



HAL
open science

Détermination des paramètres spectroscopiques des bandes ν_1 et ν_3 de NH_3 par spectroscopie infrarouge

Nourhene Maaroufi

► **To cite this version:**

Nourhene Maaroufi. Détermination des paramètres spectroscopiques des bandes ν_1 et ν_3 de NH_3 par spectroscopie infrarouge. Physique [physics]. Université Sorbonne Paris Cité; École nationale d'ingénieurs de Tunis (Tunisie), 2019. Français. NNT : 2019USPCC099 . tel-03099363

HAL Id: tel-03099363

<https://theses.hal.science/tel-03099363v1>

Submitted on 6 Jan 2021

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.

THÈSE EN CO-TUTELLE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE TUNIS

Discipline : PHYSIQUE

Et

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS DIDEROT

Discipline : PHYSIQUE

Spécialité : Chimie de la pollution atmosphérique et physique de l'environnement

ÉCOLE DOCTORALE 129: Sciences de l'environnement d'Ile-de-France

Présentée et soutenue publiquement par

Nourhene MAAROUFI

Détermination des paramètres spectroscopiques des bandes ν_1 et ν_3 de NH_3 par spectroscopie Infrarouge

Thèse soutenue le 10 Juillet 2019 devant les jurys :

Jilani LAMLOUMI	Professeur à l'École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Tunis	Président de jury
Vincent BOUDON	Directeur de recherche, LICB, Université de Bourgogne	Rapporteur
Kamel HAMMAMI	Maitre de conférences à la Faculté des Sciences de Bizerte	Rapporteur
Maud ROTGER	Professeur à Université de Reims Champagne Ardenne	Examinatrice
Fridolin KWABIA TCHANA	Professeur à l'Université Paris Créteil et Paris Diderot	Directeur de thèse
Hassen AROUI	Professeur à l'École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Tunis	Directeur de thèse

Dédicace

A la mémoire de mon père.

A ma mère Najet.
A mes frères et à ma soeur Ikram.
A toute ma famille.

Je dédie ce travail.

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé dans le cadre d'une thèse de Doctorat en cotutelle entre le Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques LISA à l'Université Paris Créteil EST et Paris Diderot et le Laboratoire de Spectroscopies et Dynamiques Moléculaires LSDM à l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Tunis.

*Ma profonde gratitude va à Monsieur le Professeur **Hassen Aroui**, directeur de cette thèse. Grâce à ses compétences, ses conseils et ses critiques, j'ai eu la chance de pouvoir développer mes connaissances en spectroscopie moléculaire et de découvrir cette grande communauté. Un grand merci également pour son soutien et encouragements qu'il m'a apporté pendant ces années de thèse et plus particulièrement de m'avoir donné la possibilité d'intégrer LISA et d'en effectuer des stages de recherches et de participer aux congrès nationaux et internationaux de spectroscopie moléculaire. Merci pour la confiance que vous m'avez accordée.*

*Monsieur le Professeur **Fridolin Kwabia Tchana** à l'Université Paris Est Créteil et Paris Diderot a co-encadré ce travail avec beaucoup de rigueur. Grâce à ses compétences dans le domaine de physique moléculaire, il m'a permis à mener à bien ce travail et à me familiariser au dispositif expérimental situé au LISA. En dehors de l'aspect technique de la thèse, il s'est impliqué dans les affaires administratives et sociales pendant mes séjours en France, qu'il veuille bien accepter l'expression de ma reconnaissance et mes sincères remerciements. Je tiens à remercier les membres du Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques pour leur aimable accueil. J'adresse mes sincères remerciements à Madame Pascale Chelin et plus particulièrement à Monsieur **Xavier Landsheere**.*

*Je remercie mes amis que j'ai rencontré à LISA tout particulièrement **Anusanth Anantharajah et Moustapha Ndao** pour sa bonne humeur et son énergie au quotidien, merci d'avoir été là pour me remonter le moral.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur **Mohamed Dhib** Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Tunis pour ses réponses à mes questions et ses aides très précieuses au cours de cette thèse.*

*Je remercie également, avec toute ma respectueuse gratitude et toute ma reconnaissance, Monsieur **Jilani Lamloumi** Professeur à l'École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Tunis pour l'honneur qu'il m'a fait lorsqu'il a eu la gentillesse d'accepter de présider le jury de cette soutenance.*

*Je suis très reconnaissante à Monsieur **Vincent Boudon** Directeur de recherche, LICB, Université de Bourgogne et Monsieur **Kamel Hammemi** Maitre de conférences à la Faculté des Sciences de Bizerte d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. Leurs critiques et suggestions ont été très intéressantes et enrichissantes. Je remercie Madame **Maud ROTGER** Professeur à Université de Reims Champagne Ardenne d'accepter d'examiner ma soutenance de thèse.*

*Ma réflexion scientifique s'est également enrichie des nombreuses échanges que j'ai eu avec **Manel Matousi, Amal farji et Khouloud Laamiri** jeunes chercheurs que j'ai co-encadré pendant ses travaux de mastère.*

Mes remerciements vont aussi à tous mes amis et membres du Laboratoire de Spectroscopies et Dynamiques Moléculaires pour leur aide, sympathie et nos discussions intéressantes et fructueuses.

Enfin, je ne saurais terminer sans exprimer toute ma reconnaissance à ma cousine Radhia Karchi pour m'avoir permis de mener à bien mes projets d'études en France.

Détermination des paramètres spectroscopiques des bandes ν_1 et ν_3 de NH_3 par spectroscopie Infrarouge

Résumé : Ce travail avait pour but de déterminer les paramètres des raies d'absorption de la molécule d'ammoniac en vue d'applications atmosphériques. A ce sujet, nous avons mesuré, à température ambiante, les intensités et les coefficients d'élargissement et de déplacement collisionnels des raies des bandes ν_1 , ν_3 , $2\nu_4$, et $4\nu_2$ dans la région spectrale $3050\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ de NH_3 auto-perturbé. Ces mesures ont été effectuées dans un grand nombre de branches de ces bandes avec une très grande précision à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier à haute résolution (0.008 cm^{-1}).

Ces paramètres spectroscopiques ont été déterminés à l'aide d'une technique d'ajustement multi-pression utilisant deux profils différents : un profil de Voigt et un profil de Rosenkranz. Le manuscrit comporte cinq parties. La première partie concerne les propriétés spectroscopiques de l'ammoniac. La deuxième partie est dédiée à l'appareillage, avec la description du spectromètre IRTF Bruker IFS125HR. Dans la troisième partie, nous exposons les résultats des intensités et des auto-élargissements de raies isolées, qui sont extrait à partir des spectres enregistré, des bandes ν_1 , ν_3 , $2\nu_4$ et $4\nu_2$ de NH_3 . La quatrième partie présente les résultats obtenus sur les déplacements de raies et les effets d'interférence entre les composantes des doublets des bandes ν_1 et ν_3 de NH_3 .

Pour interpréter les résultats des mesures de largeurs de raies du système collisionnel NH_3 auto-perturbé, nous allons présenter dans le chapitre 5 le formalisme adopté pour le calcul de ces largeurs. Une comparaison entre les largeurs calculées et mesurées permet de tester la validité du formalisme utilisé.

Mots-clés : Ammoniac; spectroscopie à haute résolution par transformée de Fourier ; intensités des raies; coefficients d'auto-élargissement; déplacement de raie ; effet d'interférence ; profil de Rosenkranz; coefficients d'élargissement théorique; dépendance en J et K.

Determination of the spectroscopic parameters of the bands ν_1 and ν_3 of NH_3 by infrared spectroscopy.

Abstract: The aim of this work was to determine the parameters of the absorption lines of the ammonia molecule for atmospheric applications. In this regard, we measured, at room temperature, the intensities, the broadening and the shift coefficients of the lines of the bands ν_1 , ν_3 , $2\nu_4$, and $4\nu_2$ in the spectral region $3050\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ of self-disturbed NH_3 . These measurements were carried out in a large number of branches of these bands with very high precision using a high resolution Fourier transform infrared spectrometer (0.008 cm^{-1}).

These spectroscopic parameters were determined using a multi-pressure fitting technique using two different profiles: a Voigt profile and a Rosenkranz profile.

The manuscript consists of five parts. The first part concerns the spectroscopic properties of ammonia. The second part is dedicated to the apparatus, with the description of the Bruker IFS125HR IRTF spectrometer. In the third part, we expose the results of the line intensities and self-broadenings of isolated lines, which are extracted from the recorded spectra, bands ν_1 , ν_3 , $2\nu_4$ and $4\nu_2$ of NH_3 . The fourth part presents the results obtained on line shifts and the interference effects between the components of the doublets of the ν_1 and ν_3 bands of NH_3 .

To interpret the results of the line width measurements of the self-disturbed NH_3 collisional system, we will present in chapter 5 the formalism adopted for the calculation of these widths. A comparison between the calculated and measured widths makes it possible to test the validity of the formalism used.

Key Words: Ammonia; high-resolution Fourier transform spectroscopy; line intensities; self-broadening coefficients; Shift coefficients; interference effect; Rosenkranz profile; theoretical broadening coefficients; J and K dependence.

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Spectroscopie de NH₃	6
Introduction	6
A. Spectroscopie de NH₃	7
1. Structure de la molécule d'ammoniac.....	7
1.1 Propriétés et géométrie.....	7
1.2 Symétrie de la molécule	8
1.3 Modes de vibration.....	9
1.4 Harmoniques et bandes de combinaison	11
2. Energie de vibration-rotation de NH ₃	12
2.1 Effet de l'inversion dans NH ₃	12
2.2 Expression de l'énergie de vibration-rotation	13
3. Règles de selection ro-brationnelles.....	16
3.1 Etats rotationnels de NH ₃	16
3.2 Règles de sélection.....	17
3.3 Moment de transition	18
3.2.1 Cas d'une bande parallèle	18
3.2.2 Cas d'une bande perpendiculaire.....	18
3.2.3 Nomenclature des transitions ro-vibrationnelles	20
4. Interaction de Coriolis, de Fermi, de type <i>l</i> , de type <i>k</i> dans la region de 3 μm de NH ₃	21
4.1 Développement de l'Hamiltonien de vibration-rotation.....	21
4.2 Eléments de matrice de l'interaction de « Coriolis »	23
4.3 Elément de matrice de l'interaction de « Fermi »	23
4.4 Eléments de matrice de l'interaction de « type <i>l</i> »	23
4.5 Interaction de « type <i>k</i> »	25
B. Profils de raies	25
1. Loi d'absorption de Beer-Lambert.....	25
2. Processus d'elargissement des raies - les differents types de profils de raies.....	26
2.1 Elargissement naturel	26
2.2 Elargissement Doppler.....	27
2.3 Elargissement collisionnel	28
2.4 Profil de Voigt : cas des pressions intermédiaires	28
3. Profil de raie prenant en compte des effets plus fins	29
3.1 Effet Dicke	29
3.2 Modèle de Galatry.....	30
3.3 Modèle de Rautian	30
Chapitre 2 : Spectroscopie à Transformée de Fourier, modélisation de la fonction d'appareil	33
Introduction	33
1. La spectroscopie infrarouge.....	34
1.1 Le rayonnement infrarouge	34
1.2 La spectroscopie infrarouge	35
1.3 Composants d'un spectromètre	36
2. La spectroscopie a Transformee de Fourier (FTIR).....	37
2.1 Introduction.....	37

2.2 Spectroscopie à Transformée de fourier	38
2.2.1 L'interférogramme.....	38
2.2.3 Fonction d'appareil.....	40
2.2.4 Echantillonnage	42
2.3 L'interféromètre à haute résolution Bruker IFS125HR	43
2.3.1 Description du spectromètre	43
2.3.2 Les éléments essentiels du spectromètre	44
Chapitre 3: Détermination des intensités et des coefficients d'auto-élargissement de raies de NH₃.....	49
Introduction.....	49
Etat de l'art du sujet.....	50
A. Approche expérimentale	53
1. Enregistrement et calibration des spectres	53
2. Méthode d'ajustement des spectres.....	56
3. Analyse des incertitudes.....	59
B. Analyse et comparaisons avec la littérature	62
I. Détermination des paramètres d'intensités	62
I.1 Analyse des résultats obtenus pour les bandes ν_1 , ν_3 , $2\nu_4$ et $4\nu_2$	62
I.2 Dépendance des intensités de raies en fonction de J et K.....	65
I.3 Comparaison des intensités de raies avec des travaux antérieurs.....	66
I.4 Moment de transition vibrationnel, paramètres de correction et intensités de bandes	69
I.4.1 Démonstration et principe de calcul des intensités d'une raie rovibrationnelle	69
I.4.2 Résultats et discussion.....	73
I.4.2.1 Carré du moment de transition dipolaire.....	73
I.4.2.2 Moment de transition vibrationnel.....	77
I.4.2.3 Intensité de bande.....	79
II. Détermination des paramètres d'auto-élargissement collisionnels.....	82
II.1 Analyse des résultats obtenus pour les bandes ν_1 , ν_3 , $2\nu_4$ et $4\nu_2$	82
II.2 Dépendance rotationnelle des coefficients d'auto-élargissement.....	84
II.3 Comparaison des coefficients d'auto-élargissement avec ceux des travaux antérieurs..	85
II.3.1 Coefficients d'auto-élargissement de la bande $2\nu_4$: fonction polynomiale en J et K et comparaison avec les mesures dans les bandes ν_1 et ν_3	87
II.3.2 Dépendance vibrationnelle des coefficients d'auto-élargissement de la bande $4\nu_{2s}$	89
Conclusion.....	90
Chapitre 4 : Effets d'interférence et déplacement de raies dans les bandes ν_1 et ν_3 de NH₃	
Introduction.....	94
I. Phénomène de couplage entre raies.....	95
I.1 Travaux antérieurs	96
I.2 Modélisation schématique des effets d'interférences	99
I.3 Modèle théorique des doublets	100
I.3.1 Introduction	100
I.3.2 Expression du coefficient d'absorption.....	100
I.4 Détermination expérimentale des coefficients de couplage.....	106
I.4.1 Approche expérimentale.....	106
I.4.2 Résultats et discussions	108

I.5 Effet du line-mixing sur les coefficients d'élargissement par pression	110
I.6 Comparaison des coefficients de line-mixing.....	112
II. Mesure des déplacements de raies.....	113
II.1 Etat de l'art	113
II.2 Détermination expérimentale des coefficients de déplacement de raies	114
II.3 Résultats et discussion.....	116
II.4 Comparaison des coefficients de déplacement.....	119
II.5 Déplacements de raies non linéaires.....	120
II.5.1 Travaux antérieurs.....	120
II.5.2 Analyse des déplacements non linéaires.....	121
II.5.3 Interprétation de la dépendance non linéaire des déplacements observés.....	122
II.5.4 Résultats et discussion.....	123
Conclusion	123
Chapitre 5: Calcul theorique des largeurs de raie	
1. Origine et historique	129
2. Bref aperçu sur le formalisme ATC	131
2.1 Les hypothèses de la théorie ATC.....	131
2.2 Profil lorentzien et coefficient d'élargissement.....	132
3. Fonction d'interruption.....	133
3.1 Système moléculaire	133
3.2 Fonction d'interruption	134
3.3 Procédure de coupure « cut-off »	136
3.4 Reformulation de la fonction d'interruption	137
4. Modeles de trajectoires.....	137
4.1 Modèles de trajectoires paraboliques	137
4.1.1 Modélisation de trajectoires.....	137
4.1.2 Coefficient d'élargissement dans le modèle de trajectoire parabolique	139
4.2 Modèle de trajectoire exacte	140
4.2.1 Introduction.....	140
4.2.2 Description de la trajectoire.....	140
4.2.3 Calcul numérique des fonctions de résonance.....	Erreur ! Signet non défini.
5. Potentiel intermoléculaire.....	143
5.1 Formulation générale	143
5.2 Potentiel intermoléculaire de NH ₃	144
6. Fonction d'interruption de NH ₃	146
6.1 Introduction.....	146
6.2 Etats rotationnels de NH ₃	147
6.3 Fonction d'interruption	147
6.4 Nouveaux termes dans les fonctions d'interruption.....	153
6.5 Règles de sélection.....	154
7. Résultats théoriques des coefficients d'auto-élargissement.....	155
7.1 Calcul numérique	155
7.2 Analyse des résultats	157
Conclusion	1610
Conclusion Générale	169
Annexes.....	170

Introduction Générale

Le principe de base de la spectroscopie repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière, et dans l'analyse de cette interaction en fonction de la fréquence. Chaque molécule possède sa propre signature spectrale traduisant son état physico-chimique, ses niveaux d'énergie, sa densité, sa température, sa structure cristallographique, son état physique, etc.

La spectroscopie est un outil puissant et très efficace dans beaucoup de domaines, dont la physique moléculaire. Les paramètres spectroscopiques mesurés sont indispensables pour les recherches fondamentale et appliquée. Elle est nécessaire pour l'interprétation des collisions moléculaires des milieux étudiés et en particulier les milieux interstellaires, l'atmosphère terrestre, et les milieux lasers [1-3]. Elle permet aussi l'exploration et le dosage de beaucoup de constituants des atmosphères terrestre et planétaires.

La spectroscopie moléculaire permet, entre autres, la mesure d'intensités et de largeurs de raies de vibration-rotation, même pour des spectres à structure très complexe pouvant présenter des interférences entre les raies (phénomène appelé *line-mixing*). Cette technique permet l'étude des profils de raies dans des conditions expérimentales qui peuvent s'affranchir presque ou totalement des effets de la distorsion instrumentale.

La molécule d'ammoniac, détectée dans les atmosphères de Jupiter [1] et de Saturne [2], est le 4^{ème} composé le plus abondant dans l'atmosphère de Jupiter [1] derrière l'hydrogène, l'hélium et le méthane. Elle est présente également dans les zones industrielles et agricoles, et joue un rôle clé dans l'explication des processus physico-chimiques qui se produisent dans ces régions où les molécules absorbantes sont en collision avec d'autres espèces atomiques ou moléculaires (He, Ar, O₂, N₂, CO₂, etc.) [1-3]. Cette molécule est considérée comme une sonde très puissante des conditions atmosphériques de ces milieux.

D'un point de vue fondamental, les paramètres spectroscopiques mesurés seront introduits dans plusieurs bases de données spectroscopiques dont HITRAN et GEISA les plus reconnues.

Le spectre infrarouge de NH_3 dans la région de $3 \mu\text{m}$ étudiée dans cette thèse comporte plusieurs bandes d'absorption ; les bandes ν_1 ($\nu_1=1$) et ν_3 ($\nu_3=1$) relativement intenses, la bande $2\nu_4$ ($\nu_4=2$) moins intense que les 2 dernières, la bande $4\nu_2$ ($\nu_2=4$) peu intense et la bande de combinaison $2\nu_2+\nu_4$ ($\nu_2=2, \nu_4=1$) à peine visible dans les spectres enregistrés. Les niveaux d'énergie ro-vibrationnels dans cette région sont perturbés par tous les types d'interactions moléculaires : interactions de Coriolis, de Fermi, essentielle de type l ou de type k , etc.

Ces interactions sont très compliquées à modéliser et à quantifier, mais apportent beaucoup d'informations sur la structure quantique des niveaux d'énergie supérieurs des bandes étudiées et sur les règles de sélection permises et interdites qui régissent les transitions entre ces niveaux ro-vibrationnels de cette molécule.

Cette thèse comporte deux volets de la spectroscopie moléculaire. Le premier aborde les mesures d'intensités de raies et la détermination des paramètres correspondants comme les moments de transition, les intensités de bande et les facteurs d'Herman-Wallis.

L'élaboration d'un modèle correct permettant d'interpréter ces intensités requiert des outils théoriques très puissants permettant de déterminer la matrice associée à l'opérateur moment dipolaire de transition entre les niveaux de rotation-vibration de NH_3 .

Le deuxième volet traite les mesures et les calculs théoriques des largeurs et des déplacements de raies des bandes étudiées. Ces calculs nécessitent la connaissance du potentiel intermoléculaire. Opter pour un calcul *ab initio* de ce potentiel reste une tâche très difficile à mener. Ce type de calcul reste aujourd'hui restreint à des petits systèmes moléculaires comme les clusters $\text{NH}_3\text{-He}$ et $\text{NH}_3\text{-H}_2$.

Par ailleurs, pour des molécules présentant des spectres très denses, ou à haute pression des gaz étudiés, les mesures des paramètres spectroscopiques raie par raie sont compliquées à réaliser. Les amplitudes des ailes deviennent importantes et on observe un phénomène d'interférence appelé aussi *line-mixing*, nom couramment employé dans la littérature.

De tels phénomènes peuvent se produire par effet tunnel entre les composantes des doublets d'inversion de la molécule d'ammoniac, en particulier, dans les bandes ν_3 et ν_4 , présentant des faibles écarts d'inversion.

Nous présentons dans ce mémoire une étude expérimentale et théorique des intensités, des largeurs et de déplacement de raies à faible pression des bandes $\nu_1, \nu_3, 2\nu_4$ et $4\nu_2$ de NH_3 auto-perturbé. Dans ce travail, les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un interféromètre

infrarouge à transformée de Fourier Bruker IFS 125HR à très haute résolution du Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) à Créteil.

Les intensités et les largeurs de raies ont été obtenues par la méthode de fit multi-pression d'un profil de Voigt, négligeant les effets d'interférence, ou un profil de Rosenkranz de 1^{er} ordre tenant compte des effets d'interférences [4]. Ces profils tiennent compte de l'effet Doppler et de la fonction d'appareil par une convolution avec le profil collisionnel de la raie.

Nous discuterons l'évolution de ces paramètres spectroscopiques en fonction des nombres quantiques rotationnels J et K . L'analyse des intensités de raies nous permettra de déterminer les carrés des moments de transition raie par raie. L'analyse de ces moments nous permet d'en déduire les paramètres d'intensités de chaque bande tels que, les moments de transition vibrationnels, les intensités de bandes et les coefficients de Hermann-Wallis, responsables des interactions évoquées précédemment.

Les calculs théoriques des largeurs de raies de NH_3 auto-perturbé seront effectués en appliquant le formalisme semi-classique qui utilise un potentiel intermoléculaire basé sur la méthode du tenseur irréductible et la théorie des perturbations du deuxième ordre.

Dans le premier chapitre de cette thèse, nous allons présenter la spectroscopie de l'ammoniac. Nous insisterons plus particulièrement sur les bandes parallèles ν_1 et $4\nu_2$ et les bandes perpendiculaires ν_3 et $2\nu_4$ pour lesquelles des mesures et des analyses ont été effectuées.

Dans le chapitre 2, nous allons décrire la technique expérimentale utilisée pour l'enregistrement des spectres. La spectroscopie à transformée de Fourier sera abordée brièvement. Le principe de fonctionnement du spectromètre à transformée de Fourier Bruker IFS 125HR utilisé dans ce travail sera aussi présenté succinctement.

Le chapitre 3 portera sur les mesures d'intensités et des largeurs de raies isolées des bandes ν_1 , ν_3 , $2\nu_4$ et $4\nu_2$ de NH_3 . Nous décrivons la méthode de traitement des spectres (procédure de fit). Nous verrons que la connaissance de la forme de la fonction d'appareil est indispensable pour déterminer les paramètres spectroscopiques avec une précision convenable.

L'analyse et l'interprétation des résultats sur les intensités de raies seront réalisées à l'aide du modèle de Tarrago [5], basé sur la transformation de contact de l'opérateur moment dipolaire de transition.

Le 4^{ème} chapitre sera réservé aux mesures des déplacements de raies et des effets d'interférence entre les composantes des doublets des bandes ν_1 et ν_3 de NH_3 . Nous exposerons le modèle utilisé et nous déterminerons les paramètres de couplage et les déplacements de raies.

Nos résultats montrent que contrairement aux largeurs de raies et aux paramètres d'interférence illustrant une variation linéaire en fonction de la pression, les déplacements en fréquence de nombreuses raies des bandes ν_1 et ν_3 présentent une dépendance non linéaire. La composante quadratique de cette dépendance démontre une corrélation entre les phénomènes de *line-mixing* et les déplacements de raie.

Pour interpréter les résultats des mesures de largeurs de raies du système collisionnel NH_3 auto-perturbé, nous allons présenter dans le chapitre 5 le formalisme adopté pour le calcul de ces largeurs. Une comparaison entre les largeurs calculées et mesurées permet de tester la validité du formalisme utilisé.

Références

- [1] V. Kunde, R. Hanel, W. Maguire, J.P. Baluteau, A. Marten, A. Chedin, H. Housson and N.S. Scott, *Astrophys. J.* **263**, 443 (1982).
- [2] P.T.P. Ho and C. H. Townes. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **21**, 239 (1983).
- [3] D.J. Brassington. Measurements of atmospheric HCl and NH₃ with a mobile tunable diode lasers system. In: *Proceedings of the international symposium on monitoring of gaseous pollutants by tunable diode lasers*, Freiburg, Germany, 17 October 1988.
- [4] P.W. Rosenkranz. Shape of the 5 μm oxygen band in the atmosphere. *IEEE Trans Antennas Propag.* **23**,498-506 (1975).
- [5] G. Tarrago, O.N. Ulenikov, and G. Poussigue. *J Phys.* **45**,1429-1447 (1984).

CHAPITRE 1

SPECTROSCOPIE DE L'AMMONIAC ET PROFILS DE RAIES

Introduction

L'étude expérimentale et théorique des phénomènes qui découlent du processus d'excitation rovibrationnelle d'une molécule nécessite la connaissance de sa spectroscopie. Dans ce chapitre, nous allons rappeler tout d'abord la structure et les propriétés spectroscopiques de l'ammoniac.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation des profils de raies. Nous allons présenter d'abord la loi d'absorption de Beer-Lambert et définir la notion de profil spectral d'une raie d'absorption. Puis nous aborderons les différents processus physiques qui se produisent dans les mélanges gazeux et leur effet sur la forme d'une raie. Pour cela, des exemples de profils théoriques les plus élaborés seront illustrés.

A. Spectroscopie de NH_3

1. Structure de la molécule d'ammoniac

L'ammoniac est un gaz incolore à odeur piquante, issu à l'état naturel de la dégradation biologique des matières azotées (acides aminés) présentes dans les déchets organiques ou dans le sol. Il joue un rôle important dans le cycle de l'azote naturel et il est généralement utilisé dans la fabrication des engrais, de l'acide nitrique, des plastiques, etc.

L'ammoniac est aussi un gaz toxique, inflammable, corrosif pour les yeux, et peut détériorer les muqueuses des voies respiratoires. Il peut être mortel à des concentrations élevées. Une fiche d'identité de la molécule d'ammoniac sera présentée dans la suite de ce paragraphe.

1.1 Propriétés et géométrie

La molécule d'ammoniac (NH_3), de masse molaire 17.03 g.mol^{-1} , est formée de quatre atomes et comporte 10 électrons au total, où l'atome d'azote possède un doublet non liant et trois électrons célibataires pouvant former trois liaisons covalentes avec trois atomes d'hydrogène.

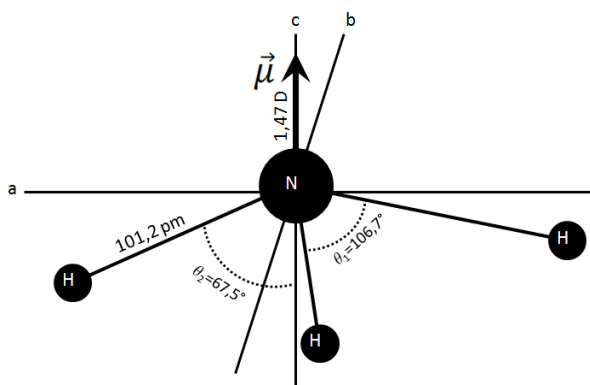


Figure 1.1 : Géométrie, axes principaux d'inertie et moment dipolaire de NH_3 . L'axe b est orthogonal au plan (ac) .

La molécule de NH_3 présente une géométrie pyramidale où l'azote occupe le sommet et les trois hydrogènes forment un plan. La hauteur de la pyramide (distance de l'azote au plan formé par les hydrogènes) vaut 37.7 pm . Les liaisons N-H ont une longueur de 101.2 pm . Chaque liaison N-H forme un angle $\beta = 106.7^\circ$ avec les liaisons voisines et l'angle $\alpha = 67.5^\circ$ avec la normale au plan formé par les hydrogènes. Outre cela, l'ammoniac possède un moment dipolaire valant 1.47 D [1].

1.2 Symétrie de la molécule

NH₃ est une molécule qui possède les éléments de symétrie suivants :

- L'identité E,
- Deux axes de rotation C₃, le premier correspondant à une rotation dans le sens direct d'angle 2π/3 et le second correspondant à une rotation dans le sens indirect d'angle 4π/3,
- Chaque liaison N-H est contenue dans un plan, ces trois plans ont une intersection commune avec l'axe C₃. Ce sont les plans de symétrie verticaux σ_v.

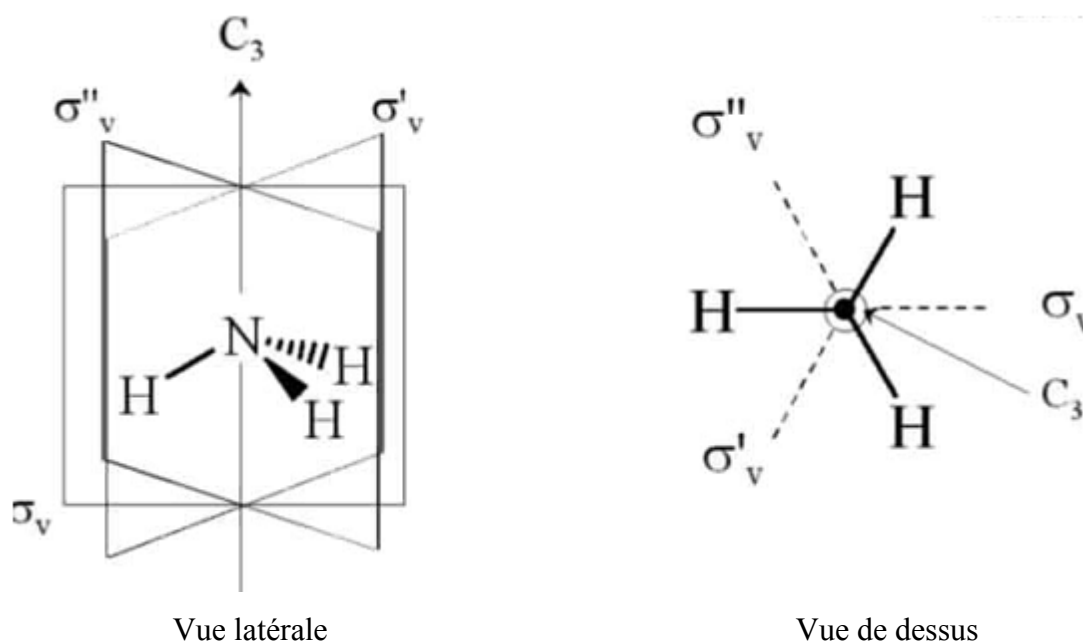


Figure 1.2 : Eléments de symétrie de NH₃.

Toutes ces opérations de symétrie permettent d'attribuer à l'ammoniac le groupe ponctuel C_{3v}.

Les résultats de combinaison de deux opérations de groupe sont regroupés dans la table de multiplication suivante :

Tableau 1.1 : Table de multiplication du groupe de symétrie C_{3v}.

	E	C₃⁺	C₃⁻	σ₁	σ₂	σ₃
E	E	C ₃ ⁺	C ₃ ⁻	σ ₁	σ ₂	σ ₃
C₃⁺	C ₃ ⁺	C ₃ ⁻	E	σ ₃	σ ₁	σ ₂
C₃⁻	C ₃ ⁻	E	C ₃ ⁺	σ ₂	σ ₃	σ ₁
σ₁	σ ₁	σ ₂	σ ₃	E	C ₃ ⁺	C ₃ ⁻
σ₂	σ ₂	σ ₃	σ ₁	C ₃ ⁻	E	C ₃ ⁺
σ₃	σ ₃	σ ₁	σ ₂	C ₃ ⁺	C ₃ ⁻	E

La table de caractère de NH_3 synthétise le comportement de toutes les représentations irréductibles lors des opérations de symétrie. Les colonnes de la table correspondent aux opérations de symétrie (E, C_3 , σ_v) le nombre devant chaque opération indique le nombre de chaque classe (2 rotations et 3 réflexions) alors que les lignes représentent les représentations irréductibles des symétries E, A_1 et A_2 .

L'ordre du groupe C_{3v} est $g = 6$ c'est le nombre d'éléments dans le groupe. La table de caractères correspondante à C_{3v} est représentée ci-dessous.

Tableau 1.2 : Caractères du groupe de symétrie C_{3v} .

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

NH_3 est une molécule à symétrie axiale, de type toupie symétrique aplatie car elle possède un axe de symétrie d'ordre supérieur à deux. Son ellipsoïde d'inertie est de révolution car deux de ses moments principaux d'inertie sont égaux : $I_a = I_b < I_c$

1.3 Modes de vibration

- La molécule de NH_3 est non linéaire et est constituée de 4 atomes. Elle possède donc $3N-6$ modes de vibration, soit six modes normaux de vibration: Les deux premiers modes sont de type A_1 et sont non dégénérés.
- Les deux derniers modes sont de type E, et sont doublement dégénérés car il existe pour chacun d'eux deux vibrations perpendiculaires entre elles de même énergie.

Ces modes de vibration sont regroupés dans le **Tableau 1.3**. On distingue différents types de vibrations :

- Des vibrations d'élongation, généralement intenses.
- Des vibrations de déformation moins intenses, étant donné que la déformation nécessite moins d'énergie que l'élongation.

Les vibrations de déformation sont observées à des nombres d'onde compris entre 600 et 1500 cm^{-1} , tandis que les vibrations d'élongation sont localisées entre 1500 et 4000 cm^{-1} .

Tableau 1.3 : Les modes fondamentaux de l'ammoniac.

Bande	Type de Symétrie	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Type de vibration
ν_1	A ₁	3336.7	Elongation symétrique NH
ν_2	A ₁	950.4	Déformation angulaire symétrique
ν_3	E	3443.8	Elongation antisymétrique NH
ν_4	E	1626.8	Déformation angulaire

Les différents modes de vibration de NH₃ sont représentés dans la figure suivante :

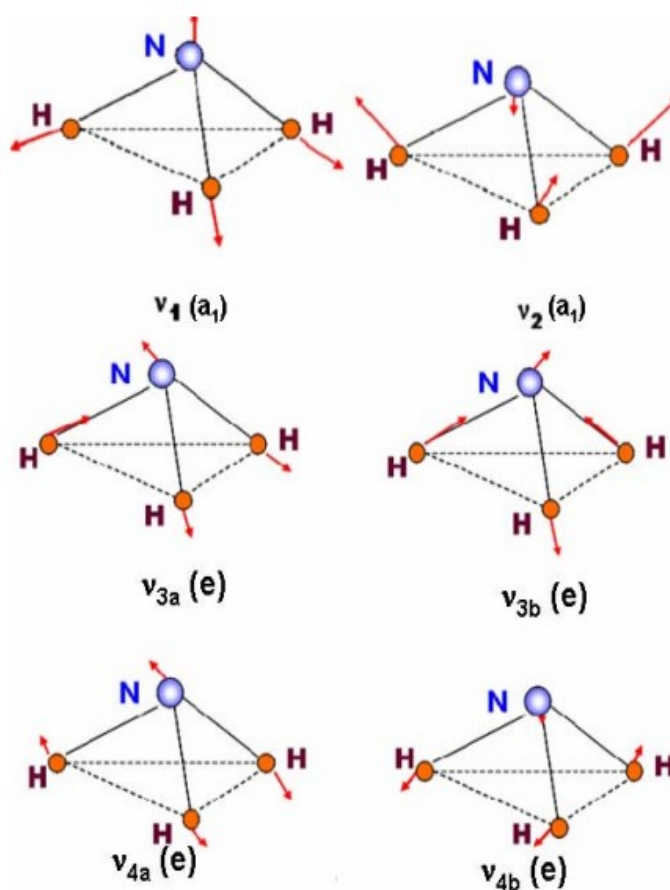


Figure 1.3 : Les modes de vibration de l'ammoniac.

1.4 Harmoniques et bandes de combinaison

Dans le spectre infrarouge d'une molécule, des bandes d'absorption peuvent être observées à des fréquences qui sont des multiples de fréquences des vibrations fondamentales. Ces bandes sont appelées des harmoniques.

En effet, les vibrations des liaisons inter-atomiques ne suivent pas exactement les lois décrites par le modèle harmonique. Ces liaisons subissent des oscillations anharmoniques (cf. *Figure 1.4*).

Une conséquence très importante de cette anharmonicité est qu'une liaison chimique donnée vibre à plusieurs fréquences (fondamentales, harmoniques). Les fréquences des bandes harmoniques sont en général légèrement inférieures à un multiple entier de la fréquence fondamentale.

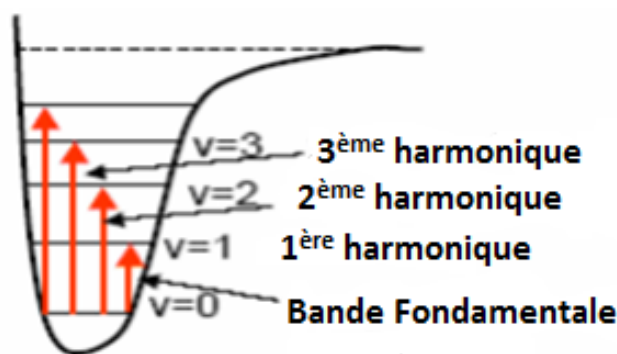


Figure 1.4 : Harmonique d'une molécule diatomique.

C'est le cas par exemple, des modes ν_2 et $2\nu_2$ de NH_3 de fréquences respectives 932 cm^{-1} et 1597 cm^{-1} . C'est aussi le cas des modes perpendiculaires ν_4 ($\nu_4=1$ mode de déformation) et $2\nu_4$ ($\nu_4=2$, 1^{ère} harmonique) étudiée dans cette thèse. Les moments angulaires de vibration de ces modes sont $l_4=-1, 1$ pour le mode ν_4 ; et $l_4=-2, 0, 2$ pour le mode $2\nu_4$. La fréquence de cette harmonique $\nu_{02\nu_4}=3228 \text{ cm}^{-1}$ est très voisine de celles des modes fondamentaux ν_1 ($\nu_{0\nu_1}=3323.710 \text{ cm}^{-1}$) et ν_3 ($\nu_{0\nu_3}=3444 \text{ cm}^{-1}$), induisant des résonances de différents types dans la région de $3 \mu\text{m}$: résonance de Fermi, résonances essentielles (voir suite du chapitre). Ces résonances deviennent faibles quand on considère l'interaction avec la 3^{ème} harmonique du mode ν_2 à la fréquence $\nu_{04\nu_2s}=3462.00 \text{ cm}^{-1}$ faisant l'objet de notre étude et pour laquelle nous avons mesuré les largeurs et les intensités de raies.

Notons que la bande $2\nu_4$ possède deux composantes [1] : la composante $2\nu_4^0$ à la fréquence 3216 cm^{-1} pour $l_4=0$, considérée comme une bande parallèle non dégérée et la composante

$2\nu_4^{\pm 2}$ à la fréquence 3240 cm^{-1} pour $l_4 = \pm 2$, considérée comme une bande perpendiculaire présentant un dédoublement l .

En plus des harmoniques, on peut observer dans un spectre infrarouge la présence des bandes de combinaison, résultant de l'interaction de deux ou plusieurs modes de vibration donnant lieu à une absorption. Autrement dit, deux ou plusieurs vibrations fondamentales sont excitées simultanément, induisant une conversion de fréquences aboutissant à une transition à une fréquence approximativement égale à la somme ou à la différence des fréquences. Comme pour les harmoniques, ces bandes sont de faible intensité.

Dans la région de $3\text{ }\mu\text{m}$ de NH_3 , on peut constater la présence de la bande de combinaison $2\nu_2 + \nu_4$ ($\nu_2=2$, $\nu_4=1$) qui résulte de la combinaison de l'harmonique $2\nu_2$ et du mode fondamental ν_4 . L'étude de cette bande requiert l'utilisation d'une cellule d'absorption de très grande longueur.

2. Energie de vibration-rotation de NH_3

2.1 Effet de l'inversion dans NH_3

La structure non planaire de l'ammoniac induit un dédoublement de ses niveaux de vibration, avec comme origine l'existence d'un mouvement d'inversion. Lors de ce mouvement, l'azote, déplacé tout le long de l'axe de symétrie C_3 , se rapproche du plan des hydrogènes [3] et le traverse pour accéder à une nouvelle position d'équilibre symétrique par rapport à la position initiale. Par conséquent, cette molécule peut se manifester dans deux configurations symétriques séparées par une barrière de potentiel (cf. *Figure 1.5*) formée par les atomes d'hydrogène [4].

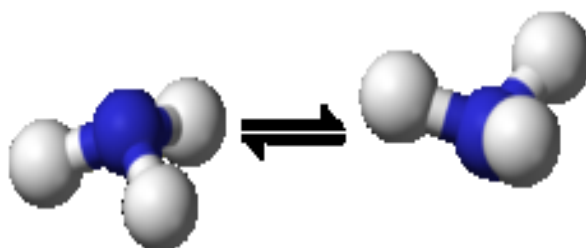


Figure 1.5 : Les deux positions d'équilibre de NH_3 .

Le dédoublement des niveaux de vibration par l'inversion, entraîne des fonctions d'onde contenant des contributions égales des fonctions d'onde concordant aux deux configurations. Ces fonctions d'onde sont l'une symétrique et l'autre antisymétrique. Ainsi chaque niveau vibrationnel se dédouble et forme des doublets d'inversion-rotation composés d'un niveau

symétrique (s) et d'un niveau antisymétrique (a). L'écart entre ces deux niveaux est variable. En fait, il dépend d'une part du mode de vibration considéré et d'autre part du quantum de vibration dans le mode.

En raison du mouvement d'inversion de l'azote à travers le plan des hydrogènes, autrement dit, passé d'un isomère à un autre, l'ammoniac doit faire partie du groupe ponctuel D_{3h} , ajoutant le plan σ_h par rapport au plan des hydrogène [5].

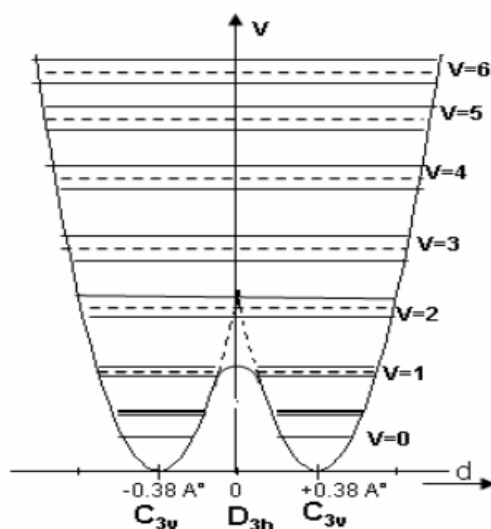


Figure 1.6 : Energie potentielle de NH_3 en fonction de la distance séparant l'azote du plan formé par les trois atomes d'hydrogène.

2.2 Expression de l'énergie de vibration-rotation

Les noyaux sont 10^3 à 10^5 fois plus lourds que les électrons. En conséquence, les mouvements des électrons sont donc beaucoup plus rapides que ceux des noyaux. Ainsi, on peut étudier le mouvement électronique en considérant les noyaux comme fixes. Le mouvement de vibration peut alors être étudié indépendamment du mouvement de rotation de la molécule. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer.

Dans le cadre de cette approximation, l'énergie totale de la molécule peut s'écrire:

$$E_{Tot} = E_{Transl} + E_{Elect} + E_{Vib} + E_{Rot} + E_{Vib-rot} \quad (1.1)$$

Avec : E_{Transl} : énergie de translation de la molécule,

E_{Elect} : énergie due aux mouvements des électrons,

E_{Vib} : énergie de vibration de la molécule autour de leur centre de masse,

E_{Rot} : énergie de rotation en bloc de la molécule,

$E_{Vib-rot}$: énergie due à l'interaction entre la vibration et la rotation,

L'énergie de translation de la molécule n'est pas quantifiée. Elle n'intervient pas dans les phénomènes spectroscopiques. La Figure 1.7 montre la structure des niveaux d'une molécule. Nous considérons un repère lié à la molécule et vu que les transitions ro-vibrationnelles s'effectuent dans le même état électronique (l'état fondamental), le terme d'énergie électronique n'aura plus d'importance. Dans ces conditions, l'équation (1.1) devient :

$$E_{Tot} = E_{Vib} + E_{Rot} + E_{Vib-rot} \quad (1.2)$$

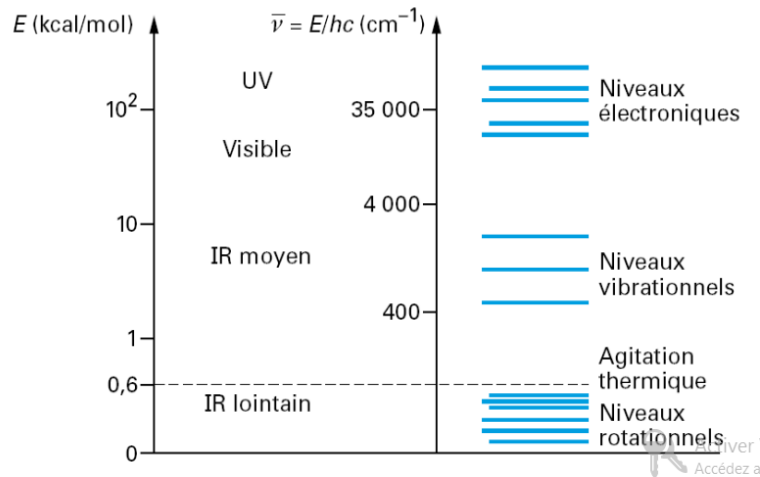


Figure 1.7 : Représentation des niveaux d'énergie moléculaire.

a. Energie de vibration

L'énergie de vibration d'une molécule de type toupie symétrique est obtenue en se limitant aux termes cubiques et quadratiques du potentiel anharmonique [6] exprimée en cm⁻¹. Cette énergie s'écrit :

$$E_{vib}(v, l) = \sum_i^N \omega_i \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) + \sum_i^N \left[x_{ij} \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) \left(v_j + \frac{g_j}{2} \right) + g_{ij} l l_j \right] \quad (1.3)$$

Le premier terme correspond à une somme d'oscillateurs harmoniques dégénérés et le deuxième terme provient de l'anharmonicité du potentiel moléculaire (obtenu par développement de l'hamiltonien de vibration).

Avec : v_i le nombre quantique principal de vibration,

l_i le nombre quantique secondaire (associé au moment angulaire de vibration),

ω_i la fréquence harmonique exprimée en cm⁻¹ (nombre d'onde),

g_i le degré de dégénérescence du mode de vibration v_i ,

x_{ij} la constante d'anharmonicité du premier ordre,

g_{ij} la constante d'anharmonicité des modes dégénérés.

b. Energie de rotation

L'énergie de rotation d'une molécule toupie symétrique, telle que NH_3 , est obtenue par la définition de deux moments d'inertie distincts dans l'équation de Schrödinger, et deux nombres quantiques rotationnels J et K .

Dans le cadre de l'approximation du rotateur rigide, l'expression de l'énergie devient :

$$E = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c} \quad (1.4)$$

J_a , J_b et J_c représentent les composantes du moment cinétique total de rotation selon les axes a , b et c liés au système d'axes moléculaire.

Pour la molécule NH_3 , on a $I_a = I_b < I_c$. L'énergie de rotation s'écrit sous la forme :

$$E = \frac{1}{2I_b}(J_a^2 + J_b^2) + \frac{J_c^2}{2I_c} \quad (1.5)$$

$$\text{Or } J_a^2 + J_b^2 = J^2 - J_c^2$$

$$E = \frac{J^2}{2I_b} + \left(\frac{1}{2I_c} - \frac{1}{2I_b}\right)J_c^2 \quad (1.6)$$

L'équation de Schrödinger correspondante s'écrit :

$$H_{\text{Rot}}\Psi = E_{\text{Rot}}\Psi \quad (1.7)$$

$$H_{\text{Rot}} / JKM \rangle = \left[\frac{J^2}{2I_b} + \left(\frac{1}{2I_c} - \frac{1}{2I_b}\right)J_c^2 \right] / JKM \rangle$$

En passant aux valeurs propres de H_{Rot} , on obtient :

$$H_{\text{Rot}} / JKM \rangle = \left[\frac{\hbar^2}{2I_b} J(J+1) + \left(\frac{\hbar^2}{2I_c} - \frac{\hbar^2}{2I_b}\right)K^2 \right] / JKM \rangle$$

Les opérateurs J^2 , J_c^2 et J_c agissent sur trois nombres quantiques qui servent à désigner les états rotationnels de la molécule :

- J est le nombre quantique de rotation
- K est la projection de J sur l'axe c du repère lié à la molécule, ce nombre quantique peut prendre les valeurs suivantes : $K = 0, 1, 2, \dots, J$
- M est la projection de J sur l'axe OZ du repère fixe dans l'espace

L'énergie de rotation de NH₃ s'écrit alors :

$$E_{Rot}(J, K) = BJ(J+1) + (C-B)K^2 \quad (1.8)$$

$C = \frac{h}{8\pi^2 c I_c}$ et $B = \frac{h}{8\pi^2 c I_b}$ sont les constantes de rotation ayant la dimension d'un nombre

d'onde exprimée souvent en cm⁻¹, et h est la constante de Planck.

c. Energie de vibration-rotation

A haute résolution et au cours d'un mouvement de vibration, la distance interatomique change constamment. Ce qui entraîne une variation du moment d'inertie de la molécule. Un spectre de vibration présente alors une structure fine. Cette structure correspond aux transitions rotationnelles qui se produisent en même temps qu'une transition vibrationnelle. Dans l'approximation d'ordre zéro, la vibration et la rotation d'une molécule toupie symétrique sont considérées indépendantes. L'hamiltonien d'ordre zéro est la somme d'un hamiltonien de type rotateur rigide H_{0R} et d'un hamiltonien de type oscillateur harmonique H_{0V}.

L'équation de Schrödinger d'ordre zéro

$$(H_{0R} + H_{0V}) / \Psi = E / \Psi \quad (1.9)$$

Cette équation peut être résolue facilement et l'énergie correspondante est donnée par :

$$E_{Vib-Rot} = \sum_i^N \omega_i \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) + BJ(J+1) + (C-B)K^2 \quad (1.10)$$

En réalité, le rotateur rigide n'est pas parfaitement rigide. En tenant compte de l'anharmonicité de l'oscillateur harmonique, de la correction de distorsion centrifuge et de l'inversion de la molécule d'ammoniac des nouveaux termes s'ajoutent à l'expression de l'énergie de vibration-rotation :

$$E_{Vib-Rot} = \sum_i^N \omega_i \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) + \sum_i^N \left[x_{ij} \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) \left(v_j + \frac{g_j}{2} \right) + g_{ij} l_i l_j \right] + BJ(J+1) + (C-B)K^2 - \quad (1.11)$$

$$D_J J^2 (J+1)^2 - D_{JK} J(J+1)K^2 - D_K K^4 + \Delta v_{inv}$$

D_J, D_{JK}, D_K sont les constantes de distorsion centrifuge.

3. Règles de sélection ro-vibrationnelles

3.1 Etats rotationnels de NH₃

La molécule d'ammoniac présente des fonctions propres de rotation définies par [7] :

$$\Psi_{JKM} = \Theta_{JKM}(\theta) e^{iK\varphi} e^{iM\chi} \quad (1.12)$$

θ, φ et χ sont les angles d'Euler qui précisent la position d'un repère (Oxyz) lié à la molécule, par rapport à un repère fixe (OXYZ).

Ces fonctions peuvent être exprimées en fonction de la matrice de rotation normalisée $D_{MK}^J(\varphi, \theta, \Psi)$ [8]:

$$\Psi_{JKM}(\varphi, \theta, \Psi) = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{MK}^{J*}(\varphi, \theta, \Psi) \quad (1.13)$$

Les niveaux d'énergie de vibration-rotation de NH₃ sont définis par :

$$|v_1 v_2 v_3^l v_4^l; JKM \varepsilon\rangle$$

Avec :

- v_1 et v_2 sont les nombres quantiques vibrationnels associés aux modes de vibration non dégénérés,
- v_3^l et v_4^l sont ceux correspondants aux modes de vibration dégénérés,
- M : nombre quantique associé la projetée du moment angulaire total de rotation sur un axe OZ fixe du laboratoire,
- ε : un nombre quantique relié à la symétrie de l'état considéré par rapport à l'inversion.
 - $\varepsilon = +1$ pour un état symétrique.
 - $\varepsilon = -1$ pour un état antisymétrique.

Les quatre vibrations fondamentales de NH₃ sont classées :

ν_1 et ν_2 : bandes parallèles dont $l_i = 0$ et $l_f = 0$.

ν_3 et ν_4 : bandes perpendiculaires dégénérées dont $l_i = 0$ et $l_f = \pm 1$.

En tenant compte du dédoublement des raies suite à l'inversion, les niveaux de rotation peuvent s'exprimer sous la forme [9] :

$$|JKM \varepsilon\rangle = \frac{1}{[2(1 + \delta_{K0})]^{1/2}} \{ |JKM\rangle + \varepsilon |J - KM\rangle \} \quad (1.14)$$

avec δ_{K0} est le symbole de Kronecker, non nul pour $K=0$.

3.2 Règles de sélection

Un spectre de vibration-rotation est constitué d'un ensemble de raies (transition) dû à l'absorption des radiations lors de l'interaction entre une molécule et une onde

électromagnétique. Ces transitions ne peuvent exister que si elles obéissent à certaines conditions qu'on appelle « règles de sélection ».

En effet, une transition de vibration-rotation se traduit par :

- Une augmentation d'une unité du nombre quantique de vibration $\Delta v = \pm 1$.
- Une variation d'une unité du nombre quantique de rotation $\Delta J = \pm 1$. Si $\Delta J = 0$ on aura une vibration pure,
- Une variation du nombre quantique $\Delta K = 0, \pm 1$,
- Une variation du moment dipolaire permanent au cours du mouvement.

3.3 Moment de transition

Pour qu'une transition dipolaire électrique entre deux états ro-vibrationnels de fonctions d'onde $|\Psi_{v'r'}\rangle$ et $|\Psi_{v''r''}\rangle$ soit possible, il faut que le moment de transition soit non nul :

$$\langle \Psi_{v'r'} | \mu_A | \Psi_{v''r''} \rangle \neq 0$$

Le terme μ_A ($A = X, Y$ ou Z) est une composante du moment dipolaire $\vec{\mu}$ projetée sur les axes du repère fixe (O, X, Y, Z) du laboratoire. Ces composantes peuvent s'écrire en fonction des composantes μ_a ($a = x, y, z$) du moment dipolaire projeté sur les axes du repère mobile lié à la molécule (o, x, y, z). Le terme μ_A est exprimé comme :

$$\mu_A = \sum \phi_{Aa} \mu_a$$

Les termes ϕ_{Aa} désignent les cosinus directeurs entre les axes OA et oa .

3.2.1 Cas d'une bande parallèle

Si la variation du moment dipolaire au cours de la transition est parallèle à l'axe de symétrie de la molécule, la bande est dite parallèle (cf. *Figure 1.8*) et les seuls cosinus à considérer sont ϕ_{Az} . C'est le cas pour les bandes ν_1 et ν_2 de NH_3 .

Les règles de sélection sont : $\Delta K = 0$ et $\begin{cases} \Delta J = 0, \pm 1 & \text{si } K \neq 0 \\ \Delta J = \pm 1 & \text{si } K = 0 \end{cases}$

3.2.2 Cas d'une bande perpendiculaire

Si la variation du moment dipolaire est perpendiculaire à l'axe moléculaire, la transition fait intervenir les composantes μ_x et μ_y . Les seuls cosinus directeurs à considérer sont ϕ_{Ax} et ϕ_{Ay} et dans ce cas, la bande est dite perpendiculaire (cf. *Figure 1.9*). C'est le cas pour les bandes ν_3 et ν_4 de NH_3 .

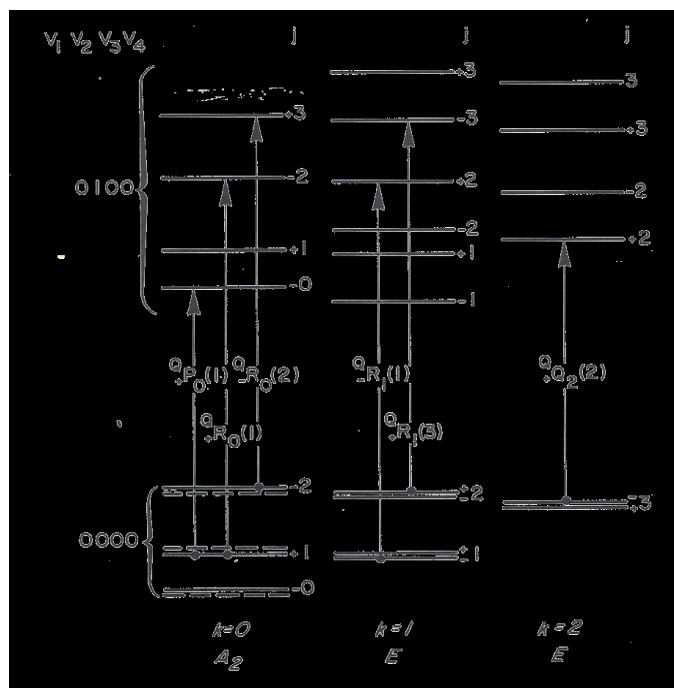


Figure 1.8 : Transition de vibration-rotation dans une bande parallèle de NH_3 .

Les règles de sélection sont :

$$\Delta K = \pm 1, \Delta l = \pm 1 \text{ et } \Delta J = 0, \pm 1$$

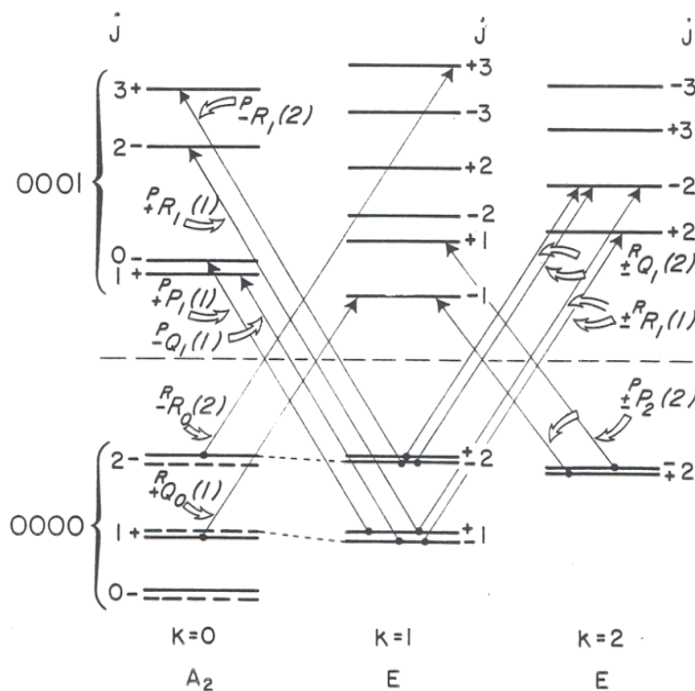


Figure 1.9 : Transition de vibration-rotation dans une bande perpendiculaire de NH_3 .

A ces règles s'ajoutent également des règles de sélection dites « permises par perturbation ou interdites » c'est-à-dire rendues permises par les interactions de type k et/ou de type l et/ou de Coriolis couplant des niveaux entre eux à des valeurs de K et l différentes. Elles sont régies par les règles suivantes :

$$\Delta K = \pm 3, \Delta l = 0 \text{ et } \Delta J = 0, \pm 1 \quad \text{pour une bande parallèle}$$

$$\Delta K = \pm 2, \Delta l = \pm 1 \text{ et } \Delta J = 0, \pm 1 \quad \text{pour une bande perpendiculaire}$$

3.2.3 Nomenclature des transitions ro-vibrationnelles

La nomenclature utilisée pour désigner les transitions ro-vibrationnelles correspond à la notation : $^{\Delta K} \Delta J(J, K)$

ΔK et ΔJ sont remplacés par les lettres P , Q et R lorsqu'ils valent -1, 0, 1.

Pour la molécule d'inversion de NH_3 présentant le mouvement d'inversion on ajoute l'indice a ou s , s pour des niveaux symétriques et a pour les niveaux asymétriques.

$$^{\Delta K}_{a/s} \Delta J(J, K)$$

Les transitions de vibration-rotation permises des molécules toupies symétriques sont données dans le tableau suivant :

Tableau 1.4 : Règles de sélection des transitions rovibrationnelles des toupies symétriques.

		$\Delta J = -1$	$\Delta J = 0$	$\Delta J = +1$
Bande parallèle	$\Delta K = 0$	$^Q P(J, K)$	$^Q Q(J, K)$	$^Q R(J, K)$
Bande perpendiculaire	$\Delta K = +1$ $\Delta K = -1$	$^R P(J, K)$ $^P P(J, K)$	$^R Q(J, K)$ $^P Q(J, K)$	$^R R(J, K)$ $^P R(J, K)$

Quelques exemples de transitions « permises par perturbation » sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 1.5 : Quelques exemples de transitions « permises par perturbation »

Branche Q $\Delta J = 0$	$\Delta l = \mp 1; \Delta K = \pm 2 \rightarrow$ $^{Sou} O Q$ $\Delta l = 0, \pm 3, \Delta K = \pm 3 \rightarrow$ $^{Tou} N Q$
Branche R, P $\Delta J = \pm 1$	$\Delta l = \mp 1, \Delta K = \pm 2 \rightarrow$ $^{Sou} R \text{ ou } P$ $\Delta l = 0, \pm 3, \Delta K = \pm 3 \rightarrow$ $^{Tou} N R \text{ ou } P$

4. Interaction de Coriolis, de Fermi, de type I , de type K dans la région de $3 \mu\text{m}$ de NH_3 .

Le spectre infrarouge d'une molécule peut se compliquer à cause des interactions de vibration-rotation au sein des modes de vibration, mais aussi entre ces modes. Ces couplages sont en fait des transferts d'énergie par résonance entre les niveaux rotationnels ou entre les oscillateurs de la molécule. Ces résonances sont d'autant plus intenses que les fréquences de ces modes sont très proches.

Si on considère la résonance de Fermi, par exemple, les pics attribués à cette résonance sont dus à un couplage entre une fréquence fondamentale et une harmonique ou une bande de combinaison. La résonance de Fermi est un phénomène courant dans les spectres IR et Raman. La condition de résonance est que les niveaux vibratoires aient la même symétrie et que les groupes en interaction soient localisés dans la molécule de telle façon qu'un couplage mécanique soit appréciable.

4.1 Développement de l'Hamiltonien de vibration-rotation

Nous pouvons remarquer dans la figure suivante que certaines bandes de vibration-inversion sont suffisamment éloignées les unes des autres pour que l'on puisse les regrouper sous forme de polyades en interaction. Dans la région de $3 \mu\text{m}$, on peut regrouper les bandes ν_1 , ν_3 et $2\nu_4$ sous forme d'une triade ($\nu_1/\nu_3/2\nu_4$).

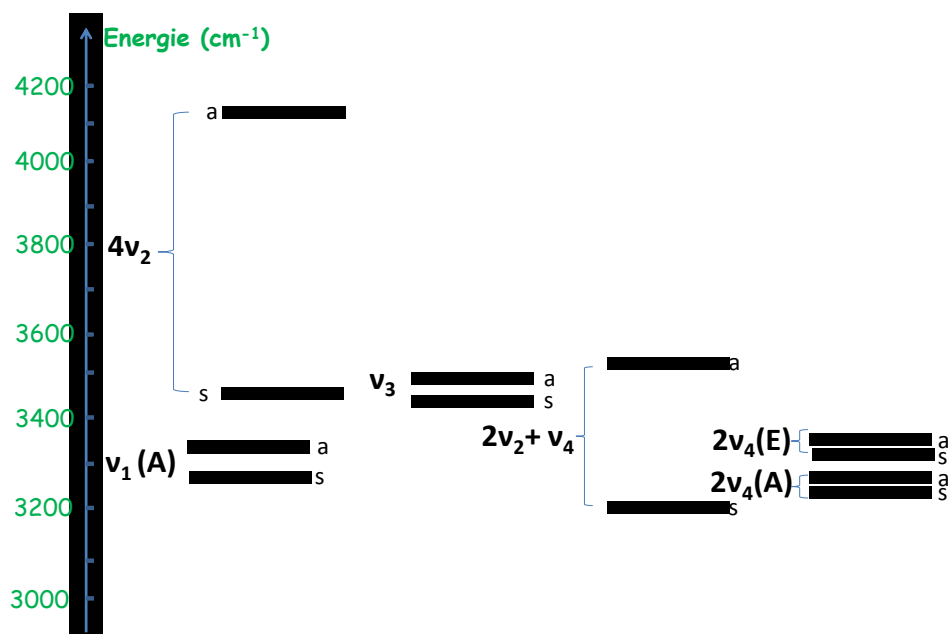


Figure 1.10 : Diagramme d'énergie en cm^{-1} des modes de vibration-inversion de NH_3 .

Pour rendre compte des données expérimentales des spectres infrarouges, il faut souligner la nécessité de considérer les termes perturbatifs du développement de l'Hamiltonien représentant l'énergie de vibration-rotation des molécules. Dans la matrice énergie, ces termes participent entre autres aux éléments non diagonaux qui décrivent les interactions entre les niveaux de vibration-rotation. Tout comme les énergies des états ro-vibrationnels isolés, les énergies des niveaux impliqués dans des couplages ro-vibrationnels sont exprimées à l'aide de plusieurs contributions à l'Hamiltonien classées suivant le type d'interaction considéré.

Ce Hamiltonien doit rendre compte des différents types d'interaction entre les niveaux de vibration-rotation pour chaque système de polyade en interaction, et s'exprime de manière générale sous la forme suivante [10,11] :

$$H = H_{diagonal} + H_{typeK} + H_{typeI} + H_{Coriolis} + H_{Fermi} \quad (1.15)$$

- Les résultats du calcul des éléments matriciels de $\mathbf{H}_{diagonal}$ ont été présentés précédemment dans l'équation (1.11).
- Les termes de l'Hamiltonien de type « **Coriolis** » ($\mathbf{H}_{Coriolis}$) décrivent les interactions de vibration-rotation entre deux bandes vibrationnelles différentes, en particulier entre une bande parallèle et une bande perpendiculaire. Celles-ci se produisent entre les modes parallèles ν_1 et perpendiculaire ν_3 , mais également entre les modes parallèles $2\nu_4^0$ et perpendiculaires ν_3 .
- Le terme de « **Fermi** » (\mathbf{H}_{Fermi}) fait interagir deux états vibrationnels différents de même symétrie, et son terme principal ne dépend que des termes anharmoniques de la fonction potentielle. C'est le cas des interactions entre les modes parallèles ν_1 et $2\nu_4^0$ et les modes perpendiculaires ν_3 et $2\nu_4^{\pm 2}$.
- Les termes dits de « **résonances essentielles** » ($\mathbf{H}_{type K}$ et $\mathbf{H}_{type I}$) font intervenir des interactions entre niveaux rotationnels au sein des bandes perpendiculaires, et en particulier entre les niveaux rotationnels de l'état excité de ces bandes. C'est le cas des états excités des bandes perpendiculaires ν_3 et $2\nu_4^{\pm 2}$.

Il faut noter que deux niveaux sont en résonance si leurs énergies sont très voisines.

4.2 Eléments de matrice de l'interaction de « Coriolis »

L'interaction de « Coriolis » décrit le couplage entre la vibration et la rotation. Cette interaction n'est présente que dans le cas où des niveaux de nombres quantiques différents sont « accidentellement » proches les uns des autres. Plus particulièrement dans la région de 3 μm , les effets de cette interaction entre les modes fondamentaux non dégénéré ν_1 et dégénéré ν_3 sont importants et observables dans les spectres infrarouge.

On peut écrire les termes de l'Hamiltonien de Coriolis sous la forme suivante :

$$H_{\text{Coriolis}} = H_{\text{cor1}} + H_{\text{cor2}} + H_{\text{cor4}} \quad (1.16)$$

Les termes H_{cor1} , H_{cor2} et H_{cor4} font interagir les niveaux des modes fondamentaux ν_1 et ν_3 , avec les règles d'interaction (ou de sélection) respectives $\Delta K = \pm 1$, $\Delta K = \pm 2$, $\Delta K = \pm 4$.

Les éléments matriciels de l'interaction de Coriolis entre ces deux bandes sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 1.6 : Paramètres décrivant le couplage de « Coriolis » [13].

Type d'interaction	Elément de matrice	Règles de sélection
	$\langle i, \nu_1, \nu_3, \nu_4, l_3, l_4, JK H_{\text{Cor}\Delta K} i', \nu_1', \nu_3', \nu_4', l_1', l_3', J' K' \rangle$	
Interaction de Coriolis pour le système ν_1/ν_3	$\langle i, 1, 0, 0, 0, 0; JK H_{\text{cor1}} i', 0, 1, 0, 0, \pm 1; J, K \pm 1 \rangle$	$\Delta l_{13} = \pm 1, \Delta K_{13} = \pm 1$
	$\langle i, 1, 0, 0, 0, 0; JK H_{\text{cor2}} i, 0, 1, 0, 0, \mp 1; J, K \pm 2 \rangle$	$\Delta l_{13} = \mp 1, \Delta K_{13} = \pm 2$
	$\langle i, 1, 0, 0, 0, 0; JK H_{\text{cor4}} i, 0, 1, 0, 0, \pm 1; J, K \pm 4 \rangle$	$\Delta l_{13} = \pm 1, \Delta K_{13} = \pm 4$

4.3 Elément de matrice de l'interaction de « Fermi »

Cette résonance est due au fait que les niveaux de la molécule, de même type de symétrie, possèdent des énergies voisines. Cette interaction de Fermi est due au terme cubique du 1^{ère} ordre.

Dans la région de 3 μm de l'ammoniac, les interactions de « Fermi » interviennent par exemple entre la fondamentale ν_1 et l'harmonique $2\nu_4$ d'une part, et entre les modes ν_3 et $2\nu_4$ d'autre part. Le tableau suivant présente les éléments matriciels de l'interaction de Fermi.

4.4 Eléments de matrice de l'interaction de « type l »

Cette interaction décrit le couplage entre les moments angulaires de vibration et de rotation [10,11]. Ce type d'interaction vient du fait que dans le cas où deux modes de vibration

dégénérés sont excités, il existe des termes non diagonaux provenant des termes d'ordres supérieurs dans le développement de l'Hamiltonien.

Tableau 1.7 : Paramètres décrivant le couplage de « Fermi » [13].

Type d'interaction	L'élément de matrice $\langle i, \nu_1, \nu_3, \nu_4, l_3, l_4, JK H_{Fermi} i', \nu_1', \nu_3', \nu_4', l_3', l_4', J', K' \rangle$	Règles de sélection
Interaction de Fermi pour le système $2\nu_4/\nu_1$	$\langle i, 0, 0, 2, 0, 0; JK H_{0,0} i, 1, 0, 0, 0, 0; J, K \rangle$	$\Delta l_4 = 0, \Delta K = 0$
	$\langle i, 0, 0, 2, 0, l_4; JK H_{\mp 2, \pm 1} i', 1, 0, 0, 0, l_4 \mp 2; J, K \pm 1 \rangle$	$\Delta l_4 = \mp 2, \Delta K = \pm 1$
	$\langle i, 0, 0, 2, 0, \mp 2; JK H_{\pm 2, \pm 2} i, 0, 1, 0, 0, 0; J, K \pm 2 \rangle$	$\Delta l_4 = \pm 2, \Delta K = \pm 2$
Interaction de Fermi pour le système $2\nu_4/\nu_3$	$\langle i, 0, 0, 2, 0, \pm 2; JK H_{\pm 2, 0} i, 0, 1, 0, \pm 1, 0; J, K \rangle$	$\Delta l_3 = \pm 1, \Delta l_4 = \pm 2, \Delta K = 0$
	$\langle i, 0, 0, 2, 0, 0; JK H_{0, \pm 1} i', 0, 1, 0, \pm 1, 0; J, K \pm 1 \rangle$	$\Delta l_3 = \pm 1, \Delta l_4 = 0, \Delta K = \pm 1$
	$\langle i, 0, 0, 2, 0, l_4 = \mp 2; JK H_{\mp 2, \pm 1} i', 0, 1, 0, l_3 = \mp 1, 0; J, K \pm 1 \rangle$	$\Delta l_3 = \mp 1, \Delta l_4 = \pm 2, \Delta K = \pm 1$
	$\langle i, 0, 0, 2, 0, 0; JK H_{0, \pm 2} i, 0, 1, 0, l_3 = \mp 1, 0; J, K \pm 2 \rangle$	$\Delta l_3 = \mp 1, \Delta l_4 = 0, \Delta K = \pm 2$
	$\langle i, 0, 0, 2, 0, l_4 = \pm 2; JK H_{\mp 2, \pm 2} i, 0, 1, 0, l_3 = \pm 1, 0; J, K \pm 2 \rangle$	$\Delta l_3 = \pm 1, \Delta l_4 = \mp 2, \Delta K = \pm 2$

Pour NH₃, ceci peut se produire dans les modes ν_3 et ν_4 , ainsi que dans leurs bandes de combinaison ou leurs harmoniques, plus particulièrement entre les modes ν_3 et $2\nu_4^{\pm 1}$ dans la région de 3 μm étudiée. L'Hamiltonien de type l peut s'écrire sous la forme $H_{\Delta l, \Delta K}$:

$$H_{type\ l} = H_{\Delta l, \Delta K} = H_{2,1} + H_{2,2} + H_{2,4} \quad (1.17)$$

Les éléments matriciels de ces opérateurs sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 1.8 : Eléments de matrice décrivant les résonances essentielles de « type l » [13].

Type d'interaction	Eléments de matrice $\langle i, \nu_1, \nu_3, \nu_4, l_3, l_4, JK H_{\Delta l, \Delta K} i', \nu_1', \nu_3', \nu_4', l_3', l_4', J', K' \rangle$	Règles de sélection
Interaction de type l (ν_3)	$\langle i, 0, 1, 0, \pm 1, 0; JK H_{\mp 2, \pm 1} i', 0, 1, 0, \mp 1, 0; J, K \pm 1 \rangle$	$\Delta l_3 = \mp 2, \Delta K = \pm 1$
	$\langle i, 0, 1, 0, \mp 1, 0; JK H_{\pm 2, \pm 2} i, 0, 1, 0, \pm 1, 0; J, K \pm 2 \rangle$	$\Delta l_3 = \pm 2, \Delta K = \pm 2$
	$\langle i, 0, 1, 0, \pm 1, 0; JK H_{\pm 2, \pm 4} i, 0, 1, 0, \mp 1, 0; J, K \pm 4 \rangle$	$\Delta l_3 = \pm 2, \Delta K = \pm 4$
Interaction de type l ($2\nu_4$)	$\langle i, 0, 0, 2, 0, \pm 2; JK H_{\mp 4, \pm 2} i, 0, 0, 2, 0, \mp 2; J, K \pm 2 \rangle$	$\Delta l_4 = \mp 4, \Delta K = \pm 2$
	$\langle i, 0, 0, 2, 0, 0; JK H_{\pm 2, \pm 2} i, 0, 0, 2, 0, \pm 2; J, K \pm 2 \rangle$	$\Delta l_4 = \pm 2, \Delta K = \pm 2$
	$\langle i, 0, 0, 2, 0, 0; JK H_{\mp 2, \pm 4} i, 0, 0, 2, 0, \mp 2; J, K \pm 4 \rangle$	$\Delta l_4 = \mp 2, \Delta K = \pm 4$

4.5 Interaction de « type K »

Cette interaction décrit le couplage entre des niveaux rotationnels d'une même bande vibrationnelle. Ce type d'interaction provient du développement jusqu'au quatrième ordre de l'Hamiltonien des molécules non-rigides. En appliquant la transformation de contact effectuée pour les molécules C_{3v} [12], Belov et ses collaborateurs [10] ont déterminé les éléments matriciels de l'interaction de type K , listés dans le **Tableau 1.9**.

Ces éléments de matrice font intervenir des transitions rotationnelles régies par les règles de sélection $\Delta K = \pm 3, \pm 6$ d'une même bande vibrationnelle, avec deux symétries d'inversion différente.

Tableau 1.9 : Eléments de matrice décrivant les résonances essentielles de « type K » [13]. $i, i' = a$ ou s

Type d'interaction	Élément de matrice	Règles de sélection
Interaction de type K	$\langle i, \nu_1, \nu_3, \nu_4, l_3, l_4; JK H_{typeK} i', \nu_1, \nu_3, \nu_4, l_3, l_4; J, K \pm 3 \rangle$	$\Delta K = \pm 3$
	$\langle i, \nu_1, \nu_3, \nu_4, l_3, l_4; JK H_{typeK} i, \nu_1, \nu_3, \nu_4, l_3, l_4; J, K \pm 6 \rangle$	$\Delta K = \pm 6$

B. Profils de raies

1. Loi d'absorption de Beer-Lambert

La spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique qui permet de mesurer l'atténuation d'un rayonnement infrarouge suite à son absorption par un échantillon gazeux. La variation de l'intensité lumineuse $dI(\sigma)$ d'un rayonnement monochromatique de nombre d'onde σ , traversant un milieu gazeux homogène d'épaisseur dl (cf. **Figure 1.11**), s'exprime par la loi de Beer-Lambert sous la forme [14] :

$$dI(\sigma) = -\alpha(\sigma)I(\sigma)dl \quad (1.18)$$

Où $\alpha(\sigma)$ est le coefficient d'absorption du milieu par unité de longueur en cm^{-1} .

On obtient la transmission du milieu absorbant $\tau(L)$ pour une épaisseur L en intégrant l'équation précédente :

$$\tau(L) = \frac{I_t(\sigma)}{I_0(\sigma)} = e^{-\alpha(\sigma)L} \quad (1.19)$$

Avec :

$I_0(\sigma)$: Intensité du rayonnement incident.

$I_t(\sigma)$: Intensité transmise après passage dans le milieu absorbant.

Le coefficient $\alpha(\sigma)$ peut être exprimé sous la forme :

$$\alpha(\sigma) = -\frac{1}{L} \ln \tau(L) = -\frac{1}{L} \frac{I_t(\sigma)}{I_0(\sigma)} \quad (1.20)$$

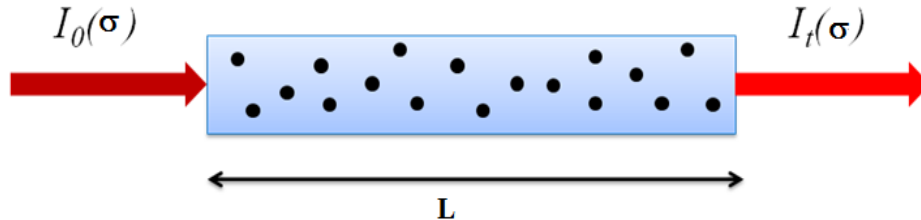


Figure 1.11 : Principe d'absorption de Beer-Lambert.

2. Processus d'élargissement des raies - Les différents types de profils de raies

Une raie spectrale n'est pas infiniment étroite. Elle présente un certain profil caractéristique des conditions du milieu étudié (pression, température, loi de distribution des vitesses, etc.). Elle s'étale sur une certaine gamme de fréquence. Les raisons de cet élargissement sont multiples ; elles conduisent à des largeurs bien supérieures à la largeur naturelle. Ces conditions expérimentales peuvent être modélisées par plusieurs profils tels que les profils de Lorentz, de Gauss, ou de Voigt.

2.1 Elargissement naturel

L'élargissement naturel est dû à l'incertitude sur la position exacte des niveaux d'énergie. En effet, la radiation incidente réduit la durée de vie du niveau inférieur de la transition, par absorption, et celle du niveau supérieur, du fait de l'absorption ou de l'émission stimulée.

Cet élargissement peut être exprimé à l'aide du principe d'incertitude d'Heisenberg, énoncé comme :

$$\Delta E \Delta t = \frac{h}{2\pi} \quad (1.21)$$

ΔE et Δt sont respectivement les incertitudes sur la valeur d'un niveau d'énergie et sur le temps pendant lequel ce niveau est occupé.

L'incertitude sur la fréquence s'écrit :

$$\Delta \sigma = \gamma_N = \frac{\Delta E}{h} = \frac{1}{2\pi \Delta t} = \frac{A_{mn}}{2\pi} \quad (1.22)$$

A_{mn} est le coefficient d'Einstein de l'émission spontanée.

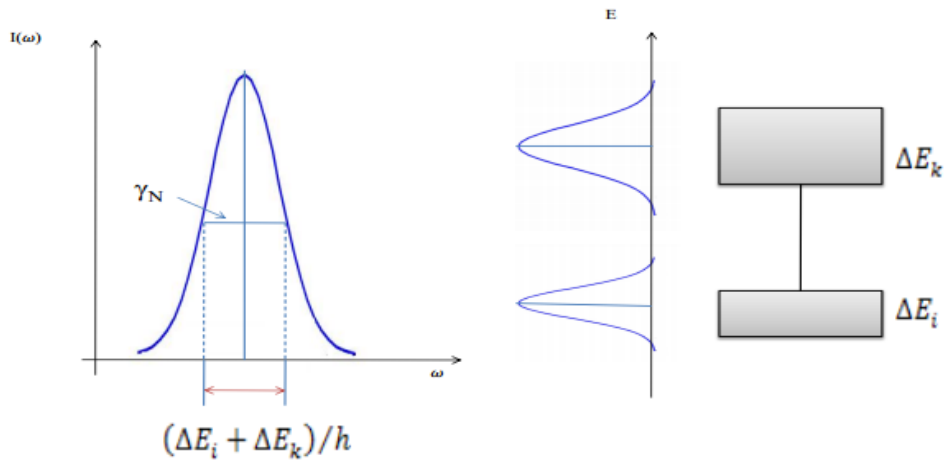


Figure 1.12 : Illustration du lien entre l'extension des niveaux d'énergie déterminée par le principe de Heisenberg et la largeur naturelle d'une raie.

Le profil de la raie « naturelle » est donné par le profil de Lorentz :

$$g(\sigma - \sigma_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_N}{(\sigma - \sigma_0)^2 + \gamma_N^2} \quad (1.23)$$

γ_N est la largeur naturelle à mi-hauteur de la bande.

2.2 L'élargissement Doppler

A basse pression, le profil d'une raie est dominé par l'élargissement Doppler qui est lié à l'agitation thermique des molécules du gaz. Cette agitation provoque un mouvement désordonné des particules dans toutes les directions qui conduit à la translation des molécules.

A chaque valeur de la vitesse correspond une fréquence décalée par effet Doppler :

$$\sigma'_c = \sigma_c \left(1 + \frac{V_x}{c}\right) \quad (1.24)$$

La distribution de l'intensité de la raie est une fonction gaussienne :

$$g(\sigma - \sigma_0) = \frac{c}{\sigma_0} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left[-\frac{mc^2}{2kT} \left(\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0}\right)^2\right] \quad (1.25)$$

Soit γ_D la demi-largeur Doppler à mi-hauteur :

$$\gamma_D = \sigma_0 \sqrt{\frac{2kT \text{Log}2}{mc^2}} = 3.5810^{-7} \sigma_0 \sqrt{\frac{T}{M}}$$

Avec T la température en K et M la masse molaire en g/mol.

L'élargissement Doppler est presque 100 fois plus important que l'élargissement naturel. Sachant que la vitesse des molécules dépend de la température, plus la température du gaz est élevée, plus la différence de vitesse sera grande, et plus les raies seront élargies. Ceci nous permet de conclure que cet effet croît avec la température.

2.3 Elargissement Collisionnel

Dans une cellule d'absorption, les molécules d'un gaz sont en mouvement permanent et peuvent générer des collisions entre elles. Dans le cas où deux molécules se rapprochent, le potentiel d'interaction entre ces deux molécules augmente et les niveaux d'énergie sont modifiés. Si ces collisions ont lieu pendant l'absorption d'un photon, on aura un déphasage de la radiation absorbée [15]. Ce qui entraîne une variation de la fréquence σ .

Dans ces conditions, la fonction de distribution de l'intensité de la raie peut être modélisée par un profil de Lorentz :

$$g(\sigma - \sigma_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_c}{(\sigma - \sigma_0)^2 + \gamma_c^2} \quad (1.26)$$

γ_c est la largeur de la raie à mi-hauteur, proportionnelle au nombre de collision par unité de temps. Pour un gaz pur, cette largeur varie en fonction de la pression :

$$\gamma_c = \gamma_0 P$$

Avec γ_0 le coefficient d'élargissement.

Ces collisions, dûes à l'effet de pression, entraîne un déplacement du centre de bande.

2.4 Profil de Voigt : cas des pressions intermédiaires

C'est le cas où tous les effets décrits précédemment sont considérés (collisions entre particules de même espèce, d'espèces différentes, effet Doppler) et on tient compte de l'approximation d'impact. Ce profil est la composition des profils induits par chacun de ces phénomènes.

Le profil d'absorption de la raie s'écrit, en fonction de son intensité intégrée S , comme le produit de convolution d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne [15] :

$$\alpha(\sigma) = \frac{S}{\gamma_D} \left(\frac{\text{Ln}2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{a}{\pi} \int \frac{e^{-y^2}}{(u-y)^2 + a^2} dy \quad (1.27)$$

Avec
$$u = \frac{\sigma - \sigma_0 - \delta_c}{\gamma_c} (\text{Ln}2)^{1/2} \quad \text{et} \quad a = \frac{\gamma_c}{\gamma_D} \sqrt{\text{Ln}2}$$

Ce profil est souvent utilisé mais il peut être insuffisant dans certains cas. Pour cette raison, on a parfois recours à d'autres profils tels que :

- Le profil de Rautian : modèle des collisions dures utilisé pour des molécules légères perturbées par des molécules lourdes.
- Le profil de Galatry : modèle des collisions douces utilisé pour les molécules lourdes perturbées par de petites molécules.

Ces deux profils tiennent compte de l'effet Dicke (voir suite).

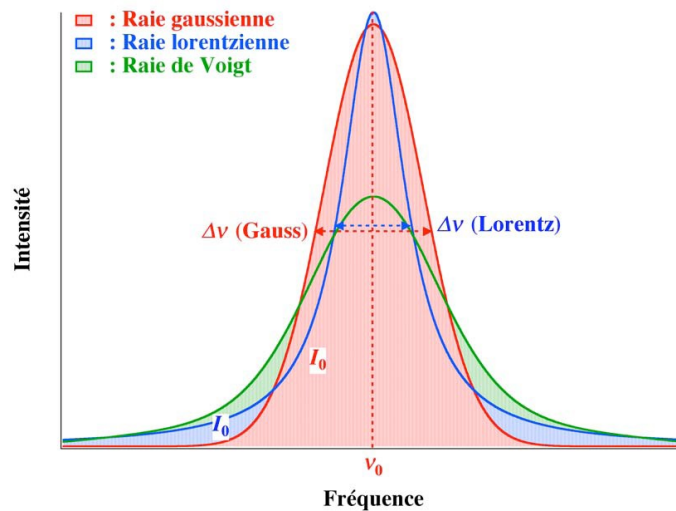


Figure 1.13 : Comparaison des profils spectraux de type lorentzien, gaussien et de Voigt normalisés de même surface et même largeur à mi-hauteur.

La Figure 1.13 montre la différence entre les profils Doppler, gaussien et Lorentzien. A présent, le profil de Voigt reste le profil le plus couramment utilisé en spectroscopie.

3. Profil de raie prenant en compte des effets plus fins

3.1 Effet Dicke

Dans le cas où le libre parcours moyen des molécules est d'un ordre de grandeur inférieur ou égal à la longueur d'onde λ du rayonnement, des déviations par rapport au profil de Voigt peuvent se manifester. La vitesse des particules sera modifiée par les collisions ainsi que la largeur Doppler [16].

L'augmentation de la pression entraîne l'augmentation du nombre de collisions, induisant une réduction du libre parcours moyen. Influencé par les chocs, le mouvement d'une molécule

devient plus aléatoire et sa vitesse moyenne, suivant une direction donnée, devient plus faible, diminuant ainsi l'élargissement dû à l'effet Doppler.

Dicke [17] a étudié théoriquement ce problème. Il a pu prouver que le confinement d'une particule dans une boîte peut entraîner un rétrécissement du profil Doppler.

De ce fait, l'effet Dicke, se traduisant par un rétrécissement collisionnel, se présente comme une correction du profil gaussien associé à l'effet Doppler.

On peut distinguer deux modèles : le modèle des collisions 'douces', et celui des collisions 'fortes' ou 'dures'. Pour le premier, la mémoire du vecteur vitesse après collision est conservée, tandis que pour le second, cette mémoire est complètement perdue.

3.2 Modèle de Galatry

Le modèle développé par Galatry [18] est adapté pour décrire le mouvement des molécules lourdes (la masse de la molécule active est largement supérieure à celle de la molécule perturbatrice). Les vitesses sont fortement corrélées avant et après le choc. L'effet d'une collision unique est totalement négligeable ; c'est donc l'impact de l'ensemble des collisions qui contribue à la variation de vitesse.

On définit pour ce modèle, un paramètre β quantifiant l'importance de rétrécissement collisionnel. Ce paramètre, exprimé en cm^{-1} est proportionnel à la fréquence effective des collisions.

Le profil de Galatry s'écrit en fonction des paramètres réduits x et y du profil de Voigt et en fonction du paramètre réduit z :

$$z = \sqrt{\ln 2} \frac{\beta}{\gamma_D}$$

$$G(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \operatorname{Re} \left[\int_0^{+\infty} \exp(-ixt - yt + \frac{1}{2z^2} [1 - zt - \exp(-zt)]) dt \right] \quad (1.28)$$

3.3 Modèle de Rautian

Dans le modèle de Rautian [19], la variation de vitesse au cours de la collision est de même ordre de grandeur que la vitesse thermique. Ce modèle s'adapte au cas des collisions entre les molécules actives très légères et les molécules perturbatrices très lourdes. Aussi, contrairement au cas des collisions douces, une seule collision suffit à la particule pour modifier sa vitesse.

Dans ces conditions, le profil de Rautian s'écrit en fonction des paramètres réduits x , y du profil de Voigt, du paramètre réduit $z' = \sqrt{\ln 2} \frac{\beta'}{\gamma_D}$ et en fonction de probabilité complexe

$W(\varepsilon = x + i(y + z'))$:

$$R(x, y, z') = \operatorname{Re} \left[\frac{W(\varepsilon = x + i(y + z'))}{1 - \sqrt{\pi} z' W(\varepsilon = x + i(y + z'))} \right] \quad (1.29)$$

Pour le profil de Galatry ou pour celui de Rautian, les paramètres β et β' sont proportionnels à la pression P du gaz perturbateur: $\beta = \beta_0^{diff} \times P$

Avec P est la pression du perturbateur et β_0^{diff} est le coefficient de rétrécissement collisionnel par le gaz perturbateur. Lorsque le paramètre β tend vers 0, les profils de Galatry et de Rautian tendent vers un profil de Voigt.

Conclusion

Nous avons présenté dans la première partie de ce chapitre, les propriétés de symétrie de la molécule NH_3 . Cette étude nous a permis d'établir la symétrie des états ro-vibrationnels, les règles de sélection et ainsi de prévoir les transitions permises, permises par perturbation et la structure des bandes étudiées. Les nombreuses résonances existant dans la région de 3 μm ont été décrites. Nous verrons dans la suite la nécessité de prendre en compte ces interactions dans le calcul des intensités de raies.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons abordé les différents phénomènes physiques qui influencent le profil d'une raie d'absorption. Ensuite, nous avons présenté les différents profils spectraux : le profil de Voigt, de Galatry et de Rautian. Les deux derniers profils tiennent compte des effets de variation de vitesse.

Références

- [1] S. N. Yurchenko, M. Carvajal Zaera, W. Thiel, H. Lin, P. J Chem Phys. **122**, 1-30 (2005).
- [2] M. D. Marshall, K. C. Izqi and J. S. Muentner. J Chem Phys. **107**, 1037-1044 (1997).
- [3] A. N. Aquino, A. Palma, J. L. Lopez and M. A. Rosales, Raman Phys J. **45**, 75 (1995).
- [4] M. Dhib, thèse: "Etude théorique des coefficients d'élargissement collisionnel de l'ammoniac perturbé par des molécules linéaires et des gaz rares et comparaison avec des résultants expérimentaux", 6 (2001).
- [5] F. Gatti, thèse : "Approche vectorielle des Hamiltoniens moléculaires : Application au spectre ro-vibrationnel excité de l'ammoniac", 40 (1999).
- [6] Livre "Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules".
- [7] W. H. Chaffer. J Mol Spectrosc. **1**, 69 (1957).
- [8] E. Rose, Elementary theory of Angular Momentum, Willey, New York (1957).
- [9] G. Yamamoto, T. Aoki. JQSRT, **12**, 227-241 (1972).
- [10] S. P. Belov, L. I. Gershstein, A. F. Krupnov, A. V. Maslovskij, S. Urban, V. Spirko and D. Papousek. J Mol Spectrosc. **84**, 288-304 (1980).
- [11] S. Urban, JQSRT. **48**, 675-684 (1992).
- [12] R. Aliev and K. G. Watson J Mol Spectrosc. **61**, 29-52 (1976).
- [13] I. Kleiner, L. R. Brown, G. Tarrago, Q. L. Kou, N. Picqué, G. Guelachvili, V. Dana, I. Y. Mandin. J Mol Spectrosc. **193**, 46-71 (1999).
- [14] I. Alshunaifi, thèse : "Caractérisation de la concentration et de la température d'un nuage de Gaz par thermographie infrarouge, Application à l'analyse des effluents gazeux", 16 (2011).
- [15] A. Lorentz, Proc. Amsterdam Acad. Sci., **8**, 591 (1906).
- [16] L. Ozanne, Nguyen-Van-Thanh, C. Brodbeck, J. P. Bouanich, J. M. Hartmann and C. Boulet. J Chem Phys. **102**, 7306 (1995).
- [17] R. H. Dicke, Phys Rev. **89**, 472 (1953).
- [18] J. K. G. Watson, J. R. During, Amsterdam (1977).
- [19] R. S. Mulliken. Phys Rev. **59**, 873 (1941).

CHAPITRE 2

SPECTROSCOPIE A TRANSFORMEE DE FOURIER, MODELISATION DE LA FONCTION D'APPAREIL

Introduction

Ce chapitre est dédié à la description de l'instrument utilisé au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) pour l'enregistrement de nos spectres infrarouge dans la région de $3 \mu\text{m}$ ($\approx 3330 \text{ cm}^{-1}$). Cette région comporte les absorptions des bandes ν_1 , ν_3 , $2\nu_4$ et $4\nu_{2s}$ de la molécule de NH_3 , d'intérêt pour notre étude afin de déterminer les paramètres spectroscopiques de ces bandes.

Ces spectres d'absorption ont été enregistrés à différentes pressions de NH_3 , grâce à un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) Bruker IFS 125HR qui présente une haute résolution spectrale et permet un rapport signal-sur-bruit élevé.

Ce chapitre comporte une présentation de la spectroscopie IR à transformée de Fourier, son principe, sa fonction d'appareil, sa résolution, etc.

A la fin de ce chapitre, nous aborderons le principe de fonctionnement du spectromètre à transformée de Fourier utilisé pour nos mesures, puis nous évoquerons les limitations de l'instrument et les problèmes particuliers liés au traitement des spectres.

1. La spectroscopie infrarouge

1.1 Le rayonnement infrarouge

Le rayonnement IR est situé entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. La figure 2.1 montre la répartition des différents domaines du spectre électromagnétique. Le domaine IR s'étend de $0.8 \mu\text{m}$ à $1000 \mu\text{m}$, soit pour des nombres d'onde compris entre 10 et 12800 cm^{-1} . Il est divisé en trois gammes de fréquences :

- L'IR proche (NIR) de 4000 à 12800 cm^{-1} (0.8 à $2.5 \mu\text{m}$), correspondant aux vibrations moléculaires harmoniques et aux bandes de combinaison ;
- L'IR moyen (MIR) de 200 à 4000 cm^{-1} (2.5 à $25 \mu\text{m}$), correspondant aux vibrations moléculaires fondamentales ;
- L'IR lointain (FIR), de 10 à 200 cm^{-1} (25 à $1000 \mu\text{m}$), correspondant aux rotations moléculaires.

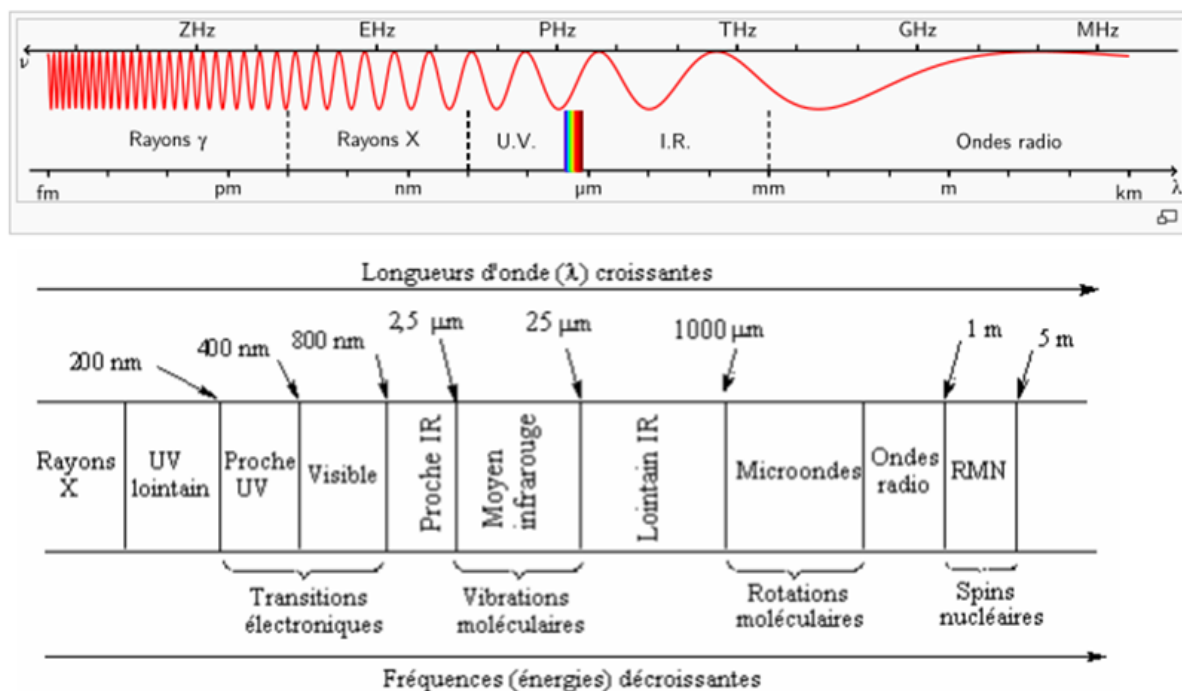


Figure 2.1 : Vue d'ensemble des radiations électromagnétiques.

Le tableau suivant regroupe les processus physiques étudiés selon le domaine spectral.

Rayon X	UV + visible	Infrarouge (IR)	Micro-onde + IR lointain	Micro-onde + Onde Radio
Transitions entre niveaux électroniques internes	Transitions entre niveaux électroniques externes	Transitions entre niveaux de vibrations moléculaires	Transitions entre niveaux de rotations moléculaires	R.M.N et R.P.E

R.P.E : Résonance Paramagnétique Electronique, R.M.N : Résonance Magnétique Nucléaire.

1.2 La spectroscopie infrarouge

L'énergie du rayonnement IR coïncide avec l'énergie des modes de vibration internes des molécules. Ceci permet de mettre en évidence, la relation entre l'absorption d'un rayonnement IR par une molécule et sa structure moléculaire (liaisons chimiques, structure atomique, concentration, etc.).

Durant les dernières décennies, la technologie des instruments IR a considérablement évolué. Cela a permis à la spectroscopie IR de devenir l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la détermination de la signature spectrale des matériaux moléculaires. Ceci est dû à sa simplicité, sa rapidité et sa fiabilité. En particulier, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet de réaliser des spectres d'absorption ou d'émission plus rapidement en fonction de la résolution choisie [1].

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge à travers ce dernier. L'examen de la lumière transmise au détecteur montre un spectre d'absorption à des fréquences de résonance rayonnement-matière. L'analyse de ce spectre apporte des informations sur les propriétés moléculaires de l'échantillon étudié.

L'ensemble des spectromètres peut être classé en trois sous-ensembles :

- Spectromètre à dispersion angulaire,
- Spectromètre interférentiel à 2 ondes,
- Spectromètre laser (à diode laser ou à différence de fréquence).

Dans la suite, nous allons aborder plus en détail le spectromètre interférentiel à 2 ondes, notamment le spectromètre à transformée de Fourier.

1.3 Composants d'un spectromètre

Que ce soit dans le domaine UV-visible ou infrarouge, les éléments d'un spectromètre sont pratiquement similaires, à savoir :

- Une source,
- Un compartiment échantillon pour gaz, liquide, solide, etc.,
- Un monochromateur ou système interférentiel,
- Un détecteur,
- Un système d'acquisition et de traitement des données.

La disposition et les caractéristiques de ces éléments diffèrent suivant la technique spectroscopique et le domaine spectral considérés. Cependant, d'autres éléments peuvent être ajoutés à cet ensemble.

Pour la détection du rayonnement issu d'un spectromètre, on peut utiliser des photo-détecteurs ou des détecteurs thermiques dans l'IR.

Ces détecteurs diffèrent par leur sensibilité, leur gamme spectrale ainsi que leur courbe de réponse. Un détecteur est dit « performant », s'il présente un rapport signal-sur-bruit (S/B) élevé et une réponse linéaire dans le domaine étudié. La **Figure 2.2** montre la courbe de réponse de quelques détecteurs utilisés selon la région spectrale étudiée.

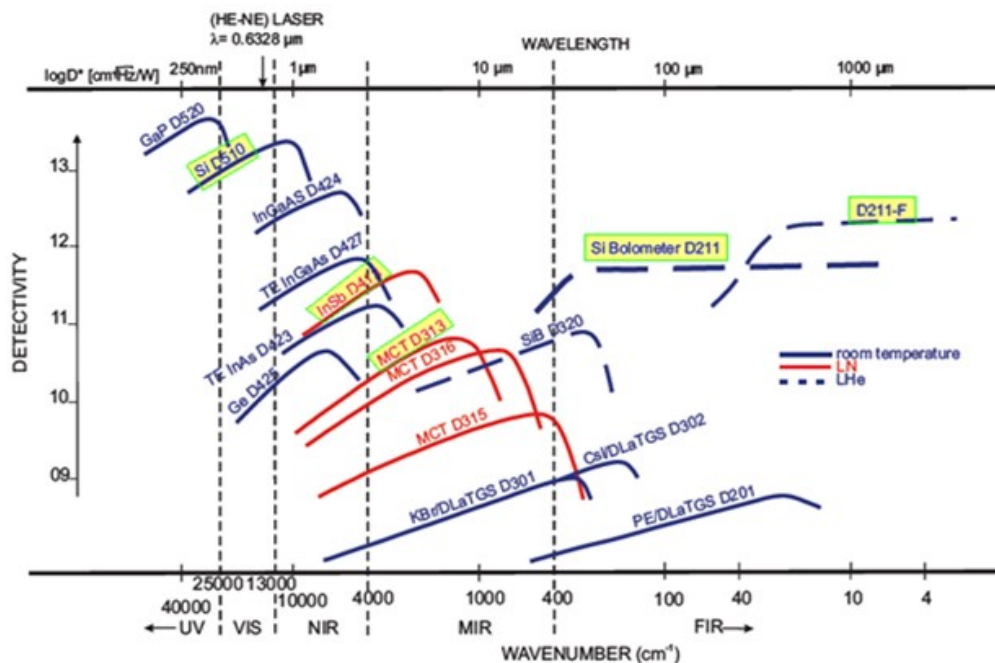


Figure 2.2 : Différents détecteurs utilisés selon la région spectrale étudiée.

Pour les mesures des paramètres spectroscopiques, la distorsion majeure provient de la non linéarité au niveau de la détection du signal. Il est donc nécessaire de s'assurer que cette détection s'effectue dans la zone de linéarité de la courbe de sensibilité du détecteur, en réduisant au maximum la zone spectrale explorée et en utilisant des filtres optiques et électroniques.

2. La spectroscopie à Transformée de Fourier (FTIR)

2.1 Introduction

Parmi les avancées les plus pertinentes en matière d'instruments scientifiques dans la seconde moitié du XX^{ème} siècle, on trouve la spectroscopie FTIR, qui a été très utilisée dans les dernières décennies [2,3]. Elle a été développée pour apporter une réponse aux limitations et aux problèmes particuliers liés au traitement des spectres enregistrés par des spectromètres dispersifs (à prisme ou à réseau) [4].

La difficulté essentielle à résoudre pour les autres instruments était l'acquisition lente des spectres avec des scans raie par raie. L'acquisition via un spectromètre à TF est largement plus rapide et peut être faite en un très court instant [5] car l'information à toutes les fréquences du spectre est collectée simultanément grâce à l'interféromètre.

Outre tous les avantages de la spectroscopie à TF, il faut noter que le spectromètre FTIR est beaucoup moins cher que les spectromètres conventionnels.

Les nombreux avantages [6], les développements successifs et les enrichissements des méthodes de calcul par ordinateur ont fait du spectromètre à TF un outil très fréquent et efficace dans le domaine IR. Les applications de cette technique sont diverses et très variées.

Ce spectromètre est très souvent utilisé dans les laboratoires de recherche fondamentale et les chaînes de production industrielle. On le trouve aussi sous forme de nano-objets de basse résolution ou sous forme d'appareil très long de 10 m avec une résolution spectrale très élevée. Embarqués sur des satellites, des avions, des ballons, ou encore disposés au sol pour des mesures *in situ*, les spectromètres à transformée de Fourier sont capables de mesurer les spectres des composants de l'atmosphère terrestre, du milieu interstellaire, et des atmosphères d'étoiles [7].

2.2 Spectroscopie à Transformée de Fourier

2.2.1 L'interférogramme

Le spectromètre à transformée de Fourier est basé sur le principe de l'interféromètre de Michelson, représenté dans la **Figure 2.3**. Cet interféromètre est composé d'une séparatrice, d'un miroir fixe et d'un miroir mobile.

Dans l'interféromètre de Michelson, le faisceau incident émis par la source est divisé, par la séparatrice, en deux faisceaux de même intensité. Les deux faisceaux qui en résultent traversent chacun un bras de l'interféromètre. Ils sont ensuite réfléchis par les deux miroirs. Au retour ils se recombinaient et interfèrent pour donner lieu à un interféromètre. Les deux parties du faisceau ayant parcourues deux chemins optiques différents sont alors focalisés sur le détecteur permettant d'enregistrer l'interféromètre.

Ces interférences sont constructives si la différence de marche optique δ est un multiple entier de la longueur d'onde λ :

$$\delta = p\lambda \quad \text{avec } p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.1)$$

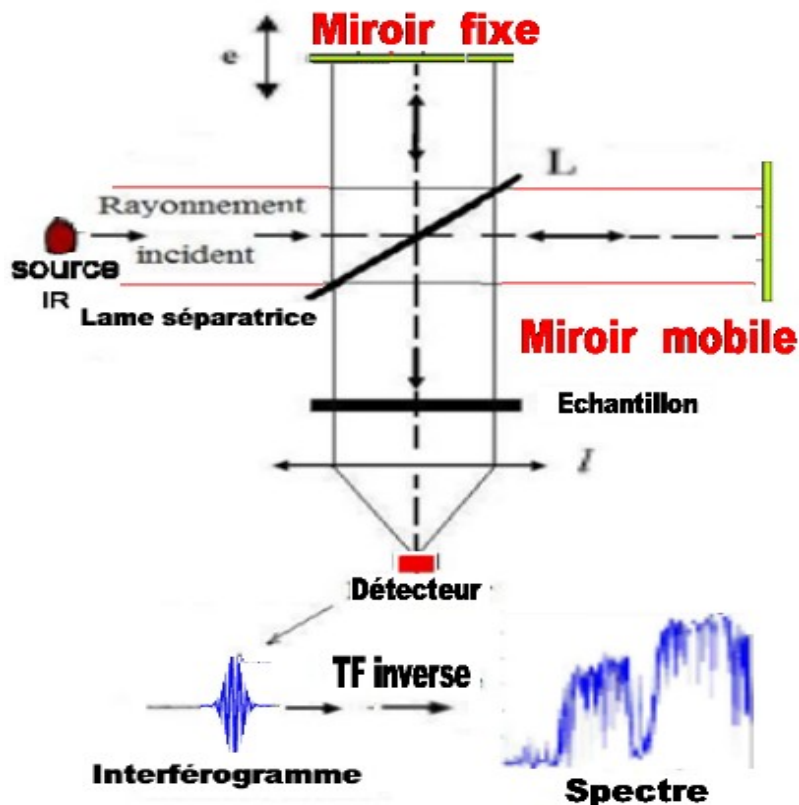


Figure 2.3 : Schéma de principe de l'interféromètre de Michelson.

Dans le cas où le rayonnement émis par la source est monochromatique de longueur d'onde λ , l'intensité recueillie au niveau du détecteur s'exprime comme suit :

$$I(\delta) = \frac{I_0}{2} [1 + \cos(2\pi\delta\sigma)] \quad (2.2)$$

Où I_0 est l'intensité de la source monochromatique et σ son nombre d'onde. Cette expression est composée de deux termes : un terme constant $\frac{I_0}{2}$ et un terme modulé exploitable, appelé interférogramme, qui contient toute l'information sur le spectre de la source utilisée.

Il varie de manière sinusoïdale et prend la forme suivante :

$$I(\delta) = \frac{1}{2} I_0 \cos(2\pi\delta\sigma) \quad (2.3)$$

L'interférogramme d'une source polychromatique de spectre $B(\sigma)$, composée de plusieurs nombres d'onde dans un intervalle $\Delta\sigma$, est la somme continue des interférogrammes de chaque nombre d'onde. On a une intégrale de la forme :

$$I(\delta) = \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} B(\sigma) \cos(2\pi\delta\sigma) d\sigma \quad (2.4)$$

La fonction $B(\sigma)$ est nulle en dehors de l'intervalle, l'intégrale peut être étendue entre $-\infty$ et $+\infty$:

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\sigma) \cos(2\pi\delta\sigma) d\sigma \quad (2.5)$$

Cette équation montre que l'interférogramme met en jeu une intégrale de $-\infty$ à $+\infty$ atteignant son maximum à la différence de marche optique nulle, pour laquelle toutes les ondes interfèrent de façon constructive.

D'après les propriétés de la transformée de Fourier, on peut, à partir de l'interferogramme, remonter à la densité spectrale $B(\sigma)$ suivant :

$$B(\sigma) = TF[I(\delta)] = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\delta\sigma) d\delta \quad (2.6)$$

Cette dernière étape est réalisée par calcul à l'aide d'un logiciel spécifique faisant partie des accessoires de l'instrument.

Or dans la réalité, il n'est pas possible de remonter exactement à $B(\sigma)$ car l'interférogramme n'est disponible que jusqu'à une différence de marche finie δ_{\max} . En tenant compte du fait que $I(\delta)$ est une fonction paire de δ , l'équation (2.6) devient :

$$B(\sigma) = 2 \int_0^{\delta_{\max}} I(\delta) \cos(2\pi\delta\sigma) d\delta \quad (2.7)$$

$B(\sigma)$ est le signal observé que l'on obtient après transformation de Fourier de l'interférogramme.

2.2.3 Fonction d'appareil

2.2.3.1 Origine de la fonction d'appareil

Dans la pratique, la transmission expérimentale, donnée par la loi de Beer-Lambert, est différente de la répartition spectrale théorique $B(\sigma)$ du rayonnement analysé. Celle-ci est principalement due à la limitation de la différence de marche optique maximale, et à l'influence de l'étendue du faisceau. Pour tenir compte de cette limitation, il est nécessaire d'introduire une fonction d'appareil. La transmission calculée est alors modélisée comme le produit de convolution de la répartition spectrale théorique $B(\sigma)$ par une fonction d'appareil $f(\sigma)$:

$$T_{\text{calc}}(\sigma) = B(\sigma) * f(\sigma) \quad (2.8)$$

L'expression de $B(\sigma)$ dépend du profil et des paramètres de raies de la source. En spectroscopie d'absorption, $B(\sigma)$ est le spectre de la source ayant subi l'absorption par le gaz étudié (ici NH_3). $f(\sigma)$ est une fonction qui modélise au mieux l'effet d'appareil.

2.2.3.2 Fonction d'appareil due à la limitation de la différence de marche

La résolution instrumentale (équivalent à la largeur totale à mi-hauteur de la fonction d'appareil) dépend essentiellement de la différence de marche maximale δ_{\max} , choisie selon le sujet étudié.

Pour un faisceau supposé infiniment fin et se propageant le long de l'axe optique de l'appareil, l'interférogramme peut être modélisé par le produit de l'interférogramme $I_{0 \rightarrow \infty}(\delta)$

(pour lequel la différence de marche varierait jusqu'à l'infini) par la fonction porte $\Pi(\delta)$ (cf.

Figure 2.4) :

$$I'(\delta) = I_{0 \rightarrow \infty}(\delta) \Pi(\delta) \quad (2.9)$$

avec
$$\begin{cases} \Pi(\delta) = 1 & \text{pour } 0 \leq \delta \leq \delta_{\max} \\ \Pi(\delta) = 0 & \text{ailleurs} \end{cases}$$

Le spectre calculé $T_{cal}(\sigma)$ s'écrit alors :

$$T_{cal}(\sigma) = TF[I'(\delta)] = TF[I_{0 \rightarrow \infty}(\delta) \Pi_{\delta_{\max}}(\delta)] = B(\sigma) * f_{\delta_{\max}}(\sigma) \quad (2.10)$$

La fonction $f_{\delta_{\max}}(\sigma)$ est la transformée de Fourier de la fonction porte $\Pi_{\delta_{\max}}(\delta)$.

$$f_{\delta_{\max}}(\sigma) = TF[\Pi_{\delta_{\max}}(\delta)] = 2\delta_{\max} \text{sinc}(2\pi\sigma\delta_{\max}) \quad (2.11)$$

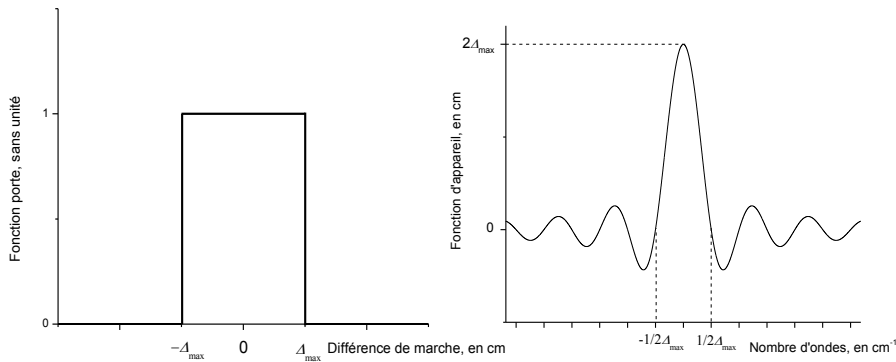


Figure 2.4 : Fonction porte et sa transformée de Fourier, première approximation de la fonction d'appareil.

La fonction d'appareil est donc, en première approximation, une fonction sinus-cardinale dans l'espace des nombres d'onde. Ceci explique l'observation des profils de raies avec des oscillations au niveau des pieds des raies sur les spectres. La présence de ces oscillations provient de la fonction d'appareil et possède donc un sens physique.

La résolution du spectromètre, définie par la largeur à mi-hauteur de la fonction sinc, s'exprime par le rapport du nombre d'onde σ par cette largeur :

$$R = 2\sigma\delta_{\max}$$

Ainsi, la résolution du spectromètre est proportionnelle au déplacement maximum du miroir mobile.

Il est possible, artificiellement, de diminuer ces oscillations en effectuant une apodisation numérique de l'interférogramme. Nous n'avons pas utilisé l'apodisation numérique afin de pouvoir ajuster les oscillations caractéristiques de la fonction d'appareil associée au spectromètre.

2.2.3.3 Fonction d'appareil due à l'étendue du faisceau - Fonction "trou"

Le faisceau lumineux possède une étendue angulaire définie par l'angle solide Ω délimité par le diaphragme d'entrée, vu à partir du centre du collimateur. Cette étendue a pour effet une pondération de l'interférogramme par une fonction $P_{opt}(\delta)$ appelée « fonction de pondération optique » s'écrivant sous la forme :

$$P_{opt}(\delta) = \left| \sin c \left(\frac{\sigma \Omega \delta}{2} \right) \right|, \quad (2.12)$$

où σ est le nombre d'onde analysé. L'angle solide Ω s'écrit, en fonction du rayon R du diaphragme d'entrée et de la distance focale du collimateur f :

$$\Omega = \pi \frac{R^2}{f^2} \quad (2.13)$$

L'interférogramme observé, tenant compte de la limitation de la différence de marche et de l'étendue de faisceau, est alors modélisé par :

$$I'(\delta) = I_{0 \rightarrow \infty}(\delta) II_{\delta_{\max}}(\delta) P_{opt}(\delta) \quad (2.14)$$

La fonction d'appareil s'écrit alors comme la transformée de Fourier du produit de la fonction porte par la fonction de pondération optique :

$$f(\sigma) = TF \left[II_{\delta_{\max}}(\delta) P_{opt}(\delta) \right] \quad (2.15)$$

L'effet de la fonction de pondération optique est un léger élargissement de la largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil et une atténuation des oscillations secondaires.

2.2.4 Echantillonnage

L'échantillonnage des interférogrammes, le calcul de la transformée de Fourier et l'apodisation sont effectués par un ordinateur digital.

Tout d'abord, l'interférogramme est échantillonné à intervalles réguliers d . Le pas d'échantillonnage doit vérifier le critère de Niquist qui permet d'éviter les pertes d'information du signal. Ce critère peut s'écrire sous la forme :

$$d \leq \frac{1}{2(\sigma_{\max} - \sigma_{\min})} \quad (2.16)$$

où $\sigma_{\max} - \sigma_{\min}$ est la largeur en fréquence de la bande étudiée. Le spectre est donc calculé de manière discrète.

Par ailleurs, l'interférogramme idéal est symétrique. En pratique, il n'est pas parfaitement symétrique. Un terme de déphasage peut s'introduire. Il peut être dû soit à un mauvais échantillonnage de l'interférogramme, soit à une incompatibilité entre les bandes passantes des filtres électroniques et des filtres optiques.

2.3 L'interféromètre à haute résolution Bruker IFS125HR

2.3.1 Description du spectromètre

Dans ce travail, les spectres d'absorption de l'ammoniac ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Bruker IFS125HR de haute résolution, du Laboratoire LISA à Créteil, en France. Cet instrument couvre une large gamme spectrale (de 20 à 30000 cm^{-1}) et a une résolution nominale maximale de 0.0019 cm^{-1} . Il est constitué de quatre compartiments, représentés sur la **Figure 2.5**, qui sont les compartiments des sources internes, des séparatrices, des échantillons, et celui des détecteurs.

Le compartiment des sources permet également l'utilisation d'une source externe, comme le rayonnement synchrotron, en ayant recours à un port d'entrée auxiliaire. Le rayonnement (faisceau) émis par la source passe, via un iris d'entrée, au deuxième compartiment qui comporte des miroirs réfléchissants et une lame séparatrice semi-réfléchissante. Ce compartiment est le cœur de l'interféromètre dont le principe repose sur l'interféromètre de Michelson. Dans ce compartiment, le faisceau est d'abord divisé en deux par la séparatrice, puis les deux faisceaux sont réfléchis par deux miroirs dont l'un est fixe et l'autre mobile. Ces faisceaux, qui parcourent des distances différentes, vont se recombiner au niveau de la séparatrice en un faisceau, qui sera ensuite réfléchi par trois miroirs avant d'entrer dans le compartiment échantillon via un filtre optique. Le faisceau qui sort après passage dans l'échantillon, est ensuite réfléchi par deux miroirs avant de pénétrer le compartiment des détecteurs.

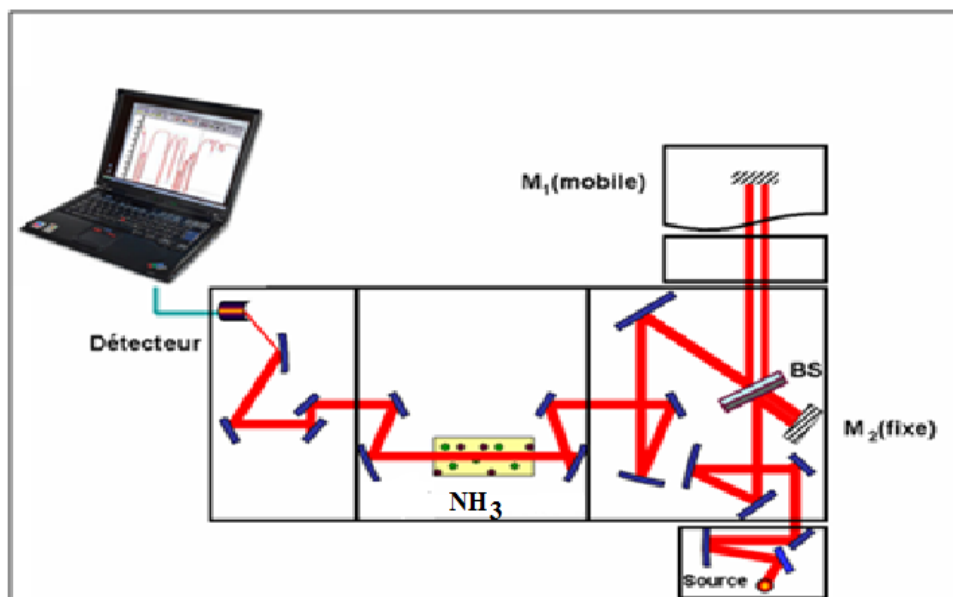


Figure 2.5: Répartition des différents compartiments du spectromètre FTIR à haute résolution Bruker IFS 125HR.

2.3.2 Les éléments essentiels du spectromètre

Les différents éléments composant ce spectromètre vont être décrits brièvement. Le choix de chacun de ces éléments dépend de la région spectrale étudiée.

2.3.2.1 L'interféromètre

C'est un dispositif basé sur le principe de l'interféromètre de Michelson. Il constitue le cœur du spectromètre FTIR, et génère des interférences constructives et destructives après recombinaison des faisceaux réfléchis par les miroirs fixe et mobile. Due à des distances parcourues différentes (d_1 et d_2), ces faisceaux vont présenter une différence de marche optique $\delta = 2(d_2 - d_1)$.

2.3.2.2 Détecteurs

Le spectromètre est équipé d'un détecteur InSb (Antimoniure d'Indium), refroidi à la température de l'azote liquide (77 K), qui fonctionne dans le proche et moyen infrarouge. La **Figure 2.6** (agrandissement de la **Figure 2.2**) représente la « détectivité » spectrale de ce détecteur et montre l'évolution de sa réponse linéaire en fonction de la longueur d'onde.

Dans cette région de l'infrarouge, le détecteur InSb est plus sensible que le détecteur MCT (Tellure de Mercure et de Cadmium) mais avec une longueur d'onde de coupure beaucoup plus petite à $5.4 \mu\text{m}$ (1850 cm^{-1}).

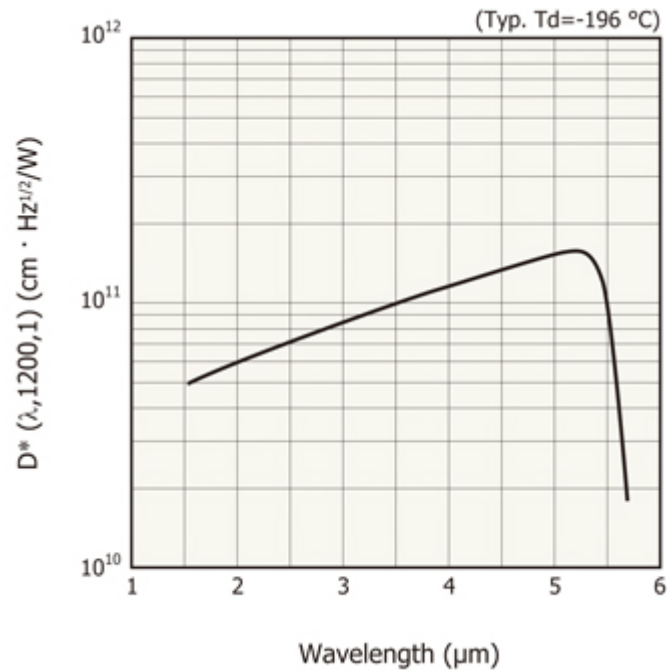


Figure 2.6 : Détectivité spectrale du détecteur InSb utilisé dans la région spectrale de 3 μm .

2.3.2.3 Séparatrices de rayonnement infrarouge

Pour effectuer nos mesures, nous avons travaillé avec une séparatrice constituée du couple Ge/KBr (bromure de potassium traité au germanium). Elle est souvent utilisée pour travailler dans le proche et moyen infrarouge à cause de sa bonne transparence dans cette gamme spectrale. Pour compenser sa faible réflexion (15 % contre 85 % de transmission) et s'approcher de son fonctionnement idéal, une fine couche de germanium est ajoutée, portant la réflexion à 45 % et la transmission à 55 %.

Toutefois, il est nécessaire de prendre des précautions en travaillant avec des séparatrices en KBr puisqu'elles sont sensibles à l'humidité. En effet, une condensation d'eau sur sa surface peut endommager irréversiblement cette dernière, car l'eau absorbe le rayonnement IR et dépolit sa surface. Il faut donc les manipuler avec précaution et les ranger soigneusement dans un dessiccateur lorsqu'elles ne sont pas utilisées.

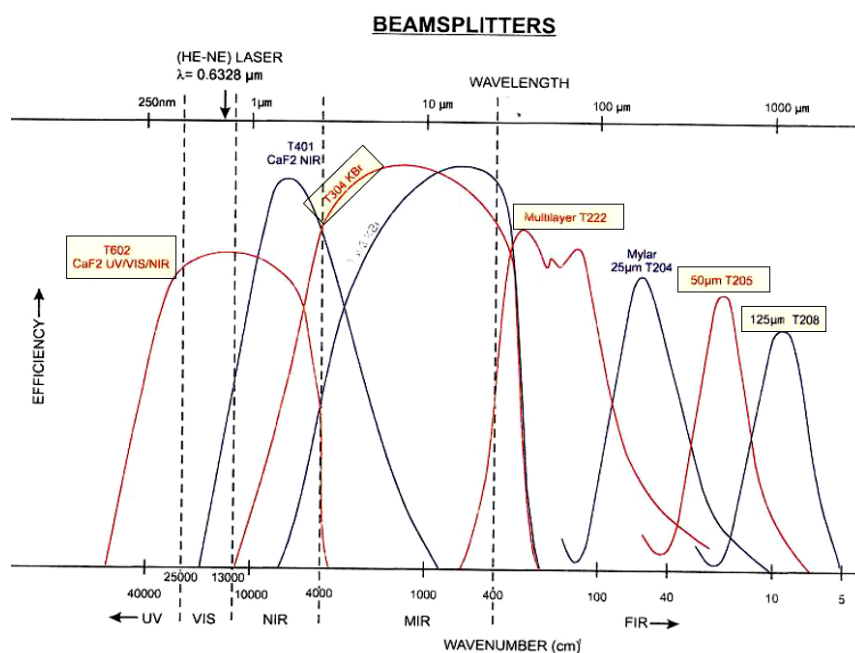


Figure 2.7: Efficacité des séparatrices suivant la région spectrale étudiée.

2.3.2.4 Sources de rayonnement infrarouge utilisées

Le choix d'une source se fait selon le domaine spectral que l'on veut étudier. Pour l'enregistrement de nos spectres, nous avons utilisé une source rayonnant dans l'infrarouge moyen, dans la région de 3 μm . Dans notre cas, la source interne du spectromètre FTIR est une lampe à filament de tungstène (W) à basse pression, refroidie par une circulation continue d'eau et caractérisée par un spectre continu de longueurs d'onde. La plus grande partie de son rayonnement est émise dans l'infrarouge.

2.3.2.5 Cellule de gaz

La cellule utilisée est un « tube » en Pyrex (verre). C'est un matériau qui possède une excellente résistance aux chocs et qui supporte des grandes variations de température. La cellule comporte à ses extrémités des fenêtres en fluorine (CaF_2) de 0.4 cm d'épaisseur, d'indice de réfraction $n=1.54$. Elles sont transparentes pour la gamme spectrale 3050 - 3600 cm^{-1} étudiée dans ce travail. Le coefficient de transparence de ces fenêtres est d'environ 80 %. La longueur de la cellule de 12.4(1) cm, utilisée pour nos mesures, permet d'observer des spectres d'absorption avec des intensités convenables (amplitudes comprises entre 20 et 80 % pour les bandes étudiées ν_1 , ν_3 et $2\nu_4$).

La région de 3 μm de NH_3 comporte les bandes ν_1 , ν_3 , $2\nu_4$, $4\nu_{2s}$ et $2\nu_2+\nu_4$. Malgré que les intensités des bandes ν_1 et ν_3 sont 5 à 10 fois plus intenses que celles de $4\nu_2$ et $2\nu_2+\nu_4$, nous

avons choisi de travailler avec des conditions expérimentales permettant l'observation des raies de rotation de toutes ces bandes sans saturation des raies appartenant aux bandes ν_1 et ν_3 . Néanmoins, ces conditions expérimentales ne permettent pas d'observer la composante asymétrique de la bande $4\nu_2$ puisqu'elle se situe en dehors de la région spectrale enregistrée, en raison de son grand écart d'inversion d'environ 590 cm^{-1} qui éloigne cette composante de la région autour de 4055 cm^{-1} . Pour obtenir des spectres d'absorption appréciables pour cette composante mais aussi pour la bande $2\nu_2+\nu_4$ se trouvant dans la même gamme spectrale, il est nécessaire d'enregistrer les spectres dans la région comprise entre 3500 et 4200 cm^{-1} en utilisant une cellule plus longue.

Dans ce cas, on pourrait opter pour une cellule de White (cellule à réflexions multiples). Cela permet de générer de grands parcours optiques avec une cellule de petite longueur réelle. On peut adopter une configuration de White avec un miroir de réflexion réglable pour moduler le nombre de passages du faisceau à travers la cellule.

3. Conclusion

Dans le cadre de cette thèse, les spectres que nous avons étudiés ont tous été obtenus à l'aide du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Bruker IFS125HR situé au LISA. Dans ce chapitre, nous avons présenté les différents composants de cet instrument puis détaillé son principe de fonctionnement. Nous avons ensuite évoqué les problèmes expérimentaux susceptibles d'induire des erreurs dans la détermination des paramètres de raies. Il est possible de s'affranchir de la plupart de ces problèmes en tenant compte de l'effet de la fonction d'appareil et la fonction d'apodisation, et de l'effet de la source étendue. Les spectres ont été enregistrés dans des conditions expérimentales permettant l'analyse des paramètres spectroscopiques de raies des bandes ν_1 , ν_3 , $2\nu_4$ et $4\nu_{2s}$ de NH_3 . Les résultats obtenus seront présentés et analysés dans le chapitre suivant.

Références

- [1] P. R. Griffiths and J. A. Dehaseth. Fourier transform infrared spectrometry. Second edition, John Wiley and sons, Inc, Hoboken. 2007.
- [2] P. R. Griffiths, "Fourier transform infrared spectrometry", Science, **222**, 4621, 297 (1983).
- [3] S. P. Davis, M. C. Abams and J. W. Brault, "Fourier transform spectrometry", Academic Press, San Diego, California (2001).
- [4] P. Jacquinot, J. Opt. Soc. Am., **44**, 761 (1954).
- [5] M. Hervé-Hanotelle, M. L. Grenier-Besson and G. Guelachvili, J Phys. **35**, 335 (1974).
- [6] J. Pinard, J Phys. **28**, C₂-136 (1967).
- [7] M. C. Abams, M. R. Gunson, A. Y. Chang, C. P. Rinsland and R. Zander, Applied. Optics. **35**, 2774 (1996).

CHAPITRE 3

DETERMINATION DES INTENSITES ET DES COEFFICIENTS D'AUTO-ELARGISSEMENT DE RAIES DE NH₃.

Introduction

La spectroscopie est une technique d'analyse quantitative basée sur l'étude des interactions de la matière avec le rayonnement. Détecter la présence d'une molécule dans les atmosphères terrestres et planétaires est important mais pas suffisant pour le dosage des espèces et la connaissance des processus collisionnels dans ces milieux. La détermination précise des concentrations des gaz même à l'état de traces constitue un des objectifs des mesures spectroscopiques.

Pour cela, il ne suffit pas seulement de connaître les positions exactes des raies d'absorption des molécules cibles, mais il faut également déterminer les autres paramètres spectroscopiques tels que les intensités d'absorption, les largeurs, les déplacements de raies et les paramètres d'interférence.

Ce chapitre sera consacré à la détermination des intensités et des coefficients d'auto-élargissement de raies dans la région de 3 μm de la molécule d'ammoniac. Dans l'approche expérimentale, nous présenterons les conditions expérimentales ayant permis d'enregistrer les spectres de NH₃.

Nous présenterons la série des spectres enregistrés pour la détermination des intensités et des coefficients d'auto-élargissement des bandes ν_1 , ν_3 , $2\nu_4$ et $4\nu_2$. Nous décrirons ensuite la procédure d'analyse utilisée pour déterminer l'ensemble des mesures, et nous discuterons de la dépendance des résultats obtenus en fonction des nombres quantiques rotationnels J et K .

L'analyse théorique des intensités de raies a été réalisée en tenant compte d'un grand nombre d'interactions de différents types entre les états vibrationnels regroupés en polyade d'états en interaction. Après déduction des carrés des moments de transition de ces bandes, une liste de paramètres d'intensités a été déterminée pour toute la région étudiée. Il s'agit des moments de

transition vibrationnelle, des intensités de bandes et des coefficients d'Herman-Wallis responsables de ces interactions.

- **Etat de l'art du sujet**

L'ammoniac est une molécule importante pour la spectroscopie fondamentale [1-4]. Dans la région de l'infrarouge, plusieurs études ont été effectuées dans des laboratoires par spectroscopie à haute résolution dans le but de fournir des paramètres de raies pour certaines bandes fondamentales de NH₃ [5-14].

Pour la bande ν_2 , Guinet *et al.* [14] ont mesuré des paramètres spectroscopiques (position, intensité, élargissement et déplacement en fréquence) dans différentes conditions de température, à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier à haute résolution. Ces auteurs ont mis en évidence des divergences avec les valeurs de la base de données HITRAN [15]. Leurs mesures d'intensités montrent une différence moyenne d'environ 13 % par rapport aux intensités répertoriées dans la base de données HITRAN [15].

Dans les références [16,17], les auteurs ont mesuré des coefficients d'auto-élargissement d'environ 100 raies pour les bandes ν_1 et ν_3 , à l'aide d'un spectromètre laser à différence de fréquence. De ceci ont été déduits les forces des bandes et les moments de transition vibrationnels. Ces auteurs ont souligné que l'interaction de Coriolis avec l'harmonique $2\nu_4$ perturbe sensiblement la bande ν_1 .

Guelachvili *et al.* [18] ont mesuré des paramètres spectroscopiques d'environ 1400 raies pour les bandes ν_1 , ν_3 et $2\nu_4$ avec une résolution spectrale de 0.0054 cm^{-1} . Ces auteurs n'avaient pas pu donner des explications concernant les interactions dans la polyade formée par ces bandes.

Les auteurs de la référence [19] ont mesuré les élargissements de raies des bandes ν_1 et ν_3 , perturbées par des gaz tels que He, Ar, O₂, H₂ et N₂. En 2004, ces auteurs ont réexaminé leurs spectres à l'aide d'une procédure d'ajustement multi-spectre [20] et un profil de raies amélioré qui tient compte des effets de couplage appelé « line-mixing ». Ils ont abouti à des paramètres de line-mixing et à des valeurs plus précises des coefficients d'élargissement. Leurs formes de raie observées présentent des déviations significatives, par rapport au profil de Voigt conventionnel, qu'ils ont attribué à des effets d'interférence, au rétrécissement Dicke et la dépendance de l'élargissement en fonction de la vitesse des molécules en collision.

Kleiner *et al.* [21] ont étudié les spectres de NH₃ entre 3100 et 3700 cm^{-1} dans les bandes ν_1 , ν_3 et $2\nu_4$. Environ 1000 intensités de raies ont été analysées à l'aide d'un modèle qui repose

sur le calcul des moments de transition, en tenant compte des interactions entre les modes de vibration dans cette région. Ce travail a permis de prédire l'intensité absolue de 2700 raies, lesquelles ont été introduites dans la base de données HITRAN. Ce travail a mentionné un manque de données importantes sur les modes de vibration $4\nu_2$ et $2\nu_2+\nu_4$ afin de reproduire avec précision toutes les composantes du spectre observé dans la région de 3 μm .

Dans la référence [22], une liste de positions et d'intensités de raies dans la région comprise entre 1650 et 4000 cm^{-1} , comprenant des bandes fondamentales et des bandes de combinaison de NH₃, ont été mesurées à des températures comprises entre 300 et 1400°C.

Par ailleurs, les intensités de bande des vibrations fondamentales de NH₃ ont été mesurées par Koops *et al.* [23], en utilisant un gaz tampon haute pression pour lequel les bandes ν_1 et ν_3 se chevauchent suite au recouvrement de bandes par pression. Les valeurs théoriques des moments de transition vibrationnels pour un grand ensemble de bandes fondamentales et de combinaison de NH₃ ont été calculées par Yurchenko *et al.* [24] à l'aide d'un calcul *ab initio* des moments de transition.

D'autre part, les transitions interdites, nommées aussi transitions « permises par perturbation », dans les bandes vibrationnelles dégénérées sont extrêmement importantes pour déterminer des constantes de rotation fiables avec une grande précision [25]. Ces transitions sont généralement faibles et résultent des termes d'ordre supérieur du développement de l'Hamiltonien de rotation-vibration. La mesure des paramètres spectroscopiques de ces transitions, en particulier de leurs intensités, est importante pour établir une structure précise des niveaux ro-vibrationnels de ces bandes.

Dans ce contexte, une théorie des perturbations au troisième ordre des intensités des transitions ro-vibrationnelles permises et interdites a été développée pour les bandes fondamentales des molécules du groupe C_{3v}. Cette théorie a permis d'expliciter les moments de transition ro-vibrationnelle pour ajuster les données expérimentales d'intensités de raies des transitions permises et interdites [26,27]. Cette théorie tient compte des interactions dans et entre les bandes étudiées.

Sachant que NH₃ présente un dédoublement de raies par inversion, une modification de cette théorie a été effectuée dans la référence [25], dans laquelle les auteurs ont également mesuré les intensités de raies de plusieurs transitions interdites dans la région de la bande ν_4 régis par la règle de sélection $\Delta K = \pm 2$.

Par ailleurs, les paramètres d'élargissement par pression de N₂ et O₂ pour sept transitions ^RP(J,0) de la bande de combinaison $\nu_1 + \nu_3$ de NH₃ ont été mesurés à la température ambiante à l'aide d'un spectromètre à diode laser accordable à cavité externe [28].

Par ailleurs, pour certaines molécules présentant des spectres denses, en particulier dans les branches Q de ces molécules, le profil de raie lorentzien ne peut pas reproduire correctement les spectres expérimentaux [29]. Un traitement rigoureux de ces spectres nécessite de prendre en compte les effets d'interférence de raies. Dans ce contexte, de nombreuses recherches utilisant le profil de raie de Rosenkranz au premier ordre [30] ont été menées. Ce profil tient compte des effets de « line mixing » à pression modérée.

Ce profil est facile à intégrer dans les codes de traitement de spectres car la contribution responsable de cet effet est introduite en tant que terme supplémentaire ajouté à l'expression du profil lorentzien. Cet effet joue un rôle important dans les calculs de transfert radiatif. Ceci peut avoir un impact sur la spectroscopie moléculaire et sur les profils de température et de pression atmosphérique.

Plusieurs travaux utilisant le profil de Rosenkranz ont été publiés pour de nombreuses bandes de NH₃ auto-perturbées et perturbées par des gaz tels que He, Ar et H₂ [9,12,20,31,32]. Dans la région de 3 μm , les spectres des bandes ν_1 et ν_3 de la référence [20] montrent également un effet d'interférence évident qui a été inclus dans les ajustements de raies.

Malgré les nombreux travaux cités ci-dessus dans la région de 3 μm , les données sur les intensités de raies et les coefficients d'élargissement restent rares et incomplètes concernant les harmoniques et les bandes de combinaison de NH₃. Aucune mesure des paramètres spectroscopiques de raie n'a été effectuée pour l'harmonique $4\nu_2$ et la bande de combinaison $2\nu_2 + \nu_4$.

La région de 3 μm comporte principalement des bandes vibrationnelles ν_1 (A₁), ν_3 (E) et $2\nu_4$ (A₁+E). Deux bandes de plus faibles intensités sont également présentes dans cette région : la composante symétrique de l'harmonique $4\nu_2$ (A₁) et la bande de combinaison $2\nu_2 + \nu_4$ (E). En raison de leurs faibles intensités, ces deux bandes ne contribuent pas de manière significative à l'absorption.

A. Approche expérimentale

1. Enregistrement et calibration des spectres

Huit spectres d'absorption de NH₃ ont été enregistrés entre 1900 et 3800 cm⁻¹, en utilisant le spectromètre à transformée de Fourier à très haute résolution Bruker IFS125HR du LISA à Créteil.

La source de radiation est une lampe à filament de tungstène, à basse pression, refroidie à l'eau.

L'instrument est équipé d'un détecteur InSb, refroidi à l'azote liquide. Aucun filtre optique n'a été utilisé. Dans cette expérience, la bande passante de 1900 à 3800 cm⁻¹ est limitée par le détecteur InSb et par le filtre électronique utilisé. Tous les compartiments du spectromètre sont mis sous vide pour limiter l'absorption de certaines molécules atmosphériques, à savoir la vapeur d'eau (H₂O) et le gaz carbonique (CO₂). On utilise une pompe turbomoléculaire permettant d'atteindre un vide en dessous de 0.03 Pa. Cette pression est trop faible pour induire une modification de la fonction d'appareil du spectromètre. La largeur correspondante à cette pression est d'environ 1.5×10^{-7} cm⁻¹ (estimé avec un coefficient d'élargissement $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0.5$ cm⁻¹.atm⁻¹), très inférieure à la résolution spectrale de 0.008 cm⁻¹. Cette pression est laissée se stabiliser suffisamment longtemps avant de commencer un enregistrement de spectre.

Le diamètre de l'iris de ce spectromètre a été réglé à 1.7 mm afin d'optimiser l'intensité du rayonnement infrarouge arrivant sur le détecteur avec un rapport signal/bruit convenable pour le traitement des spectres sans perdre en résolution.

Ces spectres ont été enregistrés avec une vitesse de déplacement du miroir mobile correspondant à une modulation de 40 kHz du laser He-Ne et une différence de marche optique maximale de 112.5 cm, ce qui correspond à une résolution de 0.008 cm⁻¹ selon la définition de Bruker (résolution = 0.9/MOPD avec MOPD : *Maximum Optical Path Difference*).

La bouteille de NH₃ a été fournie par Sigma Aldrich avec une pureté de 99 %, et a été utilisée sans purification supplémentaire. Pour toutes les mesures, l'échantillon était introduit dans une cellule en Pyrex, équipée de fenêtres en CaF₂, fournissant un trajet d'absorption de 12.4 ± 0.1 cm. La pression introduite dans la cellule a été mesurée à l'aide de deux manomètres capacitifs calibrés, de modèles MKS Baratron, avec des échelles de 10 et 100 Torr

respectivement, qui offrent une précision de lecture de 0.12 %. En tenant compte des incertitudes dues aux petites variations de pression lors de l'enregistrement (~ 0.35 %), nous avons estimé l'incertitude de mesure des pressions à 0.5 %. Tous les spectres ont été enregistrés à la température ambiante stabilisée à 295 ± 1 K.

NH₃ pouvant s'adsorber sur les parois de la cellule, ce problème a été résolu en procédant à une passivation ces parois à plusieurs reprises avec du NH₃ jusqu'à saturation. Ensuite, la pression de chaque échantillon est laissée stabiliser suffisamment longtemps (en surveillant constamment la pression dans la cellule) avant de commencer l'enregistrement des spectres à différentes pressions.

La température a été mesurée à l'aide de deux sondes collées aux extrémités de la cellule. On commence l'enregistrement du spectre après stabilisation en température et pression de la cellule. Aucune correction de température dans les mesures de paramètres de raies n'a été nécessaire car la contribution de la variation de température à l'incertitude totale est si faible (0.34 %) pour améliorer les valeurs mesurées.

La procédure suivante a été utilisée pour l'enregistrement de spectres : tout d'abord, un spectre de référence (cellule vide) a été enregistré à la résolution 0.008 cm^{-1} . Ensuite les spectres ont été enregistrés à la même résolution pour huit pressions de NH₃. Cette série de spectres a été utilisée pour la détermination des intensités et des coefficients d'auto-élargissement pour les différentes bandes de NH₃ dans la région spectrale étudiée.

Les conditions expérimentales de ces spectres, relatives aux différents composants du spectromètre, sont regroupées dans le **Tableau 3.1**. Les détails sur les pressions et le nombre de scans pour chaque spectre figurent dans le **Tableau 3.2**.

Tableau 3.1 : Conditions expérimentales utilisées pour enregistrer les spectres infrarouges de l'ammoniac pur.

Source	Lampe de tungstène
Détecteur	InSb
Séparatrice	Ge/KBr
Différence de marche optique maximale (MOPD)	112.5 cm^{-1}
Résolution optique = $0.9/\text{MOPD}$	0.008 cm^{-1}
Diamètre de l'iris	1.7 mm
Fonction d'apodisation	Boxcar
Correction de phase	Mertz
Résolution de phase	0.5 cm^{-1}
Jauges de pression	MKS Baratron (10 et 100 Torr)

Tableau 3.2 : Détails sur les pressions et le nombre de scans utilisés pour enregistrer les spectres infrarouges de l'ammoniac pur.

Numéro du spectre	P_{NH_3} (Torr)	Nombre de scans
S1	1.310 (7)	800
S2	2.144 (11)	320
S3	4.418 (22)	320
S4	5.548 (28)	800
S5	7.086 (35)	320
S6	9.811 (49)	800
S7	12.76 (6)	320
S8	16.32 (8)	320

Le spectre S5, présenté dans la *Figure 3.1*, montre les différentes bandes d'absorption de la région étudiée.

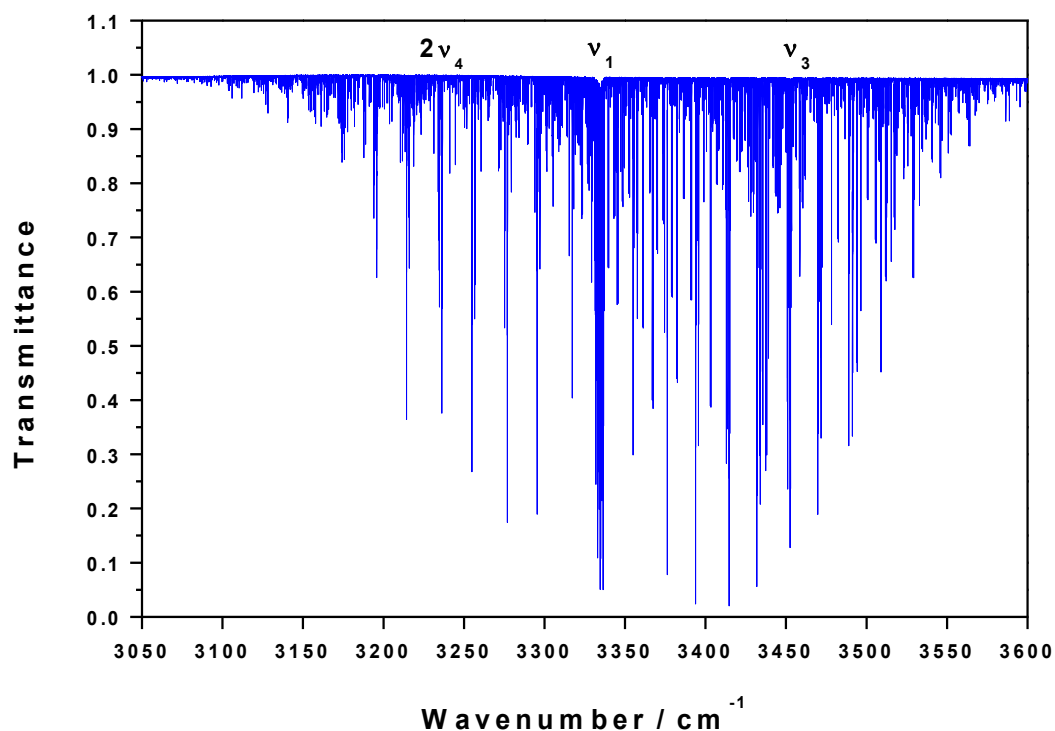


Figure 3.1 : Spectre enregistré à haute résolution de NH_3 dans la région spectrale $3050\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ à une pression de 7.086 Torr. Cette région spectrale correspond à l'absorption des bandes ν_1 , ν_3 , $2\nu_4$ et $4\nu_2$. La température était de 295 K et la longueur du trajet optique est 12.4 cm.

2. Méthode d'ajustement des spectres

Les spectres ont été analysés en tenant en compte de l'effet d'interférence entre les raies en utilisant l'expression suivante du coefficient d'absorption, qui peut s'écrire comme la somme d'une lorentzienne et d'un terme d'interférence [30,34-39] :

$$\alpha(\sigma) = \alpha_{Lor}(\sigma) + \alpha_{mix}(\sigma) \quad (3.1)$$

$$\text{avec} \quad \alpha_{Lor}(\sigma) = \frac{1}{\pi} \sum_{linesk} S_k \frac{\gamma_k}{(\sigma - \sigma_k)^2 + \gamma_k^2} \quad (3.2)$$

$$\alpha_{mix}(\sigma) = \frac{1}{\pi} \sum_{linesk} S_k \frac{Y_k(\sigma - \sigma_k)}{(\sigma - \sigma_k)^2 + \gamma_k^2} \quad (3.3)$$

Dans ces équations, k représente la transition $\nu_i J_i \rightarrow \nu_f J_f$, S_k son intensité intégrée (cm⁻²), σ_k son nombre d'onde (cm⁻¹) qui inclue le déplacement en fréquence dû aux collisions, γ_k sa largeur collisionnelle (cm⁻¹), et Y_k son paramètre d'interférence sans unité. Ce dernier paramètre est lié aux éléments non diagonaux de la matrice de relaxation [35,39], alors que la largeur et le déplacement collisionnels sont donnés par les éléments diagonaux de cette matrice.

Soulignons que pour $Y = 0$, l'équation (3.1) exprime une somme de lorentziennes, et le spectre de la molécule sera donné par une somme des profils de Voigt.

Une procédure d'ajustement multi-pression a été utilisée pour extraire les paramètres spectroscopiques des raies rotationnelles des bandes ν_1 , ν_3 , $2\nu_4$ et $4\nu_2$. Cette procédure consiste en une méthode des moindres carrés non linéaires, dans laquelle les paramètres de raie (paramètres de fit) S_k , σ_k , γ_k , Y_k et sa hauteur ont été déterminés en ajustant des petits intervalles de fréquence (inférieure à 1 cm⁻¹) contenant une ou plusieurs raies.

Les ajustements des spectres enregistrés ont été analysés avec ($Y_k \neq 0$) et sans ($Y_k = 0$) prise en compte de l'effet d'interférence.

Le spectre observé $\tau^c(\sigma)$ est modélisé par le produit de convolution du profil collisionnel donné par l'équation (3.1) par le profil Doppler sans oublier la convolution par la fonction d'appareil approximée par une fonction sinus cardinale.

$$\tau^c(\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} F_{App}(\sigma - \sigma') \times \exp \left[-L \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha_{Dopp}(\sigma' - \sigma'') \alpha(\sigma'') d\sigma'' \right] d\sigma' \quad (3.4)$$

L représente la longueur de la cuve. Dans cette procédure de fit multi-pression, tous les spectres enregistrés à toutes les pressions ont été ajustés successivement en utilisant deux profils différents.

Les spectres observés des bandes ν_1 et ν_3 ont été ajustés avec le profil de Rosenkranz donné par l'équation (3.1). Ceux des bandes $2\nu_4$ et $4\nu_2$, ne présentant pas d'effet d'interférence en raison de leur grand écart d'inversion, ont été ajustés à l'aide du profil de Voigt, en utilisant l'équation (3.2).

Les paramètres recherchés sont la position de la raie σ_k , l'intensité S_k , la largeur γ_k , le déplacement σ_k et le paramètre d'interférence Y_k .

Un exemple de fit de raies, utilisant la procédure d'ajustement multi-pression, est représenté sur les **Figures 3.2** et **3.3**, et illustre un profil théorique qui s'adapte parfaitement au spectre enregistré expérimentalement. Dans ces deux figures, la figure de dessus reflète l'accord entre les spectres observés et calculés, et les écarts entre ces spectres sont représentés dans le panneau de dessous.

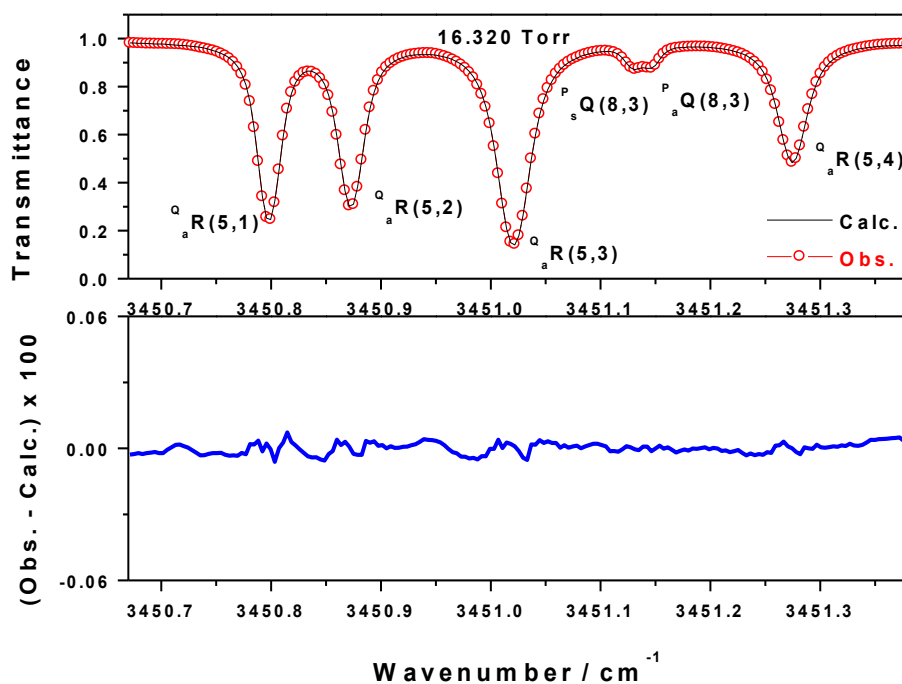


Figure 3.2 : Le panneau du haut représente les bandes ν_1 et ν_3 de NH_3 observées dans le spectre S5 du **Tableau 3.2** (points blancs du tracé rouge) et dans le spectre calculé (courbe noire), pour un diamètre d'ouverture de 1.7 mm, une différence de marche optique maximale de 112.5 cm et un profil de Rosenkranz. Le panneau du bas représente en bleu les résidus (différences entre les spectres calculé et observé).

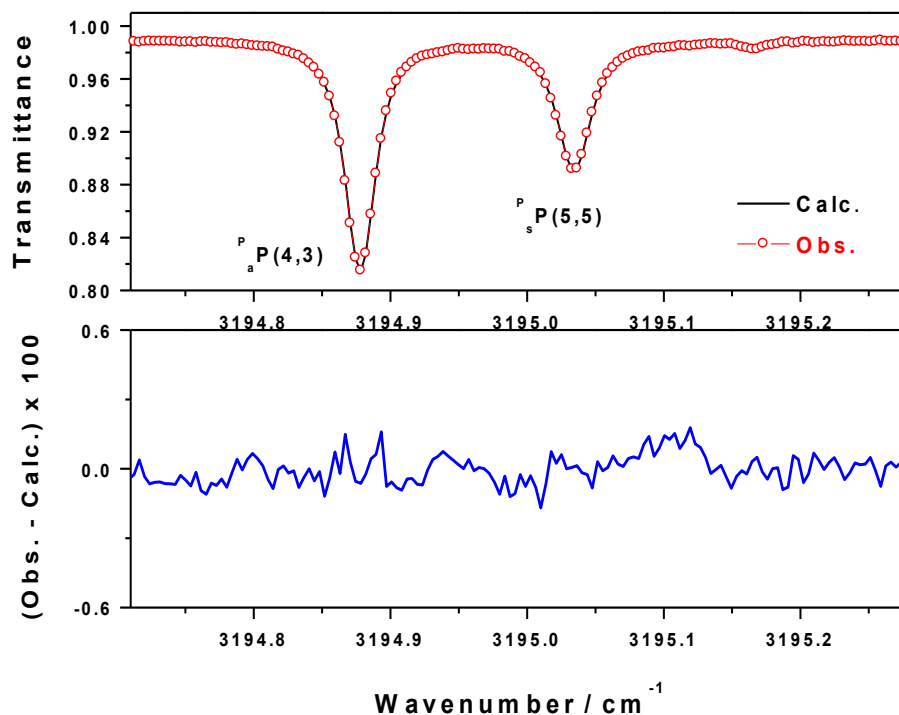


Figure 3.3 : Le panneau de dessus représente la bande $2\nu_4$ de NH_3 observée dans le spectre S5 du **Tableau 3.2** (points blancs du tracé rouge) et dans le spectre calculé (en noir), pour un diamètre d'ouverture de 1.7 mm, une différence de marche optique de 112.5 cm et un profil de Voigt.

Le panneau de dessous représente en bleu les résidus (différences entre les spectres calculé et observé).

Comme mentionné ci-dessus, la ligne de base (exprimée par la hauteur de la raie dans la procédure de fit) a été ajustée par une ligne horizontale dans l'intervalle de fréquence d'analyse.

Pour tenir compte de la fonction d'appareil due au diaphragme de l'interféromètre, nous avons effectué une 2^{ème} analyse de 60 raies de la bande ν_3 , en utilisant une méthode multi-spectre qui prend en compte aussi bien l'ouverture du diaphragme de diamètre 1.7 mm (fonction trou) que de la fonction sinus cardinale, associée à la différence de marche maximale de l'instrument. La différence entre les résultats obtenus avec et sans prise en compte de la « fonction trou » est pratiquement égale aux erreurs expérimentales, avec un écart de 2 %, inférieure aux incertitudes indiquées (3 à 4 %). De plus, les déviations standards (SD), dérivées des ajustements linéaires des paramètres de raies obtenus par la méthode multi-spectre en fonction de la pression, sont généralement plus grandes que celles issues de la méthode multi-pression. A faible pression, nos spectres présentent, au niveau de la ligne de base, des franges d'interférence Fabry-Pérot d'environ 0.6 cm^{-1} d'intervalle spectral libre (voir **Figure 3.4**), correspondant probablement à l'épaisseur des fenêtres en CaF_2 de la cellule d'absorption. Comme illustré dans la **Figure 3.5**, cet intervalle peut contenir au moins huit raies sur une

ligne de base constante. Ceci permet de s'affranchir des variations de la ligne de base dans la procédure de fit sans tenir compte de l'influence de ces franges.

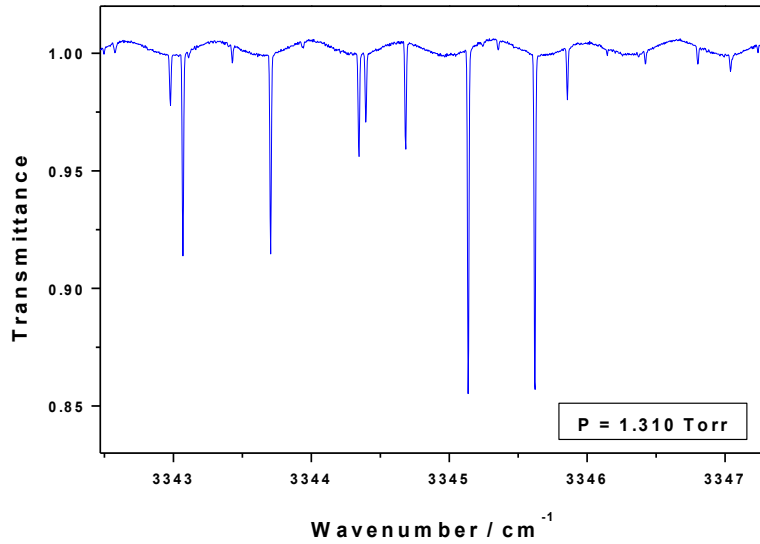


Figure 3.4 : Franges d'interférence Fabry-Perot d'intervalle spectral libre d'environ 0.6 cm^{-1} dues aux réflexions sur les faces des fenêtres en CaF_2 de la cellule d'absorption.

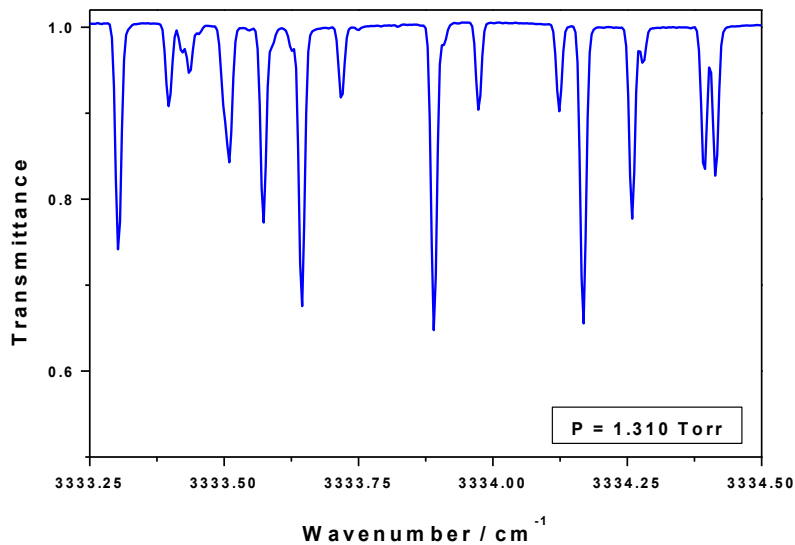


Figure 3.5: Intervalle de fréquence d'environ 0.6 cm^{-1} contenant de nombreuses raies et illustrant une ligne de base pratiquement constante.

3. Analyse des incertitudes

Les analyses des études des profils de raies ont montré que les incertitudes statistiques (déviations standard) sur les paramètres recherchés, déduits à partir des procédures d'ajustement de moindres carrés non linéaires, ont tendance à sous-estimer les erreurs de

mesure. Les paramètres collisionnels mesurés au laboratoire sont toujours accompagnés d'erreurs qu'il faut évaluer avec précision. Or, il est difficile de répertorier et d'évaluer avec précision ces erreurs expérimentales puisqu'elles proviennent de différentes sources.

Dans l'analyse des spectres, les paramètres de raies mesurés peuvent être déduits à partir d'une valeur moyenne sur les mesures effectuées pour la même raie dans tous les spectres traités. À partir des écarts des paramètres mesurés par rapport à leur moyenne, nous pouvons aboutir à une estimation fiable de l'incertitude de mesure.

La formule suivante a été utilisée afin de prendre en compte les erreurs de tous les paramètres physico-chimiques, impliquées dans l'incertitude de la grandeur mesurée. Dans notre cas, la relation qui permet d'évaluer l'incertitude absolue ΔS_0 sur l'intensité d'une raie S_0 , s'écrit :

$$\frac{\Delta S_0}{S_0} = \left(\text{Unc}_{\text{Syst}}^2 + \text{Unc}_{\text{Fit}}^2 + \text{Unc}_I^2 + \text{Unc}_P^2 + \text{Unc}_{PL}^2 + \text{Unc}_T^2 \right)^{1/2} \quad (3.5)$$

Avec : $\text{Unc}_I = 1 \%$, l'incertitude liée à la pureté du gaz,

$\text{Unc}_P = 0.5 \%$, l'incertitude liée à la mesure de pression. Il faut, en particulier, choisir la jauge la plus adéquate pour le domaine de pression utilisé,

$\text{Unc}_{PL} = 0.81 \%$, l'incertitude de mesure de la longueur de la cellule,

$\text{Unc}_T = 0.34 \%$, l'incertitude de mesure de la température du gaz,

Unc_{Fit} , l'incertitude provenant du fit linéaire tracé avec le logiciel ORIGIN. Elle varie d'une raie à l'autre et dépend surtout du caractère « isolé ou non », ou « intense ou non » de la raie considérée. Une raie isolée aura une faible valeur d'incertitude, et une raie bien intense sera mesurée avec précision qu'une raie de faible intensité,

Unc_{Syst} qui correspond à l'erreur systématique, liée principalement à la non-linéarité de la réponse du détecteur et à un mauvais niveau de la ligne de base (niveau de transmission différent de 0). Dans ce travail, nous l'avons estimé à 2 % [40].

Notons qu'ici le détecteur InSb possède une courbe de réponse pratiquement linéaire dans le domaine de fréquence étudié. En conséquence, c'est l'observation de la ligne de base et la qualité du fit qui représente les sources d'erreurs systématiques.

Nous pouvons constater que les erreurs systématiques (Unc_{Syst}) et la déviation standard des fits linéaires en fonction de la pression contribuent majoritairement aux incertitudes des paramètres de raies mesurés.

Les contributions des différentes sources d'erreur sont illustrées dans les **Figures 3.6 et 3.7** pour les intensités des bandes ν_3 et $2\nu_4$ respectivement.

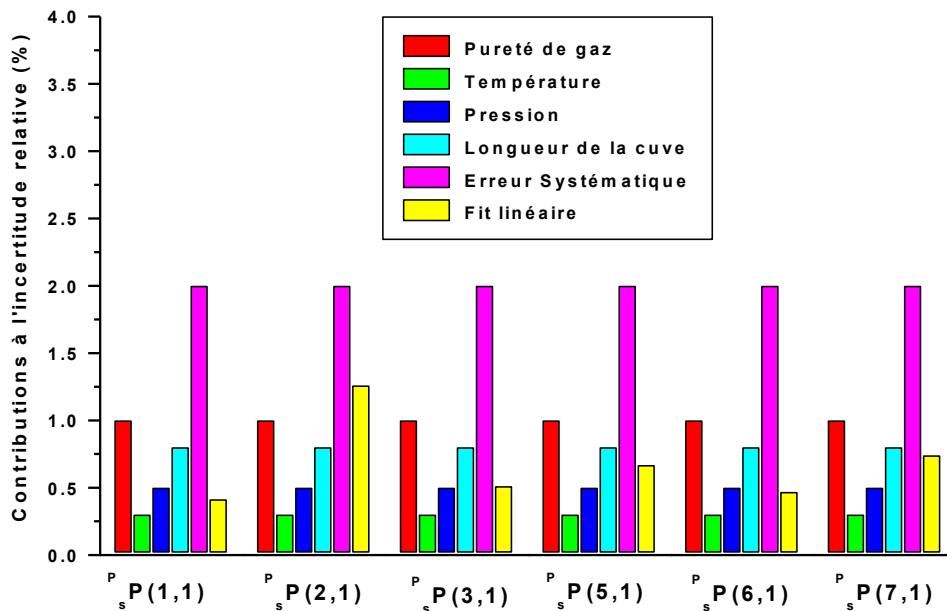


Figure 3.6 : Contributions des différentes sources d'incertitudes évaluées pour les intensités mesurées de 6 raies de la bande ν_3 de NH_3 .

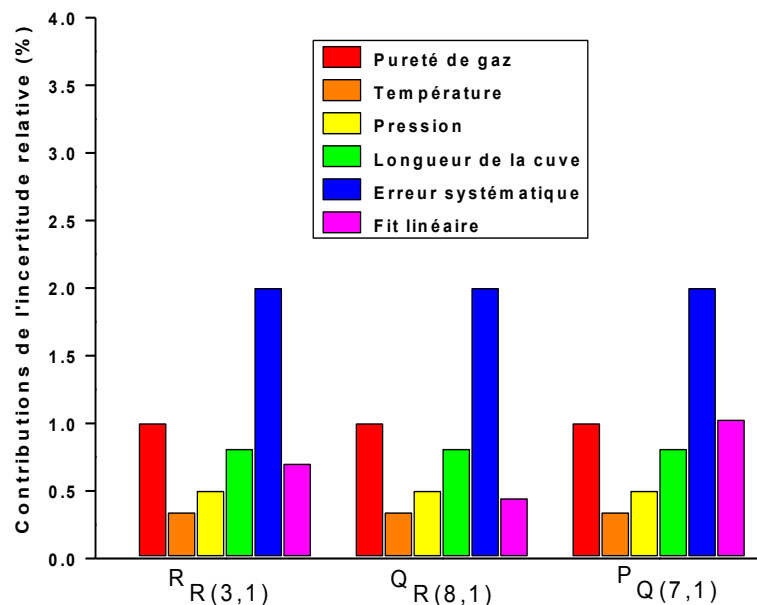


Figure 3.7 : Contributions des différentes sources d'incertitudes évaluées pour les intensités mesurées de 3 raies de la bande $2\nu_4$ de NH_3 .

B. Analyse et comparaisons avec la littérature

I. Détermination des paramètres d'intensités

I.1 Analyse des résultats obtenus pour les bandes ν_1 , ν_3 , $2\nu_4$ et $4\nu_2$

Les intensités de raies ont été mesurées pour un grand nombre de raies de nombre quantiques rotationnels J et K , allant de 0 à 11 et de 0 à 12 respectivement. Pour chaque raie, l'intensité absolue S_0 (en $\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$) est déduite de l'intensité intégrée S_k , extraite de la procédure de fit à l'aide des équations (3.1) et (3.2), en tenant compte ($Y_k \neq 0$) ou non ($Y_k = 0$) des effets de *line mixing*. Il faut tracer S_k (en cm^{-2}) en fonction de la pression P de NH₃ (en atm). De ceci, une droite passant par l'origine de pente S_0 est obtenue puisqu'elle vérifie l'équation linéaire :

$$S_k = S_0 \times P$$

Les *Figures 3.8*, *3.9* et *3.10* représentent l'évolution des intensités de raies des bandes ν_1 , ν_3 et $2\nu_4$ en fonction de la pression et confirment une tendance linéaire de l'intensité en fonction de la pression de NH₃. Les pentes de ces régressions linéaires donnent les intensités absolues des raies S_0 .

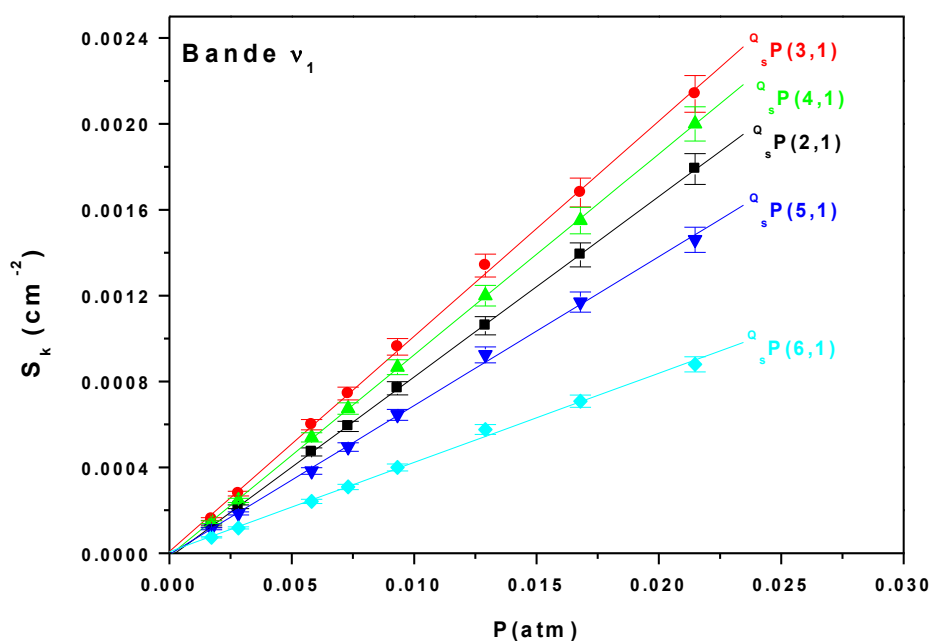


Figure 3.8 : Intensités intégrées des raies de la sous-branche $^oP(J,K)$ de la bande ν_1 en fonction de P . Les barres d'erreurs ont été calculées à l'aide de la formule (3.5).

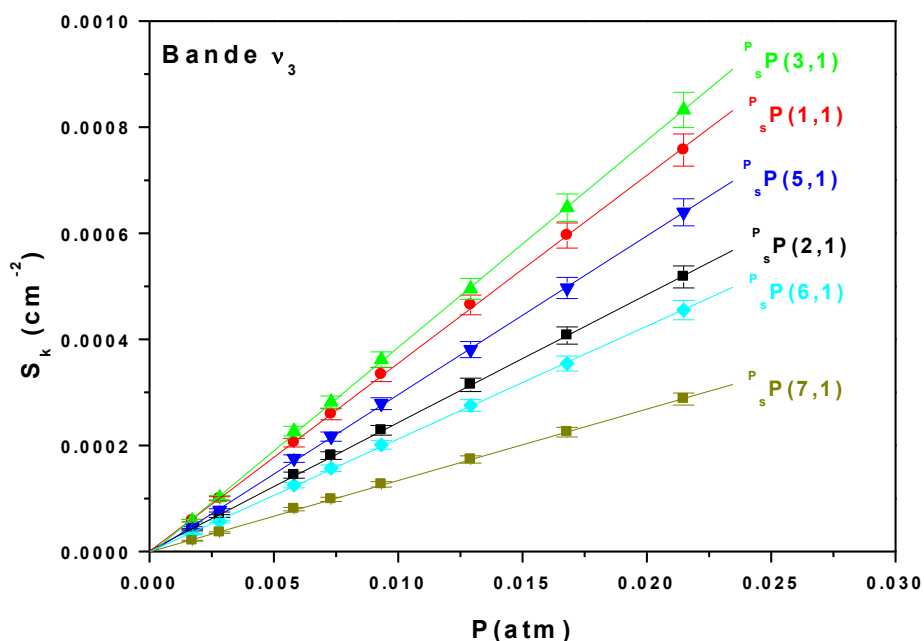


Figure 3.9 : Intensités intégrées des raies de la sous-branche $P(J,K)$ de la bande ν_3 en fonction de P . Les barres d'erreurs ont été calculées à l'aide de la formule (3.5).

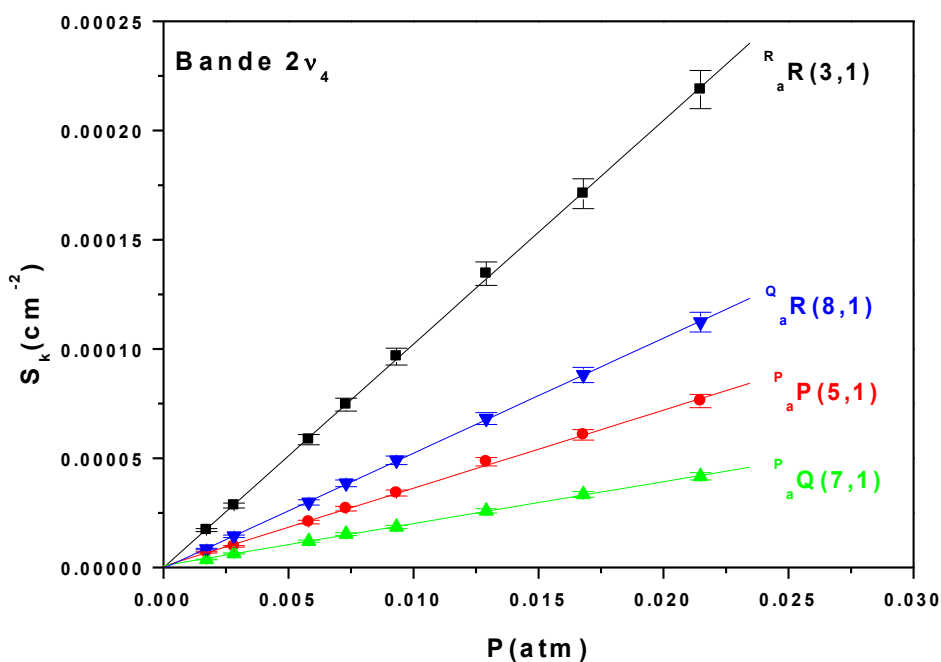


Figure 3.10 : Intensités intégrées des raies de la bande $2\nu_4$ en fonction de P . Les barres d'erreurs ont été calculées à l'aide de la formule (3.5).

En utilisant le profil de Rosenkranz, nous avons mesuré à la température ambiante les intensités absolues de 512 raies dans les branches P , Q et R des bandes ν_1 et ν_3 de NH_3 . Pour

les bandes 2ν₄ et 4ν₂, les mesures ont été effectuées pour environ 334 raies en utilisant un profil de Voigt.

Ces raies appartiennent à la région spectrale qui s'étend de 3050 à 3600 cm⁻¹. La totalité de ces mesures sont données dans l'Annexe 1 de ce manuscrit. Le **Tableau 3.3** présente un extrait de ces résultats avec leurs incertitudes en fonction des nombres quantiques *J* et *K*. Pour les raies interdites (permises par perturbation) dans la bande 2ν₄, les résultats sont données dans l'annexe 2 pour les sous-branches Δ*K* = ± 2 et Δ*K* = ± 3.

Ces incertitudes ont été calculées à l'aide de l'équation (3.5). Cela conduit à une précision moyenne sur les intensités de raies d'environ 3 % pour les bandes ν₁ et ν₃, et de 4 % pour la bande 2ν₄. Pour la bande 4ν₂ de faible intensité, la précision des mesures est moins bonne avec une moyenne d'environ 6 %.

Tableau 3.3: Extrait de mesures d'intensités et du carré des moments de transition de raies avec leurs incertitudes pour quelques transitions des bandes ν₁, ν₃ et 2ν₄.

Position (cm ⁻¹)		Local upper quanta	Local lower quanta	S ₀ (cm ² .atm ⁻¹)	R ² (Debye ²)
3295.425440	1000	1 1 s E'' E''	2 1 a E'' E'	0.0825 ± 0.0020	0.9074E-03 ± 0.2200E-04
3297.185820	1000	1 1 a E'' E'	2 1 s E'' E''	0.0842 ± 0.0021	0.9256E-03 ± 0.2308E-04
3276.921500	1000	2 0 a A1'A2''	3 0 s A2'A2'	0.2355 ± 0.0058	0.5910E-03 ± 0.1455E-04
3275.236330	1000	2 1 s E'' E''	3 1 a E'' E'	0.1029 ± 0.0026	0.7612E-03 ± 0.1923E-04
3276.962120	1000	2 1 a E'' E'	3 1 s E'' E''	0.1013 ± 0.0025	0.7490E-03 ± 0.1848E-04
3275.336520	1000	2 2 s E' E'	3 2 a E' E''	0.0682 ± 0.0017	0.9560E-03 ± 0.2383E-04
3277.089800	1000	2 2 a E' E''	3 2 s E' E'	0.0692 ± 0.0017	0.9695E-03 ± 0.2382E-04
3254.922630	1000	3 0 s A2'A2'	4 0 a A1'A2''	0.1896 ± 0.0047	0.5289E-03 ± 0.1311E-04
3254.946260	1000	3 1 s E'' E''	4 1 a E'' E''	0.0958 ± 0.0024	0.6999E-03 ± 0.1753E-04
3256.630890	1000	3 1 a E'' E'	4 1 s E'' E''	0.0931 ± 0.0023	0.6798E-03 ± 0.1679E-04
3255.023380	1000	3 2 s E' E'	4 2 a E' E''	0.0775 ± 0.0019	0.5365E-03 ± 0.1315E-04
3256.731770	1000	3 2 a E' E''	4 2 s E' E'	0.0790 ± 0.0020	0.5466E-03 ± 0.1384E-04
3255.168150	1000	3 3 s A2'A2''	4 3 a A1'A2'	0.0995 ± 0.0026	0.9444E-03 ± 0.2468E-04
3256.920760	1000	3 3 a A1'A2''	4 3 s A2'A2''	0.0947 ± 0.0024	0.8983E-03 ± 0.2277E-04
3406.802850	0010	1 0 a A2'E''	2 1 a E'' E'	0.0343 ± 0.0009	0.1216E-03 ± 0.3192E-05
3407.218250	0010	1 0 s A2'E'	2 1 s E'' E''	0.0316 ± 0.0009	0.1121E-03 ± 0.3191E-05
3414.971700	0010	1 1 a E'' E'	2 2 a E' E''	0.0638 ± 0.0019	0.1069E-03 ± 0.3184E-05
3415.409910	0010	1 1 s E'' E''	2 2 s E' E'	0.0685 ± 0.0017	0.1148E-03 ± 0.2848E-05
3386.264310	0010	2 0 a A1'E''	3 1 a E'' E'	0.0384 ± 0.0010	0.1374E-03 ± 0.3578E-05
3386.659860	0010	2 0 s A1'E'	3 1 s E'' E''	0.0391 ± 0.0010	0.1399E-03 ± 0.3577E-05
3394.414710	0010	2 1 a E'' E'	3 2 a E' E''	0.0635 ± 0.0020	0.1288E-03 ± 0.4058E-05
3394.832600	0010	2 1 s E'' E''	3 2 s E' E'	0.0637 ± 0.0016	0.1292E-03 ± 0.3246E-05
3402.934820	0010	2 2 a E' A2''	3 3 a A1'A2'	0.2013 ± 0.0050	0.1241E-03 ± 0.3082E-05
3403.384060	0010	2 2 s E' A2'	3 3 s A2'A2''	0.1919 ± 0.0050	0.1183E-03 ± 0.3082E-05
3365.428230	0010	3 0 a A2'E''	4 1 a E'' E'	0.0378 ± 0.0009	0.1603E-03 ± 0.3816E-05
3365.808570	0010	3 0 s A2'E'	4 1 s E'' E''	0.0371 ± 0.0009	0.1573E-03 ± 0.3815E-05
3373.567410	0010	3 1 a E'' E'	4 2 a E' E''	0.0521 ± 0.0013	0.1392E-03 ± 0.3473E-05
3373.953490	0010	3 1 s E'' E''	4 2 s E' E'	0.0547 ± 0.0014	0.1461E-03 ± 0.3740E-05
3382.046060	0010	3 2 a E' A2''	4 3 a A1'A2'	0.1564 ± 0.0039	0.1361E-03 ± 0.3393E-05
3382.477760	0010	3 2 s E' A2'	4 3 s A2'A2''	0.1575 ± 0.0039	0.1370E-03 ± 0.3393E-05
3205.048630	0002	1 0 s A2'E'	2 1 s E'' E''	0.0066 ± 0.0002	0.2479E-04 ± 0.7511E-06
3205.846410	0002	1 0 a A2'E''	2 1 a E'' E'	0.0061 ± 0.0002	0.2290E-04 ± 0.7509E-06
3217.358360	0002	1 1 s E'' E''	2 2 s E' E'	0.0127 ± 0.0004	0.2250E-04 ± 0.7087E-06
3218.193750	0002	1 1 a E'' E'	2 2 a E' E''	0.0121 ± 0.0004	0.2143E-04 ± 0.7085E-06
3187.093960	0002	2 0 s A1'E'	3 1 s E'' E''	0.0067 ± 0.0003	0.2538E-04 ± 0.1136E-05
3188.185580	0002	2 0 a A1'E''	3 1 a E'' E'	0.0058 ± 0.0002	0.2196E-04 ± 0.7572E-06
3199.393400	0002	2 1 s E'' E''	3 2 s E' E'	0.0102 ± 0.0003	0.2187E-04 ± 0.6433E-06
3200.560840	0002	2 1 a E'' E'	3 2 a E' E''	0.0111 ± 0.0003	0.2379E-04 ± 0.6431E-06
3210.510390	0002	2 2 s E' A2'	3 3 s A2'A2''	0.0353 ± 0.0010	0.2297E-04 ± 0.6508E-06
3211.710650	0002	2 2 a E' A2''	3 3 a A1'A2'	0.0342 ± 0.0009	0.2225E-04 ± 0.5855E-06
3170.172430	0002	3 0 s A2'E'	4 1 s E'' E''	0.0062 ± 0.0002	0.2781E-04 ± 0.8971E-06
3171.718320	0002	3 0 a A2'E''	4 1 a E'' E'	0.0126 ± 0.0004	0.5649E-04 ± 0.1793E-05
3182.492210	0002	3 1 s E'' E''	4 2 s E' E'	0.0086 ± 0.0002	0.2427E-04 ± 0.5644E-06
3184.189070	0002	3 1 a E'' E'	4 2 a E' E''	0.0089 ± 0.0002	0.2510E-04 ± 0.5641E-06
3194.878170	0002	3 2 a E' A2''	4 3 a A1'A2'	0.0270 ± 0.0007	0.2477E-04 ± 0.6423E-06

I.2 Dépendance des intensités de raies en fonction de J et K

Un total de 860 intensités absolues de raies individuelles a été obtenu avec des valeurs de J et K allant de 0 à 12 (voir **Annexe 1**). Le **Tableau 3.3** et les **Figures 3.12** et **3.14** montrent que les intensités de raies augmentent avec K pour J donnés, tandis qu'elles admettent un maximum pour les multiplets ${}^P P(J,K)$ pour $K \leq 2$ et diminuent de façon monotone avec J pour les raies ayant $K > 2$.

L'intensité d'une raie est proportionnelle à la population du niveau initial de la transition. L'évolution des intensités de raies en fonction de J peut présenter un maximum correspondant au maximum de la population relative de ce niveau de rotation. En effet, la population $N_{J,K}$ d'un niveau rotationnel, qui appartient au niveau vibrationnel fondamental, est donnée par la relation d'équipartition de Boltzmann :

$$N_{J,K} \propto g_s g_{JK} \exp\left(\frac{-E_{Rot}}{kT}\right) \quad (3.6)$$

E_{Rot} est l'énergie rotationnelle donnée par l'équation (1.8) du chapitre 1, et g_{JK} est la dégénérescence de ce niveau qui vaut $2J+1$. La dégénérescence g_s est due au spin nucléaire. La population $N_{J,K}$ s'écrit alors :

$$N_{J,K} \propto g_s (2J+1) \exp\left(\frac{-E_{Rot}}{kT}\right) \quad (3.7)$$

L'évolution de la population $N_{J,K}$ de NH₃ en fonction du nombre quantique J est illustrée, pour $K = 1$ sur la **Figure 3.11**.

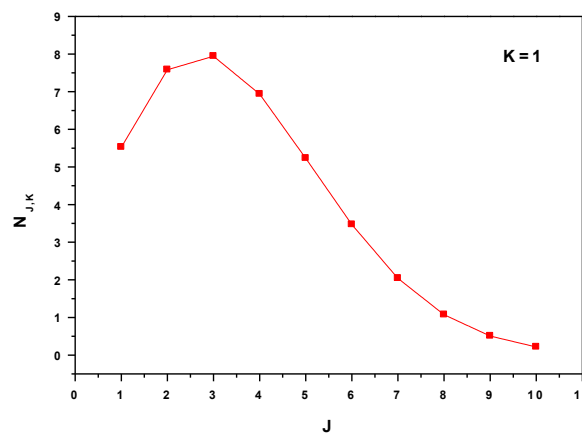


Figure 3.11: Variation de la population d'un niveau rotationnel $N_{J,K}$ de NH₃ en fonction du nombre quantique rotationnel J pour $K=1$.

Notons sur la **Figure 3.11** un maximum observé pour $J_{max} = 3$, indiquant que ce niveau est le plus peuplé pour cette valeur de K . Il correspond au maximum des courbes d'intensités en fonction de J dans les **Figures 3.12** et **3.14** ci-dessous.

En annulant la dérivée de N_{JK} en fonction de J , on aboutit à :

$$J_{max} = \sqrt{\frac{kT}{hcB}} - 0.5 \approx 3$$

Au-delà de ce maximum, la population des niveaux décroît lorsque J augmente.

Par ailleurs, nous constatons que les intensités de raies des transitions ayant un poids statistique nucléaire $g_s = 4$ (pour $K = 0, 3p, p = 1, 2, 3, \dots$) sont très grandes par rapport à celles ayant un poids statistique $g_s = 2$ ($K \neq 3p$).

Notons aussi que les variations d'intensités de raies sont moins systématiques pour les raies de la bande $4\nu_2$ et pour les transitions interdites de la bande $2\nu_4$, que pour les bandes ν_1 et ν_3 qui présentent des variations nettes et plus prononcées en fonction de J et K .

I.3 Comparaison des intensités de raies avec des travaux antérieurs

A première vue, les résultats donnés dans le **Tableau 3.3** et l'**Annexe 1** montrent une légère différence entre les transitions symétriques (s) et antisymétriques (a). Les intensités des transitions symétriques sont légèrement plus faibles que celles des transitions antisymétriques. Sur les **Figures 3.12** et **3.13**, les données des références [15,20,21] avec leurs barres d'erreurs (si elles existent) sont comparées avec nos résultats. Pour la bande ν_1 , nos valeurs des intensités de raies sont environ 6 % plus grandes par rapport à celles de la référence [21]. Pour la bande ν_3 , nos valeurs sont environ 5 % inférieures à celles de cette référence. Lorsque nous considérons les erreurs expérimentales de deux données, un accord satisfaisant peut être conclu pour les deux bandes.

Nos valeurs présentent un accord raisonnable avec celles de Pine *et al.* [16] pour 55 raies étudiées en commun de la bande ν_1 ; la moyenne des différences est de 7 %. Pour la bande ν_3 , l'accord est meilleur avec une différence d'environ 4 % pour 13 raies mesurées en commun. Concernant la bande $2\nu_4$, en comparant nos données avec celles de la référence [21], une

différence moyenne d'environ 13 % est obtenue. Par ailleurs, la plupart de ces données sont plus petites que les nôtres.

La **Figure 3.14** montre l'évolution en fonction de J des intensités de raies des transitions $^P P(J,K)$ dans la bande $2\nu_4$ de NH_3 pour $K = 1, 2$ et 3 . Cette figure montre aussi les valeurs mesurées par Kleiner *et al.* [21] ainsi que les valeurs issues de la base de données HITRAN 2016 [15]. Cette comparaison montre un bon accord entre nos mesures et celles de ces références.

Notons que les valeurs de HITRAN 2016 [15] sont celles prédites à l'aide des paramètres d'intensités de la référence [21] et le modèle théorique de la référence [27], ayant reproduit les raies expérimentales avec une différence d'environ 9.5 %, supérieure à l'incertitude de la référence [21] estimée à 6 %.

Le désaccord apparent, indiqué par certains points bleus sur les figures suivantes, entre le présent travail et la référence [15], (7 et 11 % pour les bandes ν_1 et ν_3 respectivement) peut être attribué à cette différence.

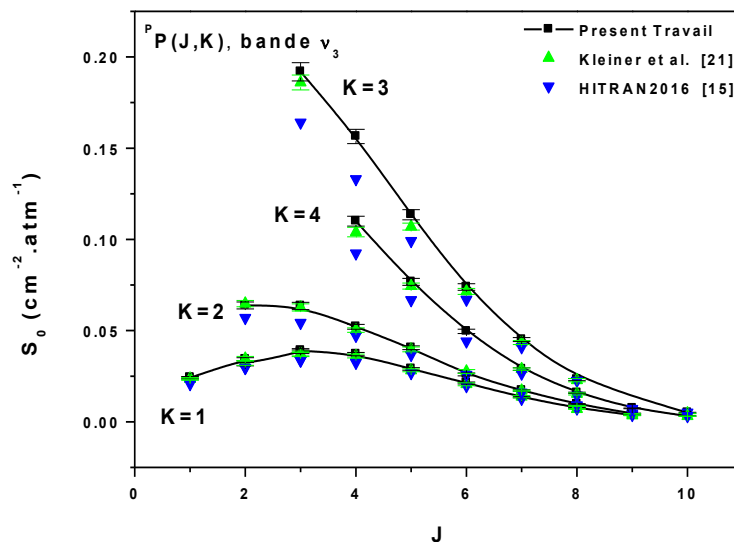


Figure 3.12 : Evolution des intensités de raies de la sous-branche $^P P(J,K)$ de la bande ν_3 en fonction de J .

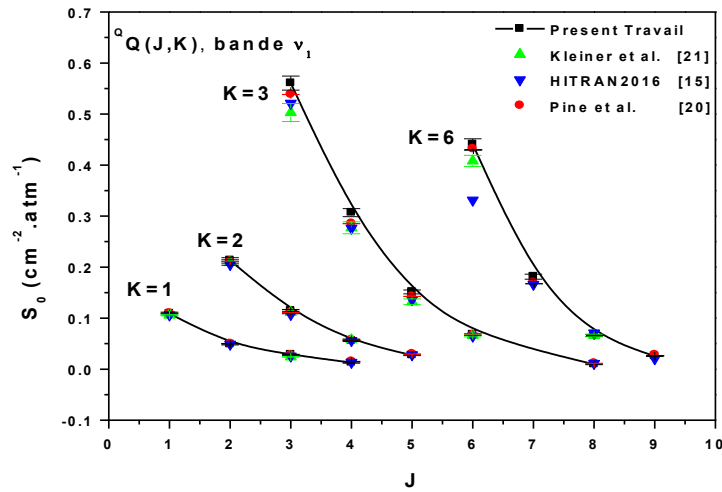


Figure 3.13 : Evolution des intensités de raies de la sous-branche $^Q Q(J,K)$ de la bande ν_1 en fonction de J .

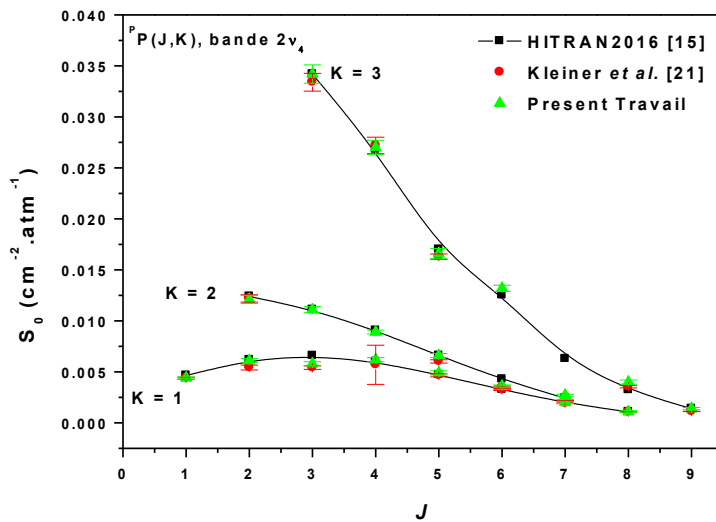


Figure 3.14 : Evolution des intensités de raies de la sous-branche $^P P(J,K)$ de la bande $2\nu_4$ en fonction de J .

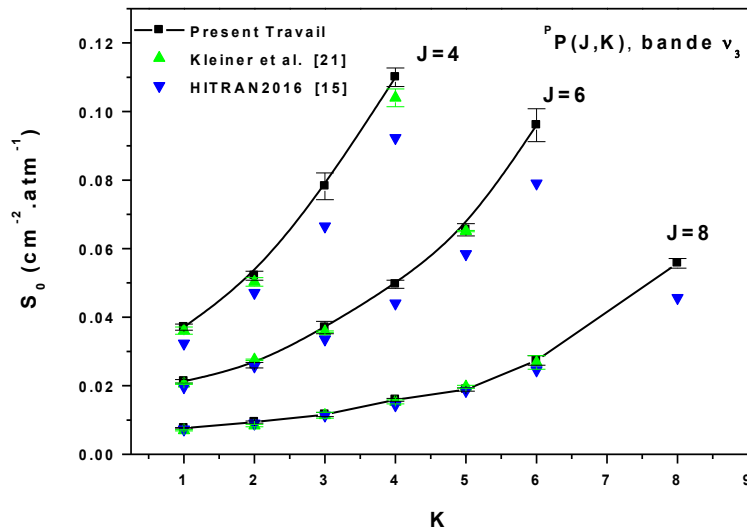


Figure 3.15 : Evolution des intensités de raies de la sous-branche $^P P$ de la bande ν_3 en fonction de K pour $J=4$, $J=6$ et $J=8$.

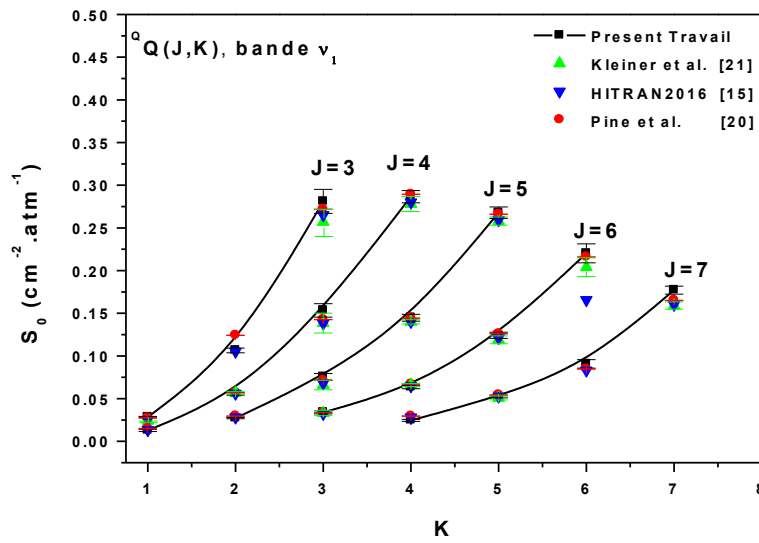


Figure 3.16: Evolution des intensités de raies de la sous-branche 0Q de la bande ν_1 en fonction de K pour $J=3 \rightarrow 7$.

I.4 Moment de transition vibrationnel, paramètres de correction et intensités de bandes

I.4.1 Démonstration et principe de calcul des intensités d'une raie rovibrationnelle

Considérons un système homogène composé d'un grand nombre de molécules sans interaction, et désignons par N_i la densité de molécules ou population de l'état $|i\rangle$:

$$N_i = \frac{N}{Q} g_i \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) \quad (3.8)$$

N est le nombre total de molécules, E_i est l'énergie de l'état $|i\rangle$, g_i est la dégénérescence de cet état y compris celle due au spin nucléaire, k est la constante de Boltzmann et T est la température. La fonction de partition Q de la molécule considérée est définie par :

$$Q = \sum_i g_i \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) \quad (3.9)$$

Nous supposons également que le système est en équilibre thermodynamique, de sorte que :

$$N_i W_{if} = N_f [A_{fi} + W_{fi}] \quad (3.10)$$

W_{if} et W_{fi} sont les taux des transitions d'absorption $i \rightarrow f$ et d'émission $f \rightarrow i$.

Dans un milieu moléculaire à la température T , les populations des niveaux 1 et 2 suivent la distribution canonique (ou loi) de Boltzmann.

$$\frac{N_i}{g_i} e^{\frac{E_i}{kT}} = \frac{N_f}{g_f} e^{\frac{E_f}{kT}} \Leftrightarrow \frac{N_f}{N_i} = \frac{g_f}{g_i} e^{\frac{-\Delta E}{kT}}$$

Avec $\Delta E = E_f - E_i$, et g_i et g_f sont les poids statistiques ou dégénérescence des niveaux inférieurs et supérieurs de la transition d'absorption.

On introduit les coefficients d'Einstein A_{fi} , B_{fi} et B_{if} pour l'émission spontanée, l'émission stimulée et l'absorption induite respectivement.

On a :
$$W_{if} = B_{if} \rho(\sigma) \quad \text{et} \quad W_{fi} = B_{fi} \rho(\sigma)$$

D'où :
$$\left[A_{fi} + B_{fi} \rho(\sigma) \right] = B_{if} \rho(\sigma) \frac{g_i}{g_f} e^{\frac{\Delta E}{kT}} \quad (3.11)$$

Dans ces expressions, $\rho(\sigma)$ est la densité d'énergie du champ de rayonnement à la fréquence σ_{fi} telle que : $E_f - E_i = h\sigma_{if}$.

Dans la limite des hautes températures ($T \rightarrow \infty$), on a $\rho(\sigma) \rightarrow \infty$ (formule de Planck). La relation précédente implique que :

$$g_i B_{if} = g_f B_{fi} \quad \Leftrightarrow \quad g_1 W_{12} = g_2 W_{21}$$

L'équation (3.11) peut alors être écrite sous la forme :

$$\rho(\sigma) = \frac{A_{fi} / B_{if}}{\frac{N_i}{N_f} \frac{B_{if}}{B_{fi}} - 1} = \frac{A_{fi} / B_{fi}}{e^{\frac{\Delta E}{kT}} - 1} \quad (3.12)$$

On sait cependant qu'à l'équilibre thermodynamique, $\rho(\sigma)$ doit s'identifier à la fonction de Planck telle que :

$$\rho(\sigma) = \frac{A_{fi} / B_{fi}}{e^{\frac{\Delta E}{kT}} - 1} = \frac{8\pi h \sigma^3}{c^3} \left(\exp\left(\frac{h\sigma}{kT}\right) - 1 \right)^{-1} \quad (3.13)$$

Par identification :
$$A_{fi} = \frac{8\pi h \sigma^3}{c^3} B_{fi} \quad (3.14)$$

Considérons maintenant la variation de la densité d'énergie lorsque le rayonnement traverse une tranche dz pendant dt . En faisant un bilan d'énergie des rayonnements absorbé et émis par ce milieu, on peut montrer la relation suivante :

$$\frac{d\rho}{dt} = -h\sigma\rho(\sigma) \left(N_i B_{if} - N_f B_{fi} \right) = -h\sigma N_i B_{if} \rho(\sigma) \left(1 - \frac{N_f}{N_i} \frac{B_{fi}}{B_{if}} \right) \quad (3.15)$$

A l'équilibre thermodynamique, l'équation (3.8) permet d'écrire :

$$\frac{d\rho}{dt} = -h\sigma \frac{N}{Q} g_i B_{i_f} \rho(\sigma) \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) \left(1 - \exp\left(\frac{-h\sigma}{kT}\right)\right) \quad (3.16)$$

L'intensité $I(\sigma)$ du champ de rayonnement s'écrit : $I(\sigma) = c\rho(\sigma)$

$$\Rightarrow \frac{dI}{Icdt} = \frac{h\sigma}{c} \frac{N}{Q} g_i B_{i_f} \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) \left(1 - \exp\left(\frac{-h\sigma}{kT}\right)\right) I(\sigma) \quad (3.17)$$

On définit le coefficient d'absorption du milieu moléculaire par :

$$\alpha(\sigma) = -\frac{1}{I} \frac{dI}{dl} = -\frac{h\sigma_{f_i}}{c} \frac{N}{Q} g_i B_{i_f} \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) \left(1 - \exp\left(\frac{-h\sigma_{f_i}}{kT}\right)\right) \quad (3.18)$$

Ce coefficient est proportionnel à la densité des molécules, mais inversement proportionnel à la fonction de partition Q .

On définit le coefficient d'absorption intégré ou intensité S d'une raie par :

$$S = \int_{raie} \alpha(\sigma) d\sigma \quad (3.19)$$

Cette intensité est exprimée le plus souvent en cm^{-2} si la pression P du gaz actif est exprimée en atmosphère.

D'autre part, le coefficient d'absorption $\alpha(\sigma)$ peut s'exprimer en fonction du profil $g(\sigma - \sigma_{if})$ de la raie :

$$\alpha(\sigma) = g(\sigma - \sigma_{if}) S \quad (3.20)$$

$$g(\sigma - \sigma_{if}) \text{ est normalisée : } \int_{raie} g(\sigma - \sigma_0) d\sigma = 1$$

Le coefficient d'Einstein W_{if} , proportionnel au moment de transition de la raie considérée, s'écrit :

$$W_{i \rightarrow f} = \hbar^{-2} \left| \langle f | \hat{H}' | i \rangle \right|^2 \rho_s(\sigma_{fi}) \quad (3.21)$$

où $\rho_s(\sigma_{fi})$ est la densité des états à la fréquence σ_{fi} , et \hat{H}' est l'énergie d'interaction entre le champ électromagnétique et le moment dipolaire de la molécule :

$$\hat{H}' = -\vec{\mu}\vec{E} = E(t)\mu \cos(\varphi)$$

On peut donc écrire :

$$W_{i \rightarrow f} = \hbar^{-2} E^2(t) \cos^2(\varphi) \left| \langle f | \mu | i \rangle \right|^2 \rho_s(\sigma_{fi}) \quad (3.22)$$

En faisant la moyenne sur l'ensemble des molécules et sur toutes les orientations du champ électromagnétique par rapport à $\vec{\mu}$, on aboutit à l'expression suivante :

$$B_{if} = \frac{\left| \langle f | \mu | i \rangle \right|^2}{6\varepsilon_0 \hbar^2} \quad (3.23)$$

En utilisant les équations (3.19), (3.20) et (3.23), on obtient l'expression de l'intensité d'une raie :

$$S = \frac{\pi \sigma_{if}}{3\varepsilon_0 \hbar c} \frac{N}{Q} \exp\left(\frac{-E_{Rot}}{kT}\right) \left(1 - \exp\left(\frac{-h\sigma_{fi}}{kT}\right)\right) R(f \leftarrow i) \quad (3.24)$$

$R(f \leftarrow i) = \sum_{i,f} \left| \langle f | \mu | i \rangle \right|^2$ est la force de la raie en Debye² (D²) appelée « carré du moment de

la transition » dans la suite.

Les termes et les constantes dans l'équation (3.24) présentent les significations suivantes :

- c , h et k sont les constantes correspondant respectivement à la vitesse de la lumière $c = 2.99792458 \cdot 10^{10}$ cm.s⁻¹, à la constante de Planck $h = 6.6260755 \cdot 10^{-34}$ J.s, et à la constante de Boltzmann $k = 1.380658 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹,
- $N = \frac{\mathfrak{N} \cdot 273.15}{p \cdot T}$ représente le nombre total de molécules du gaz absorbant par unité de volume et de pression P en atmosphère (atm). T est la température du gaz en Kelvin (K). \mathfrak{N} est le nombre de Loschmidt $\mathfrak{N} = 2.68675 \cdot 10^{19}$ molécules.cm⁻³.atm⁻¹ à $T_0 = 273.15$ K,

- E_{Rot} est l'énergie rotationnelle en cm^{-1} du niveau inférieur de la transition de dégénérescence g_s , et $\sigma_{if} = (E_f - E_i)/h.c$ désigne le nombre d'onde (cm^{-1}) au centre de la raie de la transition $f \leftarrow i$,
- Q est la fonction de partition totale. Elle peut s'écrire comme le produit de la fonction de partition rotationnelle Q_r et vibrationnelle Q_v . Dans notre étude, nous avons utilisé les valeurs $Q_v = 1.022$ et $Q_r = 563.56$ [16].

Pour les molécules toupies symétriques C_{3v} , Aliev [12,26] et Tarrago [27], ainsi que leurs collaborateurs, ont exprimé les carrés des moments de transitions et les intensités de raies en effectuant plusieurs transformations de contact successives sur le moment dipolaire électrique. Ce calcul a permis d'aboutir aux règles de sélection des transitions ro-vibrationnelles et de donner les expressions des intensités de raies pour chaque type de transition.

I.4.2 Résultats et discussion

I.4.2.1 Carré du moment de transition dipolaire

Nos résultats ont été analysés pour déterminer les moments de transition, les intensités de bandes ainsi que les paramètres de correction, en ajustant l'équation (3.24) par les intensités expérimentales.

Tout d'abord, nous avons commencé par déterminer les carrés de moment de transition globaux μ^2 de toutes les transitions de toutes les bandes considérées dans ce travail, en utilisant l'équation suivante déduite de l'Eq. (3.24) après factorisation de l'expression précédente de $R(f \leftarrow i)$ sous la forme d'un produit de deux termes : un terme rotationnel $H_{\Delta\Delta K}$ appelé « facteur de Hönl-London », et d'un terme vibrationnel.

$$R(f \leftarrow i) = H_{\Delta\Delta K} \mu^2 \quad (3.25)$$

Ce dernier terme appelé « carré du moment de transition global » peut être constant (indépendant des nombres quantiques rotationnels J et K) si la bande considérée est isolée et ne présente aucune interaction intra-doublet. Dans ces conditions, ce carré du moment de transition est purement vibrationnel, on l'appelle « carré du moment de transition vibrationnel ».

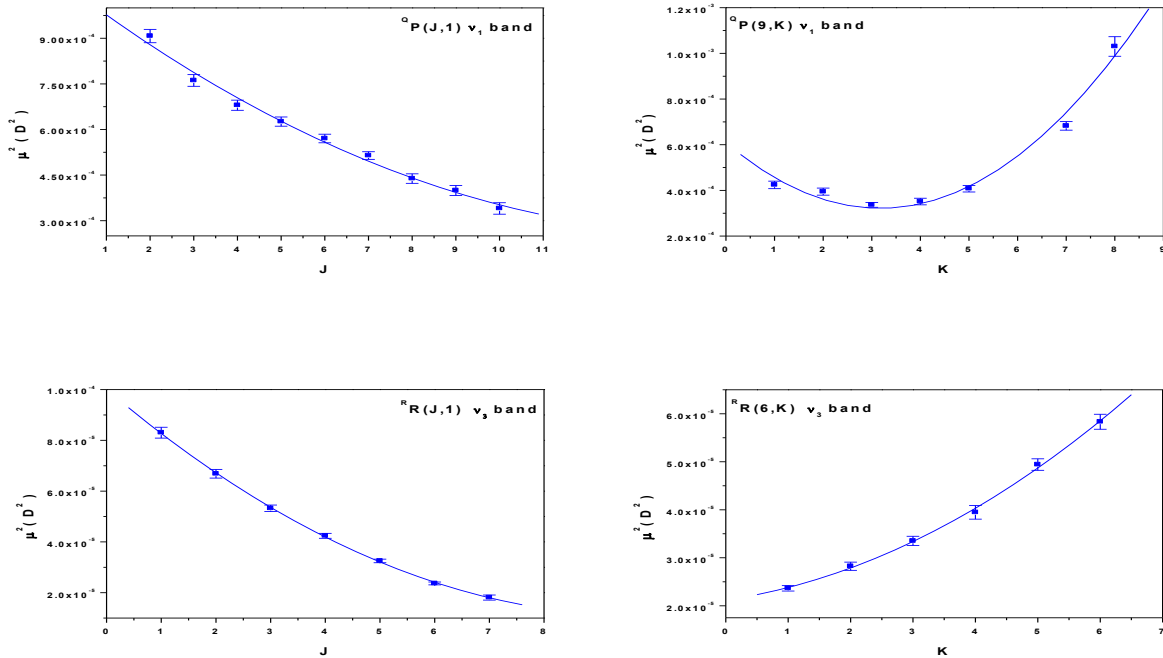
Ce moment peut illustrer une dépendance rotationnelle en raison des interactions de Coriolis, de Fermi et de type l entre/et dans les bandes considérées :

L'équation de l'Eq. (3.24) permet d'écrire :

$$\mu^2 = \frac{\pi\sigma_{if} N}{3\varepsilon_0\hbar c Q} \frac{S}{\exp[-E_{Rot}/kT] [1 - \exp(h\sigma_{if}/kT)]} H_{\Delta J \Delta K} \quad (3.26)$$

Les valeurs de μ^2 avec leurs incertitudes sont répertoriées dans les **Tableaux 3.1** et **3.2** respectivement pour les transitions de la bande $4\nu_2$ et les transitions interdites, et dans le tableau de l'**Annexe 1** pour les raies des bandes ν_1 , ν_3 et $2\nu_4$.

Ces valeurs présentent des dépendances significatives en J et K . La **Figure 3.17** montre que la plupart des variations sont non linéaires avec des concavités différentes et des taux de variation différents. Ces variations sont causées essentiellement par les fortes résonances dans et entre les composantes de la région de $3 \mu\text{m}$, formées par les bandes ν_1 , ν_3 , $2\nu_4$ et $4\nu_2$. Il s'agit des interactions de Coriolis entre les bandes ν_1 et ν_3 , et des interactions de Fermi du niveau $\nu_4 = 2$ avec les niveaux $\nu_1 = 1$ et $\nu_3 = 1$. Ces variations sont également provoquées par des résonances essentielles, telles que des résonances de type l se produisant entre des niveaux de rotation correspondant à l'état $\nu_4 = 2$; et par les interactions interdites en $\Delta K = \pm 3$ entre les niveaux de rotation dans les états vibrationnels supérieurs des bandes ν_1 , ν_3 et $2\nu_4$.



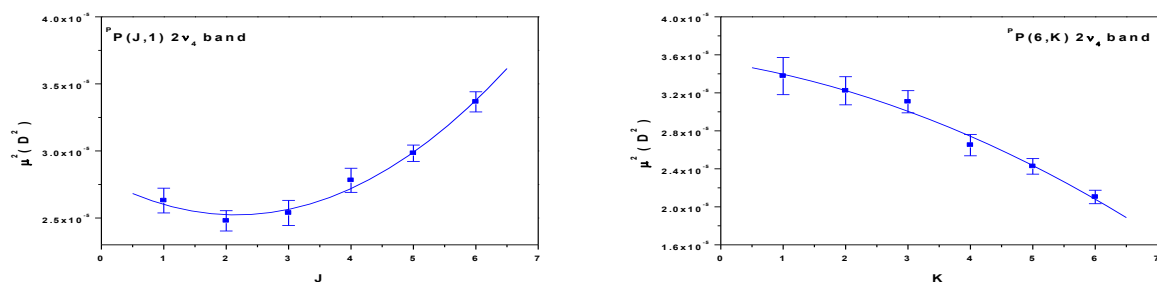


Figure 3.17: Evolution du carré des moments de transition des bandes ν_1 , ν_3 , et $2\nu_4$ en fonction des nombres quantiques J et K .

Dans le but de déterminer les paramètres d'intensités, les moments de transition vibrationnels et les coefficients d'Herman-Wallis, nous donnons dans le **Tableau 3.4** les éléments matriciels des carrés des moments de transition dipolaire pour les branches P , Q et R des bandes parallèles et perpendiculaires, ainsi que les transitions permises par perturbation (interdites).

Dans ce tableau, $(\nu_1 = 0, \nu_3 = 0, \nu_4 = 0)$ et $(\nu_1 = 1, \nu_3 = 1, \nu_4 = 2)$ sont les états vibrationnels initiaux et finaux des bandes considérées. Le nombre quantique m correspond à $m = -J, J$ et $J + 1$ pour $\Delta J = -1, 0$ et 1 respectivement pour les branches P, Q et R respectives. Les facteurs $H_{\Delta J, \Delta K}(J, K)$ de Hönl-London pour les transitions permises dans les bandes $\nu_1, \nu_3, 2\nu_4$ et $4\nu_2$, ainsi que les transitions permises par perturbation en $\Delta K = \pm 2, \pm 3$, sont listés dans le **Tableau 3.5**, extrait des références [19,26,27].

Dans chaque formule du tableau, d_1, d_3, d_{40} et d_{42} sont les termes principaux des bandes non dégénérées et dégénérées ν_1, ν_3 et $2\nu_4$ respectivement, appelés « leading terms ». Pour ne pas alourdir ce tableau, nous avons réduit les termes suivants : $d_{1j}, j = 1 \rightarrow 4$; $d_{3j}, j = 1 \rightarrow 6$; $d_{40j}, j = 1 \rightarrow 4$; et $d_{42j}, j = 1 \rightarrow 6$, qui sont les termes correctifs d'Herman-Wallis donnés par le calcul des éléments matriciels du moment dipolaire.

Urban *et al.* soulignent que pour un développement jusqu'au troisième ordre du moment de transition dipolaire électrique, le mouvement d'inversion n'a pas d'influence sur la forme de ces termes obtenus pour des molécules de symétrie C_{3v} .

Le coefficient d_{427} dans la dernière ligne du **Tableau 3.4** est le terme principal qui peut identifier le « moment de transition vibrationnel » des transitions permises par perturbation en $\Delta K = \pm 2$; d_{428} et d_{429} sont les coefficients d'Herman-Wallis correspondants. Pour la bande parallèle $4\nu_2$, nous avons utilisé une formule similaire à celle de la bande ν_1 avec le terme principal et les coefficients d'Herman-Wallis notés d_2 et $d_{2j}, j = 1 \rightarrow 4$ respectivement.

Tableau 3.4 : Eléments matriciels du moment de transition dipolaire électrique pour les systèmes $v_1/v_3/2v_4$ et $4v_2$ de NH_3 .

Eléments matriciels du moment de transition dipolaire
<p>Sou-branche ${}^Q Q$ de la bande v_1.</p> $\langle v=0, JK \mu_z v_1=1, JK \rangle^2 = \frac{1}{2} [d_1 + d_{12}J(J+1) + d_{14}K^2]^2 H_{00}(J, K)$
<p>Sous-branches ${}^Q P$ et ${}^Q R$ de la bande v_1.</p> $\langle v=0, JK \mu_z v_1=1, J'K \rangle^2 = \frac{1}{2} [d_1 + d_{11}m + d_{13}m^2 + d_{14}K^2]^2 H_{10}(m, K)$
<p>Sous-branches ${}^P Q$ et ${}^R Q$ de la bande v_3.</p> $\langle v=0, JK \mu_z v_3=1, l_3 = \pm 1, JK \pm 1 \rangle^2 = \frac{1}{4} \left[\frac{d_3 \pm d_{32}(2K \pm 1) + d_{33}J(J+1)}{+d_{35}(2K \pm 1)^2} \right]^2 H_{01}^{\pm}(J, K)$
<p>Sous-branches ${}^P P$, ${}^P R$, ${}^R P$ et ${}^R R$ de la bande v_3.</p> $\langle v=0, JK \mu_z v_3=1, l_3 = \pm 1, J'K \pm 1 \rangle^2 = \frac{1}{4} \left[\frac{d_3 + d_{31}m \pm d_{32}(2K \pm 1) + d_{34}m^2}{+d_{35}(2K \pm 1)^2 \pm d_{36}m(2K \pm 1)} \right]^2 H_{11}^{\pm}(m, K)$
<p>Sou-branche ${}^Q Q$ de la bande $2v_4^0$.</p> $\langle v=0, JK \mu_z v_4=2, l_4=0, JK \rangle^2 = \frac{1}{2} [d_{40} \pm d_{402}J(J+1) + d_{404}K^2]^2 H_{00}(J, K)$
<p>Sous-branches ${}^Q P$ et ${}^Q R$ de la bande $2v_4^0$.</p> $\langle v=0, JK \mu_z v_4=2, l_4=0, J'K \rangle^2 = \frac{1}{2} [d_{40} + d_{401}m + d_{403}m^2 + d_{404}K^2]^2 H_{10}(m, K)$
<p>Sous-branches ${}^P Q$ et ${}^R Q$ de la bande $2v_4^{\pm 2}$.</p> $\langle v=0, JK \mu_z v_4=2, l_4 = \pm 2, JK \pm 1 \rangle^2 = \frac{1}{4} \left[\frac{d_{42} \pm d_{422}(2K \pm 1) + d_{423}J(J+1)}{+d_{425}(2K \pm 1)^2} \right]^2 H_{01}^{\pm}(J, K)$
<p>Sous-branches ${}^P P$, ${}^P R$, ${}^R P$ et ${}^R R$ de la bande $2v_4^{\pm 2}$.</p> $\langle v=0, JK \mu_z v_4=2, l_4 = \pm 2, J'K \pm 1 \rangle^2 = \frac{1}{4} \left[\frac{d_{42} + d_{421}m \pm d_{422}(2K \pm 1) + d_{424}m^2}{+d_{425}(2K \pm 1)^2 \pm d_{426}m(2K \pm 1)} \right]^2 H_{11}^{\pm}(m, K)$
<p>Transitions interdites des sous-branches ${}^S Q$ et ${}^O Q$ de la bande $2v_4^{\pm 2}$.</p> $\langle s, v=0, JK \mu_z a, v_4=2, l_4 = \pm 2, JK \pm 2 \rangle^2 = \frac{1}{4} [d_{427} \mp d_{429}(2K \pm 2)]^2 H_{02}(J, K)$
<p>Transitions interdites des sous-branches ${}^O P$, ${}^S P$, ${}^O R$ et ${}^S R$ de la bande $2v_4^{\pm 2}$.</p> $\langle s, v=0, JK \mu_z a, v_4=2, l_4 = \pm 2, J'K \pm 2 \rangle^2 = \frac{1}{4} [d_{427} + d_{428}m \mp d_{429}(2K \pm 2)]^2 H_{12}^{\pm}(m, K)$

Tableau 3.5 : Les facteurs $H(J,K)$ de Hönl-London pour les transitions permises et permises par perturbation dans les bandes ν_1 , ν_3 et $2\nu_4$ de NH₃.

Sous-branches	$H_{\Delta J \Delta K}$
Sou-branche ^Q Q des bandes ν_1 et $2\nu_4^0$	$H_{00} = \frac{(2J+1)K^2}{J(J+1)}$
Sous-branches ^Q P et ^Q R des bandes ν_1 et $2\nu_4^0$	$H_{10} = \frac{m^2 - K^2}{ m }$
Sous-branches ^P Q et ^R Q des bandes ν_3 et $2\nu_4^{\pm 2}$	$H_{01}^{\pm} = \frac{(2J+1)}{J(J+1)}(J \mp K)(J \pm K + 1)$
Sous-branches ^P P, ^P R, ^R P et ^R R des bandes ν_3 et $2\nu_4^{\pm 2}$	$H_{11}^{\pm} = \frac{(m \pm K)(m \pm K + 1)}{m}$
Transitions interdites des sous-branches ^S Q et ^O Q de la bande $2\nu_4^{\pm 2}$	$H_{0,\mp 2}^{\pm} = \frac{(2J+1)}{J(J+1)}(J \mp K)(J \pm K + 1)(J \mp K - 1)(J \pm K + 2)$
Transitions interdites des sous-branches ^O P, ^S P, ^O R et ^S R de la bande $2\nu_4^{\pm 2}$	$H_{\pm 1, \pm 2} = \mp \frac{(m \pm K)(m \pm K + 1)(m \mp K - 1)(m \pm K + 2)}{m}$

I.4.2.2 Moment de transition vibrationnel

Le moment de transition vibrationnel exprime la variation du moment dipolaire avec la coordonnée normale associée au mode vibrationnel considéré. Il s'identifie donc avec la dérivée de ce moment le long de cette coordonnée.

$$d_k = \frac{\partial \mu}{\partial q_k} \quad (3.27)$$

Il peut être exprimé en fonction des termes principaux mentionnés ci-dessus. Pour les bandes ν_1 (respectivement pour la bande $4\nu_2$) et ν_3 , les moments de transition vibrationnel s'écrivent [27] :

$$\mu_{\nu_1}^{\nu_1} = \frac{|d_1|}{\sqrt{2}}, \quad \mu_{\nu_3}^{\nu_3} = |d_3| \quad (3.28)$$

Le facteur $\frac{1}{\sqrt{2}}$ est un facteur vibrationnel provenant du calcul de l'élément matriciel de la coordonnée normale sans dimension q_k .

Pour la bande $2\nu_4$ ayant deux composantes ($2\nu_4^0$ parallèle et $2\nu_4^{\pm 2}$ perpendiculaire), le moment de transition vibrationnel peut être exprimé par :

$$\mu_{\nu_4}^{2\nu_4} = \sqrt{\frac{1}{2} |d_{40}|^2 + |d_{42}|^2} \quad (3.29)$$

Les paramètres d'intensité de raie (termes principaux et coefficients d'Herman-Wallis) ont été déterminés à l'aide d'une méthode des moindres carrés non linéaire, qui ajuste pour chaque bande les polynômes en m et K du **Tableau 3.4** aux valeurs expérimentales des moments de transition listés dans les tableaux de l'**Annexe 1**.

Les valeurs des paramètres d'intensité, dérivés de ces ajustements pour les bandes ν_1 , ν_3 et $4\nu_2$, sont donnés dans le **Tableau 3.6** avec leurs incertitudes qui représentent la déviation standard donnée par la procédure des moindres carrés. Celles de la bande $2\nu_4$ avec ses deux composantes sont présentées dans le **Tableau 3.7**.

Comme on peut le constater à partir de ces tableaux, tous les paramètres d'intensités ont été bien déterminés avec des précisions convenables ne dépassant 10 % pour la majeure partie de ces paramètres. Il convient de noter qu'en raison de la très faible variation des carrés des moments de transition globaux avec J ou K , certains termes des polynômes du **Tableau 3.5** ont été ignorés. Les termes dont l'incertitude est trop élevée par rapport à leur valeur ont également été ignorés.

Au total, 21 paramètres ont été déterminés. Notons que les incertitudes données dans les **Tableaux 3.6** et **3.7** ne reflètent pas explicitement les erreurs des paramètres physiques intervenant dans la détermination des intensités de raies (longueur du trajet, pression, température...), mais elles reflètent implicitement la précision de mesure de ces intensités.

Par exemple, pour la bande vibrationnelle ν_1 , nous avons déterminé 4 paramètres permettant la modélisation de 302 raies avec une déviation standard moyenne de 6 %. Les paramètres ajustés sont le terme principal d_1 du développement du moment de transition, et 3 termes de correction d'Herman Wallis (d_{11} , d_{13} , d_{14}).

Par ailleurs, aux erreurs expérimentales près, les valeurs des paramètres d'intensité des composantes symétrique (s) et antisymétriques (a) de toutes les bandes étudiées ne montrent pas une différence appréciable. Ainsi, ces paramètres peuvent être attribués à l'une ou l'autre des composantes.

Tableau 3.6 : Paramètres d'intensité en Debye des composantes ν_1 , ν_3 et $4\nu_2$ s de NH₃.

Bande	Bande ν_1	Bande ν_3	Bande $4\nu_2$ s
Termes principaux et termes correctifs d'Herman Wallis	$d_1 = 0.0370 \pm 0.0004$ $d_{11} = 0.0018 \pm 0.0004$ $d_{13} \times 10^3 = 0.2177 \pm 0.0479$ $d_{14} \times 10^3 = -0.3104 \pm 0.0512$	$d_3 = -0.0192 \pm 0.0001$ $d_{31} = 0.0014 \pm 0.0001$ $d_{32} \times 10^3 = -0.4505 \pm 0.0468$ $d_{33} \times 10^3 = 0.0378 \pm 0.0041$	$d_2 = 0.0030 \pm 0.0002$ $d_{21} \times 10^3 = 0.00154 \pm 0.00050$ $d_{23} \times 10^3 = -0.0274 \pm 0.0007$

Tableau 3.7 : Paramètres d'intensité en Debye des composantes $2\nu_4^0$ et $2\nu_4^{\pm 2}$ de NH₃.

Bande	Bande $2\nu_4^0$	Bande $2\nu_4^{\pm 2}$
Termes principaux et termes correctifs d'Herman Wallis	$d_{40} = -0.0097 \pm 0.0003$ $d_{401} \times 10^3 = -0.0440 \pm 0.0051$ $d_{402} \times 10^3 = -0.0295 \pm 0.0130$ $d_{403} \times 10^3 = 0.1200 \pm 0.0277$	$d_{42} = 0.0078 \pm 0.0003$ $d_{421} \times 10^3 = 0.4285 \pm 0.0808$ $d_{422} \times 10^3 = -0.2624 \pm 0.0687$ $d_{423} \times 10^3 = -0.0092 \pm 0.0050$ $d_{424} \times 10^3 = -0.0207 \pm 0.0074$ $d_{425} \times 10^3 = 0.0241 \pm 0.0046$

I.4.2.3 Intensité de bande

L'intensité de bande S_v , associée à une bande vibrationnelle, est donnée par la sommation de toutes les intensités individuelles des raies :

$$S_v = \sum_m S_m \quad (3.30)$$

Cette somme ne peut pas être effectuée sur toutes les raies d'une bande en raison des difficultés à « fitter » les raies non isolées ou de très faible intensité.

En désignant par σ_0 le centre de bande et en négligeant le terme d'émission induite, on peut obtenir l'expression suivante de S_v [21] :

$$S_v = \frac{8\pi^3 \sigma_0 N T_0}{3hcQ_v T} \mu_v^2 \quad (3.31)$$

Cette équation est valable lorsque les bandes considérées sont relativement isolées et dans l'hypothèse où les niveaux d'énergie des états supérieurs de ces bandes sont peu perturbés par les résonances.

Ici, les interactions entre les composantes du système de bandes de la région de 3 μm sont supposées suffisamment faibles pour vérifier cette hypothèse et valider l'utilisation de la méthode de transformation de contact dans le calcul des carrés des moments de transition donnés dans le **Tableau 3.4**.

Nous avons calculé les intensités des quatre bandes étudiées dans ce travail. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 3.8** pour les bandes ν_1 , ν_3 , $2\nu_4$ et $4\nu_{2s}$, ainsi que leurs incertitudes déterminées à l'aide des erreurs estimées de chaque variable qui apparaît dans l'équation (3.31).

Contrairement aux travaux antérieurs effectués pour la branche ^PP de la bande ν_4 [43], et bien que les intensités de raies aient été déterminées pour les transitions des composantes

symétriques et antisymétriques, les différences entre les paramètres d'intensité de ces composantes se sont révélées très petites et insignifiantes.

Notons que le moment de transition vibrationnel et l'intensité de la bande 4ν₂ ont été déterminés pour la première fois dans ce travail.

Tableau 3.8 : Comparaison des forces de bande S_v en cm⁻².atm⁻¹ entre la présente étude et les travaux antérieurs pour les bandes ν₁, ν₃, 2ν₄ et 4ν_{2s} de NH₃ à 295K.

Bande	Bande ν ₁	Bande ν ₃	Bande 2ν ₄	Bande 4ν _{2s}
Centre de la bande (cm ⁻¹)	3323.710	3443.67	3228.42	3462.00
μ _v (D)	0.0261 ± 0.0003 PW 0.0256 ± 0.0001 [16] 0.0262 ± 0.0001 [21] 0.0270 [24]	0.0192 ± 0.0001 PW 0.0193 ± 0.0014 [16] 0.0182 ± 0.0001 [21] 0.0128 [24]	0.0103 ± 0.0003 PW 0.0092 ± 0.0001 [16] 0.0105 [24]	0.0021 ± 0.0001 PW 0.0020 [24]
S _v (cm ⁻² .atm ⁻¹)	23.36 ± 0.53 PW 22.23 ± 0.11 [16] 23.55 ± 0.26 [21] 25.10 [24] 20.00 [41]	13.10 ± 0.14 PW 13.10 ± 1.90 [16] 11.77 ± 0.13 [21] 05.82 [24] 13.00 [41]	3.59 ± 0.20 PW 2.82 ± 0.04 [21] 3.67 [24]	0.15 ± 0.01 PW 0.14 [24]

PW : ce travail

En utilisant les formules des **Tableaux 3.4** et **3.5**, les valeurs des paramètres d'intensité listées dans les **Tableaux 3.6**, **3.7** et **3.8**, et l'expression de l'intensité de raie absolue déduite de l'Eq. (3.24), nous avons calculé les intensités des raies étudiées. Les écarts avec les valeurs mesurées sont différents d'une bande à l'autre. L'écart le plus faible est observé pour la bande ν₃ avec près de 6 % de différences en moyenne. Pour la bande ν₁, la différence moyenne est de 8.5 % ; celle de la bande 2ν₄ est de 17 %.

Un désaccord est observé pour la bande 4ν₂ avec une différence de l'ordre de 20 %. Notons que seulement 32 raies ont été mesurées dans cette bande, ce qui est très faible pour espérer une très bonne précision des paramètres d'intensité.

L'intensité totale de la bande 2ν₄ du **Tableau 3.6** est en parfait accord avec celle de la référence [24], et en accord raisonnable avec celle de la référence [21], avec une différence d'environ 18 % pour l'intensité de la bande et de 10 % pour le moment de transition vibrationnel (μ_v). Pour cette bande, notons que les seules valeurs mesurées des paramètres d'intensité proviennent de cette référence.

Pour la bande ν₁, notre valeur de S_v est en excellent accord avec celle de la référence [16], mais relativement plus petite que la valeur donnée dans la référence [24] avec une différence

de 7 %. La comparaison, effectuée avec les données spectroscopiques à basse résolution [41], indique une différence qui atteint 15 %.

Notre valeur de S_v pour la bande ν_3 est en excellent accord avec celle des références [16,41]. Les comparaisons de nos résultats avec ceux de la référence [21] reflètent un assez bon accord pour le moment de transition vibrationnel μ_v , avec une différence de 6.5 %. Notons que notre valeur de μ_v est beaucoup plus grande que la valeur calculée par Yurchenko *et al.* [24]. Dans les comparaisons des valeurs de S_v , environ 13 % de différences sont alors observées.

Puisque les premières mesures d'intensités de raies de NH₃ [23,41,42] ont été obtenues avec des spectromètres à basse résolution, incapables de résoudre les structures des bandes de la région de 3 μm , la comparaison ne peut être effectuée qu'en termes de sommes d'intensités de bande dans cette région. Les auteurs de ces références ont déterminé la somme des valeurs d'intensités des bandes ν_1 et ν_3 . Celle de la bande $2\nu_4$ est probablement incluse dans ces sommes mais sa structure n'a pas été résolue dans les spectres étudiés.

La somme de nos valeurs d'intensités des bandes ν_1 , ν_3 et $2\nu_4$, $S_v(\nu_1 + \nu_3 + 2\nu_4) = 42.02 \pm 0.49 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$, est en accord avec celle de Kim [42], qui a mesuré une valeur de $43.9 \pm 0.6 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$, mais inférieure à celle de la Réf. [23], avec une valeur de $46.8 \pm 2.0 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$.

Les valeurs de S_v , relevées dans la référence [41] pour les bandes ν_1 et ν_3 , à savoir 20 et 13 $\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$ respectivement, sont beaucoup plus petites que celles déterminées dans notre travail.

Notre valeur de la somme est supérieure à celle de la référence [21], qui a reporté une valeur de $38.14 \pm 0.4 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$ pour la somme des bandes ν_1 , ν_3 et $2\nu_4$. Notre valeur de S_v est également beaucoup plus grande que celle donnée, par Yurchenko *et al.* [24], à $34.59 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$.

À notre connaissance, les paramètres d'intensité de la bande $4\nu_2$ n'ont jamais été mesurés. Ils ne peuvent être comparés qu'avec les valeurs calculées de la référence [24], pour lesquels nos valeurs de μ_v et S_v sont en excellent accord.

Enfin, il est important de mentionner que puisque nous utilisons les mêmes expressions pour les carrés du moment de transition que celles de la référence [21], nous pouvons attribuer la différence, entre nos résultats de paramètres d'intensité de raies avec cette référence, au nombre de paramètres ajustés qui est largement plus grand dans notre travail (21 au lieu de 11 dans la référence [21]).

II. Détermination des paramètres d'auto-élargissement collisionnels

II.1 Analyse des résultats obtenus pour les bandes ν_1 , ν_3 , $2\nu_4$ et $4\nu_2$

Les coefficients d'auto-élargissement ont été mesurés à l'aide des mêmes spectres que ceux utilisés pour les mesures d'intensité de raies. Un profil de Rosenkranz a été appliqué pour toutes les mesures des bandes ν_1 et ν_3 .

Nous avons mesuré, pour la première fois, des coefficients d'auto-élargissement pour environ 334 raies pour les bandes $2\nu_4$ et $4\nu_2$. Un profil lorentzien a été appliqué pour les mesures de ces bandes, qui ne présentent pas d'effet de *line mixing*.

Pour une raie donnée à 295 ± 1 K, la demi-largeur de collision, γ_k , a été mesurée pour huit pressions de NH₃. Nous avons observé une linéarité de γ_k en fonction de la pression selon :

$$\gamma_k = \gamma_0 \times P,$$

avec γ_0 est le coefficient d'auto-élargissement et P la pression de NH₃.

Les **Figures 3.18**, **3.19** et **3.20** montrent l'évolution de γ_0 en fonction de la pression pour certaines raies de ces bandes.

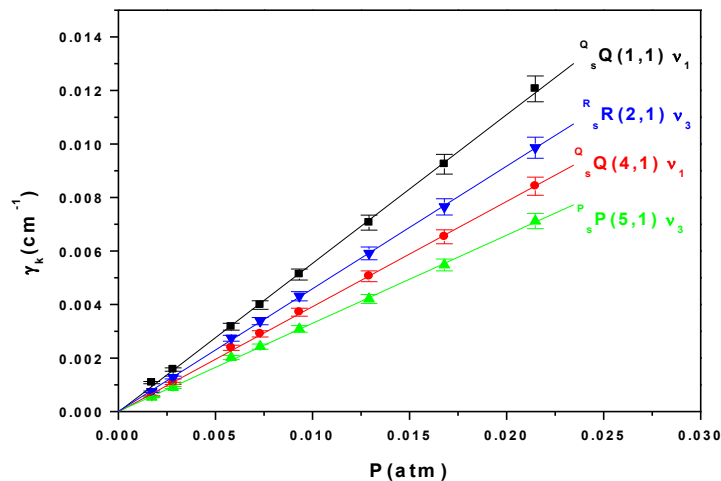


Figure 3.18 : Largeur γ_k en fonction de la pression pour les raies $Q_s(1,1)$ et $Q_s(4,1)$ de la bande ν_1 et $R_s(2,1)$ et $P_s(5,1)$ de la bande ν_3 de NH₃ auto-perturbé, obtenue à partir d'un profil de Rosenkranz.

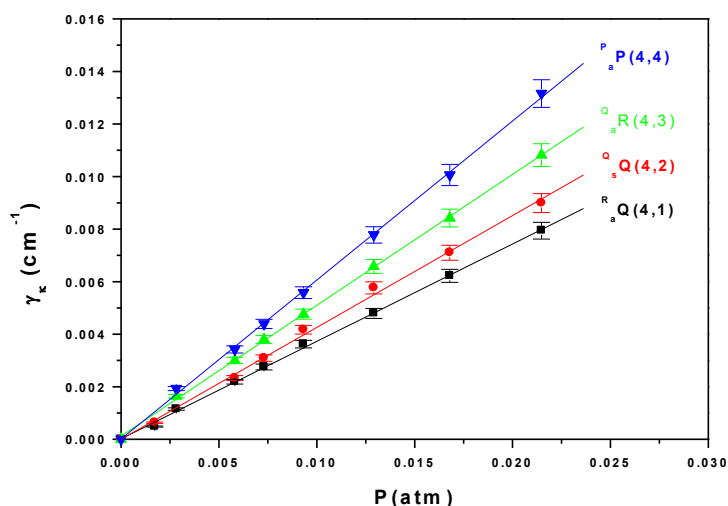


Figure 3.19 : Largeur γ_k en fonction de la pression pour les raies $^P_a P(4,4)$, $^Q_a R(4,3)$, $^Q_s P(4,2)$ et $^R_a Q(4,1)$ de la bande $2\nu_4$ de NH_3 auto-perturbé, obtenue à partir d'un profil de Voigt.

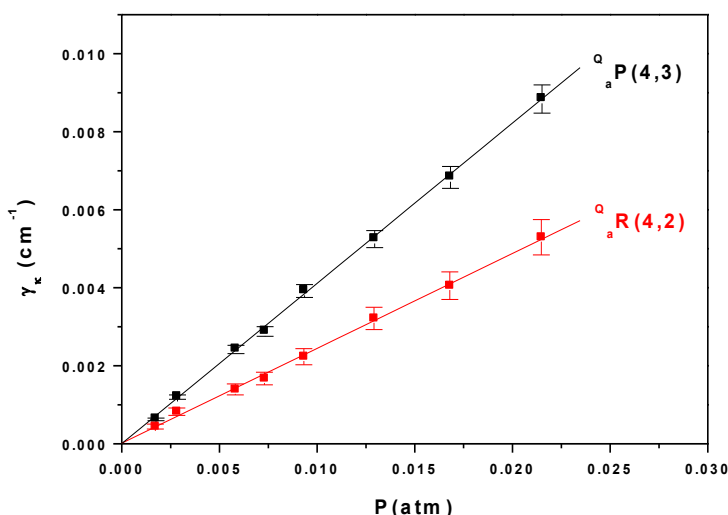


Figure 3.20 : Largeur γ_k en fonction de la pression pour les raies $^Q_a P(4,3)$ et $^Q_a R(4,2)$ de la bande $4\nu_2$ de NH_3 auto-perturbé, obtenue à partir d'un profil de Voigt.

Les coefficients d'auto-élargissement γ_0 , ont été déduits en évaluant la pente de la droite donnée par la régression linéaire. Les résultats sont regroupés dans l'Annexe 1. Pour les raies interdites de la bande $2\nu_4$, les résultats sont données dans l'annexe 2 pour les sous-branches $\Delta K = \pm 2$ et $\Delta K = \pm 3$.

Au total, 860 coefficients d'auto-élargissement ont été mesurés pour les bandes ν_1 , ν_3 , $2\nu_4$ et $4\nu_2$, avec des valeurs de J et K allant de 0 à 12 ainsi que leurs incertitudes.

D'après ces annexes, la moyenne des incertitudes est égale à 4 % pour les bandes ν_1 , ν_3 et $2\nu_4$.

Notons que les coefficients d'auto-élargissement de certaines raies de faible intensité ont des incertitudes pouvant atteindre 14 %.

Un extrait des coefficients d'auto-élargissement, déterminés dans ce travail, est montré dans la colonne (f) du tableau suivant avec les incertitudes associées.

Tableau 3.9 : Extrait des mesures des coefficients d'auto-élargissement de raies avec leur incertitude pour quelques transitions dans les bandes ν_1 , ν_3 et $2\nu_4$.

Position (cm ⁻¹)	Global upper quanta	Global lower quanta	Local upper quanta	Local lower quanta	γ_0 (cm ⁻¹ .atm ⁻¹)
3295.425440	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	1 1 s E'' E''	2 1 a E'' E'	0.5149 ± 0.0147
3297.185820	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	1 1 a E'' E''	2 1 s E'' E''	0.5162 ± 0.0133
3276.921500	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	2 0 a A1'A2''	3 0 s A2'A2'	0.2778 ± 0.0080
3275.236330	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	2 1 s E'' E''	3 1 a E'' E'	0.3713 ± 0.0110
3276.962120	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	2 1 a E'' E''	3 1 s E'' E''	0.3853 ± 0.0096
3275.336520	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	2 2 s E'' E''	3 2 a E'' E''	0.5640 ± 0.0154
3277.089800	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	2 2 a E'' E''	3 2 s E'' E''	0.5638 ± 0.0144
3254.922630	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	3 0 s A2'A2'	4 0 a A1'A2''	0.2882 ± 0.0076
3254.946260	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	3 1 s E'' E''	4 1 a E'' E''	0.3832 ± 0.0104
3256.630890	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	3 1 a E'' E''	4 1 s E'' E''	0.3552 ± 0.0089
3255.023380	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	3 2 s E'' E''	4 2 a E'' E''	0.4791 ± 0.0118
3256.731770	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	3 2 a E'' E''	4 2 s E'' E''	0.4678 ± 0.0125
3255.168150	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	3 3 s A2''A2''	4 3 a A1''A2'	0.6034 ± 0.0158
3256.920760	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	3 3 a A1''A2'	4 3 s A2''A2''	0.5810 ± 0.0146
3406.802850	0010 10 1 E''	0000 00 0 A2''	1 0 a A2'E''	2 1 a E'' E''	0.3465 ± 0.0116
3407.218250	0010 10 1 E''	0000 00 0 A1'	1 0 s A2'E''	2 1 s E'' E''	0.3162 ± 0.0103
3414.971700	0010 10 1 E''	0000 00 0 A2''	1 1 a E'' E''	2 2 a E'' E''	0.5462 ± 0.0143
3415.409910	0010 10 1 E''	0000 00 0 A1'	1 1 s E'' E''	2 2 s E'' E''	0.5910 ± 0.0147
3386.264310	0010 10 1 E''	0000 00 0 A2''	2 0 a A1'E''	3 1 a E'' E''	0.3091 ± 0.0086
3386.659860	0010 10 1 E''	0000 00 0 A1'	2 0 s A1'E''	3 1 s E'' E''	0.3158 ± 0.0088
3394.414710	0010 10 1 E''	0000 00 0 A2''	2 1 a E'' E''	3 2 a E'' E''	0.4086 ± 0.0143
3394.832600	0010 10 1 E''	0000 00 0 A1'	2 1 s E'' E''	3 2 s E'' E''	0.4455 ± 0.0111
3402.934820	0010 10 1 E''	0000 00 0 A2''	2 2 a E'' A2''	3 3 a A1''A2'	0.6221 ± 0.0154
3403.384060	0010 10 1 E''	0000 00 0 A1'	2 2 s E'' A2'	3 3 s A2''A2''	0.5654 ± 0.0221
3365.428230	0010 10 1 E''	0000 00 0 A2''	3 0 a A2'E''	4 1 a E'' E''	0.3259 ± 0.0085
3365.808570	0010 10 1 E''	0000 00 0 A1'	3 0 s A2'E''	4 1 s E'' E''	0.3267 ± 0.0081
3373.567410	0010 10 1 E''	0000 00 0 A2''	3 1 a E'' E''	4 2 a E'' E''	0.3990 ± 0.0103
3373.953490	0010 10 1 E''	0000 00 0 A1'	3 1 s E'' E''	4 2 s E'' E''	0.4045 ± 0.0104
3382.046060	0010 10 1 E''	0000 00 0 A2''	3 2 a E'' A2''	4 3 a A1''A2'	0.5187 ± 0.0131
3382.477760	0010 10 1 E''	0000 00 0 A1'	3 2 s E'' A2'	4 3 s A2''A2''	0.5092 ± 0.0132
3205.048630	0002 02 2 E''	0000 00 0 A1'	1 0 s A2'E''	2 1 s E'' E''	0.0066 ± 0.0002
3205.846410	0002 02 2 E''	0000 00 0 A2''	1 0 a A2'E''	2 1 a E'' E''	0.0061 ± 0.0002
3217.358360	0002 02 2 E''	0000 00 0 A1'	1 1 s E'' E''	2 2 s E'' E''	0.0127 ± 0.0004
3218.193750	0002 02 2 E''	0000 00 0 A2''	1 1 a E'' E''	2 2 a E'' E''	0.0121 ± 0.0004
3187.093960	0002 02 2 E''	0000 00 0 A1'	2 0 s A1'E''	3 1 s E'' E''	0.0067 ± 0.0003
3188.185580	0002 02 2 E''	0000 00 0 A2''	2 0 a A1'E''	3 1 a E'' E''	0.0058 ± 0.0002
3199.393400	0002 02 2 E''	0000 00 0 A1'	2 1 s E'' E''	3 2 s E'' E''	0.0102 ± 0.0003
3200.560840	0002 02 2 E''	0000 00 0 A2''	2 1 a E'' E''	3 2 a E'' E''	0.0111 ± 0.0003
3210.510390	0002 02 2 E''	0000 00 0 A1'	2 2 s E'' A2'	3 3 s A2''A2''	0.0353 ± 0.0010
3211.710650	0002 02 2 E''	0000 00 0 A2''	2 2 a E'' A2''	3 3 a A1''A2'	0.0342 ± 0.0009
3170.172430	0002 02 2 E''	0000 00 0 A1'	3 0 s A2'E''	4 1 s E'' E''	0.0062 ± 0.0002
3171.718320	0002 02 2 E''	0000 00 0 A2''	3 0 a A2'E''	4 1 a E'' E''	0.0126 ± 0.0004
3182.492210	0002 02 2 E''	0000 00 0 A1'	3 1 s E'' E''	4 2 s E'' E''	0.0086 ± 0.0002
3184.189070	0002 02 2 E''	0000 00 0 A2''	3 1 a E'' E''	4 2 a E'' E''	0.0089 ± 0.0002
3194.878170	0002 02 2 E''	0000 00 0 A2''	3 2 a E'' A2''	4 3 a A1''A2'	0.0270 ± 0.0007

II.2 Dépendance rotationnelle des coefficients d'auto-élargissement

Les coefficients d'auto-élargissement, obtenus pour les bandes ν_1 , ν_3 , $2\nu_4$ et $4\nu_2$, nous permettent d'évaluer leur dépendance en fonction des nombres quantiques rotationnels J et K : une diminution en fonction de J pour K fixe et une augmentation en fonction de K pour J donné.

En effet, l'efficacité de la collision est reliée à l'énergie de collision et à la différence d'énergie entre les deux niveaux de la transition.

Pour K donné, une transition collisionnelle conduit à une variation d'énergie donnée par :

$$\Delta E_r(J) = E_r(J+1) - E_r(J) = 2B_e(J+1) - 4D_J(J+1)^3 \quad (3.32)$$

La **Figure 3.21** illustre la variation de cette différence d'énergie en fonction du nombre quantique rotationnel J .

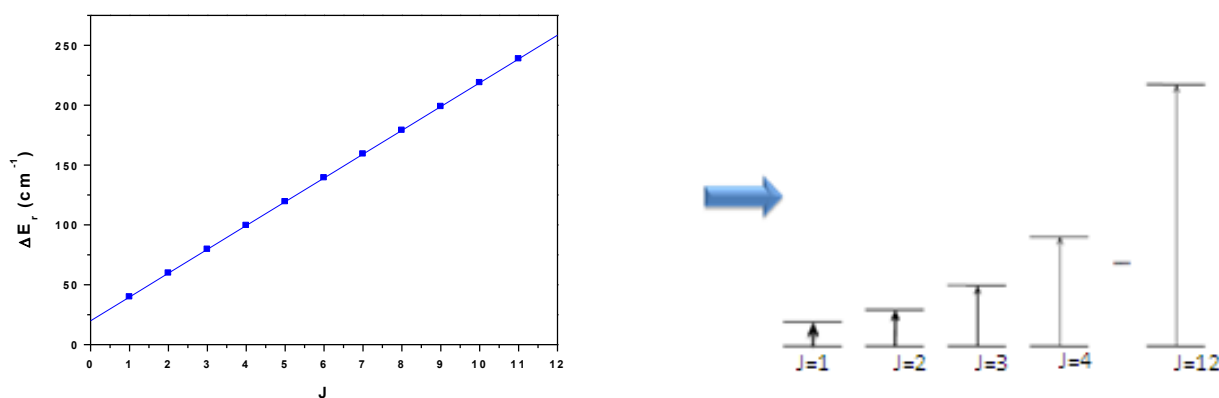


Figure 3.21 : Evolution de l'écart d'énergie entre deux niveaux rotationnels successifs de NH₃ en fonction de J .

Dans cette figure, nous pouvons constater que la différence d'énergie ΔE_r , entre deux niveaux rotationnels successifs, augmente avec J . Cela signifie que pour des grandes valeurs de J , la molécule active a besoin de plus d'énergie pour passer d'un niveau rotationnel à un autre. L'efficacité de la collision va diminuer et par conséquent, le coefficient d'élargissement collisionnel va baisser avec J . C'est pour cette raison que dans les systèmes étudiés, le coefficient d'auto-élargissement diminue lorsque J augmente.

II.3 Comparaison des coefficients d'auto-élargissement avec ceux des travaux antérieurs

La comparaison de nos mesures avec celles de la littérature est illustrée sur les **Figures 3.22** et **3.23**, qui représentent la variation de γ_0 en fonction de $J+0.2(J-K)$ pour les sous-branches ^QQ et ^PP des bandes ν_1 et ν_3 , indiquant les dépendances rotationnelles en J et K de nos mesures.

Comme montré sur ces figures, les coefficients d'auto-élargissement augmentent fortement avec K pour un J donné. Notons qu'il n'y a pas des mesures dans la référence [20] pour la

branche $^P P$ de la bande ν_3 . Près de la moitié des coefficients d'auto-élargissement de la base de données HITRAN 2016 [15] est supérieure à nos valeurs. La moyenne des différences, entre nos résultats et ceux issus de HITRAN 2016 [15], est égale à 8 % et 12 % pour les bandes ν_1 et ν_3 respectivement.

Notons également que les données de HITRAN ont été déduites à partir des mesures de la référence [10], ajustées par une expression polynomiale en J et K qui reproduit mal l'élargissement de cette référence aux faibles valeurs de J .

Les écarts avec les travaux antérieurs sont réduits à environ 6 % lorsque les données actuelles sont comparées avec celles de la bande ν_4 de la référence [9], et à 7 % lorsque la comparaison est effectuée avec la référence [20].

En résumé, en tenant compte des erreurs expérimentales, nous pouvons conclure que nos résultats sont en accord raisonnable avec les travaux antérieurs, effectués dans différentes bandes de NH_3 , à l'exception de celles de HITRAN pour les faibles valeurs de J .

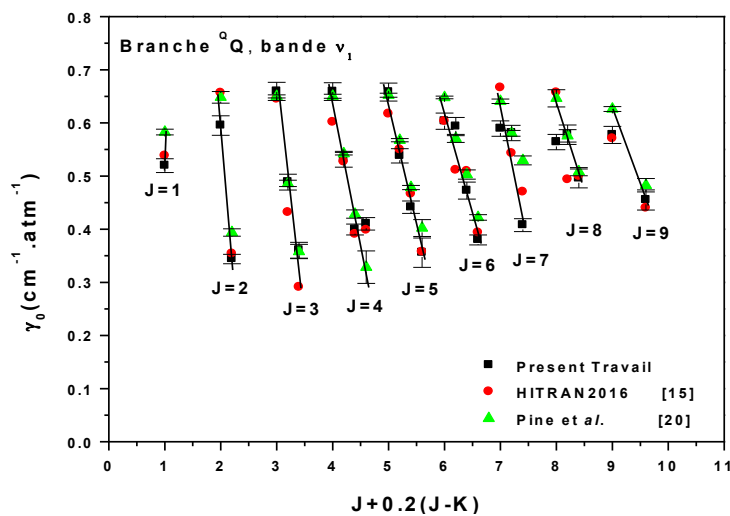


Figure 3.22 : Evolution des coefficients d'auto-élargissement en fonction de $J+0.2(J-K)$ pour la sous-branche $^Q Q(J,K)$ de la bande ν_1 . Les valeurs des références [15,20] sont également représentées.

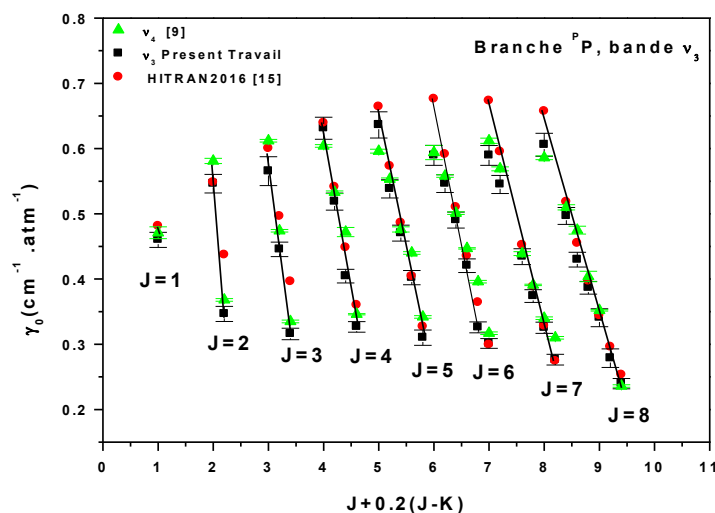


Figure 3.23 : Evolution des coefficients d'auto-élargissement en fonction de $J+0.2(J-K)$ pour la sous-branche ^PP(J,K) de la bande ν_3 . Les valeurs des références [9,15] sont également représentées.

II.3.1 Coefficients d'auto-élargissement de la bande $2\nu_4$: fonction polynomiale en J et K et comparaison avec les mesures dans les bandes ν_1 et ν_3 .

Les **Figures 3.24** et **3.25** présentent certaines de nos valeurs des coefficients d'auto-élargissement γ_0 en fonction de J et K , respectivement. Notons que ces coefficients augmentent avec K (cf. **Figure 3.24**) et diminuent avec J (cf. **Figure 3.25**).

Nemtchinov *et al.* [10] ont suggéré que la dépendance rotationnelle des coefficients d'auto-élargissement γ_0 pouvait être représentée à l'aide de l'expression polynomiale suivante :

$$\gamma_0(m, K) = \beta_0 + \beta_1 m + \beta_2 K + \beta_3 m^2 + \beta_4 K^2 + \beta_5 mK \quad (3.33)$$

avec $m = -J$ pour $\Delta J = -1$; $m = J$ pour $\Delta J = 0$ et $m = J + 1$ pour $\Delta J = +1$; les β_i sont les coefficients polynomiaux.

Les coefficients d'auto-élargissement de la bande $2\nu_4$ de NH₃, donnés dans HITRAN 2016 [15], ont été calculés à partir des coefficients polynomiaux de Nemtchinov *et al.* [10] à partir des mesures de la bande ν_2 .

Nous avons donc utilisé ce polynôme pour vérifier si cette dépendance rotationnelle était systématique comme suggéré par Nemtchinov *et al.* [10]. Un exemple de ces ajustements est donné dans la **Figure 3.24** pour certaines transitions de la sous-branche ^PP.

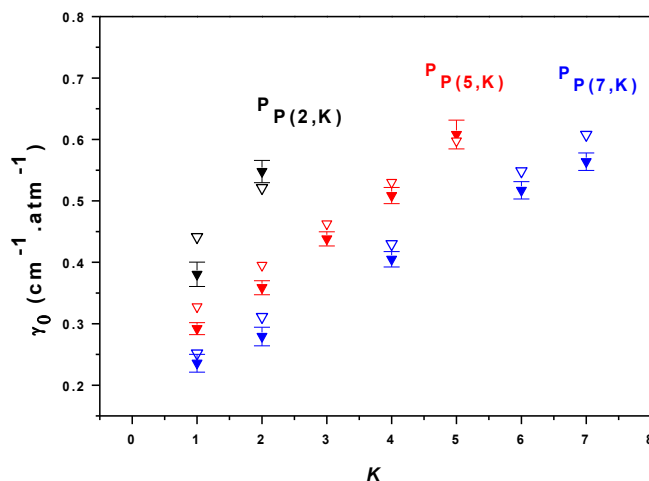


Figure 3.24 : Dépendance rotationnelles en K des coefficients d'auto-élargissement. Les symboles des triangles (\blacktriangledown) représentent les mesures des coefficients d'auto-élargissement alors que les triangles (∇) correspondent aux valeurs ajustées en utilisant l'équation (3.33).

Les paramètres β_i ont été déterminés par un ajustement des moindres carrés non linéaires des coefficients d'auto-élargissement expérimentaux, et sont listés dans le **Tableau 3.10**. L'équation (3.33) a reproduit nos coefficients d'auto-élargissement avec une précision moyenne de 9.6 %.

Tableau 3.10 : Paramètres β_i (en $\text{cm}^{-1}.\text{atm}^{-1}$) déduits à partir des ajustements de l'équation (3.33) des coefficients d'auto-élargissement mesurés pour la bande $2\nu_4$ de NH₃. Les données entre parenthèses correspondent aux déviations standards (ISD).

β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5
0.4606 (26)	-0.0498 (11)	0.0897 (11)	0.0021(12)	0.0038(17)	-0.0077 (18)

La **Figure 3.25** illustre les comparaisons entre les mesures actuelles avec les données calculées disponibles dans HITRAN 2016 [15] et les valeurs observées en fonction de J dans les bandes ν_1 et ν_3 , pour $K = 1$ et $K = 3$. Ces comparaisons montrent que, les paramètres d'élargissement mesurés dans ce travail ont la même évolution que ceux obtenus dans cette référence et présentent un accord raisonnable. Cependant, certaines valeurs, par exemple pour $K = 1$ (cf. **Figure 3.25**), indique un décalage non négligeable. Cela est probablement dû à une faible dépendance vibrationnelle des coefficients d'auto-élargissement ou à un effet de branche.

En effet, pour $K = 1$ par exemple, les mesures sont réalisées dans la branche ^QR de la bande ν_1 et dans la branche ^PQ de la bande ν_3 , alors que nos points de données sont tracés dans la

branche ^PP de la bande 2ν₄. Il convient également de noter que les valeurs calculées de la bande 2ν₄ à partir des coefficients polynomiaux de Nemtchinov *et al.* [10], dérivés des mesures de bande ν₂ semblent être légèrement supérieurs aux valeurs observées dans ce travail.

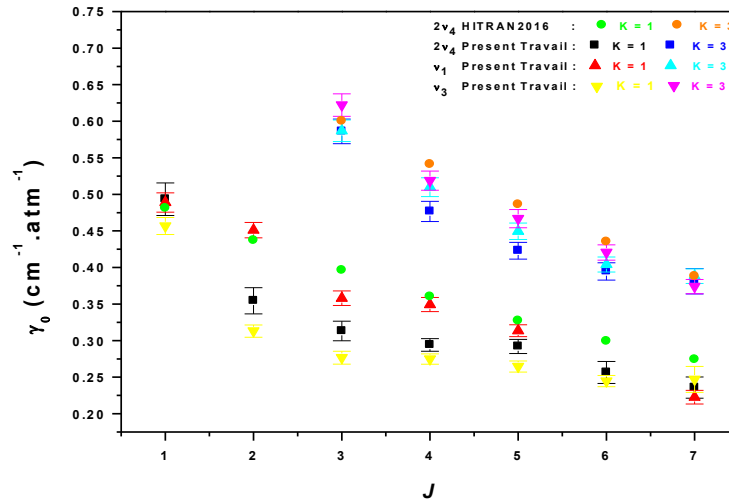


Figure 3.25 : Comparaison des coefficients d'auto-élargissement dans les bandes ν₁, ν₃ et 2ν₄ de NH₃ avec ceux de la Réf. [15].

II.3.2 Dépendance vibrationnelle des coefficients d'auto-élargissement de la bande 4ν₂,

La dépendance vibrationnelle des coefficients d'élargissement a été étudiée dans de nombreux travaux. Dans le cadre de notre travail, nous avons étudié cette dépendance pour NH₃. Nos résultats de la bande 4ν₂ ont été comparés dans le **Tableau 3.11** avec les résultats mesurés dans l'état fondamental [44], dans la bande ν₂ [10], dans les harmoniques 2ν₂ [9] et 3ν₂ [45].

Dans l'état fondamental, l'écart d'inversion est le plus petit ; l'élargissement par pression est dominé par les transitions entre les composantes d'inversion symétrique et antisymétrique des doublets. Cet écart augmente avec le nombre quantique ν₂ et, par conséquent, la contribution d'inversion à l'élargissement collisionnel devrait diminuer. Cette réduction est claire dans ce **Tableau 3.10**. Les valeurs de l'état fondamental sont les plus grandes [44].

Par exemple, pour la transition $^{\circ}R(3,3)$, les coefficients d'auto-élargissement sont 0.6283 ± 0.0709 , 0.5664 ± 0.0170 , 0.533 ± 0.004 , 0.45 , 0.4685 ± 0.0799 cm⁻¹.atm⁻¹, respectivement pour l'état fondamental et les bandes ν₂, 2ν₂, 3ν₂ et 4ν₂.

Si nous faisons omission du résultat de la bande $3\nu_2$ enregistré avec un spectromètre à basse résolution [45], nous observerons que les plus petites valeurs des coefficients d'élargissement sont celles de la bande $4\nu_2$. Ce qui nous permet de conclure une légère dépendance vibrationnelle des effets collisionnels dans les harmoniques de la bande ν_2 de NH₃.

Par ailleurs, étant donné que la différence entre les bandes ν_2 [10] et $2\nu_2$ [9] obtenus tous les deux avec le spectromètre FTIR à haute résolution est si faible, nous ne pouvons pas juger clairement l'existence de cet effet.

Il faut noter que tous les résultats des travaux précédents, mentionnés dans le **Tableau 3.9**, montrent à peu près les mêmes dépendances en J et K que celles observées dans le présent travail, y compris celles obtenues avec une faible résolution [45].

Tableau 3.11 : Comparaison des coefficients d'élargissement ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$) mesurés dans différentes harmoniques du mode ν_2 et dans l'état fondamental de NH₃.

Transition	σ (cm^{-1})	$4\nu_2$ Present Travail	$3\nu_2$ [45]	$2\nu_2$ [9]	ν_2 [10]	L'état fondamental [44]
$Q(3,3)$	3459.05220	0.5367 ± 0.0290		0.495 ± 0.007		0.6283 ± 0.0709
$Q(4,4)$	3458.80955	0.5091 ± 0.0197		0.537 ± 0.004		0.6308 ± 0.1039
$Q(6,6)$	3459.19416	0.5462 ± 0.0466		0.560 ± 0.003		0.6131 ± 0.0735
$R(2,0)$	3506.16700	0.2105 ± 0.0108	0.20	0.226 ± 0.002	0.2720 ± 0.0082	
$R(3,1)$	3518.12420	0.2830 ± 0.0314	0.25	0.313 ± 0.002	0.3330 ± 0.0100	
$R(3,2)$	3521.83324	0.3951 ± 0.0502	0.37	0.438 ± 0.004	0.4334 ± 0.0130	
$R(3,3)$	3528.26800	0.4685 ± 0.0799	0.45	0.533 ± 0.004	0.5664 ± 0.0170	0.6283 ± 0.0709
$R(4,2)$	3529.71559	0.2806 ± 0.0118		0.368 ± 0.002	0.4033 ± 0.0121	
$R(4,3)$	3536.56547	0.4548 ± 0.0700		0.445 ± 0.004	0.4859 ± 0.0146	
$R(5,1)$	3534.70700	0.2789 ± 0.0749	0.19	0.293 ± 0.003	0.3063 ± 0.0092	
$R(5,3)$	3543.55382	0.2927 ± 0.0197	0.30	0.396 ± 0.006	0.4323 ± 0.0130	
$R(5,4)$	3551.57431	0.3534 ± 0.0461	0.40	0.455 ± 0.004	0.5029 ± 0.0151	

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les mesures des intensités et des coefficients d'auto-élargissement de raies obtenus pour les bandes ν_1 , ν_3 , $2\nu_4$ et $4\nu_2$ de NH₃. Nous avons commencé par présenter le dispositif expérimental. Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre FTIR à très haute résolution décrit dans le chapitre 2. Les intensités et les coefficients d'auto-élargissement de raies ont été extraits en utilisant une procédure d'ajustement basée sur une méthode des moindres carrés non linéaire et un profil de Rosenkranz pour les bandes ν_1 et ν_3 et un profil de Voigt pour les bandes $2\nu_4$ et $4\nu_2$. Nous

avons noté une dépendance des paramètres mesurés en fonction des nombres quantiques rotationnels J et K .

A partir des mesures d'intensités de raies, nous avons déduit, pour chaque bande, son moment de transition vibrationnel, son intensité et ses coefficients d'Herman-Wallis. La connaissance des intensités de raies dans la région de 3 μm a donc été notablement complétée et améliorée. L'accord entre les coefficients d'auto-élargissement que nous avons mesurés et ceux des travaux antérieurs pour les bandes ν_1 , ν_3 et $2\nu_4$, est satisfaisant ; et une très faible dépendance vibrationnelle a été observée.

Un polynôme empirique décrivant la dépendance rotationnelle de ces coefficients a été obtenu pour la bande $2\nu_4$.

Références

- [1] C.H. Townes. J Appl Phys. **22**, 1365-1372 (1951).
- [2] V. V. Kozlov, M. G. Phys Rev Lett. **98**, 240801-240804 (2007).
- [3] C. Daussy, M. Guinet, A. Amy-Klein, K. Djerroud, Y. Hermier, S. Briaudeau, C. J. Bordé, C. Chardonnet. Phys Rev Lett. **98**, 250801-250804 (2007).
- [4] H. L. Bethlem, M. Kajita, B. Sartakov, G. Meijer, W. Ubachs. Eur Phys J Special Topics. **163**, 55-69 (2008).
- [5] M. Fabian, R. Schieder, M. T. Yamada Koich, G. Winnewisser. J Mol Spectrosc. **177**, 294 -301 (1996).
- [6] H. Aroui, S. Nouri, J. P. Bouanich. J Mol Spectrosc. **220**, 248-58 (2003).
- [7] P. Varanasi, P. Wyant. JQSRT. **25**, 311-17 (1981).
- [8] G. Baldacchini, G. Buffa, F. D'Amato, O. Tarrini, M. De Rosa, F. Pelagalli. JQSRT. **67**, 365-74 (2000).
- [9] H. Aroui, H. Laribi, J. Orphal, P. Chelin. JQSRT. **110**, 2037-2059 (2009).
- [10] V. Nemtchinov, K. Sung, P. Varanasi. JQSRT. **83**, 243-65 (2004).
- [11] P. Varanasi and A. Gopalan. JQSRT. **49**, 383-388 (1993).
- [12] K. Ben Mabrouk, S. Galalou, H. Aroui, and J. Orphal. J Mol Phys **108**, 2377-2397 (2010).
- [13] Z. Chu, L. Chen, P.K. Cheo. JQSRT. **51**, 591-602 (1994).
- [14] M. Guinet, P. Jeseck, D. Mondelain, I. Pepin, C. Janssen, C. Camy-Peyret, JQSRT. **112**, 1950-1960 (2011).
- [15] I. E. Gordon, L. S. Rothman, C. Hill, R. V. Kochanov, Y. Tan, P. F. Bernath et al. JQSRT. **203**, 3-69 (2017).
- [16] A.S. Pine, M. Dang-Nhu. Spectral intensities in the ν_1 band of NH₃. JQSRT. **50**, 65-70 (1993).
- [17] Markov VN, Pine AS, Buffa G, Tarrini O. Self-broadening in the ν_1 band of NH₃. JQSRT. **50**, 167-178 (1993).
- [18] G. Guelachvili, A.H. Abdullah, N. Tu, K.N. Rao, S. Urban, and D. J Mol Spectrosc. **133**, 345-364 (1989).
- [19] A. S. Pine, V. N. Markov, G. Buffa, O. Tarrini. JQSRT. **50**, 337-348 (1993).
- [20] A. S. Pine, V. N. J Mol Spectrosc. **228**, 121-142 (2004).
- [21] I. Kleiner, L. R. Brown, G. Tarrago, Q. L. Kou, N. Picqué, G. Guelachvili, V. Dana, I. Y. Mandin. J Mol Spectrosc. **193**, 46-71 (1999).
- [22] R. J. Hargreaves, G. Li, P. F. Bernath. JQSRT. **113**, 670-79 (2012).
- [23] T. H. Koops, T. Visser, Smit WMA. J Mol Struct. **96**, 203-18 (1983).
- [24] S. N. Yurchenko, M. Carvajal Zaera, W. Thiel, H. Lin, P. Jensen. J Chem Phys. **122**:104317/1-14 (2005).
- [25] S. Urban, P. Pracna, K. Narahari Rao. J Mol Spectrosc. **143**, 25-34 (1990).
- [26] M. R. Aliev, D. Papousek, S. Urban. J Mol Spectrosc. **124**, 285-325 (1987).
- [27] G. Tarrago, O. N. Ulenikov, and G. Poussiguet. J Phys. **45**, 1429-1447 (1984).
- [28] M. A. Koshelev, M. Y. Tretyakov, R. N. Lees, L. H. Xu. Appl Phys B. **85**, 273-277 (2006).
- [29] G. Birnbaum, A. Belchele, T. Jiang, G.S. Orbon, Z. Hadzibabic, G.R. John. JQSRT. **64**, 47-65 (1999).
- [30] P.W. Rosenkranz. IEEE Trans Antennas Propag. **23**, 498-506 (1975).
- [31] M. Dhib, M. A. Echargui, H. Aroui, J. Orphal, J. M. Hartmann. J Mol Spectrosc. **233**, 138-48 (2005).

- [32] S. Haddad, H. Aroui, J. Orphal, J. P. Bouanich, J. M. Hartmann. *J Mol Spectrosc.* **210**, 275-283 (2001).
- [33] S.A. Henck, K.K. Lehmann. Coherence transfer between rotation–inversion transitions in the ν_3
- [34] A. Lévy, N. Lacome, Jr C. Chackerian. Collisional line mixing. In: Rao KN, Weber A, editors. *In Spectroscopy of the earth's atmosphere and of the interstellar medium*. New York: Academic Press; 1992; p. 261–337
- [35] F. Thibault, J. Boissoles, R. Le Doucen, R. Farrenq, M. Morillon-Chapey, C. Boulet. *J Chem Phys.* **97**, 4623–4632 (1992).
- [36] G. Gentry and L. Larrabee Strow. *J Chem Phys.* **86**, 5722–5730 (1987).
- [37] A.S. Pine. *JQSRT.* **57**, 157–76 (1997).
- [38] C. Chackerian, L. R. Brown, N. Lacome, G. Tarrago. *J Mol Spectrosc.* **191**, 148–157 (1998).
- [39] E. W. Smith. *J Chem Phys.* **74**,6658-6673 (1981).
- [40] J. Ballard, R. J. Knight, J. Vander Auwera, M. Herman, G. Di Lonardo, G. Masciarelli et al. *JQSRT.* **66**, 109 (2000).
- [41] D.C. McKean and P. N. *J Chem Phys.* **24**, 316-325 (1956).
- [42] K. Kim. *JQSRT.* **33**, 611-614 (1985).
- [43] H. Aroui, M. Broquier, A. Picard-Bersellini, J. P. Bouanich, M. Chevalier, S. Guerissi. *JQSRT.* **60**, 1011-1023 (1998).
- [44] P. L. Hewitt. *JQSRT.* **17**,227-32 (1977).
- [45] W. S. Benedict, E. K. Plyler, and E. D. Tidwell. *J Chem Phys.* **29**, 829-845 (1958).

CHAPITRE 4

EFFETS D'INTERFERENCE ET DEPLACEMENT DE RAIES DANS LES BANDES ν_1 ET ν_3 DE NH_3 .

Introduction

A basse pression, les raies ro-vibrationnelles d'une molécule sont isolées. Les paramètres spectroscopiques, obtenus dans ces conditions, ne sont pas suffisants pour interpréter des spectres très dense ou des spectres enregistrés à hautes pression illustrant des recouvrement de raies importants, et par suite un effet d'interférence entre les composantes des spectres enregistrés.

Ainsi, la superposition des profils lorentziens, obtenus pour les raies isolées, ne permet plus de reconstituer les spectres observés. Ces interférences peuvent être constructives ou destructives. Dans ce dernier cas, on assiste à un phénomène de rétrécissement collisionnel ; la raie continue à s'élargir avec la pression mais avec un coefficient plus petit que celui à faible pression.

Dans la théorie des collisions moléculaires, les élargissements et les déplacements de raies isolées induits par la pression, ainsi que les effets d'interférence, sont généralement décrits par une matrice de relaxation qui peut être déterminée à l'aide d'approches de différentes précisions [1]. Ses éléments diagonaux sont les coefficients d'élargissement et de déplacements des raies; et ses éléments non diagonaux sont responsables des échanges d'intensité et des interférences entre les transitions optiques.

Ce chapitre traite les effets d'interférence entre les composantes d'inversion des doublets de l'ammoniac auto-perturbé.

Etant donné qu'un grand nombre de transitions des bandes ν_1 et ν_3 de NH_3 , étudiés dans cette thèse, a illustré une corrélation entre les effets d'interférence et les déplacements de raies, on a préféré aborder les thèmes «effets d'interférence» et « déplacements de raies » dans un même chapitre.

Dans ces bandes, nous avons mesuré les coefficients de couplage d'un grand nombre de raies. L'expérience a été réalisée, à température ambiante ($T=295$ K), à l'aide du spectromètre FTIR

à très haute résolution du LISA décrit dans la chapitre 2. La résolution utilisée était de 0.008 cm^{-1} .

Afin de quantifier les effets de couplage et d'extraire les paramètres relatifs à cet effet, nous avons analysé les raies couplées à l'aide du modèle de Rosenkranz [2] et la méthode de fit multi-pression décrite dans le chapitre 3.

Notons que pour les bandes $2\nu_4$ et $4\nu_{2s}$, les écarts d'inversion sont suffisamment grands pour pouvoir déceler des effets d'interférence.

I. Phénomène de couplage entre raies

Dans un spectre d'absorption moléculaire, le phénomène d'interférence peut se produire à basse ou à haute pression du gaz étudié.

Lorsque le spectre de la molécule étudiée est très dense avec des faibles intervalles de fréquence entre les raies, un phénomène d'interférence peut être observé à des faibles pressions ne dépassant pas quelques dizaine de millibars. C'est le cas des bandes ν_1 et ν_3 de NH_3 étudiées dans ce chapitre, pour lesquelles les effets d'interférence sont observés et mesurés à des pressions ne dépassant pas 16 mbar.

Pour ces bandes, les coordonnées normales de vibration sont dans le plan perpendiculaire au plan des atomes d'hydrogène ; le couplage entre le mouvement d'inversion et la vibration est faible, et par conséquent, l'écart d'inversion est très petit (0.48 et 0.30 cm^{-1} pour les bandes ν_3 et ν_4 respectivement).

D'une manière générale, les élargissements de raies par pression possèdent deux volets complémentaires :

Le premier concerne les raies isolées à basse pression ou des spectres peu denses [3]. La théorie ATC [4,5] conduit à une forme lorentzienne des raies étudiées. Le spectre observé résulte de la superposition de composantes lorentziennes possédant chacune ses paramètres spectroscopiques : positions, intensités et largeurs.

Dans ces conditions, les largeurs de raies sont faibles par rapport à l'écart de fréquence séparant deux raies voisines. Les raies s'élargissent alors indépendamment les unes par rapport aux autres. Dans ce cas, les collisions provoquent un changement de phase des fonctions d'ondes des états stationnaires des molécules en collisions, sans les mélanger. En

conséquence, les éléments non diagonaux de la matrice de relaxation, responsables des effets de collisions, sont nuls.

Lorsque le spectre est très dense, ou lorsque la pression devient suffisamment pour permettre un recouvrement de raies, les largeurs de ces raies deviennent comparables ou plus grandes que l'écart en fréquence entre des raies voisines.

Les raies continuent à s'élargir avec la pression mais avec un coefficient d'élargissement qui peut être plus petit que celui à faible pression. On assiste alors à un phénomène de « rétrécissement collisionnel » qui résulte des interférences destructives entre raies adjacentes. Le profil de raies résultant ne peut donc plus être décrit par une superposition de composantes lorentziennes. Ici, non seulement la phase change, mais on participe aussi à un transfert de populations entre les composantes des spectres dû aux collisions entre les molécules de gaz étudié. Dans ces conditions, les éléments de la matrice de relaxation traduisant les effets de collisions contiennent des éléments non diagonaux non nuls, responsables des phénomènes d'interférence.

I.1 Travaux antérieurs

Le phénomène d'interférence induit par collision n'est pas spécifique aux doublets d'inversion dans NH_3 . Plusieurs autres molécules présentent un dédoublement de raies, comme le dédoublement l dans CO_2 [6], OCS [7], N_2O [8], etc. C'est un phénomène qui se produit quand il y a recouvrement entre raies ou entre bandes à haute pression, ou même à basse pression quand le spectre de la molécule est dense.

Pour NH_3 , de nombreux travaux expérimentaux et théoriques ont traité les effets de couplages entre des raies. Nous pouvons citer les travaux théoriques de Baranger [9] et Ben Reuven [10,11]. Leur étude a été menée dans le cadre de l'approximation d'impact. Les collisions se produisent pendant des intervalles de temps très faibles par rapport au temps séparant deux collisions. La théorie de rétrécissement collisionnel, induit par des interférences entre raies, a été élaborée dans la Réf. [12].

Depuis plusieurs années, notre équipe a entamé l'étude des effets d'interférences entre des raies spectrales de plusieurs molécules [13-21]. Nous avons commencé par étudier ces effets dans le spectre d'inversion de NH_3 auto-perturbé et perturbé par plusieurs gaz atmosphériques.

Rappelons que cette molécule est présente dans plusieurs atmosphères et joue un rôle clé dans l'interprétation des processus physico-chimiques se produisant dans ces régions, où NH_3 est

en collision avec d'autres molécules comme O_2 , N_2 et CO_2 provenant de l'atmosphère terrestre, et H_2 et He qui sont des composants majoritaires du milieu interstellaire.

Dans nos précédents travaux [13-18], nous avons mesuré les coefficients de couplage de nombreuses composantes symétriques et antisymétriques de doublets d'inversion des bandes ν_2 et ν_4 de NH_3 , en utilisant le profil de Rosenkranz [2] déduit du formalisme de Smith par un développement au premier ordre de la théorie de perturbation. La bande ν_4 a été la plus étudiée en raison de son faible écart d'inversion d'environ 0.3 cm^{-1} . Cette bande est la plus appropriée pour l'étude des effets d'interférence entre les raies dans NH_3 .

Nous avons démontré l'importance de ces effets sur les coefficients d'élargissement par pression [17]. Nous avons montré que ces paramètres pouvaient être légèrement inférieurs à ceux obtenus, sans inclure l'effet d'interférence dans la procédure d'ajustement des raies élargies par pression.

Ces études ont donné lieu à plusieurs articles de renommée internationale [13-21] et plusieurs actions diplômantes [22-25].

Ensuite, cette étude a été poursuivie pour d'autres bandes de NH_3 comme la bande ν_2 et $2\nu_2$ [17], et pour d'autres molécules comme OCS [19], PH_3 [20] et CH_3Br [21]. Dans ce travail, cette étude est menée pour les bandes ν_1 et ν_3 de NH_3 .

Le mouvement d'inversion de NH_3 par rapport au plan, formé par les trois atomes d'hydrogène, permet de dédoubler tous les niveaux ro-vibrationnels de NH_3 en deux sous-niveaux dont l'un possède une fonction d'onde symétrique, l'autre une fonction d'onde antisymétrique. La **Figure 4.1** montre clairement un dédoublement de niveaux d'énergie, induisant un dédoublement de toutes les raies de NH_3 .

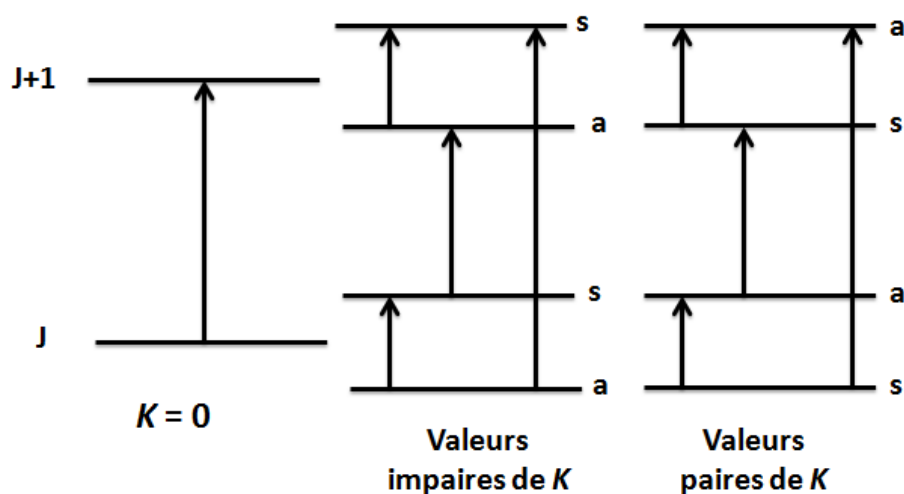


Figure 4.1 : Niveaux d'énergie d'inversion-rotation de NH_3 .

L'écart d'énergie entre deux raies, autrement dit l'écart d'inversion, dépend non seulement du mode de vibration considéré, mais aussi des quanta de vibration dans ce mode. Il dépend aussi des nombres quantiques J et K dans un état vibrationnel donné. A titre indicatif, il diminue avec K dans la bande ν_4 de cette molécule.

Le couplage entre les mouvements de vibration et d'inversion étant faible dans les modes perpendiculaires ν_3 et ν_4 , les écarts d'inversion dans ces bandes sont donc très petits par rapport à la séparation en fréquence entre les niveaux rotationnels.

Le spectre d'inversion-vibration-rotation de NH_3 est très riche, allant des ondes millimétriques au domaine de l'infrarouge. On peut donc distinguer, dans ce spectre, trois cas principaux de transferts collisionnels induisant des effets d'interférence.

Ben Reuven [10,11] a été le premier à mettre en évidence les effets d'interférences collisionnelles dans NH_3 dans la région des micro-ondes, entre composantes symétriques et antisymétriques, sans changement des nombres quantiques rotationnels J et K .

Dans les travaux des Refs. [26,27], les multiplets micro-ondes, enregistrés à une pression de NH_3 supérieure à 1 atm, apparaissent comme une raie non résolue. Le coefficient de couplage mesuré est une moyenne sur tous les nombres quantiques J et K . Notons également des prédictions d'Anderson *et al.* [4] et de Gersten *et al.* [28] qui ont montré que le coefficient de couplage entre les raies micro-ondes augmente avec K .

Dans la région de l'infrarouge lointain, les transitions sont purement rotationnelles et obéissent aux mêmes règles de sélection que celles des bandes parallèles ($\Delta K = 0$, $\Delta J = \pm 1$ et $+\leftrightarrow-$). Lightman et Ben Reuven [26,27] ont montré que les recouvrements de raies peuvent introduire des effets non additifs. Leurs études ont été réalisées dans le spectre infrarouge lointain de NH_3 perturbé par des gaz de différentes symétries et de différents moments quadripolaires, pour des pressions allant jusqu'à 17.5 atm.

Ces mesures ont révélé une forte dépendance du paramètre de couplage en fonction de K et une augmentation de ce paramètre en fonction de J pour $K = J$.

Les écarts d'inversion sont très faibles dans les bandes ν_3 et ν_4 de NH_3 , qui sont particulièrement appropriées pour l'étude des effets d'interférence entre les raies d'inversion.

La première mise en évidence des effets d'interférence, dans la région de l'infrarouge moyen, de NH_3 , se trouve dans la Ref. [29], qui utilise un modèle simple à 4 niveaux. Des travaux théoriques, utilisant une approche semi-classique, ont montré que les effets d'interférences entre les raies sont très sensibles au potentiel intermoléculaire [30] mis en jeu. D'autres calculs ont montré que le coefficient de couplage augmente le nombre quantique K [22].

I.2 Modélisation schématique des effets d'interférences

Le phénomène d'interférence dans les doublets d'inversion de NH_3 peut être modélisé à l'aide du système à 4 niveaux d'énergie, représenté par la **Figure 4.2**. Ce système est constitué des deux couples de niveaux rotationnels, et chaque couple appartient à un niveau vibrationnel différent.

D'après les règles de sélection, ce système ne peut posséder que deux transitions radiatives possibles : $J^- \rightarrow J^+$ à la fréquence σ_1 et $J^+ \rightarrow J^-$ à la fréquence σ_2 . Chaque transition correspond à une raie dans l'espace de Liouville ou espace des raies (**Annexe 3**). Chaque raie correspond à un vecteur dans cet espace. Ces fréquences sont séparées par un écart d'inversion 2δ tel que :

$$\sigma_1 = \sigma_0 + \delta \quad \text{et} \quad \sigma_2 = \sigma_0 - \delta \quad (4.1)$$

La molécule peut absorber un photon par deux voies possibles :

- Soit directement en allant du niveau J^- au niveau J^+ avec une probabilité A_1
- Soit, à cause des transferts d'interférence entre les deux raies, passer du niveau J^- au niveau J^+ , puis de J^+ à J^- , et enfin de J^- à J^+ avec une probabilité A_2 .

L'amplitude de probabilité A , associée à ce phénomène, est la somme des amplitudes de probabilité : $A = A_1 + A_2$

La probabilité associée à A s'écrit : $P = |A_1 + A_2|^2$ (4.2)

Le développement de ce carré fait apparaître des termes croisés, responsables des phénomènes d'interférences constructives ou destructives, selon les phases des amplitudes de A_1 et A_2 .

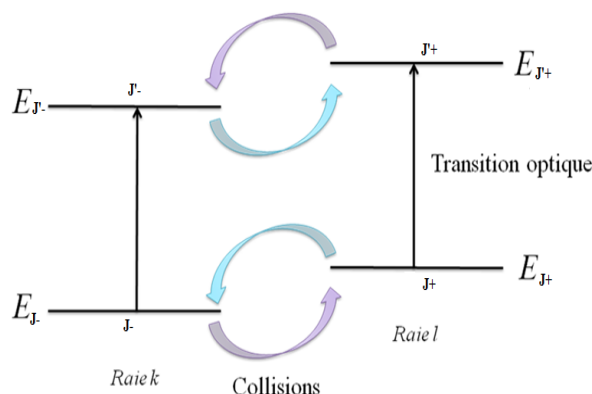


Figure 4.2 : Phénomène d'interférences modélisé par un système à 4 niveaux.

Remarquons que ce système quantique à 4 niveaux est analogue à un modèle classique constitué de deux oscillateurs, couplés par un piston immergé dans un liquide de viscosité λ . Changer la pression du gaz dans la cellule d'absorption revient à changer la viscosité du fluide. Pour λ très faible, les deux oscillateurs vibrent indépendamment l'un de l'autre. Ceci correspond respectivement aux transitions radiatives $J^- \rightarrow J'^+$ et $J^+ \rightarrow J'^-$ du système à 4 niveaux. Quand l'amortissement augmente, dû à la viscosité du liquide, les deux oscillateurs deviennent couplés. Pour le modèle à 4 niveaux, ceci est représenté par les transitions $J^- \leftrightarrow J^+$ et $J'^+ \leftrightarrow J'^-$, induites par collisions.

I.3 Modèle théorique des doublets

I.3.1 Introduction

Rappelons que l'influence des collisions moléculaires sur le profil spectral est entièrement contenue dans un opérateur représenté par une matrice de relaxation définie dans l'espace des raies. Etant donné qu'on s'intéresse aux interférences entre raies, il est plus convenable de déterminer l'expression du coefficient d'absorption d'un doublet dans cet espace.

Nous nous intéressons, dans ce chapitre, à la détermination des éléments non diagonaux de cette matrice. Ces éléments quantifient les effets d'interférences entre raies et sont responsables des transferts d'intensité entre les niveaux rotationnels des transitions. Notons que lorsqu'on néglige les éléments non diagonaux, le coefficient d'absorption peut être représenté par la somme des profils lorentziens.

I.3.2 Expression du coefficient d'absorption

I.3.2.1 Cas général

L'expression du coefficient d'absorption est, en général, très difficile à établir. Cette expression peut être simplifiée par l'utilisation de deux approximations qui se résument principalement en deux hypothèses :

1. On suppose que les collisions sont binaires. On se limite alors à des nombres d'ondes voisins des centres des raies pour que l'approximation d'impact reste valide,
2. Les molécules absorbantes sont perturbées par une séquence de collisions binaires avec les molécules perturbatrices.

Dans le cadre de ces hypothèses, l'expression du profil d'absorption d'un spectre peut s'écrire sous la forme [1] :

$$\alpha(\sigma) = N \left(\frac{8\pi^2\sigma}{3hc} \right) \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\sigma}{k_B T}\right) \right] \times \text{Im} \left\{ \sum_{kl} \rho_k d_k d_l \langle l | [\sigma - \sigma_0 - iPW]^{-1} | k \rangle \right\} \quad (4.3)$$

Dans la région de l'infrarouge moyen, étudiée dans ce travail, on a $h\nu \gg kT$. On peut alors écrire :

$$\alpha(\sigma) = N \left(\frac{8\pi^2\sigma}{3hc} \right) \times \text{Im} \left\{ \sum_{kl} \rho_k d_k d_l \langle l | [\sigma - \sigma_0 - iPW]^{-1} | k \rangle \right\} \quad (4.4)$$

Dans cette équation, la somme s'étend à toutes les raies d'absorption k et l du spectre considéré.

◆ N est le nombre de molécules absorbantes par unité de volume,

◆ d_k et d_l sont les éléments de matrice réduits, associés au moment de transition dipolaire électrique, et sont proportionnels aux intensités de raies,

$|k\rangle = |v_i J_i K_i v_f J_f K_f\rangle_k$ et $|l\rangle = |v_i J_i K_i v_f J_f K_f\rangle_l$ sont les vecteurs représentant les raies k et l dans l'espace de Liouville.

Dans cet espace, les états initial $|i\rangle$ et final $|f\rangle$ d'une transition forment un état propre $|k\rangle = |if\rangle$, associé à une valeur propre σ_k de l'opérateur « σ_0 » qui n'est autre que la fréquence de la transition $i \rightarrow f$.

◆ Le terme ρ_k est la matrice densité représentant la population relative des deux niveaux de la transition $|k\rangle$.

◆ σ et σ_0 sont des opérateurs diagonaux tels que :

- $\langle k | \sigma_0 | k \rangle = \sigma_k$ donne le centre de la raie k ; à pression nulle le centre est à la position σ_{0k} ,

- $\langle k | \sigma | k \rangle = \sigma$ donne le nombre d'onde variable entre les deux limites de la raie k .

◆ W est la matrice de relaxation. Les éléments diagonaux de W représentent les largeurs et les déplacements des raies $|k\rangle$ ou $|l\rangle$, alors que ses éléments non diagonaux $\langle k | W | l \rangle$ sont responsables des effets d'interférence entre les raies $|k\rangle$ et $|l\rangle$, et donnent les paramètres de couplage entre ces raies :

$$\begin{aligned} \langle k | W | k \rangle &= \gamma_k - i\delta_k & ; & & \langle l | W | l \rangle &= \gamma_l - i\delta_l \\ \langle l | W | k \rangle &= \xi_k & ; & & \langle k | W | l \rangle &= \xi_l \end{aligned} \quad (4.5)$$

Dans le cas des doublets d'inversion isolés de NH_3 , on montrera expérimentalement que les coefficients de couplage ξ_k et ξ_l sont pratiquement égaux, démontrant que les transferts collisionnels, responsables des effets d'interférence, se produisent essentiellement entre les niveaux d'inversion symétrique et antisymétrique d'un même état rotationnel.

Signalons enfin que W doit vérifier les deux règles fondamentales suivantes :

- La règle des sommes :

$$\langle l|W|l\rangle = \sum_{k \neq l} \frac{d_k}{d_l} \langle k|W|l\rangle \quad (4.6)$$

Cette relation peut s'écrire sous la forme :

$$\sum_{k \neq l} d_k \langle k|W|l\rangle = -d_l \langle l|W|l\rangle = -d_l \gamma_l \quad (4.7)$$

Cette relation néglige les déplacements δ des raies par rapport aux largeurs.

La règle des sommes permet donc de lier les éléments diagonaux de la matrice W à ses éléments non diagonaux.

- Le principe de la balance détaillée, vérifié par les termes non diagonaux de la matrice W :

$$\rho_k \langle l|W|k\rangle = \rho_l \langle k|W|l\rangle \quad (4.8)$$

Il doit y avoir autant de molécules qui passent d'un niveau i vers i' , qu'il y en a dans le sens inverse.

I.3.2.2 Deux méthodes de calculs du coefficient d'absorption

Pour aboutir à une expression du coefficient d'absorption exploitable, permettant d'extraire les paramètres spectroscopiques des raies étudiées, on peut utiliser deux méthodes de calcul. La première consiste à utiliser un calcul de perturbation au premier ordre, dans le cas de faibles recouvrements de raies, vérifié dans les conditions de pression considérées dans ce travail. La deuxième méthode consiste en un calcul d'inversion de la matrice de relaxation. Cette méthode peut permettre un test des mesures de paramètres de couplage, effectuées à l'aide de la méthode de perturbation.

I.3.2.2.1 Méthode de perturbation

a. Cas de deux raies

Lorsque les raies sont isolées, et que le recouvrement spectral entre ces raies est faible, on peut écrire :

$$|\sigma_k - \sigma_l| \ll P \langle k|W|k \rangle \quad (P \langle k|W|k \rangle \text{ est la largeur de la raie } k) \quad (4.9)$$

Un développement de perturbation au premier ordre de l'Eq. (4.4) peut être effectué. On peut ainsi déterminer l'expression suivante du coefficient d'absorption [8,9] :

$$\alpha(\sigma) = \frac{C}{\pi} P \operatorname{Im} \left\{ P \sum_k \rho_k d_k^2 \frac{1 + iP Y_k}{\langle k|[\sigma - \sigma_0 - iP W]|k \rangle} \right\} \quad (4.10)$$

Le paramètre de couplage Y_k peut s'écrire en fonction des éléments non diagonaux de W sous la forme :

$$Y_k = 2 \sum_{l \neq k} \frac{d_l}{d_k} \frac{\langle l|W|k \rangle}{\langle l|\sigma_0|l \rangle - \langle k|\sigma_0|k \rangle} \quad (4.11)$$

Pour un doublet isolé de NH_3 , formé par deux composantes symétrique et asymétrique de même intensité, cette relation peut s'écrire :

$$Y_k = 2 \frac{\xi_k}{\sigma_l - \sigma_k} \quad (4.12)$$

Lorsque les largeurs des raies sont petites devant la distance qui sépare les transitions, c'est-à-dire dans le cas d'un faible recouvrement spectral des raies, le développement de perturbation au premier ordre peut être utilisé.

Dans le cas d'un doublet, avec les composantes de centres σ_1 et σ_2 , et des intensités respectives S_1 et S_2 , l'expression devient :

$$\alpha(\sigma) = \frac{P_{NH_3}}{\pi} \operatorname{Im} \left[\frac{S_1 (1 + iP Y_1)}{(\sigma - \sigma_1 - iP \gamma_1)} + \frac{S_2 (1 + iP Y_2)}{(\sigma - \sigma_2 - iP \gamma_2)} \right] \quad (4.13)$$

Le paramètre de couplage Y_K est directement lié aux éléments non diagonaux $\langle l|W|k \rangle$ de la matrice de relaxation.

Dans le cas d'un couplage entre deux raies de même coefficient de couplage, on peut écrire :

$$Y_1 = -\frac{S_2}{S_1} Y_2 = 2 \sqrt{\frac{S_2}{S_1}} \frac{\xi}{\sigma_1 - \sigma_2} \quad (4.14)$$

Dans cette équation, σ_1 et σ_2 sont les centres de deux raies à pression nulle ($P = 0$).

b. Cas d'un spectre en entier

Les spectres enregistrés à des pressions modérées peuvent être analysés, en tenant compte l'effet de « line-mixing », en utilisant l'expression du premier ordre de Rosenkranz [2] pour reconstituer les profils d'absorption observés. Ce profil a été décrit au chapitre 3 pour fiter les spectres des bandes étudiées.

I.3.2.2.2 Méthode d'inversion de matrice de relaxation

a. Cas d'un doublet isolé

Pour simplifier les calculs, supposons que les deux composantes du doublet aient la même largeur γ . En négligeant les déplacements δ des raies par rapport aux largeurs, on peut donc écrire :

$$\langle k|W|k\rangle = \langle l|W|l\rangle = \gamma \quad (4.15)$$

On définit la matrice A par : $A = \sigma - \sigma_0 - iPW$

Le coefficient d'absorption peut alors s'écrire :

$$\alpha(\sigma) = \frac{8\pi^2 N \sigma}{3hc} \times \text{Im} \left\{ \sum_{kl} \rho_k d_k d_l \langle l|A^{-1}|k\rangle \right\} \quad (4.16)$$

Dans la base formée par les deux raies $|k\rangle$ et $|l\rangle$ (vecteurs de base représentant les raies couplées), cette matrice peut se mettre sous la forme :

$$A = \begin{pmatrix} \sigma - \sigma_l - iP\gamma & -iP\xi \\ -iP\xi & \sigma - \sigma_k - iP\gamma \end{pmatrix} \quad (4.17)$$

En supposant que les deux raies ont le même moment de transition et, par la suite, la même intensité de raie, puis en inversant la matrice A , on obtient :

$$\alpha(\sigma) = C \frac{(\sigma - \sigma_0)^2 P(\gamma + \xi) + P(\gamma - \xi)(P\gamma)^2 - (P\gamma)^2 + \delta^2}{\left[(\sigma - \sigma_0)^2 + \delta^2 + (P\gamma)^2 - (P\xi)^2 \right]^2 + [2P\gamma(\sigma - \sigma_0)]^2} \quad (4.18)$$

♦ σ_0 est le nombre d'onde du centre du doublet : $\sigma_0 = \frac{\sigma_k + \sigma_l}{2}$,

- ◆ 2δ est l'écart d'inversion entre les deux composantes d'un doublet : $\delta = \frac{\sigma_k - \sigma_l}{2}$
- ◆ σ_k et σ_l sont les nombres d'onde des raies $|k\rangle$ et $|l\rangle$ à $P = 0$, et tel que $\sigma_k > \sigma_l$.

b. Les cas limites

✓ Cas d'un très faible recouvrement de raies

Si la pression du gaz étudié est faible, le couplage entre les composantes du doublet sera ($p\xi \approx 0$) et/ou l'écart d'inversion est très grand par rapport aux largeurs de raies ($2\delta \gg p\gamma$), on peut montrer qu'à une constante multiplicative près, le profil du doublet peut s'écrire sous la forme :

$$\alpha(\sigma) = C \frac{P\gamma}{2} \left[\frac{1}{(\sigma - \sigma_0 - \delta)^2 + (P\gamma)^2} + \frac{1}{(\sigma - \sigma_0 + \delta)^2 + (P\gamma)^2} \right] \quad (4.19)$$

$\alpha(\sigma)$ exprime la somme des deux lorentziennes de largeur commune $P\gamma$, et centrées respectivement aux positions $\sigma_k = \sigma_0 - \delta$ et $\sigma_l = \sigma_0 + \delta$.

✓ Cas d'un fort recouvrement de raies

A forte pression, les raies seront totalement recouvertes. On obtient une raie unique de largeur très grande par rapport à l'écart d'inversion entre les composantes du doublet. On peut donc écrire : $\delta \ll p(\gamma + \xi)$.

Ainsi, l'équation (4.17) se ramène à une lorentzienne unique, centrée en σ_0 , et de largeur $P(\gamma + \xi)$:

$$\alpha(\sigma) = C \frac{P(\gamma + \xi)}{2} \frac{2P(\gamma + \xi)}{(\sigma - \sigma_0)^2 + (P(\gamma + \xi))^2} \quad (4.20)$$

Le coefficient d'élargissement de ce profil est $\gamma + \xi$, au lieu de γ à basse pression.

Notons que si la mesure de ξ donne une valeur négative, l'expérience réalisée permettra de mettre en évidence un phénomène de rétrécissement collisionnel.

✓ Cas des doublets isolés avec des composantes différentes

Si les deux raies couplées du doublet considéré possèdent un grand écart d'inversion avec des paramètres spectroscopiques différents, on peut montrer, après inversion de la matrice A , que le coefficient d'absorption peut se mettre sous la forme :

$$\alpha(\sigma) = \frac{P}{\pi} \text{Im} \frac{S_1(\sigma - \sigma_2) + S_2(\sigma - \sigma_1) - i(S_1 P \gamma_2 + S_2 P \gamma_1 + 2P\xi\sqrt{S_1 S_2})}{[(\sigma - \sigma_2)(\sigma - \sigma_1) - P^2 \gamma_1 \gamma_2 + P^2 \xi^2] - i[P\gamma_1(\sigma - \sigma_2) + P\gamma_2(\sigma - \sigma_1)]} \quad (4.21)$$

S_1 et S_2 , σ_1 et σ_2 sont respectivement les intensités et les nombres d'ondes :

$$\sigma_1 = \langle 1 | \sigma_0 | 1 \rangle + \delta_1 = \sigma_{01} + P\delta_{10} + \dots$$

$$\sigma_2 = \langle 2 | \sigma_0 | 2 \rangle + \delta_2 = \sigma_{02} + P\delta_{20} + \dots \quad (4.22)$$

σ_{0k} ($k=1,2$) est le centre de la raie k à $P = 0$, et δ_{k0} son coefficient de déplacement collisionnel. Nous verrons, dans la suite de ce chapitre, que les déplacements des raies observés peuvent illustrer une dépendance non linéaire en fonction de la pression P , montrant une corrélation avec les effets de couplage. ξ représente le coefficient de couplage commun aux deux composantes du doublet considéré.

I.4 Détermination expérimentale des coefficients de couplage

I.4.1 Approche expérimentale

Nous avons choisi, dans les bandes ν_1 et ν_3 , des raies présentant des grands facteurs de Hönl-London. Leurs intensités seront donc suffisamment grandes pour obtenir un bon rapport signal/bruit et permettre des mesures précises des paramètres de couplage. Notons que les doublets qui possèdent des faibles écarts d'inversion, aboutissant à un recouvrement de raies à des pressions modérées, permettent de tester le modèle utilisé.

Les spectres ont été enregistrés à température ambiante ($T = 295$ K) à l'aide du spectromètre FTIR et de la cellule d'absorption, utilisée dans les mesures d'intensités et de largeurs de raies. La résolution utilisée vaut 0.008 cm^{-1} et les spectres ont le même rapport signal/bruit. La pression de NH_3 varie entre 1.310(7) et 16.32(8) Torr : $P = 1.310(7), 2.144(11), 4.418(22), 5.548(28), 7.086(35), 9.811(49), 12.76(6),$ et 16.32(8) Torr.

La méthode de fit est identique à celle utilisée pour les largeurs et les intensités de raies. Le profil de raies est également le même, donné ici dans l'équation (4.13). Ce profil est une généralisation de l'équation (4.10) à l'ensemble des raies du spectre. Néanmoins, pour la convergence du code de calcul des spectres, nous nous limitons à quelques raies, dont le nombre ne dépasse pas la dizaine. Ceci permet de minimiser la corrélation entre les paramètres de fit qui peuvent se compenser les uns les autres par le code, et peut réduire la précision des paramètres spectroscopiques recherchés.

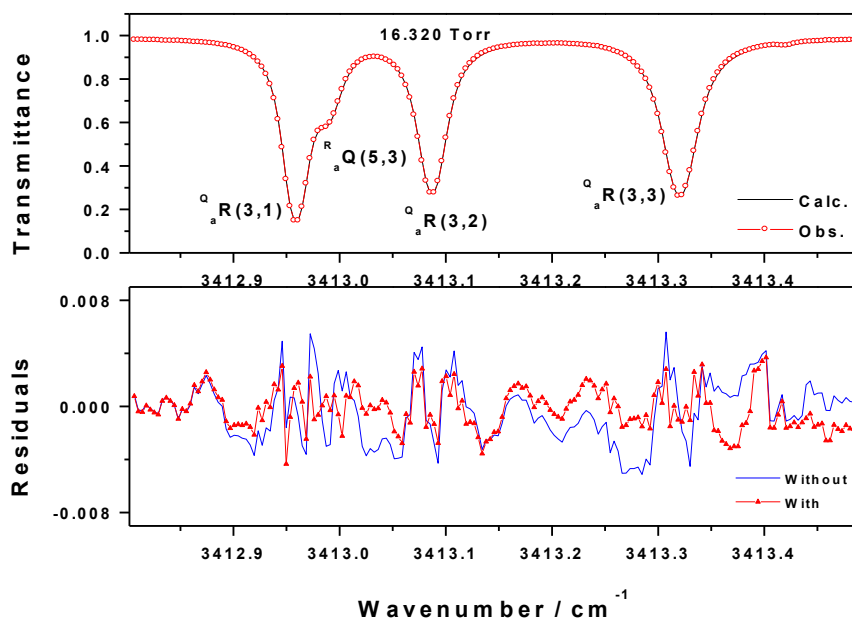


Figure 4.3 : Le panneau du haut représente des raies des bandes ν_1 et ν_3 de NH_3 observées dans le spectre S8 du **Tableau 3.2** (points blancs du tracé rouge) et dans le spectre calculé (courbe noire). Le panneau du bas représente les résidus (différences entre les spectres calculé et observé).

Pour chaque raie, on obtient une série de mesures du paramètre de couplage Y (sans unité) en fonction de la pression de NH_3 . Comme attendu par la théorie des effets de *line-mixing* au 1^{er} ordre [2], ce paramètre présente une variation linéaire avec la pression. Ceci est illustré sur la **Figure 4.4** qui montre la variation du paramètre de couplage Y en fonction de la pression de NH_3 pour les raies $^Q_s Q(7,6)$ et $^P_s P(3,3)$, appartenant respectivement aux bandes ν_1 et ν_3 . La pente de chaque courbe représente le coefficient de couplage Y_0 en atm^{-1} de chaque raie.

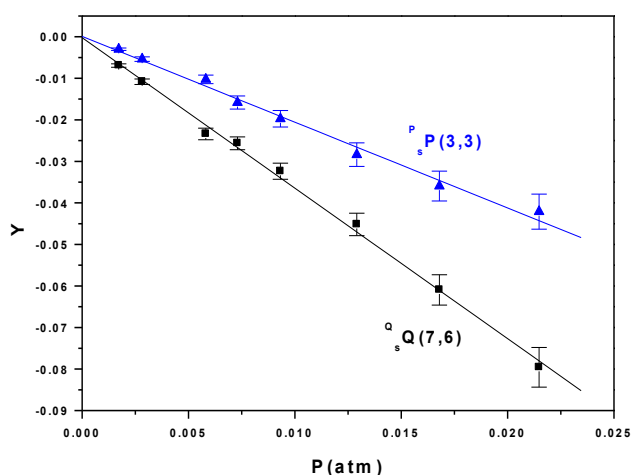


Figure 4.4 : Variation du paramètre de couplage Y en fonction de la pression de NH_3 pour les raies $^Q_s Q(7,6)$ et $^P_s P(3,3)$, appartenant respectivement aux bandes ν_1 et ν_3 .

I.4.2 Résultats et discussions

Les résultats des coefficients de couplage Y_0 en atm^{-1} sont donnés pour environ 220 raies des bandes ν_1 et ν_3 dans l'Annexe 4 de ce chapitre en fonction des nombres quantiques J et K .

Dans ce tableau, les incertitudes ont été déterminées en utilisant la formule (3.5) du chapitre 3. Ces incertitudes dépendent étroitement des ailes des raies voisines qui perturbent le profil de la raie ou du doublet étudié. Les multiplets traités doivent être suffisamment isolés et intenses pour faciliter la convergence du code du fit et aboutir à des mesures précises et cohérentes.

Dans la région de $3 \mu\text{m}$, nous avons choisi environ 220 raies, parmi les 860 transitions traitées, pour lesquelles nous avons mesurées les largeurs et les intensités de raies.

Notons que dans les bandes $2\nu_4$ et $4\nu_{2s}$ qui présentent un grand écart d'inversion, les effets d'interférence sont très faibles. Les raies correspondantes ont été ajustées sans tenir de ces effets.

Dans ces résultats, nous avons ignoré les raies avec une dispersion significative des points dans les tracés de Y en fonction de P . Évidemment, ces raies ont des valeurs très faibles de Y_0 comparables à leur d'incertitude. Elles ont de ce fait été rejetées.

Notons que, contrairement à nos travaux antérieurs [17], les résultats de l'Annexe 4 ne montrent pas une évolution significative des paramètres de couplage en fonction des nombres quantiques J et K . Cependant, pour certains multiplets, les valeurs de Y_0 semblent présenter une légère augmentation ou diminution avec J et K , dépendant essentiellement de la variation de l'espace en fréquences entre raies avec ces nombres quantiques.

On peut citer l'exemple des raies du multiplet ${}^{\text{P}}\text{P}(5, K = 1 \rightarrow 5)$, pour lequel on observe une faible croissance des coefficients de couplage avec K . On peut aussi remarquer, dans certaines branches, une augmentation des coefficients avec J pour les doublets ayant $J = K$. Ces raies ont le plus faible écart d'inversion. En effet, dans un multiplet ${}^{\Delta\text{K}}\Delta\text{J}(J, K = 1 \rightarrow J)$, cet écart diminue avec K .

Pour certains doublets d'inversion, nos résultats illustrent des transferts collisionnels (induits par le couplage), relativement importants pour les raies ayant un faible écart d'inversion $\Delta\sigma$. Cette augmentation avec $\Delta\sigma$ peut être facilement justifiée par l'équation (4.23) ci-dessous, dérivant de l'équation (4.11) et montrant que Y_0 est inversement proportionnel à $\Delta\sigma$.

$$Y_{0k} = 2 \sum_{l \neq k} \frac{d_l}{d_k} \frac{W_{lk}}{\Delta\sigma_{lk}}, \quad (4.23)$$

$$\text{Avec} \quad W_{lk} = \langle l | W | k \rangle$$

$$\Delta\sigma_{lk} = \sigma_{0k} - \sigma_{0l} \quad \text{où} \quad \sigma_{0l} = \langle l | \sigma_0 | l \rangle \quad \text{et} \quad \sigma_{0k} = \langle k | \sigma_0 | k \rangle \quad (4.24)$$

σ_{0k} et σ_{0l} sont les centres des raies k et l à pression nulle.

Les composantes d'inversion symétrique (s) et antisymétrique (a) de plusieurs doublets ont des signes opposés de Y_0 , et des valeurs comparables ou presque égales aux erreurs expérimentales près. Pour ces doublets, l'effet de couplage est essentiellement dominé par des transferts de populations par « effet tunnel » entre ces composantes avec les règles de sélection :

$$\Delta J = 0, \Delta K = 0 \quad \text{et} \quad a \leftrightarrow s.$$

Toutefois, dans plusieurs cas et en particulier pour la bande ν_1 , l'écart d'inversion entre les composantes (s) et (a) peut être suffisamment important pour contenir de nombreuses raies, autres que celles se rapportant au doublet considéré. Par conséquent, les processus de *line-mixing* peuvent se produire non seulement entre les deux composantes des doublets considérés, mais également entre toutes les raies voisines de ces composantes.

Le paramètre de couplage mesuré ne peut pas fournir une détermination stricte pour chaque raie car ces données ne sont pas régies par un coefficient de couplage unique, mais par un mélange de nombreuses contributions d'autres raies, rendant difficile la vérification de la règle de somme, évoquée plus haut [6]. Cette relation peut s'écrire :

$$\sum_k S_{0k} Y_{0k} = 0 \quad (4.25)$$

Elle exprime que la somme des coefficients de couplage de raies pondérés par leur intensité doit être égale à 0 dans un multiplet donné supposé « isolé ». Ce multiplet peut alors être considéré comme un « système fermé ».

Pour ces raies, le phénomène de *line-mixing* est régi à la fois par les transferts collisionnels par « effet tunnel », régis par les transitions $a \leftrightarrow s$ qui conservent les mêmes nombres quantiques J et K , et par la relaxation rotationnelle entre les niveaux rotationnels de nombre quantique K différent, en particulier pour les faibles transitions $\Delta K = \pm 3$.

En réalité, le phénomène de *line-mixing* est complexe, notamment en ce qui concerne les règles de sélection par collision qui découlent de diverses composantes de la branche considérée [31].

I.5 Effet du *line-mixing* sur les coefficients d'élargissement par pression

L'effet du *line-mixing* sur les coefficients d'élargissement par pression peut être examiné dans les bandes ν_1 et ν_3 pour lesquelles nous avons mesuré les coefficients de couplage.

Dans la suite, nous noterons $\gamma_{0\text{With}}$ et $\gamma_{0\text{Without}}$ les coefficients d'élargissement par pression obtenus avec et sans prise en compte de l'effet du *line-mixing*.

Ce dernier peut être quantifié en calculant les différences entre les valeurs de $\gamma_{0\text{With}}$ et de $\gamma_{0\text{Without}}$. Une légère diminution de ces coefficients est attendue quand cet effet est pris en compte.

Une autre méthode consiste à tracer $\gamma_{0\text{With}}$ en fonction de $\gamma_{0\text{Without}}$ pour toutes les raies de chaque bande considérée. Si cet effet est important, une pente de valeur plus faible que l'unité est alors attendue.

La **Figure 4.5** représente ce tracé pour la bande ν_3 . Les valeurs utilisées de $\gamma_{0\text{With}}$ et $\gamma_{0\text{Without}}$ sont listées dans l'**Annexe 1**. La pente de la droite obtenue est égale à 0.97 ± 0.01 , identique à la valeur de pente obtenue pour la bande ν_1 . Ces pentes montrent que l'effet du *line-mixing* sur les élargissements de raies peut être négligé puisque les écarts de ces pentes par rapport à l'unité sont plus faibles que la moyenne des incertitudes sur les coefficients d'auto-élargissement de chaque bande, qui est de l'ordre de 4 % pour les deux bandes.

Cependant, certaines branches peuvent illustrer un effet de couplage plus prononcé que d'autres. C'est le cas des branches *Q* des deux bandes pour lesquelles la forte densité de raies peut permettre un couplage plus fort. Par exemple, la branche *Q* de la bande ν_1 , donnant une pente de 0.94 ± 0.04 , montre un grand effet de couplage sur les largeurs pour cette branche.

Dans ces branches, les raies rotationnelles sont séparées par des faibles intervalles en fréquence. Les collisions sont donc capables d'induire des transferts rotationnels plus importants.

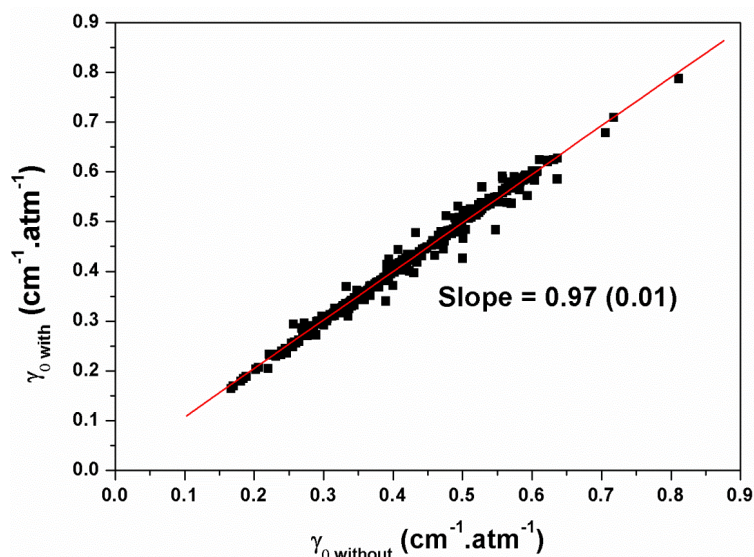


Figure 4.5 : Coefficients d'élargissement de bande ν_3 de NH_3 obtenus avec et sans inclure l'effet de « line-mixing » dans la procédure de fit.

Pour mieux valider ces observations, on présente, dans la **Figure 4.6**, la largeur de raie γ_k , obtenue avec couplage ($Y_k \neq 0$) et sans couplage ($Y_k = 0$), en fonction de la pression P pour la raie ${}^o_a Q(2,2)$ de la bande ν_1 . Les coefficients d'auto-élargissement mesurés sont respectivement $0.5951 \pm 0.0234 \text{ cm}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ et $0.6562 \pm 0.0168 \text{ cm}^{-1}.\text{atm}^{-1}$, obtenus avec et sans effet de *line-mixing*. La différence, d'environ 9 %, est largement plus grande que l'incertitude sur les valeurs des coefficients d'auto-élargissement, et montre un effet de couplage important.

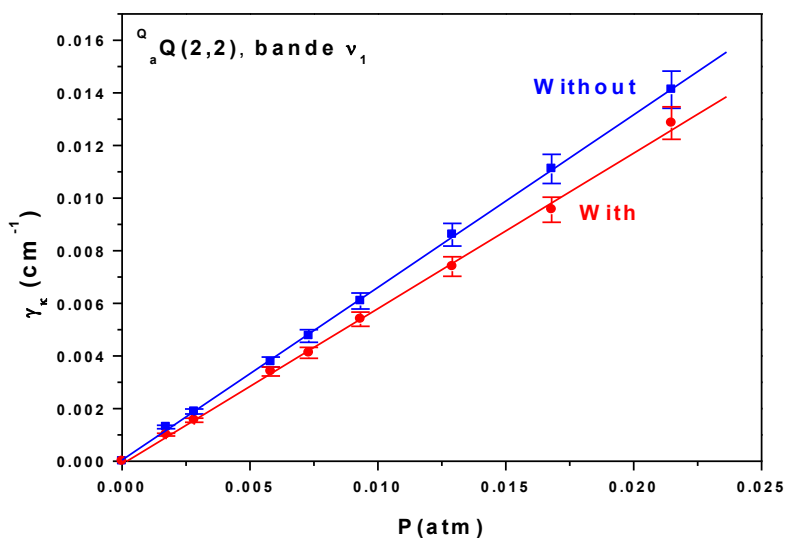


Figure 4.63 : Largeurs de raies γ_k de la raie ${}^o_a Q(2,2)$ de la bande ν_1 , obtenues avec ($Y_k \neq 0$) et sans ($Y_k = 0$) prise en compte de l'effet de « line-mixing ».

I.6 Effet du *line-mixing* sur les intensités de raies

Aucune différence systématique n'a été observée entre les valeurs d'intensité de raies obtenues avec et sans prise en compte de l'effet de couplage entre les raies. De plus, les différences sont, dans la plupart des cas, inférieures aux incertitudes estimées. Ainsi, l'effet de *line-mixing* sur les intensités de raies peut être négligé.

I.7 Comparaison des coefficients de *line-mixing*

Nos coefficients de couplage de raies peuvent être comparées aux mesures des Réfs. [17,32], même si les auteurs de la référence [32] ont utilisé un profil de raie différent du nôtre. La comparaison avec la référence [32], pour 40 raies communes, montre des coïncidences au niveau du signe pour 29 raies, mais leurs valeurs absolues des coefficients de couplage sont bien inférieures aux nôtres, à l'exception de quelques raies pour lesquelles la différence ne dépasse pas 30 %.

En comparant nos résultats avec ceux de la Réf. [17] obtenus pour 77 raies étudiées en commun de la bande ν_4 , on peut remarquer que l'effet de *line-mixing* est plus important dans les bandes ν_1 et ν_3 , que dans la bande ν_4 , qui présente une dépendance en rotation plus prononcée qu'ici, essentiellement due à la variation de l'écart d'inversion avec les nombres quantiques. C'est le cas par exemple, pour certaines branches de ces bandes où cet écart diminue avec K .

Ce résultat est quelque peu inattendu car les bandes ν_3 et ν_4 ont des écarts d'inversion faibles et comparables (0.50 et 0.30 cm^{-1} pour ν_3 et ν_4 respectivement), pour lesquelles on peut s'attendre à un effet de *line-mixing* comparable pour les deux bandes.

En revanche, lorsqu'on compare l'écart d'inversion des bandes ν_1 et ν_3 , l'effet de *line-mixing* devrait être particulièrement évident et plus prononcé dans la bande ν_3 que dans la bande ν_1 , avec un écart d'inversion de 1.8 cm^{-1} . Ce travail ne confirme pas cette évidence mais illustre un effet de *line-mixing* assez important dans la bande ν_1 , en particulier dans la branche Q qui comporte une forte densité de raies.

Ce résultat indique que l'effet de *line-mixing* dans NH_3 auto-perturbé peut également provenir de raies voisines, couplées par des transferts rotationnels entre les niveaux rotationnels de nombre quantique K différent, ajoutés aux transferts par « effet tunnel » entre les composantes symétrique et antisymétrique des doublets.

Notons que la région de $3 \mu\text{m}$ de NH_3 forme un système complexe qui contient les bandes intenses ν_1 , ν_3 et $2\nu_4$, et les bandes $4\nu_2$ et $2\nu_2+\nu_4$ de faibles intensités, avec de nombreuses

résonances couplant les niveaux de vibration [33]. Les interactions de Coriolis et de Fermi dans ce système induisent un chevauchement des 5 bandes et de leurs niveaux vibrationnels supérieurs, pouvant contribuer à de forts transferts d'intensité et à un effet de *line-mixing* dans les bandes ν_1 et ν_3 . Ces transferts peuvent s'ajouter à ceux dus aux transferts collisionnels.

Nos résultats des coefficients de couplage entre les raies de la bande ν_3 peuvent être comparés aux travaux antérieurs de la Réf. [34], qui fournit les éléments de la matrice de relaxation W_{as} (en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$), couplant les composantes symétrique et antisymétrique des doublets $^R_{as}R(4,4)$ et $^P_{as}P(8,8)$. Pour le doublet $^R_{as}R(4,4)$, le coefficient de couplage $Y_0 = 1.816 \text{ atm}^{-1}$, obtenu après conversion des données de la Réf. [34] via l'équation (4.12), est en excellent accord avec nos résultats qui fournissent une valeur de $Y_0 = 1.864 \pm 0.468 \text{ atm}^{-1}$. Pour chaque composante du doublet $^P_{as}P(8,8)$, le coefficient de couplage $Y_0 = 1.469 \text{ atm}^{-1}$, extrait de cette référence, est relativement plus grand que celui de notre étude ($Y_0 = 1.120 \pm 0.065 \text{ atm}^{-1}$).

Notons que ce doublet n'est pas bien isolé car l'espace entre ses composantes symétriques et antisymétriques contient trois raies de faibles intensités, non prises en compte dans la procédure de traitement des spectres de la Réf. [34]. Ces raies pourraient contribuer à l'effet de *line-mixing* dans ce doublet et devraient être incluses dans la sommation de l'équation (4.13). Dans ce cas, l'équation (4.11) ne sera plus valable et des erreurs de mesure pourraient survenir dans la détermination de la valeur de Y_0 de ce doublet.

II. Mesure des déplacements de raies

II.1 Etat de l'art

Les collisions moléculaires peuvent perturber, voire même interrompre le processus d'absorption du rayonnement, et induire un élargissement et/ou un déplacement de fréquence de la raie étudiée. Ces déplacements sont souvent faibles. Leurs études sont plus délicates, d'où parfois leurs importantes imprécisions par rapport à celles des élargissements.

Sur le plan théorique, cette grandeur est prise en compte dans la partie imaginaire de la fonction d'interruption, développée dans le cadre de la théorie ATC. Ces déplacements dépendent principalement de la variation vibrationnelle de la partie isotrope du potentiel intermoléculaire, et en particulier de la dépendance vibrationnelle de la polarisabilité des molécules en collisions, mais faiblement de la partie anisotrope de ce potentiel.

Des travaux antérieurs ont montré que les taux de déplacements de fréquence peuvent atteindre 10 %, voire même 30 % du taux d'élargissement [36]. Cependant, de forts

déplacements de raies ont été observés pour certains systèmes. C'est le cas par exemple de HCN perturbé par CH_3Br [37]. Ce qui suggère que les raies étudiées deviennent de plus en plus asymétriques quand la pression augmente.

L'ammoniac a fait l'objet de nombreuses études expérimentales de déplacements de raies [15,17,25,37-42]. Toutefois, ces études restent incomplètes pour prédire ces déplacements et permettre de tester les modèles théoriques de calcul de cette grandeur. Nous avons donc effectué des mesures systématiques de déplacements de fréquence de raie des bandes de la région de $3 \mu\text{m}$.

II.2 Détermination expérimentale des coefficients de déplacement par pression

Les déplacements de raies des bandes ν_1 , ν_3 , $2\nu_4$ et $4\nu_{2s}$ de NH_3 dans la région de $3 \mu\text{m}$ ont été mesurés en comparant les positions de raies à la pression nulle ($P = 0$) avec celles mesurées à différentes pressions. La même procédure de fit a été utilisée. On cherche à évaluer les fréquences centrales des raies étudiées. Ainsi, pour chaque raie, on obtient une série de mesures donnant les positions relatives $\sigma_k - \sigma_{0k}$ (en cm^{-1}) en fonction de la pression P , et on trace les courbes $\sigma_k - \sigma_{0k}$ en fonction de P . Si les courbes obtenues ont l'allure d'une droite, on détermine les coefficients linéaires de déplacement à partir des pentes de ces droites. La **Figure 4.7** donne quatre exemples de courbes. Il s'agit des doublets $^Q_{as}Q(1,1)$ et $^P_{as}P(5,5)$ appartenant respectivement aux bandes ν_1 et ν_3 . Le coefficient de déplacement linéaire δ_0 est déterminé par la pente des droites, en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$.

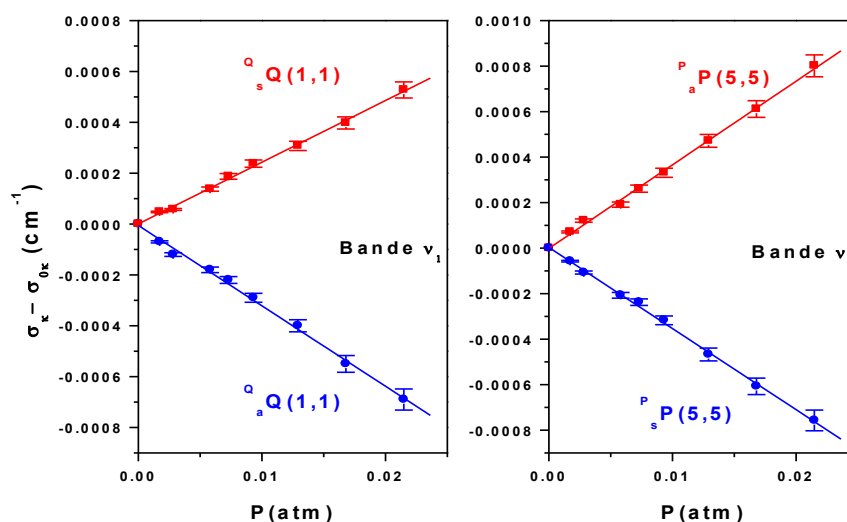


Figure 4.7 : Déplacements des raies en fonction de la pression de NH_3 pour les doublets $^Q_{as}Q(1,1)$ de la bande ν_1 et $^P_{as}P(5,5)$ de la bande ν_3 illustrant un comportement bipolaire des déplacements de raies.

Si les courbes présentent une tendance parabolique, l'ajustement des points de ces courbes sera effectué avec un polynôme d'ordre 2, afin d'examiner le comportement non linéaire du processus de déplacements de raies. Ce volet sera traité dans les prochains paragraphes.

Cette figure montre que la position de la composante symétrique du doublet $^o_{as}Q(1,1)$ se déplace linéairement vers les hautes fréquences avec une pente $\delta_0 = 0.0243 \pm 0.0008 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$, alors que la position de la composante antisymétrique se déplace vers les basses fréquences avec une pente $\delta_0 = -0.0314 \pm 0.0012 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$. Pour le doublet $^p_{as}P(5,5)$, les pentes sont $-0.0358 \pm 0.0011 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ et $0.0368 \pm 0.0012 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$, pour les composantes symétrique et antisymétrique de ce doublet respectivement, illustrant des déplacements en sens inverse par rapport aux composantes du doublet $^o_{as}Q(1,1)$.

La **Figure 4.8** illustre les déplacements des raies $^o_aR(4,2)$ et $^o_aR(0,0)$ de la bande $4\nu_2$. Ces déplacements présentent aussi deux comportements différents. Le centre de la raie $^o_aR(4,2)$ se déplace vers les basses fréquences avec une pente $\delta_0 = -0.0227 \pm 0.0015 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$, tandis que le centre de la raie $^o_aR(0,0)$ se déplace vers les hautes fréquences avec une pente relativement grande valant $\delta_0 = 0.145 \pm 0.0139 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$.

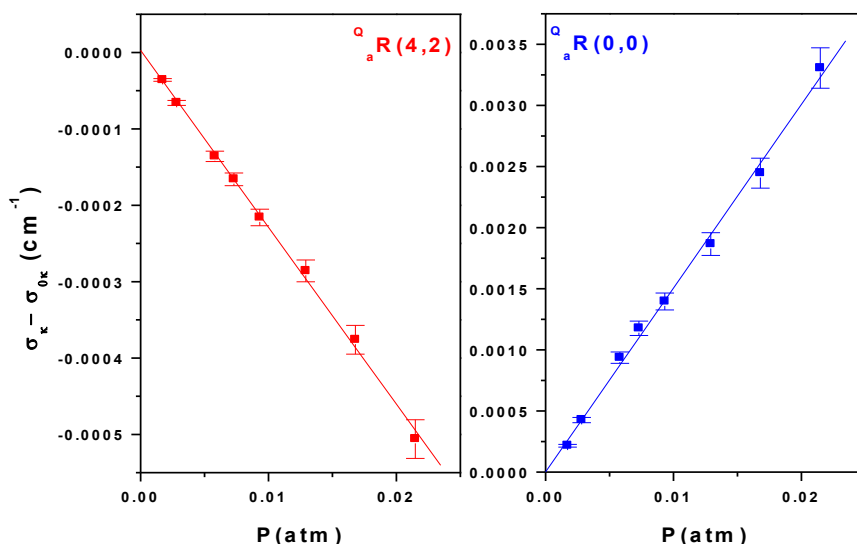


Figure 4.8 : Déplacements des raies en fonction de la pression de NH_3 pour les raies $^o_aR(4,2)$ et $^o_aR(0,0)$ de la bande $4\nu_2$ illustrant deux comportements. La raie $^o_aR(4,2)$ se déplace vers les basses fréquences, alors que la raie $^o_aR(0,0)$ se déplace vers les hautes fréquences.

II.3 Résultats et discussion

Les résultats sont donnés dans l'Annexe 4 en fonction des nombres quantiques J et K , pour 448 raies des bandes ν_1 , ν_3 et $2\nu_4$. Leurs incertitudes, également indiquées, ont été déterminées en utilisant la même méthode que les autres grandeurs mesurées.

Ceux de l'harmonique $4\nu_2$ sont donnés dans le *Tableau 4.1* pour servir de comparaison et mettre en évidence un éventuel effet vibrationnel des déplacements de raies.

De la même manière que pour les coefficients de couplage, les raies non isolées ou de faibles intensités, présentant une dispersion significative de points expérimentaux $\sigma_k - \sigma_{0k}$ en fonction de P , ont été rejetées. Ces raies présentent des coefficients de déplacement très faibles, comparables à leurs incertitudes pour être significatifs.

Tableau 4.1 : Coefficient de déplacements en fréquence des raies de la bande $4\nu_2$ de NH_3 en fonction des nombres quantiques J et K .

Transition	σ (cm^{-1})	δ_0 ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$)
$Q_P(3,2)$	3400.00004	-0.0408 ± 0.0024
$Q_P(4,0)$	3367.28600	0.0378 ± 0.0029
$Q_P(4,3)$	3379.62174	0.1198 ± 0.0163
$Q_P(5,3)$	3349.70000	-0.2488 ± 0.0327
$Q_P(7,4)$	3294.30702	-0.1064 ± 0.0324
$Q_Q(1,1)$	3460.14989	0.0700 ± 0.0064
$Q_Q(2,1)$	3455.20300	0.1513 ± 0.0455
$Q_Q(2,2)$	3459.59695	0.0546 ± 0.0061
$Q_Q(3,3)$	3459.05220	0.0582 ± 0.0051
$Q_Q(4,3)$	3448.83900	-0.0444 ± 0.0019
$Q_Q(4,4)$	3458.80955	-0.0644 ± 0.0102
$Q_Q(6,6)$	3459.19416	0.0418 ± 0.0103
$Q_R(0,0)$	3478.82128	0.1455 ± 0.0139
$Q_R(2,0)$	3506.16700	-0.0232 ± 0.0059
$Q_R(3,1)$	3518.12420	-0.0774 ± 0.0296
$Q_R(3,2)$	3521.83324	0.0718 ± 0.0113
$Q_R(3,3)$	43528.26800	-0.1777 ± 0.0183
$Q_R(4,2)$	3529.71559	-0.0227 ± 0.0014
$Q_R(5,1)$	3534.70700	-0.1831 ± 0.0403
$Q_R(5,3)$	3543.55382	-0.0954 ± 0.0243

L'examen du tableau de l'Annexe 4 montre que les coefficients de déplacement sont en moyenne vingt fois plus faibles que les coefficients d'élargissement par pression. Ceci

explique la difficulté de mesurer avec précision les déplacements de raies par pression et montre la sensibilité des raies étudiées au phénomène d'élargissement qu'au phénomène de déplacement de leurs centres.

Comme illustré dans la figure précédente, le signe des coefficients de déplacement dépend de la symétrie d'inversion. Les valeurs moyennes des déplacements négatifs sont $\delta_0 = -0.0250 \pm 0.0025 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ et $\delta_0 = -0.0246 \pm 0.0023 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ pour les bandes ν_1 et ν_3 respectivement. Les valeurs moyennes des déplacements positifs sont $\delta_0 = 0.0243 \pm 0.0025 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ et $\delta_0 = 0.0274 \pm 0.0023 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ pour les bandes ν_1 et ν_3 respectivement.

Comme observé pour les paramètres de couplage, les incertitudes de mesure des coefficients de déplacement (estimées entre 5 et 15 %) sont plus grandes que celles des coefficients d'élargissement par pression et des intensités de raies, présentées dans le chapitre 3. Ceci est dû au fait que les valeurs des déplacements de raies sont faibles pour être mesurés avec précision. Il en est de même pour les paramètres de couplage, mais nous pensons qu'une meilleure modélisation théorique des effets de *line-mixing* pourrait améliorer la précision de mesures.

Pour la bande $4\nu_2$, le **Tableau 4.1**, montre qu'environ la moitié des transitions présente un déplacement en fréquence négatif, allant de $-0.1064 \pm 0.0324 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ pour la raie $^o_aP(7,4)$ à $0.1513 \pm 0.0455 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ pour la raie $^o_aQ(2,1)$.

Notons que, pour la plupart des raies de ce tableau, les coefficients de déplacement en fréquence sont relativement grands, avec une valeur moyenne de $\delta_0 = 0.0715 \pm 0.0151 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$. Il est à noter que de grandes valeurs de déplacements de raies ont été publiées pour d'autres molécules, telles que HCN, CH_3Br et CH_3CN , étudiées dans les références [37,21,42] respectivement.

La **Figure 4.9** montre la dépendance des coefficients de déplacement en fonction du nombre quantique J pour toutes les raies des bandes ν_1 , ν_3 et $2\nu_4$. Les valeurs obtenues dans les Réfs. [17,33,43] sont également représentées pour comparaison. Les déplacements négatifs et positifs sont séparés par une ligne horizontale qui indique un déplacement par pression nul. Comme le montre cette figure et les tableaux des résultats ci-dessous et en **annexe 4**, près de la moitié des transitions (243 raies sur 448) présente des déplacements par pression négatifs.

Notons que pour la bande ν_3 , 80 doublets ont des déplacements en fréquence avec des signes opposés pour les composantes symétriques et antisymétriques. Ce nombre est largement supérieur à celui de la bande ν_1 , avec 47 doublets ayant des signes de déplacement opposés. Pour ces doublets, l'une des composantes se déplace vers les hautes fréquences, tandis que l'autre composante se déplace vers les basses fréquences. Ce double signe peut être interprété par des interactions entre les composantes symétrique et antisymétrique des doublets d'inversion, qui se traduisent par une attraction entre elles, les unes vers les autres. Cette comparaison et les données figurant dans le **Tableau 4.1** et dans l'**Annexe 4** montrent que les déplacements de la bande ν_3 sont plus bipolaires que ceux de la bande ν_1 . Ces tableaux montrent aussi que certaines sous-branches sont plus bipolaires que d'autres.

Contrairement aux coefficients d'auto-élargissement du chapitre précédent, la **Figure 4.8** et le **Tableau 4.1** ne révèlent aucune dépendance rotationnelle des déplacements de raies.

Pour de nombreuses raies, les déplacements sont relativement importants. Pour la bande ν_1 , les coefficients de déplacements vont de $-0.1865 \pm 0.0049 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ pour la raie $^o_s P(1,0)$ à $0.1604 \pm 0.0088 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ pour la raie $^o_s Q(7,7)$. Alors que pour la bande ν_3 , ces coefficients varient de $-0.0926 \pm 0.0025 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ pour la raie $^p_a P(1,1)$ à $0.1133 \pm 0.0044 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ pour la raie $^R_a R(2,1)$.

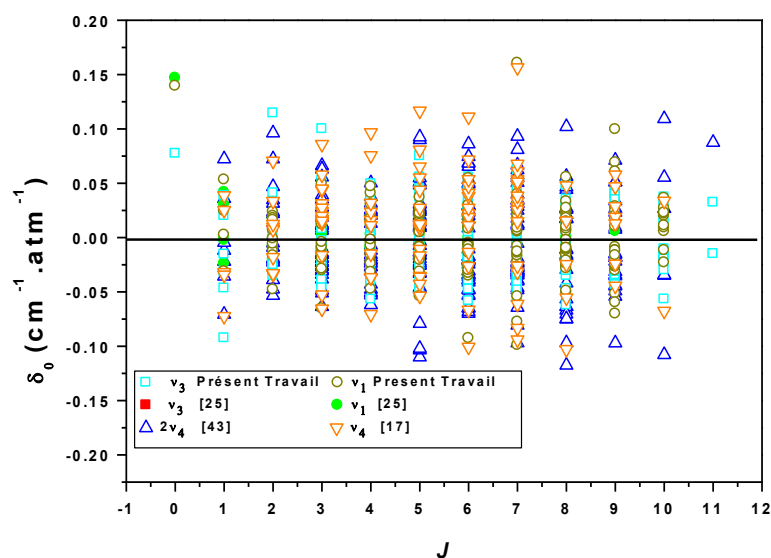


Figure 4.9 : Coefficients de déplacement en fonction de J pour toutes les raies étudiées des bandes ν_1 , ν_3 et $2\nu_4$. Les coefficients de déplacement négatifs et positifs sont séparés par une ligne horizontale indiquant un déplacement de fréquence nul. Les valeurs des Réfs. [17,25,43] sont également représentés pour comparaison.

II.4 Comparaison des coefficients de déplacement

La **Figure 4.9** présente les coefficients de déplacement en fonction de J , obtenus dans ce travail et pour différentes bandes de NH_3 étudiées [17,25,43]. Étant donné que ces déplacements ne présentent aucune dépendance claire en fonction des nombres quantiques J et K , les comparaisons suivantes seront effectuées en utilisant les valeurs moyennes des coefficients de déplacement de chaque bande. La comparaison avec la Réf. [32] pour les 56 raies, étudiées en commun dans les bandes ν_1 et ν_3 , montre un bon accord pour le signe des déplacements, mais nos valeurs absolues sont relativement plus grandes que celles de cette référence, avec une valeur moyenne de $0.0144 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ pour la bande ν_1 qui est inférieure à notre valeur déterminée à $0.0226 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$. Pour la bande ν_3 , la valeur moyenne de $0.0187 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ de la Réf. [32] présente un bon accord avec notre valeur de $0.0258 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$, lorsqu'on tient compte des incertitudes expérimentales des deux travaux.

La comparaison entre les déplacements de raies obtenus dans ce travail pour la bande ν_3 et ceux de la bande ν_4 issus de la référence [17], donne une valeur moyenne de $0.0391 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$, plus grande que celle de la bande ν_3 avec une différence moyenne d'environ 30 % pour les raies étudiées en commun.

Par contre, les résultats de la bande $2\nu_4$ de la référence [15] donnent une valeur moyenne des coefficients de déplacement de $0.0370 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$, presque égale à celle de la bande ν_4 [17], et largement supérieure à la valeur moyenne de $0.0265 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$, obtenue dans ce travail pour la bande ν_3 . Ces comparaisons et leurs variations systématiques d'une bande à une autre ne montrent pas clairement un effet vibrationnel du processus de déplacement de raies.

Par ailleurs, comme pour les bandes discutées ci-dessus, les valeurs de déplacement en fréquences des raies de la bande $4\nu_{2s}$ ne présentent aucune dépendance rotationnelle. Les comparaisons avec les résultats précédents seront effectuées à l'aide des valeurs moyennes des déplacements de chaque bande. La valeur obtenue pour l'état fondamental de la Réf. [44] est $0.0068 \pm 0.0018 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ et celui de la bande ν_2 est $0.027 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ [45]. Dans la bande $2\nu_2$, la valeur relevée est $0.02837 \pm 0.00754 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ [17], et celle de la bande $4\nu_2$ étudiée ici est égale à $0.0715 \pm 0.0151 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$. Ces valeurs, croissantes avec le nombre quantique ν_2 , démontrent un effet vibrationnel non négligeable.

Nous avons mesuré aussi les déplacements en fréquence des transitions interdites $\Delta K = \pm 2$ et ± 3 de la sous-bande $2\nu_4^{\pm 2}$ de NH_3 . Les résultats sont indiqués dans le tableau de l'**Annexe 2**.

Un peu plus que la moitié des raies (soit 31 sur 53) présente des coefficients de déplacement négatifs, avec une valeur moyenne de $-0.0412 \pm 0.0055 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$. Celle des déplacements positifs est déterminée à $0.0510 \pm 0.0074 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$. La valeur moyenne sur toutes les valeurs absolues est $0.0453 \pm 0.0063 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$.

II.5 Déplacements de raies non linéaires

II.5.1 Travaux antérieurs

La théorie d'impact prédit des déplacements linéaires des centres de raies en fonction de la pression, telle que pour une raie k donnée, on écrit :

$$\sigma_k = \sigma_{k0} + \delta_k$$

Le déplacement de la raie est : $\delta_k = \delta_{0k} \cdot P$

Pour des molécules présentant des spectres très denses, c'est-à-dire ayant des faibles intervalles en fréquence, ou à hautes pressions, les déplacements de raies peuvent illustrer des variations non-linéaires en fonction de la pression.

Ce phénomène non linéaire se manifeste pour un grand nombre de composantes des doublets de certaines bandes fondamentales de NH_3 , qui présentent des faibles écarts d'inversion. C'est le cas pour les bandes ν_3 et ν_4 de cette molécule.

Comparé aux déplacements linéaires mesurés pour un grand nombre de raies et interprété par la théorie d'impact, très peu de mesures des déplacements non linéaires et de paramètres de couplage entre raies ont été effectuées, malgré leur origine collisionnelle commune. Ce manque de données s'explique pour deux raisons :

- La première est liée à la difficulté de mesurer des effets non linéaires, parfois très faibles,
- La deuxième est liée à la difficulté de modélisation théorique des déplacements qui sont corrélés aux paramètres de couplage.

Les déplacements de raies non linéaires et leurs corrélations avec les effets d'interférence entre raies ne sont pas nouveaux. En effet, ces déplacements ont été observés par Thibault *et al.* [3,46] en étudiant la première harmonique de la molécule de CO. Ces auteurs ont observé des déplacements par pression quadratiques.

De plus, les effets d'interférence et les déplacements non linéaires des centres des raies, induits par pression, ont été observés dans la branche Q de la bande $\nu_1 + \nu_2$ de CO_2 [47]. Lors de l'étude de la bande ν_3 de CH_4 , Pine a montré que les déplacements étaient fortement

corrélés aux couplages entre raies, et présentaient des non-linéarités significatives à haute pression [48].

Des études sur les déplacements non linéaires par pression ont également été publiées dans les références [49,50] pour le spectre ro-vibrationnel de H_2O .

Par ailleurs, le déplacement non linéaire d'une raie peut être dû à une asymétrie de la forme de la raie, provoquée par des collisions à haute pression. Ceci a été observé dans les spectres de la molécule de NO perturbée par l'argon et l'azote [51].

Dans nos travaux antérieurs [14,17], nous avons montré que les déplacements de certaines composantes des doublets d'inversion, symétriques et antisymétriques, de la bande ν_4 de NH_3 , montrent une dépendance quadratique claire en fonction de la pression. Cette situation était plus visible pour les doublets isolés fortement recouverts par de faibles écarts d'inversion.

Ces premières tentatives d'études du comportement non linéaire des déplacements de raies dans le spectre IR de NH_3 montrent que les travaux relatifs à ce comportement sont peu nombreux.

Le même comportement est révélé ici pour 36 raies des bandes ν_1 et ν_3 de NH_3 . Ce travail représente la 2^{ème} étude significative de ce comportement de NH_3 auto-perturbé, en utilisant la technique de fit multi-pression à des spectres, enregistrés dans les mêmes conditions que ceux présentés dans le chapitre 3 et le début de ce chapitre.

II.5.2 Analyse des déplacements non linéaires

Nous avons tracé, en fonction de la pression P de NH_3 , les déplacements observés $\sigma_k - \sigma_{0k}$ (en cm^{-1}) de toutes les raies étudiées des bandes ν_1 et ν_3 . Nous avons constaté que parmi 448 raies, 36 présentent des comportements non linéaires.

La **Figure 4.10** montre la variation des déplacements observés pour les raies ${}^o_s Q(5,3)$, ${}^o_a Q(5,5)$, ${}^o_s Q(7,6)$ et ${}^o_s Q(8,8)$ de la bande ν_1 avec P . Ces courbes montrent des allures paraboliques avec différentes concavités.

Ces allures ont été ajustées par un polynôme de second ordre en P :

$$\sigma_k = \sigma_{0k} + A_1 P + A_2 P^2 \quad (4.26)$$

Nous avons observé que les raies ${}^o_s Q(5,3)$ et ${}^o_s Q(7,6)$ possèdent des signes opposés pour les coefficients A_1 et A_2 . Ces signes sont inversés pour les raies ${}^o_a Q(5,5)$ et ${}^o_s Q(8,8)$.

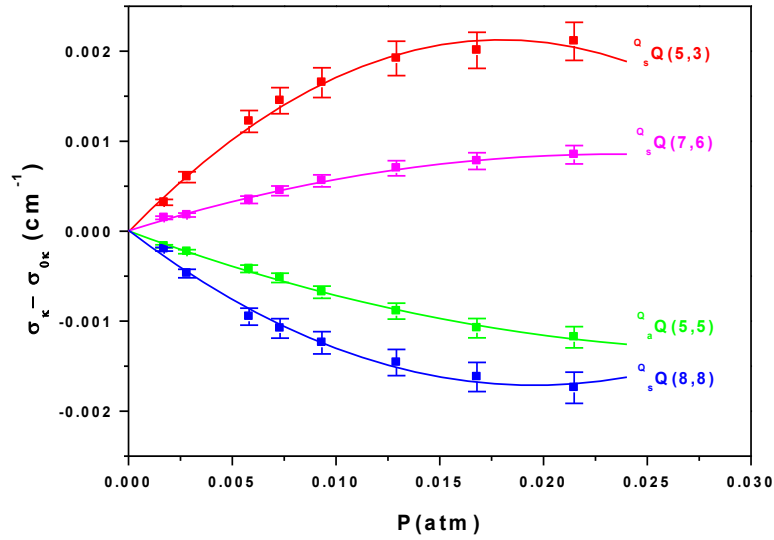


Figure 4.10 : Variation quadratique de déplacements observés des centres des raies en fonction de la pression P de NH_3 des raies $^o_s Q(5,3)$, $^o_a Q(5,5)$, $^o_s Q(7,6)$ et $^o_s Q(8,8)$ de la bande ν_1 .

II.5.3 Interprétation de la dépendance non linéaire des déplacements observés

La dépendance non linéaire peut être interprétée en considérant le développement du second ordre de la Réf. [46], qui est une généralisation du travail de Smith *et al.* [52] conduisant à l'équation suivante de la fréquence observée d'une raie k :

$$\sigma_k = \sigma_{0k} + \delta_{0k}P + \left(\frac{1}{2}Y_{0k}\gamma_{0k} + \Delta_k \right)P^2 \quad (4.27)$$

Le premier terme, identifié comme le coefficient A_1 de l'expression (4.26), donne le déplacement linéaire prédit par la théorie d'impact. Le second terme, proportionnel à P^2 et s'identifiant au coefficient A_2 , contient deux termes et indique la corrélation entre l'effet de déplacement en fréquence et l'effet de *line-mixing*. Le premier terme est proportionnel au coefficient de couplage Y_{0k} de la raie considérée. Le second terme représente une contribution au déplacement de second ordre notée Δ_k définie par [46,52] :

$$\Delta_k = \sum_{l \neq k} \frac{W_{kl}W_{lk}}{\Delta\sigma_{lk}} \quad (4.28)$$

La comparaison entre ces deux composantes quadratiques permet de juger de l'importance et du poids d'un terme par rapport à l'autre. Pour chaque raie k , en utilisant les valeurs du coefficient A_2 déterminées à partir de l'ajustement polynomial des déplacements observés, et les valeurs de γ_{0k} et Y_{0k} répertoriées dans l'Annexe 4 de ce chapitre, nous avons déterminé les valeurs de Δ_k pour 36 raies qui présentent une dépendance quadratique avec la pression.

II.5.4 Résultats et discussion

Les résultats obtenus pour Δ_k sont donnés dans le **Tableau 4.3** avec leurs incertitudes estimées à environ 24 %. C'est une grande incertitude sachant que Δ_k est obtenu à partir des différences entre deux termes, pour lesquelles l'incertitude est obtenue par la somme des incertitudes de chaque terme.

Contrairement au cas des doublets de la bande ν_4 considérés dans la Réf. [14], le terme $\frac{1}{2}Y_{0k}\gamma_{0k}$ s'est révélé négligeable par rapport au terme de déplacement de second ordre Δ_k .

Le **Tableau 4.3** montre que les deux termes sont comparables pour la plupart des raies étudiées des bandes ν_1 et ν_3 , à l'exception de quelques raies pour lesquelles la valeur de Δ_k est beaucoup plus grande ou beaucoup plus petite que la valeur du terme $\frac{1}{2}Y_{0k}\gamma_{0k}$.

Notons que dans la Réf. [14], seuls les doublets isolés présentant des très faibles écarts d'inversion ont été étudiés. Pour ces doublets, seules les deux composantes (s) et (a) peuvent être couplées.

Nous avons ensuite pu déterminer les valeurs de l'élément de matrice non diagonal couplant les composantes (s) et (a) de chaque doublet. Dans ce travail, la plupart des raies se couplent avec plus d'un partenaire ; chacune d'elles contribue au coefficient de couplage d'une raie donnée par les sommations sur toutes les raies voisines dans l'équation (4.23).

Conclusion

Nous avons mesuré les coefficients de déplacement en fréquence d'environ 448 raies et les coefficients de couplage d'environ 220 raies des bandes ν_1 et ν_3 de NH_3 auto-perturbé à $T = 295$ K, à l'aide d'un spectromètre FTIR à haute résolution. La différence entre les spectres observé et calculé à l'aide du profil de Voigt a démontré la nécessité d'un meilleur profil d'absorption, afin de modéliser avec précision les formes des raies spectrales de ces bandes. Le profil de Rosenkranz [2] de premier ordre, tenant compte de l'effet d'interférence de raies à basse pression, a été adopté.

La comparaison entre les coefficients d'élargissement, obtenus avec et sans prise en compte des effets d'interférence, illustrent une légère différence entre les deux données. Cependant, cet effet s'est révélé plus prononcé dans les sous-branches $^{\text{O}}\text{Q}$ et $^{\text{P}}\text{Q}$ des bandes ν_1 et ν_3 respectivement.

Les incertitudes de mesure ont été estimées à environ 11 % et 17 % pour les coefficients de déplacement et les coefficients de couplage entre raies respectivement.

Tableau 4.2 : Paramètre des déplacements non linéaires.

Transition ^a	Position ^b (cm ⁻¹)	Y_0 (atm ⁻¹)	γ_0 (cm ⁻¹ .atm ⁻¹)	Δ_k (cm ⁻¹ .atm ⁻²)
Bande ν_1				
$Q_a P(4.1)$	3254.946260	2.370 ± 0.170	0.3832 ± 0.0104	-0.024 ± 0.239
$Q_a Q(2.2)$	3334.932590	5.243 ± 0.425	0.5951 ± 0.0234	-3.881 ± 0.383
$Q_a Q(3.2)$	3334.393640	5.589 ± 1.132	0.4887 ± 0.0149	-4.924 ± 1.181
$Q_s Q(5.3)$	3334.797570	-3.770 ± 0.981	0.3789 ± 0.0108	-5.914 ± 0.930
$Q_s Q(5.4)$	3333.303480	0.850 ± 0.021	0.5381 ± 0.0134	-1.594 ± 0.299
$Q_s Q(5.4)$	3335.055620	-2.881 ± 0.519	0.5155 ± 0.0129	2.874 ± 0.297
$Q_a Q(5.5)$	3333.642860	3.690 ± 0.228	0.6579 ± 0.0169	0.160 ± 0.380
$Q_a Q(6.5)$	3332.637060	1.320 ± 0.183	0.5033 ± 0.0143	0.986 ± 0.287
$Q_s Q(6.5)$	3334.413570	-4.852 ± 0.237	0.5932 ± 0.0171	6.721 ± 0.665
$Q_s Q(7.6)$	3333.573170	-3.700 ± 0.175	0.5811 ± 0.0144	-0.474 ± 0.213
$Q_a Q(8.8)$	3331.628260	-5.001 ± 1.797	0.5639 ± 0.0144	0.769 ± 0.262
$Q_s Q(8.8)$	3333.505450	-5.049 ± 0.757	0.5066 ± 0.0128	5.795 ± 0.830
$Q_s R(3.1)$	3414.689210	-4.617 ± 1.381	0.3953 ± 0.0133	-4.906 ± 0.709
$Q_s R(3.3)$	3415.105140	-2.390 ± 0.414	0.6558 ± 0.0168	-1.801 ± 0.448
$Q_s R(5.3)$	3452.775240	-1.220 ± 0.042	0.4495 ± 0.0112	0.768 ± 0.149
$Q_a R(10.9)$	3544.579470	-2.390 ± 0.237	0.5205 ± 0.0144	1.054 ± 0.155
Bande ν_3				
$P_s P(4.3)$	3382.477760	-1.527 ± 0.274	0.5092 ± 0.0132	-0.511 ± 0.163
$P_a P(4.4)$	3390.915360	2.221 ± 0.599	0.6079 ± 0.0155	0.519 ± 0.224
$P_s P(4.4)$	3391.383880	-1.219 ± 0.155	0.6311 ± 0.0169	-1.992 ± 0.230
$P_a P(5.4)$	3369.711520	1.822 ± 0.347	0.5263 ± 0.0157	0.666 ± 0.196
$P_a P(6.3)$	3339.457220	-1.057 ± 0.463	0.4196 ± 0.0108	0.602 ± 0.139
$P_a P(6.4)$	3348.257510	2.192 ± 0.564	0.4831 ± 0.0124	0.221 ± 0.119
$P_a P(6.5)$	3357.405870	0.935 ± 0.277	0.5269 ± 0.0135	0.737 ± 0.219
$P_a P(6.6)$	3366.942970	1.548 ± 0.379	0.5896 ± 0.0153	1.356 ± 0.246
$P_s P(6.6)$	3367.469940	-2.593 ± 0.264	0.5888 ± 0.0147	-0.805 ± 0.182
$P_a P(7.6)$	3345.137850	2.061 ± 0.358	0.5450 ± 0.0139	0.942 ± 0.290
$P_a P(8.8)$	3343.068960	1.120 ± 0.065	0.6058 ± 0.0176	1.063 ± 0.197
$R_a Q(7.3)$	3408.207800	-4.401 ± 2.244	0.3938 ± 0.0105	1.309 ± 0.466
$R_s R(3.3)$	3494.168270	-2.330 ± 0.221	0.6002 ± 0.0150	-1.199 ± 0.206
$Q_s R(4.3)$	3512.175360	-1.789 ± 0.190	0.5639 ± 0.0223	-0.489 ± 0.219
$R_a R(4.4)$	3505.436430	2.586 ± 0.406	0.6032 ± 0.0154	0.845 ± 0.398
$R_s R(4.4)$	3505.870040	-1.864 ± 0.468	0.5893 ± 0.0155	-1.169 ± 0.220
$R_s R(5.5)$	3517.562250	-2.431 ± 0.181	0.5669 ± 0.0147	-0.530 ± 0.115
$R_a R(6.6)$	3528.785670	3.734 ± 0.605	0.5861 ± 0.0147	1.108 ± 0.375
$R_a R(8.8)$	3552.051090	3.896 ± 0.345	0.6035 ± 0.0163	1.929 ± 0.471
$R_s R(8.8)$	3552.541700	-6.090 ± 1.150	0.5621 ± 0.0148	-0.114 ± 0.047

Note : Les incertitudes sur Y_0 et γ_0 ont été calculées en utilisant l'Eq. (3.5) du chapitre 3.

^{a,b} La notation des transitions, et leur position sont tirées de la base de données HITRAN2016 [15].

Nos résultats montrent que les coefficients de déplacement en fréquence mesurés sont plus bipolaires dans la bande ν_3 que dans la bande ν_1 . D'autre part, contrairement aux coefficients d'auto-élargissement qui présentent des dépendances systématiques en J et K , les coefficients de couplage entre raies et les coefficients de déplacement ne présentent pas une variation claire avec ces nombres quantiques.

Par ailleurs, la comparaison de nos valeurs de coefficients de déplacement avec les travaux antérieurs, dans les bandes ν_1 , ν_3 , $2\nu_4$ et $4\nu_2$, montre un effet vibrationnel assez faible. Cependant, en comparant nos résultats de l'harmonique $4\nu_2$ avec les résultats obtenus dans la fondamentale ν_2 , et d'autres harmoniques comme $2\nu_2$ et $3\nu_2$, on constate un effet vibrationnel plus prononcé mais qui reste faible.

Nos résultats montrent aussi que contrairement aux largeurs des raies et aux paramètres d'interférence ayant une variation linéaire en fonction de la pression, les déplacements observés de nombreuses raies présentent une dépendance non linéaire. La composante quadratique de cette dépendance dépend fortement des coefficients de couplage et de l'élargissement, montrant une corrélation entre les phénomènes de *line-mixing* et les déplacements des raies.

Notons enfin que la comparaison des coefficients de couplage, obtenus dans différentes bandes de NH_3 à l'aide du profil de Rosenkranz, indique certaines anomalies pouvant rendre les données mesurées peu fiables. La Réf. [54] discute certaines difficultés d'application de ce profil au calcul de transfert radiatif.

Références

- [1] J. M. Hartmann, C. Boulet, D. Robert. Collisional effects of molecular spectra laboratory experiments and models consequences for applications. Amsterdam: Elsevier; 2008. 432p.
- [2] P. W. Rosenkranz. IEEE Trans Antennas Propag **23**, 498-506 (1975).
- [3] F. Thibault, J. Boissoles, R. Doucen, and C. Boulet. Europhys Lett. **12**, 319-23 (1990).
- [4] P. W. Anderson. Phys Rev. **76**, 647 (1949).
- [5] C.T. Tsao and B. Curnutte, JQSRT. **2**, 41 (1962)
- [6] G. Gentry, L. Larrabee Strow. J Chem Phys. **86**, 5722-5730 (1987).
- [7] G. Blanquet, J. Walrand, J. -P. Bouanich and C. Boulet. Journal of Chemical Physics **93**, 6962 (1998).
- [8] L. Larrabee Strow, Alan S. Pine. The Journal of Chemical Physics **89**, 1427 (1998).
- [9] M. Baranger, Phys Rev. **112**, 855 (1958).
- [10] A. Ben Reuven, Phys Rev Lett. **14**, 349-351 (1965).
- [11] A. Ben Reuven. Phys Rev. **145**, 7 (1966).
- [12] A. Alekseev and I. I. Sobel'man, Zh. Fiz. Khim. **34**, 579 (1978).
- [13] H. Aroui, M. Broquier, A. Picard-Bersellini, JP Bouanich, M. Chevalier, S. Guerissi. J. Quant. Spectrosc. Radiat Transfer. **60**, 1011-23 (1998).
- [14] Hadded S, Aroui H, Orphal J, Bouanich JP, Hartmann JM. J Mol Spectrosc **2001**;210:275-83.
- [15] N. Maaroufi, C. Jellali, F. Kwabia Tchana, X. Landsheere and H. Aroui. J Mol Spectrosc. **354**,24-31 (2018).
- [16] D. Dhib, M.A. Echargui, H. Aroui, J. Orphal, J.M. Hartmann. **233**,138-48 (2005).
- [17] H. Aroui, H. Laribi, J. Orphal, P. JQSRT. **110**,2037-2059 (2009).
- [18] K. Ben Mabrouk, S. Galalou, H. Aroui, and J. Orphal. J Mol Phys.**108**,2377-2397 (2010).
- [19] S. Galalou, H. Aroui, F. Kwabia Tchana. J Mol Spectrosc. **286–287**,5–11 (2013).
- [20] J. Salem, G.h. Blanquet, M. Lepère, H. Aroui. Journal of Molecular Spectroscopy. **97**, 58-61 (2014).
- [21] Hmida F, Galalou S, Kwabia Tchana F, Rotger M, Aroui H. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. **2017**;189:351–360.
- [22] H. Aroui Thèse d'Université, Orsay, France (1988).
- [23] H. Aroui Thèse d'état, FST (1998).
- [24] S. Hadded, Thèse d'Université (2003).
- [25] M. Dhib, Habilitation universitaire (2008).
- [26] A. Lightman and A. Ben Reuven, J. Chem. Phys. **50**, 351 (1969).
- [27] A. Lightman and A. Ben Reuven. JQSRT. **12**, 449 -454 (1972).
- [28] J. I. Gersten and A. H. Foley, Phys. Rev. **182**, 24 (1969).
- [29] M. Broquier, A. Picard-Bersellini, H. Aroui, G.D. Billing, J Chem Phys. **89**, 5373 (1988).
- [30] M. Broquier, A. P. Bersellini, and C. Boulet, J Mol Struct. **141**, 285 (1986).
- [31] M. Dhib, J.P. Bouanich, H. Aroui, A. Picard-Bersellini. JQSRT. **68**,163–178 (2001).
- [32] A.S. Pine, V.N. Markov. Self and foreign-gas-broadened line shapes in the ν_1 band of NH_3 . J Mol Spectrosc. **228**,121-142 (2004).
- [33] I. Kleiner, L.R. Brown, G. Tarrago, Q.L. Kou, N. Picqué, G. Guelachvili, V. Dana, I.Y. Mandin. J Mol Spectrosc. **193**,46-71(1999).
- [34] S.A. Henck, K.K. Lehmann. J Chem Phys Lett. **44**,281-85(1988).
- [35] H.L. Clar, Schieder, G. Winnewisser, et K.M.T. Yamada J Mol Struct. **190**, 447 (1988).

- [36] M. Ibrahimi, thèse de Doctorat, Université Lille (1999).
- [37] G. Buffa, Martinelli M., Tarrini O. et Umeton C., J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **12**, 743 (1979).
- [38] SP. Belov., V.P; Kasarov, A.F. Krupnov, V.N. Markov, A.A. Mel'nikov, V.A. Skvortsov, et M.Yu. Tret'yakov, J Mol. Spectrosc. **94**, 264 (1982).
- [39] AF. Krupnov, J Mol. Spectrosc. 176, 124 (1996).
- [40] G. Baldachini, G Buffa et O. Tarrini, Nuovo Cimenta **D13**, 719 (1991).
- [41] G. Buffa, O. Tarrini, Appl. Opt. 28, 1800 (1989).
- [42] Rinsland CP, Malathy Devi V, Chris Benner D, Blake TA, Sams RL, Brown LR, *et al.* Multispectrum analysis of the ν_4 band of CH_3CN : positions, intensities, self and N_2 -broadening, and pressure induced shifts. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2008;**109**:974-94.
- [43] N. Maaroufi, F. Kwabia Tchana, X. Landsheere, H. Aroui. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **219**,383-392 (2018).
- [44] Hewitt PL. Width and shift measurements in the microwave spectra of NH_3 , CH_3Cl and OCS . J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1977;**17**:227-32.
- [45] Guinet M, Jeseck P, Mondelain D, Pepin I, Janssen C, Camy-Peyret C, *et al.* J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2011;**112**:1950-60.
- [46] Thibault F, Boissoles J, Le Doucen R, Farrenq R, Morillon-Chapey M, Boulet C. Line by line measurements of interference parameters for the 0–1 and 0–2 bands of CO in He, and comparison with coupled-states calculations. J Chem Phys 1992;**97**:4623-32.
- [47] R. Berman, Thesis, University of Toronto (1998).
- [48] A.S. Pine. JQSRT . **57**,145-155 (1997).
- [49] V.V. Lazarev, YU.N Ponomarev, et B.A. Tikhomirov. Atmos Oceanic Opt.**4**,795-6 (1991).
- [50] A.D. Bykov, N.N. Lavrentieva, L.N. Sinitsa, A.M. Solodov. line-mixing in water vapor spectrum: Non-linear pressure shifts in the $\nu_2+\nu_3$ band. 16th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon 6 - 10 September 1999.
- [51] A.O. Vyrodov, J. Heinze, U.E. Meier. JQSRT. **53**,277-87 (1995).
- [52] E.W. Smith. J Chem Phys. **74**:6658-6673 (1981).
- [53] IE. Gordon, L.S. Rothman, C. Hill, R.V. Kochanov, Y. Tan, P.F. Bernath and al. JQSRT.**203**,3-69 (2017).
- [54] L.L. Strow, D.C. Tobin, and S.E. Hannon. JQSRT.**52/314**,281-94 (1994).

CHAPITRE 5

CALCUL THEORIQUE DES LARGEURS DE RAIES

Introduction

Dans le spectre infrarouge de l'ammoniac, les transitions optiques se produisent entre des niveaux de rotation de l'état vibrationnel fondamental et ceux des niveaux vibrationnels, suivant les règles de sélection $\Delta K = 0$, $\Delta J = \pm 1$ et $+\leftrightarrow -$ pour les bandes parallèles, ou $\Delta K = \pm 1$, $\Delta J = \pm 1$ et $+\leftrightarrow +$ pour les bandes perpendiculaires.

Les transitions collisionnelles se produisent entre niveaux d'inversion-rotation de l'un ou l'autre des niveaux vibrationnels de la transition optique. Les transferts collisionnels entre niveaux vibrationnels sont très peu probables en raison du grand écart d'énergie entre ces niveaux.

Ce chapitre est dédié au calcul théorique des élargissements de raies induits par collisions dans NH_3 auto-perturbé, en tenant compte de son mouvement d'inversion. Ces calculs ont été effectués en utilisant le formalisme semi-classique ATC, amélioré à deux reprises par les travaux de Robert et Bonamy et les travaux de Leavitt. Ce formalisme est basé sur la théorie de perturbation au second ordre et sur la méthode du tenseur irréductible. Pour décrire la trajectoire des molécules partenaires de la collision, nous utiliserons le modèle de Robert et Bonamy avec une trajectoire Parabolique (RBP) et une trajectoire Exacte (RBE) gouvernées toutes les deux par le potentiel isotrope de Lennard-Jones. Les résultats obtenus avec ces deux modèles seront comparés et discutés.

Les calculs seront effectués à l'aide d'un choix convenable de paramètres du potentiel intermoléculaire et des constantes moléculaires dans le but de prédire, le plus fidèlement possible, les mesures des coefficients d'élargissement collisionnel à température ambiante obtenues pour NH_3 auto-perturbé dans le chapitre 3, à l'aide d'un spectromètre FTIR.

1. Origine et Historique

Dans un mélange gazeux constitué d'une paire de molécules dont l'une est optiquement active, l'autre perturbatrice, les élargissements de raies et leurs déplacements en fréquence induits par la pression sont des conséquences directes des transferts collisionnels entre les molécules partenaires des collisions.

Dans l'intention de comprendre la dynamique moléculaire mise en jeu dans ces systèmes collisionnels, plusieurs théories ont été développées depuis le début du siècle dernier. L'effet de l'élargissement a été présenté sous ces deux aspects différents qui ont donné lieu :

- A la théorie statistique [1-3] dans laquelle les niveaux d'énergie de la molécule active sont aléatoirement perturbés par l'ensemble des molécules perturbatrices,
- Et à la théorie d'impact [4-6] qui suppose que les collisions peuvent interrompre le processus radiatif qui induit un déphasage de la radiation observée ; et par conséquent, les raies s'élargissent et leur position est déplacée.

Ces deux modèles permettent de prendre en compte les transitions induites par collisions entre les différents niveaux d'énergie rotationnelle des molécules partenaires des collisions.

Un calcul plus complet, tenant compte des transferts rotationnels induits par collisions, peut être effectué à l'aide d'un modèle *ab initio*. Pour NH_3 , ce modèle ne peut être abordable que pour des « petits systèmes », c'est-à-dire pour des perturbateurs comme l'hélium ou l'hydrogène, aboutissant à une base de fonctions d'ondes de faibles dimensions, pouvant être traitée par des ordinateurs en des temps raisonnables.

Ici, nous optons pour un calcul semi-classique. La première tentative d'élaboration d'un tel modèle a été effectuée par Anderson en 1949 [7], qui a traité quantiquement les degrés de liberté internes, associés à la rotation et la vibration des molécules. Les degrés de liberté externes, associés à la translation, ont été traités classiquement en termes de trajectoire.

Ce calcul a été réalisé dans le cadre de l'approximation d'impact, qui consiste à considérer des collisions binaires très brèves et séparées dans le temps. Cette approximation est applicable à faible densité des molécules perturbatrices.

Ce formalisme utilise l'hypothèse d'une trajectoire relative classique parcourue à vitesse constante. Cette hypothèse reste valable tant que la distance d'interaction des forces intermoléculaires est beaucoup plus importante que la longueur d'onde de Broglie.

En 1962, Tsao et Curnutte [8] ont réexaminé ce formalisme. Ils ont montré que le changement de l'état interne des molécules partenaires des collisions n'a aucun effet sur leurs états externes, et que la trajectoire relative des deux molécules en interaction peut être modélisée par une trajectoire rectiligne parcourue à vitesse constante. Cette théorie reste aujourd'hui connue sous le nom de théorie ATC (Anderson-Tsao-Curnutte).

Dans ce formalisme, les élargissements et les déplacements des raies sont traités en termes de fonctions d'interruption ou sections différentielles de collisions, exprimant l'efficacité de la collision à interrompre le processus d'absorption moléculaire à travers la transition optique. Ces fonctions s'obtiennent à l'aide d'un développement perturbatif, à l'ordre deux, du potentiel intermoléculaire à grande distance.

A courte portée, c'est-à-dire à faibles paramètres d'impact, les collisions sont plus fortes. Une procédure de coupure (Cut-off) a été utilisée pour aboutir à des fonctions d'interruption physiquement acceptables. Les résultats attendus des largeurs de raies sont très sensibles à la procédure de coupure choisie.

Signalons que le formalisme ATC a été utilisé par plusieurs auteurs comme Frost [9], Boulet *et al.* [10], et Cattani [11], pour déterminer les déplacements en fréquence, induits par pression, des raies ro-vibrationnelles de plusieurs molécules de différentes symétries. Signalons que l'effet de température sur les élargissements de raies a été examiné dans la Réf. [9]. Ce formalisme a aussi été présenté de façon simplifiée par Bimbaum [12].

En 1979, Robert et Bonamy [13] ont aussi développé leur formalisme semi-classique de calcul des élargissements de raies induits par collisions. Ce formalisme est plus réaliste que celui du modèle ATC et comporte trois points importants :

- Il évite la procédure de Cut-off à l'aide d'une formulation exponentielle de la fonction d'interruption,
- Les interactions à courte approche sont mieux prises en compte par l'introduction d'un potentiel atome-atome,
- Au voisinage de la distance de plus courte approche, ce formalisme considère une trajectoire parabolique du couple moléculaire contrairement à la trajectoire rectiligne de la théorie ATC. Ce qui traduit mieux la réalité physique où une variation de l'énergie interne d'une molécule induit nécessairement une variation de l'énergie du mouvement relatif du couple moléculaire.

En 1980, Leavitt [14,15] a élaboré une nouvelle formulation du potentiel intermoléculaire et des fonctions d'interruption. Comme pour le formalisme ATC, cette formulation est basée sur la théorie des perturbations au second ordre et sur la méthode du tenseur irréductible. Ces nouvelles formes des fonctions d'interruption possèdent plusieurs avantages :

- ◆ Elles rendent ce formalisme applicable à tous les couples moléculaires, quelles que soient leurs symétries.
- ◆ Elles font apparaître de nouveaux termes dans le potentiel intermoléculaire et corrigent d'autres termes utilisés dans le modèle ATC.
- ◆ Ce formalisme adopte une nouvelle forme exponentielle de la fonction d'interruption qui permet d'éviter la procédure de Cut-Off. Cette nouvelle forme constitue le point le plus important de ce formalisme.

Dans cette thèse, nous avons adopté ce formalisme pour calculer les largeurs de raies de NH_3 auto-perturbé, en tenant compte de son mouvement d'inversion.

2. Bref aperçu sur le formalisme ATC

Dans ce qui suit, nous ferons un bref rappel sur la théorie ATC [7,8], et nous présenterons le potentiel intermoléculaire de Leavitt [14]. Ce potentiel sera introduit dans le formalisme ATC pour aboutir aux fonctions d'interruption, relatives au cas des élargissements de NH_3 auto-perturbé.

Ces fonctions seront ensuite intégrées sur les paramètres d'impact b pour aboutir aux largeurs de raies collisionnelles.

2.1 Les hypothèses de la théorie ATC

Développé dans le cadre de l'approximation d'impact, le formalisme ATC [7,8] est basé sur les hypothèses suivantes :

- 1- **La 1^{ère} hypothèse** consiste à postuler qu'à l'instant initial $t = 0$, la molécule active ne subit pas d'interaction avec la molécule perturbatrice. C'est l'hypothèse du chaos moléculaire initial.
- 2- **La 2^{ème} hypothèse** considère que la durée des collisions efficaces τ_c est plus faible que le temps séparant deux collisions successives τ_R ($\tau_R \gg \tau_c$). Ceci nous limite à enregistrer des

spectres à faibles pressions du gaz perturbateur, pour lesquelles les raies sont parfaitement isolées. Ce qui revient à négliger les effets d'interférence entre les raies des spectres.

- 3- **La 3^{ème} hypothèse** considère que le temps d'intérêt physique t_ω , défini comme l'inverse de la largeur de raie γ ($t_\omega = \frac{1}{\gamma}$), doit rester suffisamment grand par rapport à la durée de collision τ_c .

Rappelons que τ_R varie comme l'inverse de la densité de perturbateurs, tandis que τ_c est lié à la portée de l'interaction prédominante du potentiel.

2.2 Profil lorentzien et coefficient d'élargissement

En utilisant les hypothèses précédentes, et en calculant la transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation de la composante suivant OZ (axe du référentiel du laboratoire) du moment dipolaire de la molécule active, on peut montrer que, pour une transition $i \rightarrow f$, le coefficient d'absorption $\alpha(\sigma)$ de cette molécule peut s'exprimer comme une somme de lorentziennes de demi-largeur γ_{if} , chacune de fréquences centrales déplacées de δ_{if} par rapport à la fréquence centrale σ_{if} non perturbée [7,8] :

$$\alpha(\sigma) = \frac{1}{\pi} \sum_{if} \langle i | \rho_a(0) | i \rangle \langle f | \mu_Z | i \rangle^2 \frac{\gamma_{if}}{(\sigma - \sigma_{if})^2 + \gamma_{if}^2} \quad (5.1)$$

$\langle i | \rho_a(0) | i \rangle$ est l'élément de matrice de la densité de la molécule active, alors que $\langle f | \mu_Z | i \rangle$ est un élément de matrice de l'opérateur moment dipolaire μ_Z suivant OZ.

Cependant, nous devons vérifier la validité de l'approximation d'impact. Dans ce travail, les mesures des largeurs de raies ont été réalisées à basses pressions ne dépassant pas 20 mbar. De plus, pour le système collisionnel $\text{NH}_3\text{-NH}_3$ étudié ici, les interactions prédominantes sont de type dipôle-dipôle, dipôle-quadripôle, et quadripôle-quadripôle, pour lesquelles la durée des chocs ne dépasse pas 1 ps (picoseconde).

Pour une transition $i \rightarrow f$, la demi-largeur à mi-hauteur γ_{if} et le déplacement en fréquence δ_{if} , exprimés tous deux en cm^{-1} , peuvent s'écrire en fonction des sections efficaces sous la forme :

$$\gamma_{if} = \frac{n_2 \bar{v} \sigma_R}{2\pi c} \quad ; \quad \delta_{if} = \frac{n_2 \bar{v} \sigma_I}{2\pi c} \quad (5.2)$$

Dans cette expression :

- n_2 est le nombre de molécules perturbatrices par unité de volume.
- \bar{v} est la vitesse relative moyenne du couple molécule active-perturbateur.
- σ_R et σ_I sont respectivement les parties réelle et imaginaire de la section efficace totale de collision $\sigma = \sigma_R + i\sigma_I$.

La section efficace σ_R s'exprime par :

$$\sigma_R = \sum_{J_2 K_2} \rho_{J_2 K_2} \int_0^{\infty} v f(v) dv \int_0^{\infty} 2\pi b S_2(b, J_2, v) db \quad (5.3)$$

La fonction $f(v)$ correspond à la distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann.

Dans le cadre de la théorie ATC, en supposant que les collisions se produisent à la vitesse relative moyenne \bar{v} , on peut éviter l'intégrale sur la vitesse. Le coefficient d'élargissement γ_0 peut s'écrire :

$$\gamma_0 = \frac{n_2 \bar{v}}{2\pi c} \sum_{J_2 K_2} \rho_{J_2 K_2} \int_0^{\infty} 2\pi b S_2(b, J_2, \bar{v}) db \quad (5.4)$$

$\rho_{J_2 K_2}$ est le facteur de Boltzmann ou la densité de molécules perturbatrices dans l'état rotationnel $|J_2 K_2\rangle$ avant la collision.

3. Fonction d'interruption

3.1 Système moléculaire

Le système étudié est constitué d'un petit nombre de molécules optiquement actives, mélangées à un grand nombre de molécules perturbatrices. Le tout est plongé dans un champ de radiation provenant de la source électromagnétique du spectromètre.

Le potentiel d'interaction $V(t)$ entre ces molécules dépend de plusieurs paramètres :

- Le temps par l'intermédiaire de la distance intermoléculaire $r(t)$, qui est fonction du paramètre d'impact b et de la vitesse relative de collision v ,
- Des paramètres moléculaires et en particulier leurs moments multipolaires : moment dipolaire, moment quadripolaire, polarisabilité, etc.

3.2 Fonction d'interruption

Le modèle ATC, basé sur un développement perturbatif à l'ordre deux, permet d'exprimer la fonction d'interruption $S(b)$ sous la forme :

$$S(b) = S_0(b) + S_1(b) + S_2(b)$$

Le terme $S_0(b)$

Ce terme est nul ($S_0(b) = 0$) puisque les éléments de matrice du potentiel constant sont nuls (orthogonalité des fonctions d'onde). On dit qu'il n'y pas d'interaction à l'ordre zéro.

Le terme $S_1(b)$

Il provient du développement à l'ordre 1 du potentiel intermoléculaire. Ce terme est imaginaire pur et n'intervient que pour le calcul des déplacements de raie. Il peut se mettre sous la forme :

$$S_1(b) = i(S_1^i - S_1^f)$$

$$\text{Avec } S_1^i = \sum_{M_i M_2} \frac{\langle J_i K_i M_i; J_2 K_2 M_2 | P | J_i K_i M_i; v_2 J_2 K_2 M_2 \rangle}{(2J_i + 1)(2J_2 + 1)} \quad (5.5)$$

S_1^f est obtenu en remplaçant i par f .

Le terme $S_2(b)$

Le terme $S_2(b)$, d'ordre 2, contribue à l'élargissement des raies. Ce terme est un nombre complexe dont la partie imaginaire provient de la non commutativité de l'Hamiltonien d'interaction $V(t)$ à deux instants différents. Ce terme est imaginaire doit être considéré pour le calcul des déplacements de raies.

La fonction $S_2(b)$ possède trois contributions [7,8] :

$$S_2(b) = S_{2,i}^{outer}(b) + S_{2,f}^{outer}(b) + S_2^{middle}(b) \quad (5.6)$$

Le développement de ces trois termes sera détaillé dans la suite du chapitre pour le cas qui nous concerne, à savoir le cas de NH_3 auto-perturbé.

La fonction $S_{2,i}^{outer}(b)$ est associée à des collisions inélastiques pour lesquelles l'énergie interne d'au moins une des molécules du système collisionnel change. Suite à ces collisions, les nombres quantiques, associés à ces molécules, changent tout en respectant les règles de

sélection collisionnelles. Ces transitions se produisent entre niveaux rotationnels de chaque niveau vibrationnel de la transition optique. En raison du grand écart d'énergie entre les niveaux vibrationnels, les collisions inélastiques ne peuvent avoir lieu entre ces niveaux.

La fonction $S_2^{middle}(b)$ est réelle. Elle caractérise les collisions adiabatiques pour lesquelles les énergies internes de la molécule perturbatrice ne changent pas, mais l'orientation du moment angulaire de rotation change. Ce terme, par l'intermédiaire du nombre quantique M , rend compte de toutes les orientations possibles de la molécule active sur l'axe Oz fixé le long du vecteur paramètre d'impact b (cf. **Figure 5.1**).

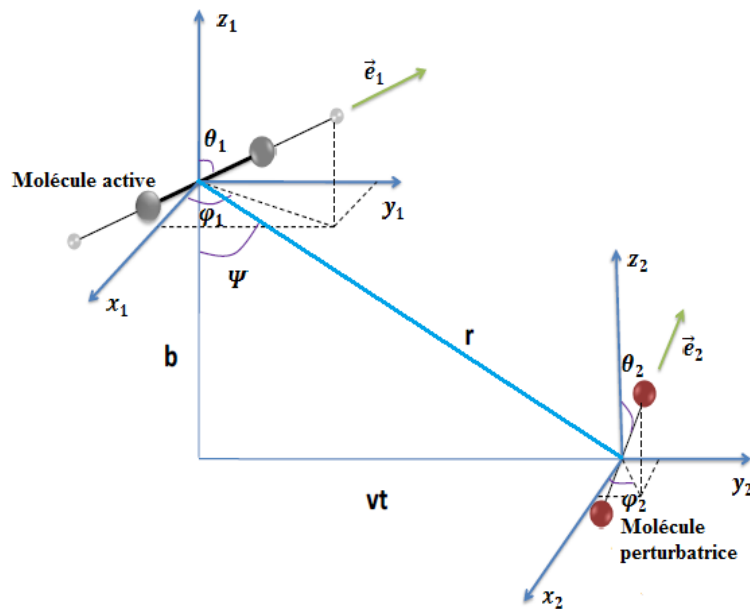


Figure 5.1 : Représentation des coordonnées spatiales des partenaires de collision. Les molécules active et perturbatrice sont représentées par leurs moments dipolaires portés respectivement par les vecteurs unitaires \vec{e}_1 et \vec{e}_2 .

La **Figure 5.2** illustre ces deux types de collision :

- Les transitions radiatives, dues au terme $S_2^{middle}(b)$, se font entre un état initial i et un état final f , appartenant chacun à des niveaux vibrationnels différents, ou encore entre les niveaux i' et f' .
- Les transitions collisionnelles, dues aux termes $S_{2,i}^{outer}(b)$ et $S_{2,f}^{outer}(b)$, s'effectuent entre les niveaux i et i' ou les niveaux f et f' , sans modification des états vibrationnels.

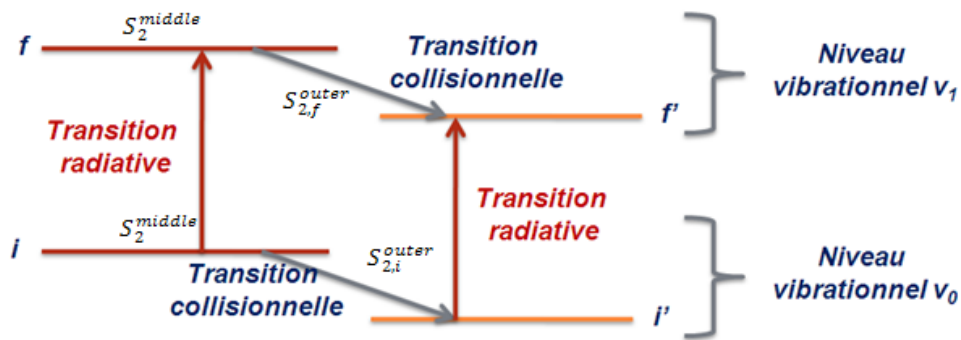


Figure 5.2 : Représentation schématique des deux types de transitions possibles :

- Transitions radiatives entre les états vibrationnels différents $i \rightarrow f$ et $i' \rightarrow f'$.
- Transitions collisionnelles à l'intérieur de chaque état vibrationnel $i \leftrightarrow i'$ et $f \leftrightarrow f'$.

3.3 Procédure de coupure « Cut-Off »

Un des principaux inconvénients du modèle ATC est que la fonction d'interruption $S(b)$ ($S(b) \propto \frac{1}{b^n}$, $n \in \mathbb{N}$) est une fonction qui diverge pour les petits paramètres d'impact b . Le développement à l'ordre 2 constitue donc une bonne approximation pour des grands paramètres d'impacts, mais cesse d'être valable pour les faibles valeurs de b .

Afin de pallier cette difficulté, Anderson a proposé une procédure de coupure « Cut-Off » (Figure 5.3), qui consiste à fixer $S(b)$ à l'unité pour des paramètres d'impact $b \leq b_0$, où b_0 est une valeur critique de b :

$$S(b) = 1 \text{ pour } b \leq b_0 \tag{5.7}$$

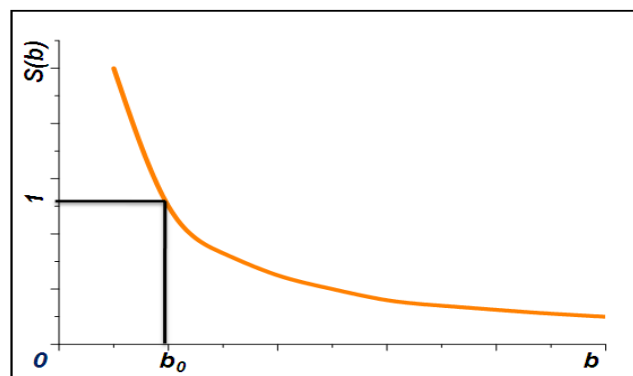


Figure 5.3 : Illustration de la coupure d'Anderson : $S(b \leq b_0) = 1$.

3.4 Reformulation de la fonction d'interruption

Afin d'éviter l'indétermination de la fonction d'interruption à des faibles paramètres d'impact, Robert et Bonamy [13] ont proposé un certain nombre d'améliorations à la théorie ATC. Ces améliorations peuvent être résumées en trois points :

- Reformulation de la fonction d'interruption,
- Modélisation du potentiel intermoléculaire,
- Modélisation de la trajectoire de collisions.

La reformulation de la fonction d'interruption consiste en une exponentiation de la fonction d'interruption $S(b)$. En effet, dans le but d'éviter la procédure de Cut-off de la théorie ATC physiquement inacceptable, Robert et Bonamy ont proposé une méthode de calcul de la fonction d'interruption faisant appel au théorème du « Linked-Cluster » [16]. La méthode a permis de mettre la fonction d'interruption sous forme d'une exponentielle des termes de cette fonction, qui assure une dépendance réaliste de $S(b)$ aux faibles paramètres d'impact.

$$S(b) = 1 - \exp \left[- \left(S_{2,i}^{outer}(b) + S_{2,f}^{outer}(b) + S_{2,i}^{middle}(b) + iS_1(b) \right) \right] \quad (5.8)$$

Les termes $S_{2,i}^{outer}(b)$, $S_{2,f}^{outer}(b)$, $S_{2,i}^{middle}(b)$ et $S_1(b)$ s'écrivent avec les mêmes relations utilisées dans la théorie ATC.

4. Modèles de trajectoires

Dans une approche semi-classique, la description de la trajectoire joue un rôle important et influe de manière significative sur le résultat final des calculs des largeurs de raies. Les calculs des largeurs de raies de NH_3 , abordés dans ce chapitre, seront effectués en utilisant deux modèles de trajectoires :

- Le modèle de trajectoire parabolique de Robert et Bonamy [13].
- Le modèle de trajectoire exacte proposé par Bykov *et al.* [17].

4.1 Modèles de trajectoires paraboliques

4.1.1 Modélisation de trajectoires

A faible distance, et en particulier au voisinage de la distance de plus courte approche, la molécule perturbatrice subit une forte interaction de la part de la molécule active, causant une déviation de sa trajectoire.

Afin de tenir compte de cette déviation, une modélisation plus élaborée de la trajectoire a été proposée par Robert et Bonamy [13], qui ont utilisé un modèle de trajectoire parabolique approchant la trajectoire réelle par une parabole au point de plus courte approche. Cette trajectoire est gouvernée par la partie isotrope du potentiel de Lennard-Jones 6-12 :

$$V_{iso} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (5.9)$$

Le terme répulsif est en r^{-12} et peut également être exprimé sous une forme exponentielle du type Be^{-br} .

Les constantes de Lennard-Jones ε et σ , relatives à un couple collisionnel $\text{NH}_3\text{-X}$ donné, peuvent être évaluées par les relations :

$$\varepsilon = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \quad \text{et} \quad \sigma = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \quad (5.10)$$

Où ε_1 et σ_1 sont les paramètres de Lennard-Jones relatifs à NH_3 , alors que ε_2 et σ_2 sont ceux de la molécule perturbatrice X.

Un développement à l'ordre 2 de la distance \vec{r} entre NH_3 et X, au voisinage de la distance de plus courte approche \vec{r}_c permet d'écrire :

$$\vec{r} = \vec{r}_c + \vec{v}_c t + \frac{\vec{F}_{iso}(r=r_c)}{2\mu} t^2, \quad (5.11)$$

$$\text{Où} \quad \vec{F}_{iso} = -\overrightarrow{\text{grad}} V_{iso} = - \left(\frac{dV_{iso}}{dr} \right)_{r=r_c} \frac{\vec{r}_c}{r_c}.$$

\vec{F}_{iso} est la force agissant sur la masse réduite μ à la distance pour $r = r_c$. Elle dérive du potentiel d'interaction isotrope V_{iso} . v_c est la vitesse moyenne de plus courte approche.

Selon la **Figure 5.4**, on peut écrire :

$$\vec{r}^2 = \left(\vec{r}_c + \frac{\vec{F}_c}{2\mu} t^2 \right)^2 + (v_c t)^2 \quad (5.12)$$

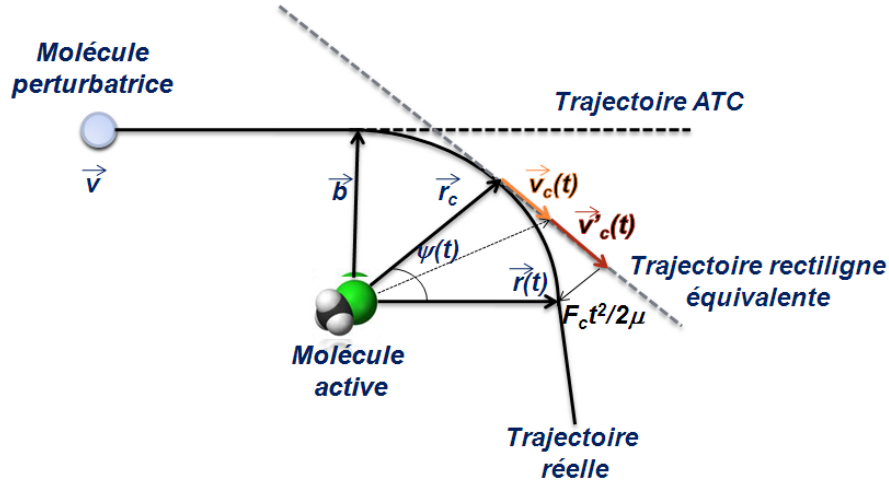


Figure 5.4 : Modèle de la trajectoire parabolique.

$$\vec{r}^2 \approx r_c^2 + \left(v_c^2 + \frac{\vec{r}_c \cdot \vec{F}_c}{\mu} \right) t^2 = r_c^2 + v_c'^2 t^2 \quad \text{avec} \quad v_c'^2 = v_c^2 + \frac{\vec{r}_c \cdot \vec{F}_c}{\mu}$$

Où v_c' est la vitesse relative de collision à l'instant de plus courte approche, sur la trajectoire rectiligne équivalente à la trajectoire parabolique.

Soient $r(t)$ et $\psi(t)$, les grandeurs caractérisant cette trajectoire :

$$r(t) = \sqrt{r_c^2 + (v_c' t)^2} = r_c \sqrt{1 + \left(\frac{v_c' t}{r_c} \right)^2}, \quad \psi(t) = \text{Arc Sin} \left(\frac{v_c' t}{\sqrt{r_c^2 + (v_c' t)^2}} \right) \quad (5.13)$$

4.1.2 Largeur de raie

En négligeant la partie imaginaire de la fonction d'interruption qui ne contribue qu'aux déplacements des raies, et en tenant compte des points relatifs à la trajectoire parabolique, la demi-largeur γ de raie en cm^{-1} s'écrit :

$$\gamma = \frac{n_2}{2\pi c} \sum_{J_2 K_2} \rho_{J_2 K_2} \int_0^\infty v f(v) dv \int_{r_{c0}}^\infty 2\pi r_c \left(\frac{v_c'}{v} \right)^2 \left\{ 1 - \exp \left[- (S_{2,i}^{outer} + S_{2,f}^{outer} + S_2^{middle}) \right] \right\} dr_c \quad (5.14)$$

Dans cette relation, r_{c0} est la distance minimale de plus courte approche, v est la vitesse relative des deux partenaires de la collision, et v_c' est la vitesse relative apparente définie ci-dessus et prenant en compte l'influence du potentiel isotrope.

On écrit ensuite le potentiel intermoléculaire en fonction des harmoniques sphériques $Y_{l\lambda}(\theta, \varphi)$ [20]. Le développement de la fonction d'interruption, à l'aide de ce potentiel, fait

apparaître des fonctions de résonance. Ces fonctions d'interruption et de résonance sont données dans l'**annexe 5**.

4.2 Modèle de trajectoire exacte

4.2.1 Introduction

A des basses températures, mais au-dessus de celle correspondant à la profondeur du puits de potentiel isotrope, les approximations usuelles utilisées dans les approches semi-classiques perdent progressivement leur validité. En particulier, pour des « gros » systèmes, pour lesquels des calculs quantiques complets sont très lourds et prennent beaucoup de temps de calcul, l'amélioration de la description semi-classique est un point d'intérêt.

Buldyreva *et al.* [18] ont montré, dans leur étude du système collisionnel N₂-N₂, la limitation du modèle semi-classique de Robert et Bonamy [13] aux basses températures, dans la zone voisine du puits de potentiel isotrope.

Pour les trajectoires pilotées par des potentiels isotropes (cas du présent travail), on peut utiliser le modèle de trajectoire exacte proposé, pour la première fois, pour les interactions à longue portée, par Bykov *et al.* [17] pour la détermination des déplacements de raies des molécules H₂O et CH₄ dans le domaine du visible.

Ce modèle présente une solution exacte de l'équation dynamique du mouvement d'une particule, piégée dans un champ de forces dérivant du potentiel isotrope V_{iso} . Il permet de prendre en compte l'effet de la déviation de la trajectoire sur les fonctions de résonance relatives aux contributions électrostatiques du potentiel.

4.2.2 Description de la trajectoire

La **Figure 5.4** permet d'exprimer le temps t de parcours de la molécule perturbatrice de sa position initiale $\vec{r}_i(t) = \vec{r}_c$ à la position finale $\vec{r}(t) = \vec{r}_c + \vec{v}_c t + \frac{\vec{F}_c t^2}{2\mu}$ [17].

$$t(r) = \int_{r_c}^r \frac{dx}{\sqrt{\frac{2}{\mu} [E - V_{\text{iso}}(x)] - \frac{M^2}{\mu^2 x^2}}} + c_1 \quad (5.15)$$

On pose $E = \frac{1}{2}\mu v^2$ et $M = \mu b v$ qui correspondent respectivement à l'énergie cinétique et au moment angulaire du système collisionnel équivalent à la masse réduite μ .

L'expression de l'angle Ψ entre les deux vecteurs $\vec{r}_i(t)$ et $\vec{r}(t)$ peut alors s'écrire sous la forme :

$$\Psi(r) = \int_{r_c}^r \frac{\frac{M^2}{x^2} dx}{\sqrt{2\mu[E - V_{\text{iso}}(x)] - \frac{M^2}{\mu^2 x^2}}} + c_2, \quad (5.16)$$

Les constantes d'intégrations c_1 et c_2 sont déterminées à partir des conditions initiales :

$$r(t=0) = r_c \quad \text{et} \quad \Psi(t=0) = 0 \quad (5.17)$$

Ceci aboutit à : $c_1 = c_2 = 0$.

Dans ce modèle de trajectoire exacte, la distance minimale de plus courte approche r_{c_0} peut être déduite numériquement par [18] :

$$\frac{1}{2}\mu v^2 = V_{\text{iso}}(r_{c_0}) \quad \Rightarrow \quad \frac{2V_{\text{iso}}(r_{c_0})}{\mu v^2} - 1 = 0 \quad (5.18)$$

On introduit la distance intermoléculaire réduite : $z = r/r_c$ et on pose $y = z^2$,

$$\text{On pose aussi : } f(y) = y - 1 + yV_{\text{iso}}^*(r_c \sqrt{y}) + V_{\text{iso}}^*(r_c) \quad \text{et} \quad A_1(y) = \frac{1}{2} \int_1^y \frac{dy'}{y'^{1/2} [f(y')]^{1/2}} \quad (5.19)$$

$V_{\text{iso}}^* = 2 \frac{V_{\text{iso}}}{\mu v^2}$ est le potentiel isotrope réduit.

Avec ces changements de variable et ces identités, on peut montrer que le temps t et l'angle ψ peuvent être exprimés sous la forme [18] :

$$t = \frac{r_c A_0(y)}{v} \quad \text{et} \quad \psi(r) = \sqrt{1 - V_{\text{iso}}^*} A_2(y) \quad (5.20)$$

Dans le cas du potentiel V_{iso} de Lennard-Jones 12-6 donné par l'équation (5.9), la fonction $f(y)$ peut s'exprimer sous la forme :

$$f(y) = y - 1 + \lambda \left[\beta^{12} (1 - y^{-5}) - \beta^6 (1 - y^{-2}) \right], \quad (5.21)$$

$$\text{Avec} \quad \beta = \frac{\sigma}{r_c} \quad , \quad \lambda = \frac{8\varepsilon}{\mu v^2} \quad (5.22)$$

L'étape suivante est l'écriture de la partie anisotrope du potentiel intermoléculaire dans le référentiel du laboratoire en fonction des harmoniques sphériques $Y_{l\lambda}(\theta, \varphi)$ [20]. Le développement de la fonction d'interruption, à l'aide de ce potentiel, fait apparaître des fonctions de résonance ${}^{l_1 l_2} f$ ($l = l_1 + l_2$) décrivant le caractère résonnant de la collision.

Cette fonction s'exprime en fonction de la vitesse relative v_r , de la distance de courte approche r_c , et d'un paramètre de résonance k défini par :

$$k = \frac{r_c}{v} \omega_{if} \quad \text{avec} \quad \omega_{if} = \frac{\Delta E}{\hbar} \quad (5.23)$$

Dans cette expression, ω_{if} est une fréquence associée à l'écart d'énergie entre les niveaux initial et final de la transition rotationnelle $i \rightarrow f$ induite par collision.

ΔE est associée aux variations d'énergies internes ΔE_1 de la molécule active (1) et ΔE_2 de la molécule perturbatrice (2) pendant la collision :

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 = B_1 [(J_i + l_1)(J_i + l_1 + 1) - J_i(J_i + 1)] + B_2 [(J_2 + l_2)(J_2 + l_2 + 1) - J_2(J_2 + 1)] \quad (5.24)$$

B_1 , B_2 et l_1 , l_2 sont respectivement les constantes moléculaires et les ordres des harmoniques sphériques relatives aux molécules (1) et (2).

En définitive, la fonction de résonance qui intervient dans le calcul des coefficients d'élargissement peut s'écrire [18] :

$${}^{l_1 l_2} f(k) = \frac{2(2l)! N}{(2l_1 + 1)!(2l_2 + 1)!} \sum_{l+\lambda \text{ pair}} \frac{(l+\lambda-1)!(l-\lambda-1)!}{(l+\lambda)!(l-\lambda)!} \left\{ \int_1^\infty dz \frac{\cos(A_0(z)k + \lambda \sqrt{1 - V_{iso}^*(r_c)} A_0(z)}}{z^\ell \sqrt{z^2 - 1 - z^2 V_{iso}^*(zr_c) + V_{iso}^*(r_c)}} \right\} \quad (5.25)$$

N est un terme de normalisation.

Pour réduire le temps de calcul des fonctions de résonances nécessaires pour la détermination des largeurs de raies de NH_3 , on a utilisé l'approximation de Starikov [21]. Cet auteur associe, à chaque type d'interaction moléculaire, un ensemble de fonctions de résonance dépendant des ordres l_1 et l_2 des harmoniques sphériques. Pour les contributions de l'interaction

électrostatique se manifestant dans le système collisionnel auto-perturbé considéré dans ce travail, ces fonctions sont données par :

$$f^{\text{elec}}(k, \beta, \lambda) = \frac{a_1}{\cosh^2(a_2(k - a_3))} + \frac{a_4}{\cosh^2(a_5(k - a_6))}, \quad (5.26)$$

Les paramètres a_n sont calculés à l'aide de la formule suivante [21]:

$$a_n = \frac{\left[a_{n1} + a_{n2} \lambda (\beta^{12} - \beta^6) \right]}{\left[1 + a_{n3} \lambda (5\beta^{12} - 2\beta^6) \right]}, \quad (5.27)$$

Notons que le paramètre λ caractérise la dépendance en température des fonctions de résonances. Les paramètres a_{nk} sont obtenus par la méthode des moindres carrés non-linéaire des expressions originales des fonctions de résonances, définies par l'équation (5.25). Ces paramètres sont issus de la référence [21], et sont listés dans l'**Annexe 6** en fonction des valeurs des ordres l_1 et l_2 des harmoniques sphériques, suivant le type d'interaction considéré. Plus de détails sur ces interactions et les valeurs de l_1 et l_2 correspondantes seront donnés dans la suite de ce chapitre.

5. Potentiel intermoléculaire

5.1 Formulation générale

Pour rendre compte des élargissements de raies dans un système collisionnel, le potentiel intermoléculaire doit être modélisé avec précision, en tenant compte de toutes les contributions de toutes les interactions moléculaires. Ce potentiel peut s'écrire comme la somme de deux contributions :

$$V(t) = V_{\text{iso}}(t) + V_{\text{aniso}}(t) \quad (5.28)$$

La partie isotrope V_{iso} (Eq. (5.9)) ne dépend que de la distance séparant les centres de masse des molécules active et perturbatrice, et correspond à la moyenne du potentiel total sur toutes les orientations possibles.

La partie anisotrope V_{aniso} dépend de la distance intermoléculaire et aussi des orientations relatives des molécules partenaires de la collision. En général, elle se décompose en une

somme de termes caractérisant les interactions électrostatiques multipolaires, d'induction, dispersion et d'échange. Une présentation générale est proposée dans les Refs. [22,23] :

$$V_{\text{anis}} = V_{\text{élec}} + V_{\text{ind}} + V_{\text{disp}} + V_{\text{éch}} \quad (5.29)$$

Dans cette équation :

- $V_{\text{élec}}$ est le terme électrostatique résultant de l'interaction entre moments électriques permanents : dipôle, quadripôle...etc. Ce terme peut être attractif ou répulsif selon l'orientation relative des molécules partenaires du système collisionnel.
- V_{ind} est le potentiel d'induction qui résulte de l'interaction entre des moments permanents d'une molécule avec les moments induits par polarisation dans l'autre molécule. L'effet d'induction rend compte de la déformation du nuage électronique de l'une des molécules, sous l'action des moments permanents de l'autre.
- V_{disp} est le potentiel de dispersion correspondant à l'interaction entre les moments instantanés et les moments induits. Il résulte de la polarisabilité électronique mutuelle des partenaires de l'interaction. Ce terme est attractif et son origine est purement quantique.
- $V_{\text{éch}}$ est le potentiel d'échange. Il résulte des recouvrements des nuages électroniques. C'est une interaction à courte distance intermoléculaire. Il en résulte des forces de répulsion dès que les orbitales moléculaires tendent à s'interpénétrer. En combinant la contribution répulsive avec les termes d'attraction, le potentiel résultant possède un minimum. Une des représentations très connue de ce potentiel est le potentiel de Lennard-Jones (Eq. 5.9).

5.2 Potentiel intermoléculaire de NH_3

Dans ce travail, pour prédire les coefficients d'élargissement de raies de NH_3 auto-perturbé, nous avons opté pour le potentiel de Leavitt. Ce potentiel s'écrit en fonction des éléments de matrices de rotation de Wigner et des paramètres moléculaires généralisés, tels que les moments multipolaires permanents et les polarisabilités généralisées [14].

En raison des grandes valeurs de moment dipolaire et quadripolaire de NH_3 , la contribution électrostatique du potentiel intermoléculaire domine largement par rapport aux contributions d'induction et de dispersion. Ainsi, on peut négliger les termes V_{ind} , V_{disp} et $V_{\text{éch}}$ de l'équation (5.29).

Cette contribution est suffisante pour prédire les valeurs expérimentales des coefficients d'élargissement de raies qui ont fait l'objet du chapitre 3.

Le potentiel intermoléculaire de NH₃ auto-perturbé peut alors se mettre sous la forme suivante :

$$V_{aniso} = V_{\mu_1\mu_2} + V_{\mu_1Q_2} + V_{Q_1\mu_2} + V_{Q_1Q_2} \quad (5.30)$$

Les grandeurs μ_1 , μ_2 , Q_1 et Q_2 représentent respectivement les moments dipolaires et quadripolaires des molécules active 1 et perturbatrice 2. En ommettant les dépendances angulaires qui seront détaillées dans la suite en termes d'harmoniques sphériques, les contributions électrostatiques peuvent se mettre sous la forme :

$$V_{\mu_1\mu_2} \cong \frac{\mu_1\mu_2}{r^3} \quad ; \quad V_{\mu_1Q_2} \cong \frac{3}{2} \frac{\mu_1Q_2}{r^4} \quad ; \quad V_{Q_1Q_2} \cong \frac{3}{4} \frac{Q_1Q_2}{r^5} \quad (5.31)$$

Dans le référentiel des axes moléculaires, le formalisme de Leavitt, basé sur la méthode de perturbation au second ordre et sur la méthode du tenseur irréductible, permet d'écrire ce potentiel sous la forme [14] :

$$V_{elect} = \sum_{l_1l_2\lambda_1\lambda_2} (-1)^{l_2} \binom{2l_1+2l_2}{2l_1}^{1/2} Q_{l_1\lambda_1}^{(1)} Q_{l_2\lambda_2}^{(2)} \langle l_1(\lambda_1)l_2(\lambda_2) | l_1+l_2(\lambda_1+\lambda_2) \rangle \frac{C_{l_1+l_2,\lambda_1+\lambda_2}^+(r)}{r^{l_1+l_2+1}} \quad (5.32)$$

- r est la distance séparant les centres des masses des deux molécules,
- $\binom{2l_1+2l_2}{2l_1}$ est un coefficient binomial avec $\binom{a}{b} = \frac{a!}{b!(a-b)!}$,
- $Q_{l_1\mu_1}^{(1)}$ et $Q_{l_2\mu_2}^{(2)}$ sont les opérateurs moment multipolaire donnés respectivement par :

$$Q_{l_1\mu_1}^{(1)} = \sum_i eZ_i r_i^{l_1} C_{l_1\mu_1}(\vec{r}_i); \quad Q_{l_2\mu_2}^{(2)} = e \sum_i Z_i r_i^{l_2} C_{l_2\mu_2}(\vec{r}_i) \quad (5.33)$$

$Z_i e$ représente les charges des constituants de la molécule et r_i sont les positions de ces constituants.

- $C_{l\lambda} = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} Y_{l\lambda}(\theta, \varphi)$ est un tenseur sphérique irréductible,
- $\langle l_1(\lambda_1)l_2(\lambda_2) | l(\lambda) \rangle$ est un coefficient de Clebsch-Gordon.

Les noms et les symboles des premiers opérateurs multipolaires qui apparaissent dans l'expression du potentiel sont donnés dans le tableau suivant :

μ : Dipôle	Q : Quadripôle	Ω : Octupôle	ϕ : Hexadécapôle
$l_1 = 1$	$l_1 = 2$	$l_1 = 3$	$l_1 = 4$

L'énergie électrostatique peut contenir :

- un terme dipôle-dipôle pour lequel on a : $l_1 = 1$ et $l_2 = 1$. Le terme $\frac{1}{r^{l_1+l_2+1}}$ se réduit à $\frac{1}{r^3}$,
- un terme dipôle-quadripôle pour lequel on a : $l_1 = 1$ et $l_2 = 2$. Le terme $\frac{1}{r^{l_1+l_2+1}}$ se réduit à $\frac{1}{r^4}$,
- les interactions quadripôle-quadripôle et dipôle-octupôle pour lesquelles on a respectivement ($l_1 = 2$ et $l_2 = 2$) et ($l_1 = 1$ et $l_2 = 3$), le terme $\frac{1}{r^{l_1+l_2+1}}$ se réduit à $\frac{1}{r^5}$.

Dans le référentiel du laboratoire, ce potentiel peut se mettre sous la forme [14] :

$$V_{\text{élect}} = \sum_{\substack{l_1, l_2, \lambda_1, \lambda_2 \\ \mu_1, \mu_2}} (-1)^{l_2} \left(\frac{2l_1 + 2l_2}{2l_1} \right)^{1/2} (-1)^{\lambda_1 + \lambda_2 - \mu_1 - \mu_2} D_{-\lambda_1, -\mu_1}^{l_1}(1) D_{-\lambda_2, -\mu_2}^{l_2}(2) q_{l_1 \mu_1}^{(1)} q_{l_2 \mu_2}^{(2)} \frac{C_{l_1+l_2, \lambda_1+\lambda_2}^+(r)}{r^{l_1+l_2+1}} \langle l_1(\lambda_1) l_2(\lambda_2) | l_1+l_2(\lambda_1+\lambda_2) \rangle \quad (5.34)$$

- $q_{l_1 \mu_1}^{(1)} = \langle 0 | Q_{l_1 \mu_1}^{(1)} | 0 \rangle$ et $q_{l_2 \mu_2}^{(2)} = \langle 0 | Q_{l_2 \mu_2}^{(2)} | 0 \rangle$ sont les éléments de matrice des moments multipolaires des molécules 1 et 2 dans leurs états fondamentaux.
- $D_{-\lambda_1, -\mu_1}^{l_1}$ et $D_{-\lambda_2, -\mu_2}^{l_2}$ sont les éléments de matrice de rotation de Wigner d'ordre l_i faisant passer du repère des axes principaux d'inertie de la molécule i au repère du laboratoire.

6. Fonction d'interruption de NH₃

6.1 Introduction

Les premiers travaux sur le développement de la fonction d'interruption de NH₃, dans le cadre du formalisme semi-classique tenant compte de l'effet d'inversion, ont été effectués par Bonamy *et al.* dans les Refs. [24,25] pour les systèmes collisionnels NH₃-gaz rares.

Ce sujet a été ensuite repris dans le cadre de la thèse de M. Dhib [26] qui a porté sur l'étude théorique des coefficients d'élargissement collisionnel de NH₃ perturbé par des molécules linéaires comme O₂, H₂, N₂ et CO₂, et par des gaz rares tels que He et Ar. Les résultats ont été

analysés et comparés avec des résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie FTIR à haute résolution.

Le développement de la fonction d'interruption effectué ci-dessous a également fait l'objet de la thèse de S. Nouri [27] qui a porté sur les effets collisionnels dans le spectre d'absorption infrarouge de NH₃ auto-perturbé et perturbé par O₂, H₂ et N₂ à température ambiante et à basse température.

6.2 Etats rotationnels de NH₃

Cette molécule est caractérisée par quatre nombres quantiques J , K , M et ε . Le nombre quantique ε traduit la symétrie des fonctions d'onde par rapport au mouvement d'inversion.

$$\varepsilon = \begin{cases} 0 & \text{pour } K = 0 \\ \pm 1 & \text{pour } K \neq 0 \end{cases}$$

Les états rotationnels de cette molécule peuvent s'exprimer sous la forme [28] :

$$|JKM\varepsilon\rangle = N_\varepsilon [|JKM\rangle + \varepsilon |J-KM\rangle] \quad (5.35)$$

Avec :

- $N_\varepsilon = 1$ pour $K = 0$ et $\varepsilon = 0$
- $N_\varepsilon = 1/\sqrt{2}$ pour $K \neq 0$ et $\varepsilon = \pm 1$

6.3 Fonction d'interruption

Dans le cas de l'interaction entre deux molécules de type toupie symétrique avec inversion (cas de notre travail), la fonction d'interruption peut être déduite de la Réf. [29] en calculant les éléments de matrice du potentiel intermoléculaire P , défini par :

$$P = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(i \frac{H_0}{\hbar} t\right) V(t) \exp\left(-i \frac{H_0}{\hbar} t\right) dt \quad (5.36)$$

Puis, en introduisant le nombre quantique ε dans les expressions des fonctions d'interruption $S_2^{outer}(b)$ et $S_2^{middle}(b)$ de la Réf. [29], on obtient :

$$S_2(b)^{outer} = \frac{1}{2} \sum_{M_i M_2} \frac{\langle J_i K_i M_i \varepsilon_i; J_2 K_2 M_2 \varepsilon_2 | P^2 | J_i K_i M_i \varepsilon_i; J_2 K_2 M_2 \varepsilon_2 \rangle}{(2J_i + 1)(2J_2 + 1)} + \text{terme } (i \rightarrow f) \quad (5.37)$$

$$S_2(b)^{middle} = - \sum_{\substack{M_i M_i' \\ M_f M_f' \\ M_2 M_2'}} \sum_{J_2 K_2} \left[\frac{C(J_f 1 J_i; M_f M M_i) C(J_f 1 J_i; M_f' M M_i')}{(2J_i + 1)(2J_2 + 1)} \times \langle J_f K_f M_f \varepsilon_f; J_2 K_2 M_2 \varepsilon_2 | P | J_f K_f M_f' \varepsilon_f; J_2 K_2' M_2' \rangle \right. \\ \left. \langle J_i K_i M_i' \varepsilon_i; J_2 K_2' M_2' | P | J_i K_i M_i \varepsilon_i; J_2 K_2 M_2 \rangle \right] \quad (5.38)$$

Le potentiel intermoléculaire peut être développé sur la base des fonctions propres des toupies symétriques $\Psi(lk\lambda)$ [29].

$$P = \sum_{\substack{l_1 k_1 \lambda_1 \\ l_2 k_2 \lambda_2}} a_{l_2 k_2 \lambda_2}^{l_1 k_1 \lambda_1} \left\{ \frac{1}{1 + \delta_{k_1 0}} \left[\Psi(l_1 k_1 \lambda_1) + (-1)^{k_1} \Psi(l_1 - k_1 \lambda_1) \right] \times \right. \\ \left. \frac{1}{1 + \delta_{k_2 0}} \left[\Psi(l_2 k_2 \lambda_2) + (-1)^{k_2} \Psi(l_2 - k_2 \lambda_2) \right] \right\} \quad (5.39)$$

La contribution radiale du potentiel se trouve dans le terme $a_{l_2 k_2 \lambda_2}^{l_1 k_1 \lambda_1}$ qui dépend de la trajectoire relative des deux molécules en interaction.

On pose $|I\rangle = |J_i K_i M_i \varepsilon_i; J_2 K_2 M_2 \varepsilon_2\rangle$ et $|F\rangle = |J_i' K_i' M_i' \varepsilon_i'; J_2 K_2' M_2' \varepsilon_2'\rangle$

Un élément de matrice de P dans la base des fonctions propres $|JKM\varepsilon\rangle$ de NH_3 peut s'écrire :

$$\langle I | P | F \rangle = \langle J_i K_i M_i \varepsilon_i; J_2 K_2 M_2 \varepsilon_2 | P | J_i' K_i' M_i' \varepsilon_i'; J_2 K_2' M_2' \varepsilon_2' \rangle \\ = \sum_{\substack{l_1 k_1 \lambda_1 \\ l_2 k_2 \lambda_2}} \left[a_{l_2 k_2 \lambda_2}^{l_1 k_1 \lambda_1} \frac{1}{1 + \delta_{k_1 0}} \langle J_i K_i M_i \varepsilon_i | \left[\Psi(l_1 k_1 \lambda_1) + (-1)^{k_1} \Psi(l_1 - k_1 \lambda_1) \right] | J_i' K_i' M_i' \varepsilon_i' \rangle \right] \times \\ \left[\frac{1}{1 + \delta_{k_2 0}} \langle J_2 K_2 M_2 \varepsilon_2 | \left[\Psi(l_2 k_2 \lambda_2) + (-1)^{k_2} \Psi(l_2 - k_2 \lambda_2) \right] | J_2 K_2' M_2' \varepsilon_2' \rangle \right]$$

On peut aussi poser :

$$P_1 = \frac{1}{1 + \delta_{k_1 0}} \langle J_i K_i M_i \varepsilon_i | \left[\Psi(l_1 k_1 \lambda_1) + (-1)^{k_1} \Psi(l_1 - k_1 \lambda_1) \right] | J_i' K_i' M_i' \varepsilon_i' \rangle$$

et

$$P_2 = \frac{1}{1 + \delta_{k_2 0}} \langle J_2 K_2 M_2 \varepsilon_2 | \left[\Psi(l_2 k_2 \lambda_2) + (-1)^{k_2} \Psi(l_2 - k_2 \lambda_2) \right] | J_2 K_2' M_2' \varepsilon_2' \rangle$$

$$\text{On en vient à : } \langle I | P | F \rangle = \sum_{\substack{l_1 k_1 \lambda_1 \\ l_2 k_2 \lambda_2}} a_{l_2 k_2 \lambda_2}^{l_1 k_1 \lambda_1} P_1 P_2 \quad (5.40)$$

D'autre part, on a :

$$\langle JKM\varepsilon | \Psi(lk\lambda) | J'K'M'\varepsilon' \rangle = N_\varepsilon N_{\varepsilon'} \left[\langle JKM | \Psi(lk\lambda) | J'K'M' \rangle + \varepsilon \langle J-KM | \Psi(lk\lambda) | J'K'M' \rangle + \varepsilon' \langle JKM | \Psi(lk\lambda) | J'-K'M' \rangle + \varepsilon\varepsilon' \langle J-KM | \Psi(lk\lambda) | J'-K'M' \rangle \right] \quad (5.41)$$

Avec :

$$\langle JKM | \Psi(lk\lambda) | J'K'M' \rangle = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{(2l+1)(2J'+1)}{2(2J+1)} \right]^{1/2} C(J'lJ; K'IK) C(J'lJ; M'\lambda M) \delta_{K'+k, K} \delta_{M'+\lambda, M} \quad (5.42)$$

On utilise aussi la propriété suivante des coefficients de Clebsch-Gordan :

$$C(J'lJ; K'IK) = (-1)^{J'-J+l} \left[\frac{2J+1}{2J'+1} \right]^{1/2} C(JlJ'; K-IK') \quad (5.43)$$

En utilisant ces deux équations, on aboutit à l'expression de P_1 :

$$P_1 = \frac{N_{\varepsilon_i} N_{\varepsilon'_i}}{2\pi} \frac{1}{1+\delta_{k_i0}} \sqrt{\frac{2l_1+1}{2}} \langle J'_i l_1 M'_i \lambda_1 | J_i M_i \rangle \left\{ \begin{array}{l} (-1)^{J'_i-l_1+k_1} \langle J'_i l_1 K_i - k_1 | J'_i K'_i \rangle + \varepsilon_i \varepsilon'_i (-1)^{l_1+k_1} \langle J'_i l_1 K_i k_1 | J'_i K'_i \rangle + \\ (-1)^{J'_i-J_i} \langle J'_i l_1 K_i k_1 | J'_i K'_i \rangle + \varepsilon_i \varepsilon'_i (-1)^{l_1} \langle J'_i l_1 K_i - k_1 | J'_i K'_i \rangle \end{array} \right\}$$

$$= \frac{N_{\varepsilon_i} N_{\varepsilon'_i}}{2\pi} \frac{1}{1+\delta_{k_i0}} \sqrt{\frac{2l_1+1}{2}} \langle J'_i l_1 M'_i \lambda_1 | J_i M_i \rangle \left\{ \begin{array}{l} (-1)^{J'_i-J_i+k_1} + \varepsilon_i \varepsilon'_i (-1)^{l_1} \langle J'_i l_1 K_i - k_1 | J'_i K'_i \rangle + \\ (-1)^{J'_i-J_i} + \varepsilon_i \varepsilon'_i (-1)^{l_1+k_1} \langle J'_i l_1 K_i k_1 | J'_i K'_i \rangle \end{array} \right\} \quad (5.44)$$

Les mêmes étapes de calcul permettent d'aboutir à l'expression suivante de P_2 :

$$P_2 = \frac{N_{\varepsilon_2} N_{\varepsilon'_2}}{2\pi} \frac{1}{1+\delta_{k_20}} \sqrt{\frac{2l_2+1}{2}} \langle J'_2 l_2 M'_2 \lambda_2 | J_2 M_2 \rangle \times$$

$$\left\{ \begin{array}{l} (-1)^{J'_2-l_2+k_2} \langle J'_2 l_2 K_2 - k_2 | J'_2 K'_2 \rangle + \varepsilon_2 \varepsilon'_2 (-1)^{l_2+k_2} \langle J'_2 l_2 K_2 k_2 | J'_2 K'_2 \rangle + \\ (-1)^{J'_2-J_2} \langle J'_2 l_2 K_2 k_2 | J'_2 K'_2 \rangle + \varepsilon_2 \varepsilon'_2 (-1)^{l_2} \langle J'_2 l_2 K_2 - k_2 | J'_2 K'_2 \rangle \end{array} \right\}$$

$$= \frac{N_{\varepsilon_2} N_{\varepsilon'_2}}{2\pi} \frac{1}{1+\delta_{k_20}} \sqrt{\frac{2l_2+1}{2}} \langle J'_2 l_2 M'_2 \lambda_2 | J_2 M_2 \rangle \left\{ \begin{array}{l} (-1)^{J'_2-J_2+k_2} + \varepsilon_2 \varepsilon'_2 (-1)^{l_2} \langle J'_2 l_2 K_2 - k_2 | J'_2 K'_2 \rangle + \\ (-1)^{J'_2-J_2} + \varepsilon_2 \varepsilon'_2 (-1)^{l_2+k_2} \langle J'_2 l_2 K_2 k_2 | J'_2 K'_2 \rangle \end{array} \right\} \quad (5.45)$$

En introduisant les expressions de P_1 et P_2 dans l'équation (5.40), on obtient :

$$\langle I|P|F\rangle = \sum_{\substack{l_1 k_1 \lambda_1 \\ l_2 k_2 \lambda_2}} a_{l_2 k_2 \lambda_2}^{l_1 k_1 \lambda_1} \times \left\{ \begin{array}{l} \frac{N_{\varepsilon_1} N_{\varepsilon_1'} N_{\varepsilon_2} N_{\varepsilon_2'}}{4\pi^2} \frac{1}{1+\delta_{k_1 0}} \frac{1}{1+\delta_{k_2 0}} \sqrt{\frac{2l_1+1}{2}} \sqrt{\frac{2l_2+1}{2}} \times \\ \langle J_1' l_1 M_1' \lambda_1 | J_1 M_1 \rangle \langle J_2' l_2 M_2' \lambda_2 | J_2 M_2 \rangle \times \\ \left\{ \begin{array}{l} (-1)^{J_1 - J_1 + k_1} + \varepsilon_1 \varepsilon_1' (-1)^{l_1} \langle J_1 l_1 K_1 - k_1 | J_1' K_1' \rangle + \\ (-1)^{J_1 - J_1} + \varepsilon_1 \varepsilon_1' (-1)^{l_1 + k_1} \langle J_1 l_1 K_1 k_1 | J_1' K_1' \rangle \end{array} \right\} \times \\ \left\{ \begin{array}{l} (-1)^{J_2 - J_2 + k_2} + \varepsilon_2 \varepsilon_2' (-1)^{l_2} \langle J_2 l_2 K_2 - k_2 | J_2' K_2' \rangle + \\ (-1)^{J_2 - J_2} + \varepsilon_2 \varepsilon_2' (-1)^{l_2 + k_2} \langle J_2 l_2 K_2 k_2 | J_2' K_2' \rangle \end{array} \right\} \end{array} \right\} \quad (5.46)$$

Or les fonctions d'interruption recherchées sont proportionnelles aux éléments de matrice du carré de l'opérateur P qui s'écrivent :

$$I = \sum_{\substack{J_1' K_1' \\ J_2' K_2' \\ M_1' M_2' \\ \varepsilon_1' \varepsilon_2'}} \langle I|P^2|F\rangle = \sum_{\substack{J_1 K_1 \\ J_2 K_2 \\ M_1 M_2 \\ \varepsilon_1 \varepsilon_2}} \langle J_1 K_1 M_1 \varepsilon_1; J_2 K_2 M_2 \varepsilon_2 | P^2 | J_1' K_1' M_1' \varepsilon_1'; J_2' K_2' M_2' \varepsilon_2' \rangle \quad (5.47)$$

En utilisant les équations précédentes, et compte tenu de l'hermécité de l'opérateur P , on arrive à :

$$I = \sum_{\substack{J_1' K_1' \\ J_2' K_2' \\ M_1' M_2' \\ \varepsilon_1' \varepsilon_2'}} \langle I|P|F\rangle^2 = \sum_{\substack{J_1 K_1 \\ J_2 K_2 \\ M_1 M_2 \\ \varepsilon_1 \varepsilon_2}} \sum_{\substack{l_1 k_1 \lambda_1 \\ l_2 k_2 \lambda_2}} \sum_{\substack{l_1' k_1' \lambda_1' \\ l_2' k_2' \lambda_2'}} a_{l_2 k_2 \lambda_2}^{l_1 k_1 \lambda_1} a_{l_2' k_2' \lambda_2'}^{l_1' k_1' \lambda_1'} \left\{ \begin{array}{l} \frac{(N_{\varepsilon_1} N_{\varepsilon_1'} N_{\varepsilon_2} N_{\varepsilon_2'})^2}{64\pi^2} \times \\ \frac{(2l_1+1)(2J_1'+1)(2l_2+1)(2J_2'+1)}{(1+\delta_{k_1 0})(1+\delta_{k_1' 0})(1+\delta_{k_2 0})(1+\delta_{k_2' 0})} \times \\ \langle J_1' l_1 M_1' \lambda_1 | J_1 M_1 \rangle \langle J_1' l_1' M_1' \lambda_1' | J_1 M_1 \rangle \times \\ \langle J_2' l_2 M_2' \lambda_2 | J_2 M_2 \rangle \langle J_2' l_2' M_2' \lambda_2' | J_2 M_2 \rangle \times \\ \left\{ \begin{array}{l} (-1)^{J_1 - J_1} + \varepsilon_1 \varepsilon_1' (-1)^{l_1 + k_1} \langle J_1 l_1 K_1 k_1 | J_1' K_1' \rangle + \\ (-1)^{J_1 - J_1 + k_1} + \varepsilon_1 \varepsilon_1' (-1)^{l_1} \langle J_1 l_1 K_1 - k_1 | J_1' K_1' \rangle \end{array} \right\} \\ \left\{ \begin{array}{l} (-1)^{J_1 - J_1} + \varepsilon_1 \varepsilon_1' (-1)^{l_1 + k_1} \langle J_1 l_1 K_1 k_1 | J_1' K_1' \rangle + \\ (-1)^{J_1 - J_1 + k_1} + \varepsilon_1 \varepsilon_1' (-1)^{l_1} \langle J_1 l_1 K_1 - k_1 | J_1' K_1' \rangle \end{array} \right\}^* \\ \left\{ \begin{array}{l} (-1)^{J_2 - J_2} + \varepsilon_2 \varepsilon_2' (-1)^{l_2 + k_2} \langle J_2 l_2 K_2 k_2 | J_2' K_2' \rangle + \\ (-1)^{J_2 - J_2 + k_2} + \varepsilon_2 \varepsilon_2' (-1)^{l_2} \langle J_2 l_2 K_2 - k_2 | J_2' K_2' \rangle \end{array} \right\} \\ \left\{ \begin{array}{l} (-1)^{J_2 - J_2} + \varepsilon_2 \varepsilon_2' (-1)^{l_2 + k_2} \langle J_2 l_2 K_2 k_2 | J_2' K_2' \rangle + \\ (-1)^{J_2 - J_2 + k_2} + \varepsilon_2 \varepsilon_2' (-1)^{l_2} \langle J_2 l_2 K_2 - k_2 | J_2' K_2' \rangle \end{array} \right\}^* \end{array} \right\} \quad (5.48)$$

On peut identifier de la manière suivante :

$$\begin{cases} M'_i + \lambda_1 = M_i \\ M'_i + \lambda'_i = M_i \end{cases} \Rightarrow \lambda_1 = \lambda'_i \quad ; \quad \begin{cases} M'_2 + \lambda_2 = M_2 \\ M'_2 + \lambda'_2 = M_2 \end{cases} \Rightarrow \lambda_2 = \lambda'_2$$

$$\begin{cases} K_i - k_i = K'_i \\ K_i - k'_i = K'_i \end{cases} \Rightarrow k_1 = k'_i \quad ; \quad \begin{cases} K_2 - k_2 = K'_2 \\ K_2 - k'_2 = K'_2 \end{cases} \Rightarrow k_2 = k'_2$$

$$\sum_{M_i M'_i} \langle J'_i l_1 M'_i \lambda_1 | J_i M_i \rangle \langle J'_i l'_1 M'_i \lambda'_i | J_i M_i \rangle = \frac{2J_i + 1}{2l'_i + 1} \delta_{l_i l'_i} \quad (5.49)$$

$$\sum_{M_2 M'_2} \langle J'_2 l_2 M'_2 \lambda_2 | J_2 M_2 \rangle \langle J'_2 l'_2 M'_2 \lambda'_2 | J_2 M_2 \rangle = \frac{2J_2 + 1}{2l'_2 + 1} \delta_{l_2 l'_2} \quad (5.50)$$

Ces relations permettent d'aboutir à l'expression de la fonction d'interruption qui s'écrit :

$$S_{2i}^{outer} = \frac{1}{128} \sum_{\substack{J_1 J'_1 \\ K_1 K'_1}} \sum_{\substack{l_1 k_1 \lambda_1 \\ l'_1 k'_1 \lambda'_1}} \frac{(N_{\varepsilon_i} N_{\varepsilon'_i} N_{\varepsilon_2} N_{\varepsilon'_2})^2}{(1 + \delta_{k_1 0})^2 (1 + \delta_{k_2 0})^2} |a_{l_1 k_1 \lambda_1}^{l'_1 k'_1 \lambda'_1}|^2 \left[\begin{array}{l} \left[\left[(-1)^{J'_i - J_i + \varepsilon_i \varepsilon'_i (-1)^{l_1 + k_1}} \right] \langle J_i l_1 K_i k_1 | J'_i K'_i \rangle + \right. \\ \left. \left[(-1)^{J'_i - J_i + k_1 + \varepsilon_i \varepsilon'_i (-1)^{l_1} \right] \langle J_i l_1 K_i - k_1 | J'_i K'_i \rangle \right]^2 \times \\ \left[\left[(-1)^{J'_2 - J_2 + \varepsilon_2 \varepsilon'_2 (-1)^{l_2 + k_2}} \right] \langle J_2 l_2 K_2 k_2 | J'_2 K'_2 \rangle + \right. \\ \left. \left[(-1)^{J'_2 - J_2 + k_2 + \varepsilon_2 \varepsilon'_2 (-1)^{l_2} \right] \langle J_2 l_2 K_2 - k_2 | J'_2 K'_2 \rangle \right]^2 \end{array} \right] \quad (5.51)$$

Le développement des carrés des accolades permet d'aboutir à l'expression finale de S_{2i}^{outer} :

$$S_{2i}^{outer} = \frac{1}{128} \sum_{\substack{J_1 J'_1 \\ K_1 K'_1}} \sum_{\substack{l_1 k_1 \lambda_1 \\ l'_1 k'_1 \lambda'_1}} \frac{(N_{\varepsilon_i} N_{\varepsilon'_i} N_{\varepsilon_2} N_{\varepsilon'_2})^2}{(1 + \delta_{k_1 0})^2 (1 + \delta_{k_2 0})^2} |a_{l_1 k_1 \lambda_1}^{l'_1 k'_1 \lambda'_1}|^2 \left[\begin{array}{l} \left[1 + \varepsilon_i \varepsilon'_i (-1)^{J'_i - J_i + l_1 + k_1} \right]^2 \left[1 + \varepsilon_2 \varepsilon'_2 (-1)^{J'_2 - J_2 + k_2 + l_2} \right]^2 \\ \left\{ \langle J_i l_1 K_i k_1 | J'_i K'_i \rangle^2 + \langle J_i l_1 K_i - k_1 | J'_i K'_i \rangle^2 + 2\delta_{k_1 0} \langle J_i l_1 K_i k_1 | J'_i K'_i \rangle + \langle J_i l_1 K_i - k_1 | J'_i K'_i \rangle \right\} \times \\ \left\{ \langle J_2 l_2 K_2 k_2 | J'_2 K'_2 \rangle^2 + \langle J_2 l_2 K_2 - k_2 | J'_2 K'_2 \rangle^2 + 2\delta_{k_2 0} \langle J_2 l_2 K_2 k_2 | J'_2 K'_2 \rangle + \langle J_2 l_2 K_2 - k_2 | J'_2 K'_2 \rangle \right\} \end{array} \right] \quad (5.52)$$

Le terme $S_{2,f}^{outer}$ relatif à l'état final de la transition optique s'obtient en remplaçant i par f dans

l'expression de S_{2i}^{outer} .

La même procédure de calcul donne la contribution S_2^{middle} à la fonction d'interruption. On obtient :

$$S_2^{middle} = \frac{1}{16\pi^4} \sum_{\substack{l_1 k_1 \lambda_1 \\ l_2 k_2 \lambda_2 \varepsilon_2}} \sum_{J_2 K_2} \frac{a_{l_2 k_2 \lambda_2}^{l_1 k_1 \lambda_1} a_{l_2 k_2 - \lambda_2}^{l_1 k_1 - \lambda_1} N_{\varepsilon_i}^2 N_{\varepsilon_f}^2 N_{\varepsilon_2}^2 N_{\varepsilon_2'}^2 (-1)^{J_i + J_f + l_1 + \lambda_1} \sqrt{(2J_i + 1)(2J_f + 1)}}{(1 + \delta_{k_2, 0})^2 (1 + \delta_{k_1, 0}) (1 + \delta_{k_1, 0})} W(J_i J_f J_i J_f; l_1) \langle J_f l_1 K_f k_1 | J_f K_f \rangle \left[\langle J_2 l_2 K_2 k_2 | J_2' K_2' \rangle^2 + \langle J_2 l_2 K_2 - k_2 | J_2' K_2' \rangle^2 + 2\delta_{k_2, 0} \langle J_2 l_2 K_2 k_2 | J_2' K_2' \rangle \langle J_2 l_2 K_2 - k_2 | J_2' K_2' \rangle \right] \quad (5.53)$$

$\langle J_i l_1 K_i k_i | J_i K_i \rangle$ est un coefficient de Clebsch-Gordon. $W(J_i J_f J_i J_f; l_1)$ est un coefficient de Racah.

Ces coefficients ont été calculés numériquement en utilisant les formules de Racah présentées en **Annexe 7 [22]**.

Puisque les transitions collisionnelles entre les états rotationnels de NH_3 sont régies par la règle de sélection $\Delta K = 0$ pour lesquelles on a $k_1 = k_1' = 0$ [25,30-32], les expressions précédentes deviennent :

$$S_{2,i}^{outer} = \frac{1}{128} \sum_{\substack{J_i' J_2' \\ K_i' K_2' \varepsilon_i \varepsilon_2}} \sum_{\substack{l_1 \lambda_1 \\ l_2 \lambda_2}} |a_{l_2 \lambda_2}^{l_1 \lambda_1}|^2 \left(N_{\varepsilon_i} N_{\varepsilon_i'} N_{\varepsilon_2} N_{\varepsilon_2'} \right)^2 \left[1 + \varepsilon_i \varepsilon_i' (-1)^{J_i - J_i + l_1} \right]^2 \left[1 + \varepsilon_2 \varepsilon_2' (-1)^{J_2 - J_2 + l_2} \right]^2 \langle J_i l_1 K_i 0 | J_i' K_i' \rangle^2 \langle J_2 l_2 K_2 0 | J_2' K_2' \rangle^2 \quad (5.54)$$

$$S_2^{middle} = \frac{1}{64\pi^4} \sum_{\substack{l_1 \lambda_1 \\ l_2 \lambda_2 \varepsilon_2}} \sum_{J_2 K_2} \frac{a_{l_2 \lambda_2}^{l_1 \lambda_1} a_{l_2 - \lambda_2}^{l_1 - \lambda_1} N_{\varepsilon_i}^2 N_{\varepsilon_f}^2 N_{\varepsilon_2}^2 N_{\varepsilon_2'}^2 (-1)^{J_i + J_f + l_1 + \lambda_1} (1 + (-1)^{l_1})^2 (1 + \varepsilon_2 \varepsilon_2' (-1)^{J_2 - J_2 + l_2})}{\sqrt{(2J_i + 1)(2J_f + 1)}} W(J_i J_f J_i J_f; l_1) \langle J_f l_1 K_f 0 | J_f K_f \rangle \langle J_2 l_2 K_2 0 | J_2' K_2' \rangle^2 \quad (5.55)$$

Les termes $a_{l_2 \lambda_2}^{l_1 \lambda_1}$, figurant dans les relations précédentes, peuvent être évalués à l'aide d'intégrales qui tiennent compte de la trajectoire de la molécule par l'intermédiaire de la distance intermoléculaire $r(t)$:

$$a_{l_2 \lambda_2}^{l_1 \lambda_1} = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} C(r(t), l_1, l_2) \exp\left(ik \frac{v_c'}{r_c} t\right) dt \quad (5.56)$$

Où r_c et v_c' sont la distance et la vitesse relative de plus courte approche.

Les expressions de ces intégrales sont proportionnelles aux fonctions de résonance. Pour le modèle d'une trajectoire parabolique, ces fonctions ont été calculées à l'aide des fonctions de Bessel de premier et de second ordre, données dans l'article de Robert et Bonamy [13]. Pour le modèle de trajectoire exacte, ces fonctions sont calculées à l'aide des formules de Starikov, données dans le paragraphe (4.2.2). Les paramètres qui interviennent dans ces formules sont répertoriés dans l'Annexe 6 pour les contributions électrostatiques du potentiel intermoléculaire : dipôle–dipôle $(l_1, l_2) = (1, 1)$, dipôle–quadripôle $(l_1, l_2) = (1, 2)$ et quadripôle–quadripôle $(l_1, l_2) = (2, 2)$.

6.4 Nouveaux termes dans les fonctions d'interruption

Les équations précédentes des fonctions d'interruptions montrent que la prise en compte de l'inversion de NH_3 introduit des nouveaux termes dans les fonctions d'interruption $S_{2,i}^{outer}(b)$, $S_{2,f}^{outer}(b)$ et $S_2^{middle}(b)$.

- Le terme $\left(1 + \varepsilon_i \varepsilon_i' (-1)^{l_i + J_i' - J_i}\right) \left(1 + \varepsilon_2 \varepsilon_2' (-1)^{J_2' - J_2 + l_2}\right)$ dans $S_{2,i}^{outer}(b)$ et $S_{2,f}^{outer}(b)$.
- Le terme $\left(1 + (-1)^{l_1}\right)^2 \left(1 + \varepsilon_2 \varepsilon_2' (-1)^{J_2' - J_2 + l_2}\right)$ dans $S_2^{middle}(b)$.

Notons que ce dernier terme annule ${}^{1,l_2}S_2^{middle}(b)$ et ${}^{3,l_2}S_2^{middle}(b)$; en effet $\left(1 + (-1)^{l_1}\right) = 0$ pour $l_1 = 1$ et $l_1 = 3$. Signalons que ${}^{l_1, l_2}S_2^{middle}(b) \neq 0$ pour une toupie symétrique sans inversion, quelle que soit l'interaction considérée.

Notons aussi que les termes $S_{2,i}^{outer}(b)$, $S_{2,f}^{outer}(b)$ et $S_2^{middle}(b)$ peuvent s'écrire sous une forme plus compacte :

$$S_2(b) = \sum_{\substack{l_1, l_2 \\ \beta, \beta'}} {}^{l_1, l_2} S_{2, \beta'}^\beta(b) \quad (5.57)$$

$$S_2(b) = \frac{A_\beta}{b^n} \sum_{l_1, l_2} \left[\sum_{J_i, \varepsilon_i', J_2'} \left(1 + \varepsilon_i \varepsilon_i' (-1)^{l_i + J_i' - J_i}\right)^2 \left(1 + \varepsilon_2 \varepsilon_2' (-1)^{J_2' - J_2 + l_2}\right)^2 \left(C_{J_i K_i}^{l_1} C_{J_2 K_2'}^{l_2}\right)^2 f_\beta(k) + (i \rightarrow f) + \right. \\ \left. D \sum_{J_2 K_2'} \left(1 + (-1)^{l_1}\right)^2 \left(1 + \varepsilon_2 \varepsilon_2' (-1)^{J_2' - J_2 + l_2}\right)^2 C_{J_2 K_2'}^{l_2} f_\beta(k) \right] \quad (5.58)$$

$$\text{Avec } C_{J_i K_i}^{l_1} = \langle J_i l_1 K_i 0 | J_i K_i \rangle \quad \text{et} \quad C_{J_2 K_2'}^{l_2} = \langle J_2 l_2 K_2 0 | J_2' K_2' \rangle$$

$$D = (-1)^{J_i + J_f} 2 \left[(2J_i + 1)(2J_f + 1) \right]^{1/2} C_{J_i K_i}^{l_1} C_{J_f K_f}^{l_1} W(J_i J_f J_i J_f; 1 l_1)$$

Le premier terme entre les crochets de cette équation provient de $S_{2,i}^{outer}(b)$. Le second terme provient de $S_{2,f}^{outer}(b)$ et le troisième terme, contenant le coefficient de Racah $W(J_i J_f J_i J_f; 1 j_1)$, provient de $S_2^{middle}(b)$.

Dans l'équation (5.58), A_β est une constante dépendant du type d'interaction considérée, repérée par l'indice β . Les différentes contributions au deuxième ordre de la fonction d'interruption S_2 sont déduites des expressions obtenues par Leavitt [15] pour les interactions entre des molécules de symétrie arbitraire et développées explicitement dans le cas des molécules linéaires (**annexe 5**). Elles sont valables pour des toupies symétriques à condition d'inclure dans les coefficients de Clebsch-Gordan le nombre quantique K . Ces coefficients et les coefficients de Racah $W(J_i J_f J_i J_f; 1 j_1)$ sont indiqués dans l'**Annexe 7**.

6.5 Règles de sélection

Il s'agit de déterminer les règles de sélection induites par collisions entre les états rotationnels $|J_i K_i \varepsilon_i\rangle$ de l'état vibrationnel fondamental $\nu_1=0, \nu_2=0, \nu_3=0$ et $\nu_4=0$, et entre les états rotationnels $|J_f K_f \varepsilon_f\rangle$ des états vibrationnels $\nu_1=1, \nu_2=4, \nu_3=1$ ou $\nu_4=2$, correspondant respectivement aux bandes $\nu_1, 4\nu_2, \nu_3$ ou $2\nu_4$.

Ces règles de sélection peuvent être déduites à partir du facteur $(1 + \varepsilon_i \varepsilon_i' (-1)^{l_i + J_i - J_i'})$ se trouvant dans les équations donnant $S_{2,i}^{outer}(b)$ et $S_{2,f}^{outer}(b)$, et du facteur $(1 + (-1)^{l_i})^2$ se trouvant dans $S_2^{middle}(b)$.

Ces facteurs montrent que les règles de sélection collisionnelles dépendent des interactions mises en jeu dans le système collisionnel ($l_1 = 1$ dipôle, $l_1 = 2$ quadripôle, $l_1 = 3$ octupole, etc.).

Pour les états initiaux de la transition optique, les règles de sélection des transitions induites par le terme $S_{2,i}^{outer}(b)$ sont les suivants :

- Transitions dipolaires : $l_1 = 1, S_2^{middle}(l_1 = 1) = 0$
 $\Delta K_i = 0, \Delta J_i = 0 \quad s \rightarrow a \text{ ou } a \rightarrow s$
 $\Delta K_i = 0, \Delta J_i = \pm 1 \quad s \rightarrow s \text{ ou } a \rightarrow a$
 $\Delta K_i = 0 \text{ et } s \leftrightarrow a \text{ « effet tunnel » } (J_i = J_i' \text{ et } K_i = K_i')$
- Transitions quadripolaires : $l_1 = 2, S_2^{middle}(l_1 = 2) \neq 0$

$$\Delta K_i = 0, \Delta J_i = 0, \pm 2, \quad s \rightarrow s \quad \text{et} \quad a \rightarrow a$$

$$\Delta K_i = 0, \Delta J_i = \pm 1 \quad a \rightarrow s, \quad s \rightarrow a$$

- Transitions octupolaires : $l_1 = 3, S_2^{middle}(l_1 = 3) = 0$

$$\Delta K_i = 0, \Delta J_i = 0, \pm 2, \quad s \rightarrow a \quad \text{et} \quad a \rightarrow s$$

$$\Delta K_i = 0, \Delta J_i = \pm 1, \pm 3, \quad s \rightarrow s \quad \text{et} \quad a \rightarrow a$$

$$\Delta K_i = 0 \quad \text{et} \quad a \rightarrow s \quad \text{et} \quad s \rightarrow a$$

Les mêmes règles de sélection des transferts collisionnels entre les niveaux finaux de la transition optique seront obtenues par le terme $S_{2,f}^{outer}(b)$ en remplaçant i par f .

Soulignons qu'ici, dans le cas de NH_3 , nous avons utilisé uniquement les règles de sélection des transitions dipolaires. Les transferts collisionnels se produisent entre niveaux d'énergie ayant le même nombre quantique K ($K_i = K_f$).

Les transitions $\Delta K = \pm 3$, observées par Oka [33] dans des expériences de double résonance de NH_3 perturbé par des différents gaz rares, sont ici négligeables. Ces transitions ont aussi été observées par Pine [31] dans des expériences de NH_3 perturbé par différents gaz perturbateurs, à l'aide d'un spectromètre à différence de fréquence. Nous avons aussi montré que, pour des collisions moins résonnantes que $\text{NH}_3\text{-NH}_3$ comme $\text{NH}_3\text{-N}_2$ et $\text{NH}_3\text{-CO}_2$, les largeurs de raies obtenues avec ou sans cette contribution sont pratiquement égales [34]. Pour les autres perturbateurs comme O_2 et les gaz rares, les largeurs de raies, obtenues en tenant compte des transitions $\Delta K = \pm 3$, sont plus grandes. Ces transitions n'ont été observées que dans les interactions mettant en jeu des faibles moments multipolaires et surtout dans les interactions ammoniac-gaz rares.

7. Résultats théoriques des coefficients d'auto-élargissement.

7.1 Calcul numérique

Le formalisme qui vient d'être présenté a été appliqué au calcul des largeurs de raies isolées de NH_3 auto-perturbé à deux températures différentes ($T = 295 \text{ K}$ et $T = 250 \text{ K}$) pour les bandes ν_1 , ν_3 et $2\nu_4$, et $4\nu_2$. Le modèle de trajectoire utilisé inclut l'influence du potentiel isotrope, pris comme un potentiel de Lennard-Jones (LJ, 6-12). Dans ce travail, nous avons utilisé deux modèles de trajectoires : le modèle de trajectoire parabolique [13] et le modèle de trajectoire exacte [18], décrits tout les deux au début de ce chapitre.

Pour une molécule de type toupie symétrique comme NH₃, le facteur de Boltzmann, intervenant dans l'équation (5.14), s'exprime comme :

$$\rho_{J_2K_2} = \frac{1}{Q_r} \sum_{J_2K_2} (2J_2 + 1) g_s \exp\left(\frac{-E_{J_2K_2}}{kT}\right) \quad (5.59)$$

Q_r est la fonction de partition rotationnelle de la molécule perturbatrice (NH₃) :

$$Q_r = \sum_{J_2K_2} (2J_2 + 1) g_s \exp\left(\frac{-E_{J_2K_2}}{kT}\right) \quad (5.60)$$

$$g_s = \begin{cases} 4 & \text{pour } K = 3p \text{ (} p = 1, 2, 3, \dots) \\ 2 & \text{pour } K \neq 3p \end{cases} \quad (5.61)$$

Dans l'expression (5.59), l'énergie rotationnelle $E_{J_2K_2}$ en cm⁻¹ s'écrit :

$$E_{J_2K_2} (\text{cm}^{-1}) = BJ(J+1) + (C-B)K^2 - D_J [J(J+1)]^2 - D_{JK} BJ(J+1)K^2 - D_K K^4 \quad (5.62)$$

C, B, D_J, D_{JK} et D_K sont les constantes rotationnelles du niveau fondamental de NH₃, données dans le **Tableau 5.1** [35,36].

Nous avons calculé la fonction de partition rotationnelle Q_r de NH₃ à deux températures différentes : Q_r(T = 295K) = 563.1383 et Q_r(T = 250K) = 439.7308. Ceci permet de valider l'utilisation du modèle de la trajectoire exacte, qui est plus appropriée pour des basses températures [19]. On pourrait aussi comparer les valeurs et la dépendance rotationnelle des coefficients de température que l'on peut déterminer à partir d'une loi en puissance évaluant le coefficient d'élargissement d'une raie à différentes températures [9,37].

Tableau 5.1 : Constantes rotationnelles de NH₃ en cm⁻¹ utilisées dans le calcul du coefficient d'auto-élargissement de NH₃ [35,36].

Bande	v ₁		v ₃		2v ₄	
	(s)	(a)-(s)	(s)	(a)-(s)	(s)	(a)-(s)
Constantes rotationnelles						
Centre de bande σ ₀ (cm ⁻¹)	3323.71	2.90	3443.677	0.31	3228.42	1.45
B (cm ⁻¹)	9.813	-0.005053	9.764	-0.0025	10.413	0.0575
C (cm ⁻¹)	6.192	0.0020003	6.230	0.0020003	6.099	0.0020003
D _J × 10 ² (cm ⁻¹)	0.63	-0.016781	0.74	-0.01678	1.28	-0.01678
D _J × 10 ³ (cm ⁻¹)	-0.103	0.004635	-0.150	0.004635	-0.254	0.004635
D _K × 10 ³ (cm ⁻¹)	0.57	-0.031757	0.95	-0.031757	1.45	-0.031757

Les paramètres moléculaires de NH₃, c'est-à-dire les moments quadripolaires et les paramètres de L-J apparaissant dans les fonctions d'interruption des contributions électrostatiques, sont

regroupés dans le **Tableau 5.2**. Nous admettons que ces paramètres sont indépendants de la bande considérée.

Tableau 5.2 : Paramètres moléculaires utilisés dans le calcul du coefficient d'auto-élargissement de NH_3 .

M (u.m.a)	Q (D Å)	Ω (D Å ²)	α (Å ³)	σ (Å)	ϵ (K)
17.03	-1.32 [28]	-1.20 [22]	2.22 [22]	3.018 [23]	294.3 [23]

Par contre, le moment dipolaire est donné dans la littérature pour différentes bandes fondamentales et même pour les harmoniques de certaines modes de NH_3 . Il peut varier aussi avec le nombre quantique rotationnel [38]. Pour les bandes ν_1 , ν_3 et $2\nu_4$ étudiées dans ce travail, les valeurs des moments dipolaires sont données dans le tableau suivant [38-40].

Mode de vibration	Etat fondamental	Mode ν_1	Mode ν_3	Mode $2\nu_4$
μ en Debye	1.4716703	1.4712	1.5094	1.02

Pour nos calculs numériques des coefficients d'auto-élargissement γ_0 en $\text{cm}^{-1}.\text{atm}^{-1}$, nous avons pris les valeurs avec le nombre quantique rotationnel J , allant jusqu'à $J_{\text{max}} = 21$ pour la convergence des valeurs numériques. Ces coefficients ont été calculés à 295 K et 250 K avec les deux modèles de trajectoires, à l'aide de la formule (5.14).

7.2 Analyse des résultats

7.2.1- Modèles RBP et RBE

- A température ambiante T = 295 K

Pour les transitions de la branche ^PP de la bande ν_3 , les résultats calculés à température ambiante avec les deux modèles de trajectoires sont donnés dans le **Tableau 5.3** en fonction des nombres quantiques J et K . Ces résultats sont comparés avec les valeurs expérimentales listées dans ce tableau.

Cette comparaison est aussi illustrée sur la **Figure 5.5** qui représente les valeurs mesurées et calculées des coefficients d'auto-élargissement de la bande ν_3 en fonction de J , pour une valeur de K donnée, à deux températures différentes.

La **Figure 5.6** montre une comparaison entre nos résultats expérimentaux et théoriques à T = 295 K en tenant compte des erreurs expérimentales (4 à 6 %) et des erreurs théoriques estimées à 10 %. Cette figure montre que l'accord est satisfaisant aux erreurs expérimentales

et théoriques près. Les erreurs théoriques tiennent compte des approximations adoptées dans la formulation des largeurs de raies (hypothèse ATC, modèle de trajectoire, développement à l'ordre 2 de la fonction d'interruption et son exponentiation, ...). Les valeurs moyennes des écarts $\left| \frac{\gamma_{0\text{Calc}} - \gamma_{0\text{Exp}}}{\gamma_{0\text{Calc}}} \right|$ entre les données expérimentales et calculées sont respectivement de l'ordre de 11 % pour les modèles RBP et RBE.

- A basse température T = 250 K

Pour obtenir des données expérimentales à cette température, les coefficients d'auto-élargissement ont été calculés en utilisant la loi en puissance suivante [9] :

$$\gamma_0(T) = \gamma_0(T_0) \left(\frac{T_0}{T} \right)^n$$

T_0 est la température de référence (295 K). Pour un système $\text{NH}_3\text{-NH}_3$, l'exposant de température n a été moyenné à partir des mesures de la Réf. [41] qui portent sur la bande ν_2 . Nous avons fixé la valeur $n = 1$. Les valeurs des coefficients d'auto-élargissement calculées à $T = 250$ K ont été ensuite utilisées pour la comparaison.

La **Figure 5.5** montre que pour $T = 250$ K, les calculs effectués avec le modèle RBE reproduisent les mesures de la bande ν_3 . En effet, les différences en pourcentage sont de 9.4 % et 10.3 % respectivement pour les modèles RBP et RBE.

Pour les deux températures $T = 250$ et 295 K, les valeurs mesurées et les valeurs calculées à l'aide de modèles RBP et RBE l'accord est satisfaisant si on considère les erreurs de mesure et les approximations théoriques. Aux erreurs près, les deux modèles de trajectoire donnent pratiquement les mêmes résultats.

En conséquence, nos calculs invalident le recours au modèle RBE pour les collisions avec une forte interaction électrostatique comme NH_3 auto-perturbé. C'est-à-dire qu'il n'est pas nécessaire de recourir au modèle RBE qui est d'une part plus complexe à mettre en œuvre et plus complexe sur le plan de compréhension de formalisme ; d'autre part il requiert un temps de calculs beaucoup plus long que le modèle RBP classique.

Notons que le modèle RBE peut donner des meilleurs accords avec les mesures à basse température pour des systèmes collisionnels présentant des faibles moments multipolaires comme il pourrait être le cas des collisions $\text{NH}_3\text{-O}_2$, $\text{NH}_3\text{-He}$, $\text{NH}_3\text{-Ar}$, etc. qui présentent des interactions à faible portée. Ceci a été illustré pour la molécule N_2 autoperturbé [19] et NO perturbé par N_2 [42] où les auteurs ont abouti à des prédictions beaucoup plus réalistes que

celles obtenues avec les approches précédentes basées sur les modèles des trajectoires rectilignes et paraboliques démontrant clairement l'avantage du modèle RBE à basse température.

7.2.2- Dépendance rotationnelle

A première vue, on peut remarquer que les valeurs calculées des transitions symétriques (s) et antisymétriques (a) sont pratiquement identiques puisque nos calculs numériques donnent des résultats équivalents (au 5^{ème} chiffre après la virgule), quand on distingue les constantes moléculaires (cf. *Tableau 5.1*) des bandes partielles symétriques et antisymétriques des bandes considérées.

On peut aussi remarquer, que les résultats théoriques reproduisent correctement la dépendance rotationnelle en J et K des valeurs mesurées, à savoir une croissance avec K et une décroissance avec J . Par exemple, le coefficient d'élargissement de la raie ${}^{\text{P}}\text{P}(3,1)$ est supérieur à celui de la raie ${}^{\text{P}}\text{P}(7,1)$, qui, lui-même, est inférieur à celui de la raie ${}^{\text{P}}\text{P}(7,6)$.

Ces évolutions sont plus significatives pour les faibles valeurs de J que pour les grandes, et pour le système $\text{NH}_3\text{-NH}_3$ que pour les systèmes $\text{NH}_3\text{-N}_2$ et $\text{NH}_3\text{-CO}_2$ [34].

Les raies pour lesquelles $J = K$ ont des coefficients d'élargissement à peu près identiques. Les éléments de la matrice de relaxation, correspondant à ces transferts collisionnels, sont pratiquement constants. Ils sont essentiellement régis par les règles de sélection $\Delta K_i = 0$, $\Delta J_i = 0$, $s \rightarrow a$ ou $a \rightarrow s$. En effet, l'examen des coefficients de Clebsch-Gordan, correspondant aux interactions électrostatiques, montre que pour $J_i = K_i$, les fonctions d'interruption sont sensiblement invariantes lorsque K varie.

Dans l'équation (5.14), la limite supérieure de l'intégrale sur r_c n'est pas l'infini. La valeur de $r_{c \text{ lim}} = 25 \text{ \AA}$ a été choisie afin de mieux prédire les mesures expérimentales du chapitre 3.

Pour des molécules possédant des grands moments multipolaires permanents (dipolaires et quadripolaires), les valeurs théoriques des coefficients d'élargissement sont systématiquement plus grandes que les valeurs expérimentales. Ceci est très souvent observé, on peut citer le cas des molécules CH_3Cl [43], ClCN [44], CH_3F [45], et CH_3Br [46]. Les dépendances en J sont souvent reproduites avec une diminution monotone, comme celle observée dans ce travail, ou

présentant un maximum en $J = J_{\max}$, correspondant à l'interaction la plus résonnante donnée par [47-48] :

$$J_{\max} = \frac{B_2 l_2}{B_1 l_1} J_{2p} \quad (5.63)$$

Ici $J_{2p} = 3$ est le niveau le plus peuplé de la molécule active à la température ambiante.

Pour NH_3 auto-perturbé, les deux constantes de rotation du couple collisionnel sont égales ($B_1 = B_2$), et les ordres des harmoniques sphériques sont aussi égaux ($l_1 = l_2$), pour l'interaction dipôle-dipôle la plus résonnante parmi toutes les contributions électrostatiques du système collisionnel $\text{NH}_3\text{-NH}_3$. Pour nos mesures, cet extremum n'est pas visible contrairement aux Réfs. [43-46].

Nos résultats montrent qu'à la différence des autres toupies symétriques, y compris celles ayant fait l'objet d'étude dans les références [43-46], nos valeurs des élargissements de raies augmentent avec K à J donnés. Ceci peut être interprété par le terme S_2^{middle} de la fonction d'interruption qui s'annule pour les ordres des harmoniques sphériques $l_1 = 1$ et $l_1 = 3$.

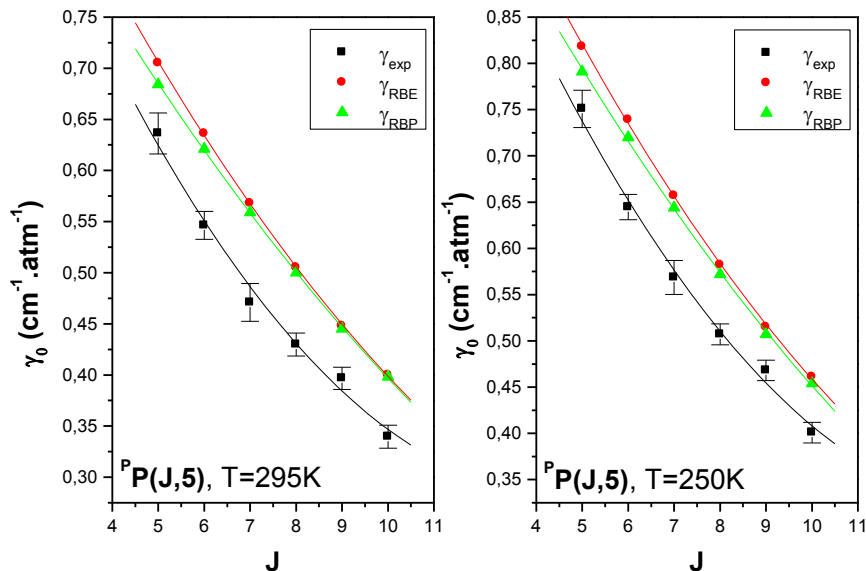


Figure 5.5 : Comparaison entre nos résultats expérimentaux et théoriques (dérivés du modèle de trajectoire parabolique et exacte) des coefficients d'auto-élargissement de NH_3 à 295 K et 250 K dans la branche ${}^P P(J,K=5)$ de la bande ν_3 . Les barres d'erreurs représentent les incertitudes de mesure.

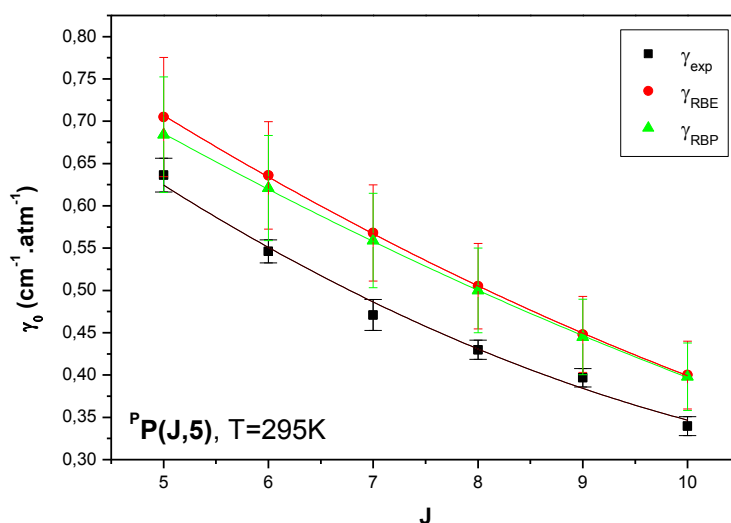


Figure 5.6 : Comparaison entre nos résultats expérimentaux et théoriques à $T = 295$ en tenant compte des erreurs expérimentales et des erreurs théoriques estimées à 10%

Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre le modèle théorique de calcul des coefficients d'auto-élargissement de raies, ainsi que le développement du potentiel intermoléculaire. C'est le modèle semi-classique ATC [7,8], qui a été amélioré à de multiples reprises [13,15]. Ceci nous a permis de développer les fonctions d'interruption de NH_3 auto-perturbé, présentant un effet d'inversion, et d'aboutir aux règles de sélection collisionnelles.

Ce modèle a ensuite été utilisé pour le calcul des coefficients d'élargissement dans les bandes ν_1 , ν_3 , $2\nu_4$ and $4\nu_2$ de NH_3 auto-perturbé. Nous nous sommes contentés de présenter seulement les résultats de la bande ν_3 , calculés aux températures de 295 K et 250 K, pour deux raisons :

- Tester la validité du formalisme semi-classique adopté pour prédire ces résultats,
- Tester l'utilisation du modèle de la trajectoire exacte, qui devrait permettre de mieux reproduire les résultats expérimentaux à basse température.

Malgré les différentes hypothèses simplificatrices, on peut noter que ce modèle a permis de rendre compte des mesures des coefficients d'auto-élargissement. L'accord est satisfaisant aux erreurs expérimentales près. Nous avons aussi montré que la contribution électrostatique du potentiel d'interaction permet largement de rendre compte des observations expérimentales.

Tableau 5.3 : Coefficients d'élargissement mesurés et calculés de raies rotationnelles de la bande ν_3 de NH_3 auto-perturbé γ_{exp} , γ_{RBE} et γ_{RBP} en ($\text{cm}^{-1} \text{atm}^{-1}$) à 295 K et à 250 K.

Transition	$\sigma(\text{cm}^{-1})$	T = 295 K				T = 250 K		
		γ_{exp}	$\Delta \gamma_{exp}$	γ_{RBE}	γ_{RBP}	γ_{exp}	γ_{RBE}	γ_{RBP}
$^P_{\alpha}P(1.1)$	3427.0238	0.4601	0.0116	0.452	0.467	0.54292	0.532	0.543
$^P_{\beta}P(1.1)$	3427.4548	0.4488	0.0121	0.452	0.467	0.52958	0.532	0.543
$^P_{\alpha}P(2.1)$	3406.8029	0.3465	0.0116	0.335	0.344	0.40887	0.403	0.409
$^P_{\beta}P(2.1)$	3407.2185	0.3162	0.0103	0.335	0.344	0.37312	0.403	0.409
$^P_{\alpha}P(2.2)$	3414.9717	0.5462	0.0143	0.628	0.610	0.64452	0.738	0.716
$^P_{\beta}P(2.2)$	3415.4098	0.5910	0.0147	0.628	0.610	0.69738	0.738	0.716
$^P_{\alpha}P(3.1)$	3386.2632	0.3091	0.0086	0.309	0.324	0.36474	0.382	0.397
$^P_{\beta}P(3.1)$	3386.6599	0.3158	0.0088	0.309	0.324	0.37264	0.382	0.397
$^P_{\alpha}P(3.2)$	3394.4117	0.4086	0.0143	0.487	0.483	0.48215	0.582	0.577
$^P_{\beta}P(3.2)$	3394.8327	0.4455	0.0111	0.487	0.483	0.52569	0.582	0.577
$^P_{\alpha}P(3.3)$	3402.9350	0.6221	0.0154	0.677	0.658	0.73408	0.792	0.768
$^P_{\beta}P(3.3)$	3403.3840	0.5654	0.0221	0.677	0.658	0.66717	0.792	0.768
$^P_{\alpha}P(4.1)$	3365.4282	0.3259	0.0085	0.321	0.344	0.38456	0.395	0.419
$^P_{\beta}P(4.1)$	3365.8087	0.3267	0.0081	0.321	0.344	0.38551	0.395	0.419
$^P_{\alpha}P(4.2)$	3373.5675	0.3990	0.0103	0.436	0.443	0.47082	0.526	0.531
$^P_{\beta}P(4.2)$	3373.9536	0.4045	0.0104	0.436	0.425	0.47731	0.526	0.531
$^P_{\alpha}P(4.3)$	3382.0461	0.5187	0.0131	0.577	0.566	0.61207	0.680	0.668
$^P_{\beta}P(4.3)$	3382.4778	0.5092	0.0132	0.577	0.566	0.60086	0.680	0.668
$^P_{\alpha}P(4.4)$	3390.9155	0.6079	0.0155	0.697	0.678	0.71732	0.811	0.786
$^P_{\beta}P(4.4)$	3391.3838	0.6311	0.0169	0.697	0.678	0.7447	0.811	0.786
$^P_{\alpha}P(5.1)$	3344.3446	0.3101	0.0117	0.323	0.352	0.36592	0.389	0.420
$^P_{\beta}P(5.1)$	3344.6838	0.3294	0.0087	0.323	0.352	0.38869	0.389	0.420
$^P_{\alpha}P(5.2)$	3352.4378	0.3795	0.0125	0.406	0.421	0.44781	0.483	0.499
$^P_{\beta}P(5.2)$	3352.8163	0.4023	0.0109	0.406	0.421	0.47471	0.483	0.499
$^P_{\alpha}P(5.3)$	3360.9011	0.4668	0.0124	0.512	0.513	0.55082	0.604	0.603
$^P_{\beta}P(5.3)$	3361.2750	0.4704	0.0122	0.512	0.513	0.55507	0.604	0.603
$^P_{\alpha}P(5.4)$	3369.7115	0.5263	0.0157	0.617	0.605	0.62103	0.722	0.707
$^P_{\beta}P(5.4)$	3370.1490	0.5383	0.0139	0.617	0.605	0.63519	0.722	0.707
$^P_{\alpha}P(5.5)$	3378.9178	0.5903	0.0151	0.705	0.684	0.69655	0.818	0.791
$^P_{\beta}P(5.5)$	3379.4108	0.6363	0.0201	0.705	0.684	0.75083	0.818	0.791
$^P_{\alpha}P(6.1)$	3323.0025	0.3316	0.0086	0.305	0.338	0.39129	0.353	0.389
$^P_{\beta}P(6.1)$	3323.3181	0.3012	0.0075	0.305	0.338	0.35542	0.353	0.389
$^P_{\beta}P(6.2)$	3331.4102	0.3260	0.0084	0.370	0.391	0.38468	0.431	0.452
$^P_{\alpha}P(6.3)$	3339.4573	0.4196	0.0108	0.458	0.466	0.49513	0.534	0.540

${}^{\beta}_{\alpha}P(6.3)$	3339.8557	0.4205	0.0105	0.458	0.446	0.49619	0.534	0.540
${}^{\beta}_{\alpha}P(6.4)$	3348.2575	0.4831	0.0124	0.549	0.545	0.57006	0.640	0.632
${}^{\beta}_{\beta}P(6.4)$	3348.6625	0.4904	0.0123	0.549	0.545	0.57867	0.640	0.632
${}^{\beta}_{\alpha}P(6.5)$	3357.4059	0.5269	0.0135	0.636	0.621	0.62174	0.739	0.720
${}^{\beta}_{\beta}P(6.5)$	3357.8622	0.5463	0.0136	0.636	0.621	0.64463	0.739	0.720
${}^{\beta}_{\alpha}P(6.6)$	3366.9431	0.5896	0.0153	0.708	0.686	0.69573	0.821	0.793
${}^{\beta}_{\beta}P(6.6)$	3367.4698	0.5888	0.0147	0.708	0.686	0.69478	0.821	0.793
${}^{\beta}_{\alpha}P(7.1)$	3301.4477	0.3366	0.0090	0.272	0.306	0.39719	0.302	0.339
${}^{\beta}_{\beta}P(7.1)$	3301.7419	0.2765	0.0082	0.272	0.306	0.32627	0.302	0.339
${}^{\beta}_{\alpha}P(7.2)$	3309.4908	0.3254	0.0086	0.328	0.351	0.38397	0.371	0.379
${}^{\beta}_{\beta}P(7.2)$	3309.8016	0.3173	0.0085	0.328	0.351	0.37441	0.371	0.379
${}^{\beta}_{\alpha}P(7.3)$	3317.9203	0.3739	0.0098	0.405	0.417	0.4412	0.464	0.474
${}^{\beta}_{\beta}P(7.3)$	3318.1457	0.3663	0.0101	0.405	0.417	0.43223	0.464	0.474
${}^{\beta}_{\alpha}P(7.4)$	3326.5874	0.4790	0.0146	0.487	0.488	0.56522	0.562	0.559
${}^{\beta}_{\beta}P(7.4)$	3326.9582	0.4344	0.0122	0.487	0.488	0.51259	0.562	0.559
${}^{\beta}_{\alpha}P(7.5)$	3335.6687	0.4710	0.0130	0.568	0.559	0.56860	0.657	0.644
${}^{\beta}_{\beta}P(7.5)$	3336.0944	0.5695	0.0184	0.568	0.559	0.67201	0.657	0.644
${}^{\beta}_{\alpha}P(7.6)$	3345.1379	0.5450	0.0139	0.645	0.627	0.64310	0.746	0.725
${}^{\beta}_{\beta}P(7.6)$	3345.6209	0.5418	0.0159	0.645	0.627	0.63932	0.746	0.725
${}^{\beta}_{\beta}P(7.7)$	3355.5653	0.5895	0.0152	0.710	0.687	0.69561	0.823	0.793
${}^{\beta}_{\alpha}P(8.1)$	3279.7280	0.2397	0.0079	0.231	0.264	0.28285	0.248	0.283
${}^{\beta}_{\beta}P(8.1)$	3279.9891	0.2311	0.0071	0.231	0.264	0.2727	0.248	0.283
${}^{\beta}_{\alpha}P(8.2)$	3287.7350	0.2733	0.0083	0.282	0.305	0.32249	0.312	0.335
${}^{\beta}_{\beta}P(8.2)$	3288.0184	0.2787	0.0142	0.282	0.305	0.32887	0.312	0.335
${}^{\beta}_{\alpha}P(8.3)$	3295.9649	0.3234	0.0086	0.353	0.366	0.38161	0.399	0.409
${}^{\beta}_{\beta}P(8.3)$	3296.4863	0.3407	0.0137	0.353	0.366	0.40203	0.399	0.409
${}^{\beta}_{\alpha}P(8.4)$	3304.7482	0.3135	0.0103	0.429	0.432	0.36993	0.491	0.490
${}^{\beta}_{\beta}P(8.4)$	3305.0903	0.3866	0.0097	0.429	0.432	0.45619	0.491	0.490
${}^{\beta}_{\alpha}P(8.5)$	3313.7547	0.4298	0.0113	0.505	0.500	0.50716	0.582	0.572
${}^{\beta}_{\beta}P(8.5)$	3314.1500	0.4117	0.0104	0.505	0.500	0.48581	0.582	0.572
${}^{\beta}_{\alpha}P(8.6)$	3323.1590	0.4968	0.0130	0.580	0.567	0.58622	0.670	0.652
${}^{\beta}_{\beta}P(8.6)$	3323.5941	0.4724	0.0118	0.580	0.567	0.55743	0.670	0.652
${}^{\beta}_{\alpha}P(8.8)$	3343.0690	0.6058	0.0176	0.712	0.688	0.71484	0.825	0.795
${}^{\beta}_{\beta}P(8.8)$	3343.7049	0.5765	0.0153	0.712	0.688	0.68027	0.825	0.795
${}^{\beta}_{\alpha}P(9.1)$	3257.8639	0.1808	0.0060	0.189	0.220	0.21334	0.198	0.230
${}^{\beta}_{\beta}P(9.1)$	3258.0979	0.1845	0.0066	0.189	0.220	0.21771	0.198	0.230
${}^{\beta}_{\beta}P(9.2)$	3266.0982	0.2217	0.0213	0.237	0.259	0.26161	0.259	0.280
${}^{\beta}_{\alpha}P(9.4)$	3282.7638	0.3423	0.0098	0.376	0.380	0.40391	0.428	0.429

${}^{\beta}_{\alpha}P(9.4)$	3283.0801	0.3292	0.0088	0.376	0.380	0.38846	0.428	0.429
${}^{\beta}_{\alpha}P(9.5)$	3291.7123	0.3967	0.0109	0.448	0.445	0.46811	0.515	0.507
${}^{\beta}_{\alpha}P(9.5)$	3292.0904	0.3833	0.0101	0.448	0.445	0.45229	0.515	0.507
${}^{\beta}_{\alpha}P(9.6)$	3301.0655	0.4413	0.0111	0.520	0.510	0.52073	0.600	0.585
${}^{\beta}_{\alpha}P(9.7)$	3310.7197	0.4915	0.0130	0.589	0.573	0.57997	0.681	0.660
${}^{\beta}_{\alpha}P(9.7)$	3311.1862	0.4952	0.0148	0.589	0.573	0.58434	0.681	0.660
${}^{\beta}_{\alpha}P(9.8)$	3320.7647	0.5636	0.0140	0.654	0.634	0.66505	0.757	0.731
${}^{\beta}_{\alpha}P(9.8)$	3321.3332	0.5238	0.0132	0.654	0.634	0.61808	0.757	0.731
${}^{\beta}_{\alpha}P(10.3)$	3251.8221	0.2895	0.0153	0.264	0.275	0.34161	0.297	0.306
${}^{\beta}_{\alpha}P(10.3)$	3252.6976	0.2391	0.0119	0.264	0.275	0.28214	0.297	0.306
${}^{\beta}_{\alpha}P(10.4)$	3260.7197	0.3158	0.0122	0.331	0.336	0.37264	0.379	0.379
${}^{\beta}_{\alpha}P(10.4)$	3261.0045	0.3047	0.0208	0.331	0.336	0.35955	0.379	0.379
${}^{\beta}_{\alpha}P(10.5)$	3269.6109	0.3327	0.0114	0.400	0.398	0.39259	0.461	0.454
${}^{\beta}_{\alpha}P(10.5)$	3269.9567	0.3397	0.0112	0.400	0.398	0.40085	0.418	0.454
${}^{\beta}_{\alpha}P(10.6)$	3278.9436	0.3888	0.0099	0.468	0.460	0.45878	0.541	0.528
${}^{\beta}_{\alpha}P(10.6)$	3279.2475	0.3833	0.0099	0.468	0.460	0.45229	0.541	0.528
${}^{\beta}_{\alpha}P(10.7)$	3288.4965	0.4326	0.0157	0.534	0.521	0.51047	0.619	0.601
${}^{\beta}_{\alpha}P(10.7)$	3288.9019	0.4326	0.0267	0.534	0.521	0.51047	0.619	0.601
${}^{\beta}_{\alpha}P(10.8)$	3298.4608	0.4710	0.0185	0.598	0.580	0.55578	0.638	0.671
${}^{\beta}_{\alpha}P(10.8)$	3298.9550	0.4583	0.0123	0.598	0.580	0.54079	0.638	0.671
${}^{\beta}_{\alpha}P(10.9)$	3308.8550	0.5325	0.0139	0.659	0.637	0.62835	0.764	0.738
${}^{\beta}_{\alpha}P(10.9)$	3309.5387	0.5280	0.0151	0.659	0.637	0.62304	0.764	0.738
${}^{\beta}_{\alpha}P(10.10)$	3319.1503	0.5280	0.0136	0.716	0.688	0.62304	0.831	0.800
${}^{\beta}_{\alpha}P(10.10)$	3319.7982	0.6224	0.0168	0.716	0.688	0.73443	0.831	0.800
${}^{\beta}_{\alpha}P(11.9)$	3285.0748	0.4993	0.0170	0.609	0.589	0.58917	0.706	0.682
${}^{\beta}_{\alpha}P(11.11)$	3307.0439	0.5728	0.0156	0.717	0.692	0.6759	0.834	0.802

Références

- [1] J. Holzmark, *Ann. Phys. (Lerpzig)* 58, 577 (1919)
- [2] H. Kuhn, *Phil. Mag.* 18, 987 (1934)
- [3] H. Margeneau, *Phys. Rev.*, 48, 755 (1935)
- [4] H. A. Lorentz, *Proc. Amsterdam Acad* 8, 591 (1906)
- [5] V. Weisskopf, *Z. Physik*, 34, 1 (1933)
- [6] J. S. Murphy and J. E. Boggs, *J. Chem. Phys.* 47, 691 (1967)
- [7] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* 76, 647 (1949)
- [8] C. T. Tsao and J. Curnutte, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 2, 41 (1962)
- [9] B. S. Frost, *J. Phys. B. : At. Mol. Phys.* 9, 1001 (1976)
- [10] C. Boulet, D. Robert and L. J. Galatry, *J. Chem. Phys.* 65, 5302 (1976)
- [11] M. Cattani, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 43, 451 (1990)
- [12] G. Birnbaum, *Adv. Chem. Phys.* **12**, 487 (1967).
- [13] D. Robert et J. Bonamy, *J. Phys.* 10, 923 (1979).
- [14] R. P. Leavitt, *J. Chem. Phys.* 72, 3472 (1980).
- [15] R. P. Leavitt, *J. Chem. Phys.* 73, 5432 (1980) .
- [16] R. P. Leavitt and D. Korff, *J. Chem. Phys.* 74, 2180 (1981).
- [17] A.D. Bykov, L.N. Lavrentieva and L.N. Sinitsa, *Atm. Ocean. Opt.* 5 (1992) 1127.
- [18] J. Buldyreva, N. Lavrentieva. V. Starikov, *Collisional lines broadening and shifting of atmospheric gases*. London: World Scientific, Imperial College Press; 2010.
- [19] J. Buldyreva, J. Bonamy, D. Robert, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 62 (1999) 321.
- [20] Q. Ma, R.H. Tipping, R.R. Gamache, *J. Mol. Phys*, 108 (2014) 2225.
- [21] V. I. Starikov, *Opt. Spectrosc.* 112 (2012) 24.
- [22] C. G. Gray and K. E. Gubbins. *Theory of Molecular Fluids*. Oxford Univ. Press, New York, (1984).
- [23] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss and R.B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids" Wiley, New York (1967).
- [24] J. Bonamy, Thèse d'état, Besançon (1977).
- [25] J. Bonamy et D. Robert, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 15, 1975, 855-862.
- [26] M. Dhib, thèse d'Université, Faculté des Sciences de Tunis, 2001.
- [27] S. Nouri, thèse d'Université, Faculté des Sciences de Tunis, 2006.
- [28] S. Green, *J. Chem. Phys.* 73, 2740, 1980.
- [29] G. Yamamoto, T. Aoki. *JQSRT*, 12 (1972), 227-241.
- [30] J-P. Bouanich, G. Blanquet, and J. Walrand, *J M S*, 161, (1993), 416.
- [31] AS Pine, VN Markov. *J. Mol. Spectrosc.* 2004;228:121-142.
- [32] M. Dhib, J.-P. Bouanich, H. Aroui, and A. Picard-Bersellini, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 68 163 – 178 (2001).
- [33] T. Oka, *J. Chem. Phys.* 49, 3135 (1968).
- [34] H Aroui, thèse d'état, Faculté des Sciences de Tunis, (1998).
- [35] I Kleiner, LR Brown, G Tarrago, QL Kou, N Picqué, G Guelachvili, V Dana, IY Mandin. *J Mol Spectrosc.* **193**,46-71 (1999).
- [36] H. Sasada, Y. Endo, E. Hirota, R. L. Poynter and J. S. Margolis, *J. Mol. Spectrosc.* 151, 33 (1992).
- [37] P. Varanasi, A. Goplalan, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **49**, 383 – 388 (1993).
- [38] M. D. Marshall, K.C Izgi, and J. S. Muentner, *J. Chem. Phys.* **107**, 1037 (1997)
- [39] Y. Ueda and J. Iwahori, *J. Mol. Spectrosc.* **116**, 191 (1986)

- [40] J. Iwahori and Y. Ueda, *J. Mol. Spectrosc.* **117**, 1 (1986)
- [41] G. M. Guinet, P. Jeseck, D. Mondelain, I. Pepin, C. Janssen, C. Camy-Peyret, *JQSRT.* **112**, 1950-1960 (2011).
- [42] J. Buldyreva, S. Benec'h, and M. Chrysos. *PHYSICAL REVIEW A*, **63**, (2000), 012708.
- [43] Blanquet, J. Walrand, J-C. Populaire, J-P. Bouanich. *JQSRT*, **53**, (1995) 211-219.
- [44] Blanquet, J. Walrand, J-P. Bouanich, M. Lepère, *J M S*, **206**, (2001), 143-149.
- [45] Lerot, G. Blanquet, J-P. Bouanich, J. Walrand, M. Lepère, *J M S*, **230**, (2005), 153-160.
- [46] L. Gomez, D. Jacquemart, JP. Bouanich, Z. Bousseta, H. Aroui. *JQSRT* 2010;111:1252–1261
- [47] M. Giraud, D. Robert, L. Galatry. *C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci. Paris*, **272**, (1971), 1252-1255.
- [48] J. Pourcin, A. Jacquemoz, A. Fournel, H. Sielmann. *J M S*, **90**, (1981), 43-50.

Conclusion générale

Ce travail avait pour but de déterminer les paramètres des raies d'absorption de la molécule d'ammoniac en vue d'applications atmosphériques. A ce sujet, nous avons mesuré, à température ambiante, les intensités et les coefficients d'élargissement et de déplacement collisionnels des raies des bandes ν_1 , ν_3 , $2\nu_4$, et $4\nu_2$ dans la région spectrale 3050-3600 cm^{-1} de NH_3 auto-perturbé. Ces mesures ont été effectuées dans un grand nombre de branches de ces bandes avec une très grande précision à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier à haute résolution (0.008 cm^{-1}).

Ces paramètres spectroscopiques ont été déterminés à l'aide d'une technique d'ajustement multi-pression utilisant deux profils différents : un profil de Voigt et un profil de Rosenkranz. Les coefficients d'élargissement montrent une diminution en fonction du nombre quantique rotationnel principal J , mais une augmentation avec K pour J donné ; cette augmentation est plus importante pour des faibles valeurs de J que pour des valeurs élevées de ce nombre quantique. Ces coefficients ont été modélisés avec un polynôme empirique en fonction de J et K , permettant d'étendre la connaissance de ces coefficients à des domaines de fréquence inexploitablement expérimentalement.

D'un point de vue théorique, nous avons effectué le calcul des coefficients d'élargissement collisionnels en nous basant sur le formalisme semi-classique d'Anderson, qui a été amélioré à plusieurs reprises par d'autres auteurs. Ces calculs ont été réalisés en considérant seulement la contribution électrostatique dipôle-dipôle du potentiel intermoléculaire, qui est la plus dominante dans le cas de NH_3 auto-perturbé.

Les résultats obtenus dans les bandes étudiées sont en accord satisfaisant avec nos mesures et avec les valeurs relevées par d'autres auteurs. L'évolution en fonction des nombres quantiques J et K observée expérimentalement a été bien reproduite théoriquement.

La partie originale de ce travail consiste en une analyse des intensités de raies en tenant compte des interactions de Coriolis, de Fermi et de type $l\dots$ dans ces bandes.

Ces intensités ont été mesurées pour environ 860 raies dans les bandes ν_1 , ν_3 , $2\nu_4$, et $4\nu_2$, ainsi que pour 63 transitions interdites de NH_3 .

Ces mesures nous ont permis de déterminer les carrés des moments de transition dipolaires de chaque raie de ces bandes. Nous avons montré que ces moments présentent de fortes dépendances rotationnelles, soulignant la présence de résonances importantes dans la polyade formée par les modes ν_1 , ν_3 , $2\nu_4$, $4\nu_2$ et $2\nu_2+\nu_4$, qui sont des composantes de la région de 3 μm des spectres IR de NH_3 .

L'analyse de ces moments à l'aide du modèle de Tarrago, qui exprime les éléments de matrice des moments de transition des molécules de la classe des toupies symétriques en tenant compte des interactions entre les modes de vibration, a permis de déterminer le moment de transition vibrationnel, les intensités de bande, ainsi que 21 coefficients de Herman-Wallis de ces bandes. Les résultats obtenus se sont révélés être en accord satisfaisant avec les travaux antérieurs. La petite différence avec le seul travail cohérent des mesures d'intensité raie par raie peut être attribuée au nombre de paramètres ajustés qui est largement supérieur dans les travaux actuels.

Les incertitudes des largeurs et des intensités de raies sont estimées rigoureusement en tenant compte de toutes les sources d'erreurs, aboutissant à près de 4 % d'incertitude pour les bandes ν_1 et ν_3 , à 5 % pour la bande $2\nu_4$ et à 6 % pour l'harmonique $4\nu_2$. L'incertitude sur les coefficients de déplacement de raies est estimée à environ 13 % pour les transitions des bandes ν_1 , ν_3 , et $2\nu_4$, et à 15 % pour celles de la bande $4\nu_2$ et les transitions interdites.

Par ailleurs, la molécule de NH_3 , qui présente un effet d'inversion, peut servir de base dans la modélisation des interactions moléculaires. Cependant, nous ne pouvons pas prétendre avoir terminé l'étude de la dynamique collisionnelle de la molécule de NH_3 en matière de détermination des paramètres de raies d'absorption infrarouge. En effet, une étude de la dépendance en température des paramètres collisionnels (élargissement, déplacement et interférence) de NH_3 pour des bandes de combinaison et des harmoniques compléterait efficacement nos travaux.

Aux pressions d'enregistrement de nos spectres, un grand nombre de multiplets ont manifesté un effet d'interférence entre les composantes des doublets d'inversion de NH_3 . Nos mesures sur les effets d'interférence ont été réalisées à l'aide du modèle de profil de Rosenkranz et la technique de fit multi-pression.

La comparaison des coefficients d'élargissement obtenus avec et sans prise en compte de cet effet illustre une petite différence entre les valeurs de ces coefficients. Cependant, cet effet s'est révélé plus prononcé dans les sous-branches $^{\text{Q}}\text{Q}$ et $^{\text{P}}\text{Q}$ des bandes ν_1 et ν_3 .

Nos résultats ont montré que les déplacements des raies de certaines composantes d'inversion symétriques et antisymétriques des bandes étudiées montrent une dépendance quadratique claire avec la pression. Cette situation est plus remarquable pour les composantes des doublets fortement enveloppées avec un petit écart d'inversion. Ces composantes se déplacent en sens inverse.

Cette dépendance non linéaire, spécifique à NH_3 avec son effet d'inversion, a été interprétée en utilisant le développement de second ordre en pression des déplacements de Smith *et al.*, conduisant à un terme non linéaire qui s'exprime en fonction des coefficients de couplage des raies et de leurs coefficients d'élargissement. Ceci nous a permis d'aboutir aux paramètres de couplage de second ordre qui se manifestent pour les raies présentant un effet d'interférence notable.

Cette étude constitue un volet très original de ce travail de thèse. Les études de ce phénomène non linéaire des déplacements en fréquence de raies sont très rares.

Les résultats obtenus au cours de cette thèse sont très intéressants et peuvent enrichir les bases de données spectroscopiques telles que GEISA en France, et HITRAN aux USA.

Les résultats obtenus ici, et originaux dans les aspects théoriques et expérimentaux, seront très utiles et présenteront des applications dans des domaines comme la météorologie, la climatologie, la spectroscopie, l'astrophysique, la planétologie, etc., qui sont amenés à déterminer la composition atmosphérique et à contrôler les conditions physico-chimiques de ces milieux.

Sans aucun doute, les paramètres d'intensité de l'harmonique $4\nu_2$ peuvent être améliorés si davantage de raies sont exploitables dans les spectres IR enregistrés. Cela requiert l'enregistrement de spectres avec des conditions bien meilleures, en particulier avec une cellule multi-passage qui favorise une grande longueur d'absorption. Ce qui permettra d'étudier aussi la bande de combinaison $2\nu_2+\nu_4$ de faible intensité.

Il serait aussi très intéressant d'effectuer des mesures en fonction de la température dans les régions de 3 et 5 μm , dans les conditions des atmosphères planétaires telles que celles de Jupiter et de Saturne où la présence de NH_3 en quantités non négligeables a été relevée.

Nous traiterons les spectres avec des profils de raies mieux élaborés, en tenant compte de l'« effet Dicke ». Ce qui nous permettrait d'aboutir aux coefficients de température avec une meilleure précision et de mettre en évidence une évolution de ces coefficients en fonction des nombres quantiques J et K .

On envisage aussi de calculer les coefficients de couplage des doublets de NH_3 , pour lesquels la confrontation expérience-théorie permettra un test très efficace du potentiel intermoléculaire. Dans ce type de calculs, l'approximation d'impact peut être non validée en raison des hautes pressions qui permettent d'obtenir des recouvrements de raies. Ainsi, l'utilisation d'une nouvelle approche théorique serait une alternative.

Il serait aussi indispensable de modéliser les spectres expérimentaux en étudiant les effets d'interférence entre un très grand nombre de raies. Malheureusement, à l'heure actuelle, les théories qui permettent d'apporter une solution à ce problème sont très rares. C'est en couplant les études expérimentales et théoriques que l'on pourra avancer dans ce sujet.

Annexe 1

Paramètres spectroscopiques de NH₃ : Intensités, carrés des moments de transition et coefficients d'élargissement des raies des bandes ν_1 , ν_3 et $2\nu_4$.

Position (cm ⁻¹)	Local upper quanta	Local lower quanta	S ₀ (cm ² .atm ⁻¹)	R ² (D ²)	γ_0 (cm ⁻¹ .atm ⁻¹)	
3091.492860	1000	11 9 a A1"A2'	12 9 s A2"A2"	0.0014 ± 0.0001	0.5392E-03 ± 0.3852E-04	0.2970 ± 0.0201
3109.865680	1000	10 8 s E' E'	11 8 a E' E'	0.0012 ± 0.0001	0.3929E-03 ± 0.3274E-04	0.4728 ± 0.0116
3110.612420	1000	10 9 s A2"A2"	11 9 a A1"A2'	0.0016 ± 0.0001	0.3233E-03 ± 0.2021E-04	0.4633 ± 0.0584
3135.089050	1000	9 6 s A2"A2'	10 6 a A1"A2"	0.0036 ± 0.0001	0.2779E-03 ± 0.7720E-05	0.3913 ± 0.0124
3136.056990	1000	9 4 s E' E'	10 4 a E' E'	0.0013 ± 0.0001	0.2134E-03 ± 0.1641E-04	0.2779 ± 0.0129
3136.297100	1000	9 3 s A2"A2"	10 3 a A1"A2'	0.0035 ± 0.0001	0.2883E-03 ± 0.8238E-05	0.2830 ± 0.0090
3136.536340	1000	9 2 s E' E'	10 2 a E' E'	0.0016 ± 0.0001	0.2874E-03 ± 0.1796E-04	0.1957 ± 0.0169
3139.435170	1000	9 4 a E' E"	10 4 s E' E'	0.0012 ± 0.0001	0.1968E-03 ± 0.1640E-04	0.2526 ± 0.0219
3139.686270	1000	9 3 a A1"A2'	10 3 s A2"A2"	0.0032 ± 0.0001	0.2633E-03 ± 0.8229E-05	0.3255 ± 0.0231
3140.030340	1000	9 2 a E' E"	10 2 s E' E'	0.0015 ± 0.0001	0.2692E-03 ± 0.1794E-04	0.2223 ± 0.0191
3140.261850	1000	9 1 a E' E"	10 1 s E' E"	0.0018 ± 0.0001	0.3402E-03 ± 0.1890E-04	0.1924 ± 0.0086
3153.299220	1000	8 7 s E" E"	9 7 a E" E'	0.0073 ± 0.0002	0.6824E-03 ± 0.1870E-04	0.5250 ± 0.0161
3153.341980	1000	8 8 s E' E'	9 8 a E' E'	0.0033 ± 0.0001	0.7082E-03 ± 0.2146E-04	0.5814 ± 0.0248
3153.506470	1000	8 6 s A2'A2'	9 6 a A1'A2"	0.0114 ± 0.0003	0.4026E-03 ± 0.1059E-04	0.4515 ± 0.0123
3153.823720	1000	8 5 s E' E"	9 5 a E' E'	0.0057 ± 0.0002	0.4073E-03 ± 0.1429E-04	0.4258 ± 0.0160
3154.231870	1000	8 4 s E' E'	9 4 a E' E"	0.0047 ± 0.0002	0.3371E-03 ± 0.1435E-04	0.3777 ± 0.0222
3154.537070	1000	8 3 s A2"A2"	9 3 a A1"A2'	0.0104 ± 0.0003	0.3689E-03 ± 0.1064E-04	0.3156 ± 0.0085
3154.776260	1000	8 2 s E' E'	9 2 a E' E"	0.0055 ± 0.0002	0.4257E-03 ± 0.1548E-04	0.2659 ± 0.0192
3154.933320	1000	8 1 s E' E"	9 1 a E' E"	0.0052 ± 0.0002	0.4241E-03 ± 0.1631E-04	0.2092 ± 0.0058
3155.127670	1000	8 8 a E' E"	9 8 s E' E'	0.0048 ± 0.0002	0.1030E-02 ± 0.4290E-04	0.5701 ± 0.0165
3155.333360	1000	8 6 a A1"A2"	9 6 s A2'A2'	0.0113 ± 0.0003	0.3988E-03 ± 0.1059E-04	0.4570 ± 0.0138
3156.112090	1000	8 5 a E' E"	9 5 s E' E"	0.0038 ± 0.0001	0.2713E-03 ± 0.7140E-05	0.4200 ± 0.0215
3156.325420	1000	8 4 a E' E"	9 4 s E' E'	0.0049 ± 0.0002	0.3512E-03 ± 0.1434E-04	0.4059 ± 0.0207
3156.698720	1000	8 3 a A1"A2'	9 3 s A2"A2"	0.0095 ± 0.0003	0.3367E-03 ± 0.1063E-04	0.2959 ± 0.0102
3156.994640	1000	8 2 a E' E"	9 2 s E' E'	0.0051 ± 0.0002	0.3945E-03 ± 0.1547E-04	0.2891 ± 0.0132
3157.196380	1000	8 1 a E' E"	9 1 s E' E"	0.0049 ± 0.0002	0.3994E-03 ± 0.1630E-04	0.2208 ± 0.0054
3157.266050	1000	8 0 a A1'A2'	9 0 s A2'A2'	0.0041 ± 0.0001	0.1511E-03 ± 0.3686E-05	0.1501 ± 0.0136
3173.676730	1000	7 6 s A2'A2'	8 6 a A1'A2"	0.0197 ± 0.0005	0.4849E-03 ± 0.1231E-04	0.5579 ± 0.0257
3173.727670	1000	7 5 s E" E"	8 5 a E" E'	0.0115 ± 0.0003	0.5162E-03 ± 0.1347E-04	0.5458 ± 0.0375
3173.786380	1000	7 7 s E' E"	8 7 a E' E"	0.0057 ± 0.0002	0.6673E-03 ± 0.2341E-04	0.5366 ± 0.0189
3173.830930	1000	7 4 s E' E"	8 4 a E' E"	0.0125 ± 0.0004	0.4387E-03 ± 0.1404E-04	0.4205 ± 0.0334
3173.981560	1000	7 3 s A2'A2"	8 3 a A1'A2'	0.0229 ± 0.0006	0.4546E-03 ± 0.1191E-04	0.3507 ± 0.0092
3174.127040	1000	7 2 s E' E'	8 2 a E' E"	0.0118 ± 0.0003	0.4385E-03 ± 0.1115E-04	0.2990 ± 0.0087
3174.226370	1000	7 1 s E' E"	8 1 a E' E"	0.0117 ± 0.0003	0.4583E-03 ± 0.1175E-04	0.2403 ± 0.0070
3174.261630	1000	7 0 s A2'A2'	8 0 a A1'A2"	0.0236 ± 0.0006	0.4116E-03 ± 0.1046E-04	0.2287 ± 0.0056
3175.251470	1000	7 6 a A1'A2"	8 6 s A2'A2'	0.0215 ± 0.0005	0.5289E-03 ± 0.1230E-04	0.5231 ± 0.0138
3175.446410	1000	7 5 a E' E"	8 5 s E' E"	0.0105 ± 0.0003	0.4711E-03 ± 0.1346E-04	0.4626 ± 0.0122
3175.559700	1000	7 4 a E' E"	8 4 s E' E"	0.0112 ± 0.0003	0.3928E-03 ± 0.1052E-04	0.3966 ± 0.0108
3175.613800	1000	7 7 a E' E"	8 7 s E' E"	0.0058 ± 0.0002	0.6786E-03 ± 0.2340E-04	0.5188 ± 0.0327
3175.732970	1000	7 3 a A1'A2'	8 3 s A2'A2"	0.0231 ± 0.0006	0.4583E-03 ± 0.1190E-04	0.3595 ± 0.0094
3175.902450	1000	7 2 a E' E"	8 2 s E' E'	0.0133 ± 0.0008	0.4940E-03 ± 0.2971E-04	0.2886 ± 0.0090
3176.022390	1000	7 1 a E' E"	8 1 s E' E"	0.0112 ± 0.0004	0.4385E-03 ± 0.1566E-04	0.2437 ± 0.0067
3194.212440	1000	6 6 s A2'A2'	7 6 a A1'A2"	0.0253 ± 0.0007	0.8581E-03 ± 0.2374E-04	0.6057 ± 0.0176
3195.670800	1000	6 3 a A1'A2'	7 3 s A2'A2"	0.0476 ± 0.0012	0.5224E-03 ± 0.1317E-04	0.4276 ± 0.0110
3195.711810	1000	6 2 a E' E"	7 2 s E' E'	0.0238 ± 0.0006	0.4756E-03 ± 0.1199E-04	0.3522 ± 0.0106
3195.754550	1000	6 1 a E' E"	7 1 s E' E"	0.0244 ± 0.0006	0.5142E-03 ± 0.1264E-04	0.2982 ± 0.0096
3195.770330	1000	6 0 a A1'A2"	7 0 s A2'A2'	0.0486 ± 0.0042	0.4467E-03 ± 0.3861E-04	0.2997 ± 0.0080
3196.017280	1000	6 6 a A1'A2"	7 6 s A2'A2'	0.0246 ± 0.0006	0.8339E-03 ± 0.2034E-04	0.6156 ± 0.0156
3214.335180	1000	5 3 s A2'A2"	6 3 a A1'A2'	0.0942 ± 0.0025	0.6548E-03 ± 0.1738E-04	0.5421 ± 0.0141
3214.426130	1000	5 4 s E' E"	6 4 a E' E"	0.0342 ± 0.0009	0.5594E-03 ± 0.1472E-04	0.5577 ± 0.0148
3214.604640	1000	5 5 s E' E"	6 5 a E' E"	0.0204 ± 0.0005	0.8519E-03 ± 0.2088E-04	0.5865 ± 0.0153
3215.912650	1000	5 1 a E' E"	6 1 s E' E"	0.0445 ± 0.0011	0.5704E-03 ± 0.1410E-04	0.3181 ± 0.0121
3215.931710	1000	5 2 a E' E"	6 2 s E' E'	0.0420 ± 0.0010	0.5104E-03 ± 0.1215E-04	0.4196 ± 0.0153
3215.990700	1000	5 3 a A1'A2'	6 3 s A2'A2"	0.0798 ± 0.0020	0.5544E-03 ± 0.1390E-04	0.4714 ± 0.0120
3216.123910	1000	5 4 a E' E"	6 4 s E' E"	0.0319 ± 0.0010	0.5215E-03 ± 0.1635E-04	0.5284 ± 0.0165
3216.375710	1000	5 5 a E' E"	6 5 s E' E"	0.0206 ± 0.0005	0.8598E-03 ± 0.2087E-04	0.5979 ± 0.0176
3221.067470	0010	9 2 s E' E'	10 1 s E' E"	0.0013 ± 0.0001	0.2994E-03 ± 0.2303E-04	0.2448 ± 0.0116
3228.233910	0010	9 1 a E' A2"	10 0 a A1'A2"	0.0059 ± 0.0002	0.5518E-03 ± 0.1870E-04	0.1669 ± 0.0060
3234.607460	1000	4 1 s E' E"	5 1 a E' E"	0.0674 ± 0.0017	0.6022E-03 ± 0.1519E-04	0.3417 ± 0.0091
3234.654550	1000	4 2 s E' E'	5 2 a E' E"	0.0633 ± 0.0016	0.5361E-03 ± 0.1355E-04	0.4355 ± 0.0111
3234.751690	1000	4 3 s A2'A2"	5 3 a A1'A2'	0.1046 ± 0.0026	0.5400E-03 ± 0.1342E-04	0.5092 ± 0.0137
3234.923000	1000	4 4 s E' E'	5 4 a E' E"	0.0329 ± 0.0009	0.8986E-03 ± 0.2458E-04	0.5796 ± 0.0171
3236.232670	1000	4 0 a A1'A2"	5 0 s A2'A2'	0.1405 ± 0.0035	0.5109E-03 ± 0.1273E-04	0.3063 ± 0.0085
3236.251110	1000	4 1 a E' E"	5 1 s E' E"	0.0701 ± 0.0017	0.6260E-03 ± 0.1518E-04	0.3693 ± 0.0119
3236.317390	1000	4 2 a E' E"	5 2 s E' E'	0.0633 ± 0.0016	0.5358E-03 ± 0.1354E-04	0.4219 ± 0.0111
3236.450090	1000	4 3 a A1'A2'	5 3 s A2'A2"	0.1045 ± 0.0027	0.5392E-03 ± 0.1393E-04	0.5145 ± 0.0129
3236.681140	1000	4 4 a E' E"	5 4 s E' E"	0.0334 ± 0.0008	0.9118E-03 ± 0.2184E-04	0.6103 ± 0.0153
3251.822140	0010	9 2 a E' A2"	10 3 a A1'A2'	0.0050 ± 0.0002	0.2292E-03 ± 0.9167E-05	0.2895 ± 0.0153
3252.697680	0010	9 2 s E' A2"	10 3 s A2'A2"	0.0048 ± 0.0002	0.2200E-03 ± 0.9165E-05	0.2391 ± 0.0119
3254.922630	1000	3 0 s A2'A2'	4 0 a A1'A2"	0.1896 ± 0.0047	0.5289E-03 ± 0.1311E-04	0.2882 ± 0.0076
3254.946260	1000	3 1 s E' E"	4 1 a E' E"	0.0958 ± 0.0024	0.6999E-03 ± 0.1753E-04	0.3832 ± 0.0104
3255.023380	1000	3 2 s E' E"	4 2 a E' E"	0.0775 ± 0.0019	0.5365E-03 ± 0.1315E-04	0.4791 ± 0.0118
3255.168150	1000	3 3 s A2'A2'	4 3 a A1'A2'	0.0995 ± 0.0026	0.9444E-03 ± 0.2468E-04	0.6034 ± 0.0158
3256.630890	1000	3 1 a E' E"	4 1 s E' E"	0.0931 ± 0.0023	0.6798E-03 ± 0.1679E-04	0.3552 ± 0.0089
3256.731770	1000	3 2 a E' E"	4 2 s E' E'	0.0790 ± 0.0020	0.5466E-03 ± 0.1384E-04	0.4678 ± 0.0125
3256.920760	1000	3 3 a A1'A2'	4 3 s A2'A2"	0.0947 ± 0.0024	0.8983E-03 ± 0.2277E-04	0.5810 ± 0.0146
3257.863560	0010	8 0 a A1'E"	9 1 a E' E"	0.0037 ± 0.0001	0.2338E-03 ± 0.6319E-05	0.1808 ± 0.0060
3258.097650	0010	8 0 s A1'E"	9 1 s E' E"	0.0038 ± 0.0001	0.2401E-03 ± 0.6318E-05	0.1845 ± 0.0066
3260.719440	0010	9 3 a A1'E"	10 4 a E' E"	0.0033 ± 0.0001	0.2290E-03 ± 0.6940E-05	0.3158 ± 0.0122
3261.004410	0010	9 3 s A1'E"	10 4 s E' E"	0.0032 ± 0.0001	0.2220E-03 ± 0.6939E-05	0.3047 ± 0.0208
3266.039870	0010	6 5 s E' E"	7 4 s E' E'	0.0026 ± 0.0001	0.2876E-03 ± 0.1106E-04	0.5000 ± 0.0523
3266.097970	0010	8 1 s E' E"	9 2 s E' E'	0.0046 ± 0.0002	0.2251E-03 ± 0.9788E-05	0.2217 ± 0.0213
3269.610930	0010	9 4 a E' E"	10 5 a E' E'	0.0040 ± 0.0001	0.2051E-03 ± 0.5127E-05	0.3327 ± 0.0114

Annexes

3269.956380	0010	9	4	s	E'	E'	10	5	s	E''	E''	0.0040	±	0.0001	0.2051E-03	±	0.5127E-05	0.3397	±	0.0112
3275.236330	1000	2	1	s	E''	E''	3	1	a	E''	E'	0.1029	±	0.0026	0.7612E-03	±	0.1923E-04	0.3713	±	0.0110
3275.336520	1000	2	2	s	E'	E'	3	2	a	E'	E''	0.0682	±	0.0017	0.9560E-03	±	0.2383E-04	0.5640	±	0.0154
3276.921500	1000	2	0	a	A1'A2''		3	0	s	A2'A2'		0.2355	±	0.0058	0.5910E-03	±	0.1455E-04	0.2778	±	0.0080
3276.962120	1000	2	1	a	E''	E''	3	1	s	E''	E''	0.1013	±	0.0025	0.7490E-03	±	0.1848E-04	0.3853	±	0.0096
3277.089800	1000	2	2	a	E'	E'	3	2	s	E'	E'	0.0692	±	0.0017	0.9695E-03	±	0.2382E-04	0.5638	±	0.0144
3278.943430	1000	9	5	a	E''	A2'	10	6	a	A1'A2''		0.0106	±	0.0003	0.1956E-03	±	0.5536E-05	0.3888	±	0.0099
3279.111010	0010	6	3	a	A1'E'	E'	7	2	a	E'	E''	0.0066	±	0.0002	0.2699E-03	±	0.8180E-05	0.3936	±	0.0123
3279.247520	0010	9	5	s	E''	A2''	10	6	s	A2'A2'		0.0104	±	0.0003	0.1919E-03	±	0.5535E-05	0.3833	±	0.0099
3279.727970	0010	7	0	a	A2'E''		8	1	a	E''	E'	0.0077	±	0.0002	0.2270E-03	±	0.5897E-05	0.2397	±	0.0079
3279.988960	0010	7	0	s	A2'E'		8	1	s	E''	E''	0.0076	±	0.0002	0.2241E-03	±	0.5897E-05	0.2311	±	0.0071
3282.763640	0010	8	3	a	A2'E'		9	4	a	E'	E''	0.0075	±	0.0002	0.2087E-03	±	0.5567E-05	0.3423	±	0.0098
3283.079930	0010	8	3	s	A2'E''		9	4	s	E'	E'	0.0074	±	0.0002	0.2059E-03	±	0.5566E-05	0.3292	±	0.0088
3285.075060	0010	10	8	a	E''	A2''	11	9	a	A1'A2'		0.0089	±	0.0002	0.1479E-03	±	0.3323E-05	0.4993	±	0.0170
3287.314910	0010	5	5	a	E''	E'	6	4	a	E'	E'	0.0020	±	0.0001	0.2879E-03	±	0.1440E-04	0.7054	±	0.0521
3287.734920	0010	7	1	a	E''	E'	8	2	a	E'	E''	0.0094	±	0.0003	0.2098E-03	±	0.6697E-05	0.2733	±	0.0083
3288.018460	0010	7	1	s	E''	E''	8	2	s	E'	E'	0.0097	±	0.0003	0.2165E-03	±	0.6697E-05	0.2787	±	0.0142
3288.496470	0010	9	6	a	A1'E''		10	7	a	E''	E'	0.0072	±	0.0002	0.1860E-03	±	0.5167E-05	0.4326	±	0.0157
3288.901780	0010	9	6	s	A1'E'		10	7	s	E''	E''	0.0088	±	0.0002	0.2273E-03	±	0.5166E-05	0.4326	±	0.0267
3291.712210	0010	8	4	a	E'	E''	9	5	a	E''	E'	0.0094	±	0.0003	0.1909E-03	±	0.6094E-05	0.3967	±	0.0109
3292.090490	0010	8	4	s	E'	E'	9	5	s	E''	E''	0.0096	±	0.0003	0.1950E-03	±	0.6093E-05	0.3833	±	0.0101
3293.878000	0010	5	4	a	E'	A2'	6	3	a	A1'A2'		0.0084	±	0.0003	0.2279E-03	±	0.8140E-05	0.4733	±	0.0149
3294.011400	0010	6	1	s	E''	A2''	7	0	s	A2'A2'		0.0428	±	0.0011	0.4453E-03	±	0.1144E-04	0.2760	±	0.0071
3294.188000	0010	5	4	s	E'	A2'	6	3	s	A2'A2''		0.0093	±	0.0002	0.2523E-03	±	0.5426E-05	0.5125	±	0.0154
3295.387700	1000	1	0	s	A2'A2''		2	0	a	A1'A2''		0.2146	±	0.0053	0.6008E-03	±	0.1484E-04	0.2336	±	0.0062
3295.425440	1000	1	1	s	E''	E''	2	1	a	E''	E''	0.0825	±	0.0020	0.9074E-03	±	0.2200E-04	0.5149	±	0.0147
3295.964760	0010	7	2	a	E''	A2''	8	3	a	A1'A2'		0.0232	±	0.0006	0.1935E-03	±	0.5005E-05	0.3234	±	0.0086
3296.486160	0010	7	2	s	E'	A2'	8	3	s	A2'A2''		0.0224	±	0.0006	0.1868E-03	±	0.5005E-05	0.3407	±	0.0137
3297.185820	1000	1	1	a	E''	E'	2	1	s	E''	E''	0.0842	±	0.0021	0.9256E-03	±	0.2308E-04	0.5162	±	0.0133
3298.460880	0010	9	7	a	E''	E''	10	8	a	E'	E''	0.0092	±	0.0003	0.1615E-03	±	0.5267E-05	0.4710	±	0.0185
3298.953830	0010	9	7	s	E''	E''	10	8	s	E'	E'	0.0116	±	0.0003	0.2036E-03	±	0.5267E-05	0.4583	±	0.0123
3300.705790	0010	5	3	a	A2'E'		6	2	a	E'	E''	0.0082	±	0.0002	0.2427E-03	±	0.5920E-05	0.4693	±	0.0149
3301.016690	0010	5	3	s	A2'E''		6	2	s	E'	E'	0.0070	±	0.0003	0.2072E-03	±	0.8879E-05	0.4072	±	0.0298
3301.065510	0010	8	5	a	E''	A2'	9	6	a	A1'A2''		0.0255	±	0.0006	0.1843E-03	±	0.4337E-05	0.4413	±	0.0111
3301.447710	0010	6	0	a	A1'E''		7	1	a	E''	E'	0.0172	±	0.0007	0.2631E-03	±	0.1071E-04	0.3366	±	0.0090
3301.741800	0010	6	0	s	A1'E'		7	1	s	E''	E''	0.0135	±	0.0003	0.2065E-03	±	0.4589E-05	0.2765	±	0.0082
3304.748290	0010	7	3	a	A1'E'		8	4	a	E'	E''	0.0135	±	0.0009	0.1655E-03	±	0.1103E-04	0.3135	±	0.0103
3305.090210	0010	7	3	s	A1'E''		8	4	s	E'	E'	0.0159	±	0.0004	0.1948E-03	±	0.4902E-05	0.3866	±	0.0097
3307.043710	0010	10	10	a	E''	E''	11	11	a	E''	E'	0.0140	±	0.0004	0.1861E-03	±	0.5318E-05	0.5728	±	0.0156
3307.765290	0010	5	2	a	E'	E''	6	1	a	E''	E'	0.0122	±	0.0003	0.2281E-03	±	0.5608E-05	0.3657	±	0.0091
3308.855320	0010	9	8	a	E''	A2''	10	9	a	A1'A2'		0.0299	±	0.0008	0.1730E-03	±	0.4628E-05	0.5325	±	0.0139
3309.490800	0010	6	1	a	E''	E'	7	2	a	E'	E''	0.0173	±	0.0004	0.1947E-03	±	0.4503E-05	0.3254	±	0.0086
3309.538550	0010	9	8	s	E''	A2'	10	9	s	A2'A2''		0.0257	±	0.0007	0.1486E-03	±	0.4049E-05	0.5280	±	0.0151
3309.801520	0010	6	1	s	E''	E''	7	2	s	E'02'E'		0.0172	±	0.0004	0.1936E-03	±	0.4502E-05	0.3173	±	0.0085
3310.719630	0010	8	6	a	A2'E''		9	7	a	E''	E'	0.0179	±	0.0005	0.1793E-03	±	0.5008E-05	0.4915	±	0.0130
3311.186270	0010	8	6	s	A2'E'		9	7	s	E''	E''	0.0183	±	0.0005	0.1833E-03	±	0.5008E-05	0.4952	±	0.0148
3313.754620	0010	7	4	a	E''	E''	8	5	a	E''	E''	0.0201	±	0.0005	0.1773E-03	±	0.4410E-05	0.4298	±	0.0113
3314.150080	0010	7	4	s	E''	E''	8	5	s	E''	E''	0.0189	±	0.0005	0.1667E-03	±	0.4409E-05	0.4117	±	0.0104
3315.288780	0010	5	1	a	E''	A2'	6	0	a	A1'A2''		0.0631	±	0.0016	0.3993E-03	±	0.1013E-04	0.3113	±	0.0079
3317.207020	1000	0	0	a	A1'A2''		1	0	s	A2'A2'		0.1527	±	0.0038	0.6998E-03	±	0.1742E-04	0.3526	±	0.0230
3317.920310	0010	6	2	a	E''	A2''	7	3	a	A1'A2'		0.0448	±	0.0011	0.1841E-03	±	0.4521E-05	0.3739	±	0.0098
3318.145650	0010	6	2	s	E''	A2''	7	3	s	A2'A2''		0.0451	±	0.0011	0.1854E-03	±	0.4521E-05	0.3663	±	0.0101
3319.150360	0010	9	9	a	A2'E'		10	10	a	E'	E''	0.0212	±	0.0007	0.1565E-03	±	0.5168E-05	0.5280	±	0.0136
3319.798270	0010	9	9	s	A1'E''		10	10	s	E'	E'	0.0242	±	0.0006	0.1786E-03	±	0.4429E-05	0.6224	±	0.0168
3320.764700	0010	8	7	a	E''	E''	9	8	a	E'	E''	0.0263	±	0.0007	0.1773E-03	±	0.4720E-05	0.5636	±	0.0140
3321.333200	0010	8	7	s	E''	E''	9	8	s	E''	E'	0.0251	±	0.0006	0.1692E-03	±	0.4045E-05	0.5238	±	0.0132
3323.002300	0010	5	0	a	A2'E''		6	1	a	E''	E''	0.0247	±	0.0006	0.2189E-03	±	0.5316E-05	0.3316	±	0.0086
3323.158970	0010	7	5	a	E''	A2'	8	6	a	A1'A2''		0.0552	±	0.0014	0.1711E-03	±	0.4339E-05	0.4968	±	0.0130
3323.318000	0010	5	0	s	A2'E'		6	1	s	E''	E''	0.0213	±	0.0005	0.1887E-03	±	0.4430E-05	0.3012	±	0.0075
3323.594090	0010	7	5	s	E''	A2''	8	6	s	A2'A2''		0.0547	±	0.0014	0.1695E-03	±	0.4339E-05	0.4724	±	0.0118
3326.587230	0010	6	3	a	A2'E''		7	4	a	E''	E''	0.0361	±	0.0009	0.2139E-03	±	0.5332E-05	0.4790	±	0.0146
3326.958140	0010	6	3	s	A2'E''		7	4	s	E'	E'	0.0289	±	0.0007	0.1712E-03	±	0.4147E-05	0.4344	±	0.0122
3327.636170	1000	10	9	s	A2'A2''		10	9	a	A1'A2'		0.0464	±	0.0012	0.5903E-03	±	0.1527E-04	0.5425	±	0.0145
3328.057990	0010	10	8	a	E'	E''	10	8	s	E'	E'	0.0123	±	0.0004	0.5361E-03	±	0.1743E-04	0.4673	±	0.0117
3329.130960	0010	4	2	a	E''	E''	5	1	a	E''	E'	0.0123	±	0.0003	0.1780E-03	±	0.4341E-05	0.3503	±	0.0219
3329.183630	1000	10	10	s	E'	E'	10	10	a	E'	E''	0.0409	±	0.0012	0.5992E-03	±	0.1758E-04	0.5538	±	0.0423
3329.249380	1000	9	9	s	A2'A2''		9	9	a	A1'A2'		0.1010	±	0.0025	0.4424E-03	±	0.1095E-05	0.6078	±	0.0150
3329.465330	0010	4	2	s	E''	E''	5	1	s	E''	E''	0.0144	±	0.0005	0.2083E-03	±	0.7234E-05	0.4724	±	0.0164
3329.583680	1000	10	9	a	A1'A2'		10	9	s	A2'A2''										

Annexes

3334.123440	1000	6	4	a	E'	E''	6	4	s	E'	E'	0.0708	±	0.0017	0.6764E-03	±	0.1624E-04	0.4726	±	0.0159
3334.168090	1000	4	4	s	E'	E''	4	4	a	E'	E''	0.2848	±	0.0073	0.6462E-03	±	0.1656E-04	0.6589	±	0.0167
3334.258980	1000	7	7	a	E''	E''	7	7	s	E''	E''	0.2201	±	0.0057	0.8627E-03	±	0.2234E-04	0.7789	±	0.0256
3334.393640	1000	3	2	s	E'	E''	3	2	a	E'	E''	0.1065	±	0.0028	0.6284E-03	±	0.1652E-04	0.4887	±	0.0149
3334.413570	1000	6	5	a	E''	E''	6	5	s	E''	E''	0.1242	±	0.0036	0.6462E-03	±	0.1873E-04	0.5502	±	0.0135
3334.598250	1000	3	3	s	A2'	A2''	3	3	a	A1'	A2'	0.5606	±	0.0139	0.6717E-03	±	0.1665E-04	0.6593	±	0.0171
3334.642560	1000	5	2	a	E'	E''	5	2	s	E'	E''	0.0273	±	0.0007	0.6116E-03	±	0.1568E-04	0.3559	±	0.0276
3334.797570	1000	5	3	a	A1'	A2'	5	3	s	A2'	A2''	0.1581	±	0.0051	0.7197E-03	±	0.2322E-04	0.3789	±	0.0108
3334.901280	1000	6	6	a	A1'	A2''	6	6	s	A2'	A2''	0.4323	±	0.0125	0.6406E-03	±	0.1852E-04	0.5991	±	0.0147
3334.932590	1000	2	2	s	E'	E''	2	2	a	E'	E''	0.2298	±	0.0063	0.7098E-03	±	0.1946E-04	0.5951	±	0.0234
3335.055620	1000	5	4	a	E'	E''	5	4	s	E'	E''	0.1448	±	0.0040	0.6539E-03	±	0.1806E-04	0.5155	±	0.0129
3335.171170	1000	1	1	s	E''	E''	1	1	a	E''	E''	0.1073	±	0.0029	0.6405E-03	±	0.1731E-04	0.5196	±	0.0130
3335.308070	1000	4	1	a	E''	E''	4	1	s	E''	E''	0.0128	±	0.0012	0.6084E-03	±	0.5704E-04	0.4101	±	0.0117
3335.425620	1000	4	2	a	E''	E''	4	2	s	E''	E''	0.0556	±	0.0015	0.6260E-03	±	0.1689E-04	0.3994	±	0.0102
3335.475580	1000	5	5	a	E''	E''	5	5	s	E''	E''	0.2678	±	0.0067	0.6581E-03	±	0.1647E-04	0.5974	±	0.0147
3335.635610	1000	4	3	a	A1'	A2'	4	3	s	A2'	A2''	0.3068	±	0.0079	0.7016E-03	±	0.1807E-04	0.5003	±	0.0123
3335.668760	0010	6	4	a	E'	E''	7	5	a	E'	E''	0.0346	±	0.0012	0.1451E-03	±	0.5033E-05	0.4366	±	0.0130
3335.975990	1000	4	4	a	E''	E''	4	4	s	E''	E''	0.2866	±	0.0072	0.6499E-03	±	0.1633E-04	0.6153	±	0.0156
3336.000020	1000	3	1	a	E''	E''	3	1	s	E''	E''	0.0284	±	0.0008	0.7072E-03	±	0.1992E-04	0.3604	±	0.0148
3336.094480	0010	6	4	s	E'	E''	7	5	s	E'	E''	0.0419	±	0.0012	0.1757E-03	±	0.5032E-05	0.5695	±	0.0184
3336.138540	1000	3	2	a	E'	E''	3	2	s	E'	E''	0.1142	±	0.0029	0.6735E-03	±	0.1710E-04	0.4525	±	0.0113
3336.390570	1000	3	3	a	A1'	A2'	3	3	s	A2'	A2''	0.5620	±	0.0141	0.6730E-03	±	0.1688E-04	0.6091	±	0.0151
3336.560070	1000	2	1	a	E''	E''	2	1	s	E''	E''	0.0486	±	0.0013	0.6335E-03	±	0.1695E-04	0.3438	±	0.0089
3336.715860	1000	2	2	a	E'	E''	2	2	s	E'	E''	0.2130	±	0.0053	0.6575E-03	±	0.1636E-04	0.5994	±	0.0149
3336.910550	0010	4	1	s	E''	A2''	5	0	s	A2'	A2''	0.0836	±	0.0021	0.3686E-03	±	0.9258E-05	0.3248	±	0.0090
3336.951580	1000	1	1	a	E''	E''	1	1	s	E''	E''	0.1090	±	0.0028	0.6503E-03	±	0.1670E-04	0.5309	±	0.0177
3339.457220	0010	5	2	a	E''	A2''	6	3	a	A1'	A2'	0.0739	±	0.0018	0.1648E-03	±	0.4014E-05	0.4196	±	0.0108
3339.855620	0010	5	2	s	E'	A2'	6	3	s	A2'	A2''	0.0743	±	0.0019	0.1657E-03	±	0.4237E-05	0.4205	±	0.0105
3343.068960	0010	7	7	a	E''	E''	8	8	a	E'	E''	0.0557	±	0.0014	0.1576E-03	±	0.3961E-05	0.6058	±	0.0176
3343.705160	0010	7	7	s	E''	E''	8	8	s	E'	E''	0.0575	±	0.0015	0.1627E-03	±	0.4244E-05	0.5765	±	0.0153
3344.344540	0010	4	0	a	A1'	E''	5	1	a	E''	E''	0.0290	±	0.0007	0.1671E-03	±	0.4033E-05	0.3101	±	0.0117
3344.683680	0010	4	0	s	A1'	E''	5	1	s	E''	E''	0.0299	±	0.0008	0.1722E-03	±	0.4609E-05	0.3294	±	0.0087
3345.137850	0010	6	5	a	E''	A2'	7	6	a	A1'	A2''	0.1077	±	0.0027	0.1565E-03	±	0.3924E-05	0.5450	±	0.0139
3345.620900	0010	6	5	s	A2'	E''	7	6	s	A2'	A2''	0.1102	±	0.0028	0.1601E-03	±	0.4069E-05	0.5418	±	0.0159
3348.257510	0010	5	3	a	A1'	E''	6	4	a	E'	E''	0.0496	±	0.0012	0.1558E-03	±	0.3769E-05	0.4831	±	0.0124
3348.662510	0010	5	3	s	A1'	E''	6	4	s	E'	E''	0.0502	±	0.0012	0.1576E-03	±	0.3768E-05	0.4904	±	0.0123
3350.202300	0010	3	2	a	E'	E''	4	1	a	E''	E''	0.0127	±	0.0003	0.1803E-03	±	0.4259E-05	0.4581	±	0.0116
3350.558200	0010	3	2	s	E'	E''	4	1	s	E''	E''	0.0135	±	0.0003	0.1916E-03	±	0.4258E-05	0.4592	±	0.0115
3352.437890	0010	4	1	a	E''	E''	5	2	a	E'	E''	0.0406	±	0.0010	0.1580E-03	±	0.3891E-05	0.3795	±	0.0125
3352.816280	0010	4	1	s	E''	E''	5	2	s	E'	E''	0.0428	±	0.0011	0.1665E-03	±	0.4280E-05	0.4023	±	0.0109
3355.000820	1000	1	0	s	A2'	A2''	0	0	a	A1'	A2''	0.1181	±	0.0031	0.4857E-03	±	0.1275E-04	0.3386	±	0.0106
3355.565520	0010	6	6	s	A2'	E''	7	7	s	E''	E''	0.0787	±	0.0020	0.1547E-03	±	0.3932E-05	0.5895	±	0.0152
3357.405870	0010	5	4	a	E''	E''	6	5	a	E''	E''	0.0655	±	0.0018	0.1429E-03	±	0.3926E-05	0.5269	±	0.0135
3357.648680	0010	3	1	a	E''	A2''	4	0	a	A1'	A2''	0.0919	±	0.0023	0.3313E-03	±	0.8292E-05	0.3383	±	0.0088
3357.862350	0010	5	4	s	E'	E''	6	5	s	E'	E''	0.0687	±	0.0017	0.1498E-03	±	0.3707E-05	0.5463	±	0.0136
3360.901080	0010	4	2	a	E'	A2''	5	3	a	A1'	A2'	0.1135	±	0.0028	0.1510E-03	±	0.3726E-05	0.4668	±	0.0124
3361.275040	0010	4	2	s	E'	A2''	5	3	s	A2'	A2''	0.1154	±	0.0029	0.1536E-03	±	0.3859E-05	0.4704	±	0.0122
3365.428230	0010	3	0	a	A2'	E''	4	1	a	E''	E''	0.0378	±	0.0009	0.1603E-03	±	0.3816E-05	0.3259	±	0.0085
3365.808570	0010	3	0	s	A2'	E''	4	1	s	E''	E''	0.0371	±	0.0009	0.1573E-03	±	0.3815E-05	0.3267	±	0.0081
3366.942970	0010	5	5	a	E''	A2'	6	6	a	A1'	A2''	0.1920	±	0.0048	0.1427E-03	±	0.3569E-05	0.5896	±	0.0153
3367.469940	0010	5	5	s	E''	A2''	6	6	s	A2'	A2''	0.1950	±	0.0049	0.1449E-03	±	0.3642E-05	0.5888	±	0.0147
3369.711520	0010	4	3	a	A2'	E''	5	4	a	E'	E''	0.0767	±	0.0019	0.1397E-03	±	0.3460E-05	0.5263	±	0.0157
3370.149010	0010	4	3	s	A2'	E''	5	4	s	E'	E''	0.0793	±	0.0020	0.1444E-03	±	0.3641E-05	0.5383	±	0.0139
3373.567410	0010	3	1	a	E''	E''	4	2	a	E'	E''	0.0521	±	0.0013	0.1392E-03	±	0.3473E-05	0.3990	±	0.0103
3373.953490	0010	3	1	s	E''	E''	4	2	s	E'	E''	0.0547	±	0.0014	0.1461E-03	±	0.3740E-05	0.4045	±	0.0104
3374.551250	1000	2	1	s	E''	E''	1	1	a	E''	E''	0.1206	±	0.0030	0.7114E-03	±	0.1770E-04	0.5193	±	0.0136
3376.269610	1000	2	0	a	A1'	A2''	1	0	s	A2'	A2''	0.3248	±	0.0080	0.7312E-03	±	0.1801E-04	0.2427	±	0.0070
3376.325790	1000	2	1	a	E''	E''	1	1	s	E''	E''	0.1282	±	0.0032	0.7559E-03	±	0.1887E-04	0.4889	±	0.0132
3378.852170	0010	2	1	s	E''	A2''	3	0	s	A2'	A2''	0.0804	±	0.0020	0.2935E-03	±	0.7301E-05	0.3510	±	0.0088
3378.917620	0010	4	4	a	E'	E''	5	5	a	E''	E''	0.1082	±	0.0027	0.1337E-03	±	0.3336E-05	0.5903	±	0.0151
3379.410950	0010	4	4	s	E'	E''	5	5	s	E''	E''	0.1138	±	0.0031	0.1406E-03	±	0.3829E-05	0.6363	±	0.0201
3382.046060	0010	3	2	a	E'	A2''	4	3	a	A1'	A2'	0.1564	±	0.0039	0.1361E-03	±	0.3393E-05	0.5187	±	0.0131
3382.477760	0010	3	2	s	E'	A2''	4	3	s	A2'	A2''	0.1575	±	0.0039	0.1370E-03	±	0.3393E-05	0.5092	±	0.0132
3384.619190	0010	9	7	a	E''	A2''	9	6	a	A1'	A2''	0.0077	±	0.0002	0.1250E-03	±	0.3247E-05	0.4683	±	0.0145
3384.978330	0010	9	7	s	E''	A2''	9	6	s	A2'	A2''	0.0072	±	0.0002	0.1169E-03	±	0.3247E-05	0.4611	±	0.0171
3386.264310	0010	2	0	a	A1'	E''	3	1	a	E''	E''	0.0384	±	0.0010	0.1374E-03	±	0.3578E-05	0.3091	±	0.0086
3386.659860	0010	2	0	s	A1'	E''	3	1	s	E''	E''	0.0391	±	0.0010	0.1399E-03	±	0.3577E-05	0.3158	±	0.0088
3387.440650	0010	8	7	a	E''	A2''	8	6	a	A1'	A2''	0.0154	±	0.0004	0.1504E-03	±	0.3906E-05	0.4929	±	0.0125
3390.915360	0010	3	3	a	A1'	E''	4	4	a											

Annexes

3410.967190	0010	6	4	s	E'	A2'	6	3	s	A2"A2"	0.0391	±	0.0010	0.1103E-03	±	0.2822E-05	0.4420	±	0.0114
3412.628990	0010	5	4	a	E'	A2"	5	3	a	A1"A2'	0.0519	±	0.0014	0.1154E-03	±	0.3114E-05	0.5036	±	0.0131
3412.959290	1000	4	1	s	E"	E"	3	1	a	E" E'	0.2032	±	0.0051	0.7694E-03	±	0.1931E-04	0.3580	±	0.0099
3412.989790	0010	5	4	s	E' A2'		5	3	s	A2"A2"	0.0537	±	0.0014	0.1194E-03	±	0.3113E-05	0.5011	±	0.0145
3413.087300	1000	4	2	s	E' E'		3	2	a	E' E"	0.1766	±	0.0044	0.7918E-03	±	0.1973E-04	0.4586	±	0.0120
3413.320550	1000	4	3	s	A2"A2"		3	3	a	A1"A2'	0.2191	±	0.0055	0.7694E-03	±	0.1931E-04	0.5870	±	0.0147
3414.309920	0010	4	4	a	E' A2"		4	3	a	A1"A2'	0.0473	±	0.0012	0.1189E-03	±	0.3016E-05	0.5673	±	0.0142
3414.636240	1000	4	0	a	A1"A2"		3	0	s	A2'A2'	0.4452	±	0.0110	0.8041E-03	±	0.1987E-04	0.2725	±	0.0075
3414.689210	1000	4	1	a	E" E'		3	1	s	E" E"	0.2279	±	0.0057	0.8624E-03	±	0.2157E-04	0.3953	±	0.0133
3414.832570	1000	4	2	a	E' E"		3	2	s	E' E'	0.1728	±	0.0044	0.7744E-03	±	0.1972E-04	0.4561	±	0.0112
3414.971700	0010	1	1	a	E" E'		2	2	a	E' E"	0.0638	±	0.0019	0.1069E-03	±	0.3184E-05	0.5462	±	0.0143
3415.105140	1000	4	3	a	A1"A2'		3	3	s	A2"A2"	0.2443	±	0.0063	0.8574E-03	±	0.2211E-04	0.6558	±	0.0168
3415.409910	0010	1	1	s	E" E"		2	2	s	E' E'	0.0685	±	0.0017	0.1148E-03	±	0.2848E-05	0.5910	±	0.0147
3417.254910	0010	6	3	a	A1"E'		6	2	a	E' E"	0.0189	±	0.0005	0.9699E-04	±	0.2566E-05	0.3596	±	0.0093
3417.688690	0010	6	3	s	A1"E"		6	2	s	E' E'	0.0197	±	0.0005	0.1011E-03	±	0.2565E-05	0.3672	±	0.0097
3419.366940	0010	5	3	a	A2"E'		5	2	a	E' E"	0.0288	±	0.0008	0.1049E-03	±	0.2913E-05	0.4182	±	0.0132
3419.727260	0010	5	3	s	A2"E"		5	2	s	E' E'	0.0285	±	0.0008	0.1038E-03	±	0.2913E-05	0.4018	±	0.0127
3421.069690	0010	4	3	a	A1"E"		4	2	a	E' E"	0.0350	±	0.0009	0.1098E-03	±	0.2823E-05	0.4772	±	0.0130
3421.446140	0010	4	3	s	A1"E"		4	2	s	E' E'	0.0358	±	0.0009	0.1123E-03	±	0.2823E-05	0.4993	±	0.0141
3422.083950	0010	7	2	a	E' E"		7	1	a	E' E'	0.0106	±	0.0003	0.8653E-04	±	0.2449E-05	0.3119	±	0.0139
3422.362260	0010	7	2	s	E' E"		7	1	s	E" E"	0.0108	±	0.0005	0.8815E-04	±	0.4081E-05	0.2958	±	0.0246
3422.438080	0010	3	3	a	A2"E'		3	2	a	E' E"	0.0308	±	0.0008	0.1180E-03	±	0.3066E-05	0.5835	±	0.0184
3422.834600	0010	3	3	s	A2"E"		3	2	s	E' E'	0.0303	±	0.0008	0.1161E-03	±	0.3066E-05	0.5821	±	0.0154
3424.434680	0010	6	2	a	E' E"		6	1	a	E' E'	0.0186	±	0.0005	0.9042E-04	±	0.2431E-05	0.3004	±	0.0082
3424.729980	0010	6	2	s	E' E"		6	1	s	E" E"	0.0188	±	0.0005	0.9139E-04	±	0.2430E-05	0.3022	±	0.0114
3426.373150	0010	5	2	a	E' E"		5	1	a	E" E"	0.0285	±	0.0007	0.9366E-04	±	0.2300E-05	0.3344	±	0.0089
3426.792300	0010	5	2	s	E' E"		5	1	s	E" E"	0.0276	±	0.0009	0.9069E-04	±	0.2957E-05	0.2345	±	0.0063
3427.024270	0010	0	0	a	A1"E"		1	1	a	E' E"	0.0241	±	0.0006	0.1050E-03	±	0.2614E-05	0.4601	±	0.0116
3427.454930	0010	0	0	s	A1"E"		1	1	s	E" E"	0.0242	±	0.0006	0.1054E-03	±	0.2614E-05	0.4488	±	0.0121
3428.150360	0010	4	2	a	E' E"		4	1	a	E" E"	0.0402	±	0.0010	0.1033E-03	±	0.2569E-05	0.3479	±	0.0088
3428.527450	0010	4	2	s	E' E"		4	1	s	E" E"	0.0392	±	0.0010	0.1007E-03	±	0.2569E-05	0.3686	±	0.0098
3429.535430	0010	3	2	a	E' E"		3	1	a	E" E"	0.0429	±	0.0011	0.1039E-03	±	0.2664E-05	0.4169	±	0.0111
3429.745250	0010	7	1	s	E" A2"		7	0	s	A2'A2'	0.0383	±	0.0010	0.1531E-03	±	0.3997E-05	0.2067	±	0.0052
3429.927860	0010	3	2	s	E' E"		3	1	s	E" E"	0.0426	±	0.0011	0.1032E-03	±	0.2664E-05	0.4137	±	0.0115
3430.578800	0010	2	2	a	E' E"		2	1	a	E" E"	0.0331	±	0.0008	0.1049E-03	±	0.2536E-05	0.5348	±	0.0133
3430.986260	0010	2	2	s	E' E"		2	1	s	E" E"	0.0335	±	0.0008	0.1062E-03	±	0.2535E-05	0.5272	±	0.0141
3431.796660	0010	6	1	a	E" A2'		6	0	a	A1'A2"	0.0689	±	0.0018	0.1620E-03	±	0.4233E-05	0.2228	±	0.0085
3431.885150	1000	5	0	s	A2'A2'		4	0	a	A1'A2"	0.3788	±	0.0094	0.8017E-03	±	0.1989E-04	0.2983	±	0.0089
3431.918460	1000	5	1	s	E" E"		4	1	a	E" E"	0.1881	±	0.0047	0.8146E-03	±	0.2035E-04	0.3493	±	0.0097
3432.025530	1000	5	2	s	E' E"		4	2	a	E' E"	0.1748	±	0.0044	0.8198E-03	±	0.2064E-04	0.4257	±	0.0105
3432.225070	1000	5	3	s	A2"A2"		4	3	a	A1'A2'	0.2867	±	0.0072	0.8065E-03	±	0.2025E-04	0.5099	±	0.0128
3432.547410	1000	5	4	s	E' E"		4	4	a	E' E"	0.0899	±	0.0022	0.7925E-03	±	0.1939E-04	0.5959	±	0.0150
3433.630650	1000	5	1	a	E" E"		4	1	s	E" E"	0.1879	±	0.0046	0.8133E-03	±	0.1991E-04	0.3405	±	0.0087
3433.750730	1000	5	2	a	E' E"		4	2	s	E' E"	0.1748	±	0.0043	0.8194E-03	±	0.2016E-04	0.4232	±	0.0117
3433.977990	1000	5	3	a	A1'A2'		4	3	s	A2'A2"	0.2887	±	0.0072	0.8117E-03	±	0.2024E-04	0.5044	±	0.0126
3434.201600	0010	5	1	s	E" A2"		5	0	s	A2'A2'	0.1129	±	0.0028	0.1759E-03	±	0.4362E-05	0.2580	±	0.0066
3434.350180	1000	5	4	a	E" E"		4	4	s	E' E"	0.0912	±	0.0023	0.8035E-03	±	0.2026E-04	0.5575	±	0.0179
3434.486710	0010	8	0	a	A1"E"		8	1	a	E" E"	0.0042	±	0.0001	0.6261E-04	±	0.1491E-05	0.1701	±	0.0079
3434.774720	0010	8	0	s	A1"E"		8	1	s	E" E"	0.0043	±	0.0001	0.6410E-04	±	0.1491E-05	0.1887	±	0.0105
3435.577260	0010	4	1	a	E" A2'		4	0	a	A1'A2"	0.1557	±	0.0039	0.1829E-03	±	0.4581E-05	0.2738	±	0.0076
3437.154230	0010	7	0	a	A2'E"		7	1	a	E" E"	0.0086	±	0.0002	0.6740E-04	±	0.1567E-05	0.2025	±	0.0064
3437.368850	0010	3	1	s	E" A2"		3	0	s	A2'A2'	0.1890	±	0.0047	0.1938E-03	±	0.4819E-05	0.2833	±	0.0075
3437.468830	0010	7	0	s	A2'E"		7	1	s	E" E"	0.0091	±	0.0003	0.7131E-04	±	0.2351E-05	0.2470	±	0.0178
3438.028070	0010	2	1	a	E" A2'		2	0	a	A1'A2"	0.1826	±	0.0045	0.1960E-03	±	0.4830E-05	0.3155	±	0.0082
3439.156020	0010	1	1	s	E" A2'		1	0	s	A2'A2'	0.1351	±	0.0034	0.1991E-03	±	0.5010E-05	0.4593	±	0.0119
3439.536140	0010	6	0	a	A1"E"		6	1	a	E" E"	0.0171	±	0.0004	0.7882E-04	±	0.1844E-05	0.2446	±	0.0077
3439.876040	0010	6	0	s	A1"E"		6	1	s	E" E"	0.0186	±	0.0005	0.8573E-04	±	0.2305E-05	0.2641	±	0.0070
3441.610440	0010	5	0	a	A2'E"		5	1	a	E" E"	0.0258	±	0.0006	0.7879E-04	±	0.1832E-05	0.2646	±	0.0076
3441.974060	0010	5	0	s	A2'E"		5	1	s	E" E"	0.0259	±	0.0006	0.7908E-04	±	0.1832E-05	0.2534	±	0.0072
3443.363180	0010	4	0	a	A1"E"		4	1	a	E" E"	0.0363	±	0.0010	0.8356E-04	±	0.2302E-05	0.2704	±	0.0096
3443.745740	0010	4	0	s	A1"E"		4	1	s	E" E"	0.0370	±	0.0009	0.8517E-04	±	0.2072E-05	0.2747	±	0.0071
3444.761240	0010	3	0	a	A2'E"		3	1	a	E" E"	0.0425	±	0.0011	0.8541E-04	±	0.2211E-05	0.2766	±	0.0070
3445.178380	0010	3	0	s	A2'E"		3	1	s	E" E"	0.0438	±	0.0011	0.8801E-04	±	0.2210E-05	0.2767	±	0.0088
3445.230150	0010	7	1	a	E" E"		7	2	a	E' E"	0.0081	±	0.0002	0.6228E-04	±	0.1538E-05	0.2561	±	0.0099
3445.568850	0010	7	1	s	E" E"		7	2	s	E' E"	0.0086	±	0.0002	0.6612E-04	±	0.1538E-05	0.2863	±	0.0131
3445.833330	0010	2	0	a	A1"E"		2	1	a	E" E"	0.0413	±	0.0010	0.8688E-04	±	0.2104E-05	0.2975	±	0.0099
3446.257810	0010	2	0	s	A1"E"		2	1	s	E" E"	0.0427	±	0.0011	0.8982E-04	±	0.2314E-05	0.3130	±	0.0084
3446.548650	0010	1	0	a	A2'E"		1	1	a	E" E"	0.0306	±	0.0008	0.8837E-04	±	0.2310E-05	0.4476	±	0.0113
3446.984180	0010	1	0	s	A2'E"		1	1	s	E" E"	0.0315	±	0.0008	0.9096E-04	±	0.2310E-05	0.4567	±	0.0116
3447.634320	0010	6	1	a	E' E"		6	2	a	E' E"	0.0157	±	0.0004	0.7187E-04	±	0.1831E-05	0.2921	±	0.0092
3447.998600	0010	6	1	s	E" E"		6	2	s	E' E"	0.0151								

3456.449130	0010	6	2	s	E'	A2'	6	3	s	A2''A2''	0.0269	±	0.0007	0.6242E-04	±	0.1624E-05	0.3637	±	0.0098
3456.797240	0010	9	3	a	A1''E''		9	4	a	E' E'	0.0018	±	0.0001	0.5008E-04	±	0.2782E-05	0.4299	±	0.0349
3457.142760	0010	9	3	s	A1''E''		9	4	s	E' E'	0.0016	±	0.0001	0.4451E-04	±	0.2782E-05	0.2900	±	0.0189
3458.208240	0010	5	2	a	E' A2''		5	3	a	A1''A2''	0.0396	±	0.0010	0.6518E-04	±	0.1646E-05	0.4219	±	0.0107
3458.614390	0010	1	1	a	E'' A2'		0	0	a	A1''A2''	0.0843	±	0.0021	0.1682E-03	±	0.4189E-05	0.4720	±	0.0124
3458.657430	0010	5	2	s	E' A2'		5	3	s	A2''A2''	0.0396	±	0.0010	0.6518E-04	±	0.1646E-05	0.4234	±	0.0116
3460.039770	0010	4	2	a	E' A2''		4	3	a	A1''A2''	0.0486	±	0.0012	0.6888E-04	±	0.1701E-05	0.4717	±	0.0122
3460.149480	0010	8	3	s	A2''E''		8	4	s	E' E'	0.0040	±	0.0001	0.5453E-04	±	0.1363E-05	0.4377	±	0.0369
3460.460550	0010	4	2	s	E' A2'		4	3	s	A2''A2''	0.0521	±	0.0013	0.7383E-04	±	0.1842E-05	0.4654	±	0.0131
3461.476140	0010	3	2	a	E'' A2''		3	3	a	A1''A2''	0.0413	±	0.0011	0.7151E-04	±	0.1904E-05	0.5716	±	0.0148
3461.947160	0010	3	2	s	E' A2'		3	3	s	A2''A2''	0.0431	±	0.0011	0.7461E-04	±	0.1904E-05	0.5674	±	0.0141
3462.514440	0010	7	3	a	A1''E''		7	4	a	E' E''	0.0076	±	0.0002	0.5768E-04	±	0.1518E-05	0.4656	±	0.0150
3462.925610	0010	7	3	s	A1''E''		7	4	s	E' E''	0.0070	±	0.0002	0.5312E-04	±	0.1518E-05	0.4082	±	0.0139
3464.978770	0010	6	3	a	A2''E''		6	4	a	E' E''	0.0126	±	0.0003	0.6177E-04	±	0.1471E-05	0.4376	±	0.0128
3465.408760	0010	6	3	s	A2''E''		6	4	s	E' E''	0.0112	±	0.0003	0.5490E-04	±	0.1471E-05	0.4208	±	0.0124
3467.133640	0010	5	3	a	A1''E''		5	4	a	E' E''	0.0154	±	0.0004	0.5946E-04	±	0.1545E-05	0.4783	±	0.0150
3467.594180	0010	5	3	s	A1''E''		5	4	s	E' E''	0.0176	±	0.0005	0.6795E-04	±	0.1930E-05	0.6030	±	0.0159
3468.956110	0010	4	3	a	E'' A2''		4	4	a	E' E''	0.0166	±	0.0005	0.7240E-04	±	0.2181E-05	0.5113	±	0.0205
3469.399230	0010	8	4	s	E' E''		8	5	s	E' E''	0.0031	±	0.0002	0.4147E-04	±	0.2676E-05	0.3443	±	0.0393
3469.443720	0010	4	3	s	A2''E''		4	4	s	E' E''	0.0153	±	0.0004	0.6672E-04	±	0.1744E-05	0.5933	±	0.0176
3469.730450	1000	7	0	s	A2''A2''		6	0	a	A1''A2''	0.2083	±	0.0055	0.8997E-03	±	0.2376E-04	0.2182	±	0.0082
3469.766360	1000	7	2	s	E' E''		6	2	a	E' E''	0.0945	±	0.0024	0.8278E-03	±	0.2102E-04	0.3550	±	0.0110
3469.840970	1000	7	3	s	A2''A2''		6	3	a	A1''A2''	0.1867	±	0.0046	0.8415E-03	±	0.2073E-04	0.3933	±	0.0107
3469.996620	1000	7	4	s	E' E''		6	4	a	E' E''	0.0815	±	0.0022	0.7859E-03	±	0.2121E-04	0.4637	±	0.0129
3470.293590	1000	7	5	s	E'' E''		6	5	a	E'' E''	0.0723	±	0.0019	0.8157E-03	±	0.2144E-04	0.5252	±	0.0154
3470.324610	0010	2	2	a	E'' E''		1	1	a	E'' E''	0.0579	±	0.0015	0.8303E-04	±	0.2151E-05	0.6109	±	0.0163
3470.744040	1000	7	6	s	A2''A2''		6	6	a	A1''A2''	0.0954	±	0.0025	0.8151E-03	±	0.2136E-04	0.5831	±	0.0204
3471.643280	1000	7	2	a	E'' E''		6	2	s	E' E''	0.0965	±	0.0024	0.8449E-03	±	0.2101E-04	0.3311	±	0.0125
3471.703230	1000	7	3	a	A1''A2''		6	3	s	A2''A2''	0.1855	±	0.0046	0.8357E-03	±	0.2072E-04	0.4041	±	0.0102
3471.846180	1000	7	4	a	E'' E''		6	4	s	E' E''	0.0861	±	0.0022	0.8298E-03	±	0.2120E-04	0.4701	±	0.0121
3472.143100	1000	7	5	a	E'' E''		6	5	s	E'' E''	0.0743	±	0.0019	0.8379E-03	±	0.2143E-04	0.5413	±	0.0141
3472.202450	0010	7	4	s	E' E''		7	5	s	E'' E''	0.0053	±	0.0003	0.4176E-04	±	0.2364E-05	0.3820	±	0.0429
3472.456840	1000	7	6	a	A1''A2''		6	6	s	A2''A2''	0.0894	±	0.0022	0.7634E-03	±	0.1879E-04	0.5862	±	0.0152
3474.248640	0010	6	4	a	E'' E''		6	5	a	E'' E''	0.0106	±	0.0003	0.6015E-04	±	0.1702E-05	0.5506	±	0.0154
3474.738500	0010	6	4	s	E'' E''		6	5	s	E'' E''	0.0095	±	0.0003	0.5390E-04	±	0.1702E-05	0.5225	±	0.0174
3475.968520	0010	9	5	s	E'' A2''		9	6	s	A2''A2''	0.0028	±	0.0001	0.3541E-04	±	0.1265E-05	0.4346	±	0.0244
3476.445480	0010	5	4	a	E' E''		5	5	a	E'' E''	0.0095	±	0.0003	0.5600E-04	±	0.1768E-05	0.5579	±	0.0189
3476.962030	0010	5	4	s	E' E''		5	5	s	E'' E''	0.0125	±	0.0004	0.7367E-04	±	0.2358E-05	0.7173	±	0.0194
3478.200130	0010	2	1	s	E'' A2''		1	0	s	A2''A2''	0.0995	±	0.0025	0.1450E-03	±	0.3642E-05	0.3411	±	0.0086
3478.597000	0010	8	5	a	E'' A2''		8	6	a	A1''A2''	0.0057	±	0.0002	0.3872E-04	±	0.1359E-05	0.4554	±	0.0202
3479.050770	0010	8	5	s	E'' A2''		8	6	s	A2''A2''	0.0063	±	0.0002	0.4279E-04	±	0.1358E-05	0.4767	±	0.0163
3481.406970	0010	7	5	a	E'' A2''		7	6	a	A1''A2''	0.0096	±	0.0003	0.4290E-04	±	0.1341E-05	0.5043	±	0.0280
3481.915610	0010	7	5	s	E'' A2''		7	6	s	A2''A2''	0.0095	±	0.0006	0.4244E-04	±	0.2681E-05	0.8113	±	0.0545
3482.034500	0010	3	3	a	A2''E''		2	2	a	E' E''	0.0739	±	0.0018	0.7287E-04	±	0.1775E-05	0.5926	±	0.0150
3482.460610	0010	3	3	s	A2''E''		2	2	s	E' E''	0.0760	±	0.0019	0.7493E-04	±	0.1873E-05	0.5900	±	0.0156
3483.950400	0010	6	5	a	E'' A2''		6	6	a	A1''A2''	0.0114	±	0.0003	0.4851E-04	±	0.1277E-05	0.5574	±	0.0176
3484.504660	0010	6	5	s	E'' A2''		6	6	s	A2''A2''	0.0116	±	0.0003	0.4936E-04	±	0.1276E-05	0.5859	±	0.0164
3489.013770	1000	8	4	s	E' E''		7	4	a	E' E''	0.0464	±	0.0014	0.6864E-03	±	0.2071E-04	0.3501	±	0.0109
3489.051530	1000	8	5	s	E'' E''		7	5	a	E'' E''	0.0572	±	0.0016	0.8872E-03	±	0.2482E-04	0.4345	±	0.0112
3489.104530	0010	3	2	a	E' E''		2	1	a	E'' E''	0.0441	±	0.0012	0.6872E-04	±	0.1870E-05	0.5007	±	0.0189
3489.286080	1000	8	6	s	A2''A2''		7	6	a	A1''A2''	0.0869	±	0.0022	0.7709E-03	±	0.1952E-04	0.5243	±	0.0132
3489.525710	0010	3	2	s	E'' E''		2	1	s	E'' E''	0.0429	±	0.0011	0.6684E-04	±	0.1714E-05	0.4582	±	0.0115
3489.740500	1000	8	7	s	E'' E''		7	7	a	E' E''	0.0236	±	0.0006	0.6186E-03	±	0.1573E-04	0.5784	±	0.0156
3491.230800	1000	8	4	a	E' E''		7	4	s	E' E''	0.0492	±	0.0012	0.7274E-03	±	0.1774E-04	0.4566	±	0.0125
3491.257410	1000	8	3	a	A1''A2''		7	3	s	A2''A2''	0.1180	±	0.0030	0.8620E-03	±	0.2192E-04	0.3882	±	0.0100
3491.299240	1000	8	2	a	E' E''		7	2	s	E' E''	0.0617	±	0.0015	0.9029E-03	±	0.2195E-04	0.2599	±	0.0077
3491.353590	1000	8	1	a	E'' E''		7	1	s	E'' E''	0.0498	±	0.0015	0.7319E-03	±	0.2204E-04	0.2226	±	0.0093
3491.373420	1000	8	0	a	A1''A2''		7	0	s	A2''A2''	0.1097	±	0.0028	0.8076E-03	±	0.2061E-04	0.2063	±	0.0067
3491.473880	1000	8	5	a	E'' E''		7	5	s	E'' E''	0.0510	±	0.0013	0.7905E-03	±	0.2015E-04	0.4788	±	0.0125
3491.950290	1000	8	7	a	E'' E''		7	7	s	E'' E''	0.0304	±	0.0008	0.7964E-03	±	0.2096E-04	0.5748	±	0.0150
3493.740020	0010	4	4	a	E' A2''		3	3	a	A1''A2''	0.1610	±	0.0040	0.6904E-04	±	0.1715E-05	0.6015	±	0.0155
3494.168270	0010	4	4	s	E' A2''		3	3	s	A2''A2''	0.1640	±	0.0041	0.7032E-04	±	0.1758E-05	0.6002	±	0.0150
3496.529530	0010	3	1	a	E'' A2''		2	0	a	A1''A2''	0.0875	±	0.0022	0.1154E-03	±	0.2903E-05	0.3053	±	0.0081
3500.439120	0010	4	3	a	A1''E''		3	2	a	E' E''	0.0580	±	0.0015	0.7245E-04	±	0.1874E-05	0.5878	±	0.0184
3500.853130	0010	4	3	s	A1''E''		3	2	s	E' E''	0.0501	±	0.0013	0.6257E-04	±	0.1624E-05	0.5261	±	0.0139
3505.436430	0010	5	5	a	E'' E''		4	4	a	E' E''	0.0748	±	0.0019	0.6457E-04	±	0.1640E-05	0.6032	±	0.0154
3505.870040	0010	5	5	s	E'' E''		4	4	s	E' E''	0.0762	±	0.0019	0.6577E-04	±	0.1640E-05	0.5893	±	0.0155
3507.482690	0010	4	2	a	E' E''		3	1	a	E'' E''	0.0301	±	0.0007	0.5545E-04	±	0.1289E-05	0.4297	±	0.0110
3507.897120	0010	4	2	s	E' E''		3	1	s	E'' E''	0.0289	±	0.0007	0.5323E-04	±	0.1289E-05	0.4050	±	0.0105
3509.010410	1000	9	3	s	A2''A2''		8												

Annexes

3525.621640	1000	10	8	a	E' E''	9	8	s	E' E'	0.0131 ± 0.0005	0.6985E-03 ± 0.2666E-04	0.5415 ± 0.0175
3525.851320	0010	5	2	s	E' E'	4	1	s	E'' E''	0.0176 ± 0.0004	0.4239E-04 ± 0.9635E-06	0.3879 ± 0.0104
3527.677770	1000	10	9	a	A1"A2'	9	9	s	A2"A2''	0.0248 ± 0.0006	0.9228E-03 ± 0.2232E-04	0.6257 ± 0.0163
3528.785670	0010	7	7	a	E'' A2'	6	6	a	A1"A2''	0.0959 ± 0.0024	0.5756E-04 ± 0.1441E-05	0.5861 ± 0.0147
3529.240260	0010	7	7	s	E'' A2''	6	6	s	A2'A2'	0.0972 ± 0.0026	0.5833E-04 ± 0.1560E-05	0.5741 ± 0.0150
3529.373190	0010	6	4	a	E' A2''	5	3	a	A1"A2''	0.0453 ± 0.0012	0.4286E-04 ± 0.1135E-05	0.4693 ± 0.0120
3529.769000	0010	6	4	s	E' A2''	5	3	s	A2"A2''	0.0477 ± 0.0012	0.4513E-04 ± 0.1135E-05	0.4796 ± 0.0128
3530.393760	1000	10	2	s	E' E'	9	2	a	E' E''	0.0094 ± 0.0003	0.5418E-03 ± 0.1729E-04	0.2084 ± 0.0067
3532.882580	0010	5	1	a	E'' A2'	4	0	a	A1"A2''	0.0432 ± 0.0011	0.7401E-04 ± 0.1885E-05	0.3239 ± 0.0089
3534.395150	0010	7	6	a	A2'E''	6	5	a	E'' E'	0.0292 ± 0.0007	0.4977E-04 ± 0.1193E-05	0.5694 ± 0.0144
3534.831290	0010	7	6	s	A2'E'	6	5	s	E'' E''	0.0290 ± 0.0007	0.4942E-04 ± 0.1193E-05	0.5387 ± 0.0137
3535.916040	0010	6	3	a	A1"E''	5	2	a	E' E''	0.0118 ± 0.0003	0.3047E-04 ± 0.7747E-06	0.4004 ± 0.0122
3536.399360	0010	6	3	s	A1"E''	5	2	s	E' E''	0.0177 ± 0.0005	0.4570E-04 ± 0.1291E-05	0.4741 ± 0.0168
3536.913830	1000	10	1	a	E'' E'	9	1	s	E'' E''	0.0074 ± 0.0002	0.4350E-03 ± 0.1117E-04	0.1660 ± 0.0052
3537.043050	1000	10	2	a	E' E''	9	2	s	E' E''	0.0077 ± 0.0002	0.4430E-03 ± 0.1151E-04	0.2123 ± 0.0078
3540.307760	0010	7	5	a	E'' E'	6	4	a	E' E''	0.0167 ± 0.0006	0.3946E-04 ± 0.1418E-05	0.5233 ± 0.0224
3540.430600	0010	8	8	a	E' E''	7	7	a	E'' E'	0.0337 ± 0.0009	0.5442E-04 ± 0.1453E-05	0.5834 ± 0.0164
3540.629300	0010	5	0	a	A2'E''	4	1	a	E'' E''	0.0063 ± 0.0002	0.3173E-04 ± 0.1007E-05	0.3593 ± 0.0205
3540.675650	0010	7	5	s	E'' E''	6	4	s	E' E'	0.0162 ± 0.0004	0.3827E-04 ± 0.9450E-06	0.4653 ± 0.0118
3540.900800	0010	8	8	s	E' E'	7	7	s	E'' E''	0.0357 ± 0.0009	0.5764E-04 ± 0.1453E-05	0.5721 ± 0.0164
3541.035300	0010	5	0	s	A2'E'	4	1	s	E'' E''	0.0077 ± 0.0002	0.3878E-04 ± 0.1007E-05	0.2688 ± 0.0092
3543.042410	0010	6	2	a	E' E''	5	1	a	E'' E'	0.0099 ± 0.0003	0.3461E-04 ± 0.1049E-05	0.3895 ± 0.0225
3543.386090	0010	6	2	s	E' E'	5	1	s	E'' E''	0.0093 ± 0.0002	0.3251E-04 ± 0.6991E-06	0.3644 ± 0.0097
3544.579470	1000	11	9	a	A1"A2'	10	9	s	A2"A2''	0.0176 ± 0.0004	0.8939E-03 ± 0.2032E-04	0.5205 ± 0.0144
3545.688470	0010	8	7	a	E'' A2'	7	6	a	A1"A2''	0.0392 ± 0.0010	0.4563E-04 ± 0.1164E-05	0.5408 ± 0.0140
3546.126470	0010	8	7	s	E'' A2''	7	6	s	A2'A2'	0.0404 ± 0.0010	0.4702E-04 ± 0.1164E-05	0.5336 ± 0.0133
3546.453200	0010	7	4	a	E' A2''	6	3	a	A1"A2''	0.0170 ± 0.0005	0.2726E-04 ± 0.8018E-06	0.4132 ± 0.0159
3546.941940	0010	7	4	s	E' A2''	6	3	s	A2"A2''	0.0209 ± 0.0006	0.3351E-04 ± 0.9621E-06	0.4367 ± 0.0132
3550.762680	0010	6	1	s	E'' A2''	5	0	s	A2'A2'	0.0229 ± 0.0006	0.5422E-04 ± 0.1421E-05	0.2957 ± 0.0080
3551.233580	0010	8	6	a	A1'E''	7	5	a	E'' E'	0.0114 ± 0.0003	0.3723E-04 ± 0.9796E-06	0.4869 ± 0.0126
3551.677570	0010	8	6	s	A1'E''	7	5	s	E'' E''	0.0119 ± 0.0003	0.3885E-04 ± 0.9795E-06	0.4844 ± 0.0129
3552.051090	0010	9	9	a	A1'E'	8	8	a	E' E''	0.0230 ± 0.0006	0.5405E-04 ± 0.1410E-05	0.6035 ± 0.0163
3552.541700	0010	9	9	s	A2"E''	8	8	s	E' E'	0.0225 ± 0.0006	0.5286E-04 ± 0.1410E-05	0.5621 ± 0.0148
3553.222530	0010	7	3	a	A2"E'	6	2	a	E' E''	0.0071 ± 0.0002	0.3037E-04 ± 0.8554E-06	0.3998 ± 0.0127
3553.539900	0010	7	3	s	A2"E''	6	2	s	E' E'	0.0066 ± 0.0002	0.2823E-04 ± 0.8554E-06	0.3654 ± 0.0110
3556.967820	0010	9	8	a	E' E''	8	7	a	E'' E''	0.0115 ± 0.0003	0.3975E-04 ± 0.1037E-05	0.4934 ± 0.0157
3556.996230	0010	8	5	a	E'' E'	7	4	a	E' E''	0.0076 ± 0.0004	0.3393E-04 ± 0.1786E-05	0.5474 ± 0.0250
3557.416020	0010	9	8	s	E' E''	8	7	s	E'' E''	0.0131 ± 0.0004	0.4527E-04 ± 0.1382E-05	0.5702 ± 0.0281
3557.474730	0010	8	5	s	E'' E''	7	4	s	E' E''	0.0074 ± 0.0002	0.3304E-04 ± 0.8929E-06	0.3942 ± 0.0107
3558.143980	0010	6	0	a	A1'E''	5	1	a	E'' E'	0.0036 ± 0.0001	0.2339E-04 ± 0.6498E-06	0.3796 ± 0.0384
3558.532040	0010	6	0	s	A1'E'	5	1	s	E'' E''	0.0036 ± 0.0001	0.2339E-04 ± 0.6497E-06	0.3276 ± 0.0106
3560.166540	0010	7	2	a	E' E''	6	1	a	E'' E'	0.0040 ± 0.0001	0.2251E-04 ± 0.5629E-06	0.3253 ± 0.0329
3560.496050	0010	7	2	s	E' E'	6	1	s	E'' E''	0.0042 ± 0.0001	0.2364E-04 ± 0.5628E-06	0.3146 ± 0.0134
3562.150780	0010	9	7	a	E'' A2'	8	6	a	A1"A2''	0.0142 ± 0.0004	0.3503E-04 ± 0.9868E-06	0.4919 ± 0.0156
3562.584010	0010	9	7	s	E'' A2''	8	6	s	A2'A2'	0.0147 ± 0.0004	0.3626E-04 ± 0.9866E-06	0.4782 ± 0.0140
3563.410290	0010	8	4	a	E' A2''	7	3	a	A1"A2''	0.0088 ± 0.0002	0.2624E-04 ± 0.5965E-06	0.3912 ± 0.0115
3563.652270	0010	10	10	a	A1"A2''	9	9	a	A1"A2''	0.0264 ± 0.0008	0.4862E-04 ± 0.1473E-05	0.5574 ± 0.0178
3563.688830	0010	8	4	s	E' A2''	7	3	s	A2"A2''	0.0084 ± 0.0005	0.2505E-04 ± 0.1491E-05	0.4598 ± 0.0214
3564.167260	0010	10	10	s	E' A2''	9	9	s	A2"A2''	0.0300 ± 0.0007	0.5524E-04 ± 0.1289E-05	0.5985 ± 0.0152
3567.506960	0010	7	1	a	E'' A2'	6	0	a	A1"A2''	0.0111 ± 0.0003	0.4080E-04 ± 0.1103E-05	0.2567 ± 0.0095
3573.064820	0010	10	8	a	E' E''	9	7	a	E'' E''	0.0040 ± 0.0001	0.3235E-04 ± 0.8088E-06	0.4401 ± 0.0202
3573.521160	0010	10	8	s	E' E''	9	7	s	E'' E''	0.0046 ± 0.0002	0.3720E-04 ± 0.1617E-05	0.5520 ± 0.0317
3576.875890	0010	8	2	a	E' E''	7	1	a	E'' E'	0.0017 ± 0.0001	0.1707E-04 ± 0.1004E-05	0.3282 ± 0.0457
3577.182840	0010	8	2	s	E' E'	7	1	s	E'' E''	0.0018 ± 0.0001	0.1807E-04 ± 0.1004E-05	0.3350 ± 0.0159
3578.080360	0010	10	7	a	E'' A2'	9	6	a	A1"A2''	0.0041 ± 0.0001	0.2346E-04 ± 0.5721E-06	0.4148 ± 0.0195
3578.621390	0010	10	7	s	E'' A2''	9	6	s	A2'A2'	0.0050 ± 0.0002	0.2860E-04 ± 0.1144E-05	0.4167 ± 0.0182
3584.505090	0010	8	1	s	E'' A2'	7	0	s	A2'A2'	0.0039 ± 0.0001	0.2486E-04 ± 0.6374E-06	0.2199 ± 0.0208
3078.804070	0002	5	4	a	E' A2''	6	3	a	A1"A2'	0.0016 ± 0.0001	0.4630E-04 ± 0.2894E-05	0.4830 ± 0.0354
3081.093020	0002	6	3	s	A2"E''	7	2	s	E' E'	0.0010 ± 0.0001	0.4341E-04 ± 0.4341E-05	0.3221 ± 0.0348
3085.709570	0002	6	4	s	E' E'	7	4	a	E' E''	0.0010 ± 0.0001	0.2501E-04 ± 0.2501E-05	0.5663 ± 0.0589
3086.220860	0002	7	3	a	A1"A2'	8	3	s	A2"A2''	0.0011 ± 0.0001	0.2240E-04 ± 0.2036E-05	0.2697 ± 0.0206
3087.133350	0002	8	1	s	E'' A2''	9	0	s	A2'A2'	0.0015 ± 0.0001	0.6347E-04 ± 0.4232E-05	0.1277 ± 0.0076
3090.362590	0002	6	3	s	A2"A2''	7	3	a	A1"A2'	0.0025 ± 0.0001	0.2829E-04 ± 0.1131E-05	0.3542 ± 0.0109
3091.691900	0002	6	1	a	E' E'	7	1	s	E'' E''	0.0011 ± 0.0001	0.2389E-04 ± 0.2172E-05	0.3289 ± 0.0315
3095.000510	0002	5	3	s	A1'E''	6	2	s	E' E'	0.0012 ± 0.0001	0.3776E-04 ± 0.3147E-05	0.3636 ± 0.0251
3097.760130	0002	6	3	a	A1"A2'	7	3	s	A2"A2''	0.0032 ± 0.0001	0.3612E-04 ± 0.1129E-05	0.4141 ± 0.0307
3099.710960	0002	6	2	a	E' E''	7	1	a	E'' E'	0.0011 ± 0.0001	0.3337E-04 ± 0.3033E-05	0.3093 ± 0.0278
3100.220520	0002	5	4	s	E' E''	6	4	a	E' E''	0.0018 ± 0.0001	0.3042E-04 ± 0.1690E-05	0.6085 ± 0.0275
3103.653560	0002	7	1	a	E'' A2'	8	0	a	A1"A2''	0.0034 ± 0.0001	0.6914E-04 ± 0.2034E-05	0.2133 ± 0.0083
3104.333920	0002	5	3	s	A2"A2''	6	3	a	A1"A2'	0.0042 ± 0.0001	0.3013E-04 ± 0.7174E-06	0.4326 ± 0.0143
3104.909460	0002	5	1	s	E'' E''	6	1	a	E'' E'	0.0028 ± 0.0001	0.3706E-04 ± 0.1324E-05	0.3704 ± 0.0155
3105.930610	0002	5	0	s	A2'A2'	6	0	a	A1"A2''	0.0056 ± 0.0002	0.3143E-04 ± 0.1123E-05	0.2673 ± 0.0090
3108.537470	0002	5	1	a	E'' E'	6	1	s	E'' E''	0.0024 ± 0.0001	0.3173E-04 ± 0.1322E-05	0.3287 ± 0.0166
3109.262590	0002	5	2	s	E' E'	6	2	a	E' E''	0.0017 ± 0.0001	0.2130E-04 ± 0.1253E-05	0.3612 ± 0.0181
3109.938830	0002	4	3	s	A2"E''	5	2	s	E' E'	0.0013 ± 0.0001	0.3804E-04 ± 0.2926E-05	0.5252 ± 0.0285
3110.282350	0002	5	3	a	A1"A2'	6	3	s	A2"A2''	0.0036 ± 0.0001	0.2578E-04 ± 0.7161E-06	0.4058 ± 0.0145
3110.855880	0002	4	3	a	A2'E''	5	2	a	E' E''	0.0016 ± 0.0001	0.4681E-04 ± 0.2925E-05	0.5388 ± 0.0428
3112.015550	0002	6	1	s	E'' A2''	7	0	s	A2'A2'	0.0058 ± 0.0002	0.6370E-04 ± 0.2197E-05	0.2617 ± 0.0077
3113.522390	0002	7	0	s	A2'E'	8	1	s	E'' E''	0.0011 ± 0.0001	0.3408E-04 ± 0.3098E-05	0.2475 ± 0.0131
3115.053210	0002	5	2	a	E' E''	6	2	s	E' E'	0.0018 ± 0.0001	0.2251E-04 ± 0.1251E-05	0.3641 ± 0.0214
3115.312580	0002	7	1	s	E'' E''	8	1	a	E'' E'	0.0011 ± 0.0001	0.4380E-04 ± 0.3981E-05	0.2182 ± 0.0098
3115.715080	0002	4	4	s	E' E'	5	4	a	E' E''	0.0017 ± 0.0001	0.4803E-04 ± 0.2825E-05	0.5886 ± 0.0231
3119.570190	0002	4	3	s	A2'A2''	5	3	a	A1"A2'	0.0065 ± 0.0003	0.3467E-04 ± 0.1600E-05	0.4968 ± 0.0264
3122.256840	0002	4	1	s	E'' E''	5	1	a	E'' E'	0.0044 ± 0.0001	0.4060E-04 ± 0.9227E-06	0.3185 ± 0.0129
3124.174290	0002	4	3	a	A1"A2'	5	3	s	A2"A2''	0.0052 ± 0.0002	0.2770E-04	

3135.938960	0002	3	3	s	A2"A2"	4	3	a	A1"A2'	0.0050	±	0.0002	0.4908E-04	±	0.1963E-05	0.5565	±	0.0144
3138.723590	0002	3	2	s	E' E'	4	2	a	E' E'	0.0042	±	0.0001	0.3005E-04	±	0.7154E-06	0.4510	±	0.0151
3139.622300	0002	5	0	s	A2'E'	6	1	s	E' E'	0.0036	±	0.0001	0.3366E-04	±	0.9350E-06	0.2988	±	0.0134
3139.783200	0002	3	1	s	E" E"	4	1	a	E" E"	0.0061	±	0.0002	0.4604E-04	±	0.1510E-05	0.3411	±	0.0108
3140.573130	0002	5	1	s	E" E"	6	1	a	E" E"	0.0013	±	0.0001	0.1701E-04	±	0.1309E-05	0.2714	±	0.0087
3140.656840	0002	4	1	s	E" A2'	5	0	s	A2'A2'	0.0126	±	0.0003	0.5883E-04	±	0.1401E-05	0.3133	±	0.0105
3141.025180	0002	8	2	a	E' A2'	9	3	a	A1'A2'	0.0014	±	0.0001	0.2714E-04	±	0.1938E-05	0.2149	±	0.0082
3142.002180	0002	7	2	s	E' A2'	8	3	s	A2"A2"	0.0040	±	0.0002	0.3491E-04	±	0.1746E-05	0.3244	±	0.0210
3142.390670	0002	3	2	a	E' E"	4	2	s	E' E'	0.0044	±	0.0001	0.3144E-04	±	0.7146E-06	0.4459	±	0.0151
3142.665850	0002	5	0	a	A2'E"	6	1	a	E" E'	0.0024	±	0.0001	0.2242E-04	±	0.9341E-06	0.2565	±	0.0150
3143.686840	0002	6	1	a	E" E'	7	2	a	E' E'	0.0022	±	0.0001	0.2600E-04	±	0.1182E-05	0.2793	±	0.0151
3145.479630	0002	10	10	s	E' E'	11	11	s	E" E"	0.0022	±	0.0001	0.3060E-04	±	0.1391E-05	0.5029	±	0.0248
3146.680960	0002	6	2	s	E' A2'	7	3	s	A2"A2"	0.0027	±	0.0001	0.1167E-04	±	0.4321E-06	0.3811	±	0.0173
3150.449680	0002	8	4	s	E' E'	9	5	s	E" E"	0.0025	±	0.0001	0.5291E-04	±	0.2117E-05	0.4144	±	0.0139
3150.553500	0002	7	7	s	E" A2"	7	6	s	A2'A2'	0.0044	±	0.0001	0.4020E-04	±	0.9136E-06	0.5543	±	0.0174
3151.010790	0002	7	7	a	E" A2'	7	6	a	A1'A2"	0.0037	±	0.0001	0.3380E-04	±	0.9135E-06	0.6257	±	0.0323
3151.074310	0002	9	8	s	E' A2'	10	9	s	A2"A2"	0.0053	±	0.0002	0.3207E-04	±	0.1210E-05	0.5357	±	0.0330
3151.342910	0002	8	6	s	A1'E'	9	7	s	E" E"	0.0040	±	0.0001	0.4195E-04	±	0.1049E-05	0.4412	±	0.0192
3152.163190	0002	5	1	s	E" E"	6	2	s	E' E'	0.0036	±	0.0001	0.2384E-04	±	0.6621E-06	0.3261	±	0.0111
3154.334810	0002	4	0	s	A1'E"	5	1	s	E' E"	0.0049	±	0.0002	0.2983E-04	±	0.1218E-05	0.2920	±	0.0097
3154.717820	0002	9	8	a	E' A2"	10	9	a	A1'A2'	0.0048	±	0.0002	0.2901E-04	±	0.1209E-05	0.4780	±	0.0202
3155.034280	0002	4	1	s	E" E"	5	1	a	E' E'	0.0012	±	0.0001	0.1096E-04	±	0.9131E-06	0.2911	±	0.0213
3155.684120	0002	5	1	a	E" E"	6	2	a	E' E'	0.0041	±	0.0001	0.2712E-04	±	0.6614E-06	0.3163	±	0.0108
3155.946400	0002	2	2	s	E' E'	3	2	a	E' E'	0.0038	±	0.0001	0.5507E-04	±	0.1449E-05	0.5383	±	0.0216
3156.524960	0002	4	0	a	A1'E"	5	1	a	E" E'	0.0036	±	0.0001	0.2190E-04	±	0.6084E-06	0.3019	±	0.0105
3156.882270	0002	7	5	s	E" A2"	8	6	s	A2'A2'	0.0084	±	0.0002	0.2732E-04	±	0.6504E-06	0.4725	±	0.0125
3157.528920	0002	2	1	s	E" E"	3	1	a	E" E'	0.0069	±	0.0002	0.5276E-04	±	0.1529E-05	0.3484	±	0.0171
3157.805820	0002	3	1	a	E" A2'	4	0	a	A1'A2"	0.0146	±	0.0005	0.5578E-04	±	0.1910E-05	0.3217	±	0.0160
3158.056110	0002	8	7	s	E" A2"	8	6	s	A2'A2'	0.0035	±	0.0001	0.3654E-04	±	0.1044E-05	0.5350	±	0.0256
3158.628580	0002	8	7	s	E" E"	9	8	s	E' E'	0.0033	±	0.0001	0.2331E-04	±	0.7062E-06	0.5341	±	0.0223
3160.744310	0002	2	1	a	E" E"	3	1	s	E" E"	0.0056	±	0.0002	0.4277E-04	±	0.1528E-05	0.3646	±	0.0110
3161.244700	0002	2	0	a	A1'A2"	3	0	s	A2'A2'	0.0139	±	0.0004	0.3603E-04	±	0.1037E-05	0.2224	±	0.0117
3161.486810	0002	8	7	a	E" E'	9	8	a	E' E"	0.0036	±	0.0001	0.2540E-04	±	0.7056E-06	0.5147	±	0.0181
3163.242530	0002	8	8	s	E' A2'	9	9	s	A2"A2"	0.0129	±	0.0003	0.2978E-04	±	0.6925E-06	0.5368	±	0.0163
3164.776680	0002	5	2	a	E' A2'	6	3	a	A1'A2'	0.0132	±	0.0003	0.3096E-04	±	0.7037E-06	0.3903	±	0.0104
3165.082160	0002	6	6	a	A1'E"	6	5	a	E" E"	0.0029	±	0.0001	0.3299E-04	±	0.1138E-05	0.7481	±	0.0372
3165.316520	0002	5	2	s	E' A2'	6	3	s	A2"A2"	0.0123	±	0.0003	0.2885E-04	±	0.7036E-06	0.3946	±	0.0118
3165.658550	0002	7	6	s	A2'E"	8	7	s	E" E"	0.0073	±	0.0003	0.3252E-04	±	0.1336E-05	0.5716	±	0.0277
3165.895200	0002	8	8	a	E' A2'	9	9	a	A1'A2'	0.0115	±	0.0003	0.2652E-04	±	0.6920E-06	0.5309	±	0.0133
3166.240470	0002	6	3	a	A2'E"	7	4	a	E' E"	0.0045	±	0.0001	0.2792E-04	±	0.6205E-06	0.4050	±	0.0125
3166.726590	0002	4	1	s	E" E"	5	2	s	E' E"	0.0059	±	0.0002	0.2422E-04	±	0.8211E-06	0.3587	±	0.0114
3167.856940	0002	7	6	a	A2'E"	8	7	a	E" E'	0.0071	±	0.0003	0.3160E-04	±	0.1335E-05	0.6044	±	0.0212
3168.891760	0002	9	7	a	E" A2'	9	6	a	A1'A2"	0.0016	±	0.0001	0.2766E-04	±	0.1729E-05	0.4972	±	0.0318
3169.195250	0002	4	1	a	E" E"	5	2	a	E' E"	0.0066	±	0.0002	0.2708E-04	±	0.8205E-06	0.3817	±	0.0115
3170.172430	0002	3	0	s	A2'E'	4	1	s	E' E"	0.0062	±	0.0002	0.2781E-04	±	0.8971E-06	0.2941	±	0.0086
3171.096490	0002	7	6	s	A1'E"	7	5	s	E" E"	0.0019	±	0.0001	0.2262E-04	±	0.1191E-05	0.5446	±	0.0295
3171.718320	0002	3	0	a	A2'E"	4	1	a	E" E"	0.0126	±	0.0004	0.5649E-04	±	0.1793E-05	0.4239	±	0.0168
3172.050770	0002	7	6	a	E" E"	7	5	a	E" E"	0.0024	±	0.0001	0.2856E-04	±	0.1190E-05	0.4667	±	0.0290
3172.370760	0002	6	5	s	E" A2"	7	6	s	A2'A2'	0.0174	±	0.0005	0.2657E-04	±	0.7634E-06	0.5172	±	0.0142
3173.034940	0002	6	5	a	E" A2'	7	6	a	A1'A2"	0.0119	±	0.0003	0.1816E-04	±	0.4579E-06	0.5504	±	0.0147
3173.548120	0002	2	1	s	E" A2"	3	0	s	A2'A2'	0.0140	±	0.0004	0.5422E-04	±	0.1549E-05	0.3680	±	0.0148
3173.918110	0002	7	7	a	E" E"	8	8	a	E' E"	0.0094	±	0.0003	0.2789E-04	±	0.8903E-06	0.6010	±	0.0168
3174.619670	0002	5	3	s	A2'E"	6	4	s	E' E'	0.0080	±	0.0002	0.2641E-04	±	0.6602E-06	0.4571	±	0.0131
3176.294820	0002	1	0	s	A2'A2'	2	0	a	A1'A2"	0.0135	±	0.0003	0.3907E-04	±	0.8682E-06	0.2313	±	0.0064
3177.714610	0002	4	2	s	E' A2'	5	3	s	A2"A2"	0.0190	±	0.0005	0.2665E-04	±	0.7013E-06	0.4382	±	0.0115
3177.922680	0002	5	4	s	E' E'	6	5	s	E" E"	0.0085	±	0.0002	0.1951E-04	±	0.4591E-06	0.5347	±	0.0139
3178.661050	0002	1	1	a	E" E"	2	1	s	E" E"	0.0057	±	0.0002	0.6475E-04	±	0.2272E-05	0.5609	±	0.0177
3179.784310	0002	5	4	a	E' E"	6	5	a	E" E'	0.0079	±	0.0002	0.1812E-04	±	0.4589E-06	0.4940	±	0.0134
3179.910090	0002	6	6	s	A2'E"	7	7	s	E" E"	0.0131	±	0.0003	0.2706E-04	±	0.6198E-06	0.5638	±	0.0142
3181.686790	0002	6	6	a	A2'E"	7	7	a	E" E"	0.0128	±	0.0004	0.2643E-04	±	0.8259E-06	0.5951	±	0.0240
3181.936020	0002	4	2	a	E' A2"	5	3	a	A1'A2'	0.0166	±	0.0005	0.2325E-04	±	0.7004E-06	0.4229	±	0.0114
3182.492210	0002	3	1	s	E" E"	4	2	s	E' E'	0.0086	±	0.0002	0.2427E-04	±	0.5644E-06	0.3719	±	0.0117
3183.962570	0002	6	5	s	E" E"	6	4	s	E' E'	0.0043	±	0.0002	0.3118E-04	±	0.1450E-05	0.5405	±	0.0501
3184.189070	0002	3	1	a	E" E"	4	2	a	E' E"	0.0089	±	0.0002	0.2510E-04	±	0.5641E-06	0.3743	±	0.0155
3184.925060	0002	6	5	a	E" E"	6	4	a	E' E"	0.0041	±	0.0001	0.2972E-04	±	0.7248E-06	0.4968	±	0.0219
3187.093960	0002	2	0	s	A1'E"	3	1	s	E' E"	0.0067	±	0.0003	0.2538E-04	±	0.1136E-05	0.3493	±	0.0235
3187.781980	0002	5	5	s	E" A2"	6	6	s	A2'A2'	0.0328	±	0.0008	0.2565E-04	±	0.6256E-06	0.5794	±	0.0152
3188.185580	0002	2	0	a	A1'E"	3	1	a	E" E"	0.0058	±	0.0002	0.2196E-04	±	0.7572E-06	0.3131	±	0.0134
3188.554070	0002	4	3	s	A1'E"	5	4	s	E' E'	0.0124	±	0.0003	0.2377E-04	±	0.5752E-06	0.4901	±	0.0178
3188.867410	0002	5	5	a	E" A2'	6	6	a	A1'A2"	0.0268	±	0.0007	0.2095E-04	±	0.5472E-06	0.5675	±	0.0141
3190.407820	0002	7	5	s	E" E"	7	4	s	E' E'	0.0027	±	0.0001	0.2710E-04	±	0.1004E-05	0.4824	±	0.0158
3191.164160	0002	4	3	a	A1'E"	5	4	a	E' E"	0.0106	±	0.0003	0.2031E-04	±	0.5747E-06	0.5086	±	0.0132
319																		

Annexes

3209.918980	0002	4	3	a	A2"E'	4	2	a	E' E"	0.0098	±	0.0003	0.3264E-04	±	0.9993E-06	0.4722	±	0.0126
3210.510390	0002	2	2	s	E' A2'	3	3	s	A2"A2"	0.0353	±	0.0010	0.2297E-04	±	0.6508E-06	0.5861	±	0.0168
3210.584110	0002	7	4	a	E' A2"	7	3	a	A1"A2'	0.0062	±	0.0002	0.2865E-04	±	0.9241E-06	0.3758	±	0.0190
3210.973530	0002	8	8	s	E' E'	8	8	a	E' E"	0.0080	±	0.0002	0.4659E-04	±	0.1165E-05	0.5885	±	0.0184
3211.710650	0002	2	2	a	E' A2'	3	3	a	A1"A2'	0.0342	±	0.0009	0.2225E-04	±	0.5855E-06	0.5844	±	0.0175
3213.434840	0002	6	6	s	A2'A2'	6	6	a	A1'A2"	0.0306	±	0.0008	0.4687E-04	±	0.1225E-05	0.5625	±	0.0179
3213.711220	0002	5	3	s	A1"E"	5	2	s	E' E'	0.0062	±	0.0002	0.2394E-04	±	0.7723E-06	0.4219	±	0.0122
3214.960300	0002	4	4	s	E' E'	4	4	a	E' E"	0.0193	±	0.0005	0.4523E-04	±	0.1172E-05	0.5833	±	0.0158
3215.203920	0002	8	4	s	E' A2'	8	3	s	A2"A2"	0.0032	±	0.0001	0.2649E-04	±	0.8278E-06	0.3310	±	0.0195
3217.059720	0002	7	7	a	E" E'	7	7	s	E" E"	0.0098	±	0.0003	0.3964E-04	±	0.1214E-05	0.5696	±	0.0198
3217.098050	0002	2	1	s	E" E"	2	1	a	E" E'	0.0054	±	0.0002	0.7273E-04	±	0.2694E-05	0.3870	±	0.0152
3217.358360	0002	1	1	s	E" E"	2	2	s	E' E'	0.0127	±	0.0004	0.2250E-04	±	0.7087E-06	0.5478	±	0.0182
3217.513760	0002	10	9	s	A2"A2"	10	9	a	A1"A2'	0.0043	±	0.0001	0.5636E-04	±	0.1311E-05	0.5011	±	0.0168
3218.193750	0002	1	1	a	E" E'	2	2	a	E' E"	0.0121	±	0.0004	0.2143E-04	±	0.7085E-06	0.5324	±	0.0171
3218.288930	0002	9	8	s	E' E'	9	8	a	E' E"	0.0040	±	0.0003	0.6202E-04	±	0.4651E-05	0.5746	±	0.0547
3218.437200	0002	2	2	a	E' E"	2	2	s	E' E'	0.0145	±	0.0004	0.4623E-04	±	0.1275E-05	0.5806	±	0.0164
3218.708930	0002	4	3	s	A2"A2"	4	3	a	A1"A2'	0.0204	±	0.0006	0.4817E-04	±	0.1417E-05	0.4804	±	0.0237
3218.769630	0002	3	3	a	A1"A2'	3	3	s	A2"A2"	0.0374	±	0.0010	0.4624E-04	±	0.1236E-05	0.6066	±	0.0192
3219.096860	0002	5	4	a	E' E'	5	4	a	E' E"	0.0102	±	0.0004	0.4755E-04	±	0.1865E-05	0.4836	±	0.0191
3219.115710	0002	2	2	a	E' E"	2	1	a	E' E'	0.0081	±	0.0002	0.2726E-04	±	0.6730E-06	0.3962	±	0.0142
3219.157490	0002	7	6	s	A2'A2'	7	6	a	A1'A2"	0.0167	±	0.0004	0.5807E-04	±	0.1391E-05	0.5533	±	0.0149
3220.342180	0002	2	1	a	E" E'	2	1	s	E" E"	0.0030	±	0.0001	0.4037E-04	±	0.1346E-05	0.3791	±	0.0147
3220.588020	0002	5	5	a	E" E"	5	5	s	E" E"	0.0173	±	0.0005	0.4386E-04	±	0.1268E-05	0.5019	±	0.0143
3221.178280	0002	3	2	s	E' E'	3	1	s	E' E"	0.0099	±	0.0003	0.2544E-04	±	0.7709E-06	0.4347	±	0.0159
3221.275350	0002	4	1	s	E" E"	4	1	a	E" E'	0.0021	±	0.0001	0.1030E-03	±	0.4905E-05	0.3925	±	0.0226
3221.797650	0002	3	2	a	E" E"	3	2	s	E' E'	0.0083	±	0.0002	0.5050E-04	±	0.1217E-05	0.4572	±	0.0129
3223.086440	0002	5	3	s	A2"A2"	5	3	a	A1"A2'	0.0170	±	0.0005	0.7979E-04	±	0.2347E-05	0.4064	±	0.0126
3223.359920	0002	4	3	a	A1"A2'	4	3	s	A2"A2"	0.0212	±	0.0005	0.4999E-04	±	0.1179E-05	0.4953	±	0.0136
3223.989950	0002	0	0	s	A1"E'	1	1	s	E" E"	0.0057	±	0.0002	0.2630E-04	±	0.9226E-06	0.5112	±	0.0223
3224.101170	0002	6	4	s	E' E'	6	4	a	E' E"	0.0065	±	0.0002	0.6399E-04	±	0.1969E-05	0.4678	±	0.0125
3224.563630	0002	4	2	s	E' E"	4	1	s	E' E"	0.0074	±	0.0003	0.2014E-04	±	0.8166E-06	0.3721	±	0.0204
3224.634780	0002	0	0	a	A1"E"	1	1	a	E' E'	0.0044	±	0.0001	0.2029E-04	±	0.4612E-06	0.4934	±	0.0271
3224.916520	0002	7	5	s	E" E"	7	5	a	E' E'	0.0053	±	0.0002	0.6453E-04	±	0.2435E-05	0.4698	±	0.0138
3225.502200	0002	8	6	s	A2'A2'	8	6	a	A1'A2"	0.0116	±	0.0003	0.9881E-04	±	0.2556E-05	0.6016	±	0.0170
3225.852260	0002	9	7	s	E" E"	9	7	a	E' E'	0.0050	±	0.0002	0.1321E-03	±	0.5282E-05	0.5044	±	0.0205
3226.338840	0002	4	2	a	E' E"	4	1	a	E' E"	0.0073	±	0.0002	0.1986E-04	±	0.5441E-06	0.3640	±	0.0096
3226.984250	0002	4	2	a	E' E"	4	2	s	E' E'	0.0043	±	0.0001	0.4987E-04	±	0.1160E-05	0.4078	±	0.0170
3228.526530	0002	7	3	a	A1"E"	7	2	a	E' E"	0.0024	±	0.0001	0.2121E-04	±	0.8837E-06	0.3236	±	0.0136
3228.608080	0002	6	3	s	A2"A2"	6	3	a	A1"A2'	0.0060	±	0.0002	0.5943E-04	±	0.1981E-05	0.3949	±	0.0110
3231.286900	0002	1	1	s	E" A2"	1	0	s	A2'A2'	0.0305	±	0.0008	0.4765E-04	±	0.1250E-05	0.4888	±	0.0127
3231.535980	0002	5	2	a	E' E"	5	1	a	E' E'	0.0059	±	0.0002	0.2049E-04	±	0.6947E-06	0.3010	±	0.0103
3232.392700	0002	9	6	s	A2'A2'	9	6	a	A1'A2"	0.0039	±	0.0001	0.8813E-04	±	0.2260E-05	0.4442	±	0.0149
3235.991630	0002	3	1	s	E" A2'	3	0	s	A2'A2'	0.0382	±	0.0010	0.4145E-04	±	0.1085E-05	0.2763	±	0.0070
3241.165700	0002	4	1	a	E" A2'	4	0	a	A1'A2"	0.0286	±	0.0008	0.3548E-04	±	0.9926E-06	0.2904	±	0.0140
3241.936490	0002	7	2	s	E' E'	7	1	s	E' E"	0.0024	±	0.0001	0.2062E-04	±	0.8593E-06	0.2680	±	0.0102
3244.607400	0002	5	1	s	E" A2"	5	0	s	A2'A2'	0.0251	±	0.0006	0.4125E-04	±	0.9861E-06	0.2715	±	0.0078
3244.814390	0002	1	0	s	A2'E"	1	1	s	E" E"	0.0064	±	0.0002	0.1956E-04	±	0.6111E-06	0.4604	±	0.0152
3245.592160	0002	1	0	a	A2'E"	1	1	a	E' E'	0.0060	±	0.0002	0.1833E-04	±	0.6110E-06	0.4664	±	0.0208
3249.542180	0002	3	0	s	A2'E"	3	1	s	E' E"	0.0094	±	0.0003	0.1995E-04	±	0.6368E-06	0.2953	±	0.0084
3251.052050	0002	3	0	a	A2'E"	3	1	a	E' E'	0.0084	±	0.0002	0.1782E-04	±	0.4243E-06	0.2836	±	0.0086
3259.019590	0002	2	1	s	E" E"	2	2	s	E' E'	0.0052	±	0.0002	0.1637E-04	±	0.6297E-06	0.5084	±	0.0144
3260.592810	0002	2	0	a	A1'A2"	1	0	s	A2'A2'	0.0260	±	0.0007	0.6038E-04	±	0.1626E-05	0.2466	±	0.0087
3261.273670	0002	5	0	a	A2'E"	5	1	a	E' E'	0.0056	±	0.0002	0.1799E-04	±	0.6424E-06	0.2841	±	0.0129
3261.899250	0002	3	1	s	E" E"	3	2	s	E' E'	0.0072	±	0.0002	0.1731E-04	±	0.4808E-06	0.4243	±	0.0123
3265.479590	0002	3	3	a	A1"E"	2	2	a	E' E"	0.0158	±	0.0004	0.1655E-04	±	0.4190E-06	0.5682	±	0.0157
3271.440560	0002	4	4	s	E' A2'	3	3	s	A2"A2"	0.0388	±	0.0010	0.1770E-04	±	0.4562E-06	0.5845	±	0.0170
3272.896090	0002	2	1	s	E" A2"	1	0	s	A2'A2'	0.0227	±	0.0006	0.3501E-04	±	0.9255E-06	0.3263	±	0.0084
3273.510910	0002	3	2	s	E' A2'	3	3	s	A2"A2"	0.0084	±	0.0002	0.1532E-04	±	0.3647E-06	0.5782	±	0.0168
3276.278300	0002	7	0	a	A2'E"	7	1	a	E' E'	0.0019	±	0.0001	0.1558E-04	±	0.8199E-06	0.1994	±	0.0089
3278.167480	0002	5	5	a	E" E"	4	4	a	E' E"	0.0190	±	0.0005	0.1747E-04	±	0.4597E-06	0.5814	±	0.0149
3278.685290	0002	3	1	s	E" E"	2	1	a	E' E"	0.0109	±	0.0003	0.4502E-04	±	0.1239E-05	0.3694	±	0.0098
3279.329630	0002	3	0	s	A2'A2'	2	0	a	A1'A2"	0.0344	±	0.0009	0.6428E-04	±	0.1682E-05	0.2421	±	0.0067
3280.776020	0002	3	2	s	E' E'	2	1	s	E" E"	0.0069	±	0.0002	0.1139E-04	±	0.3302E-06	0.4988	±	0.0150
3281.074690	0002	4	2	a	E' A2"	4	3	a	A1"A2'	0.0096	±	0.0003	0.1430E-04	±	0.4467E-06	0.4632	±	0.0131
3281.423740	0002	3	2	a	E' E"	2	2	s	E' E'	0.0118	±	0.0003	0.7380E-04	±	0.1876E-05	0.5663	±	0.0162
3282.341480	0002	3	1	a	E" E'	2	1	s	E' E"	0.0194	±	0.0005	0.8003E-04	±	0.2063E-05	0.3827	±	0.0097
3283.527410	0002	5	2	a	E' A2"	5	3	a	A1"A2'	0.0092	±	0.0002	0.1589E-04	±	0.3455E-06	0.4198	±	0.0124
3284.984540	0002	6	2	s	E' A2'	6	3	s	A2"A2"	0.0080	±	0.0004	0.1947E-04	±	0.9735E-06	0.3997	±	0.0398
3288.453930	0002	4	3	s	A2"E"	3	2	s	E' E'	0.0120	±	0.0003	0.1590E-04	±	0.3974E-06	0.5015	±	0.0153
3289.288670	0002	4	3	a	A2'E"	3	2	a	E' E"	0.0100	±	0.0003	0.1324E-04	±	0.3973E-06	0.4902	±	0.0150
3289.437160	0002	7	7	s	E" A2"	6	6	s	A2'A2'	0.0267	±	0.0007	0.1712E-04	±	0.4489E-06	0.5676	±	0.0146
3289.823590	0002	7	7	a	E" A2'	6	6	a	A1'A2"	0.0274	±	0.0007	0.1757E-04	±	0.4488E-06	0.5866	±	0.0169
329																		

3322.223570	0002	5	3	s	A2"A2"	4	3	a	A1"A2'	0.0335 ± 0.0008	0.9699E-04 ± 0.2316E-05	0.4876 ± 0.0129
3323.524520	0002	5	0	s	A2'A2'	4	0	a	A1'A2"	0.0390 ± 0.0010	0.8494E-04 ± 0.2178E-05	0.2943 ± 0.0076
3326.988260	0002	5	2	s	E' E'	4	2	a	E' E"	0.0418 ± 0.0011	0.2015E-03 ± 0.5303E-05	0.5256 ± 0.0130
3337.809560	0002	8	6	a	A1'E"	7	5	a	E" E'	0.0039 ± 0.0001	0.1350E-04 ± 0.3462E-06	0.4528 ± 0.0124
3342.977640	0002	6	4	s	E' E'	5	4	a	E' E"	0.0160 ± 0.0004	0.1264E-03 ± 0.3160E-05	0.5507 ± 0.0175
3344.395680	0002	6	1	s	E" E"	5	1	a	E" E'	0.0201 ± 0.0005	0.1187E-03 ± 0.2953E-05	0.3459 ± 0.0093
3345.856080	0002	5	1	a	E" A2'	4	0	a	A1'A2"	0.0148 ± 0.0004	0.2668E-04 ± 0.7211E-06	0.3170 ± 0.0078
3347.358990	0002	6	3	s	A2"A2"	5	3	a	A1"A2'	0.0338 ± 0.0009	0.1120E-03 ± 0.2983E-05	0.4412 ± 0.0114
3348.481970	0002	6	1	a	E" E'	5	1	s	E" E"	0.0101 ± 0.0003	0.5959E-04 ± 0.1770E-05	0.3328 ± 0.0096
3349.617060	0002	6	0	a	A1'A2"	5	0	s	A2'A2'	0.0283 ± 0.0007	0.8260E-04 ± 0.2043E-05	0.2818 ± 0.0072
3354.104720	0002	6	2	s	E' E'	5	1	s	E" E"	0.0058 ± 0.0002	0.2135E-04 ± 0.7362E-06	0.3431 ± 0.0126
3357.274680	0002	8	5	a	E" E'	7	4	a	E' E"	0.0023 ± 0.0001	0.1085E-04 ± 0.4716E-06	0.5268 ± 0.0327
3363.897110	0002	7	3	s	A1'E"	6	2	s	E' E'	0.0022 ± 0.0001	0.9909E-05 ± 0.4504E-06	0.3470 ± 0.0264
3367.377010	0002	7	0	s	A2'A2'	6	0	a	A1'A2"	0.0288 ± 0.0009	0.1278E-03 ± 0.3994E-05	0.3061 ± 0.0111
3368.766890	0002	6	1	s	E" A2"	5	0	s	A2'A2'	0.0121 ± 0.0003	0.3010E-04 ± 0.7462E-06	0.3000 ± 0.0079
3373.717540	0002	7	3	s	A2"A2"	6	3	a	A1"A2'	0.0249 ± 0.0006	0.1151E-03 ± 0.2773E-05	0.3998 ± 0.0099
3377.400000	0002	8	7	s	E" E"	7	7	a	E" E'	0.0046 ± 0.0002	0.1241E-03 ± 0.5394E-05	0.0163 ± 0.6090
3380.070800	0002	7	2	s	E' E'	6	1	s	E" E"	0.0030 ± 0.0001	0.1773E-04 ± 0.5911E-06	0.3227 ± 0.0110
3383.749860	0002	8	6	s	A2'A2'	7	6	a	A1'A2"	0.0149 ± 0.0004	0.1358E-03 ± 0.3646E-05	0.4941 ± 0.0140
3389.288320	0002	8	5	s	E" E"	7	5	a	E" E'	0.0095 ± 0.0003	0.1512E-03 ± 0.4774E-05	0.4433 ± 0.0112
3400.629630	0002	8	3	s	A2"A2"	7	3	a	A1"A2'	0.0222 ± 0.0006	0.1660E-03 ± 0.4487E-05	0.3136 ± 0.0079
3403.730970	0002	9	7	s	E" E"	8	7	a	E" E'	0.0049 ± 0.0002	0.1499E-03 ± 0.6117E-05	0.4868 ± 0.0198
3438.240780	0002	8	1	s	E" E"	7	1	a	E" E'	0.0045 ± 0.0001	0.6697E-04 ± 0.1488E-05	0.2595 ± 0.0161
3447.162780	0002	8	1	a	E" E'	7	1	s	E" E"	0.0088 ± 0.0002	0.1306E-03 ± 0.2969E-05	0.2236 ± 0.0105
3465.688740	0002	9	1	s	E" E"	8	1	a	E" E'	0.0053 ± 0.0002	0.1494E-03 ± 0.5637E-05	0.2043 ± 0.0054
3485.811190	0002	8	4	s	E' E'	7	5	s	E" E"	0.0032 ± 0.0001	0.1609E-03 ± 0.5028E-05	0.4804 ± 0.0188
3492.245910	0002	10	1	s	E" E"	9	1	a	E" E'	0.0044 ± 0.0001	0.2614E-03 ± 0.5941E-05	0.1730 ± 0.0046
3498.548140	0002	9	5	s	E" A2"	8	6	s	A2'A2'	0.0098 ± 0.0003	0.4907E-03 ± 0.1502E-04	0.4608 ± 0.0180

Annexe 2

Paramètres spectroscopiques de NH₃ : Intensités, carrés des moments de transition et coefficients d'élargissement et de déplacement des raies interdites de la bande 2ν₄.

Transition	σ (cm ⁻¹)	S ₀ (10 ⁻⁴ cm ⁻² .atm ⁻¹)	μ^2 (10 ⁻⁶ D ²)	γ_0 (cm ⁻¹ .atm ⁻¹)	δ_0 (cm ⁻¹ .atm ⁻¹)
^c P(2,0)	3419.20101	13.1 ± 0.5	3.522 ± 0.134	0.2058 ± 0.0056	
^c P(2,1)	3420.40404	14.8 ± 1.2	15.620 ± 1.267	0.2855 ± 0.0354	
^c P(3,2)	3400.00004	28.0 ± 0.3	37.670 ± 0.404	0.2929 ± 0.0065	-0.0408 ± 0.0024
^c P(4,0)	3367.28600	8.6 ± 0.5	2.311 ± 0.134	0.2722 ± 0.0222	0.0378 ± 0.0029
^c P(4,1)	3368.56492	4.6 ± 0.3	3.229 ± 0.239	0.2328 ± 0.0238	
^c P(4,2)	3372.48700	16.9 ± 0.3	11.250 ± 0.200	0.3253 ± 0.0119	
^c P(4,3)	3379.62174	9.5 ± 0.5	8.662 ± 0.455	0.4556 ± 0.0317	0.1198 ± 0.0163
^c P(5,1)	3339.77339	7.9 ± 1.7	6.797 ± 1.466	0.2434 ± 0.0948	
^c P(5,3)	3349.70000	11.0 ± 1.2	5.464 ± 0.596	0.4623 ± 0.0322	-0.2488 ± 0.0327
^c P(7,1)	3278.01700	4.7 ± 0.4	9.629 ± 0.820	0.2631 ± 0.0337	
^c P(7,4)	3294.30702	6.0 ± 0.3	14.061 ± 0.703	0.3860 ± 0.0343	-0.1064 ± 0.0324
^c Q(1,1)	3460.14989	37.3 ± 2.4	21.382 ± 1.375	0.4106 ± 0.0443	0.0700 ± 0.0064
^c Q(2,1)	3455.20300	4.2 ± 0.3	5.267 ± 0.376	0.2271 ± 0.0271	0.1513 ± 0.0455
^c Q(2,2)	3459.59695	47.7 ± 0.8	14.150 ± 0.237	0.3284 ± 0.0128	0.0546 ± 0.0061
^c Q(3,1)	3447.89710	3.4 ± 0.5	8.162 ± 1.200	0.2387 ± 0.0499	
^c Q(3,3)	3459.05220	36.4 ± 0.3	4.188 ± 0.035	0.5367 ± 0.0290	0.0582 ± 0.0051
^c Q(4,3)	3448.83900	15.2 ± 0.3	3.351 ± 0.066	0.4331 ± 0.0102	-0.0444 ± 0.0019
^c Q(4,4)	3458.80955	14.5 ± 0.7	3.159 ± 0.153	0.5367 ± 0.0290	-0.0644 ± 0.0102
^c Q(5,4)	3446.06500	9.5 ± 0.5	4.137 ± 0.218	0.4111 ± 0.0513	
^c Q(6,5)	3443.48200	4.9 ± 0.2	2.461 ± 0.100	0.4663 ± 0.0281	
^c Q(6,6)	3459.19416	29.1 ± 1.0	4.141 ± 0.142	0.5087 ± 0.0426	0.0418 ± 0.0103
^c Q(7,6)	3441.03000	13.5 ± 0.5	4.392 ± 0.163	0.4699 ± 0.0350	
^c R(0,0)	3478.82128	10.6 ± 0.6	4.188 ± 0.229	0.3698 ± 0.0232	0.1455 ± 0.0139
^c R(2,0)	3506.16700	32.9 ± 0.4	5.750 ± 0.075	0.2105 ± 0.0108	-0.0232 ± 0.0059
^c R(3,1)	3518.12420	12.6 ± 0.5	4.611 ± 0.194	0.2830 ± 0.0314	-0.0774 ± 0.0296
^c R(3,2)	3521.83324	16.1 ± 1.0	6.970 ± 0.420	0.3951 ± 0.0502	0.0718 ± 0.0113
^c R(3,3)	3528.26800	15.9 ± 1.7	5.381 ± 0.575	0.4685 ± 0.0549	-0.1777 ± 0.0183
^c R(4,2)	3529.71559	122.5 ± 2.1	55.660 ± 0.954	0.2806 ± 0.0118	-0.0227 ± 0.0014
^c R(4,3)	3536.56547	34.9 ± 5.5	9.492 ± 1.496	0.4548 ± 0.0700	
^c R(5,1)	3534.70700	6.1 ± 0.4	3.409 ± 0.196	0.2789 ± 0.0749	-0.1831 ± 0.0403
^c R(5,3)	3543.55382	19.2 ± 1.0	6.011 ± 0.313	0.3178 ± 0.0262	-0.0954 ± 0.0243
^c R(5,4)	3551.57431	6.6 ± 0.1	4.908 ± 0.052	0.3534 ± 0.0461	

Annexe 3 : Espace de Liouville

Cet espace résulte du produit tensoriel des vecteurs de l'espace de Hilbert « H » par les vecteurs transposés conjugués de cet espace [1]. Ces vecteurs sont donc éléments de $H \otimes H$. Soient $|a\rangle$ et $|b\rangle$, deux états propres de l'espace de Hilbert. En utilisant la notation de Baranger [2], nous obtenons :

$$|ab\rangle\rangle = |a\rangle\langle b| = |a\rangle(|b\rangle)^+ \quad (1)$$

Le produit scalaire dans l'espace de Liouville est défini par :

$$\langle\langle a'b'|ab\rangle\rangle = \langle a'|(|b'\rangle)^+|a\rangle(|b\rangle)^+ \quad (2)$$

$$= \langle a'|a\rangle\langle b'|b\rangle^+ = \langle a'|a\rangle\langle b|b'\rangle = \delta_{aa'}\delta_{bb'}$$

$$= \text{Tr}(|b'\rangle\langle a'|)(|a\rangle\langle b|) \quad (3)$$

Tr représente la trace des opérateurs.

Soit L un opérateur agissant dans l'espace de Liouville. L'action de L sur un opérateur A de l'espace de Hilbert est défini par :

$$LA = \hbar^{-1}[H, A] = \hbar^{-1}(HA - AH) \quad (4)$$

Soit L_0^a , l'opérateur correspondant l'hamiltonien de vibration rotation des molécules actives non perturbés H_0^a . Soient $|i\rangle$ et $|f\rangle$, deux états propres de H_0^a pour les valeurs propres respectives E_i^0 et E_f^0 . En considérant l'opérateur de l'espace de Hilbert $|i\rangle\langle f|$ et en utilisant l'équation (4), on peut écrire :

$$L_0^a |if\rangle\rangle = [H_0^a, |i\rangle\langle f|] = H_0^a |i\rangle\langle f| - |i\rangle\langle f| H_0^a = (E_i^0 - E_f^0)|if\rangle\rangle = \omega_{if} |if\rangle\rangle \quad (5)$$

Ainsi dans l'espace de Liouville, les valeurs propres de L_0^a sont les fréquences de transitions ω_{if} et non plus les énergies propres comme dans l'espace de Hilbert. Dès lors, l'espace de Liouville est souvent appelé « espace des raies » puisque c'est la fréquence de transition ω_{if} qui est la quantité directement accessible par l'expérience.

Dans cet espace, les éléments de matrice de L_0^a s'écrivent :

$$\langle\langle i'f'|L_0^a|if\rangle\rangle = \omega_{if}^0 \delta_{ii'} \delta_{ff'} \quad (6)$$

Références

[1] U. Fano, Phys. Rev. **131**, (1963)

[2] M. Baranger, Phys. Rev. **111**, 494 (1958)

Annexe 4

Paramètres spectroscopiques de NH₃ : Coefficient d'interférence et coefficient de déplacement de raies des bandes ν_1 et ν_3 .

Position (cm ⁻¹)	Global upper quanta	Global lower quanta	Local upper quanta	Local lower quanta	γ_0 (atm ⁻¹)	δ_0 (cm ⁻¹ .atm ⁻¹)
3153.299220	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	8 7 s E'' E''	9 7 a E'' E'	3.677 ± 0.958	-0.0306 ± 0.0022
3153.341980	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	8 8 s E' E'	9 8 a E' E''	-4.940 ± 1.725	-0.0166 ± 0.0015
3155.333360	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	8 6 a A1'A2''	9 6 s A2'A2'	-6.422 ± 1.389	0.0689 ± 0.0108
3156.994640	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	8 2 a E' E''	9 2 s E' E'	-3.175 ± 0.882	0.0243 ± 0.0024
3173.676730	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	7 6 s A2'A2'	8 6 a A1'A2''	3.556 ± 0.672	-0.0136 ± 0.0009
3174.226370	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	7 1 s E'' E''	8 1 a E'' E'	4.763 ± 0.900	0.0330 ± 0.0080
3175.559700	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	7 4 a E' E''	8 4 s E' E'	0.012 ± 2.076	0.0063 ± 0.0009
3175.613800	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	7 7 a E'' E''	8 7 s E'' E''	-0.012 ± 2.076	-0.0166 ± 0.0039
3176.022390	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	7 1 a E'' E''	8 1 s E'' E''	-3.133 ± 1.028	0.0223 ± 0.0032
3194.212440	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	6 6 s A2'A2'	7 6 a A1'A2''	-6.166 ± 0.946	-0.0275 ± 0.0020
3195.670800	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	6 3 a A1'A2'	7 3 s A2'A2''	4.605 ± 0.173	0.0051 ± 0.0008
3195.711810	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	6 2 a E' E''	7 2 s E' E'	-2.702 ± 0.382	0.0205 ± 0.0026
3195.754550	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	6 1 a E'' E''	7 1 s E'' E''	-4.358 ± 0.662	0.0248 ± 0.0043
3195.770330	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	6 0 a A1'A2'	7 0 s A2'A2'	3.522 ± 0.617	0.0126 ± 0.0014
3196.017280	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	6 6 a A1'A2''	7 6 s A2'A2'	-4.907 ± 0.866	0.0246 ± 0.0034
3214.335180	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	5 3 s A2'A2''	6 3 a A1'A2''	4.199 ± 1.037	-0.0929 ± 0.0028
3215.912650	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	5 1 a E'' E''	6 1 s E'' E''	2.408 ± 0.481	0.0188 ± 0.0013
3216.123910	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	5 4 a E' E''	6 4 s E' E'	-2.208 ± 0.329	0.0203 ± 0.0010
3236.251110	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	4 1 a E'' E''	5 1 s E'' E''	-3.570 ± 0.250	0.0198 ± 0.0025
3236.317390	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	4 2 a E' E''	5 2 s E' E'	-2.126 ± 0.524	0.0196 ± 0.0038
3236.450090	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	4 3 a A1'A2'	5 3 s A2'A2''	-0.882 ± 0.126	0.0117 ± 0.0013
3236.681140	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	4 4 a E' E''	5 4 s E' E'	-3.639 ± 0.737	0.0369 ± 0.0083
3254.922630	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	3 0 s A2'A2'	4 0 a A1'A2''	-1.115 ± 0.226	-0.0077 ± 0.0008
3254.946260	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	3 1 s E'' E''	4 1 a E'' E''	2.378 ± 0.179	-0.0242 ± 0.0015
3255.168150	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	3 3 s A2'A2''	4 3 a A1'A2''	1.127 ± 0.303	-0.0224 ± 0.0007
3256.920760	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	3 3 a A1'A2''	4 3 s A2'A2''	-1.868 ± 0.294	0.0304 ± 0.0018
3275.236330	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	2 1 s E'' E''	3 1 a E'' E''	-1.620 ± 0.359	-0.0148 ± 0.0008
3275.336520	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	2 2 s E' E''	3 2 a E' E''	3.983 ± 0.727	-0.0305 ± 0.0014
3276.921500	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	2 0 a A1'A2''	3 0 s A2'A2'	0.067 ± 0.022	-0.0090 ± 0.0007
3276.962120	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	2 1 a E'' E''	3 1 s E'' E''	4.083 ± 0.568	0.0120 ± 0.0007
3277.089800	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	2 2 a E' E''	3 2 s E' E'	-4.512 ± 0.196	0.0493 ± 0.0027
3295.387700	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	1 0 s A2'A2'	2 0 a A1'A2''	-1.156 ± 0.218	-0.0011 ± 0.0002
3295.425440	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	1 1 s E'' E''	2 1 a E'' E''	-2.705 ± 0.243	-0.0481 ± 0.0015
3317.207020	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	0 0 a A1'A2'	1 0 s A2'A2'	2.438 ± 0.125	-0.1865 ± 0.0049
3327.636170	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	10 9 s A2'A2''	10 9 a A1'A2''	-0.911 ± 0.075	0.0055 ± 0.0003
3329.183630	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	10 10 s E' E''	10 10 a E' E''	11.908 ± 1.933	0.0227 ± 0.0032
3329.583680	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	10 9 a A1'A2''	10 9 s A2'A2''	-1.800 ± 0.171	0.0271 ± 0.0029
3331.038180	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	8 6 s A2'A2'	8 6 a A1'A2''	6.590 ± 0.338	-0.0492 ± 0.0020
3331.469500	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	9 9 a A1'A2''	9 9 s A2'A2''	-0.894 ± 0.323	0.0168 ± 0.0012
3331.628260	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	8 8 s E' E''	8 8 a E' E''	-5.001 ± 1.797	0.0553 ± 0.0031
3331.713720	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	7 5 s E'' E''	7 5 a E'' E''	-5.115 ± 0.627	-0.0271 ± 0.0048
3331.923930	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	7 6 s A2'A2'	7 6 a A1'A2''	-0.785 ± 0.052	-0.0132 ± 0.0009
3332.348790	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	7 7 s E'' E''	7 7 a E'' E''	-4.790 ± 0.649	0.0063 ± 0.0004
3332.398570	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	6 4 s E' E''	6 4 a E' E''	-7.494 ± 0.325	0.0544 ± 0.0032
3332.637060	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	6 5 s E'' E''	6 5 a E'' E''	1.326 ± 0.184	-0.0328 ± 0.0041
3333.025050	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	6 6 s A2'A2'	6 6 a A1'A2''	2.690 ± 0.302	-0.0072 ± 0.0016
3333.086260	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	5 3 s A2'A2''	5 3 a A1'A2''	-1.724 ± 0.151	0.0047 ± 0.0005
3333.303480	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	5 4 s E' E''	5 4 a E' E''	0.851 ± 0.091	0.0199 ± 0.0068
3333.505450	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	8 8 a E' E''	8 8 s E' E'	-5.049 ± 0.757	-0.0504 ± 0.0055
3333.573170	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	7 6 a A1'A2''	7 6 s A2'A2'	-3.705 ± 0.179	0.0398 ± 0.0035
3333.642860	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	5 5 s E'' E''	5 5 a E'' E''	3.690 ± 0.228	-0.0542 ± 0.0038
3333.718250	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	4 2 s E' E''	4 2 a E' E''	6.450 ± 0.926	0.0112 ± 0.0006
3333.890410	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	4 3 s A2'A2''	4 3 a A1'A2''	-1.278 ± 0.300	0.0468 ± 0.0023
3333.973530	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	6 3 a A1'A2''	6 3 s A2'A2''	0.976 ± 0.125	-0.0141 ± 0.0013
3334.123440	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	6 4 a E' E''	6 4 s E' E'	-6.737 ± 1.890	-0.0051 ± 0.0007
3334.168090	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	4 4 s E' E''	4 4 a E' E''	-3.775 ± 0.228	-0.0020 ± 0.0008
3334.258980	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	7 7 a E'' E''	7 7 s E'' E''	-5.507 ± 0.673	0.1604 ± 0.0088
3334.393640	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	3 2 s E' E''	3 2 a E' E''	5.589 ± 1.132	-0.0654 ± 0.0052
3334.413570	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	6 5 a E'' E''	6 5 s E'' E''	-4.852 ± 0.237	-0.0303 ± 0.0149
3334.598250	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	3 3 s A2'A2''	3 3 a A1'A2''	1.906 ± 0.436	-0.0194 ± 0.0018
3334.642560	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	5 2 a E' E''	5 2 s E' E'	-5.205 ± 0.138	0.0046 ± 0.0019
3334.797570	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	5 3 a A1'A2''	5 3 s A2'A2''	-3.770 ± 0.981	0.0221 ± 0.0008
3334.901280	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	6 6 a A1'A2''	6 6 s A2'A2'	1.211 ± 0.079	-0.0060 ± 0.0015
3334.932590	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	2 2 s E' E''	2 2 a E' E''	5.243 ± 0.425	0.0068 ± 0.0046
3335.171170	1000 00 0 A1'	0000 00 0 A2''	1 1 s E'' E''	1 1 a E'' E''	-1.899 ± 0.250	-0.0314 ± 0.0012
3335.308070	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	4 1 a E'' E''	4 1 s E'' E''	-2.379 ± 0.197	0.0407 ± 0.0051
3335.425620	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	4 2 a E' E''	4 2 s E' E'	5.905 ± 0.348	-0.0476 ± 0.0029
3335.475580	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	5 5 a E'' E''	5 5 s E'' E''	-1.220 ± 0.198	0.0048 ± 0.0011
3335.635610	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	4 3 a A1'A2''	4 3 s A2'A2''	-2.708 ± 0.150	0.0192 ± 0.0019
3335.975990	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	4 4 a E' E''	4 4 s E' E'	2.271 ± 0.245	-0.0319 ± 0.0016
3336.138540	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	3 2 a E' E''	3 2 s E' E'	-1.329 ± 0.366	-0.0102 ± 0.0008
3336.390570	1000 00 0 A2''	0000 00 0 A1'	3 3 a A1'A2'	3 3 s A2'A2''	-1.071 ± 0.177	0.0185 ± 0.0022

Annexes

3336.560070	1000	00	0	A2'	0000	00	0	A1'	2	1	a	E''	E'	2	1	s	E''	E''	2.515 ± 0.361	-0.0167 ± 0.0033
3336.715860	1000	00	0	A2''	0000	00	0	A1'	2	2	a	E''	E'	2	2	s	E''	E'	-1.574 ± 0.225	0.0176 ± 0.0018
3336.951580	1000	00	0	A2''	0000	00	0	A1'	1	1	a	E''	E'	1	1	s	E''	E''	-3.829 ± 0.263	0.0243 ± 0.0008
3355.000820	1000	00	0	A1'	0000	00	0	A2''	1	0	s	A2'	A2'	0	0	a	A1'	A2''	6.874 ± 0.429	0.1393 ± 0.0039
3374.551250	1000	00	0	A1''	0000	00	0	A2''	2	1	s	E''	E'	1	1	a	E''	E'	-3.222 ± 0.567	0.0023 ± 0.0005
3376.325790	1000	00	0	A2''	0000	00	0	A1'	2	1	a	E''	E'	1	1	s	E''	E''	-1.595 ± 0.160	0.0530 ± 0.0016
3393.803510	1000	00	0	A1'	0000	00	0	A2''	3	0	s	A2'	A2'	2	0	a	A1'	A2''	0.623 ± 0.095	-0.0060 ± 0.0006
3393.848560	1000	00	0	A1''	0000	00	0	A2''	3	1	s	E''	E'	2	1	a	E''	E'	-1.305 ± 0.219	-0.0099 ± 0.0012
3395.764850	1000	00	0	A2''	0000	00	0	A1'	3	2	a	E''	E'	2	2	s	E''	E'	-2.367 ± 0.842	0.0196 ± 0.0014
3412.959290	1000	00	0	A1'	0000	00	0	A2''	4	1	s	E''	E'	3	1	a	E''	E'	0.930 ± 0.114	-0.0153 ± 0.0011
3413.087300	1000	00	0	A1''	0000	00	0	A2''	4	2	s	E''	E'	3	2	a	E''	E'	0.866 ± 0.066	-0.0159 ± 0.0017
3413.320550	1000	00	0	A2''	0000	00	0	A2''	4	3	s	A2'	A2''	3	3	a	A1'	A2'	-1.445 ± 0.351	-0.0045 ± 0.0013
3414.636240	1000	00	0	A2''	0000	00	0	A1'	4	0	a	A1'	A2''	3	0	s	A2'	A2''	-1.750 ± 0.209	0.0276 ± 0.0029
3414.689210	1000	00	0	A2''	0000	00	0	A1'	4	1	a	E''	E'	3	1	s	E''	E''	-4.617 ± 1.381	0.0120 ± 0.0013
3414.832570	1000	00	0	A2''	0000	00	0	A1'	4	2	a	E''	E'	3	2	s	E''	E'	-2.060 ± 0.215	0.0152 ± 0.0012
3415.105140	1000	00	0	A2''	0000	00	0	A1'	4	3	a	A1'	A2'	3	3	s	A2'	A2''	-2.394 ± 0.416	0.0194 ± 0.0070
3431.885150	1000	00	0	A1''	0000	00	0	A2''	5	0	s	A2'	A2'	4	0	a	A1'	A2''	0.933 ± 0.209	-0.0144 ± 0.0005
3431.918460	1000	00	0	A1''	0000	00	0	A2''	5	1	s	E''	E'	4	1	a	E''	E'	-2.584 ± 0.356	-0.0170 ± 0.0007
3432.025530	1000	00	0	A1''	0000	00	0	A2''	5	2	s	E''	E'	4	2	a	E''	E'	1.290 ± 0.331	-0.0238 ± 0.0041
3432.225070	1000	00	0	A1''	0000	00	0	A2''	5	3	s	A2'	A2''	4	3	a	A1'	A2''	-1.298 ± 0.199	-0.0047 ± 0.0007
3450.798370	1000	00	0	A1''	0000	00	0	A2''	6	1	s	E''	E'	5	1	a	E''	E'	1.215 ± 0.073	-0.0173 ± 0.0010
3450.872970	1000	00	0	A1''	0000	00	0	A2''	6	2	s	E''	E'	5	2	a	E''	E'	1.445 ± 0.162	-0.0090 ± 0.0016
3451.020850	1000	00	0	A1''	0000	00	0	A2''	6	3	s	A2'	A2''	5	3	a	A1'	A2''	-0.911 ± 0.157	-0.0080 ± 0.0009
3452.543830	1000	00	0	A2''	0000	00	0	A1'	6	1	a	E''	E'	5	1	s	E''	E''	3.618 ± 0.306	-0.0199 ± 0.0013
3452.619680	1000	00	0	A2''	0000	00	0	A1'	6	2	a	E''	E'	5	2	s	E''	E'	1.150 ± 0.150	0.0082 ± 0.0009
3452.775240	1000	00	0	A2''	0000	00	0	A1'	6	3	a	A1'	A2''	5	3	s	A2'	A2''	-1.223 ± 0.050	0.0089 ± 0.0016
3453.054960	1000	00	0	A2''	0000	00	0	A1'	6	4	a	E''	E'	5	4	s	E''	E'	-2.402 ± 0.395	0.0122 ± 0.0015
3453.514150	1000	00	0	A2''	0000	00	0	A1'	6	5	a	E''	E'	5	5	s	E''	E''	-2.052 ± 0.220	0.0280 ± 0.0021
3469.730450	1000	00	0	A1''	0000	00	0	A2''	7	0	s	A2'	A2'	6	0	a	A1'	A2''	2.304 ± 0.304	
3469.766360	1000	00	0	A1''	0000	00	0	A2''	7	2	s	E''	E'	6	2	a	E''	E'	-5.571 ± 0.508	-0.0327 ± 0.0026
3469.996620	1000	00	0	A1''	0000	00	0	A2''	7	4	s	E''	E'	6	4	a	E''	E'	-2.588 ± 0.463	0.0228 ± 0.0032
3470.744040	1000	00	0	A1''	0000	00	0	A2''	7	6	s	A2'	A2'	6	6	a	A1'	A2''	-7.808 ± 1.138	-0.0355 ± 0.0061
3471.643280	1000	00	0	A2''	0000	00	0	A1'	7	2	a	E''	E'	6	2	s	E''	E'	5.085 ± 1.548	0.0204 ± 0.0026
3471.703230	1000	00	0	A2''	0000	00	0	A1'	7	3	a	A1'	A2''	6	3	s	A2'	A2''	-2.114 ± 0.462	0.0091 ± 0.0006
3471.846180	1000	00	0	A2''	0000	00	0	A1'	7	4	a	E''	E'	6	4	s	E''	E'	-1.473 ± 0.300	0.0214 ± 0.0018
3472.456840	1000	00	0	A2''	0000	00	0	A1'	7	6	a	A1'	A2''	6	6	s	A2'	A2''	-1.863 ± 0.327	0.0294 ± 0.0020
3489.286080	1000	00	0	A1''	0000	00	0	A2''	8	6	s	A2'	A2''	7	6	a	A1'	A2''	-2.120 ± 0.513	0.0183 ± 0.0013
3491.257410	1000	00	0	A2''	0000	00	0	A1'	8	3	a	A1'	A2''	7	3	s	A2'	A2''	3.337 ± 0.529	-0.0242 ± 0.0012
3491.299240	1000	00	0	A2''	0000	00	0	A1'	8	2	a	E''	E'	7	2	s	E''	E'	-3.813 ± 0.577	-0.0169 ± 0.0009
3491.373420	1000	00	0	A2''	0000	00	0	A1'	8	0	a	A1'	A2''	7	0	s	A2'	A2''	-2.939 ± 0.545	-0.0142 ± 0.0011
3491.473880	1000	00	0	A2''	0000	00	0	A1'	8	5	a	E''	E'	7	5	s	E''	E''	-4.386 ± 0.467	0.0524 ± 0.0051
3509.269260	1000	00	0	A1''	0000	00	0	A2''	9	6	s	A2'	A2''	8	6	a	A1'	A2''	-1.600 ± 0.307	-0.0098 ± 0.0016
3512.504710	1000	00	0	A2''	0000	00	0	A1'	9	3	a	A1'	A2''	8	3	s	A2'	A2''	-1.244 ± 0.083	0.0176 ± 0.0014
3512.581050	1000	00	0	A2''	0000	00	0	A1'	9	2	a	E''	E'	8	2	s	E''	E'	1.381 ± 0.251	-0.0106 ± 0.0014
3512.646730	1000	00	0	A2''	0000	00	0	A1'	9	1	a	E''	E'	8	1	s	E''	E''	-2.207 ± 0.362	0.0250 ± 0.0025
3544.579470	1000	00	0	A2''	0000	00	0	A1'	11	9	a	A1'	A2''	10	9	s	A2'	A2''	-2.398 ± 0.243	0.0199 ± 0.0016
3257.863560	0010	10	1	E''	0000	00	0	A2''	8	0	a	A1'	E''	9	1	a	E''	E'	-4.513 ± 0.717	
3278.943430	0010	10	1	E''	0000	00	0	A2''	9	5	a	E''	A2'	10	6	a	A1'	A2''	3.242 ± 1.164	-0.0202 ± 0.0009
3288.901780	0010	10	1	E''	0000	00	0	A1'	9	6	s	A1'	E''	10	7	s	E''	E''	-5.839 ± 1.011	-0.0301 ± 0.0039
3293.878000	0010	10	1	E''	0000	00	0	A2''	5	4	a	E''	A2''	6	3	a	A1'	A2''	-2.966 ± 0.378	0.0146 ± 0.0019
3294.011400	0010	10	1	E''	0000	00	0	A1'	6	1	s	E''	A2''	7	0	s	A2'	A2''	-1.882 ± 0.164	
3294.188000	0010	10	1	E''	0000	00	0	A1'	5	4	s	E''	A2''	6	3	s	A2'	A2''	-5.174 ± 2.067	-0.0366 ± 0.0039
3296.486160	0010	10	1	E''	0000	00	0	A1'	7	2	s	E''	A2''	8	3	s	A2'	A2''	-3.493 ± 1.097	-0.0055 ± 0.0007
3298.953830	0010	10	1	E''	0000	00	0	A1'	9	7	s	E''	E''	10	8	s	E''	E''	-2.559 ± 0.370	-0.0177 ± 0.0014
3304.748290	0010	10	1	E''	0000	00	0	A2''	7	3	a	A1'	E''	8	4	a	E''	E''	8.460 ± 0.427	0.0314 ± 0.0028
3309.538550	0010	10	1	E''	0000	00	0	A1'	9	8	s	E''	A2''	10	9	s	A2'	A2''	-5.032 ± 0.548	-0.0236 ± 0.0018
3311.186270	0010	10	1	E''	0000	00	0	A1'	8	6	s	A2'	E''	9	7	s	E''	E''	-4.472 ± 0.981	-0.0316 ± 0.0032
3313.754620	0010	10	1	E''	0000	00	0	A2''	7	4	a	E''	E'	8	5	a	E''	E'	3.658 ± 1.263	0.0151 ± 0.0027
3314.150080	0010	10	1	E''	0000	00	0	A1'	7	4	s	E''	E'	8	5	s	E''	E''	-4.688 ± 0.639	-0.0164 ± 0.0036
3315.288780	0010	10	1	E''	0000	00	0	A2''	5	1	a	E''	A2''	6	0	a	A1'	A2''	-0.837 ± 0.060	-0.0029 ± 0.0003
3317.920310	0010	10	1	E''	0000	00	0	A2''	6	2	a	E''	A2''	7	3	a	A1'	A2''	1.042 ± 0.104	0.0132 ± 0.0008
3318.145650	0010	10	1	E''	0000	00	0	A1'	6	2	s	E''	A2''	7	3	s	A2'	A2''	-2.741 ± 0.561	
3321.333200	0010	10	1	E''	0000	00	0	A1'	8	7	s	E''	E''	9	8	s	E''	E''	-4.065 ± 0.501	-0.0344 ± 0.0033
3323.002300	0010	10	1	E''	0000	00	0	A2''	5	0	a	A2'	E''	6	1	a	E''	E'	3.134 ± 0.276	-0.0258 ± 0.0020
3323.158970	0010	10	1	E''	0000	00	0	A2''	7	5	a	E''	A2''	8	6	a	A1'	A2''	2.799 ± 0.514	0.0214 ± 0.0015
3323.318000	0010	10	1	E''	0000	00	0	A1'	5	0	s	A2'	E''	6	1	s	E''	E''	-2.784 ± 0.618	0.0278 ± 0.0034
3323.594090	0010	10	1	E''	0000	00	0	A1'	7	5	s	E''	A2''	8	6	s	A2'	A2''	-3.130 ± 0.428	-0.0234 ± 0.0016
3326.587230	0010	10	1	E''	0000	00	0	A2''	6	3	a	A2'	E''	7	4	a	E''	E''	5.700 ± 0.359	-0.0346 ± 0.0037
3326.958140	0010	10	1	E''	0000	00	0	A1'	5	3	s	A2'	E''	7	4	s	E''	E'	1.373 ± 0.360	-0.0129 ± 0.0011
3331.410090	0010	10	1	E''	0000	00	0	A1'	5	1	s	E''	E''	6	2	s	E''	E'	3.046 ± 0.798	-0.0071 ± 0.0004
3336.094480	0010	10	1	E''	0000	00	0	A1'	6	4	s	E''	E''	7	5	s	E''	E''	-5.205 ± 0.138	-0.0324 ± 0.0031
3339.855620	0010	10	1	E''	0000	00	0	A1'	5	2	s	E''	A2'	6	3	s	A2'	A2''	-1.647 ± 0.348</	

Annexes

3366.942970	0010	10	1	E"	0000	00	0	A2"	5	5	a	E"	A2'	6	6	a	A1'A2"	1.548 ± 0.379	0.0483 ± 0.0045
3367.469940	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	5	5	s	E"	A2"	6	6	s	A2'A2'	-2.593 ± 0.264	-0.0584 ± 0.0040
3369.711520	0010	10	1	E"	0000	00	0	A2"	4	3	a	A2"E'	E"	5	4	a	E' E"	1.822 ± 0.347	0.0236 ± 0.0011
3370.149010	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	4	3	s	A2"E"	E"	5	4	s	E' E'	-2.753 ± 0.533	-0.0264 ± 0.0015
3373.953490	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	3	1	s	E" E"	E"	4	2	s	E' E'	-1.398 ± 0.259	0.0162 ± 0.0014
3378.852170	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	2	1	s	E" A2"	E"	3	0	s	A2'A2'	6.695 ± 0.195	-0.0092 ± 0.0006
3378.917620	0010	10	1	E"	0000	00	0	A2"	4	4	a	E' E"	E"	5	5	a	E" E'	-2.416 ± 0.276	0.0368 ± 0.0012
3379.410950	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	4	4	s	E' E"	E"	5	5	s	E" E"	-2.664 ± 0.755	-0.0358 ± 0.0011
3382.046060	0010	10	1	E"	0000	00	0	A2"	3	2	a	E' A2"	E"	4	3	a	A1'A2'	1.258 ± 0.093	0.0184 ± 0.0015
3382.477760	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	3	2	s	E' A2'	E"	4	3	s	A2'A2"	-1.527 ± 0.274	-0.0203 ± 0.0022
3386.264310	0010	10	1	E"	0000	00	0	A2"	2	0	a	A1'E"	E"	3	1	a	E" E'	1.484 ± 0.526	-0.0177 ± 0.0028
3390.915360	0010	10	1	E"	0000	00	0	A2"	3	3	a	A1'E"	E"	4	4	a	E' E"	2.221 ± 0.599	0.0460 ± 0.0023
3391.383880	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	3	3	s	A1'E"	E"	4	4	s	E' E'	-1.219 ± 0.155	-0.0570 ± 0.0024
3402.934820	0010	10	1	E"	0000	00	0	A2"	2	2	a	E' A2"	E"	3	3	a	A1'A2'	3.007 ± 0.287	-0.0396 ± 0.0032
3403.384060	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	2	2	s	E' A2"	E"	3	3	s	A2'A2"	-2.056 ± 0.112	-0.0467 ± 0.0043
3410.967190	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	6	4	s	E' A2'	E"	6	3	s	A2'A2"	-4.108 ± 1.086	-0.0218 ± 0.0014
3412.628990	0010	10	1	E"	0000	00	0	A2"	5	4	a	E' A2"	E"	5	3	a	A1'A2'	2.686 ± 1.029	0.0228 ± 0.0017
3412.989790	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	5	4	s	E' A2'	E"	5	3	s	A2'A2"	-2.253 ± 0.533	-0.0477 ± 0.0021
3414.309920	0010	10	1	E"	0000	00	0	A2"	4	4	a	E' A2"	E"	4	3	a	A1'A2'	3.189 ± 0.225	0.0355 ± 0.0013
3414.971700	0010	10	1	E"	0000	00	0	A2"	1	1	a	E" E"	E"	2	2	a	E' E"	2.814 ± 0.216	-0.0253 ± 0.0017
3415.409910	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	1	1	s	E" E"	E"	2	2	s	E' E'	-2.248 ± 0.133	-0.0127 ± 0.0013
3421.069690	0010	10	1	E"	0000	00	0	A2"	4	3	a	A1'E"	E"	4	2	a	E' E"	1.205 ± 0.303	0.0242 ± 0.0020
3421.446140	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	4	3	s	A1'E"	E"	4	2	s	E' E'	-2.303 ± 0.188	-0.0240 ± 0.0017
3424.729980	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	6	2	s	E' E"	E"	6	1	s	E" E"	-3.523 ± 1.117	-0.0079 ± 0.0011
3427.454930	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	0	0	s	A1'E"	E"	1	1	s	E" E"	-2.187 ± 0.210	-0.0468 ± 0.0021
3428.150360	0010	10	1	E"	0000	00	0	A2"	4	2	a	E' E"	E"	4	1	a	E' E'	-2.659 ± 0.824	0.0080 ± 0.0010
3430.986260	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	2	2	s	E' E"	E"	2	1	s	E" E"	-1.540 ± 0.529	-0.0272 ± 0.0019
3438.028070	0010	10	1	E"	0000	00	0	A2"	2	1	a	E" A2"	E"	2	0	a	A1'A2"	-0.895 ± 0.308	
3439.156020	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	1	1	s	E" A2"	E"	1	0	s	A2'A2'	-0.392 ± 0.034	-0.0322 ± 0.0010
3443.745740	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	4	0	s	A1'E"	E"	4	1	s	E" E"	-0.735 ± 0.184	-0.0074 ± 0.0020
3444.761240	0010	10	1	E"	0000	00	0	A2"	3	0	a	A2'E"	E"	3	1	a	E" E'	-1.298 ± 0.212	-0.0106 ± 0.0008
3445.178380	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	3	0	s	A2'E"	E"	3	1	s	E" E"	1.434 ± 0.464	-0.0100 ± 0.0048
3445.568850	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	7	1	s	E" E"	E"	7	2	s	E" E"	-6.785 ± 1.399	0.0457 ± 0.0051
3445.833330	0010	10	1	E"	0000	00	0	A2"	2	0	a	A1'E"	E"	2	1	a	E" E'	-1.724 ± 0.128	-0.0121 ± 0.0008
3449.730990	0010	10	1	E"	0000	00	0	A2"	5	1	a	E" E"	E"	5	2	a	E' E"	3.780 ± 1.068	-0.0192 ± 0.0016
3450.120850	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	5	1	s	E" E"	E"	5	2	s	E' E'	-1.115 ± 0.263	-0.0015 ± 0.0001
3453.360500	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	3	1	s	E" E"	E"	3	2	s	E' E'	3.652 ± 0.636	-0.0246 ± 0.0046
3454.152350	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	7	2	s	E' A2'	E"	7	3	s	A2'A2"	-3.131 ± 0.319	0.0248 ± 0.0030
3456.449130	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	6	2	s	E' A2'	E"	6	3	s	A2'A2"	-1.527 ± 0.434	-0.0071 ± 0.0006
3457.142760	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	9	3	s	A1'E"	E"	9	4	s	E' E"	-4.669 ± 0.763	
3458.657430	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	5	2	s	E' A2'	E"	5	3	s	A2'A2"	-2.883 ± 0.939	-0.0091 ± 0.0006
3460.460550	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	4	2	s	E' A2'	E"	4	3	s	A2'A2"	-1.987 ± 0.211	0.0093 ± 0.0009
3461.476140	0010	10	1	E"	0000	00	0	A2"	3	2	a	E' A2"	E"	3	3	a	A1'A2'	1.439 ± 0.474	0.0092 ± 0.0011
3462.514440	0010	10	1	E"	0000	00	0	A2"	7	3	a	A1'E"	E"	7	4	a	E' E"	2.933 ± 0.980	0.0130 ± 0.0044
3467.133640	0010	10	1	E"	0000	00	0	A2"	5	3	a	A1'E"	E"	5	4	a	E' E"	2.009 ± 0.279	0.0130 ± 0.0012
3478.200130	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	2	1	s	E" A2"	E"	1	0	s	A2'A2'	-0.598 ± 0.156	-0.0156 ± 0.0011
3482.034500	0010	10	1	E"	0000	00	0	A2"	3	3	a	A2'E"	E"	2	2	a	E' E"	3.951 ± 1.020	0.0408 ± 0.0021
3482.460610	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	3	3	s	A2"E"	E"	2	2	s	E' E"	-3.509 ± 0.992	-0.0353 ± 0.0040
3484.504660	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	6	5	s	E" A2"	E"	6	6	s	A2'A2'	-4.745 ± 1.310	-0.0115 ± 0.0017
3489.525710	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	3	2	s	E' E"	E"	2	1	s	E" E"	-1.363 ± 0.182	-0.0217 ± 0.0015
3494.168270	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	4	4	s	E' A2'	E"	3	3	s	A2'A2"	-2.330 ± 0.221	-0.0438 ± 0.0047
3500.853130	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	4	3	s	A1'E"	E"	3	2	s	E' E"	-2.433 ± 0.522	-0.0278 ± 0.0019
3505.436430	0010	10	1	E"	0000	00	0	A2"	5	5	a	E" E"	E"	4	4	a	E' E"	2.586 ± 0.406	0.0491 ± 0.0025
3505.870040	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	5	5	s	E" E"	E"	4	4	s	E' E"	-1.864 ± 0.468	-0.0413 ± 0.0041
3512.175360	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	5	4	s	E' A2'	E"	4	3	s	A2'A2"	-1.789 ± 0.189	-0.0397 ± 0.0027
3517.562250	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	6	6	s	A1'E"	E"	5	5	s	E" E"	-2.431 ± 0.181	-0.0303 ± 0.0032
3525.851320	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	5	2	s	E' E"	E"	4	1	s	E" E"	-4.986 ± 1.010	-0.0081 ± 0.0015
3528.785670	0010	10	1	E"	0000	00	0	A2"	7	7	a	E" A2"	E"	6	6	a	A1'A2"	3.734 ± 0.605	0.0554 ± 0.0037
3529.240260	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	7	7	s	E" A2"	E"	6	6	s	A2'A2'	-2.544 ± 0.113	-0.0478 ± 0.0029
3529.769000	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	6	4	s	E' A2'	E"	5	3	s	A2'A2"	-3.223 ± 0.916	-0.0248 ± 0.0016
3532.882580	0010	10	1	E"	0000	00	0	A2"	5	1	a	E" A2"	E"	4	0	a	A1'A2"	-1.063 ± 0.159	-0.0023 ± 0.0004
3534.831290	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	7	6	s	A2'E"	E"	6	5	s	E" E"	-4.611 ± 0.936	-0.0398 ± 0.0028
3535.916040	0010	10	1	E"	0000	00	0	A2"	6	3	a	A1'E"	E"	5	2	a	E' E"	-2.037 ± 0.319	
3536.399360	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	6	3	s	A1'E"	E"	5	2	s	E' E"	-5.575 ± 1.411	0.0422 ± 0.0050
3552.051090	0010	10	1	E"	0000	00	0	A2"	9	9	a	A1'E"	E"	8	8	a	E' E"	3.896 ± 0.345	0.0480 ± 0.0050
3552.541700	0010	10	1	E'	0000	00	0	A1'	9	9	s	A2"E"	E"	8	8	s	E' E"	-5.498 ± 0.460	-0.0514 ± 0.0020
3078.804070	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	5	4	a	E' A2"	E"	6	3	a	A1'A2'	-0.0535 ± 0.0030	
3085.709570	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2"	6	4	s	E' E"	E"	7	4	a	E' E"	-0.0396 ± 0.0158	
3086.220860	0002	00	0	A2"	0000	00	0	A1'	7	3	a	A1'A2'	E"	8	3	s	A2'A2"	0.0259 ± 0.0012	
3087.133350	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	8	1	s	E" A2"	E"	9	0	s	A2'A2'	0.0077 ± 0.0024	
3090.362590	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2"	6	3	s	A2'A2"	E"	7	3	a	A1'A2'	-0.0302 ± 0.0055	
3097.760130	0002	00	0	A2"	0000	00	0	A1'	6	3	a	A1'A2'	E"	7	3	s	A2'A2"	-0.0279 ± 0.0065	
3100.220520	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2"	5	4	s	E' E"	E"	6	4	a	E' E"	-0.0410 ± 0.0095	
3104.333920	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2"	5	3	s	A2'A2"	E"	6	3	a	A1'A2'	-0.0336 ± 0.0040	
3104.909460	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2"	5	1	s	E" E"	E"	6	1	a	E' E"	-0.0340 ± 0.0079	
3105.930610	0002																		

3122.256840	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2"	4	1	s	E"	E"	5	1	a	E"	E'	-0.0319	±	0.0063
3123.939380	0002	02	2	E"	0000	00	0	A1'	5	3	a	A2"	E'	6	1	s	E"	E"	0.0745	±	0.0073
3124.174290	0002	00	0	A2"	0000	00	0	A1'	4	3	a	A1"	A2'	5	3	s	A2"	A2"	0.0502	±	0.0031
3124.221240	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	9	5	s	E"	A2"	10	6	s	A2"	A2'	0.0267	±	0.0030
3126.041750	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	6	0	s	A1'	E'	7	1	s	E"	E"	0.0123	±	0.0023
3126.879240	0002	00	0	A2"	0000	00	0	A1'	4	0	a	A1"	A2"	5	0	s	A2"	A2'	0.0184	±	0.0021
3127.099960	0002	02	2	E"	0000	00	0	A1'	6	2	a	E'	A2"	7	0	s	A2"	A2'	0.0110	±	0.0026
3127.876070	0002	00	0	A2"	0000	00	0	A1'	4	2	a	E'	E"	5	2	s	E'	E'	0.0306	±	0.0029
3130.148820	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	6	0	a	A1'	E"	7	1	a	E"	E'	0.0574	±	0.0080
3131.525870	0002	02	2	E'	0000	00	0	A2"	7	1	s	E"	A2"	8	3	a	A1"	A2'	-0.0635	±	0.0024
3131.747100	0002	02	2	E'	0000	00	0	A2"	5	2	s	E'	A2'	6	0	a	A1"	A2"	-0.0390	±	0.0122
3135.489510	0002	02	2	E'	0000	00	0	A2"	8	4	s	E'	A2'	9	6	a	A1"	A2"	0.0338	±	0.0036
3135.938960	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2"	3	3	s	A2"	A2"	4	3	a	A1"	A2'	-0.0618	±	0.0030
3138.723590	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2"	3	2	s	E'	E'	4	2	a	E'	E"	-0.0265	±	0.0035
3139.499820	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A1'	5	0	s	A2"	A2'	6	3	s	A2"	A2"	0.0294	±	0.0096
3139.622300	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	5	0	s	A2'	E'	6	1	s	E"	E"	0.0170	±	0.0036
3139.783200	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2"	3	1	s	E"	E"	4	1	a	E"	E'	-0.0476	±	0.0062
3140.573130	0002	02	2	E'	0000	00	0	A2"	5	1	s	E"	E"	6	1	a	E"	E'	0.0201	±	0.0030
3140.656840	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	4	1	s	E"	A2"	5	0	s	A2"	A2'	-0.0133	±	0.0013
3141.025180	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	8	2	a	E'	A2"	9	3	a	A1"	A2'	-0.0437	±	0.0053
3142.002180	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	7	2	s	E'	A2'	8	3	s	A2"	A2"	0.0274	±	0.0030
3142.390670	0002	00	0	A2"	0000	00	0	A1'	3	2	a	E'	E"	4	2	s	E'	E'	0.0316	±	0.0034
3142.665850	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	5	0	a	A2'	E"	6	1	a	E"	E'	-0.0305	±	0.0044
3143.366820	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A1'	7	2	s	E'	E'	8	5	s	E"	E"	-0.0103	±	0.0019
3143.686840	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	6	1	a	E"	E'	7	2	a	E'	E"	-0.0388	±	0.0134
3145.479630	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	10	10	s	E'	E'	11	11	s	E"	E"	0.0875	±	0.0262
3146.680960	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	6	2	s	E'	A2'	7	3	s	A2"	A2"	0.0287	±	0.0066
3149.523710	0002	02	2	E"	0000	00	0	A1'	4	2	a	E'	A2"	5	0	s	A2"	A2'	0.0484	±	0.0012
3150.110780	0002	02	2	E"	0000	00	0	A1'	6	1	a	E"	A2'	7	3	s	A2"	A2"	-0.0054	±	0.0002
3150.449680	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	8	4	s	E'	E'	9	5	s	E"	E"	0.0095	±	0.0029
3150.553500	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	7	7	s	E"	A2"	7	6	s	A2"	A2'	-0.0297	±	0.0056
3151.074310	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	9	8	s	E'	A2'	10	9	s	A2"	A2"	0.1093	±	0.0408
3151.342910	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	8	6	s	A1'	E'	9	7	s	E"	E"	-0.0971	±	0.0118
3152.163190	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	5	1	s	E"	E"	6	2	s	E'	E'	0.0297	±	0.0046
3154.334810	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	4	0	s	A1'	E'	5	1	s	E"	E"	0.0240	±	0.0067
3154.717820	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	9	8	a	E'	A2"	10	9	a	A1"	A2'	-0.0348	±	0.0026
3155.034280	0002	02	2	E'	0000	00	0	A2"	4	1	s	E"	E"	5	1	a	E"	E'	-0.0157	±	0.0047
3155.684120	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	5	1	a	E"	E'	6	2	a	E'	E"	-0.0173	±	0.0067
3155.946400	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2"	2	2	s	E'	E'	3	2	a	E'	E"	-0.0510	±	0.0035
3156.524960	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	4	0	a	A1'	E"	5	1	a	E"	E'	-0.0330	±	0.0088
3156.882270	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	7	5	s	E"	A2"	8	6	s	A2"	A2'	0.0443	±	0.0030
3157.528920	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2"	2	1	s	E"	E"	3	1	a	E"	E"	-0.0293	±	0.0029
3157.805820	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	3	1	a	E"	A2'	4	0	a	A1"	A2"	-0.0179	±	0.0049
3158.056110	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	8	7	s	E"	A2"	8	6	s	A2"	A2'	-0.0668	±	0.0167
3158.628580	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	8	7	s	E"	E"	9	8	s	E'	E'	0.0233	±	0.0047
3160.563230	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A1'	5	1	s	E"	E"	6	4	s	E'	E'	0.0492	±	0.0058
3160.744310	0002	00	0	A2"	0000	00	0	A1'	2	1	a	E"	E'	3	1	s	E"	E"	0.0187	±	0.0040
3161.244700	0002	00	0	A2"	0000	00	0	A1'	2	0	a	A1"	A2"	3	0	s	A2"	A2'	-0.0145	±	0.0035
3161.330750	0002	02	2	E"	0000	00	0	A1'	6	3	a	A1"	E'	7	5	s	E"	E"	0.0341	±	0.0062
3161.486810	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	8	7	a	E"	E'	9	8	a	E'	E"	-0.0312	±	0.0050
3162.877600	0002	00	0	A2"	0000	00	0	A2"	5	1	a	E"	E'	6	4	a	E"	E"	-0.0209	±	0.0052
3163.242530	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	8	8	s	E'	A2'	9	9	s	A2"	A2"	0.0266	±	0.0021
3164.776680	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	5	2	a	E'	A2"	6	3	a	A1"	A2'	0.0088	±	0.0014
3165.082160	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	6	6	a	A1'	E"	6	5	a	E"	E'	-0.0480	±	0.0078
3165.316520	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	5	2	s	E'	A2'	6	3	s	A2"	A2"	0.0233	±	0.0006
3165.658550	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	7	6	s	A2'	E'	8	7	s	E"	E"	0.0270	±	0.0034
3165.895200	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	8	8	a	E'	A2"	9	9	a	A1"	A2'	-0.0447	±	0.0028
3166.240470	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	6	3	a	A2"	E'	7	4	a	E"	E"	-0.0346	±	0.0044
3166.726590	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	4	1	s	E"	E"	5	2	s	E'	E'	0.0141	±	0.0015
3167.856940	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	7	6	a	A2'	E"	8	7	a	E"	E'	0.1020	±	0.0367
3168.217860	0002	02	2	E"	0000	00	0	A1'	4	0	a	A1'	E"	5	2	s	E'	E'	0.0263	±	0.0035
3168.891760	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	9	7	a	E"	A2'	9	6	a	A1"	A2"	0.0512	±	0.0068
3169.195250	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	4	1	a	E"	E'	5	2	a	E"	E"	0.0092	±	0.0037
3171.096490	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	7	6	s	A1'	E'	7	5	s	E"	E"	0.0506	±	0.0039
3171.718320	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	3	0	a	A2'	E"	4	1	a	E"	E'	0.0239	±	0.0023
3172.050770	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	7	6	a	A1'	E"	7	5	a	E"	E'	-0.0319	±	0.0018
3172.370760	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	6	5	s	E"	A2"	7	6	s	A2"	A2'	0.0311	±	0.0016
3173.034940	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	6	5	a	E"	A2"	7	6	a	A1"	A2"	-0.0228	±	0.0036
3173.548120	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	2	1	s	E"	A2"	3	0	s	A2"	A2'	-0.0192	±	0.0022
3173.918110	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	7	7	a	E"	E'	8	8	a	E'	E"	-0.0750	±	0.0050
3174.619670	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	5	3	s	A2"	E"	6	4	s	E'	E'	0.0292	±	0.0037
3176.294820	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2"	1	0	s	A2"	A2'	2	0	a	A1"	A2"	-0.0050	±	0.0005
3177.714610	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	4	2	s	E'	A2'	5	3	s	A2"	A2"	0.0111	±	0.0020
3177.922680	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	5	4	s	E'	E'	6	5	s	E"	E"	0.0861	±	0.0263
3178.661050	0002	00	0	A2"	0000	00	0	A1'	1	1	a	E"	E'	2	1	s	E"	E"	-0.0533	±	0.0067
3179.784310	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	5	4	a	E"	E"	6	5	a	E"	E'	-0.0244	±	0.0034
3179.910090	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	6	6	s	A2'	E'	7	7	s	E"	E"	0.0399	±	0.0051

Annexes

3188.554070	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	4	3	s	A1"E"	5	4	s	E' E'	0.0201	±	0.0015
3188.867410	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	5	5	a	E" A2'	6	6	a	A1"A2"	-0.0381	±	0.0026
3190.407820	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	7	5	s	E" E"	7	4	s	E' E'	-0.0643	±	0.0121
3191.164160	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	4	3	a	A1"E"	5	4	a	E' E"	-0.0247	±	0.0040
3191.573690	0002	00	0	A2"	0000	00	0	A2"	5	2	a	E' E"	6	5	a	E' E'	-0.0482	±	0.0093
3192.525730	0002	02	2	E'	0000	00	0	A2"	4	4	a	E' A2'	4	3	a	A1"A2'	-0.0070	±	0.0003
3194.878170	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	3	2	a	E' A2"	4	3	a	A1"A2'	-0.0201	±	0.0025
3195.033800	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	4	4	s	E' E'	5	5	s	E" E"	0.0253	±	0.0011
3196.612800	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	5	4	s	E' A2'	5	3	s	A2"A2"	-0.1100	±	0.0281
3197.429090	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	8	5	s	E" E"	8	4	s	E' E'	-0.0419	±	0.0021
3197.554910	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	5	4	a	E' A2"	5	3	a	A1"A2'	0.0925	±	0.0180
3199.393400	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	2	1	s	E" E"	3	2	s	E' E'	0.0116	±	0.0018
3200.560840	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	2	1	a	E" E'	3	2	a	E' E"	-0.0219	±	0.0026
3203.611590	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	6	4	a	E' A2"	6	3	a	A1"A2'	-0.0698	±	0.0074
3203.743990	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	3	3	s	A2"E"	4	4	s	E' E'	0.0232	±	0.0024
3205.048630	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	1	0	s	A2'E'	2	1	s	E" E"	0.0220	±	0.0013
3205.285490	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	3	3	a	A2"E"	4	4	a	E' E"	-0.0309	±	0.0024
3205.325060	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	3	3	s	A1"E"	3	2	s	E' E'	0.0197	±	0.0039
3205.846410	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	1	0	a	A2'E"	2	1	a	E" E'	-0.0089	±	0.0022
3205.883120	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	3	3	a	A1"E"	3	2	a	E' E"	0.0087	±	0.0029
3206.755320	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2"	10	10	s	E' E'	10	10	a	E' E"	0.0554	±	0.0119
3209.918980	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	4	3	a	A2"E"	4	2	a	E' E"	0.0503	±	0.0093
3210.510390	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	2	2	s	E' A2'	3	3	s	A2"A2"	0.0127	±	0.0016
3210.584110	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	7	4	a	E' A2"	7	3	a	A1"A2"	0.0251	±	0.0031
3210.973530	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2"	8	8	s	E' E'	8	8	a	E' E"	0.0465	±	0.0047
3211.710650	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	2	2	a	E' A2'	3	3	a	A1"A2"	-0.0339	±	0.0015
3213.434840	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2"	6	6	s	A2'A2'	6	6	a	A1"A2"	-0.0473	±	0.0020
3213.711220	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	5	3	s	A1"E"	5	2	s	E' E'	-0.0073	±	0.0019
3214.960300	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2"	4	4	s	E' E'	4	4	a	E' E"	-0.0510	±	0.0024
3215.203920	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	8	4	s	E' A2'	8	3	s	A2"A2"	-0.0634	±	0.0155
3217.059720	0002	00	0	A2"	0000	00	0	A1'	7	7	a	E" E"	7	7	s	E" E"	0.0624	±	0.0053
3217.098050	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2"	2	1	s	E" E"	2	1	a	E" E'	-0.0223	±	0.0032
3217.358360	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	1	1	s	E" E"	2	2	s	E' E'	0.0962	±	0.0070
3217.513760	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2"	10	9	s	A2"A2"	10	9	a	A1"A2'	-0.1078	±	0.0062
3218.193750	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	1	1	a	E" E'	2	2	a	E' E"	-0.0388	±	0.0013
3218.288930	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2"	9	8	s	E' E'	9	8	a	E' E"	-0.0353	±	0.0027
3218.437200	0002	00	0	A2"	0000	00	0	A1'	2	2	a	E' E"	2	2	s	E' E'	0.0315	±	0.0021
3218.708930	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2"	4	3	s	A2"A2"	4	3	a	A1"A2'	-0.0271	±	0.0014
3218.769630	0002	00	0	A2"	0000	00	0	A1'	3	3	a	A1"A2'	3	3	s	A2"A2"	0.0662	±	0.0022
3219.096860	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2"	5	4	s	E' E"	5	4	a	E' E"	-0.0458	±	0.0035
3219.115710	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	2	2	a	E' E"	2	1	a	E" E'	0.0468	±	0.0056
3219.157490	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2"	7	6	s	A2'A2'	7	6	a	A1"A2"	-0.0340	±	0.0034
3220.342180	0002	00	0	A2"	0000	00	0	A1'	2	1	a	E" E"	2	1	s	E" E"	0.0236	±	0.0035
3220.588020	0002	00	0	A2"	0000	00	0	A1'	5	5	a	E" E"	5	5	s	E" E"	-0.0134	±	0.0025
3221.178280	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	3	2	s	E' E'	3	1	s	E" E"	-0.0158	±	0.0017
3223.086440	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2"	5	3	s	A2"A2"	5	3	a	A1"A2'	0.0279	±	0.0035
3223.359920	0002	00	0	A2"	0000	00	0	A1'	4	3	a	A1"A2'	4	3	s	A2"A2"	0.0258	±	0.0015
3223.989950	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	0	0	s	A1'E"	1	1	s	E" E"	0.0723	±	0.0080
3224.101170	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2"	6	4	s	E' E"	6	4	a	E' E"	-0.0526	±	0.0027
3224.634780	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	0	0	a	A1'E"	1	1	a	E" E'	-0.0706	±	0.0087
3224.916520	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2"	7	5	s	E" E"	7	5	a	E" E'	-0.0806	±	0.0220
3225.502200	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2"	8	6	s	A2'A2'	8	6	a	A1"A2"	-0.1175	±	0.0049
3225.852260	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2"	9	7	s	E" E"	9	7	a	E" E'	0.0712	±	0.0050
3226.338840	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	4	2	a	E' E"	4	1	a	E' E'	0.0205	±	0.0014
3228.526530	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	7	3	a	A1"E"	7	2	a	E' E"	-0.0218	±	0.0028
3228.608080	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2"	6	3	s	A2"A2"	6	3	a	A1"A2'	-0.0308	±	0.0025
3231.286900	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	1	1	s	E" A2"	1	0	s	A2'A2'	-0.0117	±	0.0015
3231.535980	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	5	2	a	E' E"	5	1	a	E' E'	-0.0072	±	0.0002
3232.392700	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2"	9	6	s	A2'A2'	9	6	a	A1"A2"	-0.0147	±	0.0007
3235.991630	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	3	1	s	E" A2"	3	0	s	A2'A2'	-0.0099	±	0.0009
3241.165700	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	4	1	a	E" A2'	4	0	a	A1"A2"	-0.0116	±	0.0008
3241.936490	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	7	2	s	E' E'	7	1	s	E" E"	-0.0268	±	0.0061
3244.607400	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	5	1	s	E" A2"	5	0	s	A2'A2'	-0.0032	±	0.0007
3244.814390	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	1	0	s	A2'E"	1	1	s	E" E"	0.0358	±	0.0018
3245.592160	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	1	0	a	A2'E"	1	1	a	E' E'	-0.0219	±	0.0054
3249.542180	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	3	0	s	A2'E"	3	1	s	E" E"	0.0111	±	0.0017
3251.052050	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	3	0	a	A2'E"	3	1	a	E" E'	-0.0140	±	0.0012
3259.019590	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	2	1	s	E" E"	2	2	s	E' E'	0.0348	±	0.0040
3260.592810	0002	00	0	A2"	0000	00	0	A1'	2	0	a	A1"A2"	1	0	s	A2'A2'	-0.0045	±	0.0006
3261.273670	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	5	0	a	A2'E"	5	1	a	E" E'	-0.0165	±	0.0017
3261.899250	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	3	1	s	E" E"	3	2	s	E' E'	0.0216	±	0.0021
3265.479590	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	3	3	a	A1"E"	2	2	a	E' E"	-0.0224	±	0.0026
3271.440560	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	4	4	s	E' A2'	3	3	s	A2"A2"	0.0279	±	0.0024
3272.896090	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	2	1	s	E" A2"	1	0	s	A2'A2'	-0.0356	±	0.0011
3273.510910	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	3	2	s	E' A2'	3	3	s	A2"A2"	0.0392	±	0.0030
3276.278300	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	7	0	a	A2'E"	7	1	a	E" E'	-0.0310	±	0.0058
3278.167480	0002	02	2	E"	0000	00	0	A2"	5	5	a	E" E"	4	4	a	E' E"	-0.0429	±	0.0023
3278.685290	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2"	3	1	s	E" E"	2	1	a	E" E'	-0.0202	±	0.0009
3279.329630	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2"	3	0	s	A2'A2'	2	0	a	A1"A2"	-0.0191	±	0.0010
3280.776020	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	3	2	s	E' E"	2	1	s	E' E"	-0.0474	±	0.0032
3281.423740	0002	00	0	A2"	0000														

Annexes

3289.823590	0002	02	2	E''	0000	00	0	A2''	7	7	a	E''	A2'	6	6	a	A1'A2''	-0.0649	±	0.0047
3290.551510	0002	02	2	E''	0000	00	0	A2''	7	1	a	E''	E'	7	2	a	E' E''	-0.0274	±	0.0053
3292.165630	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	8	1	s	E''	E''	8	2	s	E' E'	-0.0294	±	0.0100
3293.551230	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	5	3	s	A2''E''		5	4	s	E' E'	0.0512	±	0.0051
3294.858770	0002	02	2	E''	0000	00	0	A2''	8	8	a	E' E''		7	7	a	E' E'	0.0178	±	0.0021
3295.798400	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	5	4	s	E' A2'		4	3	s	A2''A2''	0.0130	±	0.0020
3297.969070	0002	02	2	E''	0000	00	0	A1'	4	4	a	E' E''		3	2	s	E' E'	0.0557	±	0.0063
3298.139240	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2''	4	3	s	A2''A2''		3	3	a	A1'A2'	-0.0308	±	0.0017
3299.668000	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	7	2	s	E' A2'		7	3	s	A2''A2''	0.0349	±	0.0048
3299.775300	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	9	9	s	A1''E''		8	8	s	E' E'	0.0562	±	0.0065
3300.608530	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2''	4	1	s	E'' E''		3	1	a	E'' E'	-0.0381	±	0.0026
3301.572380	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2''	4	2	s	E' E'		3	2	a	E' E''	-0.0258	±	0.0022
3304.755450	0002	00	0	A2''	0000	00	0	A1'	4	1	a	E'' E'		3	1	s	E'' E''	0.0354	±	0.0033
3305.283300	0002	00	0	A2''	0000	00	0	A1'	4	0	a	A1'A2''		3	0	s	A2''A2'	0.0066	±	0.0013
3305.440830	0002	02	2	E''	0000	00	0	A2''	10	10	a	E' A2''		9	9	a	A1''A2'	-0.0491	±	0.0036
3306.391320	0002	00	0	A2''	0000	00	0	A1'	4	2	a	E' E''		3	2	s	E' E'	0.0630	±	0.0028
3309.136160	0002	02	2	E''	0000	00	0	A2''	9	1	a	E'' E'		9	2	a	E' E''	0.0513	±	0.0057
3309.740830	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	7	6	s	A1'E'		6	5	s	E'' E''	0.0654	±	0.0027
3310.928180	0002	02	2	E'	0000	00	0	A2''	4	3	s	A1''E''		3	1	a	E'' E'	-0.0635	±	0.0036
3312.943970	0002	02	2	E''	0000	00	0	A1'	8	3	a	A1''E'		8	5	s	E'' E''	-0.0565	±	0.0041
3314.044380	0002	02	2	E''	0000	00	0	A2''	5	3	a	A1''E'		4	2	a	E' E''	0.0377	±	0.0051
3319.061430	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	4	1	s	E'' A2''		3	0	s	A2''A2'	-0.0266	±	0.0020
3320.963770	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	6	4	s	E' A2'		5	3	s	A2''A2''	-0.1020	±	0.0071
3322.223570	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2''	5	3	s	A2''A2''		4	3	a	A1''A2'	-0.0235	±	0.0006
3323.524520	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2''	5	0	s	A2''A2'		4	0	a	A1'A2''	-0.0234	±	0.0015
3326.400110	0002				0000	00	0	A2''	9	6	s	E'		9	8	a	E' E''	-0.0217	±	0.0010
3326.988260	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2''	5	2	s	E' E'		4	2	a	E' E''	-0.0211	±	0.0014
3335.236680	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A1'	7	3	s	A2''A2''		7	6	s	A2''A2'	0.0931	±	0.0062
3337.809560	0002	02	2	E''	0000	00	0	A2''	8	6	a	A1'E'		7	5	a	E'' E'	-0.0460	±	0.0128
3342.977640	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2''	6	4	s	E' E''		5	4	a	E' E''	-0.1035	±	0.0114
3344.395680	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2''	6	1	s	E'' E''		5	1	a	E'' E'	-0.0193	±	0.0011
3345.856080	0002	02	2	E''	0000	00	0	A2''	5	1	a	E'' A2'		4	0	a	A1'A2''	-0.0528	±	0.0082
3347.358990	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2''	6	3	s	A2''A2''		5	3	a	A1'A2'	-0.0257	±	0.0015
3348.481970	0002	00	0	A2''	0000	00	0	A1'	6	1	a	E'' E'		5	1	s	E'' E''	0.0099	±	0.0027
3349.341010	0002	02	2	E'	0000	00	0	A2''	5	2	s	E' A2'		4	0	a	A1'A2''	-0.0503	±	0.0056
3349.617060	0002	00	0	A2''	0000	00	0	A1'	6	0	a	A1'A2''		5	0	s	A2''A2'	-0.0217	±	0.0016
3353.684640	0002	02	2	E'	0000	00	0	A2''	7	5	s	E'' A2''		6	3	a	A1'A2'	-0.0203	±	0.0008
3354.104720	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	6	2	s	E' E'		5	1	s	E'' E''	-0.0232	±	0.0043
3357.274680	0002	02	2	E''	0000	00	0	A2''	8	5	a	E'' E'		7	4	a	E' E''	0.0810	±	0.0173
3363.897110	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	7	3	s	A1''E''		6	2	s	E' E'	-0.0681	±	0.0026
3367.377010	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2''	7	0	s	A2''A2'		6	0	a	A1'A2''	-0.0174	±	0.0007
3368.766890	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	6	1	s	E'' A2''		5	0	s	A2''A2'	-0.0471	±	0.0028
3368.947830	0002	02	2	E''	0000	00	0	A1'	6	3	a	A2''E'		5	1	s	E'' E''	0.0550	±	0.0029
3373.717540	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2''	7	3	s	A2''A2''		6	3	a	A1'A2'	-0.0391	±	0.0019
3380.070800	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	7	2	s	E' E'		6	1	s	E'' E''	-0.0199	±	0.0031
3383.749860	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2''	8	6	s	A2''A2'		7	6	a	A1'A2''	-0.0248	±	0.0025
3389.288320	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2''	8	5	s	E'' E''		7	5	a	E'' E'	-0.0293	±	0.0025
3400.629630	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2''	8	3	s	A2''A2''		7	3	a	A1'A2'	-0.0321	±	0.0011
3403.730970	0002	00	0	A1'	0000	00	0	A2''	9	7	s	E'' E''		8	7	a	E' E'	-0.0969	±	0.0081
3404.402280	0002	02	2	E'	0000	00	0	A2''	7	2	s	E' A2'		6	0	a	A1'A2''	-0.0220	±	0.0018
3408.402770	0002	02	2	E'	0000	00	0	A2''	8	4	s	E' E'		7	2	a	E' E''	0.0317	±	0.0058
3438.240780	0002	02	2	E'	0000	00	0	A2''	8	1	s	E'' E''		7	1	a	E'' E'	-0.0400	±	0.0010
3443.290050	0002	02	2	E''	0000	00	0	A1'	8	2	a	E' A2''		7	0	s	A2''A2'	-0.0263	±	0.0040
3446.336240	0002	02	2	E'	0000	00	0	A2''	8	0	s	A1'E'		7	2	a	E' E''	-0.0481	±	0.0065
3447.162780	0002	02	2	E''	0000	00	0	A1'	8	1	a	E'' E'		7	1	s	E'' E''	-0.0232	±	0.0048
3453.900700	0002	02	2	E''	0000	00	0	A1'	8	0	a	A1'E''		7	2	s	E' E'	-0.0328	±	0.0067
3460.560650	0002	02	2	E'	0000	00	0	A2''	8	2	s	E' E'		7	4	a	E' E''	0.0667	±	0.0047
3465.688740	0002	02	2	E'	0000	00	0	A2''	9	1	s	E'' E''		8	1	a	E' E'	0.0175	±	0.0043
3470.996910	0002	02	2	E''	0000	00	0	A1'	8	3	a	A1''E'		7	5	s	E'' E''	-0.0969	±	0.0103
3473.178150	0002	02	2	E'	0000	00	0	A2''	9	0	s	A2'E'		8	2	a	E' E''	-0.0156	±	0.0018
3476.192720	0002	02	2	E'	0000	00	0	A2''	8	5	s	E'' E''		7	7	a	E' E'	0.0550	±	0.0048
3480.019340	0002	02	2	E'	0000	00	0	A2''	9	1	s	E'' A2''		8	3	a	A1''A2'	-0.0171	±	0.0017
3481.366790	0002	02	2	E''	0000	00	0	A1'	9	0	a	A2'E''		8	2	s	E' E'	-0.0112	±	0.0013
3485.811190	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	8	4	s	E' E'		7	5	s	E'' E''	0.0129	±	0.0003
3492.019110	0002	02	2	E'	0000	00	0	A2''	9	3	s	A1''E''		8	5	a	E'' E'	-0.0704	±	0.0168
3492.245910	0002	02	2	E'	0000	00	0	A2''	10	1	s	E'' E''		9	1	a	E'' E'	-0.0178	±	0.0013
3496.375860	0002	02	2	E''	0000	00	0	A1'	9	3	a	A1''E''		8	5	s	E'' E''	0.0172	±	0.0008
3498.548140	0002	02	2	E'	0000	00	0	A1'	9	5	s	E'' A2''		8	6	s	A2''A2'	0.0180	±	0.0014
3499.098680	0002	02	2	E'	0000	00	0	A2''	10	0	s	A1'E'		9	2	a	E' E''	-0.0182	±	0.0015
3500.748950	0002	02	2	E'	0000	00	0	A2''	9	5	s	E'' E''		8	7	a	E'' E'	-0.0748	±	0.0089
3504.686890	0002				0000	00	0	A2''	9	6	s	E'		8	8	a	E' E''	0.0211	±	0.0035
3506.757280	0002	02	2	E''	0000	00	0	A1'	10	0	a	A1'E''		9	2	s	E' E'	-0.0184	±	0.0020
3510.464750	0002	02	2	E'	0000	00	0	A2''	10	2	s	E' E'		9	4	a	E' E''	-0.0541	±	0.0072
3515.058830	0002				0000	00	0	A2''	10	3	s	E''		9	5	a	E'' E'	-0.0153	±	0.0019
3527.769710	0002	02	2	E'	0000	00	0	A2''	11	1	s	E'' A2''		10	3	a	A1''A2'	-0.0342	±	0.0037
3532.505190	0002	02	2	E'	0000	00	0	A2''	10	4	s	E' A2'		9	6	a	A1'A2''	-0.0178	±	0.0028

Annexe 5

Fonction d'interruption et fonctions de résonance

I- Fonction d'interruption $S(b)$

Dans ce travail, les ordres des harmoniques sphériques considérés pour les molécules active et perturbatrice (ℓ_1, ℓ_2) valent (1,1), (1,2) et (2,2). Les expressions analytiques des fonctions d'interruption sont données ci-dessous en fonction de l'interaction considérée [15]:

Interaction dipôle-dipôle

$${}_{1,1}\mathbf{S}_{2,i}^{\text{outer}} = \frac{4}{9} \left(\frac{\mu_1 \mu_2}{\hbar v_c'} \right)^2 \frac{1}{r_c^4} \sum_{J_i \varepsilon_i J_2} C_{J_i K_i}^{(1)} C_{J_i K_i}^{(2)} \left[\frac{1 + \varepsilon_i \varepsilon_i' (-1)^{1+J_i - J_i}}{2} \right] [f_1(k) - i l f_1(k)]$$

Interaction dipôle-quadripôle

$$\begin{aligned} {}_{1,2}\mathbf{S}_{2,i}^{\text{outer}} &= \frac{16}{45 (\hbar v_c')^2} \frac{1}{r_c^6} (\mu_1 Q_2)_i \sum_{J_i \varepsilon_i J_2} \left[\frac{1 + \varepsilon_i \varepsilon_i' (-1)^{1+J_i - J_i}}{2} \right] C_{J_i K_i}^{(1)} C_{J_2 K_2}^{(2)} [f_2(k) - i l f_2(k)] \\ &+ \frac{\pi^2}{1280 (\hbar v_c')^2} \frac{1}{r_c^{12}} \left[2(A_{\parallel}) + 2A_{\perp} \right] \mu_2^2 + (6\mu_1 Q_1 \alpha_2 \gamma_2)_i^2 + 3U(A_{\parallel} + 2A_{\perp}) \alpha_2 \gamma_2 \Big]_i^2 \\ &\times \sum_{J_i \varepsilon_i J_2} \left[\frac{1 + \varepsilon_i \varepsilon_i' (-1)^{1+J_i - J_i}}{2} \right] C_{J_i K_i}^{(1)} C_{J_2 K_2}^{(2)} [g_5(k) - i l g_5(k)] \\ &- \frac{7\pi}{240 (\hbar v_c')^2} \frac{1}{r_c^9} \left[2(A_{\parallel} + 2A_{\perp}) \mu_2^2 + (6\mu_1 Q_1 \alpha_2 \gamma_2)_i^2 + 3U(A_{\parallel} + 2A_{\perp}) \alpha_2 \gamma_2 \right]_i (\mu_1 Q_2)_i \\ &\times \sum_{J_i \varepsilon_i J_2} \left[\frac{1 + \varepsilon_i \varepsilon_i' (-1)^{1+J_i - J_i}}{2} \right] C_{J_i K_i}^{(1)} C_{J_2 K_2}^{(2)} [f_4(k) - i l f_4(k)] \end{aligned}$$

Interaction quadripôle-dipôle

$$\begin{aligned} {}_{2,1}\mathbf{S}_{2,i}^{\text{outer}} &= \frac{16}{45 (\hbar v_c')^2} \frac{1}{r_c^6} (Q_1 \mu_2)_i \sum_{J_i \varepsilon_i J_2} \left[\frac{1 + \varepsilon_i \varepsilon_i' (-1)^{2+J_i - J_i}}{2} \right] C_{J_i K_i}^{(2)} C_{J_2 K_2}^{(1)} [f_2(k) - i l f_2(k)] \\ &+ \frac{\pi^2}{1280 (\hbar v_c')^2} \frac{1}{r_c^{12}} \left[2(A_{\parallel}) + 2A_{\perp} \right] \mu_2^2 + (6Q_1 \mu_2 \alpha_2 \gamma_2)_i^2 + 3U(A_{\parallel} + 2A_{\perp}) \alpha_2 \gamma_2 \Big]_i^2 \\ &\times \sum_{J_i \varepsilon_i J_2} \left[\frac{1 + \varepsilon_i \varepsilon_i' (-1)^{1+J_i - J_i}}{2} \right] C_{J_i K_i}^{(2)} C_{J_2 K_2}^{(1)} [g_5(k) - i l g_5(k)] \\ &- \frac{7\pi}{240 (\hbar v_c')^2} \frac{1}{r_c^9} \left[2(A_{\parallel} + 2A_{\perp}) \mu_2^2 + (6Q_1 \mu_2 \alpha_2 \gamma_2)_i^2 + 3U(A_{\parallel} + 2A_{\perp}) \alpha_2 \gamma_2 \right]_i (Q_1 \mu_2)_i \\ &\times \sum_{J_i \varepsilon_i J_2} \left[\frac{1 + \varepsilon_i \varepsilon_i' (-1)^{1+J_i - J_i}}{2} \right] C_{J_i K_i}^{(2)} C_{J_2 K_2}^{(1)} [g_5(k) - i l g_5(k)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 {}^{2,1}\mathbf{S}_{2,1}^{\text{middle}} &= \frac{-32}{45(\hbar v_c')^2} \frac{1}{r_c^6} (Q_1 \mu_2)_i (Q_1 \mu_2)_f D \sum_{\varepsilon_i J_i} \left[\frac{1 + \varepsilon_i \varepsilon_i' (-1)^{2+J_i-J_i}}{2} \right] \left(C_{J_i K_i}^{(1)} \right)^2 f_2(k) \\
 &- \frac{\pi^2}{640(\hbar v_c')^2} \frac{1}{r_c^{12}} \left[2\mu_1^2 (A_{2//} + 2A_{2\perp}) + 6\alpha_1 \gamma_1 \mu_2 Q_2 + 3U\alpha_1 \gamma_1 (A_{2//} + 2A_{2\perp}) \alpha_2 \gamma_2 \right]_i \\
 &\times \left[2\mu_1^2 (A_{2//} + 2A_{2\perp}) + 6\alpha_1 \gamma_1 \mu_2 Q_2 + 3U\alpha_1 \gamma_1 (A_{2//} + 2A_{2\perp}) \alpha_2 \gamma_2 \right]_f \\
 &D \sum_{\varepsilon_i J_i} \left[\frac{1 + \varepsilon_i \varepsilon_i' (-1)^{2+J_i-J_i}}{2} \right] \left(C_{J_i K_i}^{(1)} \right)^2 g_5(k) \\
 &+ \frac{7\pi}{240(\hbar v_c')^2} \frac{1}{r_c^9} \left[2\mu_1^2 (A_{2//} + 2A_{2\perp}) + 6\alpha_1 \gamma_1 \mu_2 Q_2 + 3U\alpha_1 \gamma_1 (A_{2//} + 2A_{2\perp}) \alpha_2 \gamma_2 \right]_i (Q_1 \mu_2)_f \\
 &+ \left[2\mu_1^2 (A_{2//} + 2A_{2\perp}) + 6\alpha_1 \gamma_1 \mu_2 Q_2 + 3U\alpha_1 \gamma_1 (A_{2//} + 2A_{2\perp}) \alpha_2 \gamma_2 \right]_f (Q_1 \mu_2)_i \\
 &\sum_{\varepsilon_i J_i} \left[\frac{1 + \varepsilon_i \varepsilon_i' (-1)^{1+J_i-J_i}}{2} \right] \left(C_{J_i K_i}^{(1)} \right)^2 f_4(k) \\
 \text{Termes D : } D &= 2(-1)^{J_i+J_f} \left[(2J_i+1)(2J_f+1) C_{J_i J_f}^{(2)} \right]^{1/2} W(J_i J_f J_i J_f; 12)
 \end{aligned}$$

II- Fonctions de résonance

Les fonctions de résonance $f(k)$ et $g(k)$, utilisées pour le modèle de trajectoire parabolique, sont définies par les relations suivantes :

$$f_1(k) = \frac{1}{4} k^4 \left[K_2(k)^2 + 4K_1(k)^2 + 3K_0(k)^2 \right]$$

$$f_2(k) = \frac{1}{64} k^6 \left[K_3(k)^2 + 6K_2(k)^2 + 15K_1(k)^2 + 10K_0(k)^2 \right]$$

$$f_3(k) = \frac{1}{2304} k^8 \left[K_4(k)^2 + 8K_3(k)^2 + 28K_2(k)^2 + 56K_1(k)^2 + 35K_0(k)^2 \right]$$

$$f_4(k) = \frac{1}{840} k^8 e^{-k} \left[\begin{aligned} &2(27 + 27k^2 + 14k^3 + 5k^4)K_0(k) + 3(45 + 45k + 33k^2 + \\ &18k^3 + 5k^4)K_1(k) + 6(15k + 15k^2 + 6k^3 + k^4)K_2(k) + \\ &105 + 105k + 45k^2 + 10k^3 + k^4)K_3(k) \end{aligned} \right]$$

$$g_2(k) = \frac{1}{5031} e^{-2k} \left(5031 + 10062k + 10296k^2 + 7176k^3 + 3876k^4 + 1740k^5 + 668k^6 + 216k^7 + 54k^8 \right)$$

$$g_5(k) = \frac{1}{900} e^{-2k} \left(900 + 1800k + 1818k^2 + 1236k^3 + 627k^4 + 246k^5 + 74k^6 + 16k^7 + 2k^8 \right)$$

Annexe 6

Paramètres a_{nk} des fonctions de résonance - Trajectoire Exacte

Les paramètres a_{nk} correspondant aux fonctions de résonance de Starikov [21], utilisées dans le calcul des coefficients d'auto-élargissement de NH_3 , à l'aide du modèle de la trajectoire exacte, sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Notation des paramètres de la fonction de résonance	Interaction dipôle-dipôle Valeur des paramètres pour calcul de $^{11}\mathbf{f}$	Interaction dipôle-quadrupôle ou quadrupôle-dipôle Valeur des paramètres pour calcul de $^{12}\mathbf{f}$ ou $^{21}\mathbf{f}$	Interaction quadrupôle-quadrupôle Valeur des paramètres pour calcul de $^{22}\mathbf{f}$
a_{11}	1.0	1.0	1.0
a_{12}	0.5895(157)	0.5095(79)	0.3518(111)
a_{13}	0.0522(11)	0.1824(20)	0.2010(26)
a_{21}	1.2553(119)	0.8013(36)	0.8031(62)
a_{22}	-0.3845(161)	-0.1086(149)	-0.1247(185)
a_{23}	0.1078(240)	0.0511(17)	0.0976(39)
a_{31}	-0.3947(77)	0.4652(35)	0.5757(88)
a_{32}	-0.7728(272)	-0.2666(183)	-0.2805(325)
a_{33}	-0.0373(4)	0.0	-0.0199(50)
a_{41}	1.0	1.0	1.0
a_{42}	-0.4278(105)	-0.2570(124)	-0.4258(120)
a_{43}	0.4919(32)	0.6409(44)	0.7130(40)
a_{51}	0.7862(18)	0.7638(178)	0.5757(18)
a_{52}	-0.1972(68)	-0.626(78)	-0.2655(69)
a_{53}	0.0473(14)	0.1039(28)	0.0859(33)
a_{61}	1.3514(39)	2.5477(31)	3.2976(66)
a_{62}	-0.8930(122)	-0.8847(151)	-1.2961(191)
a_{63}	0.0146(15)	0.0110(15)	-0.0022(11)

* les valeurs entre parenthèses sont des incertitudes

Annexe 7

Expressions des coefficients de Clebsch-Gordan et coefficients de Racah

Les coefficients de Clebsch-Gordan $C_{J+1,K}^{(1)}$ et les coefficients de Racah $W(J_i J_f J_i J_f; 1l_1)$ sont donnés dans la Réf. [24] pour une molécule de type toupie symétrique.

1- Expressions des coefficients de Clebsch-Gordan pour $l = 1, 2 ; \Delta J = 0, \pm 1$

$$C_{J+1,K}^{(1)} = \frac{(J-K+1)(J+K+1)}{(2J+1)(J+1)}$$

$$C_{J,K}^{(1)} = \frac{K^2}{J(J+1)}$$

$$C_{J-1,K}^{(1)} = \frac{(J-K)(J+K)}{J(2J+1)}$$

$$C_{J+2,K}^{(2)} = \frac{3(J-K+2)(J-K+1)(J+K+2)(J+K+1)}{2(2J+1)(J+1)(2J+3)(J+2)}$$

$$C_{J+1,K}^{(2)} = \frac{3K^2(J-K+1)(J+K+1)}{J(2J+1)(J+1)(J+2)}$$

$$C_{J,K}^{(2)} = \frac{[3K^2 - J(J+1)]^2}{(2J-1)J(J+1)(2J+3)}$$

$$C_{J-1,K}^{(2)} = \frac{3K^2(J-K)(J+K)}{(J-1)J(2J+1)(J+1)}$$

2- Expressions des coefficients de Racah

Les expressions des coefficients de Racah $W(J_i J_f J_i J_f; 1l_1)$ qui interviennent dans les expressions de $S_2(b)^{middle}$ sont données ci-dessous :

$$W(J, J+1, J, J+1; 11) = -\frac{[J(2J+3)(2J+1)(J+2)]^{1/2}}{(2J+3)(2J+1)(J+1)}$$

$$W(J, J, J, J; 11) = \frac{J(J+1)-1}{J(2J+1)(J+1)}$$

$$W(J, J-1, J, J-1; 11) = -\frac{[(2J+1)(2J-1)(J+1)(J-1)]^{1/2}}{(2J+1)(2J-1)J}$$