



**HAL**  
open science

## Nouvelle interprétation de la bande $\nu_s$ de $^{12}\text{CH}_4$ , de 2 840 à 3 167 $\text{cm}^{-1}$

B. Bobin, K. Fox

► **To cite this version:**

B. Bobin, K. Fox. Nouvelle interprétation de la bande  $\nu_s$  de  $^{12}\text{CH}_4$ , de 2 840 à 3 167  $\text{cm}^{-1}$ . Journal de Physique, 1973, 34 (7), pp.571-582. 10.1051/jphys:01973003407057100 . jpa-00207417

**HAL Id: jpa-00207417**

**<https://hal.science/jpa-00207417>**

Submitted on 4 Feb 2008

**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*  
 5.444

## NOUVELLE INTERPRÉTATION DE LA BANDE $\nu_3$ DE $^{12}\text{CH}_4$ , DE 2 840 A 3 167 $\text{cm}^{-1}$ (\*)

B. BOBIN

Laboratoire de Spectronomie Moléculaire  
 Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21000 Dijon, France

et K. FOX

Department of Physics and Astronomy,  
 The University of Tennessee, Knoxville, Tennessee 37916, USA

(Reçu le 24 novembre 1972)

**Résumé.** — Nous donnons une nouvelle analyse de la bande  $\nu_3$  du méthane, incluant 361 raies, jusqu'à  $J = 16$ . Les 19 paramètres spectraux sont déterminés par une méthode graphique, à partir des raies correspondant à  $J = 1$  à 12. Nous reproduisons le spectre, pour ces 211 raies, avec un écart quadratique moyen de  $0,0218 \text{ cm}^{-1}$ , sans dégradation très importante des résultats pour les grandes valeurs de  $J$ . Nous extrapolons ensuite le calcul du spectre théorique, positions et intensités absolues, pour les raies jusqu'à  $J = 16$ . La comparaison avec le spectre de Plyler *et al.* est satisfaisante, au moins pour les raies les plus intenses. Nos résultats sont constamment comparés aux deux études récemment publiées par Husson et Dang Nhu, et par Barnes *et al.*, ces deux analyses portant seulement sur les raies correspondant à  $J \leq 12$ .

**Abstract.** — We present a new analysis of the  $\nu_3$  band of methane, including 361 lines, up to  $J = 16$ . The 19 spectral parameters are determined by a graphical method, from the lines which correspond to  $J = 1$  to 12. We reproduce the spectrum, for these 211 lines, with a standard deviation of  $0.0218 \text{ cm}^{-1}$ , without any very important degradation of the results for the higher  $J$  values. Then we extrapolate the computation of the theoretical spectrum (positions and absolute intensities) for the lines up to  $J = 16$ . The comparison with the spectrum by Plyler *et al.* is satisfactory, at least for the most intense lines. Our results are continually compared with the two recently published articles by Husson and Dang Nhu, and by Barnes *et al.*, both analyses including the lines corresponding to  $J \leq 12$  only.

**1. Introduction.** — 1.1 INTÉRÊT PHYSIQUE DE L'ÉTUDE. — Le méthane est un constituant important de l'atmosphère des planètes externes Jupiter, Saturne, Uranus et Neptune [1]. Ses bandes de vibration-rotation ont été observées, et des estimations d'abondance et de température en ont été déduites [2]. De plus, la variante isotopique  $^{13}\text{CH}_4$  a été détectée et une abondance relative  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C} = 110 \pm 35$  a été déterminée à partir de l'observation de la bande  $3 \nu_3$  dans l'atmosphère de Jupiter [3].

La présence de méthane dans l'atmosphère terrestre est importante de plusieurs points de vue. C'est d'ordinaire un facteur gênant dans l'étude des spectres des sources extra-terrestres au moyen, par exemple,

de télescopes. L'absorption d'ondes électromagnétiques par le  $\text{CH}_4$  peut également avoir des conséquences fâcheuses sur les systèmes de communication par laser. Non moins important, sans doute, est le rôle joué par le méthane comme polluant dans l'atmosphère de la terre. Des spectres solaires à haute résolution [4] montrent des raies de  $\text{CH}_4$  bien résolues et relativement peu masquées par des raies possibles de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ . Des études théoriques d'intensités [5] ont suggéré comment le comportement terrestre du méthane pouvait être utilisé pour mesurer l'abondance de ce gaz, d'une façon peu sensible aux variations de température de l'atmosphère terrestre, et aussi pour repérer cette température.

En tout cas, il apparaît que l'étude des problèmes dans les atmosphères planétaires, aussi bien que dans le voisinage des étoiles froides et dans le milieu interstellaire, réclame de nouvelles études expérimentales

(\*) Supporté en partie par Air Force Cambridge Research Laboratories, sous contrat n° F 19628-72-C-0111.

plus précises, ainsi que des méthodes théoriques plus raffinées pour les bandes de vibration-rotation du méthane.

1.2 LA BANDE  $\nu_3$ . — Parmi les plus intenses des bandes en question figurent la fondamentale  $\nu_3$  et ses harmoniques  $2 \nu_3$ ,  $3 \nu_3$  et même  $4 \nu_3$  et  $5 \nu_3$ . La première,  $\nu_3$ , a fait l'objet de deux publications récentes, par Husson et Dang Nhu [6], et par Barnes *et al.* [7]. Les méthodes utilisées pour l'interprétation étaient, d'une part, celle développée par Moret-Bailly [8], et d'autre part celle de Hecht [9], étendue par Susskind [10]. Les spectres à haute résolution ayant servi de support à ces études sont ceux enregistrés respectivement par Henry *et al.* [11] et par Barnes *et al.* [7]. L'attribution des raies était donnée jusqu'à la valeur  $J = 12$  du nombre quantique de moment angulaire rotationnel.

Notre but étant de prolonger cette interprétation pour des valeurs de  $J$  jusqu'à 16 environ, il s'est avéré inefficace d'utiliser les constantes publiées par ces auteurs, pour les raisons suivantes :

a) Les résultats obtenus par Husson et Dang Nhu [6] se dégradent très sensiblement à partir de  $J = 10$ , ce qui montre que leurs paramètres sont mal adaptés aux grandes valeurs de  $J$ .

b) La méthode utilisée par Barnes *et al.* [7] fait intervenir des fonctions de base qui sont difficiles à calculer au-delà de  $J = 13$  et la détermination des éléments matriciels appropriés demande des efforts considérables.

D'autre part, la correspondance entre les constantes spectrales utilisées par Barnes *et al.* [7] et celles intervenant chez Moret-Bailly [8] n'est pas bien connue, ce qui interdit la transposition de valeurs numériques d'un cas à l'autre.

Dans ces conditions, nous avons été amenés à revoir entièrement l'interprétation de la bande de façon à déterminer des paramètres mieux adaptés. Pour cela nous avons choisi la méthode graphique qui découle de la théorie de Moret-Bailly [8]. Les paramètres furent calculés à partir des raies correspondant à  $J \leq 12$  (seule région concernée par les spectres à haute résolution), puis utilisés pour extrapoler le spectre théorique jusqu'à  $J = 16$ . Les résultats sont satisfaisants ; les raies les plus intenses peuvent être repérées sur le seul spectre étendu de  $\nu_3$  connu à l'heure actuelle, celui publié par Plyler *et al.* [12] en 1960, et qui est de résolution assez moyenne.

2. Méthode d'interprétation. — 2.1 NOMBRES D'ONDES DES TRANSITIONS PERMISES. — Nous ne rappellerons pas la théorie développée par Moret-Bailly [8] pour l'interprétation des fondamentales triplement dégénérées des molécules tétraédriques  $XY_4$ , et qui fait intervenir les tenseurs sphériques adaptés au groupe de recouvrement  $T_d$ . Sachons seulement que dans ce formalisme, l'hamiltonien de vibration-rotation étant développé au quatrième ordre d'approximation, les contributions diagonales, par rapport au nombre quantique  $\nu_3$ , des énergies de transition s'écrivent, pour les branches  $P$ ,  $Q$  et  $R$  respectivement :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(R, p) = & m - nR + pR^2 - qR^3 + sR^4 - tR^5 + xR^6 + \\ & + (g + hR + kR^2 - lR^3 + jR^4) \times \frac{(-1)^R}{D(R)} \times F_{A_1PP}^{(4RR)} \\ & + (z' - z''R + z'''R^2) \times \frac{(-1)^R}{D'(R)} \times F_{A_1PP}^{(6RR)} \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}(R, p) = & m + vR(R + 1) + wR^2(R + 1)^2 + xR^3(R + 1)^3 + \\ & + \{ -2g + uR(R + 1) + zR^2(R + 1)^2 \} \times \frac{(-1)^R}{F(R)} \times F_{A_1PP}^{(4RR)} \\ & + \{ -2z' + z'''R(R + 1) \} \times \frac{(-1)^R}{F'(R)} \times F_{A_1PP}^{(6RR)} \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{R}(R, p) = & m + n(R + 1) + p(R + 1)^2 + q(R + 1)^3 + s(R + 1)^4 + t(R + 1)^5 + x(R + 1)^6 + \\ & + \{ g - h(R + 1) + k(R + 1)^2 + l(R + 1)^3 + j(R + 1)^4 \} \times \frac{(-1)^R}{E(R)} \times F_{A_1PP}^{(4RR)} \\ & + \{ z' + z''(R + 1) + z'''(R + 1)^2 \} \times \frac{(-1)^R}{E'(R)} \times F_{A_1PP}^{(6RR)} \end{aligned} \quad (3)$$

Nous avons posé :

$$D(R) = \frac{2R(2R-1)}{[(2R-3) \dots (2R+5)]^{1/2}} \quad (4)$$

$$D'(R) = \frac{2R(2R-1)}{[(2R-5) \dots (2R+7)]^{1/2}} \quad (5)$$

$$E(R) = \frac{(2R+2)(2R+3)}{[(2R-3) \dots (2R+5)]^{1/2}} \quad (6)$$

$$E'(R) = \frac{(2R+2)(2R+3)}{[(2R-5) \dots (2R+7)]^{1/2}} \quad (7)$$

$$F(R) = \frac{2R(2R+2)}{[(2R-3) \dots (2R+5)]^{1/2}} \quad (8)$$

$$F'(R) = \frac{2R(2R+2)}{[(2R-5) \dots (2R+7)]^{1/2}} \quad (9)$$

$R$  est le nombre quantique principal défini par le couplage entre le moment de vibration  $\mathbf{l}_3$  et le moment angulaire de rotation  $\mathbf{P}$  :

$$\mathbf{R} = \mathbf{P} - \mathbf{l}_3 \quad (10)$$

et qui prend les valeurs :

$$R = J - 1, J, J + 1 \quad (11)$$

pour  $J$  donné, puisque  $l_3 = 1$ .

L'indice quantique  $p$  représente un ensemble de 3 indices :  $p = (C, n, \sigma)$  où :

a)  $C$  symbolise l'une des représentations irréductibles du groupe  $T_d$  :  $C = A_1, A_2, E, F_1$  ou  $F_2$  ;

b)  $\sigma$  identifie les composantes des représentations  $C$  ;

c)  $n = 0, 1, 2, \dots$ , différencie les états ayant mêmes valeurs de  $R, C$  et  $\sigma$ .

Les 19 paramètres spectraux  $m, n, p, \dots$  sont des combinaisons linéaires des constantes spectrales  $\alpha, \alpha^0, \beta, \beta^0, \dots$ , qui apparaissent dans le développement de l'hamiltonien au quatrième ordre [8]. Certaines de ces constantes ont une signification physique particulière, à savoir :

a)  $\alpha$  est l'énergie de vibration du niveau excité,  $\alpha^0$  celle de l'état de base ;

b)  $\beta/hc = B_{v=3}$  est la constante d'inertie du niveau excité,  $\beta^0/hc = B^0$  celle du niveau de base ;

c)  $\lambda/hc = - (B^{(3)\zeta})_{v=3}$ , où  $^{(3)}\zeta$  est le coefficient de couplage de Coriolis ;

d)  $-\gamma/hc = D_v$  est la constante de distorsion centrifuge ;

e) le coefficient  $\chi$  est relatif à la variation de  $^{(3)}\zeta$  avec les nombres quantiques rotationnels ;

f) enfin,  $m = (\alpha - \alpha^0 + 2\lambda + 6\delta)/hc$  est le centre de la bande.

Les coefficients de Clebsch-Gordan adaptés à la

symétrie cubique,  $F_{A_1pp}^{(4RR)}$  et  $F_{A_1pp}^{(6RR)}$ , sont tabulés dans la référence [13].

Les nombres d'ondes précis des raies sont atteints par un calcul classique de perturbations [8].

**2.2 MÉTHODE PRATIQUE.** — Nous utilisons la méthode graphique exposée par Moret-Bailly [8] et reprise par Bobin [14]. Si nous négligeons, dans un premier temps, les termes facteurs de  $F_{A_1pp}^{(6RR)}$  dans les éq. (1)-(3), celles-ci s'écrivent plus simplement, avec des notations évidentes :

$$\mathfrak{F}(R, p) = a_R X(R, p) + b_R \quad (12)$$

$$\mathfrak{Q}(R, p) = e_R X(R, p) + f_R \quad (13)$$

$$\mathfrak{R}(R, p) = c_R X(R, p) + d_R \quad (14)$$

où nous avons posé :

$$X(R, p) = (-1)^R F_{A_1pp}^{(4RR)}. \quad (15)$$

Ces expressions (12)-(14) sont linéaires en fonction de  $X(R, p)$ , d'où la méthode graphique pour l'attribution des raies d'une structure fine et la détermination des  $a_R, b_R, \dots$ , pour toutes les valeurs de  $R$  accessibles sur le spectre. Des combinaisons linéaires de ces quantités (voir [14]) permettent, après un certain nombre d'itérations, de calculer 16 paramètres spectraux, au moyen desquels on pourra remonter au spectre théorique.

La comparaison de ce dernier avec le spectre mesuré permet, enfin, de déterminer les paramètres  $z', z''$  et éventuellement  $z'''$ , la différence entre les nombres d'ondes calculé et mesuré pour une même raie étant proportionnelle au symbole  $F_{A_1pp}^{(6RR)}$  qui lui correspond.

**3. Résultats <sup>(1)</sup>.** — Nous avons utilisé, pour la détermination des paramètres spectraux, le spectre déconvolué de Barnes *et al.* [7], lequel rapporte seulement les raies correspondant aux valeurs de  $J = 1$  à 12. La méthode graphique s'est révélée extrêmement sûre et sensible. Les calculs de perturbations n'ont été effectués qu'au premier ordre, les termes correctifs du second ordre ayant été estimés trop faibles pour améliorer l'accord entre la théorie et l'expérience.

Afin d'illustrer l'usage de la méthode graphique, nous présentons deux figures caractéristiques. La figure 1 montre l'interprétation de la structure fine  $P_{13}$  : valeurs expérimentales et valeurs diagonales calculées des nombres d'ondes, en fonction de  $X(13, p) = -F_{A_1pp}^{(4\ 13\ 13)}$ . La figure 2 représente la variation avec  $R^2$  de l'une des combinaisons linéaires des  $a_R$  et  $c_R$  :

$$\frac{1}{2}[a_R D(R) + c_{R-1} E(R-1)] = g + kR^2 + jR^4 \quad (16)$$

<sup>(1)</sup> Les résultats préliminaires de cette étude ont fait l'objet d'une Communication au *J. Chem. Phys.* [19].

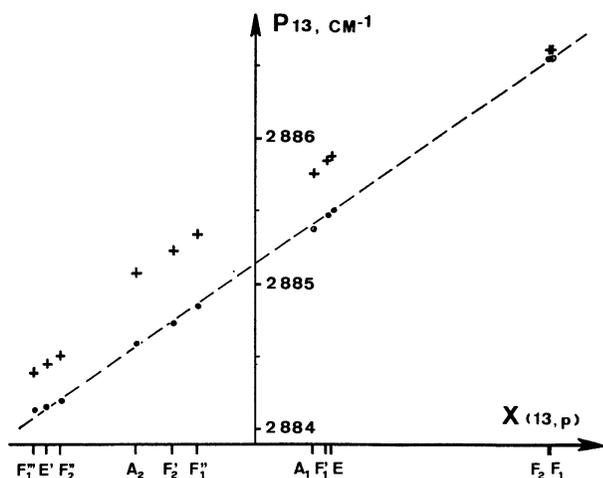


FIG. 1. — Interprétation de  $P_{13}$ . Les croix (+) représentent les nombres d'ondes mesurés, les ronds (o) les valeurs obtenues après retrait des termes de perturbation. La droite, déterminée par moindres carrés à partir de ces dernières valeurs, représente la variation linéaire des nombres d'ondes diagonaux en fonction de  $X(13, p)$ .

qui permet de déterminer, par moindres carrés, les paramètres  $g$ ,  $k$  et  $j$ . On remarquera que l'existence de ce dernier ne peut être mise en doute. L'échelle des ordonnées montre, par ailleurs, la très grande sensibilité de la méthode.

3.1 PARAMÈTRES ET CONSTANTES SPECTRALES. — Les 19 paramètres spectraux que nous avons déterminés sont rapportés dans le tableau I, et comparés à ceux de Husson et Dang Nhu [6]. L'accord n'est visible que pour les paramètres de plus bas degrés,

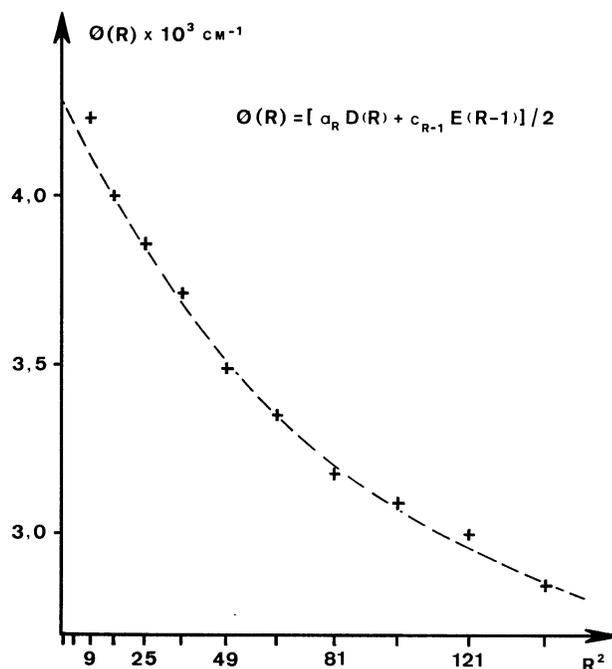


FIG. 2. — Graphique obtenu à partir de l'éq. (16). Les croix (+) marquent les valeurs calculées du premier membre. La courbe, déterminée par moindres carrés, représente la variation du deuxième membre en fonction de  $R^2$ .

ceux de plus hauts degrés étant souvent négligés par ces auteurs.

Les valeurs numériques données dans ce tableau sont telles que le dernier chiffre significatif contribue à la quatrième décimale de l'énergie de transition exprimée en  $\text{cm}^{-1}$ , précision avec laquelle les calculs

TABLEAU I

Paramètres spectraux de  $\nu_3$  en  $\text{cm}^{-1}$

Paramètre	Expression (diviser par $hc$ )	Présente étude	Husson et Dang Nhu [6]
$m$	$\alpha - \alpha^0 + 2\lambda + 6\delta$	3 018,920 5	3 018,920 7
$n$	$\beta + \beta^0 + 2\lambda + 10\delta + 2\chi$	9,871 57	9,872 12
$p$	$\beta - \beta^0 + 4\delta + 4\chi + \gamma - \gamma^0$	$-4,062 2 \times 10^{-2}$	$-4,063 2 \times 10^{-2}$
$q$	$2\gamma + 2\gamma^0 + 2\chi + 14\psi + \pi + \pi^0$	$-2,959 \times 10^{-4}$	$-3,875 \times 10^{-4}$
$s$	$\gamma - \gamma^0 + 4\psi + 3\pi - 3\pi^0$	$4,329 \times 10^{-5}$	$3,729 \times 10^{-5}$
$t$	$3\pi + 3\pi^0$	$1,942 \times 10^{-7}$	$1,238 \times 10^{-6}$
$x$	$\pi - \pi^0$	$-9,11 \times 10^{-8}$	0
$v$	$\beta - \beta^0 - 8\delta + 2\chi$	$-4,792 1 \times 10^{-2}$	$-4,818 0 \times 10^{-2}$
$w$	$\gamma - \gamma^0 - 8\psi$	$3,622 \times 10^{-5}$	$3,729 \times 10^{-5}$
$g$	$\varphi + 20\varepsilon - 8\mu$	$4,265 \times 10^{-3}$	$4,042 \times 10^{-3}$
$h$	$2\varepsilon^0 - 18\varepsilon + 4\mu - \sigma + 90\tau$	$8,365 \times 10^{-5}$	$4,152 \times 10^{-5}$
$k$	$4\varepsilon - 4\varepsilon^0 + \sigma - 20\tau + 2\rho^0$	$-1,925 \times 10^{-5}$	$-7,480 \times 10^{-6}$
$l$	$22\rho + 2\rho^0$	$2,509 \times 10^{-7}$	0
$j$	$4\rho - 4\rho^0$	$5,84 \times 10^{-8}$	0
$u$	$4\varepsilon - 4\varepsilon^0 + 40\tau - 2\sigma$	$2,605 \times 10^{-5}$	$1,663 \times 10^{-5}$
$z$	$4\rho - 4\rho^0$	$-5,39 \times 10^{-8}$	0
$z'$	$\eta$	$1,49 \times 10^{-6}$	$1,58 \times 10^{-7}$
$z''$	$24\xi - 2\xi^0$	$7,08 \times 10^{-8}$	0
$z'''$	$4\xi - 4\xi^0$	0	0

TABLEAU II  
Constantes moléculaires de  $\nu_3$  en  $\text{cm}^{-1}$

Constante (*)	Présente étude	Husson et Dang Nhu [6]	Barnes <i>et al.</i> [7]
$\alpha - \alpha^0$	3 019,490	3 019,488	3 019,491
$\beta$	5,199 02	5,196 96	
$\lambda$	- 0,286 91	- 0,285 56	- 0,286 1
$\delta$	$7,208 \times 10^{-4}$	$6,31 \times 10^{-4}$	
$\chi$	$- 5,648 \times 10^{-4}$	$- 3,090 \times 10^{-5}$	
$\varphi$	$4,28 \times 10^{-3}$	$4,068 \times 10^{-3}$	
$\gamma - \gamma^0$	$4,112 \times 10^{-5}$	$3,729 \times 10^{-5}$	$5,06 \times 10^{-5}$
$\psi$	$6,1 \times 10^{-7}$	0	
$^{(3)}\zeta (**)$	0,055 18	0,054 95	0,055 83

(\*) Voir la signification de ces constantes au paragraphe 2.1.

(\*\*) Coefficient de couplage de Coriolis, sans dimension.

ont été menés. Toutefois, nous estimons que l'incertitude théorique atteint quelques unités de l'avant dernier chiffre.

Signalons d'autre part que le paramètre  $z''$  n'est apparu, graphiquement, que pour la branche  $P$ , pour des raisons que nous ignorons, et que le paramètre  $z'''$  n'a pas été mis en évidence. Quant à  $j$  et  $z$ , bien qu'égaux théoriquement, ils présentent des valeurs numériques sensiblement différentes car ce sont des paramètres de très haut degré dont l'un vient des branches  $P$  et  $R$ , et l'autre de la branche  $Q$ . Or les termes de plus haut degré contiennent en fait, implicitement, les contributions des termes négligés des ordres supérieurs, ce qui explique la différence enregistrée. Cette remarque s'applique aussi à  $x$  qui a été déterminé à partir des branches  $P$  et  $R$  seulement, sa valeur n'étant pas significativement différente de zéro pour la branche  $Q$ .

Si nous posons *a priori* :  $\beta^0/hc = 5,240 0 \text{ cm}^{-1}$ , en accord avec Husson et Dang Nhu [6] et avec Barnes *et al.* [7], nous pouvons, par approximations successives, résoudre en partie notre système d'équations, et déterminer quelques-unes des constantes moléculaires. Elles sont rapportées dans le tableau II, comparées à celles de Husson et Dang Nhu [6], et, dans la mesure du possible, à celles de Barnes *et al.* [7]. L'incertitude sur ces valeurs est également de quelques unités du dernier chiffre significatif.

3.2 SPECTRE THÉORIQUE. — Connaissant les paramètres spectraux, il est aisé de remonter au spectre théorique, par un cheminement inverse de celui décrit au paragraphe 2. Nous avons tout d'abord recalculé le spectre pour les raies correspondant à  $J = 1$  à 12. Puis, les résultats ne montrant pas de dégradation trop importante pour  $J = 12$ , nous avons extrapolé les calculs jusqu'à  $J = 16$ , déterminant ainsi les positions de 361 raies. Les résultats sont consignés dans le tableau III, ordonné par valeurs croissantes des nombres d'ondes, exprimés en  $\text{cm}^{-1}$ . Nous donnons successivement :

a) l'identification de la transition : le nombre quantique  $J$  est celui du niveau de base, il est égal au nombre  $R$  de la transition, conformément aux règles de sélection énoncées dans [8] :  $\Delta R = 0$ ,  $\Delta C = 0$  et  $\Delta n = 0$  ;  $\sigma$  ne figure pas car l'énergie reste dégénérée par rapport à cet indice ;

b) le nombre d'onde calculé pour chaque raie ;

c) son intensité absolue exprimée en  $\text{cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$  à 273 K, suivant la formule explicitée au paragraphe suivant.

A titre d'exemple, nous publions dans le tableau IV la comparaison entre les valeurs calculées et celles mesurées par Henry [11] pour les raies R 12, qui n'avaient pas été calculées dans les analyses précédentes. Les différences, données dans la dernière colonne, montrent que cette comparaison est satisfaisante.

L'ensemble de ces résultats sera discuté au paragraphe 4.

3.3 INTENSITÉS ABSOLUES DES RAIES. — Elles ont été calculées au moyen d'une formule établie par Fox [15]. Pour une raie de la fondamentale  $\nu_3$  correspondant à une transition  $J \rightarrow J'$ , et à la température absolue  $T$ , la force  $S$  est donnée par :

$$S = (9,795 \times 10^{37}) \times T^{-5/2} \times \exp \left[ - \frac{7,537}{T} \left( J + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \times \varepsilon \times \nu \times 0,75 \times 10^{-36} \times (2J' + 1). \quad (17)$$

$\varepsilon$  est la dégénérescence de spin nucléaire :  $\varepsilon = 5, 2, 3$  pour des raies de types A, E et F respectivement.

$\nu$  est le nombre d'ondes de la transition, en  $\text{cm}^{-1}$ .  $S$  est alors exprimée en  $\text{cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$ .

Les valeurs données dans le tableau III ont été calculées pour  $T = 273 \text{ K}$ . La précision est de l'ordre de 5 %. Les résultats sont en excellent accord avec les mesures expérimentales effectuées par Varanasi *et al.* [16]. En effet, si on ramène ces dernières de

TABLEAU III

Analyse rotationnelle de  $\nu_3$  de  $^{12}\text{CH}_4$ . Nombres d'ondes en  $\text{cm}^{-1}$ , rangés par valeurs croissantes ; intensités absolues en  $\text{cm}^{-2} \text{atm}^{-1}$

Attribut.	Position	Intens.	Attribut.	Position	Intens.
J C n	calculée	absolue	J C n	calculée	absolue
P17 F1 4	2840,468	0,00357	P14 F2 0	2873,616	0,04185
P17 E 2	40,487	0,00238	P14 E 0	73,684	0,02790
P17 F2 3	41,573	0,00357	P14 F1 0	73,792	0,04185
P17 F1 3	41,671	0,00357	P14 F2 1	74,409	0,04186
P17 E 1	41,947	0,00238	P14 E 1	74,689	0,02791
P17 F2 2	42,088	0,00357	P14 F1 1	74,766	0,04187
P17 A2 0	42,342	0,00595	P14 A1 0	74,873	0,06978
P17 F1 2	42,968	0,00357	P14 F1 2	75,340	0,04187
P17 F2 1	42,980	0,00357	P14 F2 2	75,367	0,04187
P17 F1 1	43,862	0,00357	P14 A2 0	76,145	0,06981
P17 E 0	43,869	0,00238	P14 E 2	76,154	0,02792
P17 A1 0	43,878	0,00595	P14 F2 3	76,156	0,04189
P17 F2 0	44,888	0,00357	P13 F1 3	84,371	0,08425
P17 F1 0	44,889	0,00357	P13 E 1	84,464	0,05617
P16 F2 0	51,713	0,00861	P13 F2 2	84,555	0,08426
P16 E 0	51,789	0,00574	P13 A2 0	85,085	0,14046
P16 F1 0	51,866	0,00861	P13 F2 1	85,223	0,08428
P16 A1 0	52,723	0,01435	P13 F1 2	85,332	0,08428
P16 F1 1	52,897	0,00861	P13 A1 0	85,772	0,14049
P16 F2 1	53,072	0,00861	P13 F1 1	85,812	0,08430
P16 A2 0	53,469	0,01436	P13 E 0	85,828	0,05620
P16 F2 2	53,623	0,00861	P13 F2 0	86,630	0,08432
P16 E 1	53,693	0,00574	P13 F1 0	86,630	0,08432
P16 F1 2	54,347	0,00862	P12 A1 0	95,013	0,26581
P16 F2 3	54,368	0,00862	P12 F1 0	95,082	0,15949
P16 E 2	55,329	0,00575	P12 F2 0	95,187	0,15949
P16 F1 3	55,329	0,00862	P12 A2 0	95,258	0,26583
P16 A1 1	55,331	0,01437	P12 F2 1	95,763	0,15953
P15 A2 1	62,711	0,03260	P12 E 0	95,827	0,10635
P15 F2 3	62,779	0,01956	P12 F1 1	96,211	0,15955
P15 F1 3	62,858	0,01956	P12 F2 2	96,265	0,15956
P15 A1 0	62,962	0,03260	P12 E 1	96,937	0,10639
P15 F1 2	63,695	0,01957	P12 F1 2	96,938	0,15959
P15 E 1	63,781	0,01304	P12 A1 1	96,942	0,26599
P15 F2 2	64,133	0,01957	P11 F1 2	2905,668	0,28351
P15 F1 1	64,271	0,01957	P11 E 1	05,744	0,18901
P15 E 0	64,855	0,01305	P11 F2 2	05,797	0,28352
P15 F2 1	64,866	0,01958	P11 F1 1	06,290	0,28357
P15 A2 0	64,883	0,03262	P11 E 0	06,600	0,18907
P15 F2 0	65,749	0,01958	P11 F2 1	06,640	0,28360
P15 F1 0	65,750	0,01958	P11 A2 0	06,697	0,47269
			P11 F2 0	07,297	0,28367
			P11 F1 0	07,313	0,28367

TABLEAU III - Suite.

Attribut.	Position	Intens.	Attribut.	Position	Intens.
J C n	calculée	absolue	J C n	calculée	absolue
P10 F2 0	2916,229	0,47255	Q16 A1 1	3004,709	0,01609
P10 E 0	16,347	0,31505	Q16 F1 3	04,740	0,00965
P10 F1 0	16,464	0,47259	Q16 E 2	04,741	0,00644
P10 A1 0	16,757	0,78774	Q15 F1 0	06,279	0,02196
P10 F1 1	16,971	0,47268	Q15 F2 0	06,282	0,02196
P10 F2 1	17,051	0,47270	Q16 F2 3	07,368	0,00966
P10 A2 0	17,625	0,78798	Q16 F1 2	07,374	0,00966
P10 F2 2	17,636	0,47279	Q14 A2 0	07,647	0,07841
P10 E 1	17,642	0,31520	Q14 F2 3	07,652	0,04705
P 9 A2 0	26,714	1,22845	Q14 E 2	07,654	0,03136
P 9 F2 1	26,806	0,73709	Q15 A2 0	08,609	0,03662
P 9 F1 2	26,915	0,73712	Q15 F2 1	08,628	0,02197
P 9 A1 0	27,120	1,22861	Q15 E 0	08,637	0,01465
P 9 F1 1	27,367	0,73724	Q16 E 1	08,792	0,00645
P 9 E 0	27,391	0,49150	Q16 F2 2	08,827	0,00967
P 9 F2 0	27,932	0,73738	Q16 A2 0	08,895	0,01611
P 9 F1 0	27,959	0,73739	Q13 F1 0	08,965	0,09493
P 8 F2 0	37,227	1,07283	Q13 F2 0	08,970	0,09493
P 8 E 0	37,312	0,71524	P 1 F1 0	09,011	0,50609
P 8 F1 0	37,512	1,07293	Q16 F2 1	09,649	0,00967
P 8 F2 1	37,753	1,07303	Q14 F2 2	09,805	0,04708
P 8 E 1	38,196	0,71546	Q16 F1 1	09,822	0,00967
P 8 F1 1	38,212	1,07319	Q14 F1 2	09,828	0,04708
P 8 A1 0	38,247	1,78868	Q15 F1 1	09,839	0,02198
P 7 F1 1	47,669	1,45133	Q15 F2 2	09,944	0,02198
P 7 E 0	47,815	0,96759	Q16 A1 0	10,071	0,01612
P 7 F2 1	47,918	1,45145	Q12 A1 1	10,220	0,30041
P 7 A2 0	48,094	2,41924	Q12 F1 2	10,229	0,18025
P 7 F2 0	48,423	1,45170	Q12 E 1	10,233	0,12017
P 7 F1 0	48,471	1,45172	Q16 F1 0	10,538	0,00968
P 6 A1 0	58,013	3,02305	Q15 E 1	10,584	0,01466
P 6 F1 0	58,119	1,81389	Q16 E 0	10,638	0,00645
P 6 F2 0	58,232	1,81396	Q15 F1 2	10,674	0,02199
P 6 A2 0	58,551	3,02358	Q16 F2 0	10,736	0,00968
P 6 F2 1	58,653	1,81422	Q14 A1 0	10,850	0,07849
P 6 E 0	58,684	1,20949	Q14 F1 1	10,947	0,04710
P 5 F1 1	68,400	2,07418	Q13 E 0	10,948	0,06333
P 5 E 0	68,471	1,38282	Q13 F1 1	10,973	0,09499
P 5 F2 0	68,743	2,07442	Q13 A1 0	10,992	0,15831
P 5 F1 0	68,856	2,07450	Q14 E 1	11,013	0,03140
P 4 F2 0	78,647	2,13354	Q15 A1 0	11,030	0,03665
P 4 E 0	78,851	1,42245	Q15 F1 3	11,209	0,02199
P 4 F1 0	78,922	2,13373	Q15 F2 3	11,327	0,02199
P 4 A1 0	79,010	3,55632	Q15 A2 1	11,418	0,03666
P 3 A2 0	88,795	3,17847	Q11 F1 0	11,434	0,32181
P 3 F2 0	88,928	1,90717	Q11 F2 0	11,446	0,32181
P 3 F1 0	89,034	1,90723	Q14 F2 1	11,520	0,04711
P 2 F2 0	98,993	1,35500	Q14 F1 0	11,829	0,04711
P 2 E 0	99,061	0,90335	Q13 F1 2	11,933	0,09502

TABLEAU III - Suite.

Attribut.	Position	Intens.	Attribut.	Position	Intens.
J C n	calculée	absolue	J C n	calculée	absolue
Q14 E 0	3012,014	0,03141	Q 8 E 0	3016,305	0,83241
Q12 F2 2	12,049	0,18036	Q 8 F2 0	16,375	1,24864
Q13 F2 1	12,075	0,09502	Q 6 E 0	16,458	1,45731
Q12 F1 1	12,089	0,18036	Q 6 F2 1	16,494	2,18600
Q14 F2 0	12,097	0,04711	Q 7 A2 0	16,500	2,85618
Q13 A2 0	12,406	0,15839	Q 6 A2 0	16,568	3,64341
Q10 E 1	12,590	0,35971	Q 7 F2 1	16,627	1,71379
Q10 F2 2	12,598	0,53957	Q 7 E 0	16,708	1,14256
Q13 F2 2	12,609	0,09504	Q 7 F1 1	16,942	1,71396
Q10 A2 0	12,613	0,89928	Q 5 F1 0	17,172	2,57676
Q13 E 1	12,728	0,06336	Q 6 F2 0	17,229	2,18653
Q13 F1 3	12,866	0,09505	Q 5 F2 0	17,274	2,57685
Q12 E 0	12,913	0,12027	Q 6 F1 0	17,352	2,18661
Q12 F2 1	12,986	0,18041	Q 6 A1 0	17,480	3,64450
Q11 A2 0	13,065	0,53665	Q 4 A1 0	17,721	4,63183
Q11 F2 1	13,124	0,32199	Q 5 E 0	17,774	1,71818
Q11 E 0	13,156	0,21467	Q 4 F1 0	17,825	2,77920
Q12 A2 0	13,177	0,30071	Q 5 F1 1	17,835	2,57735
Q12 F2 0	13,446	0,18044	Q 4 E 0	17,895	1,85284
Q12 F1 0	13,572	0,18045	Q 4 F2 0	18,215	2,77955
Q12 A1 0	13,669	0,30076	Q 3 F1 0	18,249	2,69622
Q 9 F1 0	13,685	0,84828	Q 3 F2 0	18,365	2,69632
Q 9 F2 0	13,708	0,84828	Q 3 A2 0	18,534	4,49412
Q11 F1 1	13,841	0,32207	Q 2 E 0	18,594	1,51539
Q11 F2 2	14,006	0,32209	Q 2 F2 0	18,656	2,27313
Q10 F2 1	14,077	0,53983	Q 1 F1 0	18,823	1,52322
Q10 F1 1	14,169	0,53985	R 0 A1 0	28,753	2,69165
Q11 E 1	14,290	0,21475	R 1 F1 0	38,501	2,55524
Q11 F1 2	14,367	0,32212	R 2 F2 0	48,158	3,21349
Q10 A1 0	14,663	0,89989	R 2 E 0	48,174	2,14237
Q 8 A1 0	14,687	2,07992	R 3 A2 0	57,694	5,85311
Q 8 F1 1	14,723	1,24796	R 3 F2 0	57,732	3,51191
Q 8 E 1	14,740	0,83198	R 3 F1 0	57,765	3,51195
Q10 F1 0	14,822	0,53997	R 4 F2 0	67,172	3,45233
Q10 E 0	14,926	0,35999	R 4 E 0	67,238	2,30161
Q 9 E 0	14,992	0,56576	R 4 F1 0	67,264	3,45244
Q 9 F1 1	15,047	0,84865	R 4 A1 0	67,305	5,75414
Q10 F2 0	15,098	0,54001	R 5 F1 1	76,558	3,10519
Q 9 A1 0	15,165	1,41450	R 5 E 0	76,575	2,07014
Q 9 F1 2	15,574	0,84881	R 5 F2 0	76,674	3,10532
Q 7 F1 0	15,623	1,71322	R 5 F1 0	76,729	3,10537
Q 7 F2 0	15,678	1,71325	R 6 A1 0	85,847	4,30046
Q 9 F2 1	15,703	0,84884	R 6 F1 0	85,872	2,58030
Q 9 A2 0	15,813	1,41478	R 6 F2 0	85,902	2,58032
Q 8 F2 1	15,820	1,24841	R 6 A2 0	86,022	4,30074
Q 8 F1 0	15,969	1,24848	R 6 F2 1	86,079	2,58047
			R 6 E 0	86,101	1,72032

TABLEAU III - Fin.

Attribut.	Position	Intens.	Attribut.	Position	Intens.
J C n	calculée	absolue	J C n	calculée	absolue
R 7 F1 1	3095,072	1,99279	R12 F2 1	3140,068	0,20307
R 7 E 0	95,103	1,32854	R12 E 0	40,089	0,13538
R 7 F2 1	95,130	1,99283	R12 F1 1	40,204	0,20308
R 7 A2 0	95,191	3,32144	R12 F2 2	40,265	0,20308
R 7 F2 0	95,336	1,99297	R12 E 1	40,636	0,13540
R 7 F1 0	95,365	1,99299	R12 F1 2	40,640	0,20311
R 8 F2 0	3104,216	1,43617	R12 A1 1	40,655	0,33851
R 8 E 0	04,229	0,95745	R13 F1 3	48,626	0,10669
R 8 F1 0	04,269	1,43621	R13 E 1	48,636	0,07113
R 8 F2 1	04,349	1,43623	R13 F2 2	48,650	0,10669
R 8 E 1	04,543	0,95756	R13 A2 0	48,735	0,17782
R 8 F1 1	04,553	1,43634	R13 F2 1	48,775	0,10669
R 8 A1 0	04,582	2,39392	R13 F1 2	48,812	0,10669
R 9 A2 0	13,273	1,61423	R13 A1 0	48,979	0,17783
R 9 F2 1	13,286	0,96854	R13 F1 1	49,025	0,10670
R 9 F1 2	13,303	0,96854	R13 E 0	49,044	0,07114
R 9 A1 0	13,353	1,61429	R13 F2 0	49,519	0,10672
R 9 F1 1	13,419	0,96859	R13 F1 0	49,527	0,10672
R 9 E 0	13,442	0,64573	R14 F2 0	57,140	0,05279
R 9 F2 0	13,664	0,96868	R14 E 0	57,152	0,03519
R 9 F1 0	13,695	0,96868	R14 F1 0	57,173	0,05279
R10 F2 0	22,264	0,61246	R14 F2 1	57,281	0,05279
R10 E 0	22,277	0,40831	R14 E 1	57,378	0,03519
R10 F1 0	22,288	0,61247	R14 F1 1	57,412	0,05279
R10 A1 0	22,361	1,02080	R14 A1 0	57,473	0,08799
R10 F1 1	22,418	0,61250	R14 F1 2	57,717	0,05280
R10 F2 1	22,458	0,61250	R14 F2 2	57,730	0,05280
R10 A2 0	22,709	1,02094	R14 A2 0	58,367	0,08801
R10 F2 2	22,733	0,61256	R14 E 2	58,375	0,03521
R10 E 1	22,744	0,40837	R14 F2 3	58,375	0,05281
R11 F1 2	31,160	0,36370	R15 A2 1	65,460	0,04102
R11 E 1	31,167	0,24247	R15 F2 3	65,476	0,02461
R11 F2 2	31,198	0,36371	R15 F1 3	65,495	0,02461
R11 F1 1	31,267	0,36371	R15 A1 0	65,522	0,04102
R11 E 0	31,352	0,24249	R15 F1 2	65,720	0,02461
R11 F2 1	31,379	0,36373	R15 E 1	65,752	0,01641
R11 A2 0	31,422	0,60622	R15 F2 2	65,913	0,02461
R11 F2 0	31,710	0,36377	R15 F1 1	66,000	0,02461
R11 F1 0	31,727	0,36377	R15 E 0	66,389	0,01641
R12 A1 0	39,951	0,33844	R15 F2 1	66,402	0,02462
R12 F1 0	39,959	0,20306	R15 A2 0	66,421	0,04103
R12 F2 0	39,962	0,20306	R15 F2 0	66,223	0,02463
R12 A2 0	39,987	0,33844	R15 F1 0	66,225	0,02463

TABLEAU IV

Comparaison entre les nombres d'ondes calculés et mesurés pour les raies  $R_{12}$ , en  $\text{cm}^{-1}$ .

Raie	Position calculée	Mesure HENRY [11]	Différence
A1 (0)	3139,951	3139,9919	- 0,041
F1 (0)	3139,959	3139,9919	- 0,033
F2 (0)	3139,962	3139,9919	- 0,030
A2 (0)	3139,987	3139,9919	- 0,005
F2 (1)	3140,068	3140,0832	- 0,015
E (0)	3140,089	3140,0832	0,006
F1 (1)	3140,204	3140,2219	- 0,018
F2 (2)	3140,265	3140,2946	- 0,030
E (1)	3140,636	3140,6295	0,006
F1 (2)	3140,640	3140,6295	0,010
A1 (1)	3140,655	3140,6295	0,025

295 K à 273 K, on obtient la comparaison suivante (valeurs en  $\text{cm}^{-2} \text{atm}^{-1}$ ):

$$\begin{aligned}
 \text{Raie } R_0 \quad A_1 : S \text{ mesuré} &= 2,67 \pm 0,12 ; \\
 R_1 \quad F_2 : S \text{ mesuré} &= 2,54 \pm 0,12 ; \\
 R_2 \quad \begin{cases} F_2 : S \text{ mesuré} = 5,39 \pm 0,24 ; \\ E \end{cases} \\
 S(R_0) \text{ calculé} &= 2,69. \\
 S(R_1) \text{ calculé} &= 2,56. \\
 S(R_2) \text{ calculé} &= 5,36.
 \end{aligned}$$

La correspondance avec les intensités relatives calculées par Barnes *et al.* [7] est fournie par la formule :

$$S(\text{absolu}) = S(\text{Barnes}) \times 0,1780 \times \exp[-0,00206(J + \frac{1}{2})^2]. \quad (18)$$

**4. Discussion des résultats.** — 4.1 RAIES CORRESPONDANT A  $J \leq 12$ . — Il s'agit des raies ayant participé au calcul des paramètres et qui sont les seules à avoir été interprétées jusqu'à présent. Aux fins de comparaison, le tableau V donne les écarts moyens et quadratiques moyens entre les nombres d'ondes calculés et mesurés pour les trois études : celles de Husson

et Dang Nhu [6], celle de Barnes *et al.* [7], et la nôtre, où les résultats sont comparés (1) au spectre de Henry *et al.* [11], et (2) au spectre de Barnes *et al.* [7] ayant servi au calcul.

Il est visible que nos résultats sont sensiblement plus satisfaisants que ceux de Husson et Dang Nhu [6], sans toutefois atteindre la précision de Barnes *et al.* [7]. Mais ceci mérite quelques remarques.

a) Tout d'abord, notre écart quadratique moyen est peu supérieur à la résolution du spectre, ce qui paraît raisonnable.

b) D'autre part, nos écarts quadratiques sont les mêmes lorsque nous comparons nos valeurs calculées aux mesures de Henry *et al.* [11] et à celles de Barnes *et al.* [7]. Or, il existe entre ces deux spectres des différences d'étalonnage non systématiques, montrant un écart quadratique moyen de  $0,0060 \text{ cm}^{-1}$ . Il nous paraît donc quasi impossible d'approcher cette limite dans la comparaison entre la théorie et l'expérience.

c) Une autre constatation, plus importante sans doute, est que nos attributions de raies diffèrent, parfois totalement, de celles de Barnes *et al.* [7],

TABLEAU V  
Qualité comparée des résultats

	Husson et Dang Nhu [6]	Barnes <i>et al.</i> [7]	Présente étude	
	—	—	( <sup>1</sup> )	( <sup>2</sup> )
Ecart moyen ( <sup>a</sup> )	— 0,012 5	— 0,000 3	0,000 4	0,001 4
Ecart quadratique moyen ( <sup>a</sup> )	0,044 4	0,007 7	0,021 8	0,021 8

(<sup>a</sup>) Nombres exprimés en  $\text{cm}^{-1}$ .

(<sup>1</sup>) Comparaison avec le spectre référence [11].

(<sup>2</sup>) Comparaison avec le spectre référence [7].

notamment pour les structures fines  $R_8$  et  $R_{10}$ . Or, dans la mesure où les perturbations et les contributions des termes en  $F_{A_1pp}^{(6RR)}$  sont faibles, et c'est le cas pour  $\nu_3$ , l'ordre des raies dans une structure fine est conditionné par les symboles  $F_{A_1pp}^{(4RR)}$  (voir éq. (1)-(3)). Nous n'avons jamais enregistré d'interconversion par rapport à ces symboles, exception faite de quelques raies de  $P_{17}$ , trop rapprochées pour que ce soit significatif. De plus, les raies permises  $R_{11}$   $F_1$  (1) et  $F_1$  (2) sont absentes de l'analyse de Barnes *et al.* [7], où leurs notations respectives seraient  $F_2$  (2) et  $F_2$  (3).

d) Signalons enfin que Susskind [8] utilise dans l'expression de l'hamiltonien deux opérateurs, notés  $T_{234}$  et  $T_{144}$ , qui ne sont pas invariants dans un renversement du temps, et ne devraient donc pas figurer.

#### 4.2 EXTRAPOLATION JUSQU'À $J = 16$ :

Nous ne disposons plus alors que du spectre de Plyler *et al.* [12], sauf pour les raies  $R_{12}$  et les plus intenses de  $Q_{13}$  à  $Q_{16}$  que nous trouvons sur le spectre de Henry *et al.* [11]. On peut constater par le tableau III que la correspondance est satisfaisante. Pour les autres raies, il nous a été possible de repérer les plus intenses sur le spectre de Plyler *et al.* [12]. Compte tenu du fait que ce spectre est de résolution moyenne, et que nos calculs consistent en une extrapolation des écarts de 0,10 à 0,15  $\text{cm}^{-1}$  ne semblent pas déraisonnables ; d'autant plus qu'il existe entre les mesures de Plyler *et al.* [12] et celles de Barnes *et al.* [7] des écarts pouvant atteindre 0,05  $\text{cm}^{-1}$ .

D'autre part, cette correspondance relativement bonne entre la théorie et l'expérience confirme que l'attribution des raies conformément aux valeurs des symboles  $F_{A_1pp}^{(4RR)}$  est correcte, ceci, rappelons-le, si les perturbations et les contributions des termes en  $F_{A_1pp}^{(6RR)}$  sont faibles.

5. **Conclusion.** — Les résultats obtenus, satisfaisants même pour les grandes valeurs du nombre quantique  $J$ , montrent que la méthode graphique d'interprétation, dérivée de la théorie de Moret-Bailly [8], est extrêmement sûre et sensible. Un de ses principaux avantages est qu'elle ne fait aucune hypothèse sur les valeurs des constantes moléculaires, notamment celles du niveau de base, dont certaines sont encore mal connues. Son utilisation est extrêmement simple et met en jeu des moyens de calcul peu importants.

Il n'est toutefois pas impossible d'envisager la programmation complète des nombreux calculs effectués, sans perdre pour autant l'intérêt indéniable que présentent les graphiques, tant pour le contrôle des opérations que pour la détermination du nombre de paramètres à retenir. Ce programme s'avérerait très utile pour le dépouillement de spectres à haute résolution plus étendus que les spectres actuels, et permettant la participation d'un plus grand nombre de raies au calcul des paramètres spectraux. Il serait de plus utilisable pour toutes les bandes fondamentales (ou à aspect de fondamentales telles que  $2\nu_3$  [14], [17], et  $3\nu_3$  [18]) des molécules telles  $^{12}\text{CH}_4$ ,  $^{13}\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$ , etc., dont l'étude est d'un intérêt considérable tant en Spectroscopie pure que dans ses applications en Astrophysique.

**Remerciements.** — La majeure partie de ce travail a été menée à bien à l'Université de Tennessee, à Knoxville. L'un des auteurs (B. B.) tient à remercier très vivement tous les membres de cette Université pour l'hospitalité très cordiale qui lui a été offerte durant l'Été 1972. L'autre auteur (K. F.) remercie sincèrement M. le Professeur P. Varanasi pour la communication d'un preprint de la référence [16], ainsi que M<sup>lle</sup> F. Michelot pour son assistance lors de la rédaction de cet article.

#### Bibliographie

- [1] FOX, K., *Molecular Spectroscopy: Modern Research*, p. 79-114; édité par NARAHARI RAO, K. et MATHEWS, C. W. (Academic Press, New York) 1972.
- [2] MARGOLIS, J. S. et FOX, K., *Astrophys. J.* **157** (1969) 935 et **158** (1969) 1183.
- [3] FOX, K., OWEN, T., MANTZ, A. W. et NARAHARI RAO, K., *Astrophys. J.* **176** (1972) L 81.

- [4] HALL, D. N. B., NOYES, R. W. et AYRES, T. R., *Astrophys. J.* **171** (1972) 615.
- [5] FOX, K., HALL, D. N. B. et BENEDICT, W. S., Symposium on the Use of Astronomical Techniques for the Study of Atmospheric Deterioration, Seattle, Washington (USA), 13 avril 1972.
- [6] HUSSON, N. et DANG NHU, M., *J. Physique* **32** (1971) 627.
- [7] BARNES, W. L., SUSSKIND, J., HUNT, R. H. et PLYLER, E. K., *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 5160.
- [8] MORET-BAILLY, J., Thèse, Paris (1961) et *Cah. Phys.* **15** (1961) 237.
- [9] HECHT, K. T., *J. Mol. Spectr.* **5** (1960) 355 et 390.
- [10] SUSSKIND, J., *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 5152.
- [11] HENRY, L., HUSSON, N., ANDIA, R. et VALENTIN, A., *J. Mol. Spectr.* **36** (1970) 511.
- [12] PLYLER, E. K., TIDWELL, E. D. et BLAINE, L. R., *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **64A** (1960) 201.
- [13] MORET-BAILLY, J., GAUTIER, L. et MONTAGUTELLI, J., *J. Mol. Spectr.* **15** (1965) 355.
- [14] BOBIN, B., *J. Physique* **33** (1972) 345.
- [15] FOX, K., *J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer* **10** (1970) 1335 et *Bull. Amer. Phys. Soc.* **18** (1973) 232.
- [16] VARANASI, P., SARANGI, S. et PUGH, L., *Astrophys. J.* **179** (1973) 977.
- [17] FOX, K., *J. Mol. Spectr.* **9** (1962) 381.
- [18] MARGOLIS, J. S. et FOX, K., *J. Chem. Phys.* **49** (1968) 2451.
- [19] BOBIN, B. and FOX, K., *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 1771.