



HAL
open science

Étude de la bande v4 de l'iodure de méthyle ICH₃

Pierre Connes, J. Pinard, G. Guelachivili, J.-P. Maillard, Cl. Amiot, M.-L. Grenier-Besson, C. Camy-Peyret, J.-M. Flaud

► **To cite this version:**

Pierre Connes, J. Pinard, G. Guelachivili, J.-P. Maillard, Cl. Amiot, et al.. Étude de la bande v4 de l'iodure de méthyle ICH₃. Journal de Physique, 1972, 33 (1), pp.77-84. 10.1051/jphys:0197200330107700 . jpa-00207229

HAL Id: jpa-00207229

<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00207229>

Submitted on 1 Jan 1972

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
 Physics Abstracts :
 13.00, 13.32

ÉTUDE DE LA BANDE ν_4 DE L'IODURE DE MÉTHYLE ICH_3

P. CONNES, J. PINARD, G. GUELACHIVILI, J.-P. MAILLARD, Cl. AMIOT (*)

Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S. II, Campus d'Orsay, 91-Orsay

M.-L. GRENIER-BESSON, C. CAMY-PEYRET et J.-M. FLAUD

Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire (Associé au C. N. R. S.)
 Université de Paris VI, 9, Quai St-Bernard, Paris 5^e

(Reçu le 21 juillet 1971, révisé le 28 septembre 1971)

Résumé. — A partir du spectre d'absorption à haute résolution de la bande ν_4 de l'iodure de méthyle entre 3 000 et 3 140 cm^{-1} , obtenu à l'aide d'un interféromètre par transformée de Fourier (limite de résolution $\delta\sigma = 5 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$), nous avons calculé par une méthode de moindres carrés les constantes spectroscopiques de la transition.

Abstract. — The spectroscopic constants of the ν_4 band of methyl iodide have been computed by a least squares method, from a high resolution absorption spectrum between 3 000 and 3 140 cm^{-1} , obtained with a Fourier Transform Interferometer (resolution $\delta\sigma = 5 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$).

I. Introduction. — L'étude des spectres moléculaires au moyen de spectromètres par transformation de Fourier, développée au Laboratoire Aimé Cotton est passée par plusieurs étapes. Le premier appareil [1], [2] a permis l'étude des spectres planétaires et stellaires [3], [4], [5]. La différence de marche maximum était limitée à $\Delta_{\text{max}} = 10 \text{cm}$ (soit une limite de résolution $\delta\sigma = 0,1 \text{cm}^{-1}$), par l'emploi de la raie 5 461 Å de ^{198}Hg comme référence.

Le second interféromètre [6] utilisait la raie 6 328 Å d'un laser He-Ne stabilisé en fréquence ; il permettait d'obtenir $\Delta_{\text{max}} = 160 \text{cm}$ et $\delta\sigma = 6 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$. Cet appareil a démontré la possibilité d'enregistrer des spectres d'émission et d'absorption (en laboratoire) avec un pouvoir de résolution nettement supérieur à celui des plus grands spectromètres à réseau existants. Mais le domaine spectral enregistrable en un seul interférogramme restait limité par la cadence maximum d'enregistrement : le nombre maximum d'échantillons (mesurés sur l'interférogramme et calculés dans le spectre) était en pratique de l'ordre de 40 000, ce qui, à la résolution maximum correspondait à un domaine spectral de l'ordre de 100 cm^{-1} .

Le troisième interféromètre [7] ($\Delta_{\text{max}} = 200 \text{cm}$, $\delta\sigma = 5 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$), beaucoup plus rapide, a permis d'enregistrer jusqu'à 10^6 points ce qui signifie (à égalité de pouvoir de résolution), un domaine spectral 25 fois plus élevé. La raie de référence utilisée est la raie super-radiante du xénon à 3,508 μ .

(*) Détaché du Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire.

L'étude de la bande ν_4 de ICH_3 qui est présentée ici a été faite initialement sur les spectres produits par l'interféromètre II puis sur ceux de l'interféromètre III lorsqu'ils sont devenus disponibles.

II. Interprétation du spectre. — Plusieurs analyses [8], [9], [10], [11] de la bande perpendiculaire ν_4 de l'iodure de méthyle ont déjà été effectuées sur des spectres réalisés avec des résolutions de plus en plus élevées mais encore très inférieures à celle obtenue par la méthode qui vient d'être décrite.

Dans la région s'étendant de 3 000 à 3 140 cm^{-1} nous avons pu interpréter plus de 1 500 raies appartenant aux sous-bandes

$$K \Delta K = -5, -4, -3, -2, -1, \\ 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7.$$

Certaines parmi ces raies, notamment les raies P, Q et R des sous-bandes

$$K \Delta K = -5^{(1)}, -4, -3, -2, -1, 1, 2, 3,$$

ne semblent pas perturbées par un phénomène de résonance ; les nombres d'onde de ces raies ont été utilisés pour déterminer les constantes spectroscopiques de la transition.

Comme on peut le voir sur la figure I les branches ${}^R\text{Q}_5$ et ${}^R\text{Q}_7$ sont dédoublées et la branche ${}^R\text{Q}_6$ présente une structure en J inversée. Le dédoublement observé

(1) Nous constatons que cette sous-bande est légèrement perturbée et nous n'utilisons par la suite que le début de ${}^P\text{P}_5$.

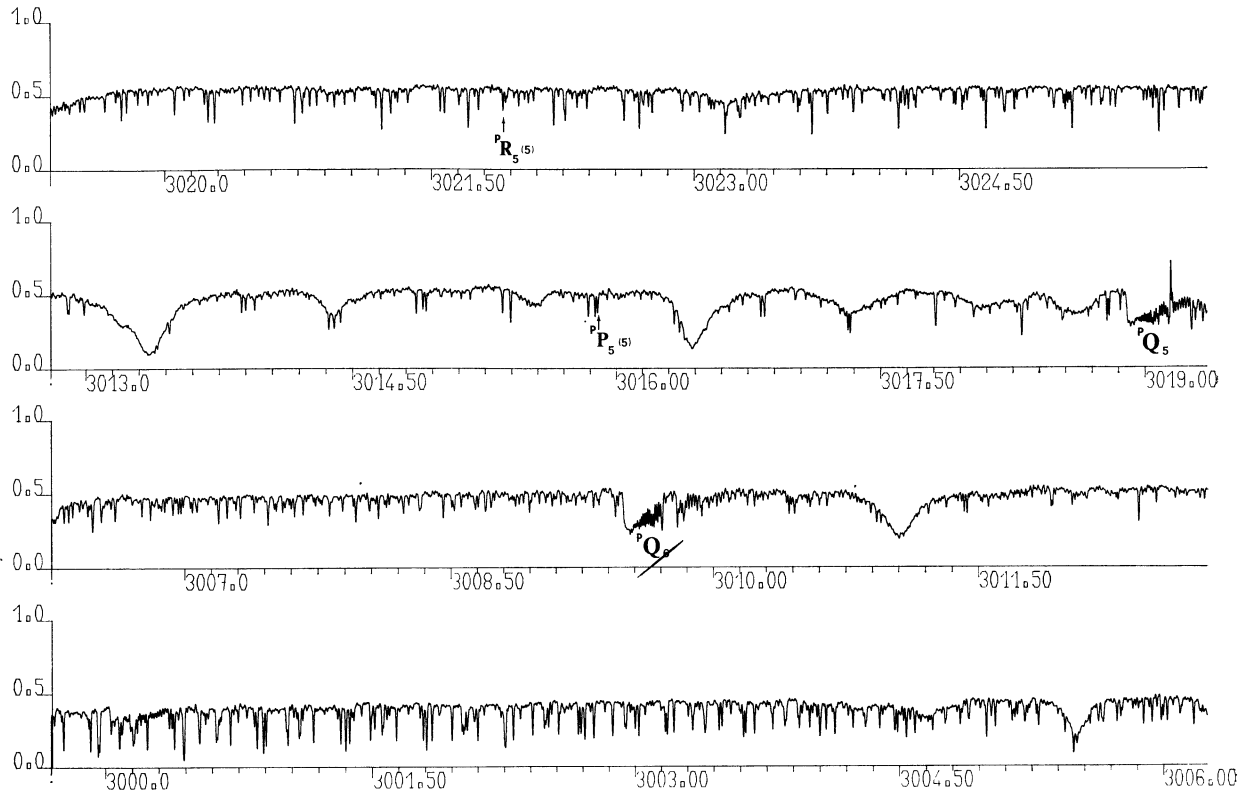


FIG. 1a.

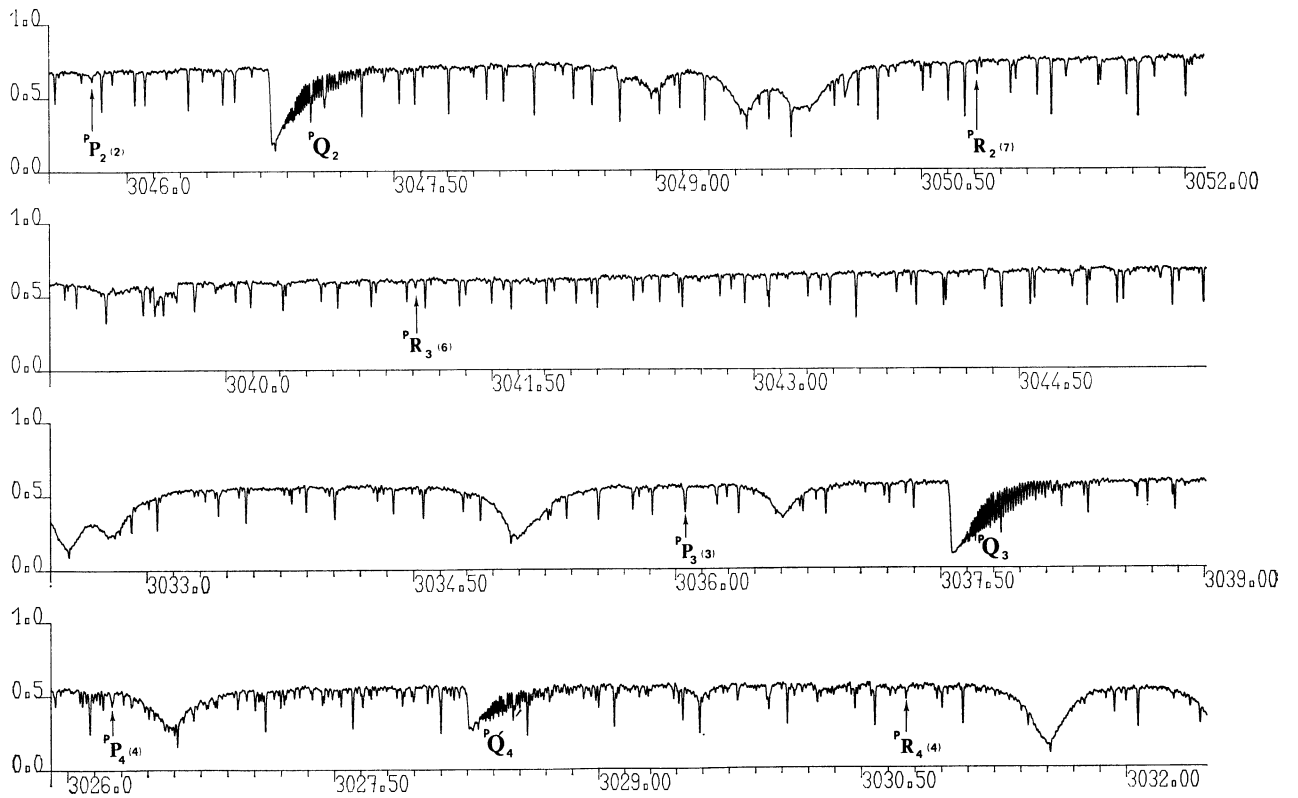


FIG. 1b.

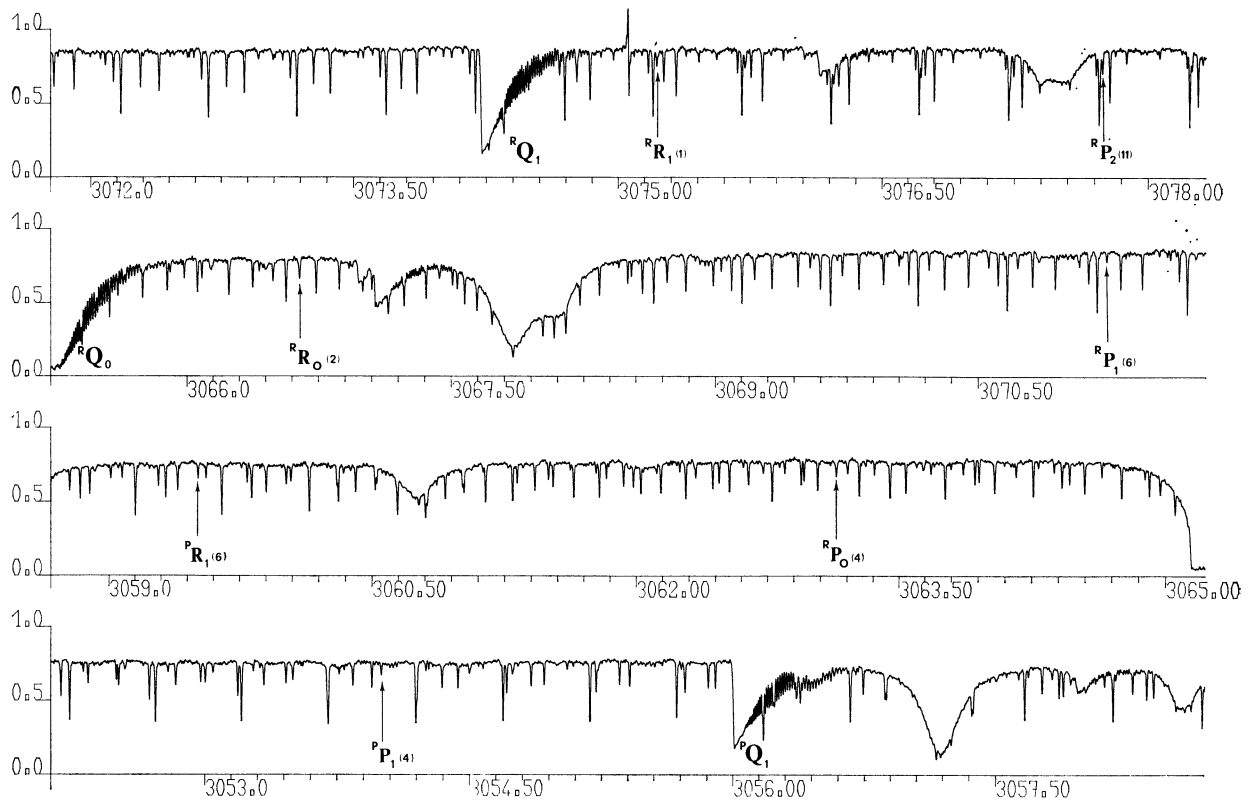


FIG. Ic.

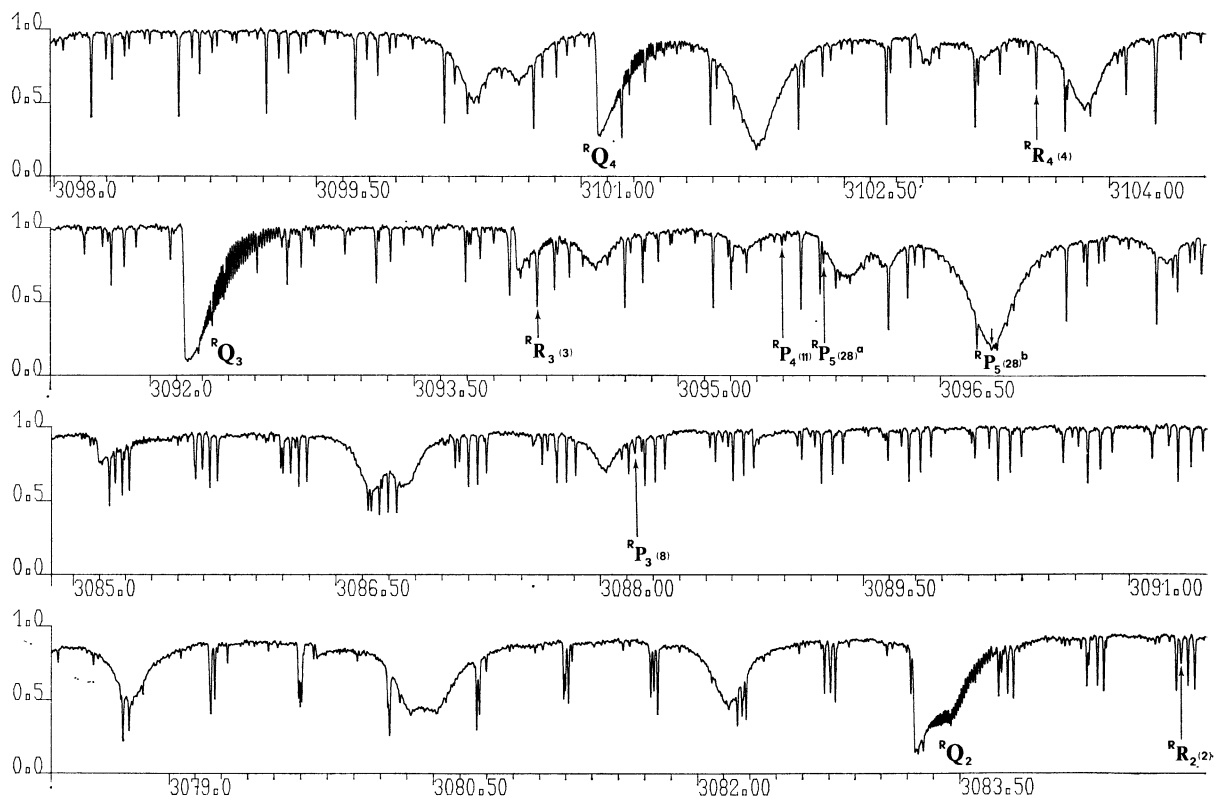


FIG. Id.

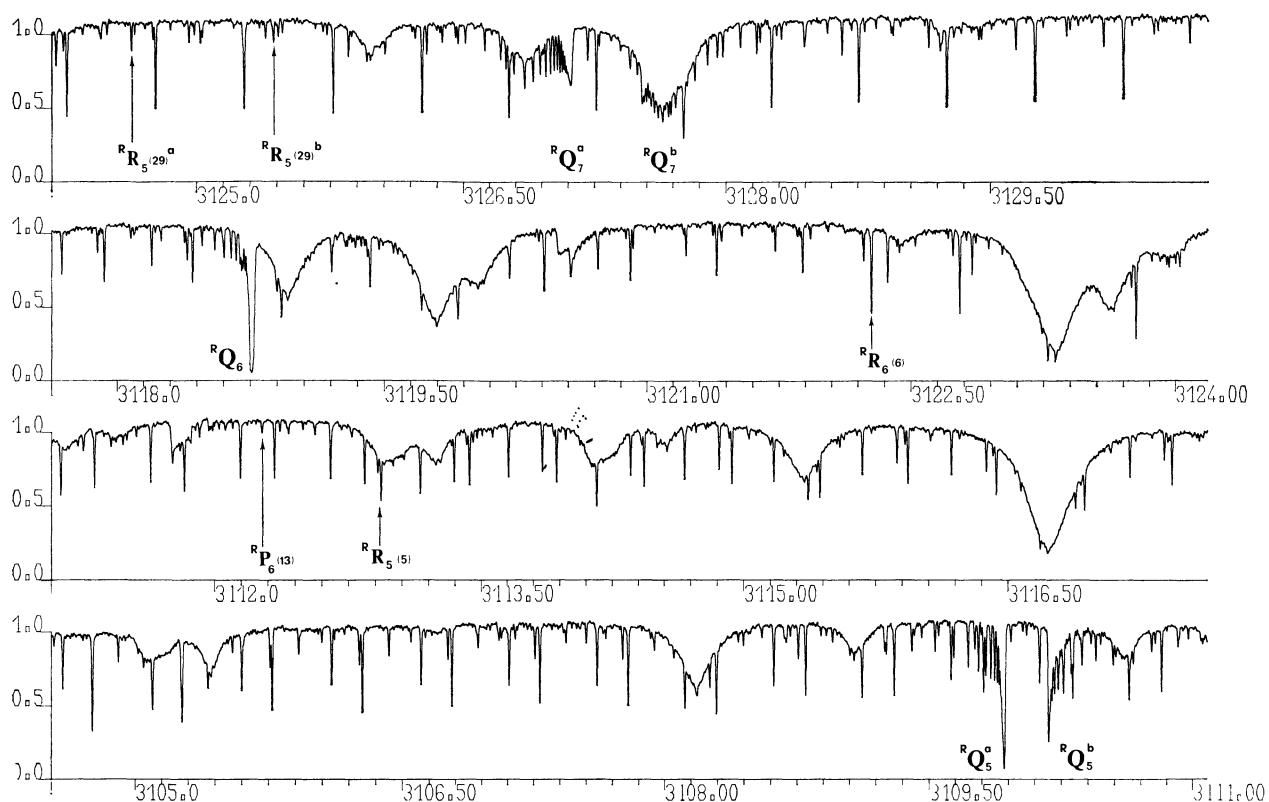


FIG. 1e.

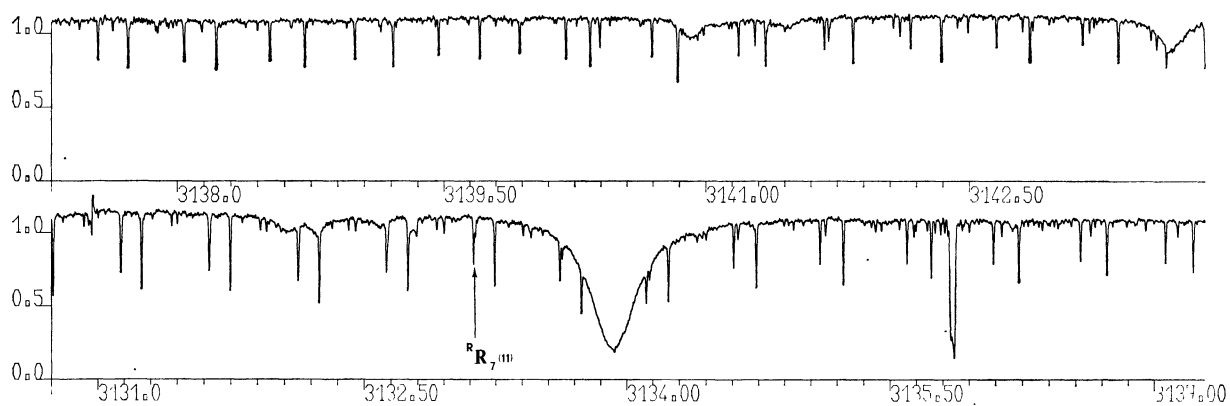


FIG. 1f.

FIG. I. — Les conditions expérimentales pour la prise du spectre sont les suivantes : pression $P_{\text{ICH}_3} = 3$ mm Hg, longueur du trajet d'absorption $L = 10$ m, température $T = 300$ °K. Les raies très élargies apparaissant dans le spectre sont des raies de la vapeur d'eau atmosphérique (l'interféromètre III n'est pas encore sous vide). Les nombres d'onde sous le spectre sont donnés dans l'air ($n = 1,000\ 266\ 58$), toutes les constantes calculées sont rapportées au vide.

sur quelques raies des branches ${}^R P_5$ et ${}^R R_5$ d'une part et sur quelques raies ${}^R P_7$ et ${}^R R_7$ d'autre part nous ont permis d'interpréter sans ambiguïté les structures en J des deux composantes de chacune des sous-bandes ${}^R Q_5$ et ${}^R Q_7$. Les relations de combinaison nous ont permis d'interpréter la structure en J de la sous-bande ${}^R Q_6$. L'étude des résonances permettant d'expliquer ces anomalies est en cours.

L'analyse de la sous-bande $K \Delta K = 0$ perturbée

par le dédoublement du type l du niveau supérieur $l'_4 = \pm 1$, $K' = \pm 1$ nous a permis de déterminer la constante de dédoublement q_{eff} .

III. **Etude théorique.** — Les contributions à l'énergie de vibration-rotation des éléments diagonaux de l'hamiltonien développé jusqu'au quatrième ordre par la méthode décrite par Amat et Nielsen sont données dans le tableau I. A partir de cette expression

TABLEAU I

$$\begin{aligned} \frac{E}{hc} &= \frac{E_v}{hc} + B_v^{xx} J(J+1) + (B_v^{zz} - B_v^{xx}) K^2 - 2 \sum_t (\zeta_t B^{zz})_v l_t K + \sum_t [\eta_t^J J(J+1) + \eta_t^K K^2] l_t K - D_v^J J^2 (J+1)^2 - \\ &\quad - D_v^{JK} J(J+1) K^2 - D_v^K K^4 + H_0^J J^3 (J+1)^3 + H_0^{JK} J^2 (J+1)^2 K^2 + H_0^{KK} J(J+1) K^4 + H_0^K K^6 \\ B_v^{\delta\delta} &= B_e^{\delta\delta} - \sum_s \alpha_s^\delta \left(v_s + \frac{d_s}{2} \right) + \sum_{\substack{s \leq s' \\ s' \leq s}} \gamma_{ss'}^\delta \left(v_s + \frac{d_s}{2} \right) \left(v_{s'} + \frac{d_{s'}}{2} \right) + \sum_{\substack{t \leq t' \\ t' \leq t}} \gamma_{tt'}^\delta l_t l_{t'} \quad \delta = x, z \\ D_v^i &= D_e^i + \sum_s \beta_s^i \left(v_s + \frac{d_s}{2} \right) \quad i = J, JK, K \\ (\zeta_t A)_v &= (\zeta_t B^{zz})_v = \zeta_t^z B_e^{zz} - \frac{\eta_t}{2} - \frac{1}{2} \sum_s \eta_{ts} \left(v_s + \frac{d_s}{2} \right). \end{aligned}$$

Nous utiliserons par la suite les notations suivantes :

$$\begin{aligned} A_0 &= B_e^{zz} - \sum_s \alpha_s^z \frac{d_s}{2} + \sum_{\substack{s \leq s' \\ s' \leq s}} \gamma_{ss'}^z \frac{d_s d_{s'}}{4} & \alpha_4^{A*} &= A_0 - B_{(v_4=1)}^{zz} \\ B_0 &= B_e^{xx} - \sum_s \alpha_s^x \frac{d_s}{2} + \sum_{\substack{s \leq s' \\ s' \leq s}} \gamma_{ss'}^x \frac{d_s d_{s'}}{4} & \alpha_4^{B*} &= B_0 - B_{(v_4=1)}^{xx} \\ D_0^i &= D_e^i + \sum_s \beta_s^i \frac{d_s}{2} & i &= J, JK, K \end{aligned}$$

TABLEAU II

$$\begin{aligned} v &= v_0 + (B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{xx}) + \varepsilon \frac{|l'|}{l'} \left(-2 \sum_t (\zeta_t B^{zz})_{v'} l'_t + \sum_t \eta_t^K l'_t \right) - D_{v'}^K + H_0^K \\ &\quad + n \left[2(B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{xx}) + \varepsilon \frac{|l'|}{l'} \left(-2 \sum_t (\zeta_t B^{zz})_{v'} l'_t + 3 \sum_t \eta_t^K l'_t \right) - 4 D_{v'}^K + 6 H_0^K \right] \\ &\quad + n^2 \left[(B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{xx}) - (B_{v''}^{zz} - B_{v''}^{xx}) + 3 \varepsilon \frac{|l'|}{l'} \sum_t \eta_t^K l'_t - 6 D_{v'}^K + 15 H_0^K \right] \\ &\quad + n^3 \left[\varepsilon \frac{|l'|}{l'} \sum_t \eta_t^K l'_t - 4 D_{v'}^K + 20 H_0^K \right] + n^4 \left[- (D_{v'}^K - D_{v''}^K) + 15 H_0^K \right] + n^5 \left[6 H_0^K \right] \\ &\quad + m \left[B_{v'}^{xx} + B_{v''}^{xx} + \varepsilon \frac{|l'|}{l'} \sum_t \eta_t^J l'_t - D_{v'}^{JK} + H_0^{JKK} + n \left[\varepsilon \frac{|l'|}{l'} \sum_t \eta_t^J l'_t - 2 D_{v'}^{JK} + 4 H_0^{JKK} \right] + \right. \\ &\quad \left. + n^2 \left[- (D_{v'}^{JK} + D_{v''}^{JK}) + 6 H_0^{JKK} \right] + n^3 \left[4 H_0^{JKK} \right] + n^4 \left[2 H_0^{JKK} \right] \right] \\ &\quad + m^2 \left[B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx} - (D_{v'}^J - D_{v''}^J) + \varepsilon \frac{|l'|}{l'} \sum_t \eta_t^J l'_t - D_{v'}^{JK} + H_0^{JJK} + H_0^{JKK} + \right. \\ &\quad \left. + n \left[-2 D_{v'}^{JK} + 2 H_0^{JJK} + 4 H_0^{JKK} + \varepsilon \frac{|l'|}{l'} \sum_t \eta_t^J l'_t \right] \right. \\ &\quad \left. + n^2 \left[- (D_{v'}^{JK} - D_{v''}^{JK}) + 6 H_0^{JKK} \right] + n^3 \left[4 H_0^{JKK} \right] \right] \\ &\quad + m^3 \left[-2 (D_{v'}^J + D_{v''}^J) + 2 H_0^J + 2 H_0^{JJK} + n \left[4 H_0^{JJK} \right] + n^2 \left[4 H_0^{JJK} \right] \right] \\ &\quad + m^4 \left[- (D_{v'}^J - D_{v''}^J) + H_0^{JJK} + n \left[2 H_0^{JJK} \right] \right] \\ &\quad + m^5 \left[6 H_0^J \right] \end{aligned}$$

on calcule les nombres d'onde des raies de vibration-rotation pour une molécule toupie symétrique possédant un axe de symétrie d'ordre trois et pour les transitions perpendiculaire admettant pour niveau inférieur le niveau fondamental (ou tout autre niveau non

dégénéré). La formule obtenue donnée dans le tableau II est équivalente à celle donnée par G. Tarrago [12] et diffère de celle de la référence [10] par la convention de signe choisie pour les β_s^i . Les notations suivantes ont été introduites afin de simplifier l'écriture :

$$\begin{aligned} m &= J'' + 1 & \text{si} & \quad \Delta J = J' - J'' = +1 \\ m &= -J'' & \text{si} & \quad \Delta J = J' - J'' = -1 \\ n &= +|K''| & \text{si} & \quad \Delta|K| = |K'| - |K''| = +1 \\ n &= -|K''| & \text{si} & \quad \Delta|K| = |K'| - |K''| = -1 \\ \varepsilon &= +1 & \text{si} & \quad |l'| = 1, 4, 7 \dots \quad (\Delta K - \Delta l = 0, \pm 3, \pm 6, \dots) \\ \varepsilon &= -1 & \text{si} & \quad |l'| = 2, 5, 8 \dots \\ l' &= \sum_t l'_t. \end{aligned}$$

Nous avons appliqué cette expression au cas particulier qui nous intéresse en utilisant la règle de sélection :

$$\Delta v_s = 0 \quad \Delta l_t = 0 \quad \text{sauf} \quad \Delta v_4 = 1 \quad \Delta l_4 = \pm 1$$

IV. Détermination des constantes. — 1. MÉTHODE DE CALCUL. — L'expression théorique des nombres d'onde des raies non perturbées (c'est-à-dire faisant intervenir des niveaux non soumis à une résonance forte localisée⁽²⁾) est du type :

$$v_i \text{ théorique} = v(n_i, m_i) = \sum_j C_j f_j(n_i, m_i)$$

où les C_j sont des coefficients à déterminer dépendant des constantes spectroscopiques et les f_j des fonctions connues des nombres quantiques n_i et m_i intervenant dans la transition i .

On doit trouver les C_j qui minimisent la « norme » :

$$\sum_{i=1}^N g_i (v_{i \text{ exp}} - v_i \text{ théorique})^2$$

où g_i est le poids statistique attribué à la transition i et N le nombre total de transitions retenues pour le calcul.

(²) Nous désignons par là une résonance qui n'est forte que pour certaines valeurs des nombres quantiques rotationnels : cette résonance peut être une résonance accidentelle ou une résonance essentielle accidentellement forte.

Pour que la méthode s'applique correctement il faut que toutes les fonctions f_j soient linéairement indépendantes. Un calcul préliminaire a été effectué sur un échantillon de 553 raies (Tableau III) sélectionnées selon les critères suivants :

- la raie est symétrique,
- la raie n'est superposée à aucune autre,
- la raie n'est pas perturbée (cf. ci-dessus), et auxquelles par conséquent a été attribué un poids statistique $g_i = 1$.

TABLEAU III

$K \Delta K$	$\Delta J = -1$		$\Delta J = +1$			
	Nombre de raies	J_{\min}	J_{\max}	Nombre de raies	J_{\min}	J_{\max}
— 5	15	6	22	—	—	—
— 4	29	4	40	26	9	43
— 3	45	4	55	45	6	57
— 2	42	4	50	39	5	52
— 1	42	3	52	37	3	41
1	42	6	58	41	1	55
2	34	14	52	45	3	55
3	33	8	55	38	3	51

En utilisant les notations du bas du tableau I et compte tenu du fait que le calcul a montré que certaines constantes spectroscopiques ($\eta_J, H_0^K, H_0^J, H_0^{JK}$) ne sont pas significatives pour l'échantillon donné, le calcul final a été mené en utilisant la formule donnée dans le tableau IV.

TABLEAU IV

$$\begin{aligned} v &= v_0 - (\zeta_4 A)_{(v_4=1)} - \frac{\eta_4^K}{4} + \left(A_0 - (\zeta_4 A)_{(v_4=1)} - \frac{\eta_4^K}{2} \right) [2n + 1] + (-\alpha_4^{B*}) [-(n+1)^2 + m(m+1)] \\ &+ (\alpha_4^{A*} - \frac{3}{2} \eta_4^K) [-(n+1)^2] + (D_0^K - \frac{1}{4} \eta_4^K) [n^4 - (n+1)^4] + (-\beta_4^K) [(n+1)^4] \\ &+ D_0^{JK} [-m((m+1)(2n+1) + 2n^2)] + (-\beta_4^{JK}) [m(m+1)(n+1)^2] + D_0^J [-4m^3] \\ &+ (-\beta_4^J) [m^2(m+1)^2] + H_0^{JKK} [m(2n^4 + (m+1)((n+1)^4 - n^4))] + B_0 [2m - 2n - 1]^{(5)}. \end{aligned}$$

(⁵) Dans le cas où on utilise la valeur de B_0 donnée par les micro-ondes, ce terme est transféré dans le premier membre.

2. RÉSULTATS. — Un premier calcul a été conduit en considérant B_0 comme une inconnue (Tableau V, colonne A) et ceci a montré que la précision obtenue sur ce coefficient est inférieure à celle donnée par la

spectroscopie micro-onde. Nous avons alors utilisé la valeur $B_0 = 0,250\,216\,7$ [13] ce qui nous a donné les résultats du tableau V, colonne B.

TABLEAU V

	A	B
B_0	$0,250\,216 \pm 0,000\,001$	$0,250\,216\,7$
$\nu_0 - (\zeta_4 A)_{(\nu_4=1)} - \frac{\eta_4^K}{4}$	$3\,059,751\,44 \pm 0,000\,09$	$3\,059,751\,44 \pm 0,000\,09$
$A_0 - (\zeta_4 A)_{(\nu_4=1)} - \frac{\eta_4^K}{2}$	$4,832\,73 \pm 0,000\,03$	$4,832\,73 \pm 0,000\,02$
$-\alpha_4^{B^*}$	$(1,267 \pm 0,001) \times 10^{-4}$	$(1,267 \pm 0,001) \times 10^{-4}$
$\alpha_4^{A^*} - \frac{3}{2} \eta_4^K$	$(2,908 \pm 0,003) \times 10^{-2}$	$(2,907 \pm 0,002) \times 10^{-2}$
$D_0^K - \frac{1}{4} \eta_4^K$	$(6,80 \pm 0,15) \times 10^{-5}$	$(6,79 \pm 0,08) \times 10^{-5}$
$-\beta_4^K$	$(5,5 \pm 1,8) \times 10^{-6}$	$(5,2 \pm 1,2) \times 10^{-6}$
D_0^{JK}	$(3,40 \pm 0,02) \times 10^{-6}$	$(3,40 \pm 0,02) \times 10^{-6}$
$-\beta_4^{JK}$	$(8,4 \pm 0,9) \times 10^{-8}$	$(8,3 \pm 0,8) \times 10^{-8}$
D_0^J	$(2,106 \pm 0,003) \times 10^{-7}$	$(2,108 \pm 0,001) \times 10^{-7}$
$-\beta_4^J$	$(9,3 \pm 0,4) \times 10^{-10}$	$(9,4 \pm 0,4) \times 10^{-10}$
H_0^{JKK}	$(1,8 \pm 1,0) \times 10^{-9}$	$(1,9 \pm 0,9) \times 10^{-9}$

Les erreurs données correspondent à des intervalles de confiance pour un seuil de 0,97.

REMARQUE. — Nous avons essayé d'introduire dans le calcul les termes non diagonaux apportant une contribution à l'énergie d'ordre inférieur ou égal à 4 [14].

Ces effets sont de deux types :

— Dédoublément et résonance du type $l \ll 2, 2 \gg$ (éléments matriciels $\langle IK | l \pm 2 K \pm 2 \rangle$).

— Résonance du type $l \ll 2, -1 \gg$ (éléments matriciels $\langle IK | l \pm 2 K \mp 1 \rangle$).

Le premier effet est important dans la sous-bande $K \Delta K = 0$ et nous avons calculé la constante de dédoublément q_{eff} (voir ci-après). Connaissant sa valeur, un calcul de perturbation nous a permis d'estimer pour les autres sous-bandes les déplacements des niveaux d'énergie qui ont alors été trouvés très inférieurs à l'incertitude expérimentale sur le pointé des raies. De ce fait la contribution des éléments matriciels correspondants a été négligée.

Le second effet traité par perturbation conduit à la correction suivante sur les nombres d'onde

$$\Delta\nu = \frac{4(q_{12}^4)^2}{B_e^{zz} - B_e^{xx} + 2\zeta_4 B_e^{zz}} \times (3m^2 - 2mn - 2m^2n + 9n^2 - 2n^3).$$

Nous avons trouvé que le coefficient q_{12}^4 n'est pas significatif et nous n'en avons pas tenu compte.

3. Précision des résultats. — L'accord entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales a été estimé en calculant l'écart type défini par :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N g_i (\nu_{i\text{calc}} - \nu_{i\text{exp}})^2}{N - p}}.$$

— N est le nombre total de raies : $N = 553$ (3).

— p est le nombre de paramètres calculés : $p = 11$ si on se donne la valeur de B_0 , $p = 12$ dans le cas contraire,

— g_i est le poids statistique de la raie i , ici $g_i = 1$ pour les 553 raies.

On a trouvé $\sigma = 2,58 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, valeur que l'on doit comparer à l'incertitude expérimentale sur le pointé d'une raie qui est de l'ordre de

(3) La liste des nombres d'onde observés et calculés sera communiquée sur simple demande au Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire, Université de Paris VI, Tour 13, 9 Quai Saint-Bernard, Paris 5^e.

$$\Delta\nu \simeq 2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} [6].$$

Pour les 553 raies utilisées nous obtenons la statistique suivante en posant :

$\Delta\nu = v_{\text{calc}} - v_{\text{exp}} $		
$10^{-3} < \Delta\nu$		0 %
$0,8 \times 10^{-3} < \Delta\nu < 10^{-3}$		1,3 %
$0,6 \times 10^{-3} < \Delta\nu < 0,8 \times 10^{-3}$		2,5 %
$0,4 \times 10^{-3} < \Delta\nu < 0,6 \times 10^{-3}$		9,2 %
$0,2 \times 10^{-3} < \Delta\nu < 0,4 \times 10^{-3}$		18,8 %
$\Delta\nu < 0,2 \times 10^{-3}$		68,2 %

Le faible nombre de valeurs de K utilisées ne nous a pas permis d'avoir une très bonne précision sur les paramètres $D_0^K - \frac{1}{4} \eta_4^K$ et β_4^K . Par contre le grand nombre de valeurs de J utilisées permet d'avoir sur D_0^J par exemple une très bonne précision. Toutes les constantes données dans le tableau V sont rapportées au vide (⁴).

L'intervalle de confiance donné dans le tableau V pour la valeur du « centre de bande » traduit la cohérence interne des mesures de position des raies, mais ne tient pas compte de la possibilité d'une erreur résultant de l'incertitude sur le nombre d'onde de la raie de référence utilisée. Ceci conduit à une incertitude au plus égale à $1,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ sur la valeur du « centre de bande », soit une précision relative de 5×10^{-7} qui n'affecte pas la valeur des autres constantes spectroscopiques. L'équipe qui travaille sur l'interféromètre poursuit à l'heure actuelle une meilleur détermination du nombre d'onde absolu de la raie de référence.

4. Détermination de la constante q_{eff} du dédoublement de type I_4^- — Dans la sous-bande $K \Delta K = 0$

(⁴) Nous avons utilisé les valeurs de

$$A_0 - 29 D_0^K = 5,170 82 \pm 0,000 08 \text{ cm}^{-1} [15],$$

$\eta_4^K = (3 \pm 1) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ [11] obtenues avec une moins bonne résolution ($0,030 \text{ cm}^{-1}$) pour avoir une estimation de :

$$v_0 = 3 060,094 \pm 0,001$$

$$A_0 = 5,1750 \pm 0,000 9$$

$$D_0^K = (1,43 \pm 0,27) \times 10^{-4}$$

$$(\zeta_4 A)_{(v_4=1)} = 0,342 \pm 0,001$$

il apparaît à cause du dédoublement du niveau supérieur $K' = I_4' = \pm 1$ une correction au nombre d'onde des transitions donnée au quatrième ordre d'approximation par l'expression [12] :

$$\Delta\nu_{\text{théorique}} = 2 q_{\text{eff}} m(m+1) + 2 f_{\text{eff}} [m(m+1)]^2.$$

A partir des constantes précédemment déterminées nous avons calculé les nombres d'onde des raies de la sous-bande $K \Delta K = 0$. Un calcul de moindres carrés sur les différences $\Delta\nu = v_{\text{exp}} - v_{\text{calc}}$ nous a permis de calculer q_{eff} :

$$q_{\text{eff}} = (2,614 \pm 0,012) \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

et de trouver que f_{eff} n'est pas significatif. Ce calcul a utilisé un échantillon de 77 raies dont :

40 raies $P_0(J)$	$10 \leq J \leq 57$
37 raies $R_0(J)$	$9 \leq J \leq 57$

L'écart type σ avec la même définition que ci-dessus vaut :

$$\sigma = 1,45 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}.$$

Remerciements. — Nous remercions Mme P. Connes et M. M. Delouis qui se sont chargés du calcul et du tracé du spectre sur ordinateur au C. I. R. C. E.

Deux d'entre nous (C. Camy-Peyret et J.-M. Flaud) remercient particulièrement M. G. Amat qui nous a prodigué sans compter ses conseils et ses encouragements.

Note ajoutée à la correction des épreuves. — Depuis le dépôt du manuscrit T. E. SULLIVAN et L. FRENKEL (*J. of Mol. Spectry*, 1971, **39**, 185) ont obtenu à partir de mesures microondes les valeurs (converties en cm^{-1} à partir de $c = 2,997 925 0 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$)

$$B_0 = 0,250 215 6 \pm 0,000 000 2, D_0^J = 2,104 8 \cdot 10^{-7},$$

$$D_0^{JK} = (3,292 \pm 0,003) \cdot 10^{-6}, H_0^{KK} = 1,42 \cdot 10^{-10}.$$

Ces valeurs de B_0 et D_0^J sont en bon accord avec celles du tableau V.A ; il est intéressant de noter que le seul terme du 6^{ème} ordre qui se révèle significatif semble être H_0^{KK} , aussi bien en infrarouge qu'en microonde.

Bibliographie

- | | |
|--|--|
| <p>[1] CONNES (J.), CONNES (P.), <i>JOSA</i>, 1966, 56, 896.
 [2] CONNES (J.), CONNES (P.), MAILLARD (J. P.), <i>J. Physique</i>, 1967, 28C2, 120.
 [3] CONNES (P.), <i>Ann. Rev. As. Astrophys.</i>, 1970, 8, 209.
 [4] CONNES (J.), CONNES (P.), MAILLARD (J. P.), Atlas des spectres planétaires infrarouges, Ed. du C. N. R. S., 1970.
 [5] CHEDIN (A.), Thèse, Université de Paris VI, 1971.
 [6] PINARD (J.), <i>Ann. Phys.</i>, 1969, 4, 147.
 [7] CONNES (J.), DELOUIS (H.), CONNES (P.), GUELACH-VILI (G.), MAILLARD (J. P.), MICHEL (G.), <i>Nouv. Rev. Opt. App.</i>, 1970, 1, 3.
 [8] JONES (E. W.), THOMPSON (H. W.), <i>Proc. Roy. Soc.</i>, 1965, 288A, 50.</p> | <p>[9] BROWN (R. G.), EDWARDS (T. H.), <i>J. Chem. Phys.</i>, 1962, 37, 1035.
 [10] BARNETT (T. L.), EDWARDS (T. H.), <i>J. of Mol. Spectry</i>, 1966, 20, 347.
 [11] BARNETT (T. L.), EDWARDS (T. H.), <i>J. of Mol. Spectry</i>, 1967, 23, 302.
 [12] TARRAGO (G.), Thèse, Paris 1965, Editions de la Revue d'Optique Théorique et Instrumentale, 47.
 [13] THOMAS (W. J. O.), COX (J. T.), GORDY (W.), <i>J. Chem. Phys.</i>, 1954, 22, 1718.
 [14] GRENIER-BESSON (M. L.), <i>J. Physique</i>, 1960, 21, 555.
 [15] MATSUURA (H.), NAKAGAWA (T.), OVEREND (J.), <i>J. Chem. Phys.</i>, 1970, 53, 2540.</p> |
|--|--|