAO, L.H. JONES, R.M. POTTER, J. of Mol. Spectrosc., 30, 513 (1969).
- [22] J. PLIVA, J. of Mol. Spectrosc., 25, 62 (1968).
- [23] J. PLIVA, J. of Mol. Spectrosc., 27, 461(1968).
- [24] I. SUZUKI, J. of Mol. Spectrosc., 32, 54 (1969).
- [25] C. AMIOT, J. of Mol. Spectrosc., 59, 380 (1976).
- [26] A. CHEDIN, C. AMIOT, Z. CIHLA (à paraître).
- [27] C. AMIOT, G. GUELACHVILI, J. of Mol. Spectrosc., 51, 475 (1974).
- [28] G. et L. HERZBERG, J. of Chem. Phys., 18, 12, 1551 (1950).
- [29] A. CHEDIN, Z. CIHLA (Communication privée).
- [30] C. ECKART, Phys. Rev., 47, 552 (1935).

APPENDICE IV-1

COORDONNEES DE VIBRATION-ROTATION. HAMILTONIEN DE VIBRATION-ROTATION. HAMILTONIEN DE VIBRATION D'UNE MOLECULE TRIATOMIQUE LINEAIRE

A - Coordonnées de vibration-rotation

Une molécule polyatomique est constituée par N noyaux et un certain nombre d'électrons. Il n'est pas possible de calculer rigoureusement l'énergie de cet ensemble de particules et l'on emploie des méthodes d'approximation.

a) - Approximation de BORN-OPPENHEIMER

On suppose d'abord que l'on peut séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux. Le calcul de l'énergie liée aux mouvements des noyaux est effectué sans considérer le mouvement des électrons. On se ramène, dans cette approximation appelée approximation de BORN-OPPENHEIMER [1][2]^(*), au problème d'un ensemble de N noyaux se déplaçant dans un champ de force internucléaire dérivant d'un potentiel V . Ce potentiel ne dépend que des distances internucléaires et est invariant par rapport aux translations et aux rotations des noyaux en bloc dans l'espace.

On sépare ensuite les mouvements de translation, de rotation et de déformation de la configuration nucléaire.

b) - Séparation du mouvement de translation

Les N noyaux possèdent $3N$ degrés de liberté qui se décomposent en :

- 3 degrés de liberté associés aux translations de l'ensemble sans déformation ;

(*) Voir paragraphe IV, III-A.

- 3 degrés de liberté associés aux rotations de l'ensemble sans déformation (réduits à 2 degrés pour les molécules linéaires) ;

- $3N-6$ degrés de liberté associés à des déformations de la configuration nucléaire ($3N-5$ dans le cas des molécules linéaires).

Soit un trièdre fixe arbitraire (O.XYZ). On introduit un trièdre mobile de référence (o.xyz) choisi de façon que le mouvement des noyaux ne comporte pas de translation par rapport à (o.xyz).

Soient X_i, Y_i, Z_i et x_i, y_i, z_i les coordonnées du noyau i de masse m_i dans les systèmes (O.XYZ) et (o.xyz).

Le moment linéaire de l'ensemble des noyaux par rapport à (o.xyz) est nul, donc :

$$\sum_{i=1}^N m_i \alpha_i = 0 \quad \text{ou} \quad \sum_{i=1}^N m_i \alpha_i = \text{cste} \quad (\alpha_i = x_i, y_i, z_i)$$

Si l'on choisit comme point o le centre de gravité G de la molécule, on obtient les trois relations :

$$\sum_{i=1}^N m_i \alpha_i = 0 \quad (\text{IV-1.1})$$

Les $3N$ degrés de liberté sont séparés en trois degrés de translation, coordonnées de G par rapport à (O.XYZ), et en $3N-3$ degrés de liberté de rotation et déformation décrits par les $3N$ grandeurs x_i, y_i, z_i liées par les trois relations (IV-1.1). On peut faire coïncider O et G puisque la valeur de l'énergie de vibration-rotation ne dépend pas de la translation.

c) - Séparation de la rotation : choix des axes mobiles

On sépare le mouvement à $3N - 3$ degrés de liberté en deux mouvements :

- une rotation en bloc de la configuration d'équilibre ;
- $3N - 6$ déformations ($3N - 5$ pour une molécule linéaire).

La relation (IV-1.1) appliquée à la configuration d'équilibre s'écrit :

$$\sum_{i=1}^N m_i \alpha_i^0 = 0 \quad \alpha_i^0 = x_i^0, y_i^0, z_i^0$$

On choisit le trièdre (o. x y z) de façon à ce que ses axes soient les axes principaux d'inertie de la configuration à l'équilibre :

$$I_{\alpha\beta}^e = - \sum_{i=1}^N m_i \alpha_i^0 \beta_i^0 = 0 \quad (\alpha, \beta = x, y, z)$$

La configuration à l'équilibre est ainsi liée au trièdre (o. x y z). Pour la configuration en mouvement on désire que le mouvement des noyaux par rapport à la configuration d'équilibre s'effectue avec un moment angulaire nul de façon à avoir des déformations vraies :

$$\sum_{i=1}^N m_i (\alpha_i \dot{\beta}_i - \beta_i \dot{\alpha}_i) = 0 \quad (\alpha, \beta = x, y; y, z; z, x) \quad (IV-1.3)$$

Si les $\Delta\alpha_i$ sont les composantes du vecteur déplacement du $i^{\text{ème}}$ noyau à partir de l'équilibre on a :

$$\alpha_i = \alpha_i^0 + \Delta\alpha_i$$

$$\dot{\alpha}_i = \dot{\Delta\alpha}_i$$

la relation (IV-1.1) devient alors la première condition d'Eckart [30] :

$$\sum_{i=1}^N m_i \Delta \alpha_i = 0 \quad (\text{IV-1.4})$$

Cette condition sépare la translation des autres mouvements de la molécule.

La relation (IV-1.3) s'écrit :

$$\sum_{i=1}^N m_i (\alpha_i \Delta \dot{\beta}_i - \beta_i \Delta \dot{\alpha}_i) = 0$$

Afin que les $\Delta \alpha_i$ ne soient liés que par des relations linéaires indépendantes du temps on écrit la seconde condition d'Eckart [30] :

$$\sum_{i=1}^N m_i (\alpha_i^0 \Delta \dot{\beta}_i - \beta_i^0 \Delta \dot{\alpha}_i) = 0$$

ou en intégrant (*) :

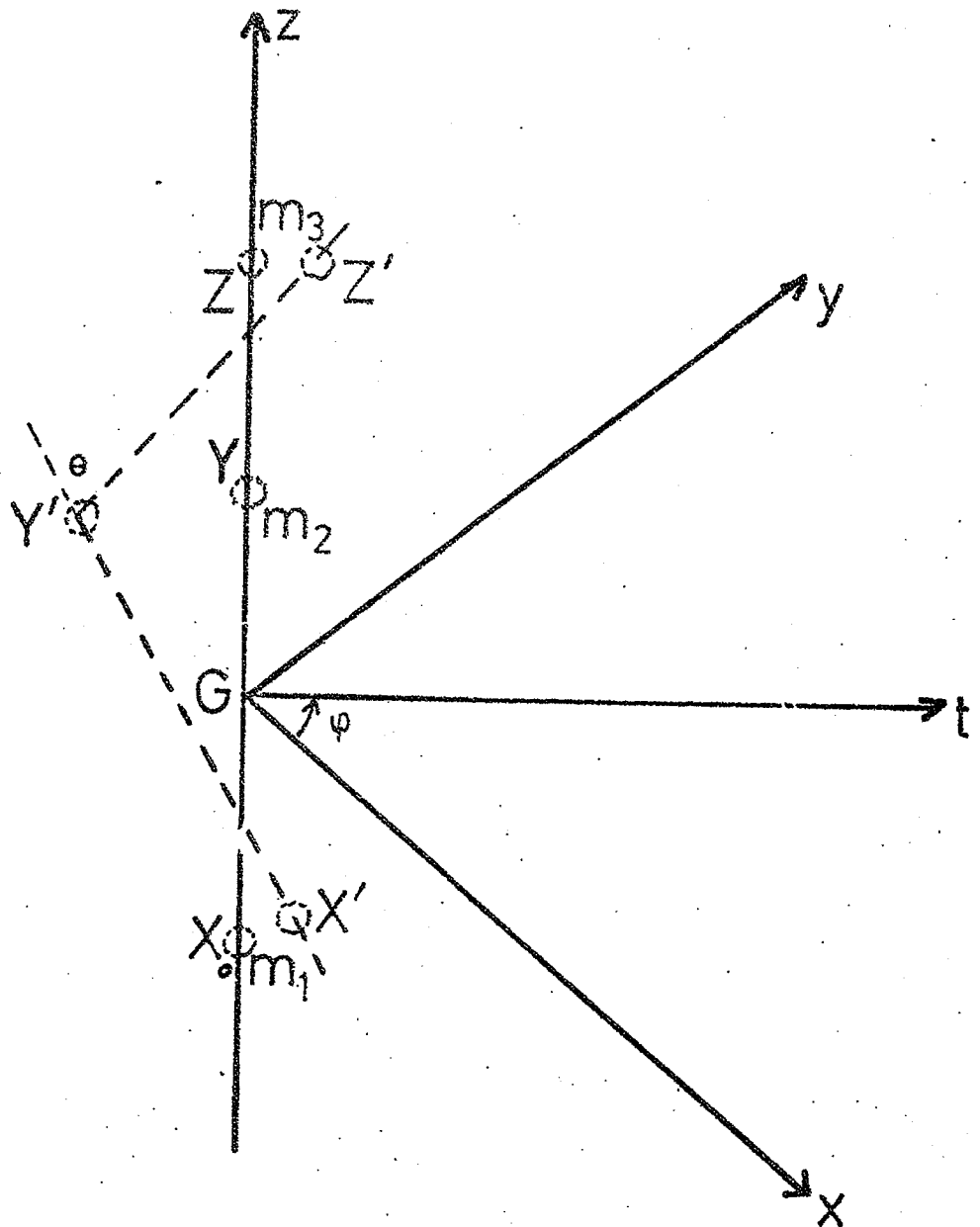
$$\sum_{i=1}^N m_i (\alpha_i^0 \Delta \beta_i - \beta_i^0 \Delta \alpha_i) = 0 \quad (\text{IV-1.5})$$

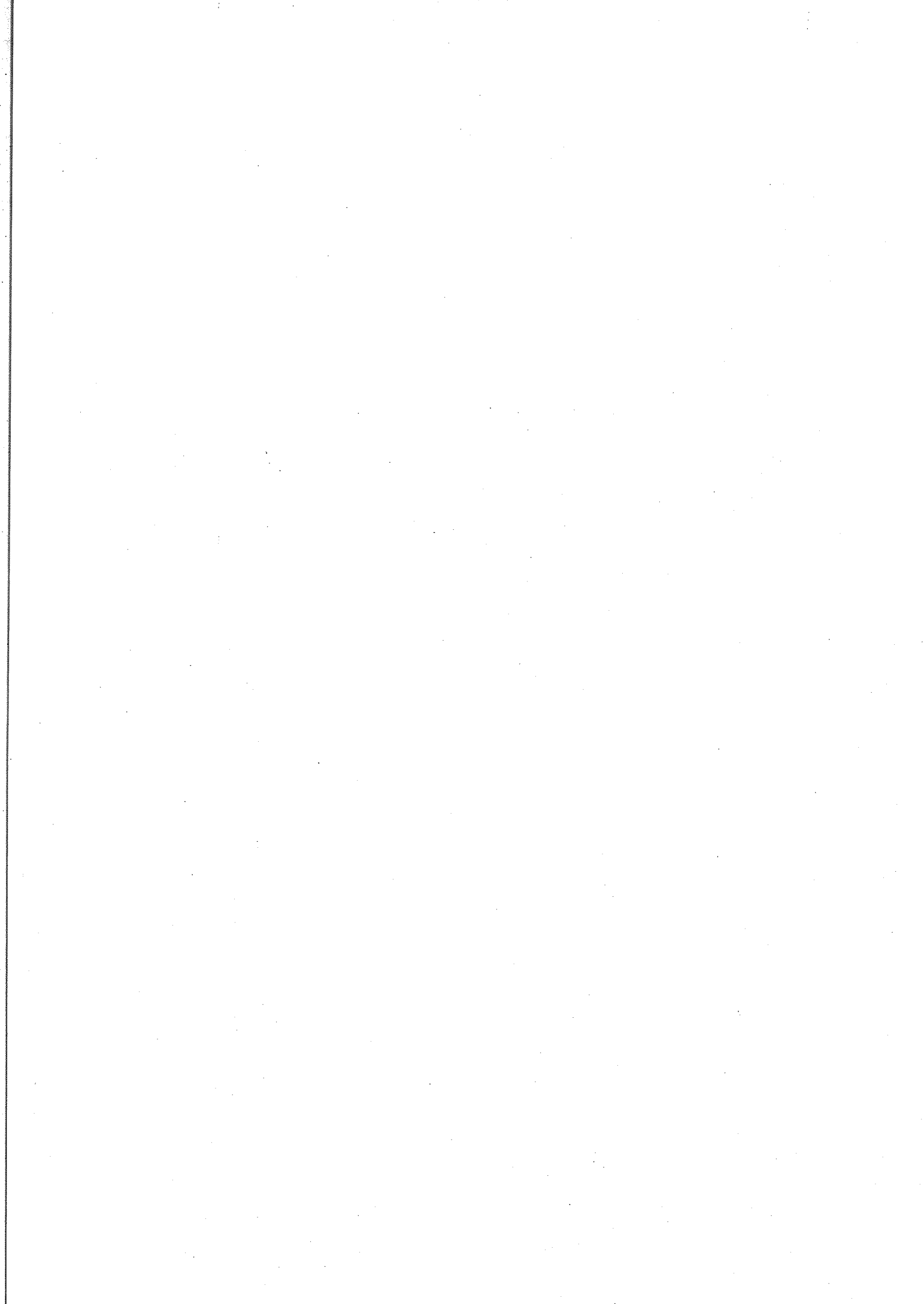
Les mouvements de rotation et de déformation ne sont pas exactement séparés et le moment angulaire lié au mouvement de déformation a pour composantes :

$$p_\gamma = \sum_{i=1}^N m_i (\Delta \alpha_i \Delta \dot{\beta}_i - \Delta \beta_i \Delta \dot{\alpha}_i)$$

(*) La relation doit être vérifiée à l'équilibre d'où la valeur nulle de la constante d'intégration.

FIGURE IV.1.1:
CONFIGURATIONS A L'ÉQUILIBRE ET INSTANTANÉE
CHOIX DES AXES





Ce moment est appelé moment angulaire interne.

En résumé nous avons défini $3N-6$ (ou $3N-5$) coordonnées de "déformation" (comportant une part de rotation) à partir des $3N$ paramètres $\Delta\sigma_i$ liés par les trois relations (IV-1.4) qui séparent exactement le mouvement de translation, et par les trois relations (IV-1.5) qui séparent l'essentiel du mouvement de rotation.

D'autres systèmes de coordonnées de déformation sont utilisés notamment les coordonnées internes et les coordonnées normales.

d) - Coordonnées internes

Nous considérons ici l'exemple d'une molécule triatomique linéaire. La configuration à l'équilibre des noyaux d'une molécule triatomique linéaire XYZ est représentée sur la figure IV-1.1 .

A l'équilibre les noyaux notés X_0, Y_0, Z_0 de masses m_1, m_2, m_3 sont portés par l'axe Gz où G représente le centre de gravité des trois noyaux. Les distances entre noyaux sont $X_0Y_0 = r_{12}^0$ et $Y_0Z_0 = r_{23}^0$. Les distances à G sont notées $GX_0 = z_1^0, GY_0 = z_2^0, GZ_0 = z_3^0$.

La configuration instantanée des noyaux est représentée en $X'Y'Z'$. Les coordonnées du noyau i sont x_i, y_i, z_i ($i=1,2,3$). Les distances interatomiques deviennent :

$$X'Y' = r_{12} \quad Y'Z' = r_{23}$$

L'angle des directions X'Y' et Y'Z' est égal à θ et φ représente l'angle des plans X'Y'Z' et xGz .

Les coordonnées de déformation nommées coordonnées internes sont définies par :

- les variations respectives de la longueur des liaisons X'Y' et Y'Z' soit Δr_{12} et Δr_{23} :

$$\Delta r_{12} = r_{12} - r_{12}^0$$

$$\Delta r_{23} = r_{23} - r_{23}^0$$

- l'angle θ .

Nous utiliserons les coordonnées internes sans dimension :

$$\xi_1 = \frac{\Delta r_{12}}{r_{12}^0} \quad \xi_2 = \theta \quad \xi_3 = \frac{\Delta r_{23}}{r_{23}^0}$$

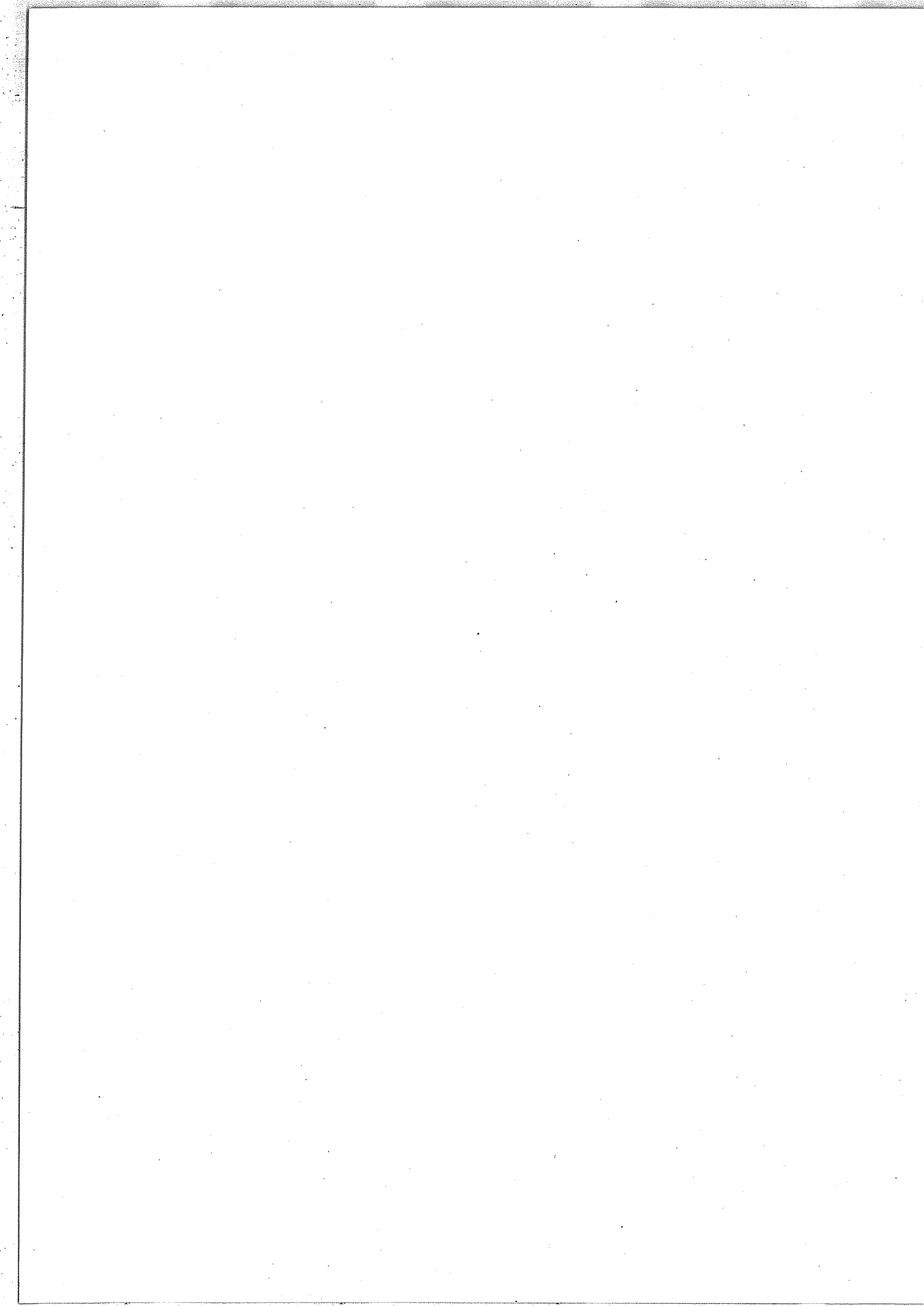
e) - Coordonnées normales

Au lieu des coordonnées de déformations $\Delta \alpha_i$ on emploie également des combinaisons linéaires (Q_a) de ces coordonnées de façon que les énergies potentielle et cinétique s'écrivent comme une somme de carrés :

$$2V = \sum_a \lambda_a Q_a^2$$

$$2T = \sum_a Q_a^2$$

La transformation linéaire liant les coordonnées



normales aux déplacements cartésiens pondérés s'écrit :

$$m_i^{\frac{1}{2}} \Delta \alpha_i = \sum_a l_{i a}^{\alpha} Q_a \quad (\text{IV-1.6})$$

Nous présentons en Appendice IV-2 le mode d'obtention des coordonnées normales pour la molécule triatomique linéaire. Les valeurs des grandeurs λ_a sont calculées dans cet appendice. Dans le cas d'une vibration dégénérée on note avec l'indice σ les différentes coordonnées normales correspondant à une même valeur de λ . La transformation linéaire orthogonale (IV-1.6), s'écrit alors :

$$(m_i)^{\frac{1}{2}} \Delta \alpha_i = \sum_{s\sigma} l_{i s\sigma}^{\alpha} Q_{s\sigma}$$

et l'énergie potentielle :

$$2V = \sum_{s\sigma} \lambda_s Q_{s\sigma}^2$$

Les vibrations normales, dans le cas particulier d'une molécule triatomique linéaire, sont représentées sur la Figure IV-1.2

B - Hamiltonien de vibration-rotation

L'opérateur hamiltonien de vibration-rotation a été calculé par DARLING-DENNISON [4]. Il a pour expression :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu^{\frac{1}{4}} (P_{\alpha} - P_{\alpha}) \mu_{\alpha\beta} \mu^{-\frac{1}{2}} (P_{\beta} - P_{\beta}) \mu^{\frac{1}{4}} + \frac{1}{2} \sum_{s\sigma} \mu^{\frac{1}{4}} P_{s\sigma}^* \mu^{-\frac{1}{2}} P_{s\sigma}^* \mu^{\frac{1}{4}} + V \quad (\text{IV-1.7})$$

Les indices α, β , caractérisent les axes mobiles et prennent les valeurs x, y ou z . Les indices s et σ caractérisent les $3N-6$ (ou $3N-5$) coordonnées de vibration et prennent les valeurs $1, 2, \dots, 3N-6$ (ou $3N-5$). La signification des différents opérateurs de H est la suivante :

- $P_{s\sigma}^*$: moment conjugué de la coordonnée normale $Q_{s\sigma}$

$$P_{s\sigma}^* = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_{s\sigma}}$$

- P_α : composante sur les axes mobiles du moment angulaire total.

P_α s'exprime en fonction des angles d'Euler et de leurs moments conjugués. Ces angles permettent de repérer le système d'axes mobiles par rapport au système d'axes fixes.

- P_α : composante sur les axes mobiles du moment angulaire interne.

Son expression est donnée par :

$$P_\alpha = \sum_{\substack{s\sigma \\ s'\sigma'}} \zeta_{s\sigma, s'\sigma'}^\alpha Q_{s\sigma} P_{s'\sigma'}^*$$

Les $\zeta_{s\sigma, s'\sigma'}^\alpha$ sont les coefficients de couplage de Coriolis :

$$\zeta_{s\sigma, s'\sigma'}^\alpha = \sum_i (\epsilon_{is\sigma}^\beta \epsilon_{is'\sigma'}^\gamma - \epsilon_{is'\sigma'}^\beta \epsilon_{is\sigma}^\gamma)$$

- $\mu_{\alpha\beta}$: composante de l'inverse du tenseur d'inertie effectif

$$\{\mu_{\alpha\beta}\} = \{I'_{\alpha\beta}\}^{-1}$$

- μ : déterminant de la matrice $\mu_{\alpha\beta}$

$$\mu = \det\{\mu_{\alpha\beta}\}$$

Le tenseur d'inertie effectif s'exprime en fonction des coordonnées normales sous la forme :

$$I'_{\alpha\alpha} = I_{\alpha\alpha}^e + \sum_{s\sigma} a_{s\sigma}^{\alpha\alpha} Q_{s\sigma} + \sum_{s\sigma s'\sigma'} A_{s\sigma s'\sigma'}^{\alpha\alpha} Q_{s\sigma} Q_{s'\sigma'}$$

$$I'_{\alpha\beta} = \sum_{s\sigma} a_{s\sigma}^{\alpha\beta} Q_{s\sigma} + \sum_{s\sigma s'\sigma'} A_{s\sigma s'\sigma'}^{\alpha\beta} Q_{s\sigma} Q_{s'\sigma'} \quad (\alpha \neq \beta)$$

où :

$$A_{s\sigma s'\sigma'}^{\alpha\beta} = A_{s\sigma s'\sigma'}^{\alpha\beta} - \sum_{s''\sigma''} \zeta_{s\sigma, s''\sigma''}^{\alpha} \zeta_{s'\sigma', s''\sigma''}^{\beta}$$

Les coefficients a et A figurent dans le développement du moment d'inertie en fonction des coordonnées normales :

$$I_{\alpha\alpha} = I_{\alpha\alpha}^e + \sum_{s\sigma} a_{s\sigma}^{\alpha\alpha} Q_{s\sigma} + \sum_{s\sigma s'\sigma'} A_{s\sigma s'\sigma'}^{\alpha\alpha} Q_{s\sigma} Q_{s'\sigma'}$$

$$I_{\alpha\beta} = \sum_{s\sigma} a_{s\sigma}^{\alpha\beta} Q_{s\sigma} + \sum_{s\sigma s'\sigma'} A_{s\sigma s'\sigma'}^{\alpha\beta} Q_{s\sigma} Q_{s'\sigma'}$$

Les coefficients a et A s'expriment en fonction des paramètres

géométriques de la molécule :

$$a_{s\sigma}^{\alpha\beta} = - \sum_{i=1}^N m_i^{\frac{1}{2}} (\alpha_i^0 \ell_{is\sigma}^{\beta} + \beta_i^0 \ell_{is\sigma}^{\alpha})$$

$$a_{s\sigma}^{\alpha\alpha} = 2 \sum_{i=1}^N m_i^{\frac{1}{2}} (\beta_i^0 \ell_{is\sigma}^{\beta} + \gamma_i^0 \ell_{is\sigma}^{\gamma})$$

$$A_{s\sigma s'\sigma'}^{\alpha\beta} = - \sum_{i=1}^N \ell_{is\sigma}^{\alpha} \ell_{is'\sigma'}^{\beta}$$

$$A_{s\sigma s'\sigma'}^{\alpha\alpha} = \sum_{i=1}^N (\ell_{is\sigma}^{\beta} \ell_{is'\sigma'}^{\beta} + \ell_{is\sigma}^{\gamma} \ell_{is'\sigma'}^{\gamma})$$

Dans la suite de notre étude nous emploierons les coordonnées normales sans dimension $q_{s\sigma}$ et $p_{s\sigma}$:

$$Q_{s\sigma} = \left(\frac{\hbar^2}{\lambda_s} \right)^{\frac{1}{4}} q_{s\sigma}$$

$$P_{s\sigma}^* = \left(\frac{\lambda_s}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{4}} p_{s\sigma}$$

P_{α} a alors pour expression :

$$\frac{P_{\alpha}}{\hbar} = \sum_{s\sigma s'\sigma'} \zeta_{s\sigma, s'\sigma'}^{\alpha} \left(\frac{\omega_{s'}}{\omega_s} \right)^{\frac{1}{2}} q_{s\sigma} \frac{p_{s'\sigma'}}{\hbar} \quad (\text{IV-1.8})$$

les quantités ω_s et λ_s satisfont à la relation :

$$\omega_s = \frac{\lambda_s^{\frac{1}{2}}}{2\pi c}$$

C - Hamiltonien de vibration d'une molécule triatomique linéaire

Dans le cas d'une molécule triatomique linéaire seuls certains des coefficients précédents sont différents de zéro. La Table IV-1 donne l'expression des coefficients non nuls. SAYVETZ a montré que pour une molécule linéaire on a $P_z - p_z = 0$ et on peut supprimer dans l'hamiltonien tous les termes en z .

Si l'on se restreint à l'hamiltonien de vibration il faut prendre $P_x = P_y = 0$. On démontre que l'hamiltonien de vibration a pour expression :

$$\begin{aligned} \frac{Hv}{hc} = & B^e \left(\frac{I^e}{I'} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{P_x^2}{\hbar^2} + \frac{P_y^2}{\hbar^2} \right] \left(\frac{I^e}{I'} \right)^{\frac{1}{2}} \\ & + \sum_{s\sigma} \frac{\omega_s}{2} \left(\frac{I^e}{I'} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P_{s\sigma}(I')}{\hbar} \left(\frac{I^e}{I'} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P_{s\sigma}(I^e)}{\hbar} + \frac{V}{hc} \end{aligned} \quad (IV-1.9)$$

B^e est la constante de rotation à l'équilibre ; elle est liée au moment d'inertie par la formule :

$$B^e = \frac{\hbar^2}{4\pi c I^e}$$

On peut exprimer le rapport $\frac{I'}{I^e}$ en fonction des coordonnées normales sans dimension q :

$$\begin{aligned} \frac{I'}{I^e} = & 1 + 2\zeta_{22,3}^x \left(\frac{2B^e}{\omega_1} \right)^{\frac{1}{2}} q_1 - 2\zeta_{22,1}^x \left(\frac{2B^e}{\omega_3} \right)^{\frac{1}{2}} q_3 \\ & + \left(\zeta_{22,3}^x \right)^2 \frac{2B^e}{\omega_1} q_1^2 - 2\zeta_{22,3}^x \zeta_{22,1}^x \frac{2B^e}{(\omega_1 \omega_3)^{\frac{1}{2}}} q_1 q_3 \\ & + \left(\zeta_{22,1}^x \right)^2 \frac{2B^e}{\omega_3} q_3^2 \end{aligned} \quad (IV-1.10)$$

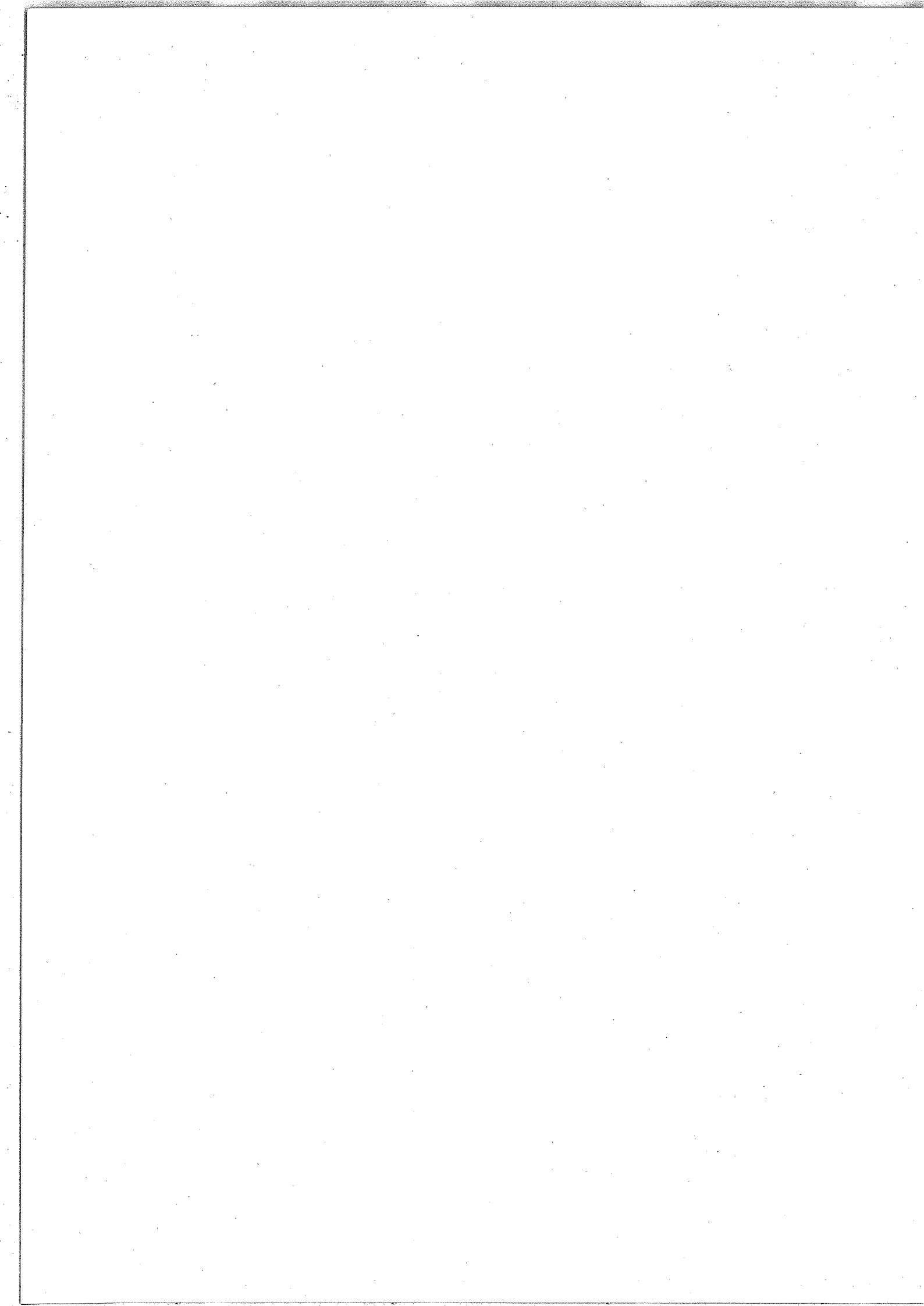


TABLE IV-1.1

PARAMETRES NON NULS INTERVENANT DANS L'HAMILTONIEN

DE DARLING-DENNISON

CAS D'UNE MOLECULE LINEAIRE TRIATOMIQUE

I - Passage des coordonnées cartésiennes (repère mobile) aux
coordonnées normales. Coefficients l

$$l_{121}^x = l_{122}^y = - \left[\frac{m_2 m_3 (z_2^0 - z_3^0)}{\Sigma I e} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$l_{221}^x = l_{222}^y = \left[\frac{m_1 m_3 (z_1^0 - z_3^0)}{\Sigma I e} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$l_{321}^x = l_{322}^y = - \left[\frac{m_1 m_2 (z_1^0 - z_2^0)}{\Sigma I e} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$l_{11}^z = \left(\frac{m_2 m_1}{\sigma \Sigma} \right)^{\frac{1}{2}} \cos \gamma + \left(\frac{m_3}{\sigma} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \gamma$$

$$l_{21}^z = - \left(\frac{\sigma}{\Sigma} \right)^{\frac{1}{2}} \cos \gamma$$

$$l_{31}^z = \left(\frac{m_2 m_3}{\sigma \Sigma} \right)^{\frac{1}{2}} \cos \gamma - \left(\frac{m_1}{\sigma} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \gamma$$

$$l_{13}^z = - \left(\frac{m_2 m_1}{\sigma \Sigma} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \gamma + \left(\frac{m_3}{\sigma} \right)^{\frac{1}{2}} \cos \gamma$$

$$l_{23}^z = \left(\frac{\sigma}{\Sigma} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \gamma$$

$$l_{33}^z = - \left(\frac{m_2 m_3}{\sigma \Sigma} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \gamma - \left(\frac{m_1}{\sigma} \right)^{\frac{1}{2}} \cos \gamma$$

γ est défini à l'Appendice IV-2.

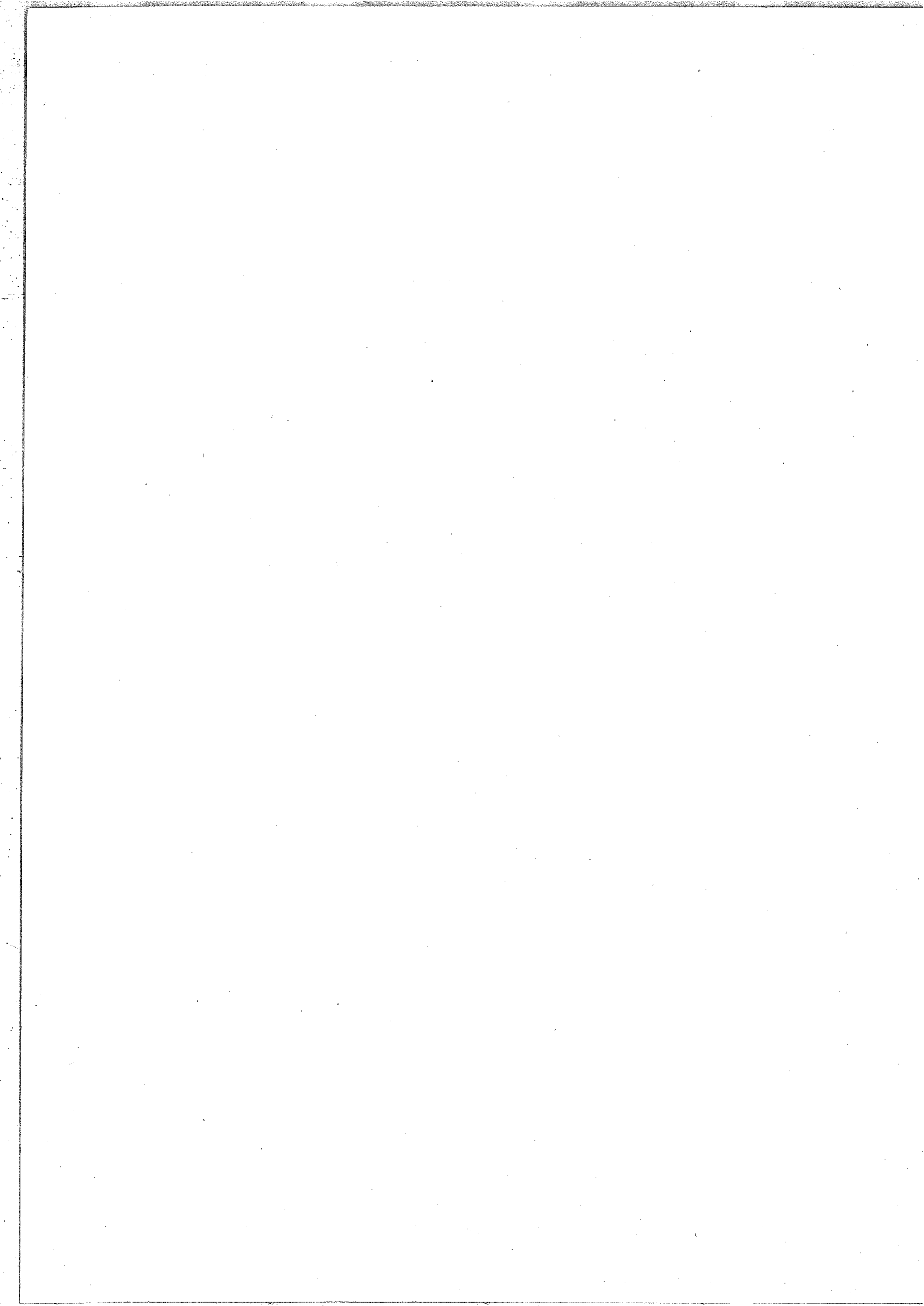


TABLE IV-1.1 suite

II - Coefficients de couplage de Coriolis ζ

$$\zeta_{21}^y = \zeta_{21,1}^y = -\zeta_{21}^x = -\zeta_{22,1}^x =$$

$$- \left[\left(\frac{m_1 m_3}{\sigma I^e} \right)^{\frac{1}{2}} (z_1^0 - z_3^0) \cos \gamma + \left(\frac{m_2 \Sigma}{\sigma I^e} \right)^{\frac{1}{2}} z_2^0 \sin \gamma \right]$$

$$\zeta_{23}^y = \zeta_{21,3}^y = -\zeta_{23}^x = -\zeta_{22,3}^x =$$

$$\left[- \left(\frac{m_1 m_3}{\sigma I^e} \right)^{\frac{1}{2}} (z_1^0 - z_3^0) \sin \gamma + \left(\frac{m_2 \Sigma}{\sigma I^e} \right)^{\frac{1}{2}} z_2^0 \cos \gamma \right]$$

$$(\zeta_{23}^x)^2 + (\zeta_{21}^x)^2 = 1$$

III - Coefficients a et A

$$a_1^{xx} = a_1^{yy} = 2 I^e \zeta_{23}^x$$

$$a_3^{xx} = a_3^{yy} = 2 I^e \zeta_{21}^x$$

$$A_{SS}^{xx} = A_{SS}^{yy} = 1$$

$$A_{2222}^{xx} = A_{2121}^{yy} = 1$$

IV - Tenseur d'inertie $I'_{\alpha\beta}$

$$I'_{xx} = I'_{yy} = I'$$

V - Tenseur $\mu_{\alpha\beta}$

$$\mu_{xx} = \mu_{yy} = \frac{1}{I'}$$

$$\mu = \left(\frac{1}{I'} \right)^2$$

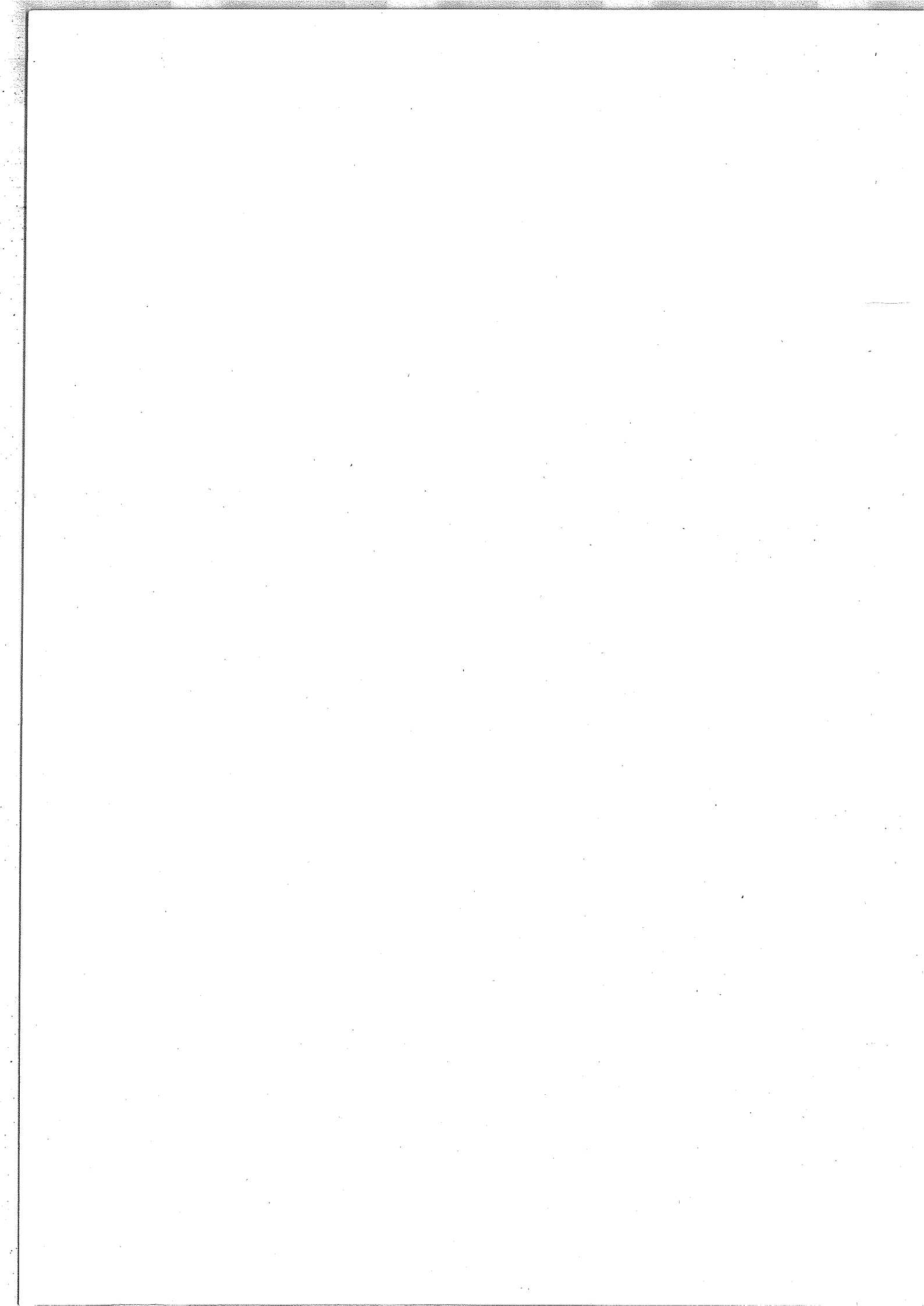
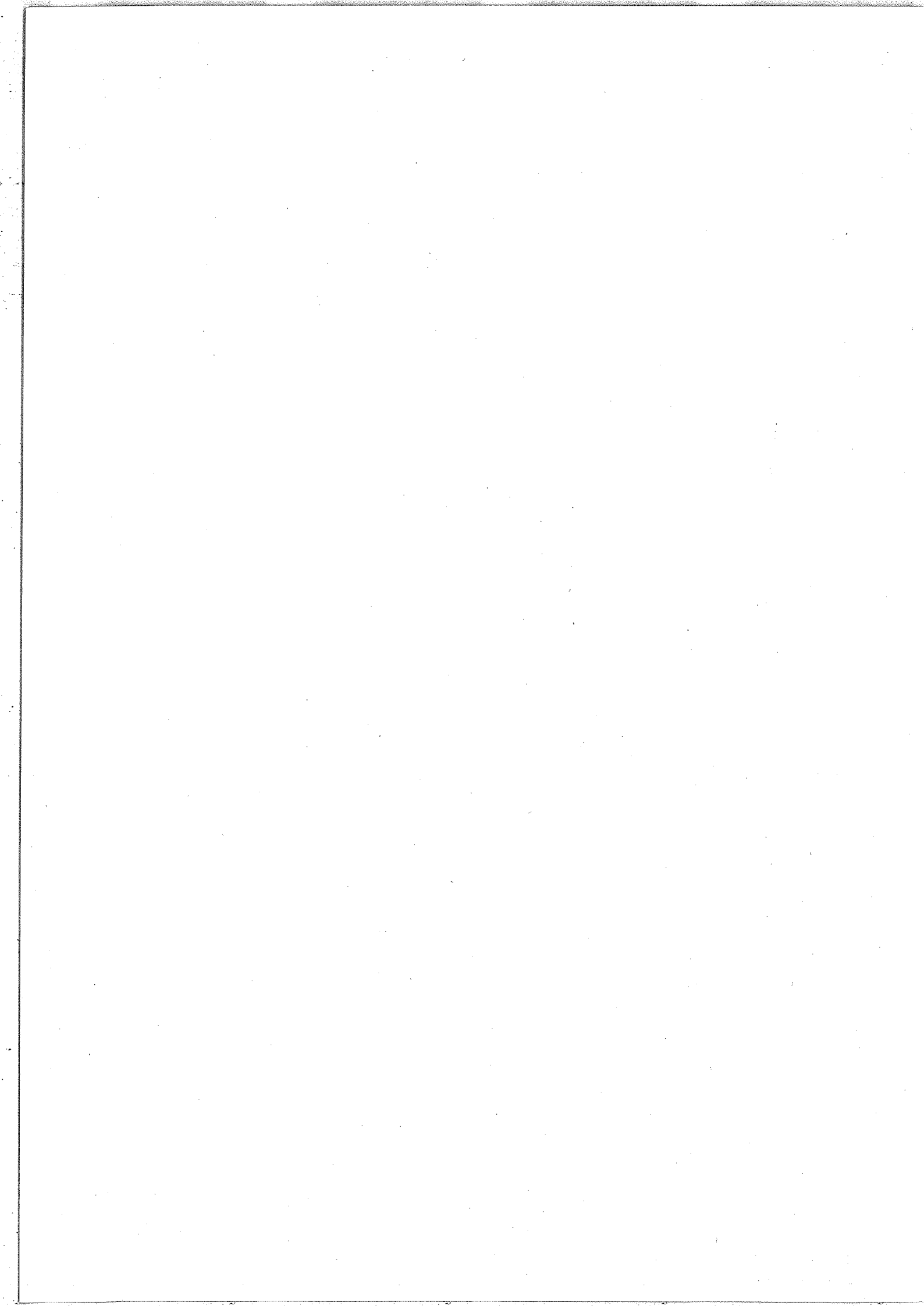


TABLE IV-2.1

EXPRESSION DES COORDONNEES INTERNES EN FONCTION
DES COORDONNEES CARTESIENNES x, y, z ET
DES COORDONNEES SYMETRIQUES \mathcal{Y}

$$\left\{ \begin{array}{l} \xi_1 = \frac{z_2 - z_1}{z_0 - z_1} \\ \xi_2 = \frac{t_2 - t_1}{z_2 - z_1} - \frac{t_3 - t_2}{z_3 - z_2} \quad \text{avec} \quad t_i = \frac{x_i}{\cos \varphi} = \frac{y_i}{\sin \varphi} \\ \xi_3 = \frac{z_3 - z_2}{z_0 - z_2} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \xi_1 = \frac{m_3}{a\sigma} \mathcal{Y}_1 + \frac{\Sigma}{a\sigma} \mathcal{Y}_3 \\ \xi_3 = \frac{m_1}{b\sigma} \mathcal{Y}_1 - \frac{\Sigma}{b\sigma} \mathcal{Y}_3 \\ \xi_2 = \left[\frac{\Sigma I^e}{pab(a+b)} \right]^2 (\mathcal{Y}_{21}^2 + \mathcal{Y}_{22}^2) \end{array} \right.$$



APPENDICE IV-2

CALCUL DES COORDONNEES NORMALES DANS LE CAS

D'UNE MOLECULE LINEAIRE X Y Z.

(Voir Figure IV-1.1)

Les coordonnées internes ont pour expression :

$$\xi_1 = \frac{\Delta r_{12}}{r_{12}^0} \quad \xi_2 = \theta \quad \xi_3 = \frac{\Delta r_{23}}{r_{23}^0}$$

avec :

$$\Delta r_{12} = r_{12} - r_{12}^0 \quad \Delta r_{23} = r_{23} - r_{23}^0$$

La partie quadratique de la fonction énergie potentielle s'exprime par :

$$2V \text{ (cm}^{-1}\text{)} = F_{11} \xi_1^2 + 2F_{12} \xi_1 \xi_3 + F_{22} \xi_3^2 + F_{33} \xi_2^2$$

L'intérêt d'introduire les coordonnées normales est qu'elles permettent de supprimer le terme croisé dans les expressions des énergies cinétique et potentielle. Dans ce but on définit les coordonnées de symétrie $\mathcal{Y}_1, \mathcal{Y}_{21}, \mathcal{Y}_{22}, \mathcal{Y}_3$ par :

$$\mathcal{Y}_1 = z_2 - z_1$$

$$\mathcal{Y}_{21} = x_2$$

$$\mathcal{Y}_{22} = y_2$$

$$\mathcal{Y}_3 = z_2$$

si l'on pose :

$$P = m_1 \cdot m_3$$

$$\sigma = m_1 + m_3$$

$$\Sigma = m_1 + m_2 + m_3$$

et

I^e moment d'inertie à l'équilibre =

$$\frac{1}{\Sigma} \left[m_1 m_2 (r_{12}^0)^2 + m_1 m_3 (r_{12}^0 + r_{23}^0)^2 + m_2 m_3 (r_{23}^0)^2 \right].$$

Les expressions^(*) des ξ_i en fonction des x_i et y_i , données dans la Table IV-2.1, permettent d'écrire l'énergie potentielle sous la forme :

$$2V = \tilde{A} \cdot B \cdot A \quad (\tilde{A} \text{ matrice transposée de } A),$$

où les matrices A et B sont données par :

$$A \equiv \begin{vmatrix} d_{11}^{\frac{1}{2}} & \varphi_1 \\ d_{33}^{\frac{1}{2}} & \varphi_3 \\ d_{22}^{\frac{1}{2}} & \varphi_{21} \\ d_{22}^{\frac{1}{2}} & \varphi_{22} \end{vmatrix} \quad B \equiv \begin{vmatrix} f_{11} & f_{13} & & \\ f_{13} & f_{33} & & \\ & & f_{22} & \\ & & & f_{22} \end{vmatrix}$$

(*) Dans ces expressions on n'a retenu que les termes linéaires par rapport aux coordonnées.

Il en résulte les expressions suivantes des x_i, y_i, z_i ($i=1,3$) si l'on tient compte du fait que l'origine G est centre de gravité du système :

$$x_1 = -\frac{m_2}{m_1} \frac{b}{a+b} \varphi_{21}$$

$$x_3 = -\frac{m_2}{m_3} \frac{a}{a+b} \varphi_{21}$$

$$y_1 = -\frac{m_2}{m_1} \frac{b}{a+b} \varphi_{22}$$

$$y_3 = -\frac{m_2}{m_3} \frac{a}{a+b} \varphi_{22}$$

$$z_1 = -\frac{m_3}{m_1+m_3} \varphi_1 - \frac{m_2}{m_1+m_3} \varphi_3$$

$$z_3 = \frac{m_1}{m_1+m_3} \varphi_1 - \frac{m_2}{m_1+m_3} \varphi_3$$

avec :

$$a = z_2^0 - z_1^0 \quad b = z_3^0 - z_2^0$$

L'énergie cinétique a pour expression :

$$2T = \sum_{i=1,3} (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2)$$

ou :

$$2T = d_{11} \dot{\varphi}_1^2 + d_{22} (\dot{\varphi}_{21}^2 + \dot{\varphi}_{22}^2) + d_{33} \dot{\varphi}_3^2$$

avec :

$$d_{11} = \frac{p}{\sigma}$$

$$d_{22} = \frac{m_2 \Sigma}{p(a+b)^2} I^e$$

$$d_{33} = \frac{m_2 \Sigma}{\sigma}$$

avec :

$$f_{11} = \frac{m_3}{\sigma m_1 a^2} F_{11} + \frac{2}{\sigma ab} F_{12} + \frac{m_1}{\sigma m_3 b^2} F_{22}$$

$$f_{13} = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{\Sigma}{pm_2} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{m_3}{a^2} F_{11} + \frac{m_1 - m_3}{ab} F_{12} - \frac{m_1}{b^2} F_{22} \right]$$

$$f_{22} = \frac{\Sigma I^e}{m_2 p a^2 b^2} F_{33}$$

La diagonalisation de la matrice B donne les valeurs propres suivantes :

$$\begin{cases} \lambda_2 = f_{22} \\ \left. \begin{matrix} \lambda_1 \\ \lambda_3 \end{matrix} \right\} = \frac{f_{11} + f_{33}}{2} \mp \sqrt{\frac{(f_{11} - f_{33})^2}{4} + f_{13}^2} \end{cases}$$

On définit les quantités ω_i par la relation :

$$\lambda_i = (2\pi c \omega_i)^2 \text{ où } c \text{ est la vitesse de la lumière.}$$

On cherche alors les coordonnées normales Q_i telles que 2V et 2T aient pour expression :

$$2V = \lambda_1 Q_1^2 + \lambda_3 Q_3^2 + \lambda_2 (Q_{21}^2 + Q_{22}^2)$$

$$2T = \dot{Q}_1^2 + \dot{Q}_3^2 + (\dot{Q}_{21}^2 + \dot{Q}_{22}^2)$$

On doit poser dans ce but :

$$d_{22}^{\frac{1}{2}} \mathcal{J}_{21} = Q_{21}$$

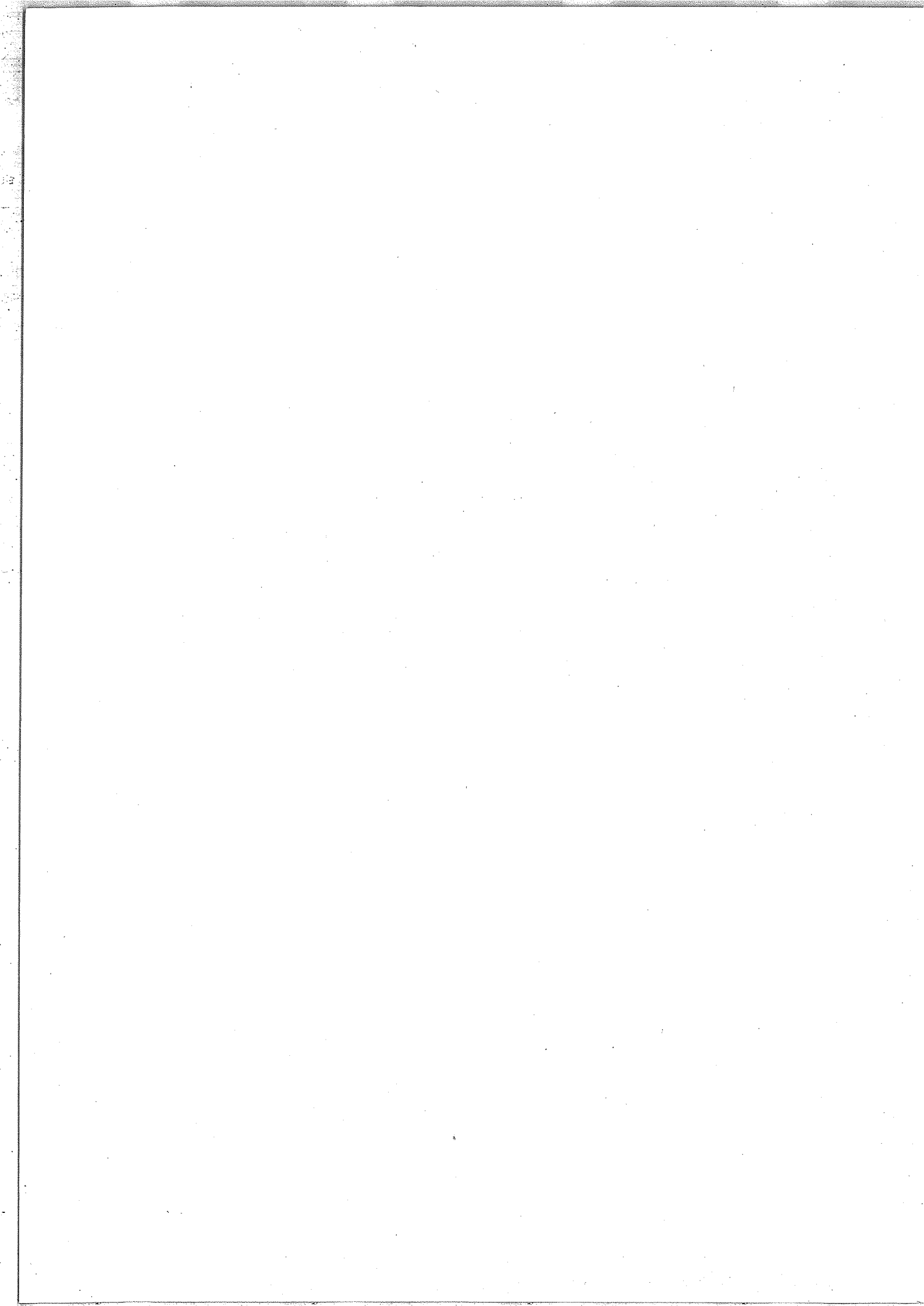
$$d_{22}^{\frac{1}{2}} \mathcal{J}_{22} = Q_{22}$$

$$d_{11}^{\frac{1}{2}} \mathcal{J}_1 = Q_1 \cos \gamma + Q_3 \sin \gamma$$

$$d_{33}^{\frac{1}{2}} \mathcal{J}_3 = -Q_1 \sin \gamma + Q_3 \cos \gamma$$

où l'angle γ a pour expression (dans le cas $f_{13} > 0$ rencontré dans N_2O , CO_2 , OCS) :

$$\left. \begin{array}{l} \sin \gamma \\ \cos \gamma \end{array} \right\} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 \pm \frac{f_{11} - f_{33}}{2\sqrt{\varphi}}} \quad \text{avec} \quad \varphi = f_{13}^2 + \left(\frac{f_{11} - f_{33}}{2}\right)^2$$



APPENDICE IV-3

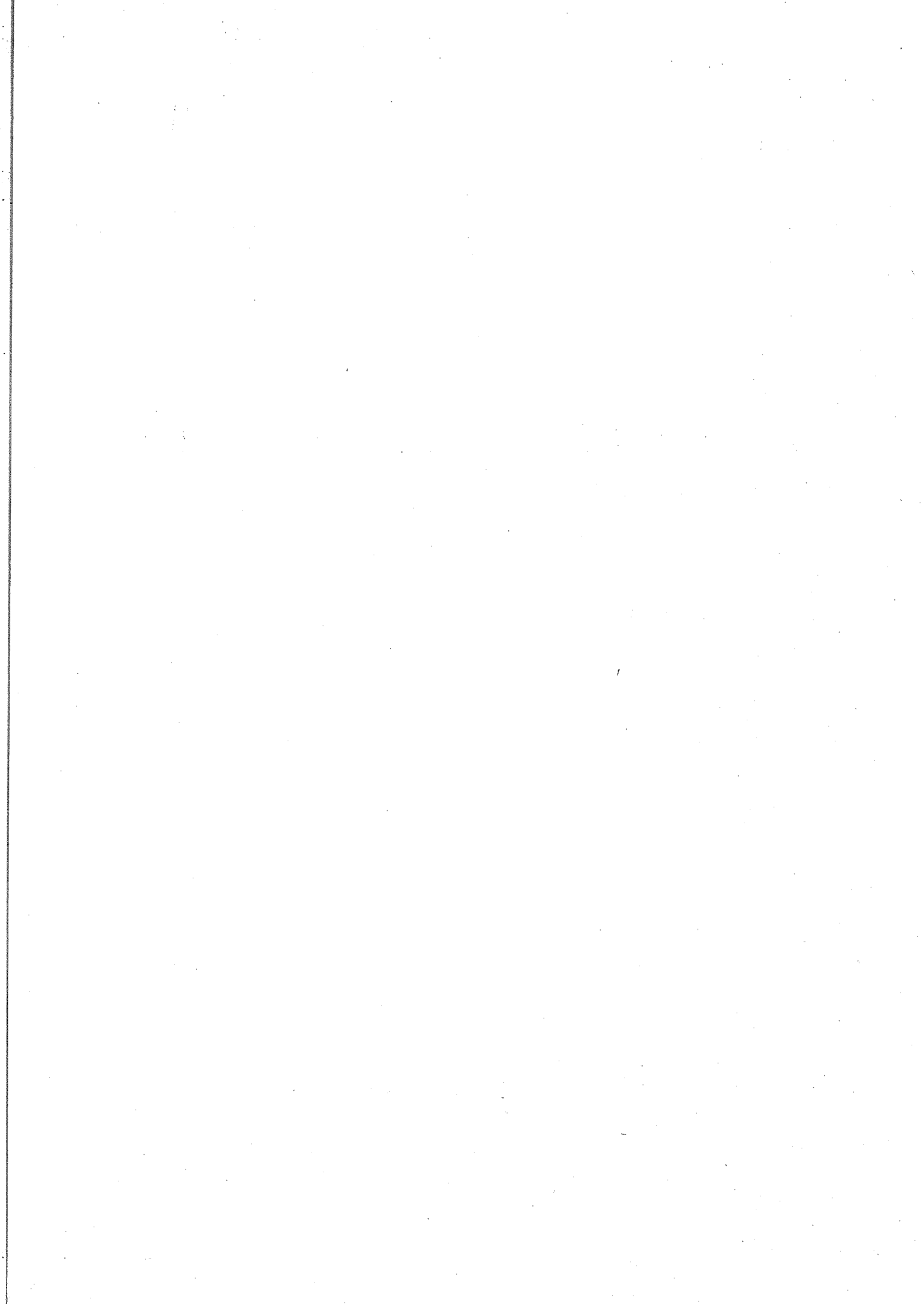
TABLE DES VECTEURS PROPRES POUR LA POLYADE $40^{\circ}0$ ($^{14}\text{N}_2$ ^{16}O)

	$v_3 = 0$					$v_3 = 1$			$v_3 = 2$
	I	II	III	IV	V	I	II	III	I
$40^{\circ}0$	0.58	0.67	0.34	0.03	-0.12	-0.25	-0.14	-0.04	0.03
$32^{\circ}0$	-0.57	0.09	0.62	0.17	-0.47	0.10	-0.13	-0.10	0.00
$24^{\circ}0$	-0.45	-0.47	-0.08	0.46	-0.59	-0.03	0.08	-0.07	-0.00
$16^{\circ}0$	-0.27	0.46	-0.49	0.68	0.01	0.01	-0.00	0.02	-0.00
$08^{\circ}0$	0.11	-0.25	0.47	0.54	0.64	0.00	0.02	-0.01	-0.00
$20^{\circ}1$	0.18	0.20	0.10	-0.00	-0.04	0.81	0.46	0.13	0.17
$12^{\circ}1$	-0.13	0.03	0.12	0.01	-0.08	-0.46	0.67	0.54	-0.01
$04^{\circ}1$	0.06	-0.06	0.01	0.04	-0.05	0.17	-0.53	0.82	-0.00
$00^{\circ}2$	0.02	0.02	0.01	-0.00	-0.00	0.15	0.08	0.02	0.99

Les états de base d'ordre zéro sont $|40^{\circ}0\rangle$, $|32^{\circ}0\rangle$, $|24^{\circ}0\rangle$, $|16^{\circ}0\rangle$, $|08^{\circ}0\rangle$, $|20^{\circ}1\rangle$, $|12^{\circ}1\rangle$, $|04^{\circ}1\rangle$, $|00^{\circ}2\rangle$. Le premier état propre est tel que :

$$|I\rangle = 0.58 |40^{\circ}0\rangle - 0.57 |32^{\circ}0\rangle - 0.45 |24^{\circ}0\rangle - 0.27 |16^{\circ}0\rangle + 0.11 |08^{\circ}0\rangle + 0.18 |20^{\circ}1\rangle - 0.13 |12^{\circ}1\rangle + 0.06 |04^{\circ}1\rangle + 0.02 |00^{\circ}2\rangle.$$

Le "démélange" en v_3 est à la limite de la validité pour cette polyade élevée.

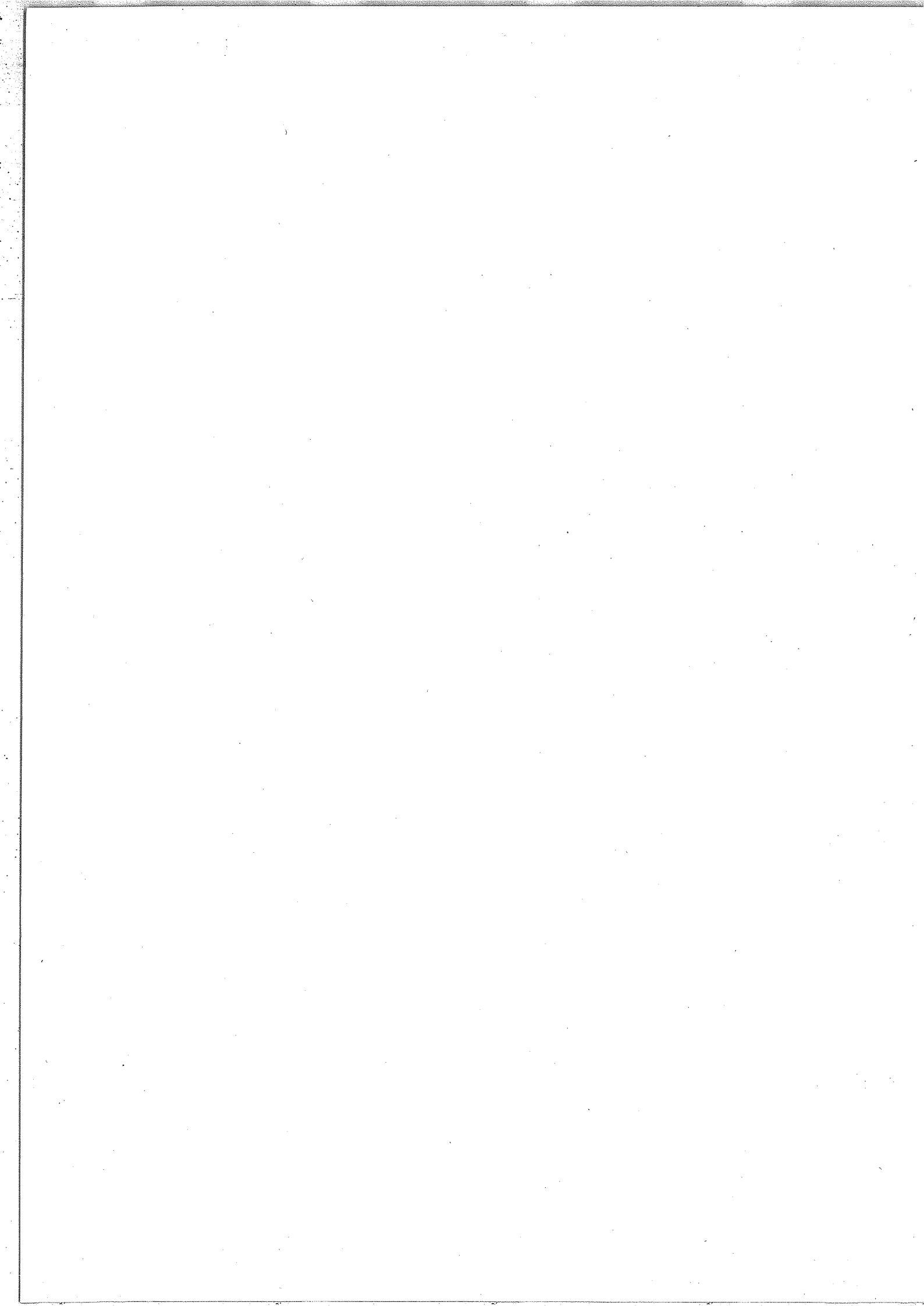


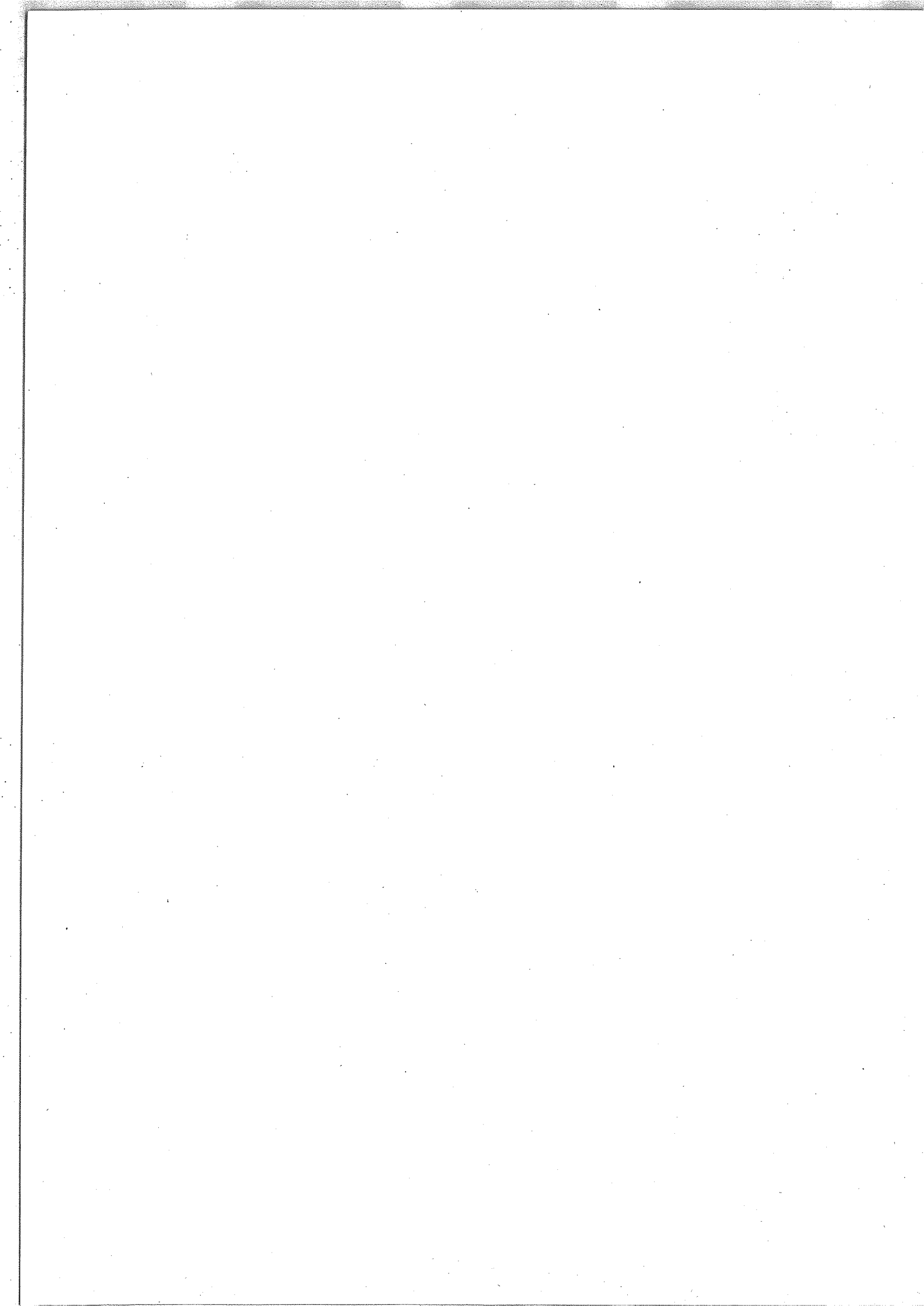
APPENDICE IV-3 (suite)

Les tables des pages suivantes donnent, pour chacun des isotopes $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}_2^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}_2^{18}\text{O}$ les informations qui suivent :

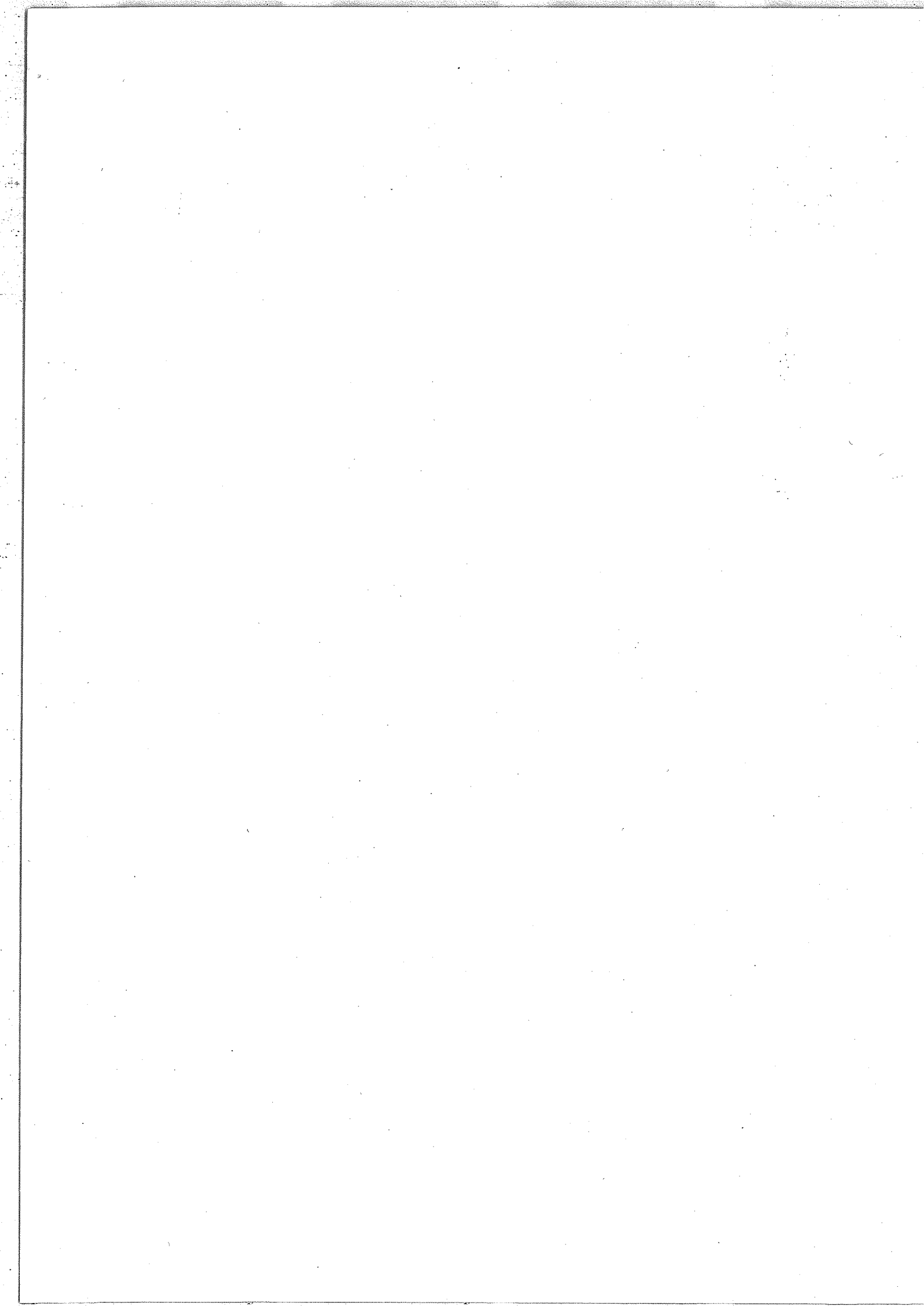
- Pour chaque polyade, repérée en notation A, nous donnons les valeurs propres calculées, les valeurs expérimentales, l'écart entre nombres d'ondes observés et calculés, le poids statistique attribué à chaque niveau et la valeur de l'énergie obtenue sans tenir compte des résonances.

- Ensuite sont donnés les vecteurs propres pour chaque polyade avec la signification rappelée au début de cet appendice.





6	1	0	1880.2650	1880.2650	0.0768	25.000	1854.9647
1	0	1	1749.0773	1749.0773	-0.0123	36.000	1774.4544
1893.342	1	1749.077					
0.89818	0	0.43965					
-0.43965	0	0.89818					
7	1	0	3165.9570	3165.9570	-0.0576	6.250	3108.3432
0	1	1	2895.8130	2895.8130	-0.0425	18.250	2925.7984
0	1	1	2798.2900	2798.2900	-0.0314	26.250	2967.6377
3165.915	1	3046.255					
0.7720	0	0.5888					
-0.57331	0	0.54222					
0.25209	0	0.76195					
0.03647	0	0.82085					
0.06609	0	0.93328					
4446.3666	1	4335.783					
0.63999	0	0.65014					
0.61612	0	0.19726					
-0.49881	0	0.55177					
0.13966	0	0.13029					
0.15214	0	0.44172					
0.07827	0	0.03835					
4446.3665	1	4446.3790					
0.25209	0	0.18086					
0.61612	0	0.37767					
-0.49881	0	0.68217					
0.13966	0	0.05887					
0.15214	0	0.61670					
0.07827	0	0.03664					
5722.672	1	5617.730					
0.80837	0	0.7551					
0.77371	0	0.05956					
-0.84415	0	0.05317					
0.22738	0	0.10262					
0.15376	0	0.02116					
0.33228	0	0.19498					
0.40220	0	0.60474					
0.06639	0	0.07193					
0.01349	0	0.00096					
0.01577	0	0.00732					
5722.6725	1	5617.7306					
0.22738	0	0.05956					
0.15376	0	0.05317					
0.33228	0	0.10262					
0.40220	0	0.02116					
0.06639	0	0.19498					
0.01349	0	0.60474					
0.01577	0	0.07193					
5722.6726	1	5617.7307					
0.22738	0	0.05956					
0.15376	0	0.05317					
0.33228	0	0.10262					
0.40220	0	0.02116					
0.06639	0	0.19498					
0.01349	0	0.60474					
0.01577	0	0.07193					
5722.6727	1	5617.7308					
0.22738	0	0.05956					
0.15376	0	0.05317					
0.33228	0	0.10262					
0.40220	0	0.02116					
0.06639	0	0.19498					
0.01349	0	0.60474					
0.01577	0	0.07193					
5722.6728	1	5617.7309					
0.22738	0	0.05956					
0.15376	0	0.05317					
0.33228	0	0.10262					
0.40220	0	0.02116					
0.06639	0	0.19498					
0.01349	0	0.60474					
0.01577	0	0.07193					
5722.6729	1	5617.7310					
0.22738	0	0.05956					
0.15376	0	0.05317					
0.33228	0	0.10262					
0.40220	0	0.02116					
0.06639	0	0.19498					
0.01349	0	0.60474					
0.01577	0	0.07193					
5722.6730	1	5617.7311					
0.22738	0	0.05956					
0.15376	0	0.05317					
0.33228	0	0.10262					
0.40220	0	0.02116					
0.06639	0	0.19498					
0.01349	0	0.60474					
0.01577	0	0.07193					
5722.6731	1	5617.7312					
0.22738	0	0.05956					
0.15376	0	0.05317					
0.33228	0	0.10262					
0.40220	0	0.02116					
0.06639	0	0.19498					
0.01349	0	0.60474					
0.01577	0	0.07193					
5722.6732	1	5617.7313					
0.22738	0	0.05956					
0.15376	0	0.05317					
0.33228	0	0.10262					
0.40220	0	0.02116					
0.06639	0	0.19498					
0.01349	0	0.60474					
0.01577	0	0.07193					
5722.6733	1	5617.7314					
0.22738	0	0.05956					
0.15376	0	0.05317					
0.33228	0	0.10262					
0.40220	0	0.02116					
0.06639	0	0.19498					
0.01349	0	0.60474					
0.01577	0	0.07193					
5722.6734	1	5617.7315					
0.22738	0	0.05956					
0.15376	0	0.05317					
0.33228	0	0.10262					
0.40220	0	0.02116					
0.06639	0	0.19498					
0.01349	0	0.60474					
0.01577	0	0.07193					
5722.6735	1	5617.7316					
0.22738	0	0.05956					
0.15376	0	0.05317					
0.33228	0	0.10262					
0.40220	0	0.02116					
0.06639	0	0.19498					
0.01349	0	0.60474					
0.01577	0	0.07193					
5722.6736	1	5617.7317					
0.22738	0	0.05956					
0.15376	0	0.05317					
0.33228	0	0.10262					
0.40220	0	0.02116					
0.06639	0	0.19498					
0.01349	0	0.60474					
0.01577	0	0.07193					
5722.6737	1	5617.7318					
0.22738	0	0.05956					
0.15376	0	0.05317					
0.33228	0	0.10262					
0.40220	0	0.02116					
0.06639	0	0.19498					
0.01349	0	0.60474					
0.01577	0	0.07193					
5722.6738	1	5617.7319					
0.22738	0	0.05956					
0.15376	0	0.05317					
0.33228	0	0.10262					
0.40220	0	0.02116					
0.06639	0	0.19498					
0.01349	0	0.60474					
0.01577	0	0.07193					
5722.6739	1	5617.7320					
0.22738	0	0.05956					
0.15376	0	0.05317					
0.33228	0	0.10262					
0.40220	0	0.02116					
0.06639	0	0.19498					
0.01349	0	0.60474					
0.01577	0	0.07193					
5722.6740	1	5617.7321					
0.22738	0	0.05956					
0.15376	0	0.05317					
0.33228	0	0.10262					
0.40220	0	0.02116					
0.06639	0	0.19498					
0.01349	0	0.60474					
0.01577	0	0.07193					
5722.6741	1	5617.7322					
0.22738	0	0.05956					
0.15376	0	0.05317					
0.33228	0	0.10262					
0.40220	0	0.02116					
0.06639	0	0.19498					
0.01349	0	0.60474					
0.01577	0	0.07193					
5722.6742	1	5617.7323					
0.22738	0	0.05956					
0.15376	0	0.05317					
0.33228	0	0.10262					
0.40220	0	0.02116					
0.06639	0	0.19498					
0.01349	0	0.60474					
0.01577	0	0.07193					
5722.6743	1	5617.7324					
0.22738	0	0.05956					
0.15376	0	0.05317					



11									
0 2 0 2		1177.7367		1177.7500		0.0133		49.000	1177.7367
1177.737									
1.00000									

12									
1 2 0 2		2474.8716		2474.7980		-0.0736		16.000	2438.6376
0 4 0		2331.1389		2331.1260		-0.0129		20.250	2367.3729
2474.872	2331.139								
0.86482	0.50209								
-0.50269	0.86482								

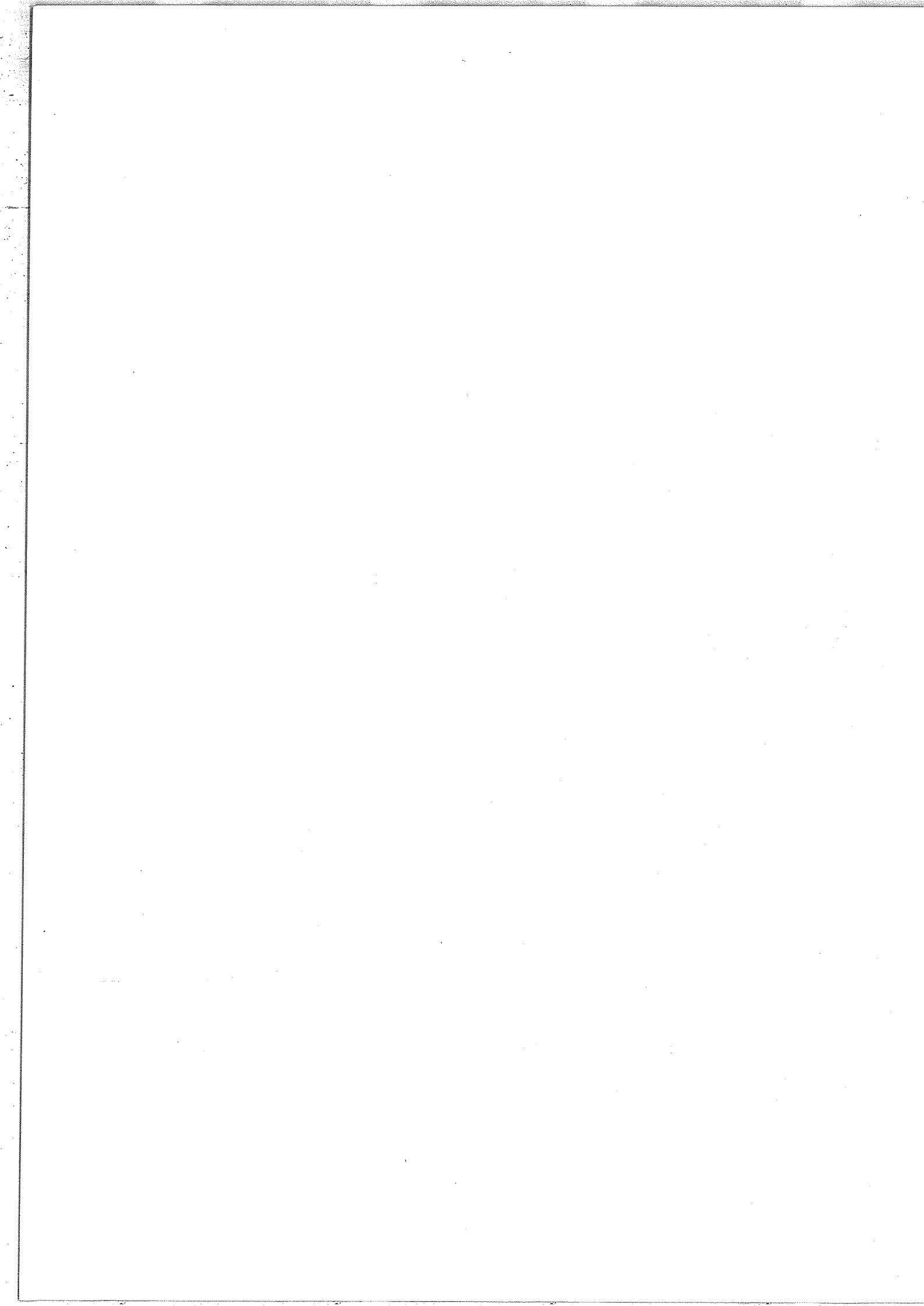
13									
2 2 0 2		3766.0517		3766.0580		0.0063		4.000	3686.7692
1 4 0	NNNN	3631.6223		3631.5950		-0.0273		12.250	3616.9415
0 6 0	NNNN	3474.4752		3474.4530		-0.0229		4.000	3564.1598
0 2 1	NNNN	3373.1485		3373.1400		-0.0085		1.000	3377.4279
3766.052	3631.622	3474.476	3373.149						
-0.71592	0.63872	0.25889	-0.11164						
0.62171	0.43533	0.65098	0.01333						
-0.30460	-0.63132	0.71318	-0.00472						
-0.09023	0.06292	0.02374	0.99365						

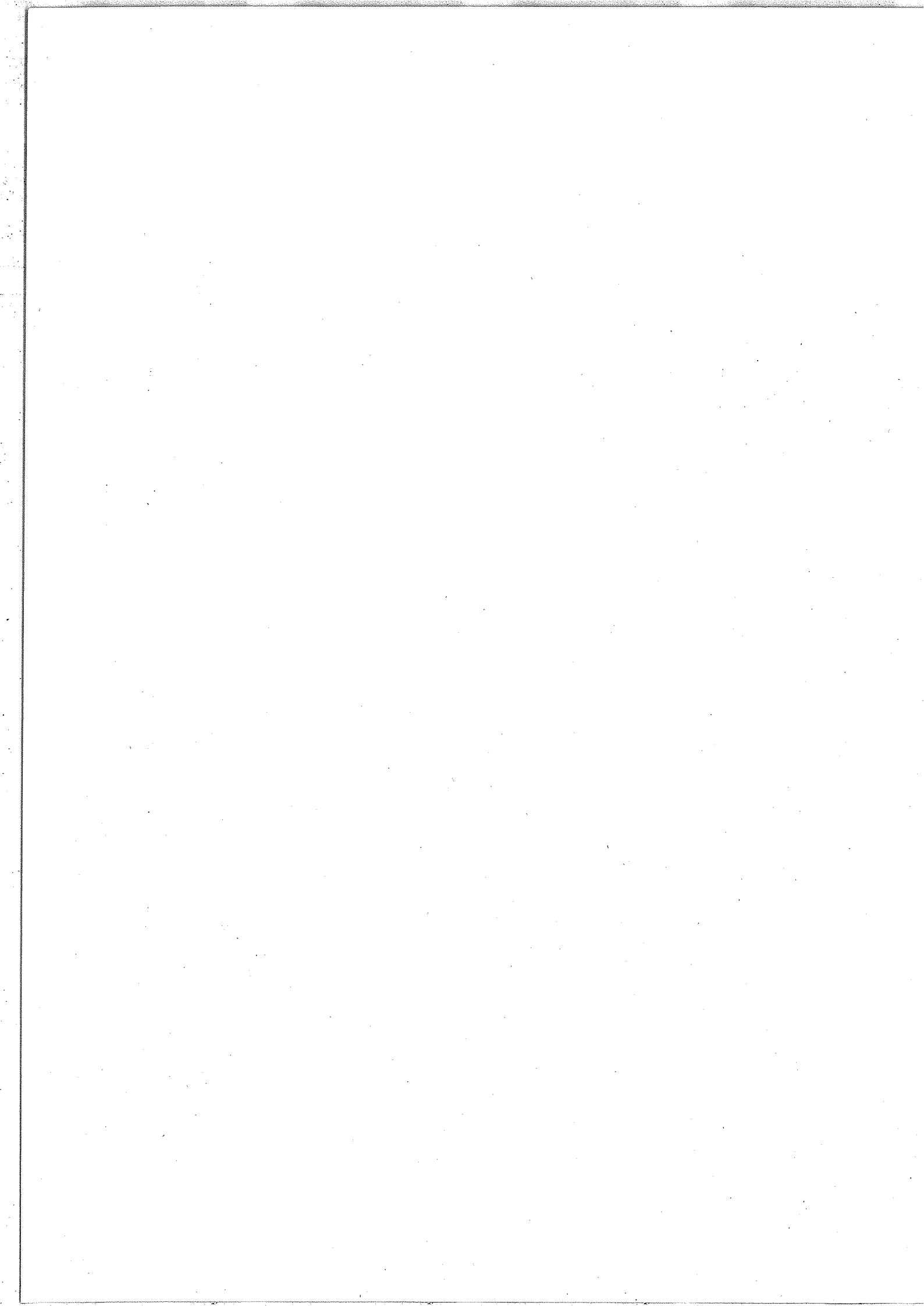
14									
2 4 0 2		5051.9153		0.0		-5051.9153		0.0	4853.7484
3 2 0	NNNN	4924.5284		0.0		-4924.5284		0.0	4921.6650
1 6 0	NNNN	4776.5540		0.0		-4776.5540		0.0	4801.8658
1 2 1	NNNN	4642.4652		4642.4710		0.0058		4.000	4619.9319
0 8 0	NNNN	4609.1565		0.0		-4609.1565		0.0	4767.3024
0 4 1	NNNN	4499.8070		4499.6990		-0.1080		4.000	4539.9128
5051.915	4924.528	4776.554	4642.465	4609.156	4499.807				
0.63382	0.06207	-0.62810	0.07369	0.43356	-0.08068				
-0.56181	0.67677	-0.41150	-0.16908	0.13934	-0.09491				
-0.46303	-0.55573	-0.05043	-0.00798	0.68831	0.01989				
-0.12615	0.13092	-0.07107	0.84826	0.01013	0.49219				
0.21363	0.46007	0.65211	0.01238	0.56326	-0.00640				
0.08184	0.02183	-0.05756	-0.49622	0.03847	0.86128				

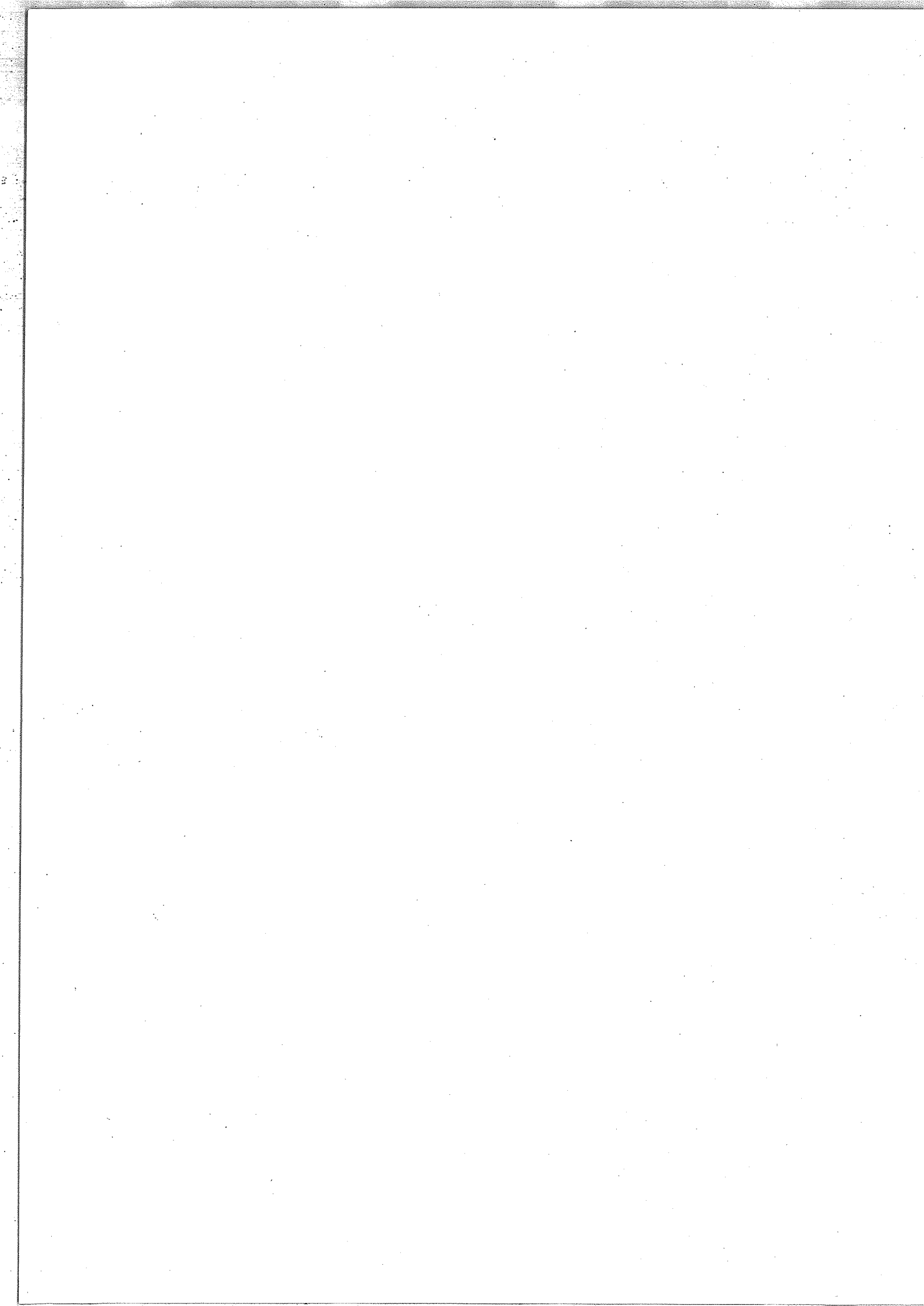
15									
4 2 0 2		6333.0679		0.0		-6333.0679		0.0	6142.8584
3 4 0	NNNN	6210.1032		0.0		-6210.1032		0.0	6077.3270
2 6 0	NNNN	6070.0913		0.0		-6070.0913		0.0	6026.8177
1 8 0	NNNN	5911.4919		0.0		-5911.4919		0.0	5992.6156
0 10 0	NNNN	5905.3003		0.0		-5905.3003		0.0	5976.0059
2 2 1	NNNN	5772.6463		0.0		-5772.6463		0.0	5850.3068
1 4 1	NNNN	5736.0812		0.0		-5736.0812		0.0	5770.7537
0 6 1	NNNN	5617.0624		0.0		-5617.0624		0.0	5710.7396
0 2 2	NNNN	5536.9821		0.0		-5536.9821		0.0	5545.4018
6333.068	6210.103	6070.091	5911.492	5905.300	5772.646	5736.081	5617.062	5536.982	
0.41409	0.64463	0.51559	0.23566	0.22365	-0.17362	0.07883	-0.06828	0.02380	
-0.57328	-0.22425	0.43694	0.57287	-0.08308	-0.06132	0.28149	-0.10975	-0.00359	
0.54143	-0.31241	-0.33506	0.41746	0.09016	0.08839	0.55187	-0.04704	0.00116	
-0.37099	0.52049	-0.32556	-0.24068	-0.03590	-0.00921	0.65186	0.02287	-0.00022	
0.16715	-0.35468	0.54550	-0.60334	-0.04654	0.01935	0.42573	-0.00704	0.00007	
0.13538	0.18939	0.13743	0.11941	-0.67116	0.61207	0.00072	0.24943	-0.15922	
-0.13216	-0.03067	0.08673	0.03574	0.61318	0.42747	0.02403	0.64278	0.01841	
0.07219	-0.05316	-0.01642	0.06562	-0.29773	-0.62641	0.04896	0.70986	-0.00758	
0.01206	0.01486	0.00987	0.01500	-0.12783	0.08984	-0.00137	0.03501	0.98675	

16									
1 3 0 3		3068.7337		0.0		-3068.7337		0.0	3022.4682
0 5 0 3		2914.0542		0.0		-2914.0542		0.0	2960.3197
3068.734	2914.054								
0.83719	0.54691								
-0.54691	0.83719								

17									
2 3 0 3		4364.4829		0.0		-4364.4829		0.0	4265.2983
1 5 0 3		4217.6121		0.0		-4217.6121		0.0	4204.3178
0 7 0 3		4052.2428		0.0		-4052.2428		0.0	4160.5198
0 3 1 3		3948.3658		0.0		-3948.3658		0.0	3952.5677
4364.483	4217.612	4052.243	3948.366						
-0.67084	0.66783	0.30382	-0.10806						
0.65015	0.34882	0.67479	0.01644						
-0.24633	-0.65445	0.67211	-0.00490						
-0.08566	0.06347	0.02491	0.99399						





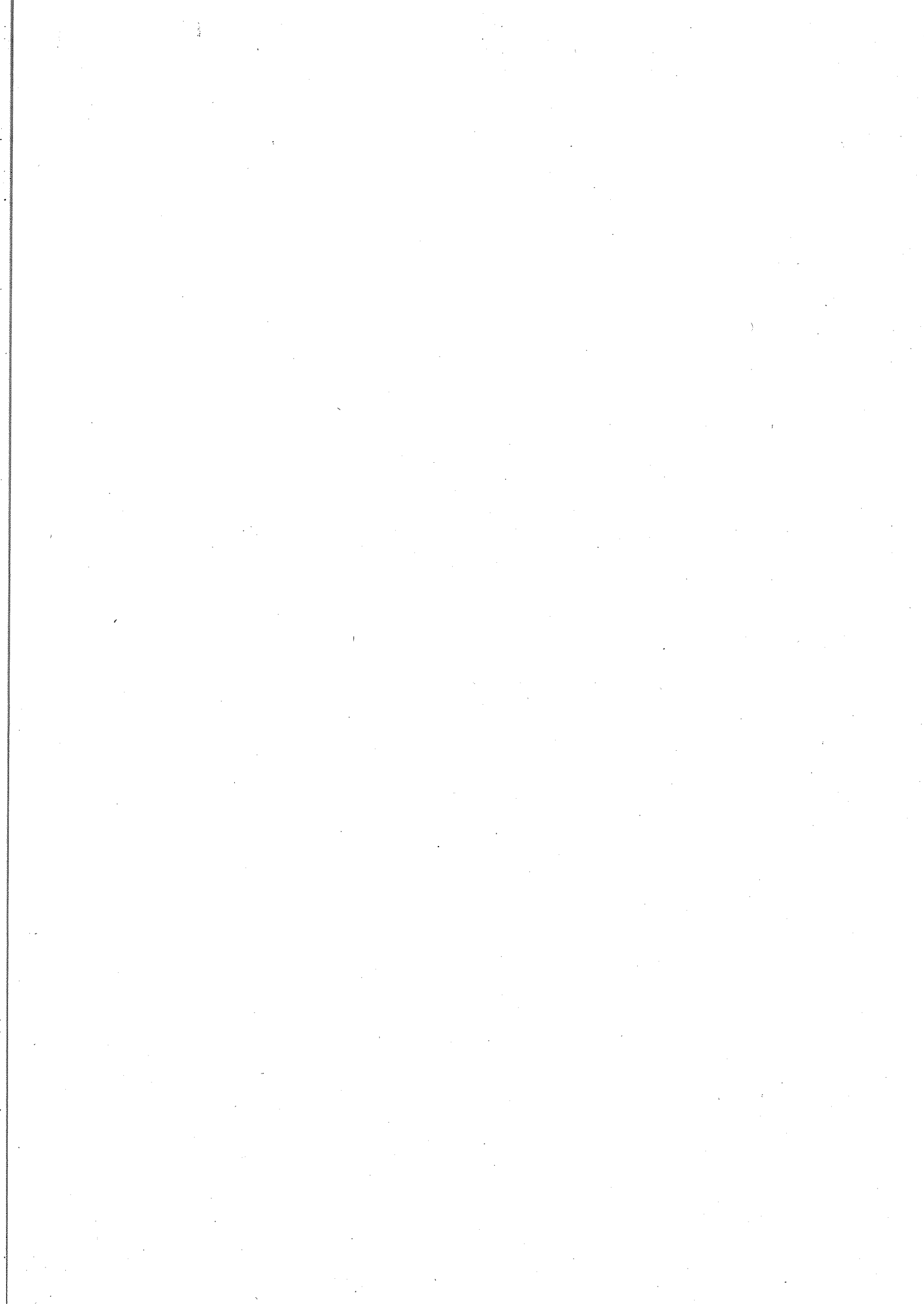


10	1	0	1	5668.1507	0.0	5079.446	5248.898	5115.929	5079.446	4874.387	4956.6396	4274.349	5558.5122
11	0	0	1	5555.7872	0.0	0.0	-0.2278	-0.1257	0.0	0.0	0.0	0.0	5456.6474
12	2	3	0	5416.8835	0.0	0.0	0.0884	-0.1035	0.0	0.0	0.0	0.0	5372.1819
13	1	0	0	5256.8613	0.0	0.0	-0.0884	0.0756	0.0	0.0	0.0	0.0	5302.9398
14	1	0	0	5238.8977	0.0	0.0	-0.0532	-0.0423	0.0	0.0	0.0	0.0	5226.1656
15	1	0	0	5115.9276	0.0	0.0	0.0002	0.0129	0.0	0.0	0.0	0.0	5112.3070
16	1	0	0	5079.4457	0.0	0.0	0.0218	0.0329	0.0	0.0	0.0	0.0	5016.5515
17	0	0	1	4956.6358	0.0	0.0	0.0218	0.0329	0.0	0.0	0.0	0.0	4881.8926
18	0	0	1	4874.3487	0.0	0.0	0.0494	0.0522	0.0	0.0	0.0	0.0	
19	5	6	1	5416.884	5256.881	5248.898	-0.2278	-0.1257	5079.446	4874.387	4956.6396	4274.349	
20	0	6	2	0.35350	-0.1257	0.0	0.0884	-0.1035	0.0	0.0	0.0	0.0	
21	0	5	8	0.8086	-0.4524	0.0	0.0884	-0.1035	0.0	0.0	0.0	0.0	
22	0	4	2	0.53245	-0.15287	0.0	0.0884	-0.1035	0.0	0.0	0.0	0.0	
23	0	2	0	0.46454	-0.0532	0.0	0.0884	-0.1035	0.0	0.0	0.0	0.0	
24	0	0	1	0.21985	-0.02979	0.0	0.0884	-0.1035	0.0	0.0	0.0	0.0	
25	0	1	7	0.16055	-0.02014	0.0	0.0884	-0.1035	0.0	0.0	0.0	0.0	
26	0	1	8	0.04402	-0.03932	0.0	0.0884	-0.1035	0.0	0.0	0.0	0.0	
27	0	0	1	0.06700	-0.01806	0.0	0.0884	-0.1035	0.0	0.0	0.0	0.0	
28	0	0	1	0.01087	-0.00887	0.0	0.0884	-0.1035	0.0	0.0	0.0	0.0	
29	0	0	1	0.01391	-0.00887	0.0	0.0884	-0.1035	0.0	0.0	0.0	0.0	
30	0	0	1	0.62950	0.35350	0.0	0.0884	-0.1035	0.0	0.0	0.0	0.0	
31	0	5	8	0.58842	0.15287	0.0	0.0884	-0.1035	0.0	0.0	0.0	0.0	
32	0	4	2	0.40222	-0.53245	0.0	0.0884	-0.1035	0.0	0.0	0.0	0.0	
33	0	2	0	0.07217	-0.16055	0.0	0.0884	-0.1035	0.0	0.0	0.0	0.0	
34	0	1	7	0.17961	-0.04402	0.0	0.0884	-0.1035	0.0	0.0	0.0	0.0	
35	0	0	1	0.11801	-0.06700	0.0	0.0884	-0.1035	0.0	0.0	0.0	0.0	
36	0	0	1	0.01391	-0.01087	0.0	0.0884	-0.1035	0.0	0.0	0.0	0.0	

11	2	0	2	1151.041	1151.0310	-0.0101	144.000	144.000	1151.041	1151.041	1151.041	1151.041	1151.041
12	1	2	0	2439.7230	2439.6000	-0.1230	20.250	20.250	2439.7230	2439.7230	2439.7230	2439.7230	2439.7230
13	1	4	0	2284.3812	2284.3550	-0.0262	25.000	25.000	2284.3812	2284.3812	2284.3812	2284.3812	2284.3812

12	2	0	2	3720.3680	3720.3060	-0.0620	4.000	4.000	3720.3680	3720.3680	3720.3680	3720.3680	3720.3680
13	1	4	0	3575.9091	3575.8430	-0.0661	12.250	12.250	3575.9091	3575.9091	3575.9091	3575.9091	3575.9091
14	0	0	2	3409.3899	3409.3899	-0.0000	0.000	0.000	3409.3899	3409.3899	3409.3899	3409.3899	3409.3899
15	0	2	1	3301.8533	3301.8000	-0.0533	6.250	6.250	3301.8533	3301.8533	3301.8533	3301.8533	3301.8533
16	3	7	2	3409.390	3409.390	-0.0000	0.000	0.000	3409.390	3409.390	3409.390	3409.390	3409.390
17	0	7	1	0.19841	-0.09179	0.0	0.0	0.0	0.19841	0.19841	0.19841	0.19841	0.19841
18	0	5	6	0.57449	0.57449	-0.0000	0.000	0.000	0.57449	0.57449	0.57449	0.57449	0.57449
19	0	2	2	0.77780	0.77780	-0.0000	0.000	0.000	0.77780	0.77780	0.77780	0.77780	0.77780
20	0	0	2	0.01105	0.01105	-0.0000	0.000	0.000	0.01105	0.01105	0.01105	0.01105	0.01105

12	2	0	2	3720.3680	3720.3060	-0.0620	4.000	4.000	3720.3680	3720.3680	3720.3680	3720.3680	3720.3680
13	1	4	0	3575.9091	3575.8430	-0.0661	12.250	12.250	3575.9091	3575.9091	3575.9091	3575.9091	3575.9091
14	0	0	2	3409.3899	3409.3899	-0.0000	0.000	0.000	3409.3899	3409.3899	3409.3899	3409.3899	3409.3899
15	0	2	1	3301.8533	3301.8000	-0.0533	6.250	6.250	3301.8533	3301.8533	3301.8533	3301.8533	3301.8533
16	3	7	2	3409.390	3409.390	-0.0000	0.000	0.000	3409.390	3409.390	3409.390	3409.390	3409.390
17	0	7	1	0.19841	-0.09179	0.0	0.0	0.0	0.19841	0.19841	0.19841	0.19841	0.19841
18	0	5	6	0.57449	0.57449	-0.0000	0.000	0.000	0.57449	0.57449	0.57449	0.57449	0.57449
19	0	2	2	0.77780	0.77780	-0.0000	0.000	0.000	0.77780	0.77780	0.77780	0.77780	0.77780
20	0	0	2	0.01105	0.01105	-0.0000	0.000	0.000	0.01105	0.01105	0.01105	0.01105	0.01105

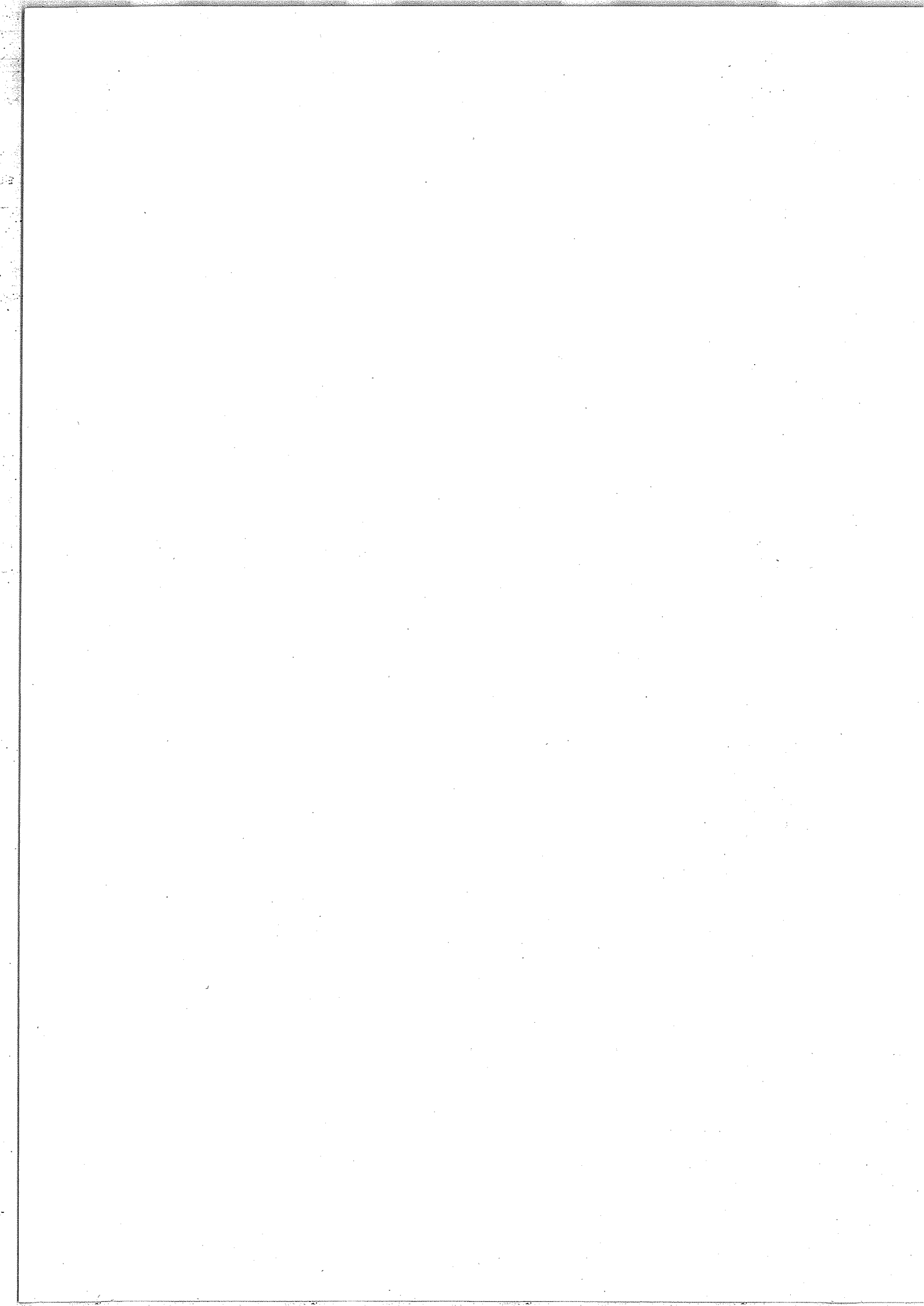


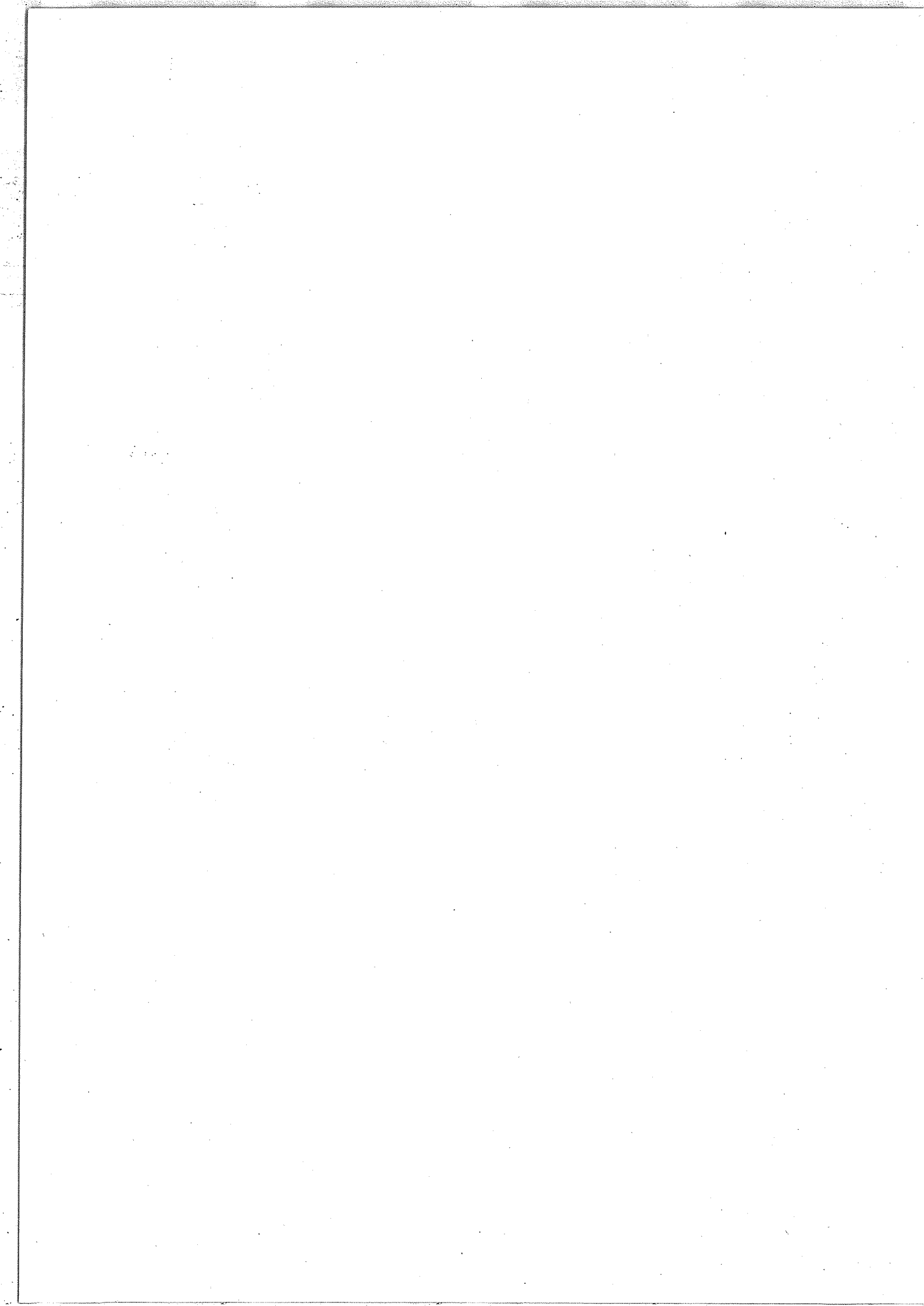
14	2	2	0	2	4993.3447	-4993.3447	0.0	4890.3388
2	4	0	0	2	4858.5150	-4858.5150	0.0	4797.5193
1	6	0	0	2	4701.9720	-4701.9720	0.0	4719.5934
1	2	1	0	2	4564.6807	-0.0237	1.000	4547.8596
0	8	0	0	2	4527.1140	-4527.1140	0.0	4657.7848
0	4	1	0	2	0.0	-0.2648	4.000	4442.3624
4	9	3	4	4	4409.5670			
8	9	3	4	8	4527.114	4409.5670		
-	0	8	2	8	0.09687	-0.07189		
0	8	0	3	0	0.35731	0.06316		
0	8	0	3	0	0.66865	0.02624		
-	0	8	0	3	0.00187	0.42425		
0	8	0	3	0	0.64459	-0.00362		
0	8	0	3	0	0.01881	0.89938		
0	8	0	3	0	-0.42628			

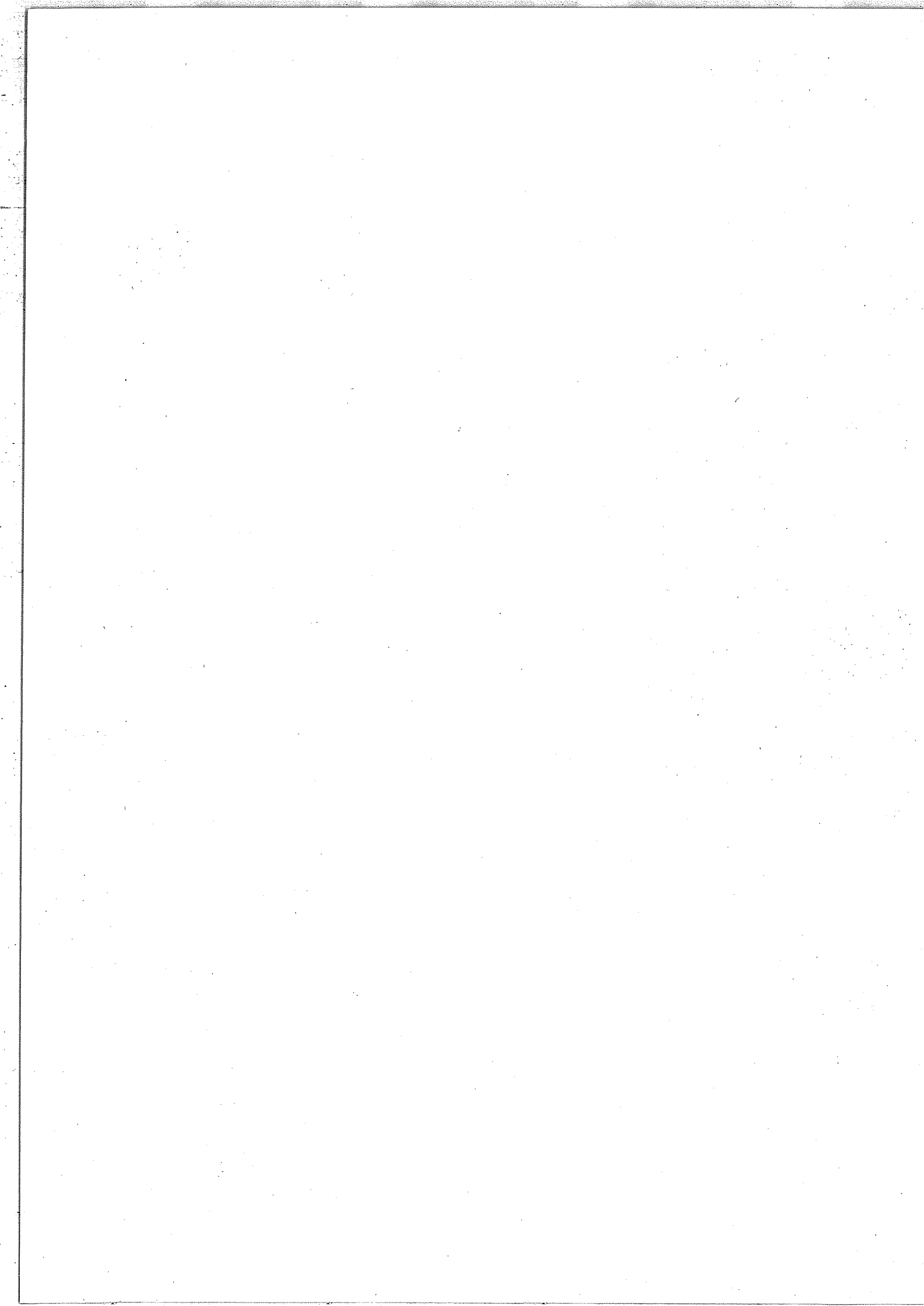
15	0	3	0	3	1726.7620	0.0150	25.000	1726.7620
1	3	0	0	3				
0	5	0	0	3				
0	8	7	8	2	3018.7315	-3018.7315	0.0	2981.2196
-	0	4	7	9	2855.2356	-2855.2356	9.0	2892.7475

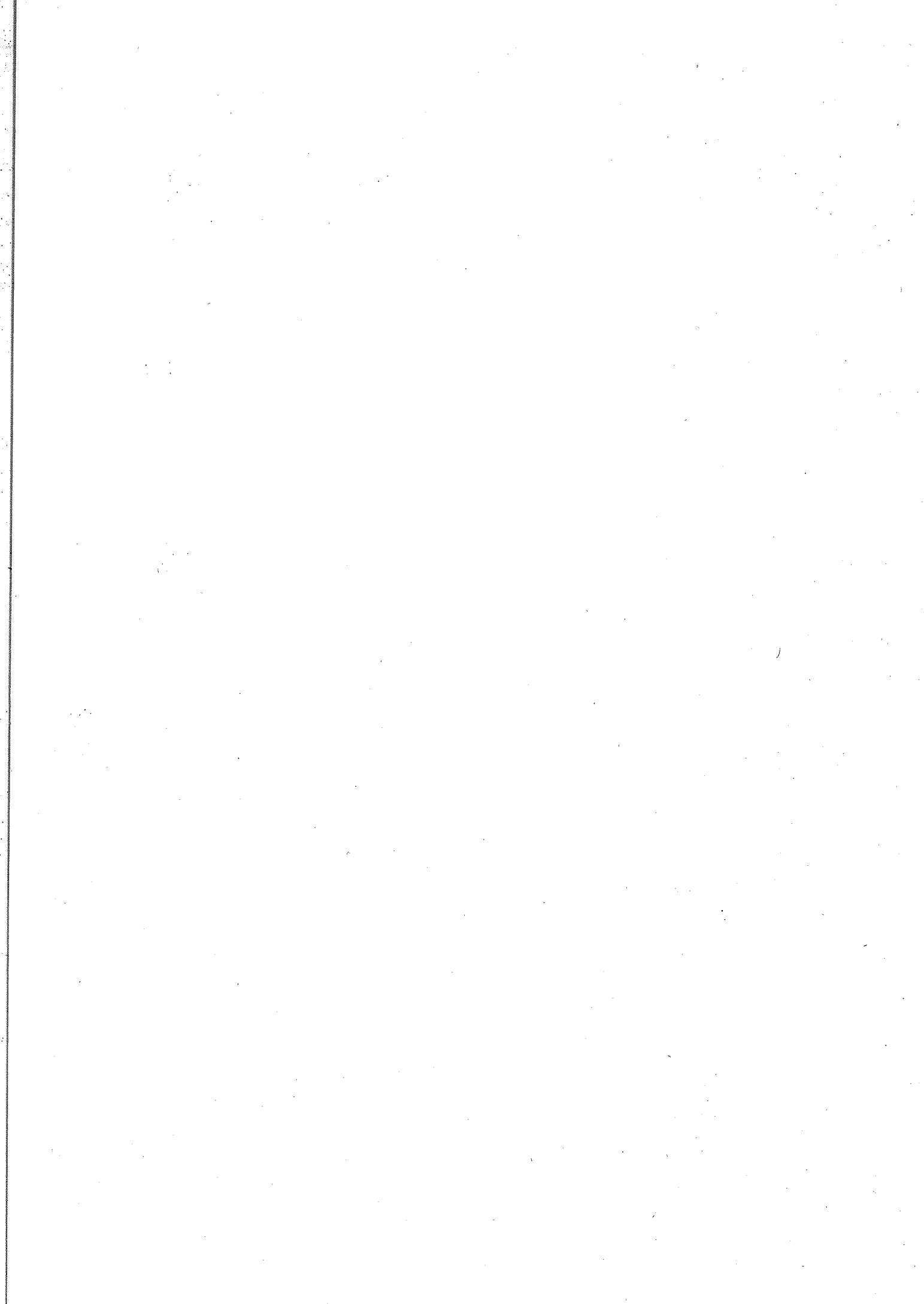
16	1	3	0	3	4302.6380	0.0546	1.000	4222.6174
3	0	1	0	3	4148.7309	-4148.7309	0.0	4133.6900
0	8	7	8	2	3976.0987	-3976.0987	0.0	4065.1507
-	0	4	7	9	3864.2500	-0.1391	1.210	3868.1439

17	2	3	0	3	4302.5834			
1	5	0	0	3	4148.7309			
0	7	0	0	3	3976.0987			
0	3	1	0	3	3864.2500			
4	3	0	5	4	3976.0987	3864.2500		
0	7	4	8	2	0.23890	-0.09478		
-	0	5	0	5	0.49375	0.02074		
0	8	0	3	0	0.62858	-0.00258		
0	8	0	3	0	0.74006	0.01157		
0	8	0	3	0	0.04627	0.99526		

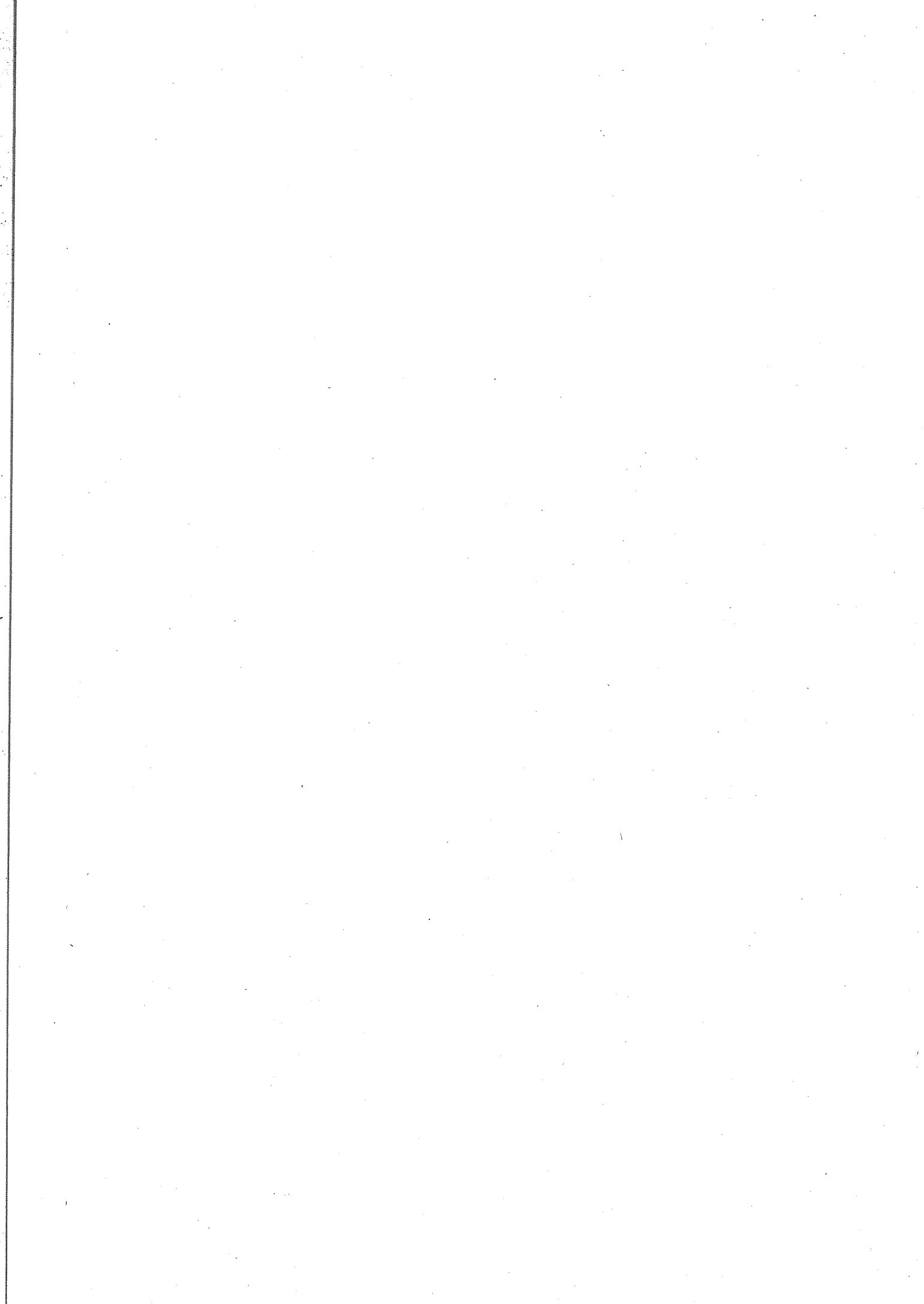


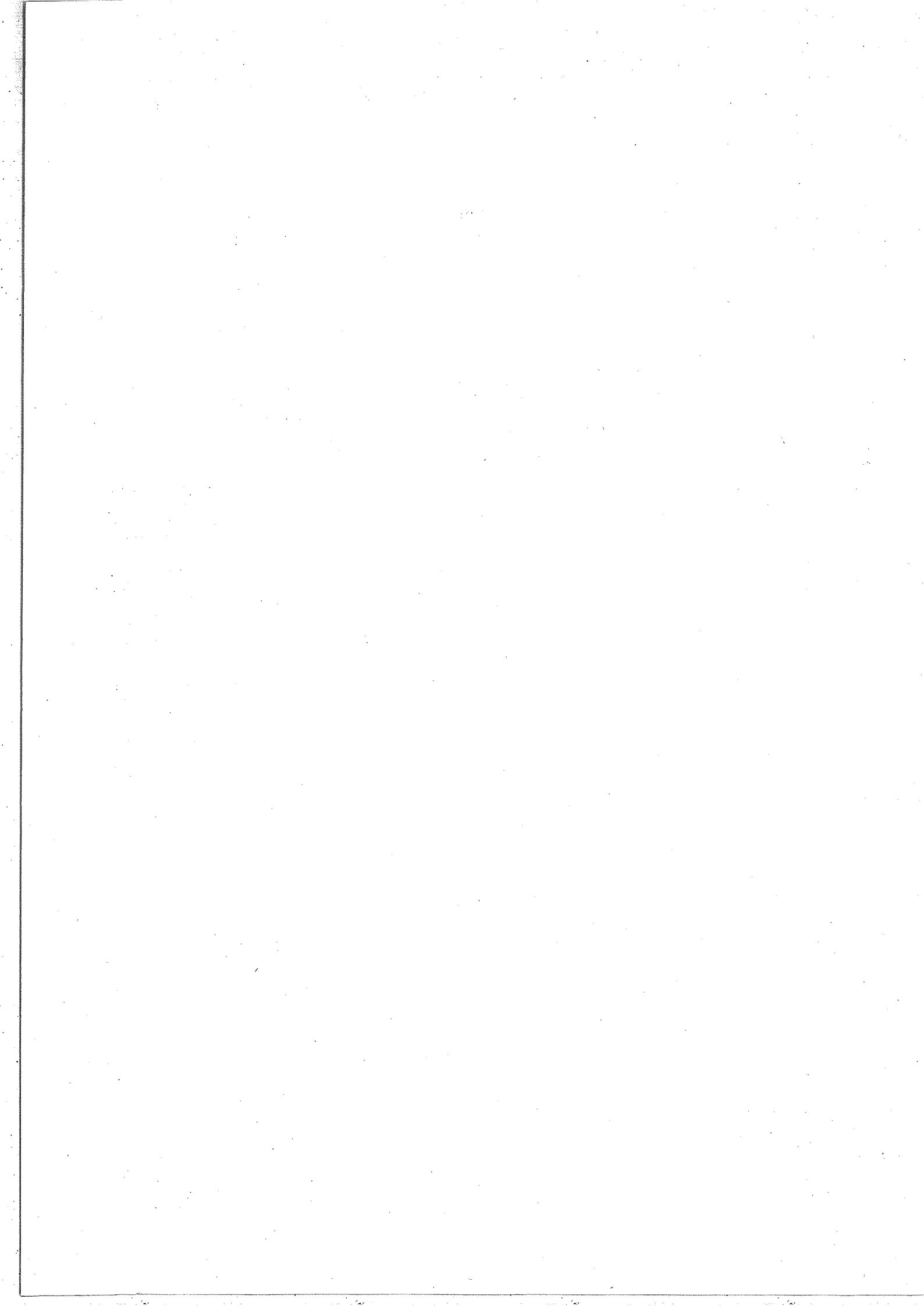


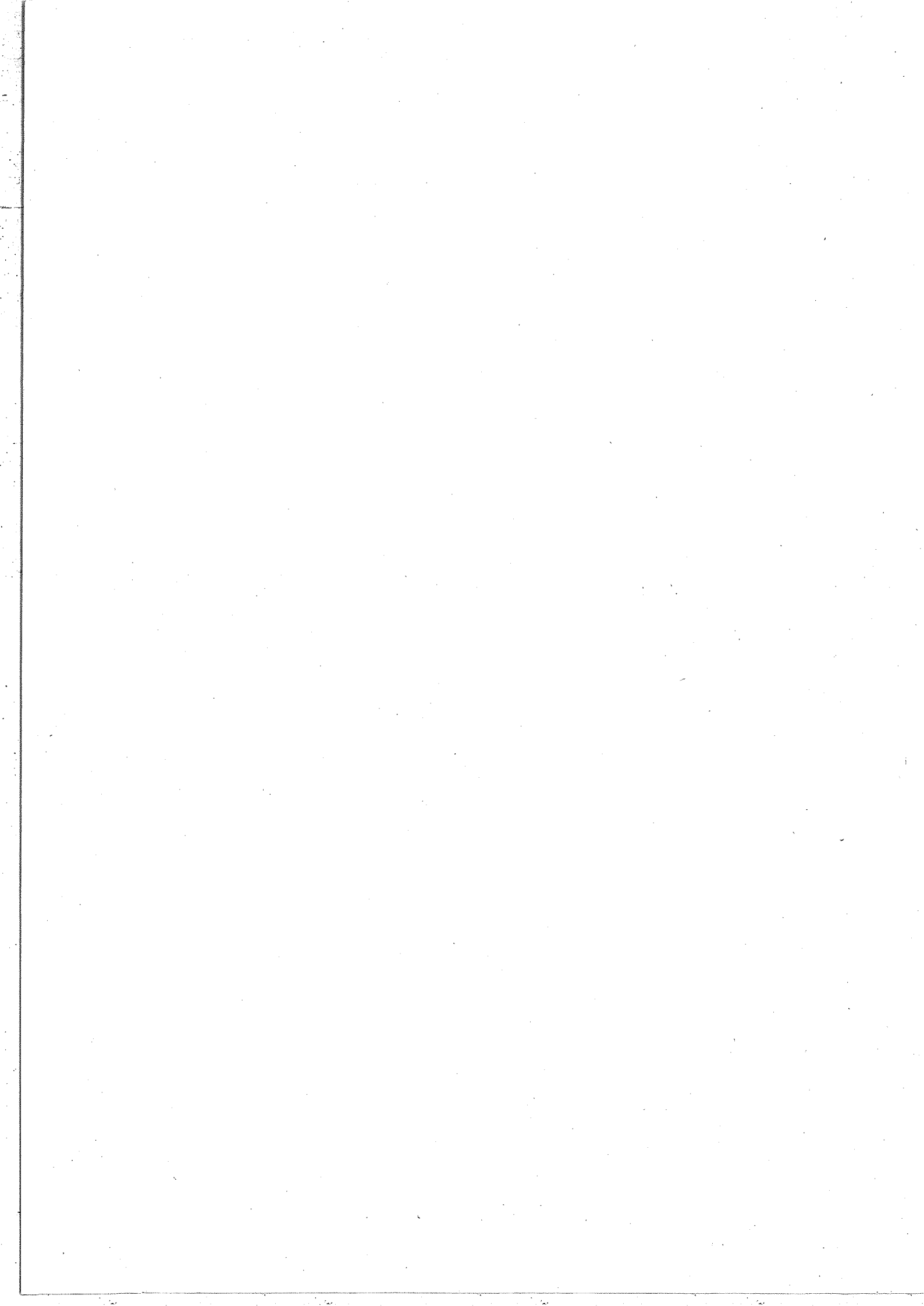


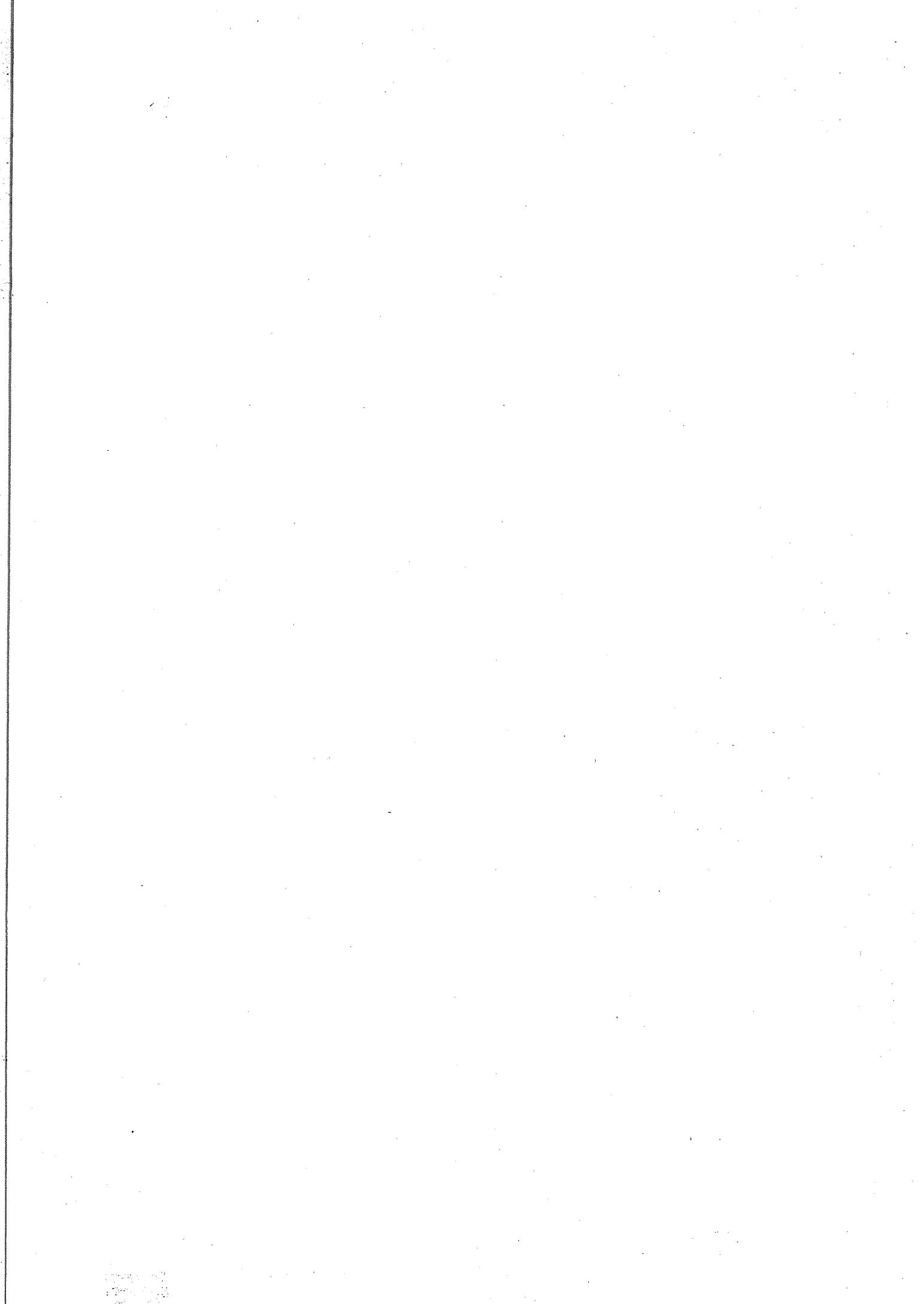


15	3	0	3	1716.1844	1716.1860	0.0016	2.250	1716.1844
1716.184								
1.00000								
16	3	0	3	2995.1744	0.0	-2995.1744	0.0	2995.1129
0	5	0	3	2835.2754	0.0	-2835.2754	0.0	2875.3169
2995.174								
0.50054								
-0.36571								
0.86571								
17	3	0	3	4267.1036	4267.0820	-0.0216	2.250	4181.9003
1	7	0	3	4116.2252	0.0	-4116.2252	0.0	4103.2364
0	3	1	3	3946.3556	0.0	-3946.3556	0.0	4041.0484
4267.104				3830.9319	3830.7680	-0.1639	4.000	3834.4310
-0.72585				3946.356				
0.63062				4116.225				
0.61605				4267.104				
-0.29108				0.25847				
-0.09012				0.64435				
				0.71958				
				0.01456				
				0.04863				
				0.09303				
				0.01827				
				-0.00323				
				0.99549				
18	4	0	4	2288.5124	0.0	-2288.5124	0.0	2288.5124
0	4	0	4					
2288.512								
1.00000								
19	4	0	4	3570.8540	0.0	-3570.8540	0.0	3522.3607
0	6	0	4	3402.7161	0.0	-3402.7161	0.0	3451.2095
3570.854								
0.84356								
-0.53704								
0.84356								
20	4	0	4	4845.9733	0.0	-4845.9733	0.0	4744.0665
1	6	0	4	4685.8745	0.0	-4685.8745	0.0	4673.7897
0	8	0	4	4509.5700	0.0	-4509.5700	0.0	4520.1016
0	4	1	4	4390.2465	0.0	-4390.2465	0.0	4383.7064
4845.973				4509.570				
-0.68871				4390.246				
0.64285				0.29494				
-0.32527				0.65515				
-0.07724				0.37845				
				0.65102				
				0.65102				
				0.04916				
				0.04916				









15 0 3 0 3
 1756.549 1756.5486 1756.5760 0.0274 16.000 1756.5486
 1.00000

16 1 3 0 3
 0 3 0 3
 3045.763 3045.7180
 2893.7426 2893.7426
 0.8209C 0.0
 -0.57108 C.82090

17 2 3 0 3
 1 5 0 3
 0 7 0 3
 0 3 1 3
 4230.069 4184.797 4330.0686
 -0.64156 0.68503 4184.7974
 0.66372 0.29451 4021.6551
 -0.37601 -0.66307 0.32811
 -0.08054 0.06591 0.68742
 0.02954 -0.00573 0.64724
 0.99413 0.02954

18 0 4 0 4
 2342.420 2342.4199 0.0
 1.00000

19 1 4 0 4
 0 6 0 4
 3636.230 3636.2301
 0.79691 3473.5570
 -0.60410 0.79691

20 2 4 0 4
 1 6 0 4
 0 8 0 4
 0 4 1 4
 4924.826 4767.9127 4924.8259
 -0.60557 4596.3152 4767.9127
 0.67754 4498.0832 4596.3152
 -0.40954 4596.315 4498.0832
 -0.07714 4767.913 4488.033
 0.06513 C.69889 0.36616
 0.22307 -0.10372
 0.67642 0.70025 0.01699
 -0.07714 0.61212 -0.06581
 0.06513 0.02561 -0.99444

4223.9420
 4171.6494
 4136.9834
 3919.8944

1.000
 4.000
 0.0
 0.250

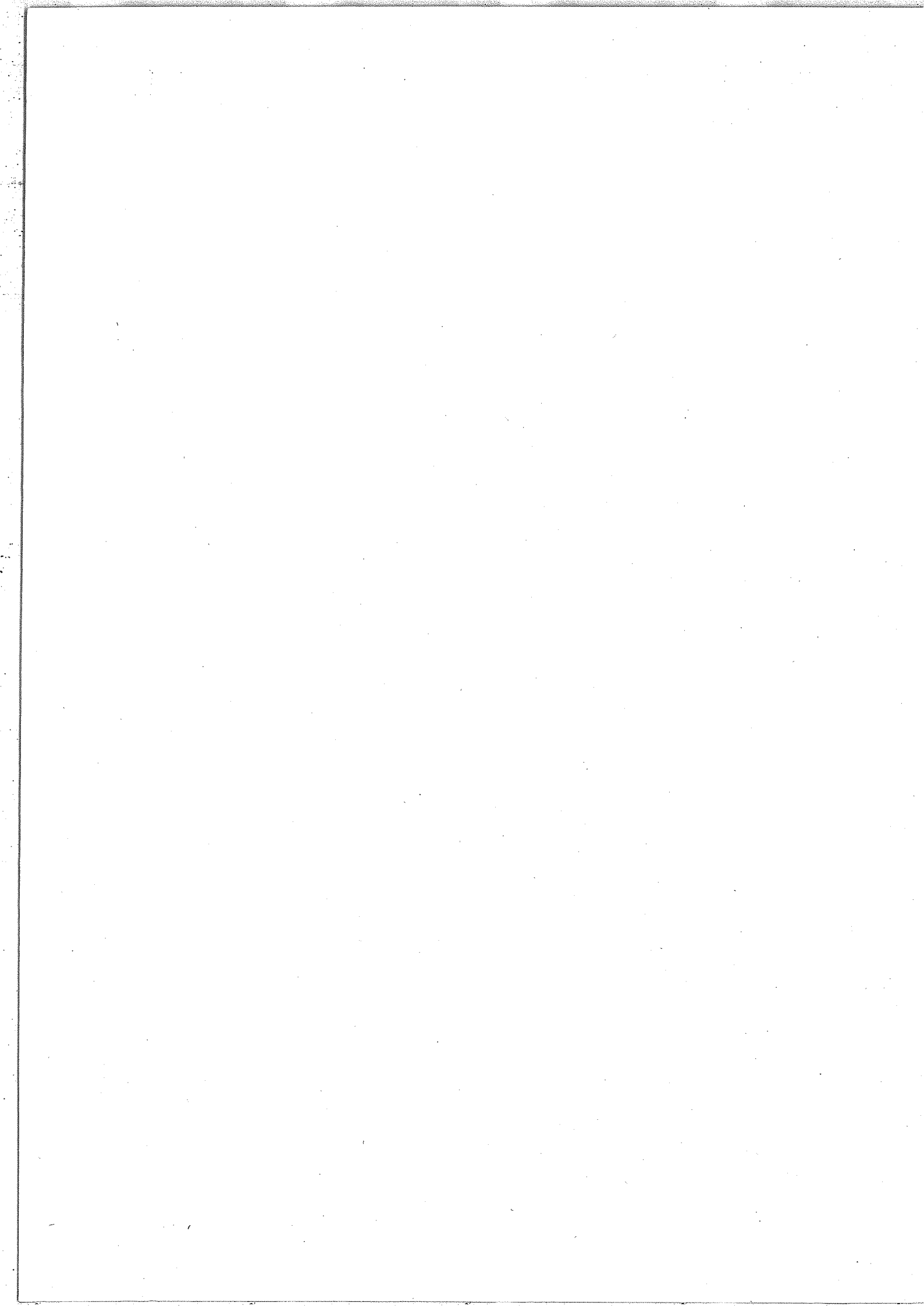
0.0784
 -0.0554
 -0.0216551
 -0.1092

4330.1470
 4184.7420
 0.0
 3915.6390

2342.4199

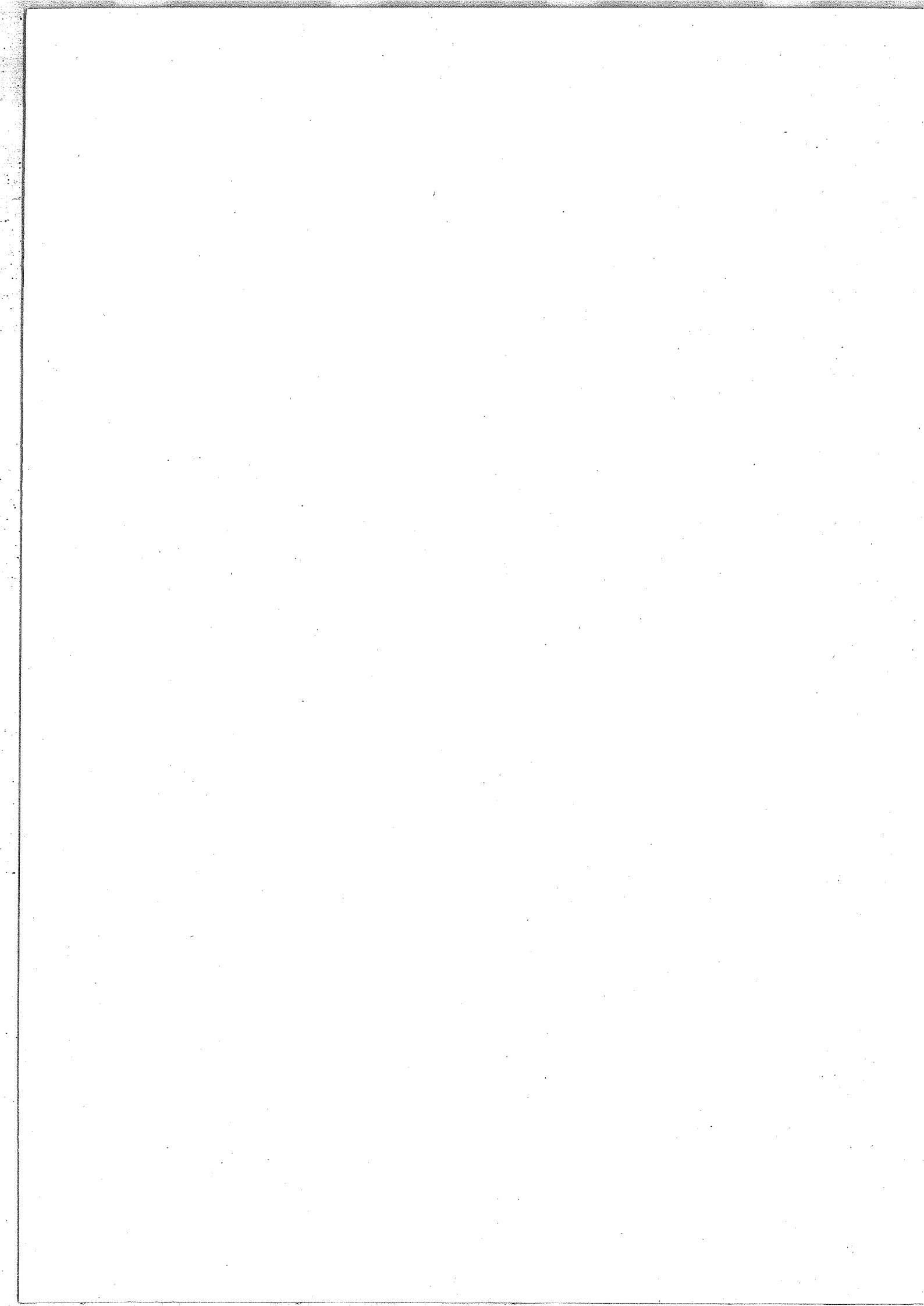
3576.8640
 3532.9231

4799.4390
 4735.8084
 4729.9246
 4491.9651



	VALEUR	CALC.	V. EXP.	OBS.	CALC.	POIDS	STATISTIQUE	VAL. NP.
1	0	0	0	-0.0093	0.0000	225.000	1229.7780	
0	0	0	0	-0.0095	0.0000	225.000	1172.2667	
1246.894	1246.8943	1155.1505	1246.8950					
0.90191	0.43193	0.90191	1155.1410					
-0.43193	0.90191	0.90191						
2	0	0	2491.1870	-0.0429	16.000	2447.2216		
1	0	0	2411.5063	0.0007	16.000	2391.6633		
0	0	0	2294.0693	-0.0523	25.000	2352.1316		
0	0	0	2216.7222	-0.0112	12.250	2222.4914		
2491.230	2294.069	2216.722	2491.1870					
0.75043	0.19339	-0.15679	2294.0170					
0.58176	0.63130	-0.00302	2216.7110					
0.28996	0.75004	-0.00820						
0.11976	0.03886	0.98759						
3	0	0	3735.4263	-0.0523	9.000	3651.9142		
0	0	0	3661.0613	-0.0373	9.000	3598.7902		
0	0	0	3555.7084	-0.0304	9.000	3560.6591		
0	0	0	3434.9926	-0.0156	9.000	3438.6933		
0	0	0	3421.2446	-0.0066	9.000	3388.8195		
0	0	0	3344.4081	-0.0041	2.250	3366.9650		
3735.426	3555.708	3434.993	3735.3740					
0.54812	0.34178	-0.23996	3661.0240					
0.60998	0.66698	0.06763	3555.6780					
0.48308	0.11193	0.00154	3434.9770					
0.15328	0.19289	0.86811	3421.2380					
0.24755	0.42438	0.01280	3344.4080					
0.09698	-0.02003	0.01188	3344.4080					
4	0	0	4981.7497	-4981.7497	0.0	4756.9019		
0	0	0	4903.5928	-4903.5928	0.0	4843.4393		
0	0	0	4810.0909	-4810.0909	0.0	4793.1710		
0	0	0	4685.6605	-4685.6605	0.0	4735.9305		
0	0	0	4650.6545	-4650.6545	0.0	4637.2378		
0	0	0	4672.4528	-4672.4528	0.0	4589.5267		
0	0	0	4538.8345	-4538.8345	0.0	4731.5553		
0	0	0	4456.8223	-4456.8223	0.0	4520.2552		
4981.750	4810.091	4685.661	4981.7497					
0.503593	0.34195	0.4685	4650.654					
0.28977	0.48032	0.18333	4538.834					
0.33833	0.47703	0.18333	4456.822					
0.47706	0.50243	0.54831	4403.1297					
0.17703	0.35123	-0.21152	4403.1297					
0.14503	0.19507	0.07663	4403.1297					
0.22335	0.12581	0.13576	4403.1297					
0.00984	0.52162	-0.60245	4403.1297					
0.01515	-0.01169	0.05460	4403.1297					
5	0	0	584.2250	-0.0008	225.000	584.2250		
0	0	0	584.226	-0.0008	225.000	584.2250		
1	0.0000	0.0000	584.2250	-0.0008	225.000	584.2250		

448



7	2	1	0	0	3093.3798	3093.3550	9.000	3021.3451
1	1	3	0	0	2990.2038	2990.1770	9.000	2874.5110
1	0	5	1	1	2861.5794	2861.6280	16.000	2943.8149
1	0	1	1	1	2787.0181	2787.0170	2.250	2792.6091
3043	380	204	2861	679	2787.018			
0	66662	0	67566	0	0.27704	-0.15306		
0	64478	0	65835	0	0.57516	-0.06226		
-0	65595	0	66694	0	0.68168	-0.01116		
-0	61057	0	62516	0	0.05216	0.98815		

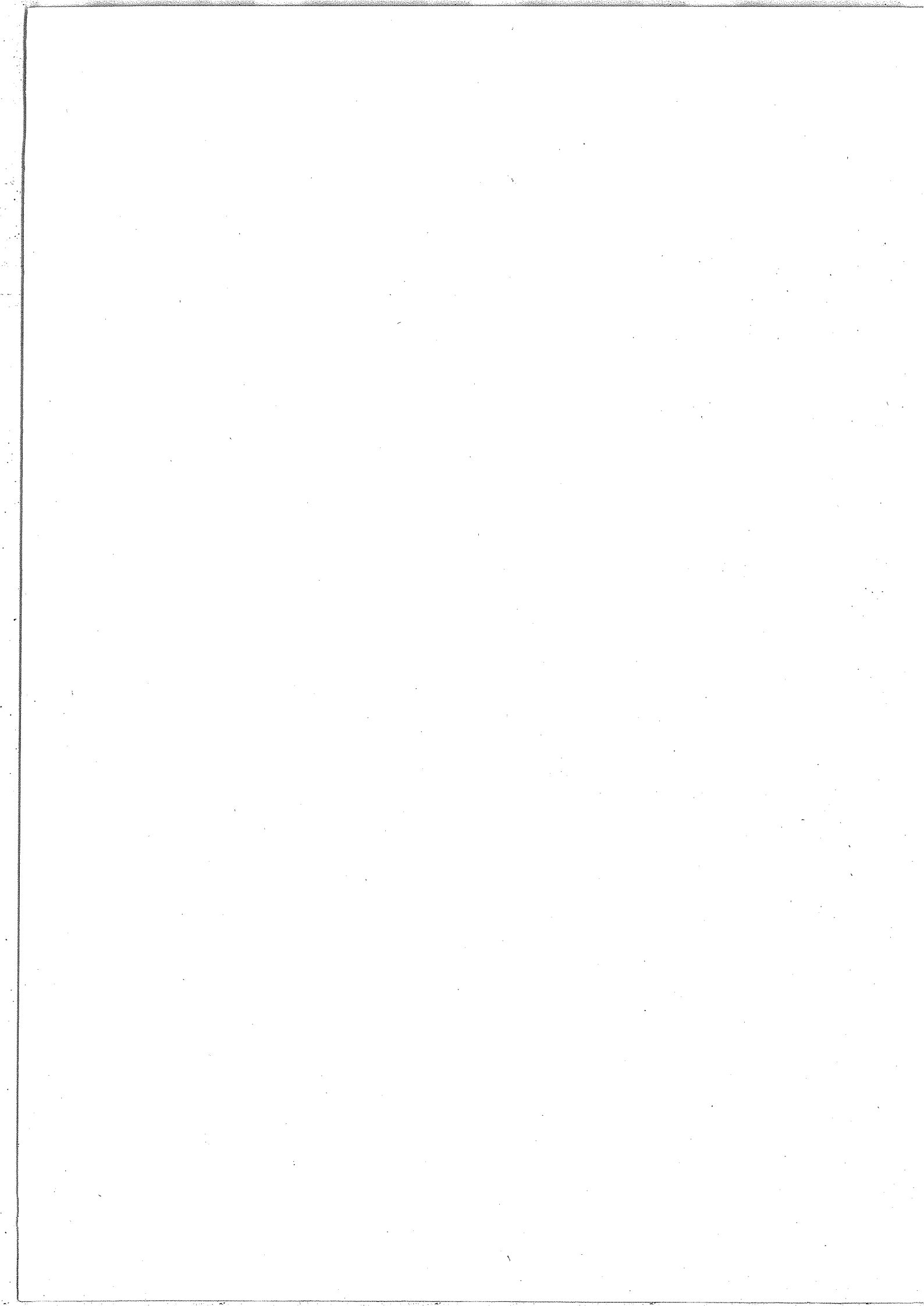
8	1	0	0	1	4345.6889	0.0	0.0	4321.0068
2	3	0	0	1	4245.3442	0.0	0.0	4176.3097
1	5	0	1	1	4125.7592	0.0	0.0	4145.7580
1	1	1	1	1	4014.4120	0.0	0.0	4000.6147
0	0	7	0	1	3983.5303	0.0	0.0	3941.6165
0	0	3	1	1	3905.2194	3905.1830	1.000	
4345	689	4245	344	4125	759	3983.530		
0	67454	0	68889	4014	412	3905.219		
0	61988	0	63589	-0	14853	0.14853		
-0	53024	-0	54516	-0	44468	-0.15377		
-0	47327	-0	48339	-0	61299	0.46296		
0	28200	0	29024	0	04023	0.69539		
0	28200	0	29024	0	11915	0.00210		
0	09924	0	10038	0	49054	0.81665		
					0.83630	0.01511		
					-0.07621	0.52207		
					-0.52672	0.01455		
						0.07839		
						0.83711		

9	0	2	0	2	1168.6823	1168.6980	64.000	1158.6823
1168	682	1168	682					
1	00000							

10	1	2	0	2	2431.5035	2431.4900	25.000	2388.3307
0	4	0	0	2	2305.4807	2305.4607	0.0	2348.6535
2431	503	2431	503					
0	81061	0	82530					
-0	58553	0	61081					

11	2	0	0	2	3691.6541	3691.7340	4.000	3595.6655
1	0	6	0	2	3570.8621	3570.8340	4.000	3537.8129
1	0	2	1	2	3431.4408	3431.4030	20.250	3363.1436
3691	654	3691	654					
0	61234	0	62988	3431	441	3357.6770	1.000	
0	67089	0	68806	0	33622	-0.16897		
-0	62077	0	63826	0	69744	0.00017		
-0	09759	0	10826	0	63018	-0.01235		
					0.05838	0.98878		

12	2	0	0	2	4949.8498	4949.8498	0.0	4790.2822
2	4	0	0	2	4830.9847	4830.9847	0.0	4753.8878
2	1	0	0	2	4698.3962	4698.3962	0.0	4732.7907
2	0	0	0	2	4592.4605	4592.4605	0.0	4728.2901
1	0	2	1	2	4548.0159	4548.0159	0.0	4565.0173
0	0	4	1	2	4468.0213	4468.0213	0.0	4516.5404
4949	850	4949	850					
0	42643	0	44051	4698	396	4468.021		
0	61459	-0	62974	-0	50451	0.19537		
0	36110	0	37625	0	55579	0.51387		
0	31815	0	33330	0	14676	0.68494		
0	12041	0	13556	0	62789	0.01683		
0	09941	0	11456	-0	12865	0.46926		
					0.06504	0.78101		
					-0.52340	0.04500		
						0.07000		



CONCLUSION GENERALE

Notre travail concernant la molécule N_2O peut se résumer pour l'essentiel de la façon suivante.

L'étude globale d'une molécule simple est envisageable depuis peu de temps grâce aux progrès réalisés dans les analyses théoriques et aux possibilités accrues des ordinateurs. Cette étude nécessitant la connaissance d'un ensemble de résultats expérimentaux à la fois précis, cohérents et complets, nous nous sommes attaché à les obtenir à l'aide de l'interféromètre de Fourier "3ème génération".

Cet appareil avait fait la preuve de ses qualités dans l'infrarouge proche, zone de sensibilité du détecteur Pbs, où G. GUELACHVILI a mesuré la valeur absolue des nombres d'ondes en utilisant comme référence l'étalon de longueur au Kr. Nous avons alors accru les possibilités de l'instrument en isolant de l'atmosphère le trajet optique suivi par la lumière depuis la source jusqu'aux détecteurs et en étendant le domaine de fonctionnement dans la zone de sensibilité du détecteur InSb.

Nous avons ensuite enregistré systématiquement le spectre de $^{14}N_2^{16}O$ et celui de quatre variétés isotopiques entre 1800 cm^{-1} et 6400 cm^{-1} .

L'exploitation des nombreuses données contenues dans les spectres a été réalisée de façon automatique permettant ainsi de bénéficier pleinement du gain de rapidité de la méthode de Spectroscopie de Fourier.

A l'aide de nos résultats nous avons effectué l'analyse globale des niveaux d'énergie vibrationnels de la molécule. Une solution satisfaisante a été obtenue pour le développement de la fonction énergie potentielle de douze variétés isotopiques de la molécule.

Nous avons mis en évidence un certain nombre de difficultés lorsqu'on essaie d'utiliser notre solution pour reproduire les nombres d'ondes rotationnels et les niveaux d'énergie élevée.

En conclusion la solution obtenue peut être considérée comme effective. Afin de la rendre plus efficace nous devons utiliser toutes les informations que nous avons obtenues pour l'étude des spectres et effectuer une inversion vibrorotationnelle.

Notre travail peut être poursuivi dans les directions suivantes :

- obtenir de nouvelles données expérimentales en étudiant de nouveaux domaines spectraux et en employant des cuves d'absorption à beaucoup plus long parcours et offrant la possibilité d'être chauffées ;

- réaliser l'inversion vibrorotationnelle en prenant comme base de départ les méthodes mises au point récemment pour la molécule CO_2 par A. CHEDIN et Z. CIHLA ;

- dans une étape ultérieure, mesurer de façon systématique non seulement les positions spectrales des raies, mais leur intensité et effectuer une étude globale pour toutes les bandes.

Il faut remarquer que les méthodes de traitement automatique des spectres que nous avons employées sont générales et peuvent servir pour d'autres molécules.

LISTE DES TRAVAUX PUBLIES

- Thèse de 3ème Cycle, Paris 1969 : Etude et réalisation d'un goniomètre interférentiel.

- P. CONNES, J. PINARD, G. GUELACHVILI, J.P. MAILLARD, C. AMIOT, M.L. GRENIER-BESSON, C. CAMY-PEYRET, J.M. FLAUD
Etude de la bande ν_4 de l'iodure de méthyle ICH_3 ,
J. de Phys., 33, 77 (1972).

- N. HUSSON, G. POUSSIGUE, A. VALENTIN, C. AMIOT.
Etude de la bande $\nu_1 + \nu_4$ de CH_4 de $4\,136\text{ cm}^{-1}$ à $4\,288\text{ cm}^{-1}$,
Revue de Physique Appliquée, 7, 267 (1972).

- C. CAMY-PEYRET, J.M. FLAUD, G. GUELACHVILI, C. AMIOT.
High resolution Fourier transform spectrum of water between
 $2\,930\text{ cm}^{-1}$ and $4\,255\text{ cm}^{-1}$,
Mol. Physics, 26, 4, 825 (1973).

- C. AMIOT, G. GUELACHVILI.
Vibration-rotation bands of $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$: $1.3 - 3.3\ \mu$ région,
J. of Mol. Spectrosc., 51, 475 (1974).

- N. BENSARI-ZIZI, C. ALAMICHEL, C. AMIOT.
Etude rovibrationnelle de la bande parallèle à structure
perpendiculaire $\nu_4 + \nu_6$ de CH_3Br ,
Mol. Physics, 27, 6, 1491 (1974).

- A.W. MANTZ, P. CONNES, G. GUELACHVILI, C. AMIOT
High resolution vibration-rotation spectra of carbon suboxide : molecular constants for the ground state and $2\nu_7^0$,
J. of Mol. Spectrosc., 54, 43 (1975).

- G. PIERRE, G. GUELACHVILI, C. AMIOT
Nouvelle détermination des constantes rotationnelles du
niveau de base du Silane,
J. de Phys., 36, 487 (1975).

- G. TARRAGO, M. DANG-NHU, G. POUSSIGUE, G. GUELACHVILI,
C. AMIOT
The ground state of methane $^{12}\text{CH}_4$ through the forbidden
lines of the ν_3 band,
J. of Mol. Spectrosc., 57, 246 (1975).

- C. AMIOT
Vibration-rotation bands of $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O} - ^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$: 1.3 - 5.5 μ
région,
J. of Mol. Spectrosc., 59, 191 (1976).

- C. AMIOT
Vibration-rotation bands of $^{15}\text{N}_2^{16}\text{O} - ^{14}\text{N}_2^{18}\text{O}$,
J. of Mol. Spectrosc., 59, 380 (1976).

- C. AMIOT, G. GUELACHVILI
Extension of the 10^6 samples Fourier spectrometry to the
Indium Antimonide region. Vibration-rotation bands of
 $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$: 3.3 - 5.5 μ region,
J. of Mol. Spectrosc., 59, 171 (1976).

- C. AMIOT, P. CONNES, G. GUELACHVILI
Molecular Fourier spectroscopy, XII^{ème} Congrès Européen de
Spectroscopie Moléculaire,
Strasbourg, juillet 1975 (Elsevier Editeur).

- A. CHEDIN, C. AMIOT, Z. CIHLA
Preliminary determination of the potential energy function
of the nitrous oxide molecule using pure vibrational data,
J. of Mol. Spectrosc., (à paraître).

- M. BETRENCOURT, M. MORILLON, C. AMIOT, G. GUELACHVILI
Perturbation study of the high resolution spectrum of methyle
bromide in the range of the fundamental band ν_1 .
J. Mol. Spectrosc., 57, 402 (1975).

- A. FAYT, D. VANLERBERGHE, G. GUELACHVILI, C. AMIOT, P. BERNAGE,
P. NIAY

Bandes d'absorption infrarouges 1-0, 2-0, 3-0, 4-0 des deux
variétés isotopiques $D^{79}\text{Br}$ et $D^{81}\text{Br}$ de l'acide bromhydrique
deutééré,

Mol. Physics (à paraître).

COMMUNICATIONS A DES CONGRES

- Columbus, juin 1972, papier F 9
C. AMIOT, G. GUELACHVILI,
High information spectra by Fourier Spectroscopy in vacuum.
- Tours, septembre 1973, papier K 9
C. AMIOT,
Spectre d'absorption de $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ enregistré de $3\,000\text{ cm}^{-1}$ à $8\,000\text{ cm}^{-1}$ par spectrométrie de Fourier.
- Columbus, juin 1974
G. GUELACHVILI, C. AMIOT, papier RE 5
Up to 6 microns with increased resolution by Fourier Spectroscopy.

C. AMIOT, papier RA 1
High resolution spectra of nitrous oxide and its isotopic species $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}_2^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ in the spectral region $3\,000\text{ cm}^{-1}$ - $8\,000\text{ cm}^{-1}$.
- Tours, septembre 1975
C. AMIOT, papier Q 10
High resolution spectra of five isotopic species of nitrous oxide in the InSb spectral region. Determination of the potential energy function.

A. FAYT, D. VAN LERBERGHE, G. GUELACHVILI, C. AMIOT,
P. BERNAGE, P. NIAY, papier E 7
Spectre d'absorption infrarouge de l'acide bromhydrique deutéré (bandes 0-1, 0-2, 0-3, 0-4).

