



HAL
open science

Dynamique collisionnelle en phase diluée et application à la spectroscopie de molécules d'intérêt atmosphérique

Cédric Bray

► **To cite this version:**

Cédric Bray. Dynamique collisionnelle en phase diluée et application à la spectroscopie de molécules d'intérêt atmosphérique. Chimie théorique et/ou physique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : 2012PAO66496 . tel-00827733

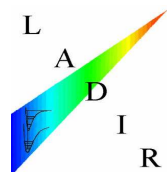
HAL Id: tel-00827733

<https://theses.hal.science/tel-00827733>

Submitted on 29 May 2013

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.



THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité : Chimie physique et théorique

Ecole doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique. Paris Centre (ED 388)

Présentée par

Cédric BRAY

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Dynamique collisionnelle en phase diluée et application à la spectroscopie de molécules d'intérêt atmosphérique

soutenue le 7 novembre 2012

devant le jury composé de :

Mme. Thérèse HUET

Rapporteur
Professeur : Université Lille 1 Sciences et Technologies

M. David JACQUEMART

Co-directeur de thèse
Maître de Conférences : Université Pierre et Marie Curie

Mme. Nelly LACOME

Directeur de thèse
Professeur : Université Pierre et Marie Curie

M. Sébastien PAYAN

Examineur
Professeur : Université Pierre et Marie Curie

Mme. Agnès PERRIN

Examineur
Directeur de Recherche : Université Paris-Est Créteil

Mme. Laurence REGALIA

Rapporteur
Maître de Conférences : Université de Reims Champagne-Ardenne

SOMMAIRE

LISTES DES FIGURES.....	7
LISTES DES TABLES.....	10
INTRODUCTION GENERALE	13
CHAPITRE I : SPECTROSCOPIE DE LA MOLECULE ISOLEE	23
INTRODUCTION	25
I-1 Hamiltonien moléculaire.....	26
<i>A. Séparation des mouvements</i>	<i>26</i>
<i>B. Développement de l'Hamiltonien.....</i>	<i>28</i>
I-2 Propriétés de symétrie de la molécule de chlorure de méthyle	35
<i>A. Groupe de symétrie et mode de vibration de CH₃Cl.....</i>	<i>36</i>
<i>B. Symétrie des niveaux de vibration-rotation.....</i>	<i>39</i>
<i>C. Propriétés de symétrie des fonctions d'onde associées au spin nucléaire de l'hydrogène. Principe de Pauli et poids statistique de spin nucléaire</i>	<i>43</i>
I-3 Construction de l'Hamiltonien pour la molécule de chlorure de méthyle	47
<i>A. Hamiltonien effectif.....</i>	<i>47</i>
<i>B. Résonances.....</i>	<i>51</i>
<i>C. Diagonalisation de la Matrice Hamiltonienne</i>	<i>53</i>
I-4 Intensités des transitions infrarouges du chlorure de méthyle.....	55
<i>A. Règles de sélection pour une transition dipolaire électrique</i>	<i>55</i>
<i>B. Principe du calcul des intensités.....</i>	<i>57</i>
<i>C. Fonction de partition.....</i>	<i>59</i>
CONCLUSION.....	62

CHAPITRE II : HAMILTONIEN EFFECTIF ET MATRICE DU MOMENT	
DIPOLAIRE DE CH₃Cl A 3,4 μm	65
INTRODUCTION	67
II-1 Hamiltonien effectif à six états pour décrire la région à 3,4 μm	68
<i>A. Hamiltonien effectif à six états</i>	68
<i>B. Principe du calcul de l'intensité d'une raie</i>	72
II-2 Ajustement des niveaux d'énergie	75
<i>A. Obtention des constantes spectroscopiques</i>	75
<i>B. Série de programmes pour l'obtention des constantes spectroscopiques</i>	79
II-3 Résultats obtenus pour le traitement de la région à 3,4 μm	82
<i>A. Constantes spectroscopiques</i>	82
<i>B. Perturbation des séries de transition due aux interactions</i>	88
<i>C. Détermination des moments de transition dipolaire et comparaison avec la littérature</i>	92
CONCLUSION	104
CHAPITRE III : PROFILS DE RAIES	
	107
INTRODUCTION	109
III-1 Elargissement d'une raie d'absorption	110
<i>A. Elargissement naturel</i>	110
<i>B. Elargissement Doppler</i>	111
<i>C. Elargissement et déplacement collisionnel</i>	113
<i>D. Profil de Voigt</i>	115
<i>E. Profil de raie prenant en compte des effets plus fins</i>	116
III-2 Théorie de l'élargissement collisionnel	119
<i>A. Formalisme ATC</i>	120
<i>B. Modèle de Robert-Bonamy</i>	121
III-3 Interférences collisionnelles	124
<i>A. Coefficient d'absorption</i>	126
<i>B. Matrice de relaxation</i>	127
CONCLUSION	130

CHAPITRE IV : EXPERIENCES ET ANALYSE	133
INTRODUCTION	135
IV-1. Spectroscopie par transformée de Fourier	136
<i>A. Principe de l'interféromètre de Michelson.....</i>	<i>136</i>
<i>B. Echantillonnage de l'interférogramme</i>	<i>138</i>
<i>C. Transmission expérimentale : fonction d'appareil</i>	<i>139</i>
<i>D. Problèmes rencontrés lors de l'analyse de spectres expérimentaux</i>	<i>142</i>
IV-2 Ajustement des spectres	143
<i>A. Principe de la procédure d'ajustement multispectre.....</i>	<i>143</i>
<i>B. Etude préliminaire concernant la pondération optique</i>	<i>146</i>
<i>C. Etude préliminaire concernant l'erreur de phase.....</i>	<i>151</i>
<i>D. Etude préliminaire concernant la calibration en nombre d'ondes.....</i>	<i>152</i>
IV-3 Conditions expérimentales des spectres enregistrés	153
<i>A. Dispositif expérimental.....</i>	<i>153</i>
<i>B. 1^{ère} série (positions, intensités, coefficients d'auto-élargissement)</i>	<i>156</i>
<i>C. 2^{ème} série (coefficients d'élargissement par N_2).....</i>	<i>157</i>
<i>D. 3^{ème} série (dépendance en température des coefficients d'auto-élargissement et d'élargissement par N_2)</i>	<i>160</i>
<i>E. 4^{ème} série (phénomène d'interférences collisionnelles entre raies).....</i>	<i>161</i>
CONCLUSION	163
CHAPITRE V : EFFETS DES COLLISIONS MOLECULAIRES SUR LES PROFILS SPECTRAUX	167
INTRODUCTION	169
V-I Mesure et modèle des dépendances rotationnelles des coefficients d'élargissement à température ambiante	170
<i>A. Coefficients d'auto-élargissement collisionnel.....</i>	<i>170</i>
<i>B. Coefficients d'élargissement collisionnel par N_2.....</i>	<i>181</i>
<i>C. Evolution des élargissements collisionnels pour les molécules de type CH_3X.....</i>	<i>191</i>
V-2 Dépendance en température des élargissements collisionnels.....	196
<i>A. Mesures de coefficients d'élargissement à basse température</i>	<i>196</i>
<i>B. Détermination de la dépendance en température des coefficients d'élargissement ..</i>	<i>197</i>
<i>C. Résultats et comparaisons</i>	<i>199</i>

V-3 Interférences entre raies à des pressions d'intérêt atmosphérique.....	203
<i>A. Modèle utilisé.....</i>	<i>204</i>
<i>B. Résultats et comparaisons</i>	<i>207</i>
CONCLUSION.....	213
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	217
ANNEXES	223

LISTES DES FIGURES

INTRODUCTION GENERALE

- Figure 1 Transitions observées entre 0 et 5000 cm^{-1} de quelques molécules atmosphériques .17
- Figure 2 Comparaison entre un spectre expérimental (noir) et un spectre synthétique calculé (bleu) à partir des données de HITRAN2008 ou GEISA200919

CHAPITRE I

- Figure I.1 Modes normaux de vibration pour la molécule CH_3Cl . Les modes ν_4 , ν_5 et ν_6 sont doublement dégénérés38
- Figure I.2 Disposition des niveaux rotationnels pour une molécule C_{3v} (extraite de la référence [HER45]) dans un niveau vibrationnel non dégénéré (a) et dans un niveau dégénéré (b).44
- Figure I.3 Polyades de la molécule CH_3Cl 50

CHAPITRE II

- Figure II.1 Organigramme des programmes permettant d'obtenir les constantes spectroscopiques des états présents dans la région de 3,4 μm81
- Figure II.2 Analyse des mélanges de niveaux d'énergie pour $J=21$ et pour la symétrie $\Gamma=A1$ ou $A2$ de l'état vibrationnel ($\nu_4=1$; $\ell = \pm 1$)89
- Figure II.3 Perturbation de la sous-branche $^R Q_3(J)$ pour la bande ν_4 dans la région de 3015 cm^{-1} 89
- Figure II.4 Observation d'une transition de la bande sombre $2\nu_3+\nu_5^1$ dans la région de 2983 cm^{-1} 90
- Figure II.5 Effet des interactions sur la différence entre fréquences observées et calculées pour la sous-branche ($^Q P_{K=2}(3 \leq J \leq 41)$) de la bande ν_191
- Figure II.6 Transitions de la bande ν_4 dans la région de 3150 cm^{-1} 91
- Figure II.7 Comparaison entre un spectre théorique obtenu à partir de nos calculs et un spectre expérimentale provenant du PNNL [SHA04].102
- Figure II.8 : Région à 3,4 μm de la molécule CH_3Cl103

CHAPITRE III

- Figure III.1 Profil gaussien, lorentzien et Voigt normalisés [HES07]116
- Figure III.2 Principe de coupure d'Anderson120
- Figure III.3 Trajectoire classique dans le modèle Robert-Bonamy121
- Figure III.4 Schéma du processus de « line mixing » dans le cas de deux transitions optiques125
- Figure III.5 Effet du line mixing sur deux transitions.125

CHAPITRE IV

Figure IV.1 Schéma de principe de l'interféromètre de Michelson.....	136
Figure IV.2 Exemple de recouvrement spectral dans la région des sous-branches $^Q Q$ de la bande ν_1 de CH_3Cl	139
Figure IV.3: Fonction porte et sa transformée de Fourier, première approximation de la fonction d'appareil	140
Figure IV.4 Ajustement multispectre de deux transitions de la bande ν_1	146
Figure IV.5 Détermination du rayon effectif à partir des transitions de H_2O (autour de 1800 et 3600 cm^{-1}), CO_2 (autour de 2300 cm^{-1}) et CH_3Cl (autour de 2950 cm^{-1}).....	148
Figure IV.6 Comparaison des résidus pour une transition ajustée avec trois valeurs différentes du rayon effectif	149
Figure IV.7 : Comparaison des rayons effectifs obtenus pour des raies d'eau à partir du spectre 8 de la 2 ^{ème} série et pour des raies d'acétylène à partir du spectre 1 de la référence [JAC12].....	150
Figure IV.8 Erreur de phase obtenue à partir du spectre 3 de la 1 ^{ère} série d'enregistrement..	151
Figure IV.9 Calibration en nombre d'ondes à partir des transitions de H_2O et CO_2 observées sur le spectre #3.....	153
Figure IV.10 Dispositif expérimental d'un spectromètre par Transformée de Fourier Bruker IFS 120HR	154
Figure IV.11 Cannelure multiplicative provoquée par les fenêtres de la cellule. Sous-Branches $^Q Q$ de la bande ν_1 de CH_3Cl	155
Figure IV.12 Exemples de spectres enregistrés au LADIR.....	157
Figure IV.13 Ajustement de 2 transitions à partir de 7 spectres expérimentaux entre 2931.17 et 2931.37 cm^{-1}	159
Figure IV.14 Ajustement de 18 transitions à partir de 4 spectres expérimentaux entre 52.60 et 52.74 cm^{-1}	160

CHAPITRE V

Figure V.1 Mesure des coefficients d'auto-élargissement γ_{self}^0 en fonction de J pour toutes valeurs de K	172
Figure V.2 Mesure des coefficients d'auto-élargissement γ_{self}^0 en fonction de K^2 pour différentes valeurs de J	173
Figure V.2 Paramètres a_j^0 pour les coefficients d'auto-élargissement de CH_3Cl	175
Figure V.3 Paramètres a_j^2 pour les coefficients d'auto-élargissement de CH_3Cl	175
Figure V.4 Dépendances selon J et K observées pour les coefficients d'auto-élargissements de CH_3Cl	177
Figure V.5 Mesure des coefficients d'auto-élargissement γ_{self}^0 en fonction de J pour toutes valeurs de K : FTIR, PM et FM.....	180

Figure V.6 Mesure des coefficients d'élargissement par N_2 γ_{N_2} en fonction de J pour toutes valeurs de K carrés pleins $CH_3^{35}Cl$, carrés vides $CH_3^{37}Cl$	182
Figure V.7 Paramètres a_j^0 pour les coefficients d'élargissement de CH_3Cl par N_2	183
Figure V.8 Paramètres a_j^2 pour les coefficients d'élargissement de CH_3Cl par N_2	183
Figure V.9 Comparaison des coefficients d'élargissement de CH_3Cl par N_2 ($J < 55$).....	188
Figure V.10 Comparaison des coefficients d'élargissement de CH_3Cl par N_2 ($J > 55$).....	190
Figure V.11 Dépendance en J et K des coefficients d'élargissement par l'air obtenus en utilisant le modèle décrit à la Section V.1	191
Figure V.12 Coefficients d'auto-élargissement collisionnel pour des molécules de type CH_3X	193
Figure V.13 Valeurs maximales des coefficients d'auto-élargissement collisionnel en fonction du moment dipolaire au carré pour des molécules de type CH_3X	193
Figure V.14 Coefficients d'élargissement collisionnel par N_2 pour des molécules de type CH_3X	195
Figure V.15 Coefficients d'élargissement collisionnel par N_2 en fonction du carré du diamètre de la molécule de type CH_3X	195
Figure V.16 Coefficients d'auto-élargissement (a) et d'élargissement par N_2 (b) à différentes températures	197
Figure V.17 Régressions linéaires des coefficients d'auto-élargissement et d'élargissement par N_2 à différentes températures.....	198
Figure V.18 Coefficients n_{self} en fonction de J	198
Figure V.19 Coefficients n_{N_2} en fonction de J	199
Figure V.20 Région de la bande ν_1 utilisée pour l'étude des interférences collisionnelles...203	
Figure V.22 Comparaison entre l'expérience, le calcul sans ou avec interférences collisionnelles pour la sous-branche 0Q_6	208
Figure V.23 Comparaison entre l'expérience, le calcul sans ou avec interférence collisionnelle pour les sous-branches 0Q de la bande ν_1 de CH_3Cl	210
Figure V.25 Comparaison entre le spectre expérimental, sans prise en compte des effets d'interférences collisionnelles et avec prise en compte $A=0,62$	211
Figure V.24 Comparaison entre l'expérience, le calcul avec interférence collisionnelle $A=0,55$, ou avec A variable pour les sous-branches 0Q de la bande ν_1 de CH_3Cl	212
Figure V.26 Comparaison entre l'expérience du PNNL, le calcul sans ou avec interférence collisionnelle pour les sous-branches 0Q de la bande ν_1 de CH_3Cl	214

LISTES DES TABLES

CHAPITRE I

Table I.1 Eléments matriciels du rotateur rigide.....	34
Table I.2 Tables de caractère du groupe C_{3v} . Propriétés de symétrie des coordonnées d'un vecteur polaire (T), d'un vecteur axial (R), d'un tenseur du second ordre (xy etc...) et des quatre modes vibrationnels de la molécule CH_3Cl	37
Table I.3 Tableau de multiplication des représentations du groupe C_{3v}	37
Table I.4 Fréquence fondamental en cm^{-1} des modes de vibration des isotopologues $CH_3^{35}Cl$ et $CH_3^{37}Cl$	38
Table I.5 Propriétés de symétrie des fonctions d'onde pour une molécule C_{3v}	42
Table I.6 Orientations possibles des différents spins $\frac{1}{2}$ des trois noyaux identiques (H) pour les molécules CH_3X	46
Table I.7 Poids statistique g_{NS} associé aux fonctions de vibration rotation Ψ_{RV}^0	47
Table I.8 Réduction de l'Hamiltonien par transformation de contact.....	48
Table I.9 Règles de sélection relatives aux transitions dipolaires électriques « permises » par perturbation pour une molécule de symétrie C_{3v}	57
Table I.10 Eléments de la matrice des opérateurs « moment de transition dipolaire » de la triade v_n, v_t et v_t'	60

CHAPITRE II

Table II.1 Matrice de l'Hamiltonien effectif pour la région à $3,4\mu m$ de la molécule CH_3Cl ...70	70
Table II.2 Constantes spectroscopique de l'état fondamental de la molécule CH_3Cl pour les deux isotopologues.....	76
Table II.3 Statistique sur les niveaux d'énergies pour les deux isotopologues de CH_3Cl	82
Table II.4 Statistique sur l'écart entre valeurs des niveaux d'énergie observées et calculées pour les deux isotopologues de CH_3Cl	83
Table II.5 Energies vibrationnelle, rotationnelle et constants d'interactions pour l'état fondamental et les états vibrationnels $\{(v_5=2; \ell=\pm 2), (v_3=2, v_5=1; \ell=\pm 1), (v_1=1; \ell=0), (v_4=1; \ell=\pm 1), (v_6=3; \ell=\pm 1), (v_6=3; \ell=\pm 3)\}$ de $CH_3^{35}Cl$	84
Table II.6 Energies vibrationnelle, rotationnelle et constants d'interactions pour l'état fondamental et les états vibrationnels $\{(v_5=2; \ell=\pm 2), (v_3=2, v_5=1; \ell=\pm 1), (v_1=1; \ell=0), (v_4=1; \ell=\pm 1), (v_6=3; \ell=\pm 1), (v_6=3; \ell=\pm 3)\}$ de $CH_3^{37}Cl$	86
Table II.7 Exemples de perturbations observées et modélisées.....	88
Table II.8 Moments de transitions dipolaires pour les bandes v_1^0 et v_4^1	93
Table II.9 Exemple de paramètres de raies expérimentales pour la région à $3,4 \mu m$	94
Table II.10 Comparaison des mesures d'intensités pour la bande v_1^0 entre nos travaux et ceux de la référence [81DAN].....	96

Table II.11 Description des listes de raies générées au cours de cette étude pour les isotopologues $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$	98
Table II.12 Comparaison des forces de bandes (en $\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$) dans la région de $3,4 \mu\text{m}$	99
Table II.13 Intensité intégrée de bande pour différentes régions spectrales.....	100

CHAPITRE III

Table III.1 Exemple de références pour différents types d'interactions	124
Table III.2 Exemple de fonctions analytiques $f(E_l - E_k, T)$	128

CHAPITRE IV

Table IV.1 Influence du rayon effectif sur la mesure des paramètres de raies.....	148
Table IV.2 Influence du rayon effectif sur la mesure des paramètres de raies pour des spectres enregistrés avec une source synchrotron	151
Table IV.3 Conditions expérimentales de la 1 ^{ère} série de spectres.....	156
Table IV.4 Conditions expérimentales de la 2 ^{ème} série de spectres	158
Table IV.5 Conditions expérimentales de la 3 ^{ème} série de spectres	160
Table IV.6 Conditions expérimentales de la 4 ^{ème} série de spectres	161

CHAPITRE V

Table V.1 Exemple de valeurs expérimentales et calculées des coefficients d'auto-élargissement dans la région de la bande ν_1	171
Table V.2 Paramètres a_j^l et a_j^c obtenus lors de l'ajustement des coefficients d'auto-élargissement collisionnel.....	174
Table V.3 Exemple de valeurs expérimentales et calculées des coefficients d'élargissement par N_2 dans la région de la bande ν_1	184
Table V.4 Exemple de valeurs expérimentales des coefficients d'élargissement par N_2 dans la région de rotation pure.....	185
Table V.5 Paramètres a_j^l et a_j^c obtenu pour les coefficients d'élargissement collisionnel par N_2	186
Table V.6 Analyse du coefficient d'élargissement maximal pour les molécules de type CH_3X en fonction du moment dipolaire	192
Table V.7 Analyse du coefficient d'élargissement maximal pour les molécules de type CH_3X en fonction du diamètre de la molécule.....	194
Table V.8 Exemples de valeurs expérimentales des coefficients d'auto-élargissement et de dépendances en température dans la région de la bande ν_1	201
Table V.9 Exemples de valeurs expérimentales des coefficients d'élargissement par N_2 et de dépendances en température dans la région de la bande ν_1	202

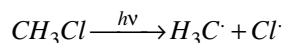
Table V.10 Paramètre du modèle EPG obtenu pour CH ₃ Cl/N ₂	207
Table V.11 Maxima des résidus en pourcent pour les différentes sous-branches traitées avec ou sans interférences collisionnelles	209
Table V.12 Valeur du coefficient A selon la sous-branche $^{\ell}Q$ modélisé de la bande ν_1	211

INTRODUCTION GENERALE

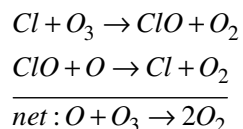
Depuis le 19^{ème} siècle, l'homme cherche à comprendre les mécanismes physiques ayant lieu dans l'atmosphère terrestre afin d'expliquer le bilan radiatif, de surveiller l'évolution de l'effet de serre, ou encore de prévoir la variation des concentrations en polluants. Cette compréhension implique une connaissance précise des paramètres physiques, températures, pressions, mais également des concentrations des espèces chimiques présentes et des réactions chimiques et photochimiques dans lesquelles elles sont impliquées. Pour accéder à cette connaissance, des méthodes d'analyse impliquant des prélèvements in situ ou des analyses par spectroscopie peuvent être mises en œuvre. Les méthodes spectroscopiques permettent d'obtenir une analyse globale et un suivi temporel de la composition de l'atmosphère, alors que les techniques de prélèvement in situ ne permettent que des analyses ponctuelles. Les instruments de mesures utilisés dans ces méthodes d'analyse sont embarqués sur des ballons-sondes, des avions ou des satellites. Ainsi, il est possible d'effectuer des analyses en fonction de la latitude, la longitude et l'altitude mais aussi selon les saisons.

Dans le cadre de cette thèse, une molécule particulière a été étudiée : le chlorure de méthyle. Cette molécule est le seul composé chloré présent dans l'atmosphère ayant une origine très majoritairement naturelle [WMO]. Le chlorure de méthyle est émis par les océans (où il est produit par les algues) [KHA99], par les feux de forêts [LOB99] et par certaines plantes tropicales [YOK02]. C'est une molécule peu réactive qui peut donc traverser la troposphère et atteindre la stratosphère. Sa durée de vie dans l'atmosphère est de 1 à 3 ans [YAS06]. Au contraire des CFC's, le protocole de Montréal [WMO] n'a donc que peu d'impact sur la quantité de CH₃Cl libérée dans la stratosphère, la combustion de gaz fossiles représentant seulement 10% de l'émission totale de CH₃Cl.

Quand le chlorure de méthyle atteint la stratosphère, le rayonnement électromagnétique énergétique ($\lambda < 240$ nm) peut casser la liaison C-Cl :



Le radical Cl[·] ainsi libéré peut ensuite participer à la destruction de l'ozone à travers le cycle catalytique ClO_x :



En 1975, le chlorure de méthyle fut pour la première fois détecté dans la troposphère par Lovelock [LOV75] par une analyse par chromatographie en phase gazeuse, mais aussi par Grimsud et Rasmussen [GRI75] par une analyse par spectrométrie de masse. Ultérieurement,

d'autres mesures ont été faites à partir d'échantillons prélevés in situ et analysés par spectroscopie de masse ou chromatographie en phase gazeuse et ont permis de déterminer la distribution de la concentration du chlorure de méthyle dans la troposphère et la basse stratosphère en fonction de l'altitude [CR077, ROB77, PEN80, SCH80, FAB81, LEI81]. Cependant les résultats obtenus sur les concentrations pouvaient différer d'un facteur 2 d'une méthode à l'autre. Des études théoriques, pour modéliser l'activité de CH₃Cl dans la stratosphère, ont été menées de front [LOG81, CIC83, GID83, CAR83, KO84, SOL84], mais les résultats de ces études étant dépendants des valeurs de concentrations troposphériques utilisées pour initialiser le modèle, il subsistait une grande incertitude sur les résultats.

Durant l'année 1983, Kendall et Buijs [KEN83] ont réalisé une étude spectroscopique de CH₃Cl en basse stratosphère utilisant un spectre d'absorption solaire enregistré depuis un ballon-sonde. En 1986, l'expérience ATMOS, mettant en œuvre un spectromètre de Michelson à haute résolution embarqué sur la navette Spacelab, a permis l'observation pour la première fois de la structure des sous-branches *Q* (structure rotationnelle, définie dans le Chapitre I) de la bande de vibration ν_1 de CH₃Cl.

La région de la bande ν_1 de CH₃Cl, vers 3,4 μm ou 2950 cm^{-1} , est en effet une fenêtre spectrale qui permet une détection claire et précise de CH₃Cl. La Figure 1 présente l'intensité des transitions des différentes espèces (O₃, CO₂, CO, H₂O, N₂O, CH₄) en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{molécule}^{-1}$ en fonction du nombre d'ondes. Cependant, dans la stratosphère, l'ozone (90-95% de la concentration totale d'ozone de l'atmosphère) et des molécules comme CO₂ ou H₂O ont des concentrations beaucoup plus élevées que CH₃Cl. Dans ces conditions, CH₃Cl est peu détectable dans la région à 700 cm^{-1} à cause des transitions de la molécule CO₂, de même il est non détectable dans la région à 1500 cm^{-1} à cause des transitions de l'eau. Seule la bande ν_1 est relativement intense et peut être détectée même si la molécule CH₄ absorbe dans la même région.

Plus récemment, l'expérience ACE-FTS embarquée sur le satellite SCISAT-1 a permis pour la première fois une estimation globale de la concentration du chlorure de méthyle dans la haute troposphère et basse stratosphère [ACE09]. L'instrument ACE-FTS est conçu pour simultanément mesurer la température et détecter les gaz à l'état de traces, les nuages peu denses et les aérosols que l'on trouve dans l'atmosphère. Sa résolution spectrale est de 0,02 cm^{-1} et il utilise une technique d'occultation solaire. Pour pouvoir appliquer la technique, le satellite en orbite doit d'abord pointer vers l'horizon terrien à l'aurore ou au crépuscule. À mesure que le Soleil « se déplace » dans la mince bande d'atmosphère se trouvant à l'horizon,

ses rayons sont partiellement absorbés par les divers gaz dans l'atmosphère à des altitudes différentes.

Les deux dernières expériences (ACE et ATMOS) ont utilisé la spectroscopie moléculaire infrarouge. La détermination des concentrations à partir de l'analyse des spectres IR est basée sur la comparaison entre des spectres synthétiques et des spectres expérimentaux. Le meilleur accord entre les spectres synthétiques et les spectres expérimentaux est obtenu par une optimisation par moindres carrés sur la concentration des espèces étudiées (seuls paramètres inconnus). Cependant, la précision obtenue sur la valeur de la concentration sera très dépendante de la précision des données spectroscopiques utilisées. Il est donc nécessaire d'effectuer des études en laboratoire afin de disposer de modèles et de paramètres fiables c'est ce que la spectroscopie moléculaire nous permet d'obtenir.

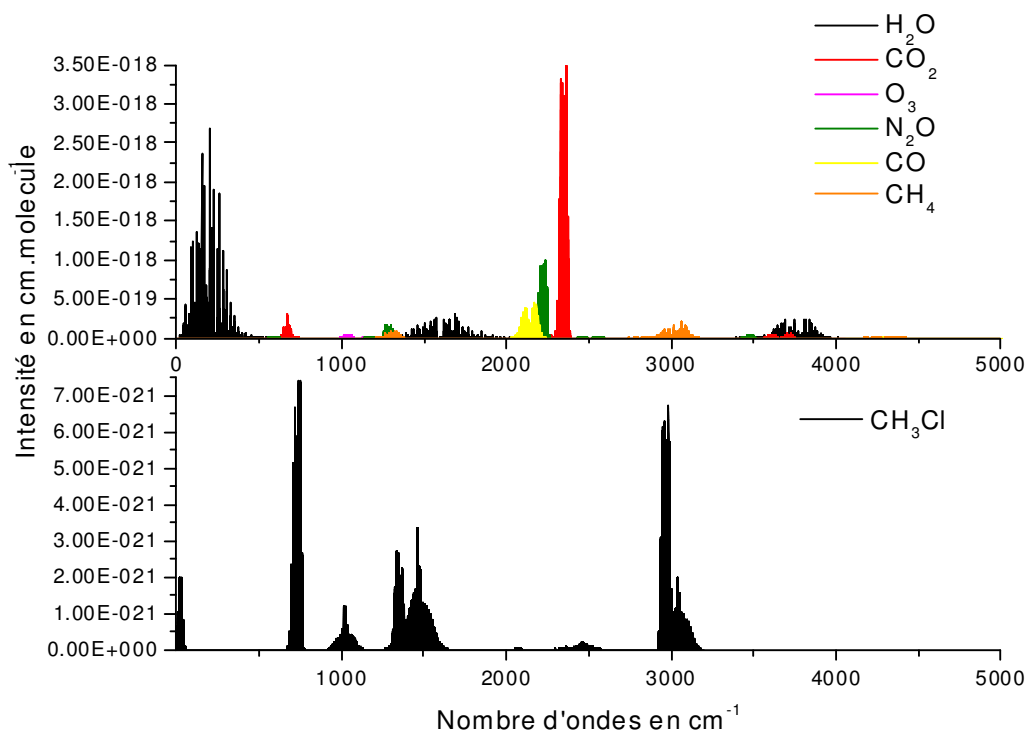


Figure 1 Transitions observées entre 0 et 5000 cm⁻¹ (intensités en cm⁻¹.molécule⁻¹) de quelques molécules atmosphériques

La spectroscopie moléculaire s'attache à l'étude des transitions des molécules d'un niveau d'énergie à un autre via l'absorption ou l'émission d'un rayonnement électromagnétique. Dans le domaine de la spectroscopie moléculaire infrarouge en phase

gazeuse, les transitions des molécules correspondent principalement au passage d'un niveau de vibration à un autre, ceux-ci étant eux-mêmes constitués d'un ensemble de sous-niveaux liés à la rotation de la molécule. Lors de l'étude du spectre d'absorption d'une molécule, un profil analytique ainsi que différents paramètres de raies, tels que la position, l'intensité ou encore l'élargissement, permettent de modéliser le profil spectral. La détermination de ces paramètres ainsi que le choix adapté du profil passe par l'étude en laboratoire de spectres enregistrés dans des conditions spécifiques et maîtrisées. Les données obtenues par ces études pourront également être regroupées dans des bases de données qui pourront être utilisées par les atmosphéristes afin de modéliser leurs spectres.

Le but de cette thèse a été de modéliser la région de la bande de 3,4 μm de CH_3Cl . Pour cela, des spectres de laboratoire permettant d'obtenir les différents paramètres de raies de la bande ν_1 du chlorure de méthyle ont été enregistrés et modélisés. Comme nous l'avons décrit précédemment, la bande ν_1 de CH_3Cl a été observée et a servi à l'obtention de profils de concentration atmosphérique mais les paramètres spectroscopiques disponibles se sont avérés incomplets et insuffisamment cohérents. Il était donc important d'étudier avec précision les positions, intensités et élargissements des différentes transitions de cette région. Cependant, l'absorption dans la région de 3,4 μm , correspondant principalement à l'absorption dans la région de la bande ν_1 est également due aux absorptions d'une multitude d'autres bandes plus ou moins intenses, ce qui rend cette région difficile à analyser.

Avant ce travail, quelques études en laboratoire avaient été réalisées sur la région de 3,4 μm de CH_3Cl . Les positions de la bande ν_1 avaient été étudiées par Morillon *et col.* [MOR69], mais ils avaient traité la bande ν_1 comme isolée, or il y a un grand nombre d'interactions entre les différentes bandes présentes (ν_1 , $3\nu_6$, ν_4 et $2\nu_5$ principalement). Au final les positions données par cet article n'étaient pas assez précises pour bien modéliser la région de la bande ν_1 . Les intensités de cette bande avaient été étudiées par Dhang-Nhu *et col.* [DAN81] toujours en considérant cette bande comme isolée. Plusieurs articles [DAN82, JEN81, BEN81, BEN82-1, BEN82-2] traitent des autres bandes présentes, telles que les bandes $3\nu_6$, ν_4 et $2\nu_5$, mais aucun des auteurs ne traitent globalement la région en considérant toutes les bandes en interaction. Les bases de données telles que HITRAN2008 [HIT08] ou GEISA2009 [GEI09], utilisées par les atmosphéristes, étaient donc lacunaires dans la région de 3,4 μm . La Figure 2 présente un spectre synthétique de la région à 3,4 μm obtenu à partir des bases de données ainsi qu'un spectre expérimental. Seules quelques transitions sont

présentes dans la région de la bande ν_1 modélisée [DAN81]. De plus, l'attribution des transitions des bandes $3\nu_6$ et ν_4 [DAN82] étaient incorrectes, et les valeurs des intensités pouvaient différer de plus de 10% comparées aux valeurs expérimentales. Au niveau des élargissements collisionnels, plusieurs études existaient [BLA93, BLA94-1, BLA94-2, BLA95, BOU93, BOU94, BOU01] cependant elles n'analysaient que quelques transitions. Hors les valeurs d'élargissements collisionnels peuvent être fortement dépendantes des transitions. Une étude approfondie de cette région était donc nécessaire.

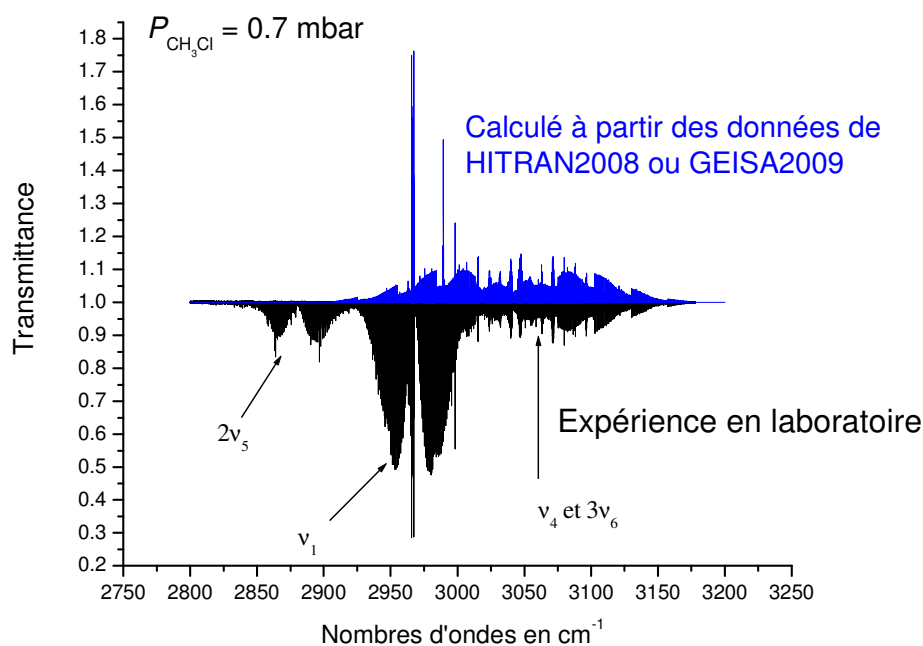


Figure 2 Comparaison entre un spectre expérimental (noir) et un spectre synthétique calculé (bleu) à partir des données de HITRAN2008 ou GEISA2009

Dans un premier Chapitre, nous allons décrire le traitement mathématique permettant d'obtenir les positions et intensités des différentes bandes de la région de $3,4 \mu\text{m}$. Cela passe par la résolution de l'Equation de Schrödinger pour un Hamiltonien vibro-rotationnel de la molécule. Cet Hamiltonien et les résultats obtenus au niveau des positions et intensités seront décrits dans le Chapitre II. Les différents modèles de profils ainsi que les paramètres dont ils dépendent seront présentés dans le Chapitre III. Ensuite, le principe de la spectroscopie par transformée de Fourier et les différentes expériences réalisées seront décrits dans le Chapitre IV. Le Chapitre V sera dédié à la présentation des résultats obtenus sur les élargissements de raies. L'ensemble de ces résultats servira alors à créer une liste de raies comportant toutes les

données nécessaires à une modélisation précise de la région à 3,4 μm . Ceci devrait permettre aux atmosphéristes d'améliorer la qualité de leurs modélisations de CH_3Cl dans cette région. En plus de l'étude dans la région à 3,4 μm , quelques mesures de paramètres de raies ont été réalisées dans la région de la rotation pure. L'étude de la région de la rotation pure nous a permis de mettre au point des méthodes adaptées au traitement des spectres enregistrés avec une source synchrotron. Ces paramètres pourront être utiles dans le futur de plus en plus de satellites possédant des instruments utilisant ce domaine spectral.

REFERENCES DE L'INTRODUCTION

- [ACE09] Kaley A.W., Weigum N., McElcheran C., Taylor J.R. Global methyl chloride measurements from the ACE-FTS instrument. International Symposium on Molecular Spectroscopy Department of Chemistry The Ohio State University, TI-09 (2009).
- [BEN81] Bensari-Zizi N., Alamichel C. *Mol. Phys.* 43, 1255 (1981).
- [BEN82-1] Bensari-Zizi N., Alamichel C., Guelachvili G. *Can. J. Phys.* 60, 825 (1982).
- [BEN82-2] Bensari-Zizi N., Alamichel C. *Can. J. Phys.* 60, 1661 (1982).
- [BLA93] Blanquet G., Walrand J., Bouanich J.P. *J. Mol. Spectrosc.* 160, 253 (1993).
- [BLA94-1] Blanquet G., Coupe P., Walrand J., Bouanich J.P. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 51, 671 (1994).
- [BLA94-2] Blanquet G., Coupe P., Walrand J., Bouanich J.P. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 51, :671 (1994).
- [BLA95] Blanquet G., Walrand J., Populaire J.P., Bouanich J.P. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 53,211 (1995).
- [BOU93] Bouanich J.P., Blanquet G., Walrand J. *J. Mol. Spectrosc.* 161, 416 (1993).
- [BOU94] Bouanich J.P., Blanquet G., Walrand J. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 51, 573 (1994).
- [BOU01] Bouanich J.P., Blanquet G., Populaire J.P., Walrand J. *J. Mol. Spectrosc.* 208, 72 (2001).
- [CAR83] Cariolle D. *Planet Space Sci.* 31, 1033 (1983).
- [CIC83] Cicerone R.J., Stedman D.H., Stolarski R.S. *Geophys. Res. Lett.* 88, 3647 (1983).
- [CRO77] Cronn D.R., Charlson R.J., Knights R.L., Crittenden A.L., Appel B.R. *Atm. Environ.* 11, 9294 (1977).
- [DAN81] Dang-Nhu M., Morillon-Chapey M., Graner G., Guelachvili G. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 26, 515 (1981).
- [DAN82] Dang-Nhu M., Morillon-Chapey M., Graner G., Guelachvili G. *Can. J. Phys.* 60, 1328 (1982).
- [FAB81] Fabian P., Borchers R., Penkett S.A., Prosser N.J.D. *Nature* 294, 733 (1981).
- [GEI09] Jacquinet-Husson N., Crepeau L., Armante R., Boutammine C., Chédin A., Scott N.A., Crevoisier C., Capelle V., Boone C., Poulet-Crovisier N., Barbe A., Campargue A, Chris Benner D., Benilan Y., Bézard B., Boudon V., Brown L.R., Coudert L.H., Coustenis A., Dana V., Devi V.M., Fally S., Fayt A., Flaud J.M., Goldman A., Herman M., Harris G.J., Jacquemart D., Jolly A., Kleiner I., Kleinböhl A., Kwabia-Tchana F., Lavrentieva N., Lacombe N., Li-Hong Xu, Lyulin O.M., Mandin J.Y., Maki A., Mikhailenko S., Miller C.E., Mishina T., Moazzen-Ahmadi N., Müller H.S.P., Nikitin A., Orphal J., Perevalov V., Perrin A., Petkie D.T., Predoi-Cross A., Rinsland C.P., Remedios J.J., Rotger M., Smith M.A.H., Sung K., Tashkun S., Tennyson J., Toth R.A., Vandaele A.C., Vander Auwera J. The GEISA spectroscopic database: Current and future archive for Earth's planetary atmosphere studies. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 112, 2395 (2011).
- [GID83] Gidel L.T., Crutzen P.J., Fishman J. *Geophys. Res. Lett.*, 88, 6622 (1983).
- [GRI75] Grimsrud E.P., Rasmussen R.A., *Atm. Environ.* 9, 1014 (1975).
- [HIT08] Rothman LS, Gordon IE, Barbe A, Benner DC, Bernath PF, Birk M, Boudon V, Brown LR, Campargue A, Champion JP, Chance K, Coudert LH, Dana V, Devi VM, Fally S, Flaud JM, Gamache RR, Goldmanm A, Jacquemart D, Kleiner I, Lacombe N, Lafferty QJ, Mandin JY, Massie ST, Mikhailenko SN, Miller CE, Moazzen-Ahmadi N, Naumenko OV, Nikitin AV, Orphal J, Perevalov VI, Perrin A, Predoi-Cross A, Rinsland CP, Rotge M, Imeckova MS, Smith MAH, Sung K, Tashkun

- SA, Tennyson J, Toth RA, Vandaele AC, Vander Auwera J. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 110, 533 (2009).
- [JEN81] Jensen P., Brodersen S., Guelachvili G. J. Mol. Spectrosc. 88, 378 (1981).
- [KEN83] Khendal D.J.W., Buijs H.L. Nature, 303, 221 (1983).
- [KHA99] Khalil M.A.K., Rasmussen R.A. Atmosph. Environ. 33, 1305 (1999)
- [KO84] Ko M.K.W., Sze N.D., Livshits M., McElroy M.B., Pyle J. J. Atm. Sci. 41,2381 (1984).
- [LEI81] Leifer R., Sommers K., Guggenheim S.F. Geophys. Res. Lett. 8, 1079 (1981).
- [LOB99] Lobert J., Keene W.C., Logan J.A., Yevich R. J. Geophys. Res. 104, 8373 (1999)
- [LOG81] Logan J.A., Prather M.J., Wofsy S.C., McElroy M.B. J. Geophys. Res. 86, 7210 (1981).
- [LOV75] Lovelock J.E. Nature 256, 193 (1975).
- [MOR69] Morillon-Chapey M., Graner G. J. Mol. Spectrosc. 31, 155 (1969).
- [PEN80] Penkett S.A., Derwent R.G., Fabian P., Borchers R., Schmidt U. Nature 283, 58 (1980).
- [ROB77] Robinson E., Rasmussen R.A., Krasnec J., Pierotti D., Jakubovic M. Atm. Environ. 11 , 863 (1977).
- [SCH80] Schmidt U., Rudolph J., Johnen F.J., Ehhalt D.H., Volz A., Röth E.P., Borchers R., Fabian P. Proc. International Ozone Symposium, IAMP A, Boulder 1981, 816 (1980).
- [SOL84] Solomon S., Garcia R.R., J. Geophys. Res. Lett. 89,11633 (1984).
- [WMO] World Meteorological Organization, “Scientific Assessment of Ozone Depletion : 2002, Global Ozone Research and Monitoring Project-Report No. 47”, Geneva (2003).
- [YAS06] Yasuko Yoshida. Global sources and distribution of atmospheric methyl chloride. thesis (2006).
- [YOK02] Yokouchi Y., Ikeda M., Inuzuka Y., Yevich T. Nature 416, 163 (2002).

Chapitre I : Spectroscopie de la molécule isolée

INTRODUCTION

Le but de ce Chapitre est de rappeler les principes généraux de la spectroscopie de vibration-rotation en phase gazeuse de la molécule chlorure de méthyle (CH_3Cl).

Ce Chapitre est scindé en quatre sections. Dans la première, nous décrivons les bases théoriques et les approximations qui ont été faites pour établir l'Hamiltonien de vibration rotation que nous allons être amené à utiliser pour une molécule supposée isolée dans un espace isotrope. Dans la deuxième section, nous étudierons les propriétés de symétrie de la molécule de chlorure de méthyle, ainsi nous pourrons définir les types de symétrie des niveaux rovibrationnels. Nous verrons comment la symétrie de la fonction d'onde totale, incluant la fonction d'onde de spin, permet d'expliquer la distribution des intensités de raies dans les différentes bandes. La troisième section sera consacrée à l'écriture de l'Hamiltonien de vibration-rotation pour le cas particulier d'une molécule de type C_{3v} . Dans la dernière section, nous étudierons le principe de calcul des intensités dans l'infrarouge, ainsi que les règles de sélection régissant les transitions.

I-1 Hamiltonien moléculaire

Une molécule est un ensemble de noyaux et d'électrons, dont la cohésion est assurée par des forces d'interactions coulombiennes. Le mouvement d'une molécule, considérée comme isolée, est décrit par un Hamiltonien complexe. Les énergies moléculaires stationnaires permises et les fonctions d'ondes Φ sont obtenues par la résolution de l'Equation de Schrödinger indépendante du temps $H\Psi=E\Psi$, où H est l'Hamiltonien moléculaire. La résolution rigoureuse de l'Equation aux valeurs propres de cet Hamiltonien est impossible pour une molécule polyatomique. Il est donc nécessaire d'utiliser des méthodes d'approximation afin de calculer les niveaux d'énergie de la molécule. La première approximation conduit à séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux. Même dans ces conditions, la résolution de l'Equation aux valeurs propres de l'Hamiltonien nucléaire reste encore trop compliquée. On peut simplifier cette Equation par le choix judicieux d'un référentiel lié à la molécule, qui permet notamment une séparation approchée des mouvements de rotation et de vibration des noyaux.

Par la suite, le cas particulier de la molécule de chlorure de méthyle (CH_3Cl) sera présenté en détail, puisque ce travail porte sur l'étude des transitions de cette molécule (positions, intensités, et profils de raies) dans la région de $3,4 \mu\text{m}$.

A. Séparation des mouvements

Séparation du mouvement des électrons de celui des noyaux

Born et Oppenheimer ont été les premiers à proposer [BOR27] une approximation basée sur l'hypothèse qu'en l'absence de champs extérieurs, les électrons et les noyaux sont soumis à des forces d'interactions coulombiennes d'intensité comparable. Les électrons étant beaucoup plus légers que les noyaux, ils sont animés de mouvements beaucoup plus rapides.

On va supposer que les mouvements des noyaux sont de faible amplitude, et donc que les fonctions d'onde électroniques sont pratiquement inchangées lors du déplacement des noyaux. Les coordonnées des noyaux sont alors des paramètres fixes, et l'énergie électronique est calculée pour une configuration donnée des noyaux.

De plus on se place dans "l'approximation adiabatique", car on néglige les interactions entre états électroniques différents. On peut donc étudier séparément le mouvement des électrons de celui des noyaux. L'Hamiltonien de la molécule peut alors être considéré comme la somme d'un Hamiltonien électronique et d'un Hamiltonien nucléaire H^N .

Dans ce qui suit, nous étudierons la molécule de chlorure de méthyle dans son état électronique fondamental. Dans le régime stationnaire, le mouvement des noyaux est étudié de telles sortes que leurs déplacements soient notables dans un champ de force résultant de leurs répulsions mutuelles et de l'attraction moyenne exercée sur eux par le nuage électronique.

L'Hamiltonien H^N qui décrit le mouvement des noyaux, est la somme de l'opérateur énergie cinétique T^N , et de l'opérateur V associé à l'énergie potentielle résultant des répulsions entre noyaux et de l'attraction moyenne exercée sur les noyaux par le nuage électronique:

$$H^N = T^N + V. \quad [I.1]$$

L'énergie potentielle V dépend uniquement des distances internucléaires, et présente un minimum correspondant à la configuration d'équilibre stable du système. Autour de la configuration d'équilibre, les noyaux peuvent effectuer de petites oscillations, auxquelles peuvent s'ajouter des mouvements de translation et de rotation. L'Hamiltonien nucléaire H^N , pour une configuration électronique donnée (état électronique fondamental dans notre cas) qui ne dépend que de la position des noyaux.

Les transitions vibro-rotationnelles observées (voir Chapitre II) ont lieu entre des états propres différents de l'Hamiltonien nucléaire H^N .

Séparation des mouvements des noyaux

Dans le cas d'une molécule polyatomique constituée de N atomes, on peut décrire par $3N$ coordonnées une configuration instantanée quelconque de l'ensemble des noyaux. Ces coordonnées sont:

- les trois coordonnées de translation du centre de gravité de la molécule,
- les trois coordonnées de rotation,
- et les $3N-6$ coordonnées de déformation. Par déformation on entend l'ensemble des mouvements de vibration des noyaux autour de leur position d'équilibre. La molécule CH_3Cl possède six modes de vibration dont trois d'entre eux (ν_4 , ν_5 et ν_6) sont dits « doublement dégénérés ».

L'étude du mouvement des noyaux est facilitée par l'utilisation d'un référentiel mobile (o, x, y, z) lié à la molécule. Ce référentiel est repéré, dans le référentiel (O, X, Y, Z) fixe dans l'espace, par les trois angles d'Euler. Les conditions d'Eckart (Equations. [I-1] et [I-2]) permettent de déterminer l'orientation et la position de l'ensemble formé par les axes mobiles (o, x, y, z) et la configuration d'équilibre, par rapport à la configuration instantanée des noyaux:

$$\sum_{i=1}^N M_i \vec{r}_i = 0, \quad [\text{I-2}]$$

$$\sum_{i=1}^N M_i (\vec{a}_i \wedge \vec{r}_i) = 0, \quad [\text{I-3}]$$

où M_i est la masse du noyau de l'atome i ; \vec{r}_i et \vec{a}_i sont respectivement le vecteur position instantanée, et à l'équilibre, du noyau i . La première condition d'Eckart (Equation [I-2]) fait coïncider l'origine o du repère mobile avec le centre de gravité de la molécule. Elle permet de séparer rigoureusement le mouvement de translation d'ensemble de la molécule, du mouvement de vibration et de rotation des noyaux. Le potentiel V étant invariant par translation, l'Hamiltonien H^N est égal à la somme de l'opérateur énergie cinétique du mouvement de vibration-rotation T^{VR} et de l'opérateur énergie potentielle V :

$$H^N = T^{VR} + V. \quad [\text{I-4}]$$

Une fois la translation isolée, l'étude des mouvements de vibration et de rotation peut se faire dans un référentiel mobile dont l'origine coïncide avec le centre de gravité de la molécule. La deuxième condition d'Eckart (Equation [I-3]), qui définit la configuration instantanée des noyaux par rapport à la configuration d'équilibre, n'assure pas une séparation rigoureuse entre le mouvement de vibration et le mouvement de rotation, mais le terme d'interaction devient faible. A l'approximation d'ordre zéro, l'Hamiltonien H_0^N sera la somme d'un Hamiltonien de vibration H_0^V et d'un Hamiltonien de rotation H_0^R :

$$H_0^N = T^R + T^V + V = H_0^R + H_0^V, \quad [\text{I-5}]$$

$$\text{avec } H_0^V = T^V + V, \text{ et } H_0^R = T^R. \quad [\text{I-6}]$$

B. Développement de l'Hamiltonien

Hamiltonien de rotation-vibration

L'expression simplifiée de l'Hamiltonien de vibration-rotation de Darling et Dennison [DAR40], pour une molécule non linéaire d'axe oz , peut s'écrire sous la forme [WAT68]:

$$H^{RV} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, \beta = \\ x, y, z}} (J_\alpha - \Pi_\alpha) \mu_{\alpha\beta} (J_\beta - \Pi_\beta) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} P_k^2 + V + U. \quad [\text{I-7}]$$

On définit chacun des termes de la façon suivante :

- $\mu_{\alpha\beta}$ est l'inverse du tenseur des moments d'inertie $[\mathbf{I}_{\alpha\beta}]$ développé en série de Taylor des coordonnées normales de vibration Q_k avec ($k=1, \dots, 3N-6$) autour de la position d'équilibre « e » de la molécule :

$$\mu_{\alpha\beta} = \mu_{\alpha\beta}^e + \sum_{k=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial Q_k} \right)_e Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,m=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial^2 \mu_{\alpha\beta}}{\partial Q_k \partial Q_m} \right)_e Q_k Q_m + \dots, \quad [\text{I-8}]$$

avec ($\alpha, \beta = x, y, z$)

Le développement en série de l'Equation [I-7] est valable uniquement si les déplacements des noyaux autour de l'équilibre restent petits par rapport aux longueurs de liaisons entre noyaux à l'équilibre. Par ailleurs, on peut choisir un système d'axes mobiles (o_x, o_y, o_z) appelés axes principaux d'inertie, tels que les termes hors diagonaux du tenseur d'inertie $\mu_{\alpha\beta}$ soient nuls.

- J_α représente la projection du moment angulaire total de rotation J sur l'axe moléculaire α ($\alpha = x, y, z$) exprimée en fonction des angles d'Euler. Ces derniers sont définis à partir de la matrice des cosinus directeurs qui relie le système d'axes du laboratoire X, Y, Z au système d'axes de la molécule x, y, z [WIL55].

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_{xX} & \phi_{xY} & \phi_{xZ} \\ \phi_{yX} & \phi_{yY} & \phi_{yZ} \\ \phi_{zX} & \phi_{zY} & \phi_{zZ} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}, \quad [\text{I-9}]$$

où

$$\phi_{xX} = \cos \theta \cos \phi \cos \chi - \sin \phi \sin \chi, \quad \phi_{xY} = \cos \theta \sin \phi \cos \chi + \cos \phi \sin \chi, \quad \phi_{xZ} = -\sin \phi \sin \chi$$

$$\phi_{yX} = -\cos \theta \cos \phi \sin \chi - \sin \phi \cos \chi, \quad \phi_{yY} = -\cos \theta \sin \phi \sin \chi + \cos \phi \cos \chi, \quad \phi_{yZ} = \sin \phi \sin \chi$$

$$\phi_{zX} = \sin \theta \cos \phi, \quad \phi_{zY} = \sin \theta \sin \phi, \quad \phi_{zZ} = \cos \theta.$$

et où les composantes du moment angulaire de rotation s'expriment ainsi :

$$\left\{ \begin{array}{l} J_x = -i\hbar \left[\sin \chi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\cos \chi}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \phi} - \cos \phi \frac{\partial}{\partial \chi} \right) \right] \\ J_y = -i\hbar \left[\cos \chi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \chi}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \phi} - \cos \phi \frac{\partial}{\partial \chi} \right) \right] \\ J_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \chi} \end{array} \right\} \quad [\text{I-10}]$$

$-P_k$ désigne le moment conjugué associé à la coordonnée normale Q_k du mode de vibration k ($k=1, \dots, 3N-6$), tel que :

$$P_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_k}. \quad [\text{I-11}]$$

$-\Pi_\alpha$ est la projection du moment vibrationnel (ou moment angulaire « interne ») sur l'axe mobile α ($\alpha = x, y, z$) exprimant le couplage vibrationnel, tel que :

$$\Pi_\alpha = \sum_{k,m} \zeta_{k,m}^\alpha Q_k P_m, \quad [\text{I-12}]$$

où $\zeta_{k,m}^\alpha$ désigne la constante de Coriolis exprimée en fonction des éléments $\ell_{i\alpha,k}$ de la matrice L. Cette dernière établit la correspondance entre les déplacements vibrationnels exprimés en fonction d'une part des coordonnées cartésiennes $d_{i\alpha}$, d'autre part des coordonnées normales Q_k dans le système d'axes principaux d'inertie ($\alpha, \beta, \gamma = x, y, z$), ceci pour les ($i=1, \dots, N$) noyaux de masse m_i de la molécule avec les relations suivantes :

$$\zeta_{k,m}^\alpha = \sum_i (\ell_{i\beta,k} \ell_{i\gamma,m} - \ell_{i\gamma,k} \ell_{i\beta,m}), \quad [\text{I-13}]$$

$$Q_k = \sum_{i,\alpha} m_i^{1/2} \ell_{i\alpha,k} d_{i\alpha}. \quad [\text{I-14}]$$

- V représente la fonction potentielle développée suivant les coordonnées normales Q_k de vibration. Elle s'exprime sous la forme :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k Q_k^2 + \frac{1}{6} \sum_{k,m,p=1}^{3N-6} K_{k,m,p} Q_k Q_m Q_p + \dots, \quad [\text{I-15}]$$

où λ_k et $K_{k,m,p}$ sont respectivement les constantes de force du potentiel harmonique et anharmonique ($\lambda_k^{1/2} = 2\pi c \omega_k$ où ω_k est la fréquence vibrationnelle harmonique du k -ième mode normal, en cm^{-1}).

- U est une fonction des coordonnées normales et prend la forme suivante :

$$U = -\frac{1}{8} \hbar^2 \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}. \quad [\text{I-16}]$$

En général, la résolution de l'Equation de Schrödinger correspondant à l'Equation I.7 ne peut être résolue et des méthodes d'approximation ont été développées [WHI75, CHA76] permettant une résolution plus ou moins partielle de l'Hamiltonien de vibration rotation. Depuis que l'efficacité des ordinateurs est de plus en plus grande, et pour certaines molécules, il est possible de réaliser une diagonalisation numérique directe de la matrice Hamiltonienne

[NIK11, YUR11, TYU00]. Cependant la précision des calculs n'atteint pas encore la précision des données expérimentales

La méthode effective pour développer l'Hamiltonien des molécules rigides ne possédant pas de mouvement vibrationnel de grande amplitude est le traitement perturbatif traditionnel combiné à une diagonalisation numérique. Dans l'approche perturbative, l'Hamiltonien est développé en fonction des coordonnées normales, de leurs moments conjugués et des moments angulaires rotationnels. Dans une première approximation, les énergies et fonctions d'onde de rotation-vibration sont obtenues comme valeurs propres et fonctions propres à l'ordre zéro. Les termes d'ordres plus élevés sont traités comme de petites perturbations et les corrections pour les énergies et pour les fonctions d'ondes sont ensuite obtenues en appliquant la théorie des perturbations. Le développement de l'Hamiltonien défini par l'Equation [I-7] requiert l'extension de la fonction potentielle V et du tenseur d'inertie μ en fonction des coordonnées normales Q_k à partir de l'Equation [I-14]. Par ailleurs Watson a montré que les éléments du tenseur d'inertie μ définis dans l'Equation [I-7] peuvent être écrits comme [68WAT] :

$$\mu_{\alpha\beta} = \mu_{\alpha\beta}^e - \sum_k \mu_{\alpha\alpha}^e a_k^{\alpha\beta} \mu_{\beta\beta}^e Q_k + \frac{3}{8} \sum_{kl} \sum_{\gamma} \mu_{\alpha\alpha}^e (a_k^{\alpha\gamma} \mu_{\gamma\gamma}^e a_l^{\gamma\beta} + a_l^{\alpha\gamma} \mu_{\gamma\gamma}^e a_k^{\gamma\beta}) \mu_{\beta\beta}^e Q_k Q_l + \dots, \quad [\text{I-17}]$$

où $\mu_{\alpha\beta}^e = ([I^e]^{-1})_{\alpha\beta}$ est l'élément $\alpha\beta$ de l'inverse du tenseur d'inertie pour la molécule dans sa configuration à l'équilibre, et les coefficients $a_k^{\alpha\beta} = (\partial I_{\alpha\beta} / \partial Q_k)_e$ sont définis comme étant les dérivées des composantes du tenseur d'inertie. Introduisant les Equations [I-15] et [I-16] dans l'Equation [I-7], l'Hamiltonien de rotation-vibration s'écrit alors :

$$\begin{aligned} H^{RV} = & \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}^e J_{\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} (P_k^2 + \lambda_k Q_k^2) & [\text{I-18}] \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} (J_{\alpha} - \pi_{\alpha})(\mu_{\alpha\beta}^e - \mu_{\beta\alpha}^e)(J_{\beta} - \pi_{\beta}) \\ & - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}^e J_{\alpha} \pi_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}^e \pi_{\alpha}^2 \\ & + U + \frac{1}{6} \sum_{klm} \Phi_{klm} Q_k Q_l Q_m + \frac{1}{24} \sum_{klmn} \Phi_{klmn} Q_k Q_l Q_m Q_n + \dots, \end{aligned}$$

où la première ligne représente la somme de l'Hamiltonien du rotateur rigide

($H^R = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}^e J_{\alpha}^2$) et de celui des oscillateurs harmoniques ($H^V = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} (P_k^2 + \lambda_k Q_k^2)$) à l'ordre 0.

Les termes de perturbation dans les trois lignes suivantes, correspondent respectivement à la distorsion centrifuge, au couplage de Coriolis et à l'anharmonicité du potentiel.

A l'approximation d'ordre zéro, l'Equation de Schrödinger peut s'écrire comme la somme de deux contributions, l'Hamiltonien du rotateur rigide et l'Hamiltonien de l'oscillateur harmonique :

$$H_0^{RV}\Psi_0^{RV} = (H_0^R + H_0^V)\Psi_0^{RV} = (E_0^R + E_0^V)\Psi_0^{RV} . \quad [\text{I-19}]$$

Rotateur rigide

Dans la partie rotateur rigide de l'Hamiltonien (1^{ère} ligne de l'Equation [I-18]), la dépendance vibrationnelle de $\mu_{\alpha\beta}$ a été négligée. De plus le système d'axes liés à la molécule dans sa configuration d'équilibre est choisi de telle sorte que ces axes coïncident avec les axes principaux d'inertie, et donc les termes $\mu_{\alpha\beta}^e$ avec $\alpha \neq \beta$ sont nuls. L'Hamiltonien du rotateur rigide (en cm^{-1}) dans les systèmes des axes principaux d'inertie (a, b, c) devient alors :

$$H_0^R = \hbar^2 (A_e J_a^2 + B_e J_b^2 + C_e J_c^2) , \quad [\text{I-20}]$$

où les constantes rotationnelles (en cm^{-1}) ont été définies comme

$$A = \hbar^2 / (2hcI_a) \dots \quad [\text{I-21}]$$

Selon la convention adoptée en spectroscopie, les axes principaux de la configuration d'équilibre sont étiquetés a, b, c de telle sorte que les moments d'inertie soient classés dans l'ordre $I_a \leq I_b \leq I_c$ $I_a \leq I_b \leq I_c$ ce qui implique pour les constantes rotationnelles correspondantes $A_e \geq B_e \geq C_e$.

L'Equation de Schrödinger pour l'Hamiltonien rotationnel à l'ordre zéro devient alors :

$$\hbar^2 (A_e J_a^2 + B_e J_b^2 + C_e J_c^2) \Psi_R^0(\theta, \phi, \chi) = E_R \Psi_R^0(\theta, \phi, \chi) , \quad [\text{I-22}]$$

où la fonction propre $\Psi_R^0(\theta, \phi, \chi) = \Psi_{JKM} = |J, K, M\rangle$ dépend des angles d'Euler (θ, ϕ, χ) . Les nombres quantiques rotationnels J, K, M sont associés respectivement au moment cinétique total J^2 , à sa projection sur l'axe z lié à la molécule et à sa projection sur l'axe Z lié au laboratoire.

Utilisant les expressions du moment angulaire de rotation en fonction des angles d'Euler décrites par le système des Equations [I-10], on obtient les relations de commutation suivantes

pour les composantes de J_x , J_y et J_z dans le système d'axes moléculaires (en contraste avec la relation de commutation habituelle pour les composantes de J_X , J_Y et J_Z dans le système d'axes du laboratoire) :

$$[J_x, J_y] = -i\hbar J_z ; |J_x, J_y| = i\hbar J_z . \quad [\text{I-23}]$$

On note que l'opérateur moléculaire J_Z commute avec J^2 et que les opérateurs du référentiel fixé dans l'espace et ceux du référentiel moléculaire commutent les uns avec les autres :

$$[J^2, J_Z] = [J_x^2 + J_y^2 + J_z^2, J_z] = 0 ; [J_\alpha, J_i] = 0, \quad [\text{I-24}]$$

où $\alpha = X, Y, Z$ et $i = x, y, z$.

Notons que les composantes J_x et J_y dans le système d'axes mobiles de la molécule ne commutent pas avec J_z .

On introduit également les opérateurs d'échelle de « descente » J_+ et de « montée » J_- tels que :

$$J_+ = J_x + iJ_y \quad \text{et} \quad J_- = J_x - iJ_y .$$

Les fonctions propres des opérateurs J^2 , J_z et J_Z sont des fonctions propres $|JKM\rangle$ du rotateur rigide qui dépendent des angles d'Euler. L'action des opérateurs J^2 , J_z , J_Z et J_\pm sur les fonctions propres du rotateur rigide est :

$$J^2 |J, K, M\rangle = \hbar^2 J(J+1) |J, K, M\rangle, \quad [\text{I-25}]$$

$$J_z |J, K, M\rangle = \hbar^2 K |J, K, M\rangle, \quad [\text{I-26}]$$

$$J_Z |J, K, M\rangle = \hbar^2 M |J, K, M\rangle \quad [\text{I-27}]$$

$$J_\pm |J, K, M\rangle = \hbar [J(J+1) - K(K \mp 1)]^{1/2} |J, K \mp 1, M\rangle. \quad [\text{I-28}]$$

Les éléments matriciels des opérateurs J^2 , J_+ , J_- , J_z et J_Z du moment angulaire de rotation dans la base de des fonctions du rotateur rigide sont présentés dans la Table I-1.

Table I.1 Eléments matriciels du rotateur rigide

$$\begin{aligned}
 \langle J, K, M | J^2 | J, K, M \rangle &= \hbar^2 J(J+1) \\
 \langle J, K, M | J_z | J, K, M \rangle &= \hbar K \\
 \langle J, K, M | J_z^2 | J, K, M \rangle &= \hbar^2 M^2 \\
 \langle J, K, M | J_{\pm} | J, K, M \rangle &= \hbar \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)} \\
 \langle J, K, M | J_{\pm}^n | J, K \pm n, M \rangle &= \hbar^n \prod_{i=1}^n \sqrt{J(J+1) - (K \pm (i-1))(K \pm i)} = F_{\pm n}
 \end{aligned}$$

Ce travail concerne le chlorure de méthyle CH_3Cl . Cette molécule est de type «toupie symétrique prolata» caractérisée par le fait que $I_a < I_b = I_c$. Les axes sont usuellement identifiés comme $I_a = I_{zz}^e$, $I_b = I_{xx}^e$ et $I_c = I_{yy}^e$, ainsi l'Hamiltonien rotationnel du rotateur rigide prend une forme plus simple que celle donnée dans l'Equation [I.18] puisqu'on a :

$$H_0^R = \hbar^2 (A_e J_z^2 + B(J_x^2 + J_y^2)). \quad [\text{I-29}]$$

L'Equation de Schrödinger devient alors :

$$\hbar^2 [A_e J_z^2 + B(J_x^2 + J_y^2)] \Psi_R^0(\theta, \phi, \chi) = E_R \Psi_R^0(\theta, \phi, \chi), \quad [\text{I-30}]$$

puis, grâce aux Equations [I-24]-[I-28], l'Hamiltonien d'ordre 0 s'écrit

$$H_0^R = B J^2 + (A - B) J_z^2. \quad [\text{I-31}]$$

La valeur propre associée à H_0^R est donc égale :

$$E_0^R = B J(J+1) + (A - B) k^2. \quad [\text{I-32}]$$

Oscillateur harmonique et anharmonique

Dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, un état propre de l'Hamiltonien vibrationnel d'ordre zéro H_V^0 est caractérisé, par les nombres quantiques vibrationnels v_1, v_2, \dots, v_n et sa valeur propre est égale à [HER45] :

$$E_0^V = \sum_i \omega_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right), \quad [\text{I-33}]$$

où ω_i est la fréquence fondamentale en cm^{-1} du $i^{\text{ème}}$ mode normal de vibration, v_i est le nombre quantique de vibration associé au $i^{\text{ème}}$ mode normal de vibration et d_i est le degré de dégénérescence de ce $i^{\text{ème}}$ mode normal de vibration. Pour la molécule CH_3Cl certains modes vibrationnels sont « deux fois » dégénérés (v_4, v_5 et v_6), et il est alors nécessaire de définir un

nombre quantique vibrationnel secondaire l_i , associé au $i^{\text{ème}}$ mode normal de vibration (dégénéré), avec :

$$l_i = v_i, v_i - 2, \dots, -v_i. \quad [\text{I-34}]$$

Les nombres quantiques de vibration v_i peuvent prendre toute valeur entière positive (0, 1, 2, 3...). L'énergie d'un niveau de vibration est donc donnée en première approximation comme la somme des énergies de différents oscillateurs harmoniques.

L'expression [I-33] pour les niveaux d'énergie vibrationnelle n'est valable que si seuls les termes quadratiques du potentiel sont considérés. Généralement, les termes d'ordre plus élevé doivent être pris en compte et ainsi les oscillations des noyaux autour de leur position d'équilibre deviennent anharmoniques. L'énergie des niveaux vibrationnels n'est pas alors donnée par la simple somme des termes associés aux différents modes normaux de la vibration, mais elle contient également des termes croisés contenant des nombres quantiques de vibrations associés à plusieurs modes normaux de vibration. Par ailleurs, certains niveaux vibrationnels sont alors séparés alors qu'ils coïncident dans l'approximation harmonique. Nous avons donc [HER45] :

$$E_v = \sum_{i=1}^{3n-6} \omega_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) + \sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik} \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \left(v_k + \frac{d_k}{2} \right) + \sum_i \sum_{k \geq i} g_{ik} l_i l_k, \quad [\text{I-35}]$$

où les x_{ik} sont les constantes d'anharmonicité du premier ordre, et les g_{ik} sont des constantes d'anharmonicité du premier ordre supplémentaires pour les modes de vibration dégénérés, l_i représentant le moment angulaire le long de l'axe de la molécule dû aux mouvements de vibration.

I-2 Propriétés de symétrie de la molécule de chlorure de méthyle

L'étude des propriétés de symétrie des molécules est indispensable pour déterminer les règles de sélection des transitions, et résoudre l'Equation aux valeurs propres de l'Hamiltonien H^{VR} . Nous présenterons tout d'abord les éléments de symétrie de la configuration d'équilibre du chlorure de méthyle CH_3Cl , ainsi que les opérations de symétrie du groupe ponctuel C_{3v} auquel elle appartient. Nous définirons ensuite les types de symétrie des états rovibrationnels de cette molécule sans tenir compte du spin des noyaux, puis celui des fonctions de « spin nucléaire » des noyaux d'hydrogène. Nous montrerons finalement que

le principe d'exclusion de Pauli impose des règles strictes pour la symétrie de la fonction d'onde totale. On en déduit le poids statistique associé à la population des niveaux qui dépend de la symétrie du niveau de vibration-rotation considéré.

A. Groupe de symétrie et mode de vibration de CH₃Cl

Eléments de symétrie

La molécule de chlorure de méthyle appartient au groupe ponctuel C_{3v} qui comprend les opérations de recouvrement de la configuration d'équilibre des molécules du groupe ponctuel C_{3v} . Les opérations de symétrie du groupe ponctuel C_{3v} sont:

- l'identité E ,
- deux rotations de $2\pi/3$ ou $4\pi/3$ autour de l'axe C_3 contenant l'axe O_z ,
- des réflexions par rapport aux trois plans σ_v contenant l'axe de rotation Oz et une des trois liaisons C-H.

Il est important de signaler que le groupe ponctuel C_{3v} (associé à la configuration de CH₃Cl à l'équilibre) est isomorphe au groupe de permutation-inversion $C_{3v}(M)$. Le groupe de permutation-inversion consiste en toutes les opérations qui laissent l'Hamiltonien moléculaire complet inchangé. Ce groupe comporte les opérations de symétrie suivantes :

- l'identité E ,
- deux permutations circulaires, notées (123) et (132), des trois noyaux d'hydrogène (notés « 1 », « 2 » et « 3 »),
- les trois opérations de permutation-inversion $(12)^*=(12)\otimes E^*$, $(23)^*=(23)\otimes E^*$ et $(13)^*=(13)\otimes E^*$.

Dans ces expressions, E^* est l'inversion (changement de sens de tous les axes liés au laboratoire) et la notation (12) etc... désigne la permutation des noyaux (1) et (2) d'hydrogène [BUN98].

Par la suite on emploiera le terme générique C_{3v} pour évoquer l'un ou l'autre de ces deux groupes qui sont strictement isomorphes :

$$\begin{aligned} (123) &\sim C_3, & (132) &\sim C_3^2 \\ (12)^* &\sim {}^3\sigma_v, & (23)^* &\sim {}^1\sigma_v, & (31)^* &\sim {}^2\sigma_v \end{aligned} \quad [I-36]$$

La théorie des groupes permet de montrer qu'il existe, pour chaque groupe ponctuel, des modes fondamentaux de transformation des grandeurs physiques vis à vis des opérations

de symétrie du groupe. Les représentations des modes fondamentaux sont appelées représentations irréductibles. Un type de symétrie est défini par le tableau des caractères d'une représentation irréductible. Il existe pour le groupe ponctuel C_{3v} , deux types de représentations non dégénérés (A_1 et A_2) et une représentation deux fois dégénérée (E).

La Table I.2 donne le tableau de caractères pour le groupe C_{3v} . On a choisi l'axe z comme axe de symétrie principale de la molécule et la Table I.3 donne les propriétés des composantes T_x , T_y et T_z sur les axes x , y ou z de tout vecteur polaire (comme le moment dipolaire $\vec{\mu}$), celles de tout vecteur axial (R_x , R_y et R_z) comme J , et de tenseurs (xy etc..) du second ordre.

Enfin, on donne aussi le type de symétrie de la composante T_z d'un vecteur polaire sur l'axe Z « fixe » du laboratoire qui est de type A_2 tout comme les composantes T_x et T_y

Table I.2 Tables de caractère du groupe C_{3v} . Propriétés de symétrie des coordonnées d'un vecteur polaire (T), d'un vecteur axial (R), d'un tenseur du second ordre (xy etc..) et des quatre modes vibrationnels de la molécule CH_3Cl

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$			
A_1	1	1	1	T_z	x^2, y^2, z^2	$\nu_1^0, \nu_2^0, \nu_3^0$
A_2	1	1	-1	T_z, R_z		
E	2	-1	0	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy), (xz, yz)$	$\nu_4^1, \nu_5^1, \nu_6^1$

Par ailleurs, il convient de donner le tableau de multiplication des représentations irréductibles du groupe C_{3v} qui est donné dans la Table I.3.

Table I.3 Tableau de multiplication des représentations du groupe C_{3v}

$\Gamma \otimes \Gamma'$	A_1	A_2	E
A_1	A_1	A_2	E
A_2	A_2	A_1	E
E	E	E	$A_1 \oplus A_2 \oplus E$
$[E]^2$	$A_1 \oplus E$		
$[E]^3$	$A_1 \oplus A_2 \oplus E$		
$[E]^4$	$A_1 \oplus 2E$		

$[E]^n$ représente les représentations des fonctions de produits symétriques résultant du produit E^n [BUN98].

Modes de vibration de la molécule de chlorure de méthyle

La molécule CH_3Cl possède six modes normaux de vibration qui sont décrits sur la Figure I.1. Parmi ceux-ci, les modes ν_4 , ν_5 et ν_6 sont doublement dégénérés (E).

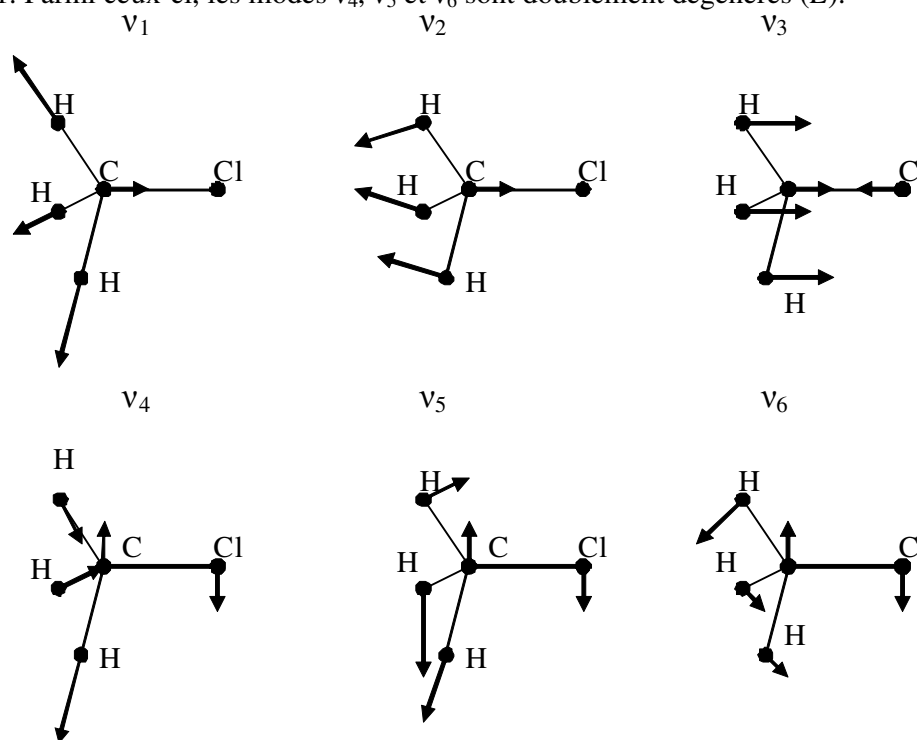


Figure I.1 Modes normaux de vibration pour la molécule CH_3Cl . Les modes ν_4 , ν_5 et ν_6 sont doublement dégénérés

Les fréquences fondamentales ω_i et les types de symétrie des différentes modes normaux de vibration sont donnés dans la Table I.4 pour les deux isotopologues les plus abondants ($\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$) de la molécule CH_3Cl .

Table I.4 Fréquences fondamentales en cm^{-1} des modes de vibration des isotopologues $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$

Bande	$\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$	$\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$	Type de vibration
ν_1 (A_1) [Bra11]	2967,7691	2967,7469	élongation symétrique C-H
ν_2 (A_1) [Nik05]	1354,8811	1354,6824	déformation CH_3
ν_3 (A_1) [Nik05]	732,8422	727,0295	élongation C-Cl
ν_4 (E) [Bra11]	3039,2635	3039,6311	élongation non symétrique C-H
ν_5 (E) [Nik05]	1452,1784	1452,1552	déformation CH_3
ν_6 (E) [Nik05]	1018,0709	1017,6824	balancement de CH_3 (« rocking » en Anglais)

B. Symétrie des niveaux de vibration-rotation

Ce paragraphe est consacré à la caractérisation des propriétés de symétrie des fonctions d'onde totale dans le groupe ponctuel C_{3v} . Pour ce faire il est nécessaire de connaître la symétrie de la fonction d'onde totale :

$$\Psi_T^0 = \Psi_R^0 \Psi_V^0 \Psi_E^0 \Psi_S^0, \quad [\text{I-37}]$$

où Ψ_E^0 , Ψ_V^0 , Ψ_R^0 et Ψ_S^0 sont les fonctions propres électronique, vibrationnelle, rotationnelle, et de spin nucléaire. La symétrie de cette fonction totale est obtenue par le produit des types de symétrie des différentes fonctions. En spectroscopie infrarouge, la molécule se trouve dans l'état électronique fondamental qui pour la molécule CH_3Cl est totalement symétrique (A_1). Nous ne devons donc nous préoccuper que des fonctions des contributions vibrationnelles, rotationnelles et de spin nucléaire $\Psi_V^0 \Psi_R^0 \Psi_S^0$.

Niveaux de rotation

Les fonctions d'ondes rotationnelles d'une toupie symétrique sont données par [HER45] :

$$\Psi_{J,K,M}^0 = \theta_{JKM}(v) e^{iM\chi} e^{\pm iK\varphi}, \quad [\text{I-38}]$$

où v , χ et φ sont les angles d'Euler qui définissent l'orientation par rapport à un système de coordonnées fixe dans l'espace d'un système de coordonnées fixé à la molécule pour lequel l'axe z serait l'axe principal de la molécule; M est le nombre quantique magnétique associé à la projection du moment angulaire total P sur un axe fixe dans l'espace et peut prendre les valeurs $J, J-1, \dots, 0, \dots, -J+1, -J$; $\theta_{JKM}(v)$ est une fonction compliquée de l'angle d'Euler v qui ne sera pas détaillée ici. L'angle φ est l'angle représentant la rotation de la molécule autour de son axe principal. Ainsi, pour une molécule comportant un axe de symétrie d'ordre 3, la rotation de la molécule d'un angle $2\pi/3$ transformera la fonction d'onde de la façon suivante :

$$\Psi_{J,K,M}^0 \rightarrow \Psi_{J,K,M}^0 \exp\left(i\frac{2\pi}{3}K\right). \quad [\text{I-39}]$$

Cela veut dire que cette transformation laissera la fonction propre rotationnelle inchangée pour les niveaux $K = 3n$, et transformée pour $K \neq 3n$. La fonction propre rotationnelle de ces niveaux est donc de symétrie A alors qu'elle est de symétrie E pour les autres valeurs de K .

La transformation de la fonction d'onde rotationnelle par rapport aux plans miroirs σ_v (voir Table I.3) va dépendre des nombres quantiques J et K :

$$\Psi_{J,K,M}^0 \rightarrow (-1)^{J+K} \Psi_{J,-K,M}^0 \exp\left(\frac{i2\pi K}{3}\right). \quad [\text{I-40}]$$

Nous nous plaçons dans le cas d'un espace homogène (pas d'effet Stark appliqué, par exemple). Dans ces conditions, le nombre quantique M n'intervient plus explicitement, et sera ignoré dans le reste de ce manuscrit. .

*Type de symétrie des modes vibrationnels (vibration non dégénérée et dégénérée).
Conséquences pour les fonctions vibrationnelles*

Pour la molécule CH_3Cl , les types de symétrie des quatre modes de vibration sont donnés dans les Tables I.2 et I.3. Comme cela est expliqué en détail dans le livre de Herzberg [Her45], les modes vibrationnels non dégénérés de cette molécule ($\nu_1^0 - \nu_3^0$) sont de type A_1 , tandis que les modes dégénérés ($\nu_4^1 - \nu_6^1$) sont de symétrie E .

Dans le livre de Bunker et Jensen [BUN98], les propriétés de symétrie des fonctions d'onde vibrationnelles pour des vibrations non dégénérées et des vibrations deux fois dégénérées (notées Ψ_v^0 et $\Psi_{v,\ell}^0$, respectivement) sont décrites.

Ces fonctions d'onde se transforment de la façon suivante lors d'une réflexion par rapport aux plans miroirs:

$$\sigma_v(\Psi_{v,\ell}^0) = (-1)^\ell \Psi_{v,\ell}^0, \quad [\text{I-41}]$$

et lors de la rotation de $2\pi/3$ ou $4\pi/3$ autour de l'axe Oz :

$$C_3(\Psi_{v,\ell}^0) = \Psi_{v,\ell}^0 \exp^{-i(2\pi/3)\ell}. \quad [\text{I-42}]$$

Pour $\ell=0$, Ψ_v^0 reste inchangée lors de l'une ou de l'autre de ces opérations de symétrie (C_3 ou σ_v).

Enfin pour les états harmoniques, la Table I.3 permet d'établir que les états vibrationnels $2\nu_5$ de type E^2 et $3\nu_6$ de type E^3 se décomposent de la façon suivante :

$$2v_5(E^2) = 2v_5^0(A_1) + 2v_5^2(E), \quad [I-43]$$

$$3v_6(E^3) = 3v_6^3(A_1+A_2) + 3v_6^1(E), \quad [I-44]$$

où le nombre quantique ℓ est la somme des ℓ_i ($\ell = \sum_{i \text{ (dégénéré)}} \ell_i$).

Niveaux vibro-rotationnels

Nous allons déterminer la symétrie des fonctions d'onde de vibration rotation. $\Psi_{RV} = \Psi_V \Psi_R$. Les transformations possibles dues à la symétrie C_{3v} impliquant des propriétés aux fonctions d'ondes vibrationnelle et rotationnelle entraîne alors des règles au niveau de la symétrie de la fonction d'onde totale.

Dans le cas d'une rotation de $2\pi/3$ (C_3) cela donne :

$$C_3(\Psi_{RV}^0(J, K, \ell, \dots)) = \Psi_{RV}^0(J, K, \ell, \dots) \exp(i \frac{2\pi}{3} (K - \sum_i \ell_i)). \quad [I-45]$$

Dans le cas d'une réflexion à un plan miroir (σ_v) cela donne :

$$\sigma_v(\Psi_{RV}^0(J, K, \ell, \dots)) = \Psi_{RV}^0(J, -K, -\ell, \dots) (-1)^{J+K+\sum \ell} \exp(i \frac{2\pi}{3} (K - \sum_i \ell_i)). \quad [I-46]$$

Pour l'écriture de ces fonctions d'onde de vibration-rotation, nous utiliserons dans la suite du manuscrit la notation suivante, qui est sensiblement plus simple :

$$\Psi_{RV}^0(J, K, \ell, \dots) = |\Gamma, v \ell, J K\rangle, \quad [I-47]$$

où Γ définit le type de symétrie ($\Gamma = A_1, A_2$ ou E) de la fonction d'onde considérée, v est un terme « générique » désignant l'ensemble des quanta vibrationnels, et $\ell = \sum_i \ell_i$ est la somme

de tous les ℓ_i . En effet, deux cas peuvent se présenter suivant la valeur de $K - \sum_i \ell_i = 3n$ ou

$$K - \sum_i \ell_i \neq 3n.$$

Si $K - \sum_i \ell_i = 3n$, le caractère de la représentation de la fonction d'onde vaut +1 pour

l'opération de symétrie C_3 et $(-1)^{J+|K|+\sum \ell_i}$ pour la réflexion σ_v . La fonction de vibration-

rotation considérée est de type A_1 ou A_2 pour $(-1)^{J+|K|+\sum \ell_i} = +1$ ou -1 .

On est amené à utiliser un système de fonctions de base symétrisées analogue à celles employées par Wang [WAN29] :

$$|\Gamma=A, v \ell, J K \gamma\rangle = 1/\sqrt{2} (|v \ell, J K\rangle + \gamma |v - \ell, J - K\rangle), \quad [I-48]$$

avec $\gamma = (-1)^{J+|K|+\sum_i \ell_i}$ et $-(-1)^{J+|K|+\sum_i \ell_i}$ pour $\Gamma = A_1$ et $\Gamma = A_2$, respectivement.

Dans le cas où $K - \sum_i \ell_i \neq 3n$, la fonction propre totale sera de type E . Il n'est pas possible d'utiliser une base symétrisée de Wang. Notons que les fonctions d'onde en $K - \ell = 2 \pm 3n$ et en $K - \ell = 1 \pm 3n$ donnent lieu à des valeurs propres identiques.

La Table I.5 définit les types de symétrie des fonctions de vibration-rotation en fonction des valeurs de $K - \ell$ et $s = J + |K| + \sum \ell$.

Table I.5 Propriétés de symétrie des fonctions d'onde pour une molécule C_{3v}

	$K - \sum_i \ell_i = 3n$	$K - \sum_i \ell_i \neq 3n$
	$s = J + K + \sum \ell$	
	$s = \text{Pair}$	$s = \text{Impair}$
$\gamma = +1$	A_1	A_2
$\gamma = +1$ si ($K = \ell = 0$)		
$\gamma = -1$	A_2	A_1

Séparation des niveaux $K - \sum_i \ell_i = 3n$

La rotation d'une toupie symétrique C_{3v} autour d'un axe perpendiculaire à son axe principale entraîne l'apparition d'un petit moment de distorsion perpendiculaire à cet axe principal. Cet effet va provoquer l'éventuelle séparation des niveaux $K - \sum_i \ell_i = 3n$ ($n \neq 0$) de symétrie de type A (voir plus haut) en deux niveaux A_1 et A_2 . Cette séparation des niveaux, qui dépend du nombre quantique J , est d'autant plus importante que celui-ci est grand. Dans la référence [PAP97], il est mis en évidence que cette séparation des niveaux est

comparativement pour les toupies symétriques plus proches de la structure de toupie sphérique.

Dans le cas de la molécule CH_3Cl , cette séparation des niveaux sera très faible, elle ne sera pas observée expérimentalement.

La Figure I.2 résume le paragraphe I.2.B en illustrant la disposition des niveaux d'énergie d'une molécule C_{3v} dans un état non-dégénéré et dégénéré. La symétrie de ces niveaux (voir paragraphe I.2.B) y est également indiquée. Les flèches illustrent des exemples de transitions possibles entre ces états vibrationnels.

C. Propriétés de symétrie des fonctions d'onde associées au spin nucléaire de l'hydrogène.

Principe de Pauli et poids statistique de spin nucléaire

Pour les molécules comportant un axe de symétrie d'ordre 3, une rotation de 120° de la molécule autour de cet axe équivaut à réaliser deux permutations successives de deux paires de noyaux identiques (les noyaux d'hydrogène dans notre cas). Cela se traduit par l'isomorphisme entre les groupes ponctuels $C_{3v}(\text{ponct})$ et $C_{3v}(M)$ qui a déjà été évoqué dans la Section II.1.

$$(123) \sim C_3 \text{ etc...} \quad [\text{I-49}]$$

Considérons les spins nucléaires des trois noyaux d'hydrogène des molécules de type CH_3X . Il existe huit combinaisons possibles de leurs orientations qui donnent lieu à huit fonctions de spin. C'est ce qui est présenté sur la Table I-6. Elles génèrent huit fonctions d'onde de « spin- nucléaire » Ψ_s dont les propriétés de symétrie dans le groupe $C_{3v}(M) = \{E, (123), (23)^*\}$ doivent être définies.

En regardant la Table I.8, il est facile de voir que quatre fonctions résultant de la combinaison de ces huit fonctions de spin sont totalement symétriques (A_1) par rapport à toutes les opérations de symétrie du groupe C_{3v} ($\Psi_s^I, \Psi_s^{VIII}, 1/\sqrt{3}(\Psi_s^{II} + \Psi_s^{III} + \Psi_s^{IV})$ et $1/\sqrt{3}(\Psi_s^V + \Psi_s^{VI} + \Psi_s^{VII})$).

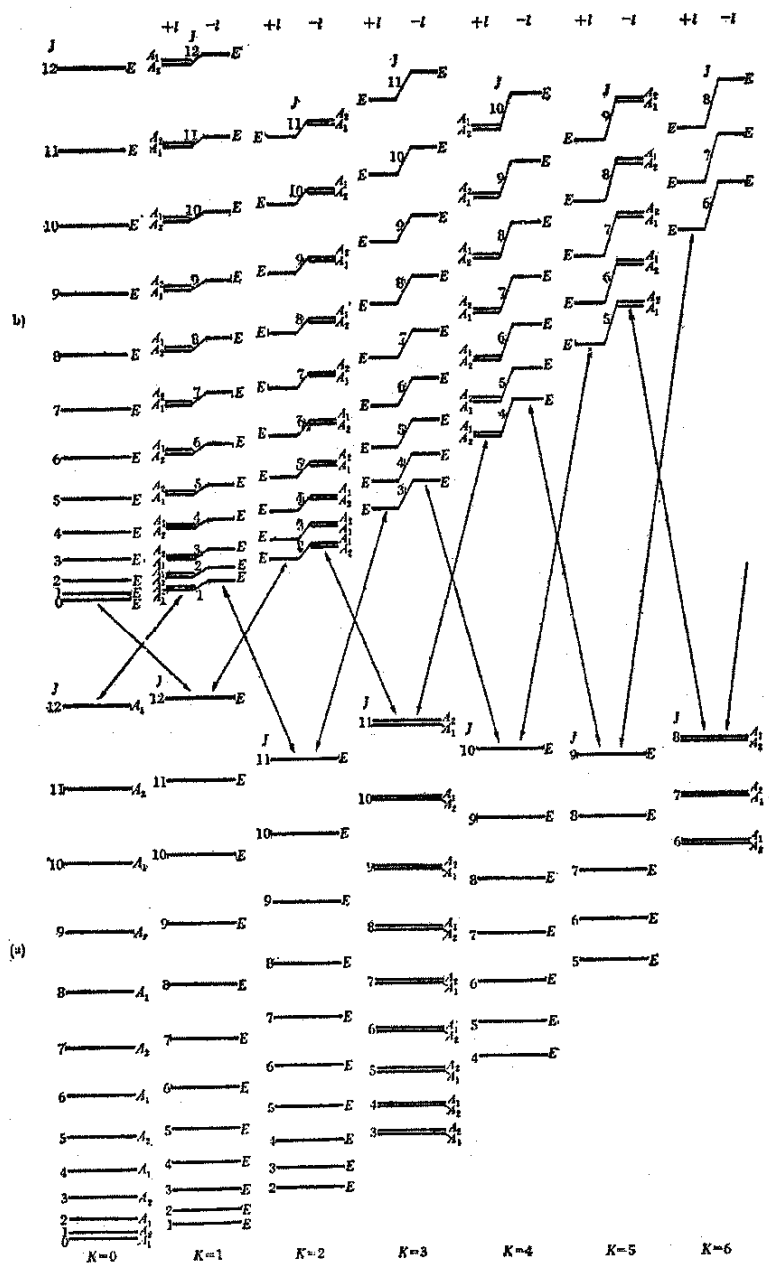


Figure I.2 Disposition des niveaux rotationnels pour une molécule C_{3v} , (extraite de la référence [HER45]) dans un niveau vibrationnel non dégénéré (a) et dans un niveau dégénéré (b). La symétrie de ces niveaux est également indiquée. Dans l'état dégénéré, pour tout J et K différent de 0, il y a différents niveaux non superposés. Ceci est vrai lorsque les interactions de Coriolis sont considérées (voir section I-3). Dans le cas contraire, ces niveaux coïncident. De plus, en prenant en compte des interactions plus complexes, les niveaux A peuvent, contrairement aux niveaux E, être séparés en deux composantes A_1 et A_2 . Les flèches indiquent des transitions possibles entre deux états vibrationnels, l'un dégénéré et l'autre non

Deux autres paires de fonctions d'onde, $\left\{ \frac{1}{\sqrt{3}}(\Psi_s^{II} + \Psi_s^{III} - \Psi_s^{IV}); \frac{1}{\sqrt{3}}(\Psi_s^{II} - \Psi_s^{III} + \Psi_s^{IV}) \right\}$ et $\left\{ \frac{1}{\sqrt{3}}(\Psi_s^V + \Psi_s^{VI} - \Psi_s^{VII}); \frac{1}{\sqrt{3}}(\Psi_s^V - \Psi_s^{VI} + \Psi_s^{VII}) \right\}$ indépendantes des quatre premières, sont doublement dégénérées (E). Au total nous retrouvons donc bien les huit dimensions ($4A_1 + 2E$) générées par l'ensemble des fonctions de spin nucléaire de l'hydrogène. Ces fonctions d'onde sont associées avec un poids statistique de 4 (symétries A_1 de dimension 1) et 2 (pour les fonctions de symétrie E et de dimension 2).

Nous disposons à présent des types de symétrie pour toutes les sous-composantes de la fonction d'onde totale $\Psi_T^0 = \Psi_R^0 \Psi_V^0 \Psi_E^0 \Psi_S^0$ de la molécule CH_3Cl (électronique, vibration-rotation, spin-nucléaire).

Maintenant il est nécessaire de rappeler qu'en vertu du principe d'exclusion de Pauli, la fonction propre totale doit, soit rester inchangée (pour les bosons qui sont des particules de spin entier), soit être changée de signe (pour des fermions qui sont des particules de spin demi-entier, comme l'hydrogène, $I_H = 1/2$) lors d'une permutation impaire de deux noyaux identiques (bosons ou fermions).

Parmi les opérations de symétrie du groupe $C_{3v}(M)$ ne mettant en jeu que des opérations de permutations, seules existent celles ne mettant en jeu qu'un nombre pair de permutations (12), (23) ou (13) de noyaux d'hydrogène. En effet, les opérations de permutations circulaires (123) et (132) se décomposent en produits de deux permutations, comme suit :

$$(123)=(12)(23) \text{ etc...} \quad [\text{I-50}]$$

Ces règles impliquent donc que la fonction d'onde totale de la molécule CH_3Cl doit être totalement symétrique pour toute opération mettant en jeu les opérations de permutations circulaires (123) et (132). On a donc :

$$\Psi_T^0 \in A_1 \text{ ou } \Psi_T^0 \in A_2 \quad [\text{I-51}]$$

Ces règles d'exclusion de Pauli ne concernent pas les opérations $(12)^*$, $(13)^*$ et $(23)^*$ qui sont des permutation-inversions, et non de simples permutations.

Compte tenu de ces restrictions sur la fonction d'onde totale (principe de Pauli), il est maintenant facile de prédire les conséquences sur les intensités observées en infrarouge.

Table I.6 Orientations possibles des différents spins $\frac{1}{2}$ des trois noyaux identiques (H) pour les molécules CH_3X

	Noyau 1	Noyau 2	Noyau 3
Ψ_s^I	↑	↑	↑
Ψ_s^{II}	↑	↑	↓
Ψ_s^{III}	↑	↓	↑
Ψ_s^{IV}	↓	↑	↑
Ψ_s^V	↑	↓	↓
Ψ_s^{VI}	↓	↓	↑
Ψ_s^{VII}	↓	↑	↓
Ψ_s^{VIII}	↓	↓	↓

En effet, en infrarouge on ne verra pas la structure hyperfine de CH_3Cl due au spin nucléaire des hydrogènes. En fait chaque transition infrarouge observée est la superposition des différentes composantes hyperfines, et l'intensité individuelle de « vibration-rotation » est simplement multipliée par le facteur de dégénérescence de spin nucléaire g_{NS} . Pour calculer ce facteur, il faut tout d'abord déterminer le type de symétrie du produit $\Gamma(\Psi_{RV}^0) \otimes \Gamma(\Psi_S^0)$ des fonctions d'onde vibro-rotationnelle $\Gamma(\Psi_{RV}^0)$ et de spin-nucléaire $\Gamma(\Psi_S^0)$, avec $\Gamma(\Psi_S^0) = 4A_1 + 2E$. Le résultat de ce calcul est donné dans la Table I.7. Ce produit $\Gamma(\Psi_{RV}^0) \otimes \Gamma(\Psi_S^0)$ se décompose en différentes composantes (A_1 , A_2 ou E) dont seules les sous-composantes de type A_1 ou A_2 sont permises pour la fonction d'onde totale Ψ_T^0 . Le poids statistique, g_{NS} est celui qui prend son origine dans la fonction d'onde de spin nucléaire contribuant à Ψ_T^0 .

Pour la suite du texte, on ne considérera que les types de symétrie de la fonction d'onde de vibration rotation Ψ_{RV}^0 , chacune étant affecté par le poids statistique g_{NS} .

Table I.7 Poids statistique g_{NS} associé aux fonctions de vibration rotation Ψ_{RV}^0

$\Gamma(\Psi_{RV}^0)$	$\Gamma(\Psi_{RV}^0) \otimes \Gamma(\Psi_{RV}^0) =$	Symétrie de la Fonction d'onde totale « permise »	Poids statistique correspondant g_{NS}
A_1	$4A_1+2E$	$4A_1$	4
A_2	$4A_2+2E$	$4A_2$	4
E	$6E+ 2A_1+ 2A_2$	$2A_1+2A_2$	4

I-3 Construction de l'Hamiltonien pour la molécule de chlorure de méthyle

A. Hamiltonien effectif

Il a déjà été noté que l'Equation de Schrödinger associée à l'Hamiltonien décrit par l'Equation [I-7] n'est pas soluble de façon rigoureuse. En effet l'Hamiltonien comprend des termes d'interaction entre niveaux vibro-rotationnels différents. Pour remédier à ce problème nous développons l'Hamiltonien sous la forme :

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + H_3 + H_4 \dots , \quad [I-52]$$

H_0 étant l'Hamiltonien d'ordre zéro et les termes H_x sont des Hamiltonien d'ordre supérieur obtenus par traitement perturbatif. En l'absence de champ extérieur tous les opérateurs H_x dans l'Equation [I-52] sont diagonaux par rapport aux nombres quantiques J et M mais sont en général non diagonaux par rapport aux autres nombres quantiques. Par des opérations mathématiques nommées « transformations de contact » qui sont des transformations unitaires [VAN29, PAP82, AMA71], on passe de l'Hamiltonien H , à un Hamiltonien effectif H' suivant l'opération qui est décrite dans la Table I-2 :

$$H' = H'_0 + H'_1 + H'_2 + H'_3 + H'_4 \dots \quad [I-53]$$

Avant d'aller plus loin, rappelons que l'Hamiltonien effectif H' (tout comme H) doit satisfaire aux conditions suivantes [BUN05]:

- être hermitique,
- être invariant par rapport à une inversion du temps,
- se comporter comme une représentation totalement symétrique pour les opérations de symétrie du groupe C_{3v} , c'est-à-dire être de symétrie A_1 .

A la suite de l'opération décrite en [I-53], qui est une diagonalisation en blocs, les termes d'interactions entre différents blocs d'états vibrationnels sont considérées comme négligeables.

Table I.8 Réduction de l'Hamiltonien par transformation de contact

H_0	H_{10}	H_{20}	H_{30}	H_{40}	H_{50}	H_{60}
H_{01}	H_1	H_{21}	H_{31}	H_{41}	H_{51}	H_{61}
H_{02}	H_{12}	H_2	H_{32}	H_{42}	H_{52}	H_{62}
H_{03}	H_{13}	H_{23}	H_3	H_{43}	H_{53}	H_{63}
H_{04}	H_{14}	H_{24}	H_{34}	H_4	H_{54}	H_{64}
H_{05}	H_{15}	H_{25}	H_{35}	H_{45}	H_5	H_{65}
H_{06}	H_{16}	H_{26}	H_{36}	H_{46}	H_{56}	H_6



H'_0	0	0	0	0	0	0
0	H'_1	0	0	0	0	0
0	0	H'_2	0	0	0	0
0	0	0	H'_3	0	0	0
0	0	0	0	H'_4	0	0
0	0	0	0	0	H'_5	0
0	0	0	0	0	0	H'_6

L'Hamiltonien se fractionne en blocs, notés H'_x , correspondant aux différentes polyades. Ces polyades sont des regroupements d'états en possible interaction et d'énergies suffisamment proches. On peut estimer que les états appartenant à des polyades différentes sont assez éloignés les uns des autres et que les valeurs effectives des paramètres d'interaction modélisant les couplages entre ces états peuvent être considérés comme donnant lieu à des contributions négligeables jusqu'à un certain ordre d'approximation, de sorte que l'on peut traiter les polyades séparément. Par contre, les états qui appartiennent à la même polyade ont des énergies suffisamment proches pour que l'interaction entre ces états soit non négligeable.

Ainsi, pour une polyade interagissante donnée, on se ramène à un Hamiltonien dont les constantes à déterminer prennent en compte par perturbation des interactions entre polyades différentes, alors que les interactions entre états vibrationnels de cette polyade sont, elles, prises explicitement en compte.

Pour information, nous verrons un peu plus loin que l'approche de Nikitin [NIK05] pour CH₃Cl est différente de la notre, puisqu'il diagonalise ensemble des polyades 0 à V de CH₃Cl.

La partie diagonale de l'Hamiltonien rotationnel pour un état vibro-rotationnel $|\Gamma, v \ell, J K\rangle$ prend la forme suivante :

$$E^{|\ell\rangle} = E_V^{|\ell\rangle} + B_V^{|\ell\rangle} J(J+1) + (A^{|\ell\rangle} - B^{|\ell\rangle}) k^2 - D_J^{|\ell\rangle} J^2(J+1)^2 - D_{JK}^{|\ell\rangle} J^2(J+1)^2 - D_K^{|\ell\rangle} k^4 + H_J^{|\ell\rangle} J^3(J+1)^3 \\ + H_{JK}^{|\ell\rangle} J^2(J+1)^2 k^2 + H_{KJ}^{|\ell\rangle} J(J+1) k^4 + H_K^{|\ell\rangle} k^6 - 2A\zeta^{|\ell\rangle} k\ell + \eta_J J(J+1) k\ell. \quad [I-54]$$

Dans cette expression, les termes de distorsion centrifuge ($D^{|\ell\rangle}_J$ etc...) et les termes de Coriolis ($-2A\zeta^{|\ell\rangle} k\ell + \eta_J J(J+1) k\ell$) couplés en $k\ell$ sont les contributions effectives dues à l'existence de résonances essentielles (voir paragraphe I-3.B) [SAR97]..

Notons enfin que les termes croisés en $k\ell$ sont nuls pour l'état fondamental et pour les états où $\ell = 0$.

Compte tenu des valeurs des fréquences propres du chlorure de méthyle (voir la Table I.4 les bandes vibrationnels de cette molécule se regroupent suivant le schéma de polyades qui est donné dans la Figure I.3.

On peut décrire les six premières polyades (I à VI) de la façon suivante :

- La polyade 0 est relative à la bande vibrationnelle fondamentale.
- La polyade I est relative à la bande vibrationnelle ν_3 .
- La polyade II est relative à la bande vibrationnelle ν_6 .
- La polyade III est relative aux bandes vibrationnelles ν_2 , ν_5 et $2\nu_3$.
- La polyade IV est relative à la bande vibrationnelle $\nu_3 + \nu_6$.
- La polyade V est relative aux bandes vibrationnelles $2\nu_6$, $\nu_2 + \nu_3$, $\nu_3 + \nu_5$, $\nu_2 + \nu_6$, $2\nu_3 + \nu_6$ et $\nu_5 + \nu_6$.

- La polyade VI est relative aux bandes vibrationnelles $2\nu_2, \nu_3 + 2\nu_6, \nu_2 + \nu_5, \nu_2 + 2\nu_3, 2\nu_5, 2\nu_3 + \nu_5, 4\nu_3, \nu_1, \nu_4, 3\nu_6, \nu_2 + \nu_3 + \nu_6, 3\nu_3 + \nu_6$ et $\nu_3 + \nu_5 + \nu_6$.

Pour ce qui concerne la région 0-1800 cm^{-1} qui correspond aux quatre premières polyades, un calcul global des positions de niveaux d'énergie a été effectué par Nikitin *et col.* pour les isotopologues $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ [NIK03]. Cependant le calcul n'a pas pu être poursuivi pour des valeurs plus hautes du spectre des énergies. En effet, les résonances impliquent un nombre croissant d'états en interaction, alors que l'on ne dispose que de peu d'informations sur certains d'entre eux (états sombres).

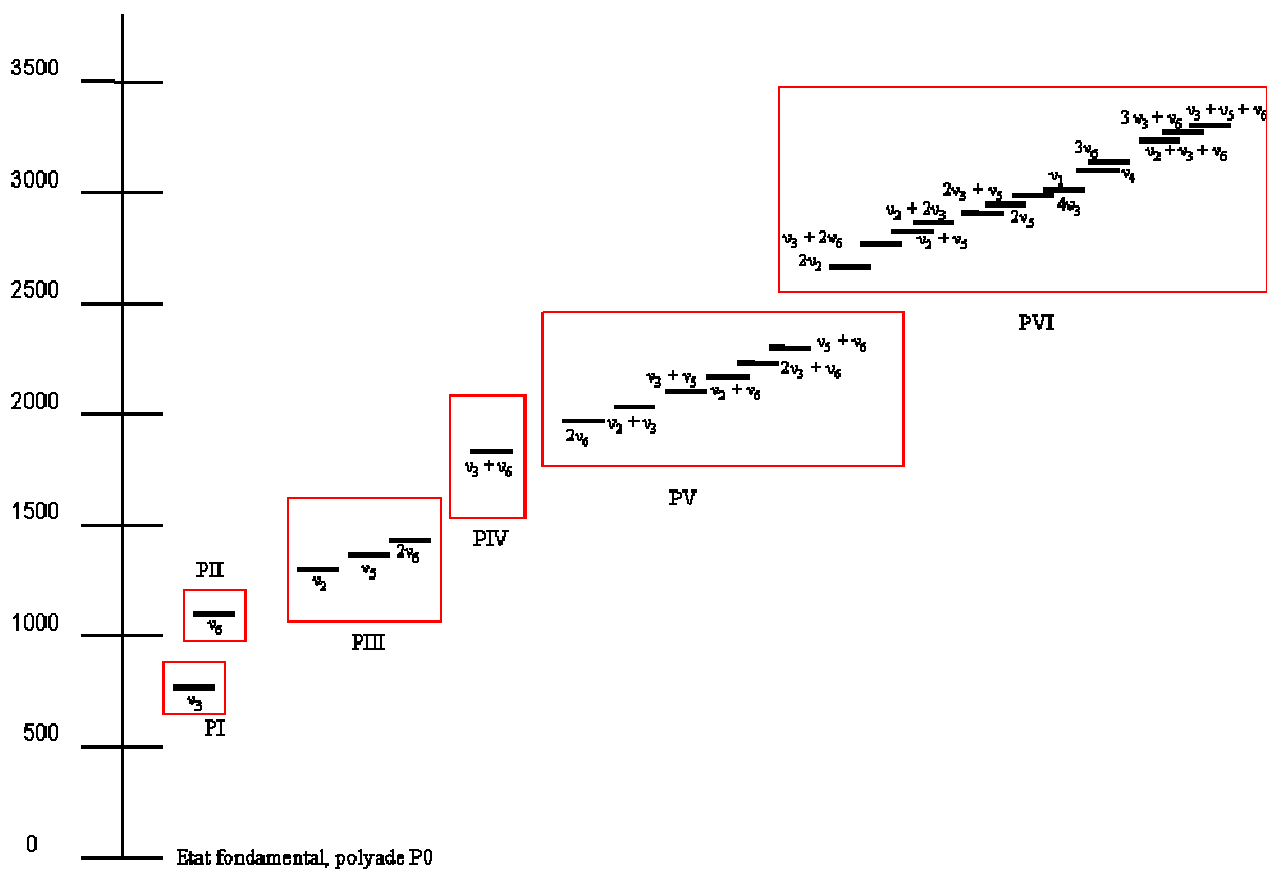


Figure I.3 Polyades de la molécule CH_3Cl

On note, en effet, que la polyade VI regroupe, en principe, un très grand nombre d'états interagissant dont un certain nombre d'entre eux sont considérés comme « sombres ». On veut dire par là que les informations existantes sur ces états sont parcellaires. De plus, pour les états vibrationnels mettant en jeu des harmoniques de modes vibrationnels dégénérés, tels que $2\nu_5$ ou $3\nu_6$ par exemple, plusieurs sous-composantes en ℓ (telles que $(\nu_5=2; \ell=0)$ et $(\nu_5=2; \ell=\pm 2)$ ou $(\nu_6=3; \ell=1)$ ou $(\nu_6=3; \ell=\pm 3)$) pourront contribuer effectivement aux résonances observées.

Cependant cette même polyade VI est très étalée en énergie (de 2695 à 3192 cm^{-1}). En fait, seule la région de 2967 cm^{-1} qui correspond à la bande forte ν_1 est intéressante pour les études atmosphériques. Il convient de ne prendre en considération dans le calcul que les états vibrationnels qui interagissent notablement avec l'état $(\nu_1=1; \ell=0)$. En conséquence le calcul qui a été fait au cours de ce travail n'a pris en compte qu'une partie des états en interaction de cette polyade, à savoir les états, $\{(\nu_5=2; \ell=\pm 2), (\nu_3=2, \nu_5=1; \ell=\pm 1), (\nu_1=1; \ell=0), (\nu_4=1; \ell=\pm 1), (\nu_6=3; \ell=\pm 1), (\nu_6=3; \ell=\pm 3)\}$. Cependant comme nous le verrons au cours du Chapitre II, le nombre des résonances qui ont dû effectivement être prises en compte pour l'étude de la région de 3,4 μm reste très important. Le paragraphe qui suit décrit les différents types de résonances observables.

B. Résonances

L'Equation [I-17] comporte, dès le second ordre de développement, des termes croisés d'opérateurs de vibration et de rotation. Ces termes croisés vont être responsables des résonances observées entre niveaux vibro-rotationnels différents.

Deux niveaux vibro-rotationnels sont dits résonants si :

- leurs énergies sont proches,
- ils sont de même symétrie dans C_{3v} (voir Section I-2),
- le nombre quantique rotationnel J est identique pour les deux niveaux.

Nous avons vu que la molécule de chlorure de méthyle (CH_3Cl) appartient au groupe ponctuel de symétrie C_{3v} . Cela a pour conséquence que les résonances vibro-rotationnelles ne concerneront que des niveaux vibro-rotationnels $|\Gamma, \nu \ell, J K\rangle$ et $|\Gamma', \nu' \ell', J' K'\rangle$ obéissant à la règle de sélection :

$$(\Gamma = \Gamma') \text{ et } (\ell - \ell') - (K - K') = 0, \pm 3n. \quad [\text{I-55}]$$

Ces résonances sont de deux types: « essentielles » lorsque les niveaux couplés possèdent des énergies vibrationnelles rigoureusement égales à l'approximation d'ordre zéro, ou « accidentelles » lorsque les niveaux couplés possèdent accidentellement des énergies voisines à l'ordre zéro [AMA67], par suite de relations approchées existant entre les valeurs des constantes spectroscopiques de la molécule.

Résonances essentielles

Dans les molécules toupies symétriques, les deux composantes vibrationnelles indépendantes t_a et t_b , associées à une vibration t doublement dégénérée ont exactement la même fréquence vibrationnelle, $\omega_{ta} = \omega_{tb}$. Cette dégénérescence exacte résulte de la symétrie de la molécule (Section I-2), et est appelée dégénérescence essentielle. Pour les molécules C_{3v} , il existe également une résonance entre niveaux d'une même bande vibrationnelle liée à la symétrie ternaire et au fait que les opérateurs de type $[J_z, J_+^3 + J_-^3]_+$ et $(J_+^6 + J_-^6)$ apparaissent par exemple dans l'Hamiltonien. De manière générale, les couplages par les éléments de matrice hors-diagonaux entre deux niveaux rotationnels au sein d'une bande vibrationnelle sont appelés résonances essentielles.

Pour les molécules de symétrie ternaire, on peut distinguer trois groupes distincts de résonances essentielles classés selon Amat et Nielsen [AMA67] ou Papousek et Aliev [PAP82] :

- Résonances « rotationnelles » de type- K ($\Delta K \neq 0$ et $\Delta \ell = 0$, par exemple $\Delta K = \pm 3, \pm 6, \dots$)

Ce type de résonance, qui donne naissance à des dédoublements de niveaux d'énergie, « A_1 A_2 » s'observe pour des molécules lourdes telle que le butyl-isocyanide tertiaire $(CH_3)_3CNC$ [93CAZZ], ou les molécules $AsCl_3$, AsF_3 , NF_3 , $CHCl_3$ par exemple, est discuté en détail dans l'article de revue de Sarka *et col.* [SAR97].

- Résonances « vibrationnelles » de type- ℓ ($\Delta K = 0$ et $\Delta \ell \neq 0$, par exemple $\Delta \ell = \pm 3, \dots$)
- Résonances rotationnelles de type- ℓ ($\Delta K \neq 0$ et $\Delta \ell \neq 0$, par exemple $\Delta K = \pm 1$ et $\Delta \ell = \pm 1$ ou $\Delta K = \pm 2$ et $\Delta \ell = \mp 1$)

Les résonances essentielles « rotationnelles » ou même « vibrationnelles » de type- ℓ n'ont pas eu à être considérées « explicitement » au cours de cette étude.

Par contre, nous avons tenu compte de résonances rotationnelles de type- ℓ . C'est le cas pour les bandes ν_4 et $3\nu_6$ de CH_3Cl . Par exemple nous avons tenu compte de résonances en ($\Delta \ell = \pm 2, \Delta K = \mp 1$) couplant les niveaux d'énergie des états vibrationnels ($\nu_6=3; \ell = -1$) \Leftrightarrow ($\nu_6=3; \ell = +1$) ainsi que ceux des états ($\nu_6=3; \ell = \pm 1$) et ($\nu_6=3; \ell = \pm 3$).

Résonances accidentelles

Une résonance est dite accidentelle si deux niveaux vibrationnels résonants sont proches en énergie par accident. De même que pour les résonances essentielles, il est habituel de considérer deux sortes de résonances accidentelles pour les molécules de symétrie ternaire [AMA67].

- Résonances vibrationnelles ou de type Fermi ($\Delta K = 0$ et $\Delta \ell = 0$)

Pour les bandes $v_4(\ell=1)$ et $3v_6(\ell=1)$ nous avons tenu compte de résonances en ($\Delta K = 0$ et $\Delta \ell = 0$) couplant les niveaux d'énergie des états vibrationnels ($v_6=3; \ell=\pm 1$) et ($v_4=3; \ell=\pm 1$).

- Résonances rotationnelles ou de type Coriolis ($\Delta K \neq 0$ et $\Delta \ell \neq 0$)

Nous avons observés des résonances de Coriolis en ($\Delta \ell = \pm 1, \Delta K = \pm 1$) et en ($\Delta \ell = \pm 1, \Delta K = \mp 2$) couplant les niveaux des états ($v_1=1; \ell=0$) et ($v_4=4; \ell=\pm 1$).

De plus des résonances en ($\Delta \ell = \pm 2, \Delta K = \mp 1$) et ($\Delta \ell = \pm 2, \Delta K = \pm 2$) couplent les niveaux des états ($v_1=1; \ell=0$) et ($v_5=2; \ell=\pm 2$).

Il est important de signaler à ce niveau du manuscrit que plusieurs conventions de phase peuvent être utilisées pour l'écriture des éléments de matrice hors diagonaux.

Pour notre part, nous avons adopté la convention de Tarrago *et col.* [TAR65, TAR86, KWA04]. Sans aller dans les détails, cela revient à dire que les premiers termes dans le développement des opérateurs de Coriolis s'écrivent de la façon suivante pour les résonances en ($\Delta \ell = \pm 1, \Delta K = \pm 1$) et ($\Delta \ell = \pm 2, \Delta K = \mp 1$), respectivement.

$$\langle v; \ell, JK | C_x | v'; \ell' = \ell \pm 1, JK' = K \pm 1 \rangle = + F_{\pm 1}^{\pm}(J, K), \quad [I-56]$$

et

$$\langle v; \ell, JK | iC_y | v'; \ell' = \ell \mp 2, JK' = \pm 1 \rangle = \pm F_{\pm 1}^{\pm}(J, K), \quad [I-57]$$

avec

$$F_{\pm 1}^{\pm}(J, K) = [J(J+1) - K(K \pm 1)]^{1/2}. \quad [I-58]$$

Cette convention diffère de celle utilisée par Fusina *et col.* [FUS00]. Ce problème est discuté en détail par Pracna *et col.* [PRA09, PRA10] ou par Wötzel *et col.* [WOT06].

C. Diagonalisation de la Matrice Hamiltonienne

Les bandes étudiées au cours de ce travail sont des bandes froides. Donc l'état vibrationnel inférieur de la transition vibrationnelle est toujours l'état vibrationnel

fondamental qui est isolé en énergie des autres états vibrationnels (c'est la polyade 0). Dans ces conditions les fonctions d'onde pour les niveaux d'énergie inférieurs des transitions observées ont la forme suivante :

$$|\Gamma = A, v'' = 0 \ell = 0, JK\rangle = \sum_{K,\lambda} C_{00}^{\gamma K} |\ell = 0, JK\gamma\rangle \quad [\text{I-59}]$$

$$|\Gamma = E, v'' = 0 \ell = 0, JK\rangle = \sum_K C_{00}^K |\ell = 0, JK\rangle \quad [\text{I-60}]$$

Les termes $C_{00}^{\gamma K}$ ou C_{00}^K sont les coefficients résultants de la diagonalisation de la matrice des niveaux d'énergie inférieurs sur les fonctions de base, $|\ell = 0, JK\gamma\rangle$ et $|\ell = 0, JK\rangle$ qui sont définies un peu plus loin.

Les niveaux d'énergie des états supérieurs impliqués dans les transitions observées, appartiennent à la polyade d'états vibrationnels interagissant $B' = \{(v_5=2; \ell = \pm 2), (v_3=2, v_5=1; \ell = \pm 1), (v_1=1; \ell = 0), (v_4=1; \ell = \pm 1), (v_6=3; \ell = \pm 1), (v_6=3; \ell = \pm 3)\}$ considérée lors de cette étude. Les fonctions d'onde vibro-rotationnelles ont une forme plus complexe.

$$|\Gamma = A, v' \ell', J' K'\rangle = \sum_{v\ell \in B'} \sum_{K,\gamma}^A C_{v\ell}^{\gamma K} |v\ell\rangle |\ell, JK\gamma\rangle, \quad [\text{I-61}]$$

avec $\Gamma = A_1$ ou A_2 .

$$|\Gamma = E, v' \ell', J' K'\rangle = \sum_{v\ell \in B'} \sum_K^E C_{v\ell}^K |v\ell\rangle |\ell, JK\rangle \quad [\text{I-62}]$$

pour $\Gamma = E$.

Les termes $C_{v\ell}^{\gamma K}$ sont les coefficients résultants de la diagonalisation de la matrice des niveaux d'énergie supérieurs.

Dans ces expressions ([I-59] à [I-62]), les fonctions « de base », notées $|v\ell\rangle |\ell, JK\gamma\rangle$ (symétrie A_1 ou A_2) ou $|v\ell\rangle |\ell, JK\rangle$ (symétrie E), sont les fonctions d'onde d'ordre zéro, solutions de l'Hamiltonien à l'ordre zéro (lorsque les interactions entre états vibrationnels sont négligées).

Bien entendu pour les niveaux vibro-rotationnels de symétrie $\Gamma = A_1$ ou A_2 , c'est-à-dire pour $K - \sum_i \ell_i = 3n$, les fonctions de base sont « symétrisées »

$$|\ell, JK\gamma\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\ell, JK\rangle + \gamma |-\ell, J-K\rangle), \text{ pour } K - \ell = \pm 3n \text{ et } (\ell \neq 0 \text{ ou } K \neq 0), \quad [\text{I-63}]$$

avec $\gamma = -1^{(J+K+\ell)}$ et $\gamma = -1^{(J+K+\ell+1)}$ pour les symétries A_1 et A_2 , respectivement,

et :

$$|\ell = 0, J K = 0 \gamma = +1\rangle = |\ell = 0, J K = 0\rangle \text{ pour } \ell = 0 \text{ et } K = 0. \quad [\text{I-64}]$$

Comme on le voit ici la valeur de $\gamma = \pm 1$ dépend de la valeur de la somme $s = J + |K| + \sum \ell$ et de la symétrie $\Gamma = A_1$ ou A_2 . Le Tableau I.7 résume ce résultat.

Dans le cas où $K - \sum_i \ell_i \neq 3n$, la fonction propre totale sera de type E . Les fonctions de vibration-rotation s'écriront sur une base de fonctions d'onde non symétriques définies comme suit:

$$|\ell, J K\rangle. \text{ avec } K - \ell = 1 \pm 3n \quad [\text{I-65}]$$

I-4 Intensités des transitions infrarouges du chlorure de méthyle

A. Règles de sélection pour une transition dipolaire électrique

Dans ce qui suit on se limitera aux transitions de type «dipolaire électrique» qui sont les seules observables dans l'infrarouge ou le domaine micro-onde pour une molécule polaire comme CH_3Cl . On supposera aussi que l'espace du laboratoire est isotrope.

Dans ces conditions, une transition entre deux états vibro-rotationnels $|\Gamma', v' \ell', J' K'\rangle$ et $|\Gamma'', v'' \ell'', J'' K''\rangle$ n'est possible que si l'élément de matrice de la composante μ_Z du moment dipolaire est non nul :

$$\langle \Gamma', v', J' K' | \mu_Z | \Gamma'', v'', J'' K'' \rangle \neq 0 \quad [\text{I-66}]$$

Dans cette expression, μ_Z est la composante du moment dipolaire de CH_3Cl sur l'axe O_Z « fixe » du laboratoire (ou sur les axes O_X ou O_Y , puisque l'espace du laboratoire est isotrope).

On en déduit immédiatement la règle de sélection suivante :

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad [\text{I-67}]$$

De plus, le produit des représentations $\Gamma(v, JK) \otimes \Gamma(v', J' K')$ doit contenir la représentation A_1 .

Ceci implique les règles de sélection suivantes qui définissent le type de symétrie des niveaux de rotation-vibration impliqués dans chaque transition observée :

$$A_1 \leftrightarrow A_2, E \leftrightarrow E, \quad [\text{I-68}]$$

alors que les transitions de type A_1 ou $A_2 \leftrightarrow E$, ne sont pas autorisées.

On en déduit la règle de sélection, dite « règle d'Amat » [AMA60].

$$\Delta K - \Delta \sum_i \ell_i = 0, \pm 3, \pm 6, \text{ etc...} \quad [\text{I-69}]$$

Les transitions les plus fortes sont bien entendu celles correspondant aux variations les plus faibles des nombres quantiques K et ℓ .

L'ensemble des transitions permises existant entre deux états vibrationnels différents forme une bande. La bande sera *fondamentale* si l'état vibrationnel initial est le fondamental (tous les v_i sont nuls) et que l'état vibrationnel final correspond à un seul des modes de vibrations excité une fois ($v_i = 1$). Une telle bande sera notée v_i suivant le mode de vibration i excité. Une bande harmonique (« overtone » en Anglais) est une transition vibrationnelle entre l'état fondamental et un état excité par deux quanta ($v_i = 2$).

Si le vecteur représentant la variation du moment dipolaire électrique de la molécule lors de l'absorption d'un photon est parallèle à son axe, alors la bande est *parallèle*. Dans ces conditions, les règles de sélection pour les transitions les plus intenses sont :

$$\begin{aligned} \Delta K = 0, \Delta J = 0, \pm 1 \text{ si } K \neq 0, & \quad [\text{I-70}] \\ \Delta K = 0, \Delta J = \pm 1 \text{ si } K = 0, & \\ \text{et } \Delta \ell = 0, \pm 3, \pm 6, \text{ etc...} & \end{aligned}$$

Dans le cas d'une bande *perpendiculaire*, la variation du moment dipolaire électrique de la molécule est perpendiculaire à son axe. Les règles de sélection pour les transitions les plus fortes sont:

$$\begin{aligned} (\Delta K = \pm 1, \text{ et } \Delta \ell = \mp 1, \pm 2, \mp 4 \text{ etc...}), & \\ \text{avec } \Delta J = 0, \pm 1. & \quad [\text{I-71}] \end{aligned}$$

Les transitions mettant en jeu des variations plus élevées de K ($|\Delta K| \geq 2$) sont en général plus faibles. Ces transitions peuvent être cependant fortes lorsqu'il existe une résonance locale. Identifier de telles transitions est intéressant car cela permet d'affiner la détermination des paramètres d'interaction. Quelques exemples de transitions « permises » par perturbation sont présentés dans la Table I.9. On note cependant la règle d'Amat reste toujours appliquée.

Table I.9 Règles de sélection relatives aux transitions dipolaires électriques « permises » par perturbation pour une molécule de symétrie C_{3v}

Branche Q $\Delta J = 0$	$\Delta \ell = \mp 1 ; \Delta K = \pm 2 (+3n) \rightarrow^{S \text{ ou } O} Q$ $\Delta \ell = 0, \pm 3n ; \Delta K = \pm 3 (+3n) \rightarrow^{T \text{ ou } N} Q$
Branches R, P $\Delta J = \pm 1$	$\Delta \ell = \mp 1 ; \Delta K = \pm 2 (+3n) \rightarrow^{S \text{ ou } O} R \text{ ou } P$ $\Delta \ell = 0, \pm 3n ; \Delta K = \pm 3 (+3n) \rightarrow^{T \text{ ou } N} R \text{ ou } P$

Une transition sera notée $^{\Delta K} \Delta J(J, K)$ où J et K caractérisent le niveau inférieur de la transition tandis que ΔK et ΔJ représentent la variation de ces nombres quantiques entre les niveaux supérieur et inférieur. L'ensemble des raies d'absorption pour lesquelles $\Delta J = -1, 0$ ou 1 forment respectivement les branches P, Q, R . Cette notation est également utilisée pour les variations de K . Une raie $^0 P(7, 3)$ de la bande ν_1 correspond donc au passage de molécules du niveau rotationnel $J = 7$ et $K = 3$ dans le niveau rotationnel fondamental au niveau rotationnel $J = 6$ et $K = 3$ du premier niveau excité du mode de vibration ν_1 .

B. Principe du calcul des intensités

Considérons une transition vibro-rotationnelle $\sigma = E_U - E_L$ entre un niveau inférieur L d'énergie E_L et un niveau supérieur U d'énergie E_U . L'intensité absolue d'une raie exprimée en $\text{cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$ à une température T donnée, s'exprime par:

$$k_{\tilde{\nu}}^N = I_a \frac{8\pi^3 \tilde{\nu}}{4\pi\epsilon_0 3hc} \frac{g_{NS}}{Q(T)} \left(1 - \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}}{kT}\right) \right) \exp\left(-\frac{hcE_L}{kT}\right) R_L^U \quad [\text{I-72}]$$

Dans la littérature, certains auteurs utilisent aussi l'unité $(\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1})$, avec :

$$k_{\tilde{\nu}}^P = k_{\tilde{\nu}}^N L(T_0) \frac{T_0}{T} \quad [\text{I-73}]$$

où $L(T_0) = 2,68675 \times 10^{19}$ molécules cm^{-3} est le nombre de Loschmidt à $T_0 = 273,15$ K.

Dans l'Equation [I-72] :

- I_a est l'abondance de l'isotopologue considéré.
- $Q(T)$ est la fonction de partition totale de tous les niveaux d'énergie n , de dégénérescence g_n et dépendant de la température du gaz par : $Q(T) = \sum_n g_n \exp(-E_n / kT)$. Le calcul de la fonction de partition sera détaillé dans le prochain paragraphe.

- g_{NS} est le poids statistique dû à la dégénérescence nucléaire.
- $\tilde{\nu}=(E_U-E_L)/hc$ est la position de la raie (en cm^{-1}).
- R_L^U , exprimé en Debye² (avec 1 Debye = $3,33564 \times 10^{-30}$ Coulomb.m), est le carré de l'élément de matrice de μ_Z sur les fonctions d'onde des niveaux supérieur et inférieur de la transition:

$$R_L^U = \left| \langle v' \ell', J' K' | \mu_z | v'' \ell'', J'' K'' \rangle \right|^2. \quad [\text{I-74}]$$

Dans cette expression, $(v''; \ell'')$ et $(v'; \ell')$ et $J'' K''$ et $J' K'$ sont respectivement les nombres quantiques vibrationnels et rotationnels des niveaux inférieur et supérieur de la transition et μ_Z est la composante sur l'axe Z fixe du laboratoire du moment dipolaire de la molécule.

La composante μ_Z s'exprime sur les trois axes moléculaires $\alpha=x,y,z$ de la façon suivante :

$$\mu_Z = \sum_{\alpha=x,y,z} \mu_\alpha \times \phi_{\alpha Z}. \quad [\text{I- 75}]$$

Dans cette expression $\phi_{\alpha Z}$ (également notés φ_α) sont les cosinus directeurs entre les axes moléculaires α et l'axe Z du laboratoire. Cela veut dire que μ_Z est écrit comme une somme de produits tensoriels d'opérateurs vibrationnels (q_k) et rotationnels ($\varphi_\alpha = \phi_{\alpha Z}$).

Dans l'hypothèse où on pourrait faire une séparation stricte entre la vibration ($v\ell$) et la rotation (JK), soit :

$$|v \ell J K\rangle \approx |v \ell\rangle \times |J K\rangle, \quad [\text{I-76}]$$

les éléments de matrice $\langle \Gamma'', v' \ell', J' K' | \mu_Z | \Gamma'', v'' \ell'', J'' K'' \rangle$ prendraient une forme très simple, soit :

$$\langle \Gamma'', v' \ell', J' K' | \mu_Z | \Gamma'', v'' \ell'', J'' K'' \rangle \approx \sum_{\alpha,k} \langle \Gamma'', v' \ell', | q_k \mu_\alpha^k | \Gamma'', v'' \ell'' \rangle \langle J' K' | \varphi_\alpha | J'' K'' \rangle \quad [\text{I-77}]$$

Dans l'Equation [I-75] les termes en $\langle J' K' | \varphi_\alpha | J'' K'' \rangle$ sont les éléments de matrice des cosinus directeurs, dont les valeurs sont disponibles dans la littérature [HER45, TAR84, ALI87].

Nous avons vu plus haut que cette séparation vibration-rotation est bien trop simpliste pour permettre le calcul précis des niveaux d'énergie. Les fonctions d'onde, solutions propres

des Hamiltoniens pour les niveaux inférieur et supérieur de la transition sont données par les Equations (I-59 à I-62). Ces Equations permettent, avec l'Equation [I-74], le calcul des éléments de matrice de μ_Z :

$$\langle \Gamma, v' \ell, J' K' | \mu_Z | \Gamma'', v'' \ell'', J'' K'' \rangle \approx \sum_{\alpha, k} C_{v' \ell'}^{K'} C_{v'' \ell''}^{K''} \langle \Gamma, v' \ell, | q_k \mu_{\alpha}^k | \Gamma'', v'' \ell'' \rangle \langle J' K' | \varphi_{\alpha} | J'' K'' \rangle. \quad [I-78]$$

Cependant les effets de distorsion centrifuge doivent être pris en compte également lors du calcul des intensités de raies. Les premières méthodes qui tiennent compte de ces effets sont celles proposées par Herman-Wallis [TAR84, ALI87]. Ces méthodes qui sont basées sur l'hypothèse d'une séparation complète entre mouvements de vibration et de rotation sont d'une précision nettement insuffisante pour un calcul d'intensité de raies pour des bandes perturbées.

En effet, les effets de distorsion centrifuge donnent lieu à l'apparition de termes d'ordre plus élevé dans le développement du moment dipolaire qui s'expriment comme des produits tensoriels d'opérateurs en $\{J_{\alpha}\}$ et $\{\varphi_{\alpha}\}$. Pour les molécules de type C_{3v} Tarrago *et col.* [TAR86] ont développé un modèle théorique particulièrement performant. Les éléments de matrice des opérateurs « moment de transition » ainsi calculés sont présentés sur la Table I.10 qui est issue de la référence [TAR86].

Au cours de notre travail, nous avons utilisé un formalisme strictement équivalent pour le calcul des intensités de raies lors de l'analyse des bandes vers 3,4 μm du chlorure de méthyle. Par exemple, et comme cela a été fait pour le calcul des positions des niveaux, nous avons adopté les conventions de phase de Tarrago *et col.* [TAR86].

C. Fonction de partition

La fonction de partition totale $Q(T)$, qui est une quantité sans dimension, détermine la façon dont les molécules en équilibre thermodynamique sont réparties sur les différents niveaux d'énergie à une température T donnée. $Q(T)$ est définie comme la somme, à une température T de termes en « $\exp(-E_n/kT)$ », cette sommation s'effectuant sur tous les niveaux d'énergie E_n de la molécule, en prenant en compte tous les facteurs de dégénérescence:

$$Q(T) = \sum_n g_n \exp(-E_n / kT), \quad [I-79]$$

où est g_n est la dégénérescence totale du niveau n .

Table I.10 Eléments de la matrice des opérateurs « moment de transition dipolaire » de la triade v_n, v_t et v_r

$$\begin{aligned} \langle v_n = 0, JK | \mu_Z | v_n = 1, JK \rangle &= \left[\frac{2J+1}{J(J+1)} \right]^{1/2} \frac{K}{\sqrt{2}} \{ d_n + d_n^{(2)} J(J+1) + d_n^{(3)} K^2 \} \\ \langle v_n = 0, JK | \mu_Z | v_n = 1, J'K \rangle &= \left[\frac{m^2 - K^2}{|m|} \right]^{1/2} \frac{1}{\sqrt{2}} \{ d_n + d_n^{(1)} m + d_n^{(2)} m^2 + d_n^{(3)} K^2 \} \\ \langle v_n = 0, JK | \mu_Z | v_n = 1, JK \pm 3 \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}} d_n^{(4)} \left[\frac{2J+1}{J(J+1)} \right]^{1/2} [(J \mp K)(J \pm K + 1)(J \mp K - 1)(J \pm K + 2)(J \mp K - 2)(J \pm K + 3)]^{1/2} \\ \langle v_n = 0, JK | \mu_Z | v_n = 1, J'K \pm 3 \rangle &= \pm \frac{1}{\sqrt{2}} d_n^{(4)} \left[\frac{m}{|m|} \right] \left[\frac{(m \pm K)(m \pm K + 1)(m \mp K - 1)(m \pm K + 2)(m \mp K - 2)(m \pm K + 3)}{|m|} \right]^{1/2} \\ \langle v_\tau = 0, \ell_\tau = 0 JK | \mu_Z | v_\tau = 1, \ell_\tau = \pm 1 JK \pm 1 \rangle &= \pm \left[\frac{2J+1}{J(J+1)} \right]^{1/2} [(J \mp K)(J \pm K + 1)]^{1/2} \{ d_\tau \pm d_\tau^{(2)}(2K \pm 1) + d_\tau^{(3)} J(J+1) + d_\tau^{(4)}(2K+1)^2 \} \\ \langle v_\tau = 0, \ell_\tau = 0 JK | \mu_Z | v_\tau = 1, \ell_\tau = \pm 1 JK \pm 1 \rangle &= -\frac{m}{|m|} \left[\frac{(m \pm K)(m \pm K + 1)}{|m|} \right]^{1/2} \{ d_\tau + d_\tau^{(1)} m + d_\tau^{(2)}(2K \pm 1) + d_\tau^{(3)} m^2 + d_\tau^{(4)}(2K+1)^2 + d_\tau^{(5)} m(2K \pm 1) \} \\ \langle v_\tau = 0, \ell_\tau = 0 JK | \mu_Z | v_\tau = 1, \ell_\tau = \pm 1 JK \mp 2 \rangle &= \left[\frac{2J+1}{J(J+1)} \right]^{1/2} [(J \pm K)(J \mp K + 1)(J \pm K - 1)(J \mp K + 2)]^{1/2} \{ d_\tau^{(6)} \pm d_\tau^{(8)}(2K \mp 2) \} \\ \langle v_\tau = 0, \ell_\tau = 0 JK | \mu_Z | v_\tau = 1, \ell_\tau = \pm 1 JK \mp 2 \rangle &= \pm \frac{m}{|m|} \left[\frac{(m \mp K)(m \mp K + 1)(m \pm K - 1)(m \mp K + 2)}{|m|} \right]^{1/2} \{ d_\tau^{(6)} + d_\tau^{(7)} m \pm d_\tau^{(8)}(2K \mp 2) \} \end{aligned}$$

$m = J + 1$ et $-J$ pour $J' = J + 1$ et $J - 1$ respectivement (branches R et P).

v_n et v_t représentent un état vibrationnel non dégénéré et dégénéré respectivement.

$d_n = \frac{\delta\mu}{\delta q_n}$; $d_t = -\frac{1}{2} \frac{\delta\mu}{\delta q_t}$ avec $\tau = t, t'$. L'origine des autres coefficients est expliquée dans la référence [TAR86].

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, on suppose que la fonction de partition totale peut être séparée en une partie électronique et une partie de vibration-rotation. A quelques exceptions près, (et ce n'est pas le cas ici) l'énergie des différents états électroniques excités est telle que leur contribution à la fonction de partition électronique peut être négligée aux températures considérées dans cette étude :

$$Q_e(T) = 1 \quad [I-80]$$

De plus, pour le calcul de la contribution de vibration-rotation la fonction de partition totale peut être calculée avec une précision suffisante comme étant le produit de la fonction de partition vibrationnelle Q_v et de la fonction rotationnelle Q_r .

$$Q(T) = Q_v \cdot Q_r, \quad [\text{I-81}]$$

avec :

$$Q_v = \sum_v g_v e^{-G_0(v_1, v_2, \dots)hc/kT}, \quad [\text{I-82}]$$

$$Q_r = \sum_r g_r g_n e^{-F_v(J, \dots)hc/kT}, \quad [\text{I-83}]$$

où g_v et g_r sont respectivement les dégénérescences des états de vibration et de rotation. G_0 est l'énergie vibrationnelle et F_v l'énergie rotationnelle de la molécule, k est la constante de Boltzmann, c la vitesse de la lumière et T la température en Kelvin

La population d'un niveau rotationnel à l'équilibre thermique dépend de l'énergie de ce niveau, de la température mais également du poids statistiques. Pour les molécules CH_3X , la population N_{JK} d'un niveau rotationnel dans le niveau de vibration fondamental est donné par

$$N_{J,K} = g_{\text{NS}}(2J+1)e^{-E_r(J,K)/kT}, \quad [\text{I-84}]$$

où g_{NS} est la dégénérescence des états de rotation ($g_{\text{NS}}=4$ pour les niveaux de symétrie A_1 , A_2 et E), F_v est l'énergie rotationnelle du niveau définie par l'expression. Le facteur $(2J+1)$ provient de la dégénérescence des niveaux en M .

La fonction de partition rotationnelle Q_r peut alors être définie comme la somme de l'ensemble des populations des niveaux rotationnels d'un niveau de vibration donné. Nous avons donc

$$Q_r = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{K=0}^J g_k(2J+1)e^{-F_v(J,K)/K_b T}. \quad [\text{I-85}]$$

En ce qui concerne les isotopologues $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$, nous avons utilisé les valeurs de fonction de partition totale égale à 57916,1 et 58833,9 à 296K [FISC03].

CONCLUSION

Dans ce Chapitre, les propriétés de symétrie de la molécule CH_3Cl , les différents modes de vibration, ainsi que les résonances possibles ont été présentés. Ceci nous a permis de concevoir la structure de l'Hamiltonien de vibration-rotation de la molécule de chlorure de méthyle. De plus, à partir de l'Hamiltonien il est possible de déterminer l'intensité des raies à partir des méthodes décrites dans ce Chapitre. Cependant, l'étude de l'Hamiltonien comprenant tous les modes de vibrations est très compliquée. Pour simplifier l'étude, un Hamiltonien effectif, défini à partir de polyades, est alors utilisé.

Cet Hamiltonien effectif sera présenté dans le Chapitre II qui traitera des positions et intensités des raies de la région à $3,4 \mu\text{m}$ pour la molécule de chlorure de méthyle. L'étude des positions et intensités de raies est la première étape dans l'obtention d'une liste complète de paramètres de raies qui pourra être intégrée dans les bases de données spectroscopiques. Les Chapitres III et V décriront la méthode utilisée pour obtenir les paramètres de profils de raies.

REFERENCES DU CHAPITRE I

- [ALI87] Aliev M.R., Papousek D., Urban S. *J. Mol. Spectrosc.* 124, 285 (1976).
- [AMA60] Amat G. *Compt ; Rend Acad. Sci.* 250, 1439 (1960).
- [AMA67] Amat G., Nielsen H.N. *J. Mol. Spectrosc.* 23, 359 (1967).
- [AMA71] Amat G., Nielsen H.H., Tarrago G. "Rotation-vibration of polyatomic molecules", M. Dekker Inc., New York (1971).
- [BOR27] Born M., Oppenheimer J.R. *Ann. der Phys.* 4-84,457 (1927).
- [BUN05] Bunker P.R., Jensen P. "Fundamentals of molecular symmetry" Institute of Physics Publishing, UK, 2005.
- [BUN98] Bunker P.R., Jensen P. "Molecular symmetry and spectroscopy". Second edition. NRC Research Press. Ottawa, (1998).
- [CAZ93] Cazzoli G., Cotti G., Dor L., Kisiel Z. *J. Mol. Spectrosc.* 162, 467 (1993).
- [CHA76] Chapman S., Garret B. C., Miller W. H., *J. Chem. Phys.* 64,350 (1976).
- [DAR40] Darling B.T., Denison D.M. *Phys. Rev.* 57,128 (1940).
- [FISC03] Fisher J., Gamache R.R., Goldman A., Rothman L.S., Perrin A. J. *Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 82, 401 (2003).
- [FUS00] Fusina L., Di Lonardo G. *J. Mol. Struct.* 517-518, 67 (2000).
- [HER45] Herzberg G. "Molecular spectra and molecular structure, Vol. II" Van Nostrand Reinhold Company, USA/Canada, 1945
- [HER55] Herman R., Wallis R.F. *J. Chem. Phys.* 23, 637 (1955).
- [KWA04] Kwabia Tchana F., Kleiner I., Orphal J., Lacombe N., Bouba O. *J. Mol. Spectrosc.* 228, 441 (2004).
- [NIK03] Nikitin A., Féjard L., Champion J.P., Bürger H., Litz M., Colmont J.M., Bakri B. *J. Mol. Spectrosc.* 221, 199 (2003).
- [NIK05] Nikitin A., Champion J.P., Bürger H. *J. Mol. Spectrosc.* 230, 74 (2005).
- [NIK11] Nikitin A., Rey M., Tyuterev V. *Chem. Phys. Letters* 501, 179 (2011).
- [PAP82] Papousek D., Aliev M.R. "Molecular vibration-rotation spectra" Academia, Prague (1982).
- [PAP82] Papoušek D., Aliev M.R. "Molecular vibrational-rotational spectre", Elsevier Scientific Publishing Compagny, Amsterdam-Oxford-New York (1982).
- [PRA09] Pracna P., Müller H.S.P., Urban Š., Horneman V.M., Klee S. *J. Mol. Spectrosc.* 256, 152 (2009).
- [PRA10] Pracna P., Ceausu-Velcescu A., Predoi-Cross A., Urban Š. *J. Mol. Spectrosc.* 259, 1 (2010).
- [SAR97] Sarka K., Papousek D., Demaison J., Mäder H., Harder H. Rotational spectra of symmetric top molecules: correlation free reduced forms of Hamiltonians, advance in measuring techniques, and determination of molecular parameters from experimental spectra. Chap 3 in "Vibration Rotation Spectroscopy and Molecular Dynamics. D.PPapousek Editor, Advanced Series of Physics Chemistry, Vol 9, World Scientific. Singapore (1997).
- [TAR65] Tarrago G. *Cah. Phys.* 19,149 (1965).
- [TAR84] Tarrago G., Ulenikov O.N., Poussigues G. *J. Phys.* 45, 1429 (1984).
- [TAR86] Tarrago G., Delaveau, M. *J. Mol. Spectrosc.* 119, 418 (1986).

- [TYU00] Tyuterev V., Tashkun S., Schwenke D.W., Jensen, P., Cours T., Barbe A., Jacon, M. Chem. Phys. Letters 316, 271 (2000).
- [VAN29] Van Vleck J.H. Phys. Rev. 33, 467 (1929).
- [WAN29] Wang S.C. Phys. Rev., 34, 243 (1929).
- [WAT68] Watson J.K.G. J. Chem Phys. Mol. Phys. 15, 1935 (1967).
- [WAT92] Watson J.K.G. J. Mol. Spectrosc. 153, 211 (1992).
- [WHI75] Whitehead R. J., Handy N. C. J. Mol. Spectrosc., 55, 356 (1975).
- [WIL55] Wilson E.B., Decius J.C., Cross P. C. "Molecular vibrations: The theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra" Dover Publications, INC., New York (1955).
- [WOT06] Wötzel H., Mäder H., Harder H., Pracna P., Sarka K. J. Mol Struct. 780-81, 20 (2006).
- [YUR11] Yurchenko S.N., Barber R.J., Tennyson J., Thiel W., Jensen, P. J. Mol. Spectrosc. 268, 123 (2011).

**Chapitre II : Hamiltonien effectif et
matrice du moment dipolaire de CH₃Cl
à 3,4 μm**

INTRODUCTION

Dans ce Chapitre, nous allons appliquer au chlorure de méthyle les méthodes théoriques de calcul des positions des niveaux d'énergie et des intensités de raies que nous avons présentées au cours du Chapitre I. Ce travail a été effectué en partie dans le cadre d'une collaboration avec Agnès Perrin du « Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques » (LISA). Nous expliciterons les différents termes spectroscopiques définissant l'Hamiltonien effectif. La région étudiée ($2950\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$) correspond à une partie de la polyade VI (de 2695 à 3192 cm^{-1}) définie au Chapitre I (voir Figure I.3). Cela veut dire qu'on s'attend à observer un grand nombre de résonances, dont certaines mettent en jeu des états vibrationnels pour lesquels nous n'avons que très peu d'informations. Il est donc impossible de prendre en compte toutes les résonances existantes. Le choix qui est effectué ici a consisté à ne sélectionner que certains états vibrationnels interagissant dans cette polyade VI.

Le but de notre travail était d'obtenir des paramètres de raies très fiables pour CH_3Cl en vue d'applications atmosphériques. Rappelons que les mesures de l'instrument satellitaire ACE-FTS s'effectuent préférentiellement à $3,4\text{ }\mu\text{m}$. En conséquence, notre priorité a porté majoritairement sur la modélisation de la bande ν_1 située à 2967 cm^{-1} qui est la bande la plus forte dans cette région de $3,4\text{ }\mu\text{m}$, ainsi que sur les bandes plus ou moins faibles qui contribuent le plus aux perturbations observées pour la bande ν_1 . Dans ces conditions le calcul des niveaux d'énergie et des intensités a porté sur les états interagissant ($\nu_5=2; \ell=\pm 2$), ($\nu_3=2, \nu_5=1; \ell=\pm 1$), ($\nu_1=1; \ell=0$), ($\nu_4=1; \ell=\pm 1$), ($\nu_6=3; \ell=\pm 1$) et ($\nu_6=3; \ell=\pm 3$).

Ensuite nous évoquerons les logiciels utilisés pour obtenir des constantes spectroscopiques optimisées. Ces logiciels permettent, à partir des attributions de raies et de mesures d'intensités effectuées sur les spectres expérimentaux d'obtenir des paramètres de position et d'intensité de raies permettant la modélisation précise des spectres mesurés.

Enfin, nous comparerons nos résultats à ceux de la littérature, que ce soit au niveau des positions ou des intensités. Enfin nous comparerons la liste de positions et intensités que nous avons générée avec celle qui existe jusqu'à présent dans les bases de données spectroscopiques (HITRAN2008 [HIT08] et GEISA2009 [GEI09]) et qui est largement incomplète.

II-1 Hamiltonien effectif à six états pour décrire la région à 3,4 μm

Comme nous l'avons décrit dans la Section I-3, la situation pour la polyade VI (nombres d'ondes supérieurs à 2600 cm^{-1}) est complexe [BEN81, BEN82-1, BEN82-2]. On peut penser que tous les états vibrationnels de combinaison allant de l'état $(v_2=2; \ell=0)$ jusqu'à $(v_3=v_5=v_6=1; \ell=0 \text{ et } \ell=2)$ (symétrie A_1, A_2 et E proche de $3184\text{-}3190\text{ cm}^{-1}$) sont plus ou moins en interaction. Bensari-Zizi *et col.* [BEN82-1, BEN82-2] ont étudié la région de 2650 à 2950 cm^{-1} et seules quelques bandes sombres telles que les bandes $v_3+2v_6^0$, $v_2+2v_3^0$, $v_2+v_5^1$, $2v_5^0$, $2v_5^2$, et $2v_3+v_5^1$ ont pu être analysées partiellement pour les deux isotopologues $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$. En fait, comme il n'a pas été possible de faire un « vrai » calcul de niveaux d'énergie, la précision annoncée pour les centres de bande n'est que de $0,1\text{ cm}^{-1}$. On voit donc que les résultats de Bensari-Zizi *et col.* ne sont pas vraiment utilisables pour l'étude présente.

Pour cette raison, la stratégie adoptée a été de réaliser un calcul théorique empirique. Cela permettra d'obtenir une excellente précision pour toutes les transitions apparaissant dans la fenêtre d'intérêt atmosphérique (région de $3,4\text{ }\mu\text{m}$) sans pour autant prendre en compte tous les états sombres susceptibles d'être responsables de résonances. En effet, même si toutes les interactions n'ont pas été prises en compte, la précision obtenue sur les positions de raies dans la liste finale est tout à fait satisfaisante ($\sim 1.10^{-3}\text{ cm}^{-1}$) et permet une simulation précise du spectre du laboratoire.

Dans une première étape, seuls trois états en interactions $(v_1=1; \ell=0)$, $(v_6=3; \ell=\pm 1)$ et $(v_4=1; \ell=\pm 1)$ ont été pris en compte dans le calcul des niveaux d'énergie. Cependant, compte tenu des différentes résonances locales observées, il a été nécessaire de prendre aussi en compte trois autres états vibrationnels sombres $(v_3=2, v_5=1; \ell=\pm 1)$, $(v_5=2; \ell=\pm 2)$, et $(v_6=3; \ell=\pm 3)$. Au final, l'Hamiltonien effectif prend en compte six états en interactions $\{(v_5=2; \ell=\pm 2), (v_3=2, v_5=1; \ell=\pm 1), (v_1=1; \ell=0), (v_6=3; \ell=\pm 1), (v_6=3; \ell=\pm 3), (v_4=1; \ell=\pm 1)\}$ et néglige les perturbations causées par les autres états sombres.

A. Hamiltonien effectif à six états

L'Hamiltonien effectif à la fin de notre étude contient six états en interaction : $(v_3=2, v_5=1; \ell=\pm 1)$, $(v_5=2; \ell=\pm 2)$, et $(v_6=3; \ell=\pm 3)$ responsables de la majorité des perturbations observées et les états sombres $\{(v_5=2; \ell=\pm 2), (v_3=2, v_5=1; \ell=\pm 1),$

$(v_6=3; \ell=\pm 3)$; nous avons négligé les autres perturbations causées par les autres états sombres et les possibles différentes bandes chaudes.

On peut tout de suite remarquer que l'état $(v_5=2; \ell = 0)$ n'est pas pris en compte dans l'Hamiltonien effectif que nous avons utilisé. Les raies appartenant à la bande $2v_5^0$ (transition vibrationnelle $(v_5=2; \ell = 0) - (v_5=0; \ell = 0)$) sont pourtant observables sur la partie basse fréquence de la bande v_1 (région de $2850-2925 \text{ cm}^{-1}$). Il est clair que l'état $(v_5=2; \ell = 0)$ est impliqué dans une résonance de Fermi avec l'état $(v_1=1; \ell = 0)$ [BEN81]. Cependant nous avons choisi de ne pas prendre explicitement en compte cette interaction qui met en jeu deux états non dégénérés ($\ell = 0$) et qui présente une faible dépendance vis à vis des nombres quantiques rotationnels J et K .

Cette stratégie se justifie parce que la bande $2v_5^0$ est faible, de peu d'intérêt pour les applications atmosphériques, et très irrégulière. En effet, comme cela a été démontré lors des analyses menées par Bensari-Zizi *et col.* [BEN82-1], les bandes $2v_2, v_2 + v_5, 2v_5^0, 2v_5^{\pm 2}, 2v_3 + v_5$ et $4v_3$, sont en très fortes interactions.

La matrice Hamiltonienne que nous avons écrite contient six états vibrationnels $\{(v_5=2; \ell=\pm 2), (v_3=2, v_5=1; \ell=\pm 1), (v_1=1; \ell=0), (v_4=1; \ell=\pm 1), (v_6=3; \ell=\pm 1), (v_6=3; \ell=\pm 3)\}$ en interaction, et les éléments de matrice que nous avons pris en considération suivent la règle de sélection qui s'écrit de façon générale pour les molécules de type C_{3v} [AMA60] :

$$\Delta K - \Delta \sum_t \ell_t = 3p \quad \text{[II-1]}$$

Où p désigne un entier positif, négatif ou nul.

L'observation de résonances lors de l'analyse des spectres nous a amené, le cas échéant, à inclure ou à négliger certaines interactions. La Table II.1 donne la forme de la matrice Hamiltonienne effectivement utilisée.

Opérateurs diagonaux en v :

Dans cette Table, les termes $W(v; \pm \ell)$ sont les opérateurs rotationnel diagonaux en v et incluant les termes des opérateurs diagonaux ou non en ℓ et K .

L'élément de matrice pour les termes diagonaux en ℓ et K s'écrit :

$$\begin{aligned} \langle v\ell, JK | H | v\ell, JK \rangle = & E_v + B_v J(J+1) + (A_v - B_v) K^2 - D_v^J J^2 (J+1)^2 - D_{JK}^v J K^2 (J+1) - D_K^v K^4 + H_J^v J^3 (J+1)^3 \\ & + H_{JK}^v J^2 (J+1)^2 K^2 + H_{KJ}^v J(J+1) K^4 + H_K^v K^6 + \left[-2A\zeta_v + \eta_v^J J(J+1) + \eta_K^v K^2 + \dots \right] K\ell \end{aligned} \quad \text{[II-2]}$$

Pour les états vibrationnels dégénérés ($\ell = \pm 1$) on a pris en compte des interactions en $(\Delta \ell ; \Delta K) = (\pm 2; \pm 2)$ et en $(\Delta \ell \Delta K) = (\pm 2; \mp 1)$:

$$\langle v \ell = \mp 1, J K | q_{22} | v \ell' = \pm 1, J K' = K \pm 2 \rangle = M(v, \ell) \cdot \left(q_{22}^1 + q_{22}^2 (K^2 + K'^2) \right) q_{22} \cdot F_2^\pm(J, K) \quad [\text{II.3}]$$

$$\langle v \ell = \mp 1, J K | c_{21,xz} | v \ell' = \pm 1, J K' = K \mp 1 \rangle = (2K \mp 1) (c_{21,xz}^1 + c_{21,xz}^2 J(J+1)) F_1^\mp(J, K) \quad [\text{II.4}]$$

Table II.1 Matrice de l'Hamiltonien effectif pour la région à 3,4 μm de la molécule CH_3Cl
(l'expression c.c. correspond à « complexe conjugué »)

	$(v_5=2; \ell = \pm 2)$	$(v_3=2, v_5=1; \ell = \pm 1)$	$(v_1=1; \ell = 0)$	$(v_4=1; \ell = \pm 1)$	$(v_6=3; \ell = \pm 1)$	$(v_6=3; \ell = \pm 3)$
$(v_5=2; \ell = \pm 2)$	W(v; $\ell = \pm 2$)		c.c.			
$(v_3=2, v_5=1; \ell = \pm 1)$		W(v; $\ell = \pm 1$)	c.c.			
$(v_1=1; \ell = 0)$	$(\pm 2; \mp 1)$ $(\pm 2; \pm 2)$	$(\pm 1; \pm 1)$	W(v; $\ell = 0$)	c.c.	c.c.	
$(v_4=1; \ell = \pm 1)$			$(\pm 1; \pm 1)$ $(\pm 1; \mp 2)$	W(v; $\ell = \pm 1$)	c.c.	c.c.
$(v_6=3; \ell = \pm 1)$			$(\pm 1; \pm 1)$	C(0;0) +Anh(0;0)	W(v; $\ell = \pm 1$)	c.c.
$(v_6=3; \ell = \pm 3)$				$(\pm 2; \pm 2)$	$(\pm 2; \mp 1)$ $(\pm 2; \pm 2)$	W(v; $\ell = \pm 3$)

Eléments de matrice non diagonaux en v :

Les termes $(\pm 1; \pm 1)$, $(\pm 1; \mp 2)$, $(\pm 2; \pm 2)$, and $(\pm 2; \mp 1)$ correspondants aux opérateurs rotationnels en $(\Delta \ell ; \Delta K)$. C(0;0) et Anh(0;0) sont les opérateurs rotationnels pour les interactions de Coriolis de type z et anharmoniques.

Pour les éléments de matrice non diagonaux :

- pour l'opérateur : $(\Delta \ell ; \Delta K)=(0; 0)$

il est pris en compte les interactions anharmoniques $Anh(0;0)$:

$$\langle v \ell, J K | Anh | v' \ell' = \ell, J K' = K \rangle = (Anh^0 + Anh^1 K^2 + Anh^2 J(J+1) + \dots), \quad [\text{II-5}]$$

les interactions de Coriolis de type z :

$$\langle v \ell, J K | C_z | v' \ell' = \ell, J K' = K \rangle = (C_z^1 + C_z^2 K^2 + \dots) \ell.K, \quad [\text{II-6}]$$

- pour l'opérateur : $(\Delta \ell ; \Delta K)=(\pm 1; \pm 1)$

$$\begin{aligned} \langle v \ell, J K | C_x | v' \ell' = \ell \pm 1, J K' = K \pm 1 \rangle = \\ \left[(C_x^1 + C_x^2 J(J+1)) \pm (2K \pm 1) (C_{yz}^1 + C_{yz}^2 (K^2 + K'^2)) \right] F_1^\pm(J, K), \end{aligned} \quad [\text{II-7}]$$

- pour l'opérateur : $(\Delta \ell ; \Delta K)=(\pm 1; \mp 2)$

$$\langle v \ell, J K | C_{12} | v' \ell' = \ell \pm 1, J K' = K \mp 2 \rangle = \pm \left[(C_{12}^1 + C_{12}^2 (K^2 + K'^2)) \right] F_2^\mp(J, K), \quad [\text{II-8}]$$

- pour l'opérateur : $(\Delta \ell ; \Delta K)=(\pm 2; \mp 1)$

$$\langle v \ell, J K | C_{21} | v' \ell' = \ell \pm 2, J K' = K \mp 1 \rangle = \left[\pm (C_{21,y}^1 + C_{21,y}^2 J(J+1)) + (2K \pm 1) C_{21,xz}^1 \right] F_1^\pm(J, K), \quad [\text{II-9}]$$

- pour l'opérateur : $(\Delta \ell ; \Delta K)=(\pm 2; \pm 2)$

$$\langle v \ell, J K | Q_{22} | v' \ell' = \ell \pm 2, J K' = K \pm 2 \rangle = (Q_{22}^0 + Q_{22}^1 (K^2 + K'^2)) . F_2^\pm(J, K), \quad [\text{II-10}]$$

Cette opérateur présente un cas particulier pour le cas de $(v_6=3; \ell=\pm 3) \Leftrightarrow (v_6=3; \ell=\pm 1)$.

$$\begin{aligned} \langle v_6 = 3 \ell = \pm 1, J K | Q_{22} | v'_6 = 3 \ell' = \pm 3, J K' = K \pm 2 \rangle = \\ \left(Q_{22}^{\ell=3, \ell=1} + F_{22,K}^{\ell=3, \ell=1} (K^2 + K'^2) \right) . M(v, \ell) . F_2^\pm(J, K), \end{aligned} \quad [\text{II-11}]$$

avec les termes :

$$F_n^\pm(J, K) = \prod_{i=1}^n \left[J(J+1) - (K \pm i \mp 1)(K \pm i) \right]^{1/2}, \quad [\text{II-12}]$$

$M(v, \ell) = \sqrt{(v-\ell)(v+\ell+2)}$, avec $M(v=1, \ell=-1) = 2$, $M(v=3, \ell=-1) = 4$ et

$M(v=3, \ell=1) = 2\sqrt{3}$.

Le facteur de phase est défini par ([KWA04] [TAR65] [TAR86] [BRO02]) :

$$\langle J K | J_x \pm i J_y | J K \pm 1 \rangle = F_1^\pm(J, K). \quad [\text{II-13}]$$

Les paramètres spectroscopiques intervenant dans le calcul des positions des niveaux d'énergie pour les états interagissant $\{(v_5=2; \ell=\pm 2), (v_3=2, v_5=1; \ell=\pm 1), (v_1=1; \ell=0), (v_4=1; \ell=\pm 1), (v_6=3; \ell=\pm 1), (v_6=3; \ell=\pm 3)\}$ sont obtenus à partir des niveaux d'énergie expérimentaux extraits au cours de cette étude. La méthode utilisée pour l'obtention de ces données expérimentales sera décrite dans la Section II.2.

B. Principe du calcul de l'intensité d'une raie

Pour rappel, l'intensité d'une raie individuelle de chlorure de méthyle (en $\text{cm}^{-1}/(\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-2})$) a été définie dans la Section I-4 (Equation [I-72]) :

$$k_{\tilde{\nu}}^N = I_a \frac{8\pi^3 \tilde{\nu}}{4\pi\epsilon_0 3hc Q(T)} g_{NS} \left(1 - \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}}{kT}\right) \right) \exp\left(-\frac{hcE_L}{kT}\right) R_L^U, \quad [\text{II-14}]$$

mais peut être aussi définie par l'Equation [I-73] (en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$) :

$$k_{\tilde{\nu}}^P = k_{\tilde{\nu}}^N L(T_0) \frac{T_0}{T}. \quad [\text{II-15}]$$

Pour le cas de la molécule CH_3Cl , nous avons vu dans la Section I-2, que les poids statistiques g_{NS} sont égaux à 4:4:4 pour les niveaux vibro-rotationnels de symétrie $A_1 : A_2 : E$. La fonction de partition totale $Q(T)$ vaut 57916,1 et 58833,9 à $T=296$ K pour $^{12}\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $^{12}\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$, respectivement [FIS03].

Le but de l'étude a été d'expliquer la structure en intensité observée dans la région à 3,4 μm pour CH_3Cl . En effet, nous allons démontrer que les transitions observées pour les bandes v_1^0 et v_4^1 sont des bandes fondamentales qui sont donc supposées relativement fortes. En effet, pour une bande fondamentale l'opérateur « moment de transition » associé fait intervenir la dérivée première du moment dipolaire de la molécule CH_3Cl .

Au contraire, les bandes $3v_6^1, 3v_6^3, 2v_5^2$ et $2v_3+v_5^1$ sont des « bandes de combinaison », qui sont faibles en principe, car l'opérateur « moment de transition » qui leur est associé fait intervenir une dérivée seconde du moment dipolaire (supposée très faible). En fait, la bande $3v_6^1$ est parfaitement observable sur le spectre, et ceci est dû aux très fortes interactions vibro-rotationnelles couplant les niveaux de l'état interagissant $(v_6=3; \ell=\pm 1)$ et $(v_1=1; \ell=0)$, et $(v_4=1; \ell=\pm 1)$.

Par ailleurs, quelques transitions appartenant aux bandes $3\nu_6^3$, $2\nu_5^2$ et $2\nu_3+\nu_5^1$ sont observables lorsque des résonances locales mettent en jeu les niveaux d'énergie supérieurs de ces transitions avec ceux des états $(\nu_1=1; \ell=0)$ ou $(\nu_4=1; \ell=\pm 1)$.

Nous allons démontrer que les transitions observables dans les bandes sombres sont visibles parce qu'il y a un transfert d'intensité entre la bande intense ν_1^0 et la bande moins intense ν_4^1 . Pour démontrer cet effet, seuls les paramètres dépendant des bandes ν_1^0 et ν_4^1 ont été considérés dans le calcul des intensités des transitions.

Une méthode quelque peu similaire avait été utilisée par Dang-Nhu *et col.* [DAN82]. Cependant à cette époque le calcul (perturbatif) avait été restreint aux bandes ν_4^1 et $3\nu_6^1$ en interaction. Par ailleurs, pour la bande ν_1^0 le calcul d'intensité effectué dans la référence [DAN81] avait été réalisé en considérant la bande ν_1^0 comme une bande isolée, ce qui localement conduit parfois à des résultats peu satisfaisants.

Dans l'expression (II.19), R_L^U est le carré de l'élément de matrice de μ_Z' entre les états $U \leftarrow L$ de la transition (voir Section I-4 (Equation [I-74])).

Nous allons maintenant donner l'expression du moment de transition μ_Z' qui doit être considéré dans cette étude.

Comme expliqué précédemment, seuls les moments de transition des bandes fondamentales ν_1^0 et ν_4^1 sont à prendre en considération puisque, en ce qui concerne la vibration, ces opérateurs font intervenir des dérivées premières du moment dipolaire de la molécule, contre des dérivées secondes pour les bandes de combinaison.

On a donc, pour les bandes ν_1^0 et ν_4^1 :

$$\mu_Z' = \sum_{\nu \in B'} |0\rangle \nu' \mu_Z^{\Delta\ell} \langle \nu' \ell' |, \quad \text{[II-16]}$$

où $\nu' \mu_Z^{\Delta\ell}$ est l'opérateur moment dipolaire transformé correspondant à la transition $|0\rangle \rightarrow |\nu'; \ell'\rangle$.

Par extension au vu des modèles pour les molécules symétriques [FLA81] et en utilisant la convention de phase des références [KWA04] [TAR65] [TAR86] [BRO02], l'opérateur

moment dipolaire pour une bande parallèle $\Delta\ell=0$ (ν_1^0) et pour une bande perpendiculaire $\Delta\ell=\pm 1$ (ν_4^1) est donné par :

$${}^1\mu_Z^{\Delta\ell=0} = {}^1\mu_0^{\Delta\ell=0} \varphi_z + {}^1\mu_1^{\Delta\ell=0} \frac{1}{2} \left(\{ \varphi_x, iJ_y \} - \{ i\varphi_y, J_x \} \right) + {}^1\mu_2^{\Delta\ell=0} \{ \varphi_z, J^2 \} + {}^1\mu_3^{\Delta\ell=0} \{ \varphi_z, J_z^2 \} \dots \quad [\text{II-17}]$$

$${}^4\mu_Z^{\Delta\ell=1} = {}^4\mu_0^{\Delta\ell=1} i\varphi_y + {}^4\mu_4^{\Delta\ell=1} \{ \varphi_x, J_z \} + {}^4\mu_5^{\Delta\ell=1} \{ \varphi_z, J_x \} + \dots \quad [\text{II-18}]$$

avec des règles de sélection en $(\Delta\ell=0; \Delta K=0)$ et $(\Delta\ell=\pm 1; \Delta K=\pm 1)$ pour les bandes ν_1^0 et ν_4^1 , respectivement.

Selon Tarrago et Delaveau [TAR86] les termes d'ordre supérieur en $(\Delta\ell=0; \Delta K=\pm 3)$ et $(\Delta\ell=\pm 1; \Delta K=\mp 2)$ sont susceptibles d'être pris en compte dans les développements des expressions [II-22] et [II-23], respectivement (voir la Table I-11). Cependant, pour les bandes de CH_3Cl dans la région de 3,4 μm , prendre en compte ces termes d'ordre supérieur ne conduit à aucune amélioration significative du calcul des intensités de raies.

Pour être tout à fait complet, notons enfin que pour les bandes perpendiculaires avec une règle de sélection en $(\Delta\ell=\pm 2; \Delta K=\mp 1)$, telle que la bande sombre $2\nu_5^2$ par exemple, l'expression de l'opérateur du moment de transition dipolaire prend une forme notablement différente qui est donnée par :

$${}^{55}\mu_Z^{\Delta\ell=2} = {}^{55}\mu_1^{\Delta\ell=2} \varphi_x + \dots \quad [\text{II-19}]$$

Cette expression diffère significativement (premier terme en φ_x au lieu de $i\varphi_y$, par exemple) par rapport au développement de l'opérateur utilisé pour les transitions en $(\Delta\ell=\pm 1; \Delta K=\pm 1)$.

Dans les Equations (II-22, II-23, II-24), φ_x , φ_y et φ_z sont les composantes xZ , yZ and zZ des cosinus directeur entre l'axe Z du laboratoire et les axes de la molécule x , y and z . Les éléments de matrice de ces cosinus directeurs sont donnés dans la Table VII de la Ref. [FLA81]. Par rapport aux termes donnés dans la Table II de la Ref. [TAR86], (voir Table I-11 du présent manuscrit) les éléments de la matrices du moment dipolaire ne diffère que par la définition des termes intervenant dans le développement du moment de transition des bandes ν_1^0 et ν_4^1 .

II-2 Ajustement des niveaux d'énergie

A. Obtention des constantes spectroscopiques

Dans cette partie, nous allons décrire les différents programmes que nous avons utilisés pour obtenir les constantes spectroscopiques permettant de reproduire les transitions observées pour $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ dans la région de 3,4 μm .

Le but général était de générer une liste de paramètres et un modèle permettant de reproduire au mieux les positions et intensités observées dans les spectres enregistrés. Pour réaliser cela, il a fallu effectuer l'analyse en plusieurs étapes :

- Pour chacun des deux isotopologues considérés, $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$, nous avons calculé un spectre synthétique (liste de positions et intensités de raies) qui nous a permis d'effectuer les premières attributions de raies dans le spectre expérimental.
- Pour les positions de raies, il est nécessaire de calculer les niveaux inférieur et supérieur de chaque transition. Pour le calcul des intensités de raies nous avons également besoin des fonctions d'onde qui correspondent aux niveaux inférieur et supérieur de la transition. Ces niveaux propres et fonctions propres ont été obtenus par diagonalisation des matrices Hamiltoniennes correspondant aux blocs d'états vibrationnels supérieurs et inférieurs des transitions analysées.
- Seules des bandes froides ont été considérées ici, avec donc l'état fondamental (isolé) comme état vibrationnel inférieur. De plus, on a considéré que les niveaux d'énergie de l'état fondamental pouvaient être calculés avec suffisamment de précision sans ajustement en utilisant des paramètres de la littérature.
- Pour les niveaux d'énergie des états supérieurs, les paramètres et le modèle théorique étaient de qualité limitée dans une première étape.
- Un premier jeu de niveaux d'énergie expérimentaux a été obtenu en additionnant la fréquence observée de chaque transition identifiée à la valeur du niveau d'énergie inférieur correspondant.
- Ces niveaux expérimentaux ont été introduits dans un calcul de moindres carrés pour obtenir, par ajustement, des paramètres de meilleure qualité pour la matrice Hamiltonienne de la polyade d'états supérieurs interagissant. De même, le modèle théorique a été graduellement amélioré pour tenir compte des nombreuses résonances observées lors de l'analyse du spectre.

- Il a ensuite été possible de générer un nouveau spectre synthétique, plus précis, qui nous a permis d'effectuer de nouvelles attributions.

Pour le calcul des intensités, les paramètres intervenant dans le développement du moment de transition ont été obtenus par un calcul de moindres carrés effectué sur les intensités expérimentales mesurées.

Nous allons détailler certaines étapes.

Calcul des positions des niveaux et des fonctions d'onde pour les niveaux d'énergie inférieurs :

A la température d'enregistrement de nos spectres ($T=296\text{K}$) seules des transitions appartenant à des bandes dites « froides », c'est-à-dire mettant en jeu l'état vibrationnel fondamental, ont été identifiées. En effet, les premiers états vibrationnels excités sont situés à des énergies telles ($E_v \geq 732 \text{ cm}^{-1}$) que les bandes chaudes n'ont pu être observées dans nos spectres, puisque deux isotopologues différents sont à considérer.

Pour calculer les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde de l'état fondamental, nous avons utilisé les constantes spectroscopiques de Nikitin *et col.* [NIK05-2]. Le Tableau II.2 récapitule les constantes spectroscopiques de l'état fondamental déterminées par Nikitin *et col.*

Table II.2 Constantes spectroscopiques de l'état fondamental de la molécule CH_3Cl pour les deux isotopologues [NIK05-2]

	$\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$	$\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$
<i>A</i>	5,2053361	5,2053740
<i>B</i>	0,44340278	0,43657424
$D_K \times 10^5$	8,2965	8,4275000
$D_{JK} \times 10^6$	6,358	6,4492000
$D_J \times 10^7$	6,0381	5,8599800
$H_K \times 10^9$	1,040	8,340
$H_{Kl} \times 10^{10}$	3,33	2,83
$H_{JK} \times 10^{11}$	1,143	9,58
$H_J \times 10^{13}$	-2,99	-3,14

Calcul des niveaux d'énergie et des fonctions d'onde pour le niveau supérieur :

Pour le bloc des états supérieurs, les premières attributions pour la bande ν_1^0 et pour les bandes ν_4^1 et $3\nu_6^1$ ont été effectuées en utilisant les constantes et le modèle théorique décrits par Morillon-Chapey *et col.* [MOR69] et Jensen *et col.* [JEN81], respectivement. Rappelons que dans ces approches, la bande ν_1^0 était considérée comme isolée, et que seules

les interactions couplant les états ($v_6=3; \ell=\pm 1$) et ($v_4=1; \ell=\pm 1$) avaient été prises en compte par Jensen *et col.*

Ce modèle théorique, ainsi que la qualité des constantes ont été progressivement améliorés au cours du processus d'attribution des spectres.

Optimisation des paramètres spectroscopiques en utilisant un calcul de moindres carrés portant sur les niveaux d'énergie expérimentaux :

Les paramètres spectroscopiques intervenant dans l'Hamiltonien correspondant à la polyade $\{(v_5=2; \ell=\pm 2), (v_3=2, v_5=1; \ell=\pm 1), (v_1=1; \ell=0), (v_4=1; \ell=\pm 1), (v_6=3; \ell=\pm 1), (v_6=3; \ell=\pm 3)\}$ ont été obtenus par une méthode de moindres carrés non linéaires dont nous allons rappeler les grands principes.

Cette méthode consiste à minimiser la somme pondérée des carrés des écarts entre valeurs observées et calculées pour obtenir la valeur des paramètres dont dépendent les valeurs calculées. Soit S cette somme (appelée aussi norme pondérée) :

$$S = \sum_{i=1}^N g_i \left[E_i^{calc}(x_1 \dots x_k) - E_i^{obs} \right]^2, \quad [\text{II-20}]$$

où N désigne le nombre de données expérimentales, E_i^{obs} est la $i^{\text{ème}}$ valeur observée et g_i est le poids statistique qui lui est associé, E_i^{calc} est l'énergie calculée de la $i^{\text{ème}}$ valeur calculée qui dépend des P paramètres x_h ($h=1, P$) que l'on cherche à déterminer.

La minimisation de S impose la résolution :

$$\frac{\partial S}{\partial x_h} = 0 \quad [\text{II-21}]$$

Cette dérivation aboutit pour tous les paramètres à :

$$\sum_i g_i \frac{\partial E_i^{Calc}}{\partial x_h} \left(E_i^{Calc}(\dots x_h \dots) - E_i^{Obs} \right) = 0. \quad [\text{II-22}]$$

Pratiquement, on part d'un jeu initial de paramètre noté x_h^0 et on essaie de linéariser le problème :

$$\frac{\partial E_i^{calc}}{\partial x_h} = \left(\frac{\partial E_i^{calc}}{\partial x_h} \right)_0 + \sum_{l=1}^P \left(\frac{\partial^2 E_i^{calc}}{\partial x_h \partial x_l} \right)_0 (x_l - x_l^0) + \dots \quad [\text{II-23}]$$

En supposant que $\delta x_h = x_h - x_h^0$ est un infiniment petit du premier ordre et en ne gardant que les termes d'ordre inférieur à 2, on obtient un système de P Equations :

$$\sum_{i=1}^N g_i \left(\frac{\partial E_i^{calc}}{\partial x_h} \right)_0 \left[(E_i^{calc})_0 - (E_i^{obs}) \right] + \sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^k \left(\frac{\partial E_i^{calc}}{\partial x_h} \right)_0 \left(\frac{\partial E_i^{calc}}{\partial x_l} \right)_0 \delta x_l = 0. \quad [\text{II-24}]$$

On peut mettre ce système linéaire sous la forme matricielle suivante :

$$A \cdot \delta x = B, \quad [\text{II-25}]$$

$$\text{avec } A_{hl} = \sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^k \left(\frac{\partial E_i^{calc}}{\partial x_n} \right)_0 \left(\frac{\partial E_i^{calc}}{\partial x_l} \right)_0, \quad [\text{II-26}]$$

et

$$B_h = - \sum_{i=1}^N g_i \left(\frac{\partial E_i^{calc}}{\partial x_h} \right)_0 \left[(E_i^{calc})_0 - E_i^{obs} \right]. \quad [\text{II-27}]$$

A est une matrice carrée de dimension $P \times P$, tandis que B et δx sont des vecteurs de dimension P . Il est nécessaire pour résoudre le système linéaire (Eq II.25) de calculer les

dérivées $\left(\frac{\partial E_i^{calc}}{\partial x_h} \right)_0$. On peut estimer la valeur de cette dérivée en donnant à x_h^0 un petit

accroissement d_h bien choisi et en calculant numériquement :

$$\left(\frac{\partial E_i^{calc}}{\partial x_h} \right)_0 \approx \frac{1}{d_h} \left[E_i^{calc}(\dots x_h^0 + d_h \dots) - E_i^{calc}(\dots x_h^0 \dots) \right]. \quad [\text{II-28}]$$

On résout ensuite le système linéaire (Eq II.25) et on trouve ainsi de nouveaux paramètres $x_h^1 = x_h^0 + \delta x_h$.

A partir de ces nouveaux paramètres on peut réitérer l'opération et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on soit satisfait de la solution. Pour un seuil p , l'intervalle de confiance de chaque paramètre x_h peut être estimé par :

$$\Delta x_h = \gamma_p \sqrt{(A^{-1})_{hh}} \sqrt{\frac{S}{N - P}}, \quad [\text{II-29}]$$

où γ_p est donné par l'utilisation de la Table de distribution de STUDENT de la variable aléatoire t_{N-P} à $N-P$ degrés de liberté :

$$\text{Prob}(|t_{N-P}| < \gamma_p) = p \quad [\text{II-30}]$$

B. Série de programmes pour l'obtention des constantes spectroscopiques

Ci-dessous nous allons décrire la suite de programmes permettant d'obtenir les paramètres spectroscopiques des états dans la région de 3,4 μm .

Le processus de gestion des programmes s'est déroulé suivant les étapes suivantes :

- La première étape consiste à calculer les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde de l'état fondamental. Pour cela, le programme principal « MGT » utilise en entrée les constantes spectroscopiques du niveau inférieur « C-000 ». A la sortie, nous obtenons un fichier « VEC.000 » contenant les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde du niveau inférieur. Ce calcul est effectué une fois pour toutes.
- La seconde étape consiste à effectuer le même type de calcul pour les états excités. A partir d'un premier jeu de constantes « C-sup » on calculera avec le programme « MGT » les niveaux d'énergie et vecteurs propres « VEC.EXI ». A la différence de l'état fondamental, les constantes « C-sup » et les vecteurs propres « VEC.EXI » sont mis à jour à chaque itération.
- Nous générons, pour une bande donnée, une série de transitions prédites pour une valeur en K et une symétrie (A ou E) bien définies. Le programme « ICC » utilisé pour ce calcul utilise en entrée les fichiers de vecteurs propres (« VEC.000 » et « VEC.EXI ») des états inférieurs et supérieurs des transitions recherchées, ainsi que le fichier « CINT » qui contient les paramètres des moments de transition dipolaire associés à notre système. En sortie le fichier « ESSA » contient les positions, attributions et intensités relatives des transitions prédites.
- Nous recherchons les transitions prédites dans la liste de positions expérimentales dans le spectre. En entrée le programme « R8 » utilise les fichiers « ESSA » et « PICKLIST » et propose une série d'attributions possibles dans le fichier « RE8 ». A

partir de ces propositions, nous avons sélectionné manuellement les attributions qui nous semblaient les plus raisonnables, et les avons stockées dans le fichier « RAIE ».

- Le programme « LEH » calcule la liste des niveaux d'énergie « NIVV » à partir des transitions identifiées « RAIE » et du fichier de niveaux calculés dans l'état fondamental « VEC.000 ».
- Le programme « MGT » utilisant en entrée le fichier de niveaux expérimentaux « NIVV » et un premier fichier de constante « C-sup » est utilisé pour calculer par moindres carrés un jeu de constantes plus précis « C-sup-updated ». Les résultats du calcul, notamment la comparaison entre niveaux d'énergie observés et calculés, sont consultables sur le fichier « LISTING ».
- En parallèle, un ajustement des intensités expérimentales « INTEXP » est effectué, permettant d'obtenir de meilleures valeurs des paramètres d'intensité « CINT » intervenant dans le développement des moments de transition des bandes observables à 3,4 μm . Cette partie du travail est décrite dans le paragraphe II-1.B.
- Enfin, il est nécessaire de comparer le spectre calculé au spectre mesuré. Pour cela on génère un spectre synthétique complet « TSYNT » en utilisant, en entrée les fichiers « VEC.EXI », VEC.000 » et « CINT. Ce fichier de prédictions « TSYNT » est utilisé pour effectuer la modélisation raie par raie qui est effectuée dans toutes les régions du spectre expérimental afin de contrôler la qualité du calcul effectué et des attributions.

Le principe d'obtention des paramètres spectroscopiques pour les états supérieurs est résumé dans l'organigramme ci-dessous.

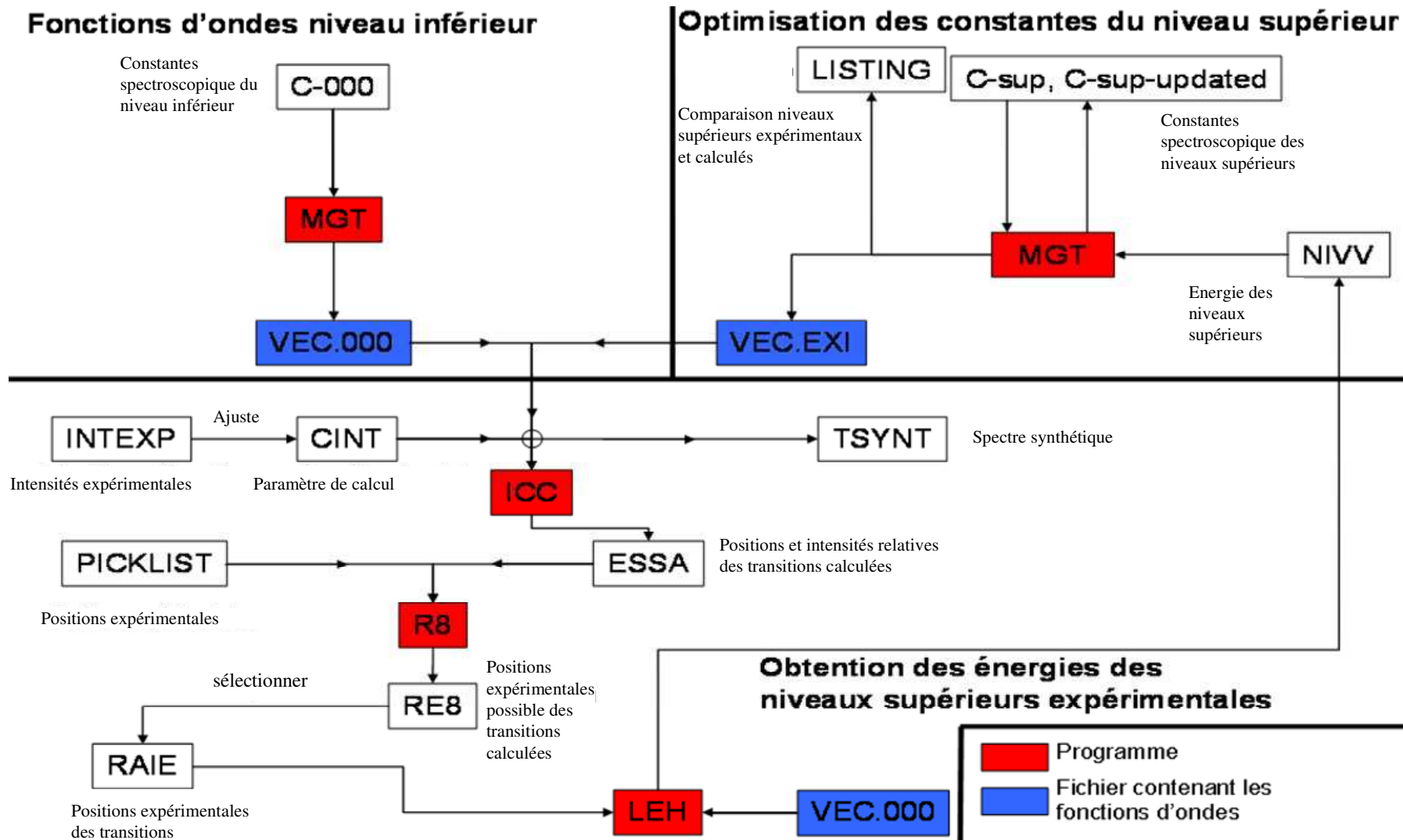


Figure II.1 Organigramme des programmes permettant d'obtenir les constantes spectroscopiques des états présents dans la région de 3,4 μm

II-3 Résultats obtenus pour le traitement de la région à 3,4 μm

A. Constantes spectroscopiques

A partir des spectres enregistrés (voir Section IV-3, 1^{ère} série), 3451 transitions ont été observées pour $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et 1371 pour $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ pour les différentes bandes présentes. La Table II.3 donne une vue d'ensemble des attributions effectuées en fonction de la bande et de l'isotopologue considéré.

On note que pour l'isotopologue $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$, qui est plus abondant, le nombre de raies attribuées est notablement plus élevé que pour l'isotopologue en ^{37}Cl . De plus, il est important de remarquer que l'analyse a permis d'atteindre des niveaux de vibration-rotation plus excités, ce qui veut dire mettant en jeu des valeurs plus élevées des nombres quantiques J et K .

Comme il existe un très fort couplage de Fermi entre les états ($v_4=1; \ell=\pm 1$), et ($v_6=3; \ell=\pm 1$), on a pu identifier un grand nombre de transitions pour la bande $3v_6^1$, qui est en principe une bande sombre. Par ailleurs, quelques transitions appartenant aux bandes sombres ($2v_3+v_5^1$ et $3v_6^3$) ont également pu être observées lors de la mise en évidence de résonances locales.

Table II.3 Statistique sur les niveaux d'énergies pour les deux isotopologues de CH_3Cl

$\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$					
	v_1^0	v_4^1	$3v_6^1$ (sombre)	$2v_3+v_5^1$ (sombre)	$3v_6^3$ (sombre)
Nombre de raies	1208	1649	585	3	6
Max $J, K $	$J \leq 48, K \leq 12$	$J \leq 43, K \leq 13$	$J \leq 34, K \leq 13$	$J=19, K=6$	$J=21$ and $22,$ $K=0$
Nombre de niveaux *	584/582	720/571	271/271	1/1	2/2
$\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$					
	v_1^0	v_4^1	$3v_6^1$ (sombre)	$2v_3+v_5^1$ (sombre)	
Nombre de raies	712	559	98	2	
Max $J, K $	$J \leq 41, K \leq 9$	$J \leq 35, K \leq 10$	$J \leq 25, K \leq 7$	$J=21, K=7$	
Nombre de niveaux *	351/351	277/277	62/62	1/1	

* $N_{\text{Obs}}/N_{\text{aju}}$ ou N_{Obs} et N_{aju} sont respectivement le nombre de niveaux d'énergie observés et ajustés.

Pour $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$, tous les niveaux d'énergie mesurés ont été pris en compte dans l'ajustement des constantes spectroscopiques réalisé lors du calcul des niveaux d'énergie (voir II-2).

Par contre, pour l'isotopologue $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$, on disposait au départ d'un jeu de niveaux expérimentaux plus important, mais mettant en jeu des niveaux d'énergie couvrant des nombres quantiques plus élevés que pour la variété en ^{37}Cl . Ceci nous a posé des problèmes lors du calcul des niveaux d'énergie, parce qu'il est clair que certaines interactions, dues à l'existence de bandes sombres non identifiées, donnaient lieu à des résonances que nous n'avons pas pu prendre en compte. Par exemple, pour l'état ($v_4=1; \ell = \pm 1$) les séries perturbées mettant en jeu de hautes valeurs de K ($|K| \geq 8$) ont été exclues de la procédure d'optimisation. Nous présumons que ces résonances supplémentaires sont dues à des états sombres qui ne sont pas pris en compte dans notre calcul. On peut citer par exemple les états ($v_2=1, v_3=1, v_6=1; \ell = \pm 1$), et ($v_3=3, v_6=1; \ell = \pm 1$) respectivement situés au alentour de 3080 et 3173 cm^{-1} .

Les statistiques établies sur les comparaisons entre les niveaux d'énergies observés et calculés sont données dans la Table II.4. La déviation standard est inférieure à 0,005 cm^{-1} . Cette valeur est satisfaisante, compte tenu de la complexité du calcul que nous avons effectué.

Les Tables II.5 et II.6 donnent les valeurs des constantes spectroscopiques que nous avons obtenues pour les deux isotopologues considérés. Notons cependant que certains de ces paramètres n'ont pas de sens physique véritable. Ceci est dû, encore une fois, au fait que seules certaines résonances mettant des états sombres ont été explicitement prises en compte dans le calcul.

Table II.5 Statistique sur l'écart entre valeurs des niveaux d'énergie observées et calculées pour les deux isotopologues de CH_3Cl

	$\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$	$\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$
Nombres de niveaux d'énergie*	1578/1428	698/698
$0 \leq \delta < 1.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	47,8 %	61,5%
$1.10^{-3} \leq \delta < 4.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	41,8 %	31,8%
$4.10^{-3} \leq \delta < 30.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	10,4 %	6,7 %
Déviatiion statistique (in cm^{-1})	$0,34 \times 10^{-2}$	$0,23 \times 10^{-2}$

* $N_{\text{Obs}}/N_{\text{aju}}$ ou N_{Obs} et N_{aju} sont respectivement le nombre de niveaux d'énergie observés et ajustés.

δ représente l'écart $|E_{\text{obs}} - E_{\text{calc}}|$

Table II.4 Energies vibrationnelle, rotationnelle et constantes d'interactions pour l'état fondamental et les états vibrationnels $\{(v_5=2; \ell =\pm 2), (v_3=2, v_5=1; \ell =\pm 1), (v_1=1; \ell =0), (v_4=1; \ell =\pm 1), (v_6=3; \ell =\pm 1), (v_6=3; \ell =\pm 3)\}$ de $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$. Tous ces paramètres sont en cm^{-1} . Les incertitudes correspondent à un écart statistique standard

A. Centres de bandes et constantes rotationnelles

	$ 0\rangle^a$	$(v_5=2; \ell =\pm 2)$	$(v_3=2, v_5=1; \ell =\pm 1)$	$(v_1=1; \ell =0)$	$(v_4=1; \ell =\pm 1)$	$(v_6=3; \ell =\pm 1)$	$(v_6=3; \ell =\pm 3)$
E_V	0	2895.566(30)	2907.903(45)	2967.7691(41)	3039.26354(640)	3042.8944(69)	3060.0064(32)
$(A\zeta)$		-	-		0.388678(490)	1.276675(750)	1.276675 ^b
$c_{21,xz}^2 \times 10^6$		1.2581523(110)	1.3048006(110)		2.201(670)		
$q_{22}^1 \times 10^4$						-0.99398(510)	
$q_{22}^2 \times 10^5$						-1.485(450)	
A	5.2053361	5.212437(510)	5.43872(180)	5.149695(170)	5.179097(190)	5.282501(270)	5.09116(130)
B	0.44340278	0.4473610(790)	0.3913975(700)	0.4430333(540)	0.4435246(390)	0.4385771(120)	0.4395633(620)
$D_K \times 10^5$	8.2965	a	a	7.761(103)	8.718(100)	a	a
$D_{JK} \times 10^6$	6.358	a	a	6.369(260)	6.943(260)	a	a
$D_J \times 10^7$	6.0381	a	a	5.426(213)	6.342(120)	a	a
$H_K \times 10^9$	1.040	a	a	a	a	a	a
$H_{KJ} \times 10^{10}$	3.33	a	a	a	a	a	a
$H_{JK} \times 10^{11}$	1.143	a	a	a	a	a	a
$H_J \times 10^{13}$	-2.99	a	a	a	a	a	a

^a : fixé a la valeur de l'état fondamental de la Réf. [NIK05-1].

^b : fixé à la valeur de $(v_6=3; \ell =1)$.

Table II.4 B. Paramètres d'interaction de CH₃³⁵Cl

Niveaux d'énergie	Niveaux d'énergie	$\Delta \ell$	ΔK	Constantes	Valeurs
(v ₄ =1; $\ell = \pm 1$)	(v ₅ =2; $\ell = \pm 2$)	± 1	± 1	C_x^1	-1.306(170)×10 ⁻¹
(v ₄ =1; $\ell = \pm 1$)	(v ₅ =2; $\ell = \pm 2$)	± 1	± 1	C_{yz}^1	-7.327(570)×10 ⁻³
(v ₁ =1; $\ell = 0$)	(v ₅ =2; $\ell = \pm 2$)	± 2	± 2	Q_{22}^0	-3.949(275)×10 ⁻⁴
(v ₁ =1; $\ell = 0$)	(v ₅ =2; $\ell = \pm 2$)	± 2	∓ 1	$C_{21,y}^1$	1.3261(730)×10 ⁻¹
(v ₁ =1; $\ell = 0$)	(v ₅ =2; $\ell = \pm 2$)	± 2	∓ 1	$C_{21,y}^2$	-1.206(270)×10 ⁻⁵
(v ₄ =1; $\ell = \pm 1$)	(v ₁ =1; $\ell = 0$)	± 1	± 1	C_x^1	2.983(810)×10 ⁻²
(v ₄ =1; $\ell = \pm 1$)	(v ₁ =1; $\ell = 0$)	± 1	± 1	C_{yz}^1	2.830(500)×10 ⁻³
(v ₄ =1; $\ell = \pm 1$)	(v ₁ =1; $\ell = 0$)	± 1	± 1	C_x^2	-4.63(100)×10 ⁻⁶
(v ₄ =1; $\ell = \pm 1$)	(v ₁ =1; $\ell = 0$)	± 1	∓ 2	C_{12}^2	-6.88(130)×10 ⁻⁶
(v ₄ =1; $\ell = \pm 1$)	(v ₁ =1; $\ell = 0$)	± 1	∓ 2	C_{12}^1	1.194(110)×10 ⁻⁴
(v ₆ =3; $\ell = \pm 1$)	(v ₄ =1; $\ell = \pm 1$)	0	0	Anh^0	3.49386(260)
(v ₆ =3; $\ell = \pm 1$)	(v ₄ =1; $\ell = \pm 1$)	0	0	Anh^1	-2.476(110)×10 ⁻⁴
(v ₆ =3; $\ell = \pm 1$)	(v ₄ =1; $\ell = \pm 1$)	0	0	C_z^1	4.215(140).10 ⁻²
(v ₆ =3; $\ell = \pm 1$)	(v ₄ =1; $\ell = \pm 1$)	0	0	C_z^2	-9.33(110)×10 ⁻⁵
(v ₁ =1; $\ell = 0$)	(v ₅ =1; $\ell = \pm 2$)	± 2	± 2	Q_{22}^0	-3.949(270)×10 ⁻⁴
(v ₁ =1; $\ell = 0$)	(v ₃ =2, v ₅ =1; $\ell = \pm 1$)	± 1	± 1	C_x^1	-6.59(160)×10 ⁻³
(v ₁ =1; $\ell = 0$)	(v ₃ =2, v ₅ =1; $\ell = \pm 1$)	± 1	± 1	C_x^2	9.64(320)×10 ⁻⁵
(v ₆ =3; $\ell = \pm 1$)	(v ₁ =1; $\ell = 0$)	± 1	± 1	C_x^1	2.22(130)×10 ⁻²
(v ₆ =3; $\ell = \pm 1$)	(v ₁ =1; $\ell = 0$)	± 1	± 1	C_{yz}^1	5.445(610)×10 ⁻³
(v ₆ =3; $\ell = \pm 3$)	(v ₆ =3; $\ell = \pm 1$)	± 2	± 2	$Q_{22}^{\ell=3, \ell=1}$	-0.99398×10 ⁻⁴ ^c
(v ₆ =3; $\ell = \pm 3$)	(v ₆ =3; $\ell = \pm 1$)	± 2	∓ 1	$C_{21,xz}^1$	-4.062(640)×10 ⁻³

^c: $Q_{22}^{\ell=3, \ell=1} = q_{22}^1 (v_6 = 1; \ell = 1)$.

Table II.5 Energies vibrationnelle, rotationnelle et constantes d'interactions pour l'état fondamental et les états vibrationnels $\{(v_5=2; \ell =\pm 2), (v_3=2, v_5=1; \ell =\pm 1), (v_1=1; \ell =0), (v_4=1; \ell =\pm 1), (v_6=3; \ell =\pm 1), (v_6=3; \ell =\pm 3)\}$ de $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$. Tous ces paramètres sont en cm^{-1} . Les incertitudes correspondent à un écart statistique standard

A. Centres de bandes et constantes rotationnelles

	$ 0\rangle^a$	$(v_5=2; \ell =\pm 2)$	$(v_3=2, v_5=1; \ell =\pm 1)$	$(v_1=1; \ell =0)$	$(v_4=1; \ell =\pm 1)$	$(v_6=3; \ell =\pm 1)$	$(v_6=3; \ell =\pm 3)$
E_V		2895.449(160)	2893.7394(2)	2967.74693(48)	3039.6311(500)	3041.2569(500)	3058.69130(780)
$(A\zeta)$		-1.24096(330)	- 1.30462465(17)		0.384630(370)	1.281021(300)	1.281021 ^b
$q_{22}^1 \times 10^4$						-1.2917(430)	
$\eta_J \times 10^5$					-3.233(130)		
A	5.205374000	5.17794(620)	5.092566(150)	5.1499699(520)	5.179460(100)	5.282427(180)	4.21495(170)
B	0.4365742400	0.440932(810)	0.4302316(190)	0.435455(290)	0.43671050(750)	0.4318326(130)	0.4343297(230)
$D_K \times 10^5$	8.427500000	a	a	8.169(100)	a	a	a
$D_{JK} \times 10^6$	6.449200000	a	a	a	a	a	a
$D_J \times 10^7$	5.859980000	a	a	a	a	a	a
$H_K \times 10^9$	8.340	a	a	a	a	a	a
$H_{KJ} \times 10^{10}$	2.83	a	a	a	a	a	a
$H_{JK} \times 10^{11}$	9.58	a	a	a	a	a	a
$H_J \times 10^{13}$	-3.14	a	a	a	a	a	a

^a : fixé a la valeur de l'état fondamental de la Réf. [NIK05-1].

^b : fixé à la valeur de $(v_6=3; \ell =1)$.

Table II.5 B. Paramètres d'interaction de CH₃³⁷Cl

Niveaux d'énergie	Niveaux d'énergie	$\Delta \ell$	ΔK	Constantes	Valeurs
($v_6=3; \ell=\pm 3$)	($v_6=3; \ell=\pm 1$)	± 2	± 2	$Q_{22}^{\ell=3, \ell=1}$	$-0.8212(310) \times 10^{-4}$
($v_6=3; \ell=\pm 3$)	($v_6=3; \ell=\pm 1$)	± 2	± 2	$F_{22,K}^{\ell=3, \ell=1}$	$4.444(280) \times 10^{-6}$
($v_1=1; \ell=0$)	($v_3=2, v_5=1; \ell=\pm 1$)	± 1	± 1	C_x^1	$-9.646(190) \times 10^{-2}$
($v_1=1; \ell=0$)	($v_3=2, v_5=1; \ell=\pm 1$)	± 1	± 1	C_x^2	$-7.983(670) \times 10^{-6}$
($v_1=1; \ell=0$)	($v_3=2, v_5=1; \ell=\pm 1$)	± 1	± 1	C_{yz}^1	$-7.401(150) \times 10^{-3}$
($v_1=1; \ell=0$)	($v_5=2; \ell=\pm 2$)	± 2	∓ 1	$C_{21,y}^1$	$2.020(240) \times 10^{-1}$
($v_1=1; \ell=0$)	($v_5=2; \ell=\pm 2$)	± 2	∓ 1	$C_{21,y}^2$	$-6.79(190) \times 10^{-6}$
($v_1=1; \ell=0$)	($v_5=1; \ell=\pm 2$)	± 2	± 2	Q_{22}^0	$-3.377(110) \times 10^{-4}$
($v_6=3; \ell=\pm 1$)	($v_4=1; \ell=\pm 1$)	0	0	C_z^1	$-6.90(120) \times 10^{-2}$
($v_6=3; \ell=\pm 1$)	($v_4=1; \ell=\pm 1$)	0	0	C_z^2	$4.22(180) \times 10^{-5}$
($v_6=3; \ell=\pm 3$)	($v_4=1; \ell=\pm 1$)	± 2	∓ 1	$C_{21,xz}^1$	$-6.826(340) \times 10^{-3}$
($v_6=3; \ell=\pm 3$)	($v_4=1; \ell=\pm 1$)	± 2	∓ 1	$C_{21,y}^2$	$-2.287(220) \times 10^{-5}$
($v_6=3; \ell=\pm 1$)	($v_1=1; \ell=0$)	± 1	± 1	C_x^1	$7.004(870) \times 10^{-2}$
($v_6=3; \ell=\pm 1$)	($v_1=1; \ell=0$)	± 1	± 1	C_x^2	$-2.56(190) \times 10^{-6}$
($v_6=3; \ell=\pm 1$)	($v_1=1; \ell=0$)	± 1	± 1	C_{yz}^1	$8.695(500) \times 10^{-3}$
($v_6=3; \ell=\pm 1$)	($v_4=1; \ell=\pm 1$)	0	0	Anh^0	3.6018(110)
($v_6=3; \ell=\pm 1$)	($v_4=1; \ell=\pm 1$)	0	0	Anh^1	$1.669(300) \times 10^{-3}$
($v_6=3; \ell=\pm 1$)	($v_4=1; \ell=\pm 1$)	0	0	Anh^2	$-2.804(300) \times 10^{-4}$
($v_4=1; \ell=\pm 1$)	($v_1=1; \ell=0$)	± 1	± 1	C_{yz}^1	$3.529(350) \times 10^{-3}$
($v_4=1; \ell=\pm 1$)	($v_1=1; \ell=0$)	± 1	± 1	C_x^1	$-2.006(340) \times 10^{-2}$
($v_4=1; \ell=\pm 1$)	($v_1=1; \ell=0$)	± 1	± 1	C_x^2	$-6.10(100) \times 10^{-6}$
($v_4=1; \ell=\pm 1$)	($v_1=1; \ell=0$)	± 1	± 1	C_{yz}^2	$-2.350(190) \times 10^{-5}$

B. Perturbation des séries de transition due aux interactions

Comme il a été mentionné précédemment, des perturbations ont été observées pour certaines séries de transitions, comme par exemple pour la série en $K=8$ de l'état $(v_4=1; \ell=\pm 1)$. Pour mettre en évidence ce point, il est utile de définir un coefficient de mélange, noté $\%(\Gamma', v' \ell', J' K' | v \ell)$, pour un état en interaction donné par $|\Gamma', v' \ell', J' K'\rangle$ avec un autre état $v \ell \neq v' \ell'$ inclus dans la polyade :

$$\%(\Gamma', v' \ell', J' K' | v \ell) = \sum_k \left| \Gamma C_{v\ell}^{\gamma K} \right|^2 \times 100. \quad [\text{II-31}]$$

La Table II.7 résume les principales résonances observées durant cette étude.

Table II.7 Exemples de perturbations observées et modélisées

CH₃³⁵Cl								
Symétrie		K		K	Type	Max %	J Max	
A_1, A_2	$(v_1=1; \ell=0)$	9	\leftrightarrow	$(v_4=1; \ell=\pm 1)$	8	faible	50%	43
E	$(v_1=1; \ell=0)$	-5	\leftrightarrow	$(v_3=2, v_5=1; \ell=\pm 1)$	6	fine	30%	19
A_1, A_2	$(v_6=3; \ell=\pm 1)$	-2	\leftrightarrow	$(v_6=3; \ell=\pm 3)$	0	faible	37%	21
E	$(v_1=1; \ell=0)$	1,-2,4,-5,8	\leftrightarrow	$(v_5=2; \ell=\pm 2)$	0,-1,2,3,-3	faible	$\leq 9\%$	tous J
A_1, A_2	$(v_1=1; \ell=0)$	12	\leftrightarrow	$(v_6=3; \ell=\pm 1)$	-13	faible	45%	45
A_1, A_2, E	$(v_4=1; \ell=\pm 1)$	all	\leftrightarrow	$(v_6=3; \ell=\pm 1)$	all	forte	$\leq 50\%$	tous J
CH₃³⁷Cl								
Symétrie		K		K	Type	Max %	J Max	
A_1, A_2	$(v_1=1; \ell=0)$	9	\leftrightarrow	$(v_6=3; \ell=\pm 1)$	8	faible	17%	48
A_1, A_2	$(v_1=1; \ell=0)$	6	\leftrightarrow	$(v_3=2, v_5=1; \ell=\pm 1)$	7	fine	34%	21
A_1, A_2	$(v_6=3; \ell=\pm 1)$	-2	\leftrightarrow	$(v_6=3; \ell=\pm 3)$	0	faible	49%	48
E	$(v_1=1; \ell=0)$	1,-2,4,-5,8	\leftrightarrow	$(v_5=2; \ell=\pm 2)$	0,-1,2,3,-3	faible	4%	48
A_1, A_2	$(v_1=1; \ell=0)$	12	\leftrightarrow	$(v_6=3; \ell=\pm 1)$	-13	faible	45%	45
A_1, A_2, E	$(v_6=3; \ell=\pm 1)$	all	\leftrightarrow	$(v_6=3; \ell=\pm 1)$	all	forte	$\leq 50\%$	tous J

La Figure II.2 donne un exemple du pourcentage de mélange pour le niveau d'énergie $(v_4=1; \ell=\pm 1)$ de l'isotopologue CH₃³⁵Cl pour $J=21$ et pour la symétrie A_1 . Pour toutes les valeurs de J et K il existe un fort mélange de fonctions d'onde pour les niveaux des états interagissant $(v_4=1; \ell=\pm 1) \leftrightarrow (v_6=3; \ell=\pm 1)$. De plus, pour $J=21$, une résonance locale couple les niveaux d'énergie $(v_4=1; \ell=\pm 1), K=-2 \leftrightarrow (v_6=3; \ell=\pm 1) K=0$.

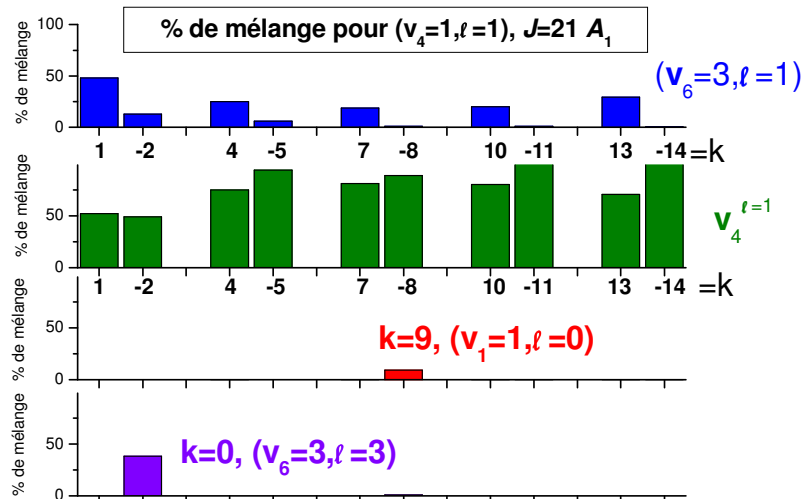


Figure II.2 Analyse des mélanges de niveaux d'énergie pour $J=21$ et pour la symétrie $\Gamma=A_1$ ou A_2 de l'état vibrationnel ($v_4=1$; $l=\pm 1$)

Plus concrètement, cette perturbation décrite ci-dessus est visible sur les spectres enregistrés. La Figure II.3 montre la transition de la bande sombre $3v_6^3$ (transition ($v_6=3$; $l=\pm 3$)- ($v=0$; $l=0$)). Cette transition est observable car l'état sombre ($v_6=3$; $l=\pm 3$) est responsable de la perturbation observée sur la sous-branche ${}^R Q_3(J)$ de la bande v_4^1 . Les valeurs des J supérieures sont données sur la Figure II.3.

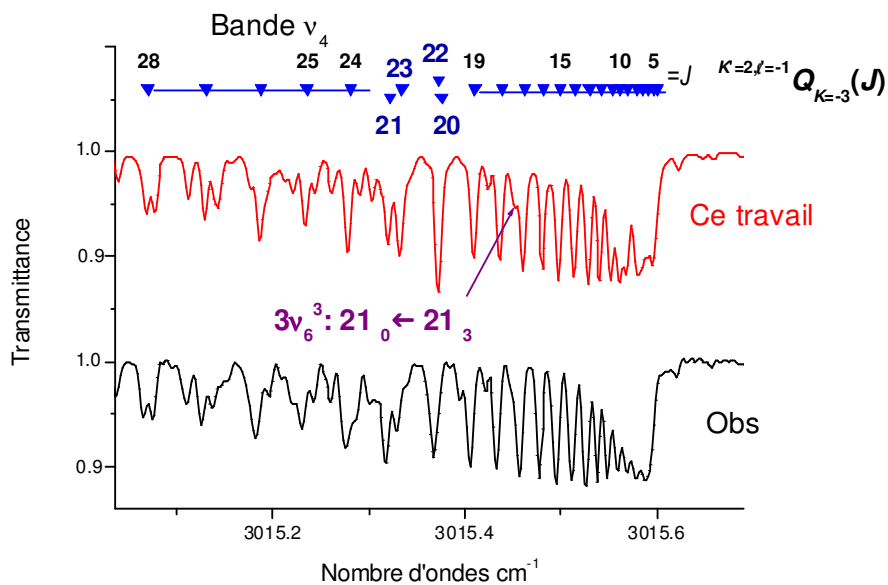


Figure II.3 Perturbation de la sous-branche ${}^R Q_3(J)$ pour la bande v_4 dans la région de 3015 cm^{-1}

Un autre exemple de perturbation observable sur une série de transitions concerne la bande ν_1 , et la bande ν_4 et les bandes sombres $3\nu_6^1$, $3\nu_6^3$ et $2(\nu_3+\nu_5)^1$ sont impliquées dans les résonances observées. La Figure II.4 montre la présence d'une transition de la bande sombre $2\nu_3+\nu_5^1$ qui est observable par suite de l'existence d'une résonance locale.

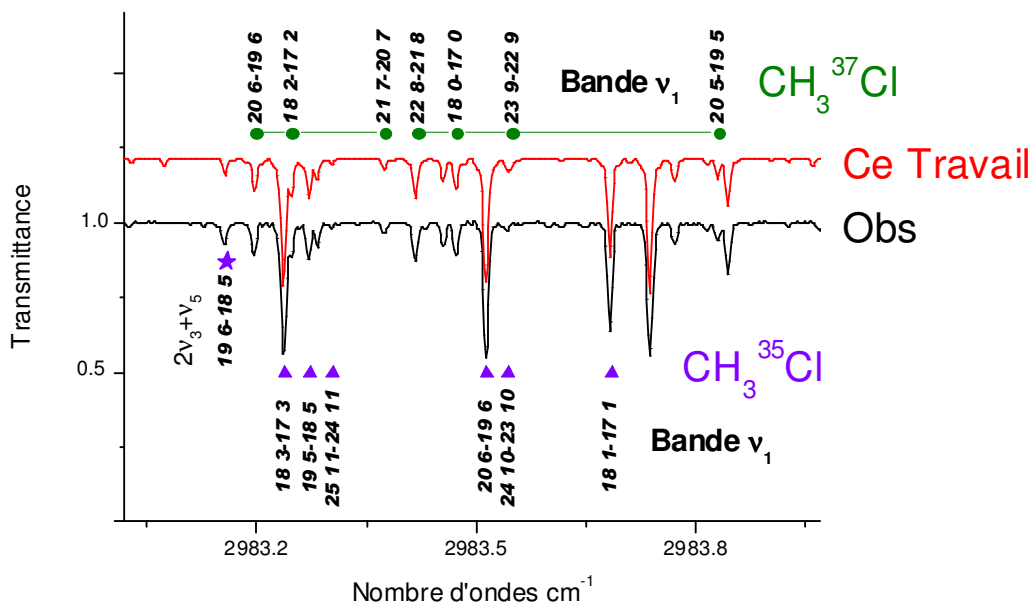


Figure II.4 Observation d'une transition de la bande sombre $2\nu_3+\nu_5^1$ dans la région de 2983 cm^{-1}

Pour la bande ν_1^0 , qui est d'intérêt atmosphérique, il est intéressant de comparer nos résultats avec ceux obtenus précédemment par Morillon-Chapey *et col.* [MOR69]. La Figure II.5 montre les écarts « positions de raies observées – calculées » obtenus dans les deux études pour les transitions de la sous-branche $^0P_2(J)$ (transitions de $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$, $3 \leq J \leq 41$ et $K=2$). On remarque que le calcul « Morillon-Chapey » qui considérait la bande ν_1^0 comme isolée, conduit à des écarts entre positions observées et calculées qui augmentent très significativement avec J . Il est donc important de prendre explicitement en compte les résonances pour un calcul précis de la bande ν_1^0 .

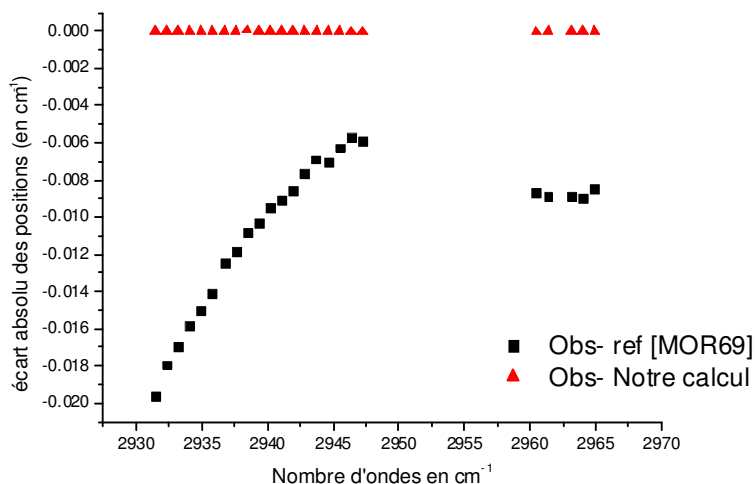


Figure II.5 Effet des interactions sur la différence entre fréquences observées et calculées pour la sous-
branche (${}^2P_{K=2}(3 \leq J \leq 41)$) de la bande ν_1

Pour ce qui est de la bande $3\nu_6^1$ et ν_4^1 , il y a une forte interaction entre ces deux bandes. Le traitement de ces bandes est plus compliqué que pour la bande ν_1 parce que ces deux bandes sont très notablement perturbées. Cependant, le calcul théorique réalisé dans cette étude, nous a permis de les modéliser correctement. La Figure II.6 montre la comparaison entre le calcul et l'observation. On s'aperçoit que de nombreuses structures de bandes se chevauchent.

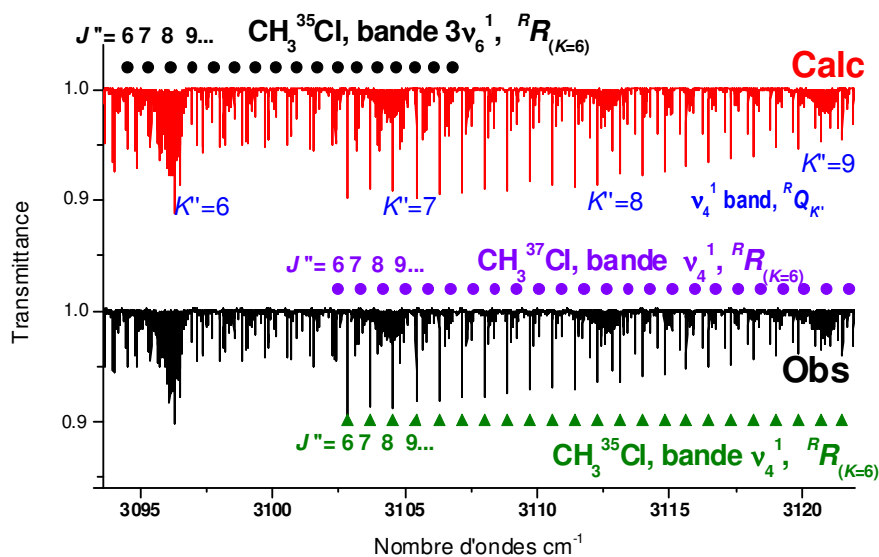


Figure II.6 Transitions de la bande ν_4 dans la région de 3150 cm^{-1}

C. Détermination des moments de transition dipolaire et comparaison avec la littérature

Résultats obtenus

Pour ajuster le calcul théorique des intensités de raies, des mesures d'intensité ont été réalisées sur 181 transitions et 375 transitions des isotopologues $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$, respectivement (voir Section IV-3). Quand on le compare au nombre de transitions observables, le nombre d'intensités mesurées est beaucoup plus restreint. En effet, les mesures d'intensités ne peuvent être effectuées de façon fiable et précise que pour des raies bien isolées et non saturées dans le spectre de laboratoire. Par exemple on note que le nombre de mesures d'intensité est plus élevé pour $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ que pour $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$, et ceci est attendu car, pour $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$, les transitions sont plus fortes et donc plus souvent inexploitable. Le traitement des deux isotopologues ($\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$, respectivement pour les fortes et faibles intensités) permet alors d'obtenir une meilleure évaluation des moments de transitions dipolaire.

Dans le but d'augmenter la cohérence des paramètres d'intensité, il a été décidé de traiter simultanément les informations provenant des deux isotopologues. Pour cela on a fait deux hypothèses :

- les variétés en $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ étaient présentes dans la cellule pendant l'enregistrement des spectres dans un rapport de concentration dit « naturel », c'est à dire avec la valeur de $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}/\text{CH}_3^{35}\text{Cl} = 0.239491/0.748937$ [DEB84] comme dans les bases de données HITRAN2008 ou GEISA2009.
- le moment de transition pour chacune des bandes ν_1 et ν_4 est identique pour chacune des deux variétés $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$.

Nous avons donc introduit l'ensemble des intensités expérimentales (181 transitions et 375 pour $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$, respectivement) dans un calcul de moindres carrés. De cette façon, un jeu commun de paramètres d'intensité de raies (${}^4\mu_i^{\Delta l=1}$ et ${}^1\mu_i^{\Delta l=0}$) a été obtenu pour les deux isotopologues. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la Table II.8. Cette Table montre également, par l'analyse statistique effectuée sur le résultat du calcul d'intensité, que les résultats obtenus sont d'une qualité identique pour les deux isotopologues. La Table II.9 montre quelques exemples de comparaison entre les résultats calculés par la théorie et obtenus par l'expérience pour quelques transitions. Enfin, l'Annexe 1 donne la liste complète des intensités mesurées et calculées au cours de ce travail.

Table II.8 A. Moments de transitions dipolaires pour les bandes ν_1^0 et ν_4^1

Band	Constantes		Valeur en Debye
ν_1^0	${}^1\mu_0^{\Delta\ell=0}$	φ_z	$0,524519(660)\times 10^{-1}$
	${}^1\mu_1^{\Delta\ell=0}$	$\frac{1}{2}\left(\left\{\varphi_x, iJ_y\right\}-\left\{i\varphi_y, J_x\right\}\right)$	$-0,1697(290)\times 10^{-4}$
ν_4^1	${}^4\mu_0^{\Delta\ell=1}$	$i\varphi_y$	$0,37475(150)\times 10^{-1}$
	${}^4\mu_4^{\Delta\ell=1}$	$\{\varphi_x, J_z\}$	$-0,1849(230)\times 10^{-3}$
	${}^4\mu_5^{\Delta\ell=1}$	$\{\varphi_z, J_x\}$	$-0,7075(570)\times 10^{-4}$

φ_x , φ_y et φ_z représentent les cosinus directeurs φ_{xz} , φ_{yz} et φ_{zx} , respectivement. Les constantes des moments de transition dipolaire sont exprimées en Debye (1 Debye = $3,22564\times 10^{-30}$ C.m) et l'erreur correspond à un écart standard.

Table II.8 B. Analyse statistique sur le calcul des intensités de raies

	$\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$	$\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$
Nombres de transitions	181	375
Pourcentage de transitions		
$0\leq\delta<8\%$	73,1%	74,9%
$8\%\leq\delta<16\%$	16,0%	17,2%
$16\%\leq\delta<40\%$	10,9%	7,9%

$$\delta = 100 \times |I_{Obs} - I_{Calc}| / I_{Obs}$$

Table II.9 Exemples de paramètres de raies expérimentaux (positions et intensités) pour CH₃Cl dans la région à 3,4 μm

Attribution		Position		Diff	S _{obs}	S _{calc}	%			
ISO	Bande	Niveau sup		Niveau bas						
241	v1-0	37	6 A	38	6 A	2932.3536	-0.220	0.303E-01	0.298E-01	1.7
241	v1-0	38	4 E	39	4 E	2932.5665	-0.230	0.258E-01	0.211E-01	18.2
241	v1-0	38	3 A	39	3 A	2932.9437	-0.010	0.462E-01	0.501E-01	-8.4
241	v1-0	37	-5 E	38	-5 E	2932.9551	0.170	0.196E-01	0.195E-01	0.4
242	v1-0	38	4 E	39	4 E	2933.0720	0.740	0.238E-01	0.201E-01	15.9
241	v1-0	38	-2 E	39	-2 E	2933.1944	-0.110	0.289E-01	0.281E-01	2.5
242	v1-0	14	0 A1	13	0 A2	2979.9795	0.000	0.221E+00	0.221E+00	0.0
242	v1-0	16	-5 E	15	-5 E	2980.3384	-0.410	0.110E+00	0.113E+00	-3.1
242	v1-0	15	3 A	14	3 A	2980.3526	-0.210	0.339E+00	0.348E+00	-2.9
241	v1-0	21	10 E	20	10 E	2980.8805	-0.800	0.170E-01	0.147E-01	13.6
242	v1-0	16	-2 E	15	-2 E	2981.5030	0.230	0.212E+00	0.201E+00	5.4
242	v1-0	19	7 E	18	7 E	2981.6295	-0.180	0.665E-01	0.599E-01	10.0
242	v1-0	17	4 E	16	4 E	2981.7112	-0.280	0.142E+00	0.145E+00	-2.5
242	3v6-1	20	0 E	20	1 E	3031.2429	1.600	0.257E-01	0.228E-01	11.2
242	v4-1	12	0 E	12	1 E	3031.7407	-0.330	0.333E-01	0.291E-01	12.8
242	v4-1	11	-1 E	10	-2 E	3033.2274	0.010	0.130E-01	0.987E-02	23.8
242	v4-1	23	2 E	24	1 E	3033.2468	2.050	0.183E-01	0.176E-01	3.6
242	v4-1	14	1 A1	15	0 A2	3033.4778	1.260	0.334E-01	0.311E-01	7.1
242	v4-1	13	1 A2	14	0 A1	3034.4171	1.970	0.314E-01	0.300E-01	4.2
242	v4-1	13	4 A	12	3 A	3082.5827	-1.770	0.587E-01	0.601E-01	-2.3
242	v4-1	14	4 A	13	3 A	3083.4206	-1.750	0.608E-01	0.596E-01	2.0
242	v4-1	7	5 E	6	4 E	3085.8126	-0.190	0.469E-01	0.469E-01	0.1
*	242	v4-1	27 -3 E	26	-2 E	3085.8136	-1.190			

Dans la colonne 1, "241" et "242" réfèrent aux isotopologues CH₃³⁵Cl et CH₃³⁷Cl, respectivement (notations HITRAN). La colonne 2 donne l'attribution pour le niveau supérieur (v1-0, v4-1 et 3v6-1 représente (v₁=1; ℓ=0), (v₄=1; ℓ=1) et (v₆=3; ℓ=1), respectivement). Les colonnes 3 à 8 donnent les nombres quantiques rotationnels J, K et le type de symétrie pour les niveaux supérieur et inférieur, respectivement. La notation "A" est utilisée pour les transitions superposées A₁ ← A₂ et A₂ ← A₁. Les colonnes 9 et 10 donnent les positions de raies calculées (en cm⁻¹) et la différence entre le calcul et l'expérience pour les positions en 10⁻³cm⁻¹. Les colonnes 11 et 12 sont les intensités observées et calculées pour les isotopologues CH₃³⁵Cl et CH₃³⁷Cl en abondance considérés comme pures à 296 K en cm⁻².atm⁻¹. % représente la différence (en pourcentage) entre la valeur expérimentale et le calcul des intensités [100×(S_{obs}-S_{calc})/S_{obs}]. Un Astérisque (*) correspond à une transition superposées avec la transition précédente: la valeur marquée pour l'intensité (calcul et mesure) correspond à la somme des transitions superposées.

Comparaison avec la littérature

Comme cela a déjà été mentionné dans ce paragraphe, il existe relativement peu de mesures expérimentales d'intensités dans la littérature pour les bandes à 3,4 μm du chlorure de méthyle.

En ce qui concerne les intensités individuelles de raies, seules existent les mesures et calculs effectués par Dang-Nhu *et col.* pour les bandes ν_1 [DAN81], Dang-Nhu *et col.* [DANG83] et Margolis [MAR78] pour les bandes ν_4 et $3\nu_6^1$. La Table II.10 compare nos mesures d'intensités expérimentales avec celles de Dang-Nhu pour quelques transitions de la bande ν_1 . On constate que les intensités expérimentales obtenues au cours de ce travail pour la bande ν_1 sont globalement $\sim (9 \pm 4)\%$ plus faibles que celles de Dang-Nhu. Rappelons que Dang Nhu n'avait utilisé qu'un seul spectre enregistré par transformée de Fourier ($P = 0,0363$ Torr, parcours absorbant $L = 2012$ cm) pour toutes ses mesures. Au contraire, les intensités CH_3Cl obtenues lors de la présente étude ont été extraites à partir d'un ensemble très étendu de spectres TF enregistrés dans des conditions expérimentales très différentes (voir Section IV-3). De plus, nos résultats ont été obtenus en utilisant un logiciel « multispectre » qui tenait compte de façon rigoureuse de la fonction d'appareil et des effets d'élargissement collisionnel [JAC01] (voir Section IV-2), ce qui n'était pas le cas lors de l'étude de Dang-Nhu qui était plus approximative.

On rappelle que les listes de raies disponibles pour CH_3Cl à 3,4 μm dans les bases de données spectroscopiques telles que HITRAN2008 [HIT08] et GEISA2009 [GEI09] sont basées sur les travaux de Dang Nhu *et col.* [DAN81, DAN83]. On en déduit donc que les intensités obtenues pour la bande ν_1^0 au cours de cette étude sont globalement $\sim 6\%$ plus faibles que celles disponibles dans HITRAN2008 [HIT08] ou GEISA2009 [GEI09].

Margolis [MAR78] a effectué des mesures d'intensités pour des « paquets » de raies des bandes ν_4 et $3\nu_6^1$ interagissantes. Il en a déduit une intensité de bande intégrée $\{\nu_4, 3\nu_6^1\}$ qui est donnée dans la Table (II.12).

Table II.10 Comparaison des mesures d'intensités pour la bande ν_1^0 entre nos travaux et ceux de la référence [DAN81]

Attribution	Isotope ^a	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)		S ^b	% ^c
		Ce travail (mesure)	Ce travail (mesure)		
⁰ P(2,42)	241	2930,5831		0,483	-6,42
⁰ P(6,40)	241	2930,6166		0,660	-9,70
⁰ P(9,34)	241	2933,5933		0,526	-3,42
⁰ P(9,33)	241	2934,4515		0,620	-2,26
⁰ P(2,37)	241	2934,9384		0,112	-2,68
⁰ P(6,35)	241	2934,9627		1,300	-2,15
⁰ P(9,31)	241	2936,1697		0,750	-8,80
⁰ P(1,10)	241	2958,8533		5,220	-7,85
⁰ P(1,10)	242	2958,9689		1,640	-11,59
⁰ P(2,8)	241	2960,4571		4,010	-10,47
⁰ P(2,8)	242	2960,5453		1,290	-6,98
⁰ P(1,8)	241	2960,6234		4,520	-7,52
⁰ P(1,8)	242	2960,7117		1,400	-12,86
⁰ P(2,7)	241	2961,3425		3,640	-9,62
⁰ P(2,7)	242	2961,4170		1,120	-9,82
⁰ P(1,7)	241	2961,5088		4,090	-9,05
⁰ P(3,6)	241	2961,9511		4,580	-8,73
⁰ P(3,6)	242	2962,0120		1,438	-8,07
⁰ P(2,5)	241	2963,1140		2,470	-7,29
⁰ P(2,5)	242	2963,1612		0,782	-9,46
⁰ P(3,4)	241	2963,7229		18,640	-8,37
⁰ P(3,4)	242	2963,7564		0,584	-14,73
⁰ P(2,4)	241	2964,0000		1,790	-10,06
⁰ P(2,4)	242	2964,0337		0,520	-20,58
⁰ P(1,4)	241	2964,1664		2,380	-8,40
⁰ R(0,0)	241	2968,6552		0,737	-2,04
⁰ R(2,2)	241	2970,2071		9,650	-6,74
⁰ R(1,2)	242	2970,3119		0,546	-13,55
⁰ R(0,2)	241	2970,4293		2,090	-2,87
⁰ R(3,3)	242	2970,7408		0,656	-3,35
⁰ R(3,3)	241	2970,8167		2,040	-8,82
⁰ R(2,3)	241	2971,0943		1,830	-12,02
⁰ R(1,3)	242	2971,1855		0,764	-10,99
⁰ R(1,3)	241	2971,2610		2,470	-10,53
⁰ R(9,22)	241	2983,7734		1,184	-17,40
⁰ R(9,23)	241	2984,6714		1,184	-7,09
⁰ R(9,28)	241	2989,1645		0,930	-7,10

⁰P(2,4): cette notation correspond à $\Delta^K \Delta Q(K, J)$.

^a: 241 et 242 correspondent à CH₃³⁵Cl et CH₃³⁷Cl, respectivement.

^b: les valeurs correspondent à des intensités de CH₃Cl en concentration isotopique naturelle à 296K en 10⁻²¹ (cm⁻¹/(molecule.cm⁻²)) à 296K.

^c: % correspond à 100× (S_{ce travail}-S_{Ref. [Dan81]})/S_{ce travail}.

Dans la littérature il existe aussi des sections efficaces expérimentales ou des mesures de bandes intégrées pour les bandes à 3,4 μm de CH₃Cl.

Notre étude est une analyse «raie par raie» et pour pouvoir effectuer une comparaison avec les «sections efficaces» expérimentales de la littérature il faut être en

mesure de calculer numériquement des « sections efficaces théoriques » à partir de la liste « raie par raie » (positions et intensités) générée au cours de ce travail.

En effet, il convient tout d'abord de définir la « somme des intensités individuelles de raies » pour une bande froide donnée, ce que nous appellerons ici « SILI » pour « Sum of Individual Line Intensities », et que l'on écrit :

$${}^{35}SILI_V = \sum_N \left({}^{35}k_v^N \right)_V, \quad [\text{II-32}]$$

$${}^{37}SILI_V = \sum_N \left({}^{37}k_v^N \right)_V. \quad [\text{II-33}]$$

Dans cette expression, ${}^{35}k_v^N$ et ${}^{37}k_v^N$, exprimées en $\text{cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$, sont les sommes des intensités de raies pour les isotopologues $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ en abondance naturelle.

La Table II.11, donne pour chacune des bandes étudiées, les valeurs obtenues pour la somme des intensités de transitions individuelles d'une bande à 296K : « SILI ». Cette Table donne également, le nombre de transitions pris en compte, les valeurs minimales et maximales des nombres d'ondes et des intensités de raies obtenues par notre calcul pour chaque bande et chaque isotopologue, ainsi que les valeurs maximales de J , K , E'' pour chaque bande.

Cependant, la liste de raies que nous avons obtenue ne concerne que les bandes froides et deux isotopologues ($\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$). Le calcul des « sections efficaces théoriques » doit aussi prendre en compte explicitement la contribution des différentes bandes chaudes et des variétés isotopiques plus exotiques qui sont susceptibles de contribuer à l'absorption dans la région spectrale de 3,4 μm . En effet, les bandes chaudes contribuent pour :

$$R_{hot} \approx (Q_{vib}(T)-1), \quad [\text{II-34}]$$

où $Q_{vib}(T)$ est la fonction de partition vibrationnelle à la température T considérée. Enfin, la contribution des isotopologues autres que ${}^{12}\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et ${}^{12}\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$, est de:

$$R_{ISO} \approx 1 - (I_{35} + I_{37}). \quad [\text{II-35}]$$

On en déduit la valeur de l'intensité totale de bande qui intègre la contribution des bandes chaudes et de tous les isotopologues:

$${}^{Tot}S_V = ({}^{35}SILI_V + {}^{37}SILI_V) \times \frac{Q_{vib}(296K)}{(I_{35} + I_{37})}. \quad [\text{II-36}]$$

D'où l'estimation de l'intensité intégrée pour l'ensemble des bandes situées à 3,4 μm :

$$\text{Calc } S_{3\mu\text{m}} \approx \frac{Q_{\text{vib}}(296\text{K})}{(I_{35}+I_{37})} \sum_{\text{toutes bandes}} S_{\text{Bande}}(296\text{K}). \quad [\text{II-37}]$$

Dans cette expression, $S_{\text{Bande}}(296\text{K})$ est la somme des intensités individuelles de raies pour une bande donnée, à $T=296\text{K}$.

Les corrections « bandes chaudes à 296K » et « autres isotopologues » donnent lieu à des corrections de 4,6% et 1,2% respectivement, qui restent donc, relativement faibles.

Table II.11 Description des listes de raies générées au cours de cette étude pour les isotopologues $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$

$\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$									
V'	ℓ'	SILI	Total	Sig-Min	Sig-Max	Int-Min	Int-Max	J, K, E''	
ν_1	0	2,390	2496	2920,03	3021,20	0,004	6,70	59 ; 18 ; 1865,0135	
ν_4	1	0,961	4461	2920,35	3197,76	0,004	2,00	60 ; 17 ; 1641,2961	
$3\nu_6$	1	0,328	3469	2920,56	3192,75	0,004	1,60	57 ; 16 ; 1679,1133	
$2\nu_5$	2	0,008	767	2920,07	3145,94	0,004	0,06	49 ; 14 ; 1637,0625	
$3\nu_6$	3	0,004	114	2923,50	3084,75	0,004	0,33	47 ; 5 ; 1201,3042	
$2\nu_3 + \nu_5$	1	0,003	19	2922,63	3002,75	0,004	1,10	46 ; 10 ; 1429,7566	
Total		3,694	11326						

$\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$									
V'	ℓ'	SILI	Total	Sig-Min	Sig-Max	Int-Min	Int-Max	J, K, E''	
ν_1	0	0,760	2460	2920,03	3120,66	0,001	2,20	55 ; 18 ; 1748,7984	
ν_4	1	0,316	4359	2920,09	3196,35	0,001	0,64	55 ; 17 ; 1642,6862	
$3\nu_6$	1	0,094	3318	2923,74	3197,96	0,001	0,48	54 ; 16 ; 1683,2746	
$2\nu_5$	2	0,004	981	2920,03	3120,94	0,001	0,02	52 ; 15 ; 1706,3802	
$3\nu_6$	3	0,002	322	2930,01	3159,10	0,001	0,13	44 ; 15 ; 1308,7410	
$2\nu_3 + \nu_5$	1	0,002	197	2920,46	3010,79	0,001	0,24	48 ; 7 ; 1256,3108	
Total		1,178	11637						

SILI est la somme des intensités de transitions individuelles d'une bande à 296K en 10^{-18} ($\text{cm}^{-1}/(\text{molecule}\cdot\text{cm}^{-2})$). « Total » donne le nombre de transitions calculées. Sig-Min et Sig-Max: valeurs minimum et maximum du nombre d'ondes des positions étudiées (en cm^{-1}). Int-Min et Int-Max: valeurs minimum et maximum des intensités en abondance considérés comme pures (en 10^{-21} ($\text{cm}^{-1}/(\text{molecule}\cdot\text{cm}^{-2})$) à 296 K). J, K, E'' représentent les valeurs maximales des nombres quantiques J et K , et la valeur d'énergie en cm^{-1} des niveaux inférieurs.

De cette façon, il est possible de comparer nos valeurs calculées pour les intensités intégrées S_v^0 à celles obtenues dans la littérature. La Table II.12 compare nos résultats avec ceux de Barrow [BAR52], Dickson [DIC57] et Margolis [MARG77, MAR78].

Ces mesures ont toutes été effectuées à moyenne résolution ($R \sim 0,1 \text{ cm}^{-1}$). Ces auteurs ont donné des intensités totales pour les bandes ν_1 et pour les bandes interagissantes $\{\nu_4^1, 3\nu_6^1\}$. En effet, il est impossible de distinguer à cette résolution les contributions relatives des bandes ν_4^1 et $3\nu_6^1$.

Table II.12 Comparaison des forces de bandes (en $\text{cm}^2 \cdot \text{atm}^{-1}$) dans la région de $3,4 \mu\text{m}$

	Ce travail		Barrow 1952 [BAR52]	Dickson 1957 [DIC57]	Margolis [MAR77] et [MAR78]
S_v^0 de ν_1	78,1± 3,9		83,1±3	72,3±3	79±7
S_v^0 de ν_4	31,7± 1,6	} 42,2± 2,1	39,0±3	38,9±3	41,8±17
S_v^0 de $3\nu_6^1$	10,5± 0,5				
S_v^0 de $3\nu_6^3$	0,15± 0,07				
S_v^0 de $2\nu_5^0$	0,29± 0,01				
S_v^0 de $2\nu_3+\nu_5$	0,109± 0,006				
Total	120,8± 6,4		122± 3	111± 3	120,8± 17

Pour la bande ν_1 , nous sommes en accord raisonnable avec Dickson *et col.* [DIC57] et Margolis [MAR77], alors que la valeur de Barrow *et col.* [BAR52] est légèrement plus forte. Pour les bandes interagissant $\{\nu_4^1, 3\nu_6^1\}$ nous sommes en accord avec l'ensemble des mesures de la littérature.

Nous avons aussi comparé nos résultats en intensité avec des mesures de sections efficaces effectuées récemment au « Pacific Northwest National Laboratory » (PNNL) [SHA04]. En effet, les mesures effectuées par ce laboratoire sont habituellement d'excellente qualité. Les sections efficaces du PNNL telles qu'elles sont tabulées correspondent à un spectre qui serait enregistré à 296K avec une résolution de $0,112 \text{ cm}^{-1}$ pour une pression

partielle de 1.10^{-6} atm de CH_3Cl naturel dilué dans 1 atm de N_2 . On rappelle que 1 atm= 1013 hPa. Ce spectre est une « moyenne » obtenue par le traitement de dix spectres différents obtenus pour différentes pressions de CH_3Cl naturel dans 1 atm de N_2 . La comparaison (PNNL \Leftrightarrow notre travail) se fait sur les valeurs des quantités intégrées de bande et dans différentes régions spectrales.

Au niveau de la Table II.13 nous comparons notre calcul ($S_{3\mu\text{m}}^{\text{Calc}}$) aux mesures du PNNL ($S_{3\mu\text{m}}(\text{PNNL})$) pour l'intensité intégrée de bande.

Table II.13 Intensité intégrée de bande pour différentes régions spectrales

Zone d'intégration in cm^{-1}	$S_{3\mu\text{m}}(\text{PNNL})^a$	$S_{3\mu\text{m}}^{\text{Calc}}^a$	$R=\text{PNNL}/\text{Ce travail}$
	PNNL ^b	Ce travail	
2925-2976	0,204	0,208	0,980
2976-3027	0,187	0,188	0,976
3027-3078	0,075	0,076	0,989
3078-3129	0,040	0,039	1,016

^a: en $10^{-17} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule.cm}^{-2})$ à 296 K.

^b: Ref. [SHA04].

Dans la région 2925-3078 cm^{-1} , qui correspond aux transitions les plus fortes des bandes ν_1 et $\{\nu_4^1, 3\nu_6^1\}$, la Table II.13 montre que nos intensités sont globalement plus fortes de 2% environ que celles du PNNL et ceci sur l'ensemble de la région de 2925- 3078 cm^{-1} , ce qui est raisonnable. Par contre nos intensités sont aussi globalement 2% plus faibles que celles du PNNL dans la région de 3078-3129 cm^{-1} qui cependant ne correspond qu'à de très faibles absorptions pour CH_3Cl .

Il est intéressant de comparer visuellement nos résultats avec ceux du PNNL. Pour cela nous avons calculé un spectre-barre à partir de notre liste « raie par raie » de positions-intensités et nous l'avons convolué avec une fonction de Voigt pour tenir compte des effets d'élargissements par pression qui sont observables sur les spectres du PNNL. Pour cela, nous avons utilisé les valeurs des paramètres d'élargissement par l'air et d'auto-élargissement disponibles dans la base de données HITRAN2008 [HIT08]. La Figure II.7 montre la comparaison entre le spectre calculé et le spectre du PNNL. Pour les sous-branches *P* et *R* des différentes bandes, notre calcul reproduit qualitativement bien les sections efficaces du

PNNL. Par contre on observe de fortes différences au niveau des sous-branches Q et ceci quelque soit la bande considérée. Ces différences atteignent 30% de l'absorption au sommet des sous-branches en oQ de la bande ν_1 (Figure II.7). La Figure II-7-b détaille la région de 2960-2968 cm^{-1} , on voit que, de façon systématique, le calcul sous-estime l'absorption dans la partie centrale de chaque sous-branches oQ ($K= 1-11$), alors que ce même calcul surestime cette même absorption entre les sous-branches oQ . Nous avons donc fait l'hypothèse que ce désaccord n'était pas dû à des erreurs dans nos mesures d'intensités mais qu'il pourrait être dû à des effets de mélange de raies, ou « line mixing », ainsi que secondairement à une mauvaise modélisation des largeurs collisionnelles.

Le Chapitre V sera consacré à une analyse précise de l'élargissement collisionnel (auto-élargissement et élargissement par N_2) et des effets de mélange de raies. Il sera alors démontré clairement que le problème est bien dû aux interférences entre raies. En effet il est important de modéliser correctement les formes de raies pour les applications atmosphériques.

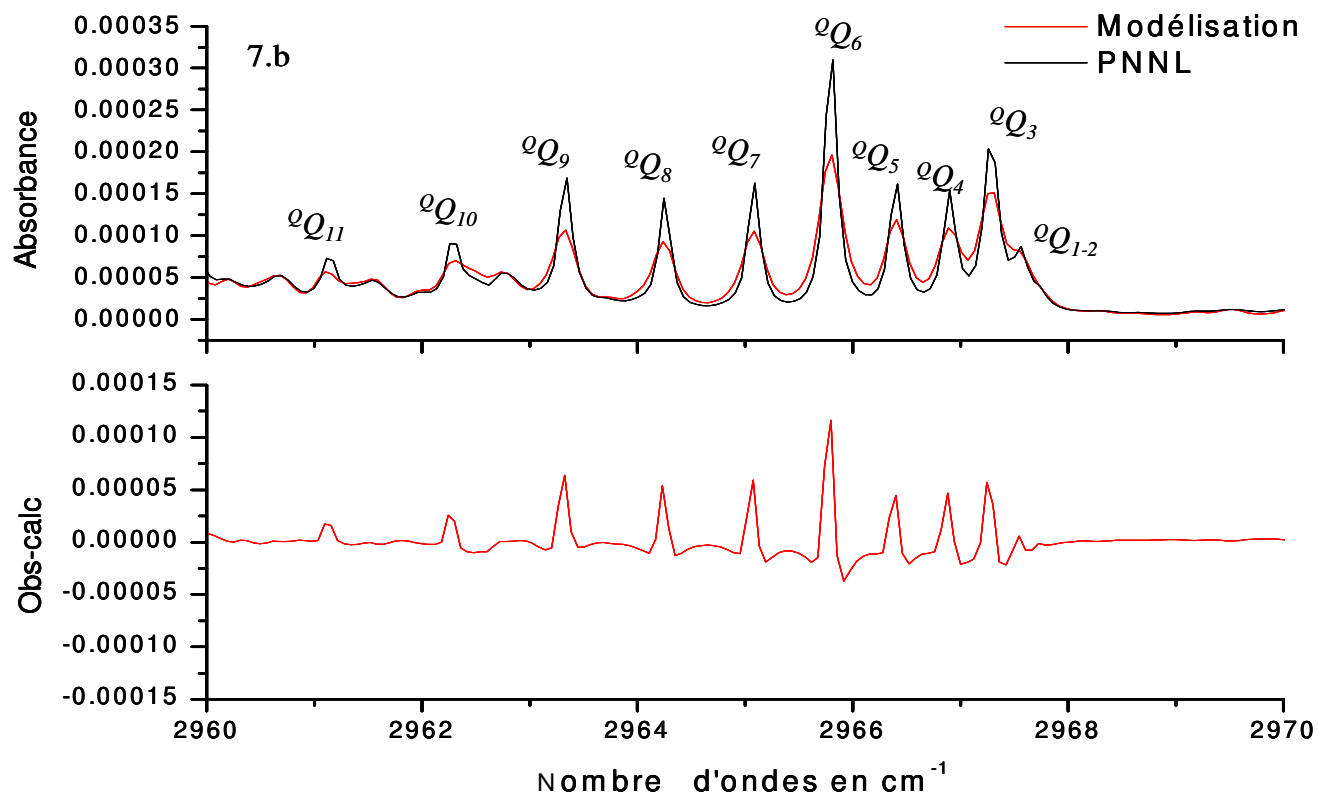
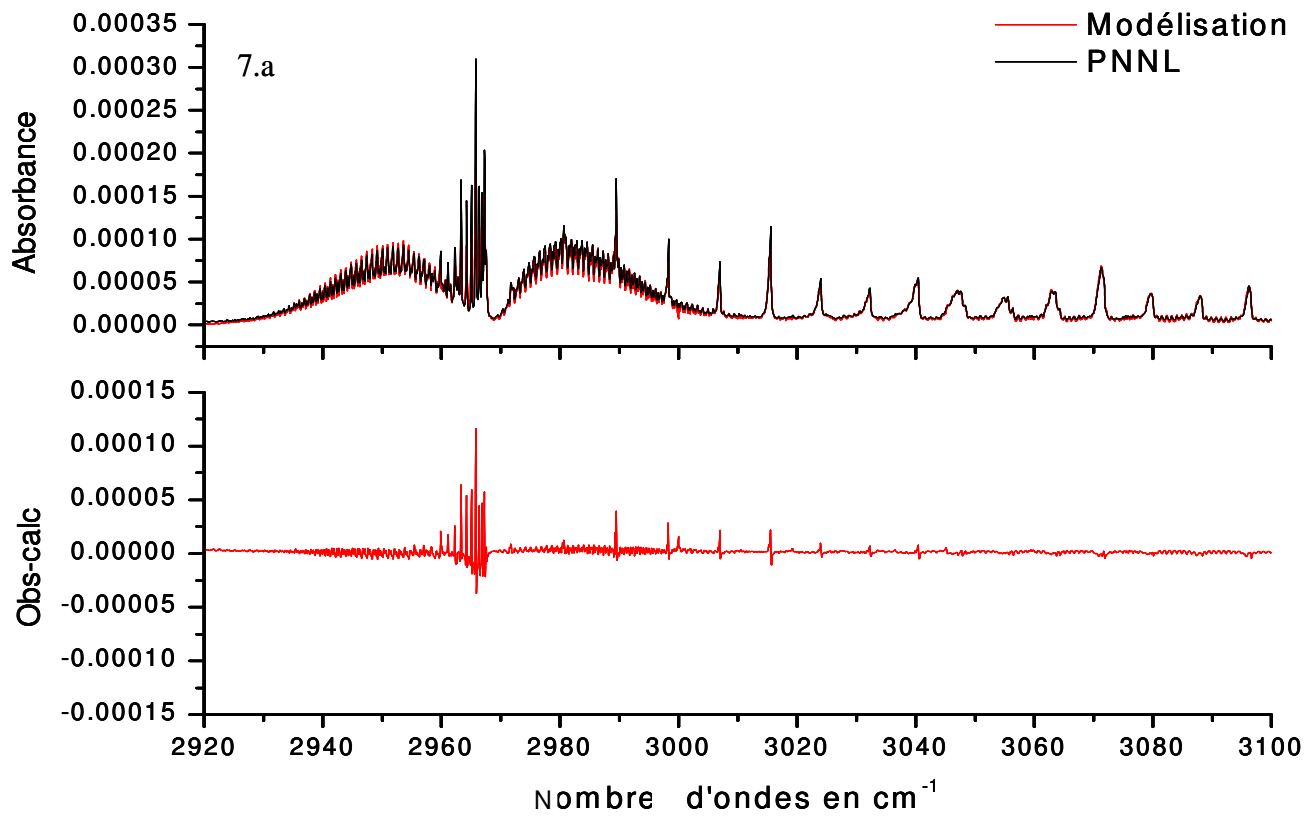


Figure II.7 Comparaison entre un spectre théorique obtenu à partir de nos calculs et un spectre expérimentale provenant du PNNL [SHA04]. La Figure 7-a présente une vue d'ensemble de la région à 3,4 μm et la figure 7.b est une vue détaillée des sous-branches Q de la bande v_1

Comparaison avec les listes de raies disponibles dans les bases de données HITRAN2008 ou GEISA2009

La Figure II-8 donne une vue d'ensemble d'un spectre enregistré au cours de ce travail ($P=0,702$ mbar, $T=296$ K, longueur de parcours = 30 cm, voir Section IV-3.A spectre 3) et des modélisations raies par raies obtenues en utilisant les listes de paramètres disponibles dans les bases de données HITRAN2008 [HIT08] ou GEISA2009 [GEI09] et celle que nous avons générée au cours de notre travail. On constate que notre liste de raies est beaucoup plus complète. Dans HITRAN2008 [HIT08] ou GEISA2009 [GEI09], les manques les plus importants concernaient la bande ν_1 pour laquelle les sous-branches 2Q n'était implémentée que de façon partielle, tandis que les sous-branches P et R étaient totalement absentes. Notre nouvelle liste permettra une quantification plus exacte du chlorure de méthyle à partir des spectres atmosphériques, mais aussi des mesures plus précises d'espèces atmosphériques minoritaires absorbant dans la région de $3,4 \mu\text{m}$. On peut, par exemple, citer le cas de l'éthane (C_2H_6), qui est une molécule d'intérêt troposphérique qui possède une forte signature dans la région de la bande ν_7 (2985 cm^{-1}) utilisée par ACE-FTS pour son dosage [RIN05].

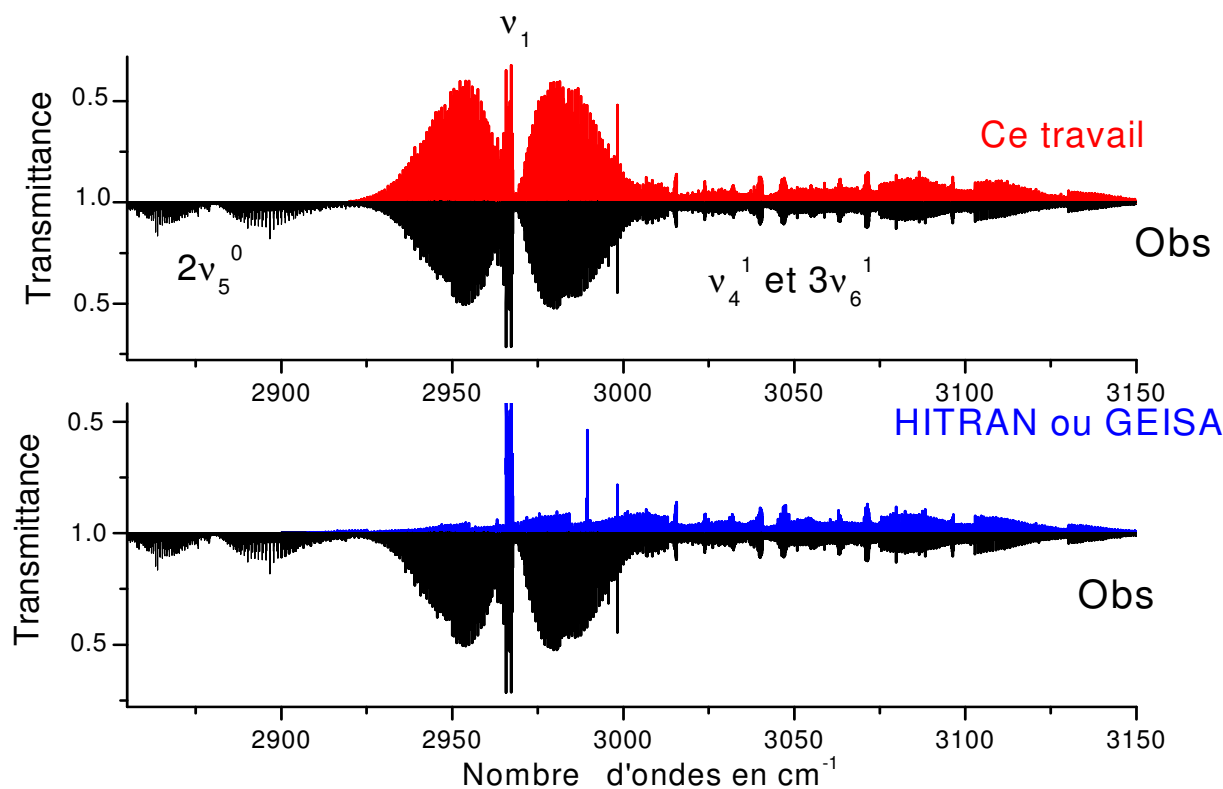


Figure II.8 : Région à $3,4 \mu\text{m}$ de la molécule CH_3Cl . Le spectre expérimental est représenté en noir. Le tracé bleu correspond au résultat de la modélisation obtenu à partir des données de HITRAN2008 [HIT08] ou GEISA2009 [GEI09]. Le tracé rouge représente le résultat de la modélisation obtenu à partir de ce travail

CONCLUSION

Dans ce Chapitre, nous avons construit un Hamiltonien effectif permettant la modélisation de la région de 3,4 μm du chlorure de méthyle. Au final, six états en interaction ($(\nu_5=2; \ell=\pm 2)$, $(\nu_3=2, \nu_5=1; \ell=\pm 1)$, $(\nu_1=1; \ell=0)$, $(\nu_4=1; \ell=\pm 1)$, $(\nu_6=3; \ell=\pm 1)$ et $(\nu_6=3; \ell=\pm 3)$) ont dû être pris en compte pour le calcul des positions et intensités de raies des bandes les plus intenses de la région : ν_1 et $\{\nu_4^1, 3\nu_6^1\}$. 89 constantes spectroscopiques ont été ajustées pour les deux isotopologues $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ pour modéliser les six différents états en interaction. Pour ajuster ces constantes, une série de programmes a été mise au point et utilisée pour extraire par une méthode itérative les constantes spectroscopiques permettant ainsi de reproduire au mieux la région spectrale.

A partir des constantes spectroscopiques et des valeurs des intensités, une liste de raies donnant les fréquences et intensités de 22963 transitions pour les deux isotopologues $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ a été générée. Les différentes comparaisons des spectres générés à partir de nos données avec des spectres modélisés à partir des paramètres de raies des bases de données montrent une amélioration significative dans la reproductivité de la région à 3,4 μm . Maintenant, les sous-branches *P* et *R* de la bande ν_1 sont modélisées alors que ce n'était pas le cas pour les spectres réalisés à partir des bases de données.

Cependant la modélisation d'un spectre enregistré dans des conditions où le nombre de collisions est élevé montre un écart entre la théorie et l'expérience. Il s'avère que les profils de raies (élargissements collisionnels, interférences collisionnelles...) ont un rôle non négligeable dans la modélisation des spectres. Les Chapitres III et V seront consacrés à l'étude des profils de raies.

REFERENCES DU CHAPITRE II

- [ALI87] Aliev M.R., Papousek D., Urban S. *J. Mol. Spectrosc.* 124,285 (1976).
- [BAR52] Barrow G.M., McKean D.C. *Proc. R. Soc. Lond. A* 213, 27 (1952).
- [BEN81] Bensari-Zizi N., Alamichel C. *Mol. Phys.* 43,1255 (1981).
- [BEN82-1] Bensari-Zizi N., Alamichel C., Guelachvili G. *Can. J. Phys.* 60,825 (1982).
- [BEN82-2] Bensari-Zizi N., Alamichel C. *Can. J. Phys.* 60,1661 (1982).
- [BRO02] Brown L.R., Sams R.L., Kleiner I., Cottaz C., Sagui L. *J. Mol. Spectrosc.* 215(2), 178 (2002).
- [DAN81] Dang-Nhu M., Morillon-Chapey M., Graner G., Guelachvili G. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 26, 515 (1981).
- [DAN82] Dang-Nhu. M, Morillon-Chapey M., Graner G., Guelachvili G. *Can J Phys* 60, 1328 (1982).
- [DEB84] De Bièvre P., Gallet M., Holden N.E., Barnes I.L. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 13, 809 (1984).
- [DIC57] Dickson AD, Mills IM, Crawford B Jr. *Vibrational intensities. VIII CH₃ and CD₃ chloride, bromide and iodide.* *J. Chem. Phys.* 1957;27;445-55
- [FISC03] Fisher J., Gamache R.R., Goldman A., Rothman L.S., Perrin A. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 82, 401 (2003).
- [FLA81] Flaud J.M., Camy-Peyret C., Toth R.A. *Water Vapour Line Parameters from Microwave to Medium Infrared.* Pergamon press, Oxford (1981).
- [GEI09] Jacquinet-Husson N., Scott N.A., Chédin A., Crépeau L., Armante R., Capelle V., Orphal J., Coustenis A., Barbe A., Birk M., Brown L.R., Camy-Peyret C., Claveau C., Chance K., Christidis N., Clerbaux C., Coheur P.F., Dana V., Daumont L., Debacker-Barilly M.R., Di Lonardo G., Flaud J.M., Goldman A., Hamdouni A., Hess M., Hurley M.D., Jacquemart D., Kleiner I., Köpke P., Mandin J.Y., Massie S., Mikhailenko S., Nemtchinov V., Nikitin A., Newnham D., Perrin A., Perevalov V.I., Pinnock S., Régalia-Jarlot L., Rinsland C.P., Rublev A., Schreier F., Schult L., Smith K.M., Tashkun S.A., Teffo J.L., Toth R.A., Tyuterev V.L.G., Vander Auwera J., Varanasi P., Wagner G. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 109, 1043 (2009).
- [HER55] Herman R., Wallis R.F. *J. Chem. Phys.* 23, 637 (1955).
- [HIT08] Rothman L.S., Gordon I.E., Barbe A., Benner D.C., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Brown L.R., Campargue A., Champion J.P., Chance K., Coudert L.H., Dana V., Devi V.M., Fally S., Flaud J.M., Gamache R.R., Goldmanm A., Jacquemart D., Kleiner I., Lacombe N., Lafferty Q.J., Mandin J.Y., Massie S.T., Mikhailenko S.N., Miller C.E., Moazzen-Ahmadi N., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Orphal J., Perevalov V.I., Perrin A., Predoi-Cross A., Rinsland C.P., Rotge M., Imeckova M.S., Smith M.A.H., Sung K., Tashkun S.A., Tennyson J., Toth R.A., Vandaele A.C., Vander Auwera J. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 110, 533 (2009).
- [JEN81] Jensen P., Brodersen S., Guelachvili G. *J. Mol. Spectrosc.* 88, 378 (1981).
- [KWA04] Kwabia Tchana F., Kleiner I., Orphal J., Lacombe N., Bouba O. *J. Mol. Spectrosc.* 228, 441 (2004).
- [LAD30] Ladenbourg Z. *Phys.* 65, 200 (1930).
- [MAR77] Margolis J.S., Toth R.A. *J. Mol. Spectrosc.* 66, 30 (1977).
- [MAR78] Margolis J.S. *J. Mol. Spectrosc.* 70, 257 (1978).
- [MIL04] Miller CE, Brown LR. *J. Mol. Spectrosc.* 228, 329 (2004).
- [MOR69] Morillon-Chapey M., Graner G. *J. Mol. Spectrosc.* 31, 155 (1969).
- [NIK05-1] Nikitin A., Champion J.P., Bürger H. *J. Mol. Spectrosc.* 230, 174 (2005).

- [NIK05-2] Nikitin A., Champion J.P. J. Mol. Spectrosc. 230, 68 (2005).
- [RIN05] Rinsland C.P., Dufour G., Boone C., Bernath P., Chiou L. Geophys. Res. Lett. 32, L20803 (2005).
- [SHA04] Sharpe S.W., Johnson T.J., Sams R.L., Chu P.M., Rhoderick G.C., Johnson P.A. Appl. Spectrosc. 58, 1452 (2004).
- [TAR65] Tarrago G. Cah. Phys. 19, 149 (1965).
- [TAR84] Tarrago G., Ulenikov O. N., Poussigue G. J. Phys. 45, 1429-1447 (1984)
- [TAR86] Tarrago G., Delaveau M. J. Mol. Spectrosc. 119, 418 (1986).
- [TOTH] Toth R.A. "Linelist of water vapor parameters from 500 to 8000 cm-1," see <http://mark4sun.jpl.nasa.gov/data/spec/H2O>.

Chapitre III : Profils de raies

INTRODUCTION

Le profil spectral d'une raie d'absorption est caractérisé par sa position mais aussi par un profil analytique normalisé et un paramètre d'intensité. Le profil normalisé utilisé dépendra de plusieurs paramètres, dits paramètres de raies, qui sont le reflet des phénomènes physiques qui se produisent dans un système gazeux ; ce système gazeux étant composé d'une molécule absorbante et d'une ou plusieurs molécules perturbatrices.

Nous allons définir dans la première section ce que nous appelons le paramètre d'élargissement. Ce paramètre est une somme de différentes contributions correspondant à différents phénomènes physiques, tels que l'élargissement naturel, l'élargissement Doppler et l'élargissement collisionnel. Plusieurs profils peuvent être utilisés pour modéliser ces différents phénomènes. Les plus courants sont les profils lorentzien, gaussien et Voigt ; leur domaine de validité dépend des conditions expérimentales. Mais il existe d'autres profils qui permettent de modéliser des effets plus fins, tels que le rétrécissement collisionnel.

Comme nous l'avons énoncé précédemment, tous ces profils sont définis par un paramètre d'élargissement, parmi lesquels l'élargissement collisionnel. Celui-ci peut être déterminé expérimentalement ou théoriquement. Dans la seconde section, nous présenterons succinctement le principe du calcul théorique permettant de déterminer ces élargissements collisionnels.

Dans un système où le nombre de collisions entre molécules est élevé, il se produit des redistributions de population entre niveaux d'énergie. C'est le phénomène d'interférence collisionnelle ou du terme anglais « line mixing ». Cet effet se traduit sur les spectres par un écart plus ou moins important au profil obtenu en sommant des profils individuels. Dans la dernière section, nous décrirons la méthode développée pour prendre en compte ce phénomène d'interférence collisionnelle ou « line mixing » dans la modélisation des spectres.

III-1 Elargissement d'une raie d'absorption

Le nombre d'ondes ω_0 , provenant de l'absorption d'un rayonnement électromagnétique, pour une transition de la molécule d'un niveau d'énergie E_1 à un autre niveau d'énergie E_2 ($E_1 < E_2$) est défini par la relation :

$$\omega_0 = \frac{E_2 - E_1}{hc} . \quad \text{[III-1]}$$

L'absorption induite par cette transition n'est pas monochromatique mais elle s'étend sur les fréquences voisines de ω_0 .

L'intensité transmise I_t d'un rayonnement de nombre d'ondes ω à travers une colonne de gaz de longueur L est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$I_t(\omega) = I_0(\omega) \cdot \exp(-\alpha(\omega)L) , \quad \text{[III-2]}$$

où I_0 est l'intensité initiale du rayonnement et $\alpha(\omega)$ le coefficient d'absorption s'exprimant comme l'inverse d'une longueur. Le profil spectral d'une raie d'absorption est décrit analytiquement en définissant le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ autour de ω_0 à l'aide d'un profil spectral normalisé $\Phi(\omega - \omega_0)$:

$$\alpha(\omega - \omega_0) = S \Phi(\omega - \omega_0) \quad \text{avec} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(\omega - \omega_0) d\omega = 1 , \quad \text{[III-3]}$$

où S est l'intensité de la raie.

Le but des sections qui suivent est de décrire les principaux phénomènes physiques qui conduisent à une modification de la forme des profils d'absorption. Il faut noter que des effets supplémentaires dus à l'expérience peuvent modifier le profil d'absorption apparent. En effet, le signal observé à la sortie d'un spectromètre résulte de la convolution entre la transmission réelle et la fonction d'appareil du dispositif. Cet aspect sera défini et traité dans le Chapitre IV.

A. Elargissement naturel

L'élargissement naturel d'une raie d'absorption peut être expliqué qualitativement grâce au principe d'incertitude de Heisenberg $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$. Celui-ci indique qu'un niveau d'énergie dont la durée de vie est Δt a une certaine expansion $\Delta E \geq \frac{\hbar}{\Delta t}$. Ceci a pour conséquence l'apparition d'une incertitude sur la position de la raie d'absorption qui est ainsi

élargie (Figure III.1) Sa demi-largeur naturelle γ_N est donnée par la somme des expansions des deux niveaux intervenant dans la transition, et s'écrit alors en nombre d'ondes comme

$$\gamma_N = \frac{1}{4\pi c} \left[\frac{1}{\Delta t_1} + \frac{1}{\Delta t_2} \right]. \quad [\text{III-4}]$$

Le profil normalisé associé au phénomène d'élargissement naturel est de forme lorentzienne et s'exprime comme :

$$\Phi(\omega - \omega_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_N}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma_N^2}, \quad [\text{III-5}]$$

où γ_N est la largeur naturelle à mi-hauteur. Il peut être montré que la constante d'amortissement $2\gamma_N$ de l'oscillateur de la molécule absorbante est liée à l'inverse des durées de vie des niveaux en jeu [DEM81] ce qui permet de retrouver l'expression [III-4].

Le temps de vie des niveaux est en fait limité par des processus radiatifs (émission spontanée, émission stimulée, ...) provoquant des dépopulations des niveaux d'énergie. Outre ces processus radiatifs, d'autres phénomènes non radiatifs peuvent également provoquer des dépopulations des niveaux d'énergie (comme par exemple les collisions entre molécules, avec des parois, ...) réduisant ainsi de façon importante le temps de vie des niveaux. Ceci conduit donc à un élargissement supplémentaire qui devra être considéré en utilisant $\gamma_N + \gamma_{NR}$ dans l'expression [III-5] à la place de γ_N , γ_{NR} étant une seconde constante d'amortissement représentant les contributions non-radiatives.

Dans l'infrarouge, les temps de vie des niveaux d'énergie sont tels que la largeur naturelle d'une raie de rotation-vibration est très faible (de l'ordre de 10^{-8}cm^{-1}). Les phénomènes expliqués dans la suite de ce Chapitre sont d'ordre de grandeur supérieur, ce qui implique que cet élargissement naturel est négligeable.

B. Elargissement Doppler

L'élargissement Doppler trouve son origine dans les mouvements thermiques des molécules absorbantes. Si nous considérons une molécule optiquement active ayant une vitesse \vec{v} , celle-ci va percevoir dans son système propre de coordonnées la fréquence du rayonnement électromagnétique ω avec une fréquence déplacée ω_d

$$\omega_d = \omega - \vec{k} \cdot \vec{v}, \quad [\text{III-6}]$$

où \vec{k} est le vecteur d'onde du rayonnement infrarouge. La molécule va donc percevoir la fréquence du rayonnement infrarouge avec une valeur plus élevée si elle se rapproche de la source du faisceau et inversement. Pour qu'il puisse y avoir absorption, il faudra donc que la fréquence de la radiation soit telle que ω_d coïncide avec la fréquence de transition ω_0 entre deux niveaux d'énergie de la molécule absorbante. Si la molécule se déplace le long de l'axe de propagation du faisceau avec une vitesse v_z , le rayonnement sera absorbé lorsqu'il aura une fréquence ω_d

$$\omega_d = \omega_0 \left(1 \pm \frac{v_z}{c}\right), \quad \text{[III-7]}$$

où le signe + est utilisé si la molécule s'éloigne de la source et inversement.

Lorsqu'il y a équilibre thermique, la distribution de vitesse des molécules en phase gazeuse répond à la loi de Maxwell-Boltzmann. Celle-ci donne le nombre de molécules $n_i(v_z)$ dans un niveau d'énergie E_i ayant une vitesse comprise entre v_z et $v_z + dv_z$ par unité de volume à une température T

$$n_i(v_z)dv_z = \frac{N_i}{v_p \sqrt{\pi}} \exp\left(-\left(\frac{v_z}{v_p}\right)^2\right) dv_z, \quad \text{[III-8]}$$

où N_i est le nombre total de molécules par unité de volume dans le niveau E_i , $v_p = \sqrt{\frac{2kt}{m}}$ est la vitesse la plus probable avec m représentant la masse de la molécule.

En insérant dans cette expression l'Equation [III-7], le nombre de molécules $n_i(\omega)$ avec des fréquences d'absorption déplacées de ω_0 vers l'intervalle $[\omega, \omega+d\omega]$ est déterminé. Sachant que la puissance absorbée est proportionnelle à cette densité $n_i(\omega)$, l'expression du profil de la raie élargie par effet Doppler est donnée par

$$\Phi(\omega - \omega_0) = I_0 \exp\left(-\left(\frac{c(\omega - \omega_0)}{\omega_0 v_p}\right)^2\right). \quad \text{[III-9]}$$

Le profil Doppler a donc une forme gaussienne dont l'expression normalisée est

$$\Phi_D(\omega - \omega_0) = \frac{1}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left(-\ln 2 \left(\frac{\omega - \omega_0}{\gamma_D}\right)^2\right). \quad \text{[III-10]}$$

γ_D est la mi-largeur à mi-hauteur Doppler donnée en nombre d'ondes par

$$\gamma_D = \left(\frac{\omega_0}{c} \right) \sqrt{\frac{2RT \ln 2}{M}} = 3.581 \times 10^{-7} \omega_0 \sqrt{\frac{T}{M}}, \quad [\text{III-11}]$$

où R est la constante des gaz parfaits, M la masse molaire et T la température en Kelvin. L'ordre de grandeur de cette largeur à mi-hauteur est de 10^{-3}cm^{-1} dans l'infrarouge moyen, cet élargissement est donc bien plus important que celui dû à l'élargissement naturel. Il est à remarquer que cette largeur est indépendante de la pression. Pour des pressions élevées, les collisions intermoléculaires provoquent un élargissement du profil de la raie qui peut être plus important que cet élargissement Doppler.

C. Elargissement et déplacement collisionnel

L'effet des collisions entre molécules se traduit principalement par un élargissement des raies, mais aussi par un déplacement du nombre d'ondes central du profil d'absorption.

Un rayonnement peut être absorbé par une molécule optiquement active en interaction avec une autre molécule si sa fréquence en nombre d'ondes vaut ω_{12} .

$$\omega_{12} = \frac{|E_2(R) - E_1(R)|}{hc}, \quad [\text{III-12}]$$

avec R distance entre les molécules au moment de la transition, celle-ci étant supposée instantanée par rapport à la durée de collision.

Dans un mélange gazeux, la distance R entre chaque paire de molécules varie en permanence et respecte une distribution autour d'une valeur moyenne \bar{R} . En raison de toutes les interactions se produisant dans le mélange, l'absorption montre une distribution en fréquence autour d'une valeur $\omega_{12}(R_m)$ où l'absorption est maximale. La valeur ω_{12} ne correspond pas nécessairement à ω_0 de la molécule active non perturbée, la différence $\Delta\omega = \omega_{12}(R_m) - \omega_0$ étant dépendante des déplacements relatifs des niveaux d'énergie de la molécule absorbante lorsque la distance entre les molécules en interaction est R_m . Ce déplacement en fréquence de la raie d'absorption est en général causé principalement par les collisions élastiques et il amène une différence d'énergie $\Delta E = \hbar \Delta\omega$ par rapport à une distribution de fréquences centrée sur ω_0 qui est compensée par l'énergie cinétique des partenaires en collision. Ainsi, si on a un déplacement $\Delta\omega$ positif, l'énergie cinétique du système sera plus faible après la collision qu'avant.

Outre les collisions élastiques, il existe également des collisions inélastiques durant lesquelles l'énergie interne des molécules en collision peut être transférée partiellement ou totalement à une autre molécule en énergie de translation du système en collision. Ces collisions inélastiques consistent donc en un processus supplémentaire non-radiatif de

dépopulation des niveaux d'énergie via des transitions collisionnelles. Il est évident que l'effet de ce nouveau processus est d'autant plus important que le nombre de collisions est élevé, par conséquent que la densité des molécules, c'est-à-dire la pression, sera importante.

Le profil tenant compte des collisions élastiques et inélastiques est de forme lorentzienne :

$$\Phi(\omega - \omega_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_L}{(\omega - \omega_0 - \delta_L)^2 + \gamma_L^2} . \quad [\text{III-13}]$$

Ce profil est obtenu en supposant que le parcours entre deux collisions se fait avec une vitesse moyenne constante pour la molécule absorbante. δ_L est le déplacement (exprimé en cm^{-1}) par la pression des différents gaz (y compris le gaz absorbant, pour lequel on parle de coefficient d'autodéplacement). δ_L est défini par l'Equation suivante :

$$\delta_L = \delta_{L_a}^0 P_a + \sum_p \delta_{L_p}^0 P_p . \quad [\text{III-14}]$$

$\delta_{L_a}^0$ l'élargissement induit par le gaz absorbant, P_a la pression de gaz absorbant, $\delta_{L_p}^0$ l'élargissement induit par le gaz perturbateur p , P_p la pression du gaz perturbateur p . Les coefficients de déplacement $\delta_{L_{x=a \text{ ou } p}}^0$ sont de l'ordre de quelques $10^{-3} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$; ils sont susceptibles de présenter une forte dépendance vibrationnelle et rotationnelle.

γ_L s'exprime comme une somme de termes, chacun proportionnel à la pression partielle P des gaz responsables de l'élargissement des raies par collision, soit:

$$\gamma_L = \gamma_{L_a}^0 P_a + \sum_p \gamma_{L_p}^0 P_p , \quad [\text{III-15}]$$

où $\gamma_{L_a}^0$ est le coefficient d'élargissement à pression unité (exprimé en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$) des raies du gaz actif ou absorbant, P_a est la pression partielle de gaz actif. $\gamma_{L_p}^0$ est le coefficient d'élargissement à pression unité des gaz perturbateurs, P_p les pressions partielles des gaz perturbateurs. Les paramètres $\gamma_{L_{x=a \text{ ou } p}}^0$ varient entre $10^{-2} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ et quelques $10^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ selon les gaz considérés.

Les coefficients γ_L^0 dépendent de la température, cette dépendance peut être modélisée [VAR97] ;

$$\gamma_L^0(T) = \gamma_L^0(T') \left[\frac{T}{T'} \right]^n , \quad [\text{III-16}]$$

où le coefficient n dépend du gaz étudié, du gaz perturbateur, et de la raie étudiée.

De même, la dépendance en température des coefficients de déplacement est modélisée par :

$$\delta_L^0(T) = \delta_L^0(T) \left[\frac{T}{T'} \right]^n, \quad \text{[III-17]}$$

où le coefficient n dépend du gaz absorbant, du gaz perturbateur et de la raie étudiée.

D. Profil de Voigt

La comparaison des ordres de grandeur des différents élargissements dus aux différents phénomènes physiques montre que l'on peut négliger l'élargissement naturel par rapport aux élargissements dus à l'effet Doppler et à l'effet des collisions. Lorsque l'on tient compte à la fois de l'effet Doppler et de l'effet des chocs moléculaires, le coefficient d'absorption est, en première approximation (si les effets Doppler et collisionnels ne sont pas corrélés), le produit de convolution d'une gaussienne et d'une lorentzienne. Le profil de la raie $\Phi(\omega - \omega_0)$ est alors modélisé par un profil de Voigt; il s'écrit:

$$\Phi(\omega - \omega_0) = \frac{1}{\gamma_D} \sqrt{\ln 2} k(x, y) \quad \text{[III-18]}$$

où $k(x, y)$ est le profil réduit de Voigt, avec :

$$\left. \begin{aligned} x &= \sqrt{\ln 2} \frac{(\omega - \omega_0 - \delta_L)}{\gamma_D} \\ y &= \sqrt{\ln 2} \frac{\gamma_L}{\gamma_D} \end{aligned} \right\} \text{ avec } k(x, y) = \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{y^2 + (x-t)^2} dt . \quad \text{[III-19]}$$

Ce profil peut également être exprimé comme la partie réelle de la fonction erreur complexe

$$\Phi_V(x, y, A) = A \operatorname{Re}[W(x, y)] , \quad \text{[III-20]}$$

où

$$W(x, y) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{x + iy - t} dt . \quad \text{[III-21]}$$

Une étude assez complète de ce profil a été faite par Armstrong [ARM67]. Ce profil tend évidemment vers un profil gaussien lorsque y tend vers 0 et vers un profil lorentzien lorsque y tend vers l'infini. La Figure III.1 permet d'observer la différence entre profils gaussien, lorentzien et Voigt normalisés.

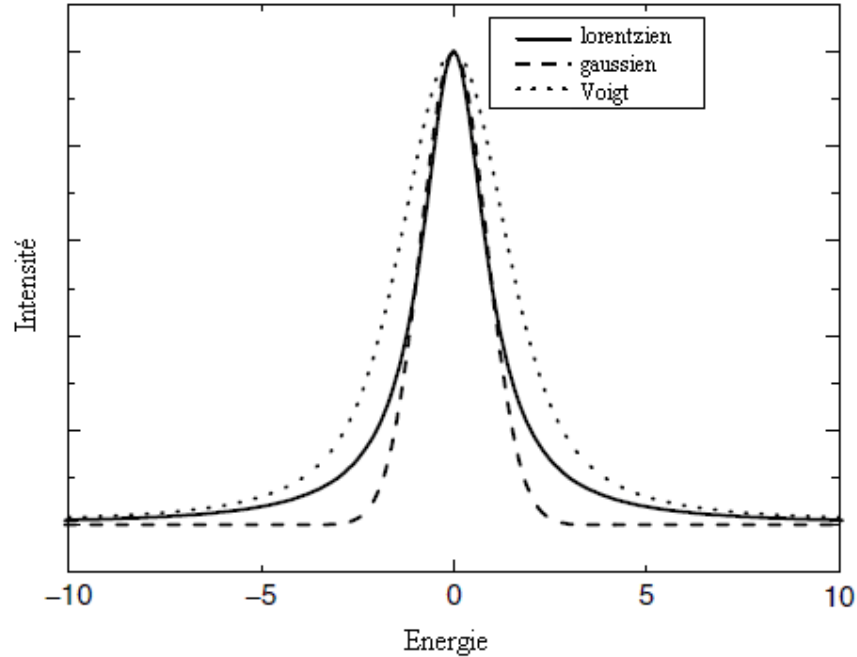


Figure III.1 Profil gaussien, lorentzien et Voigt normalisés [HES07]

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

Grâce aux performances actuelles des spectromètres à très haute résolution, de faibles écarts significatifs au profil de Voigt ont pu être observés. Des profils de raies plus élaborés sont utilisés pour décrire ces effets : ils sont susceptibles de prendre en compte la corrélation entre l'effet Doppler et l'effet des collisions (effet Dicke), la dépendance statistique de l'élargissement et du rétrécissement collisionnel, ainsi que de la dépendance en vitesse de l'élargissement collisionnel. En plus de ces effets, pour un système gazeux à pression élevée, des redistributions de population entre différents niveaux provoquent des modifications plus ou moins importantes du profil de raie. On appelle ce phénomène : interférences collisionnelles ou line mixing.

Outre leur effet d'élargissement et de déplacement de raie, les collisions entraînent une perturbation du mouvement de translation des molécules actives. Lorsque la pression est non nulle, les collisions avec changement de vitesse provoquent un confinement moléculaire ; la vitesse moyenne des molécules actives est plus faible que s'il n'y avait pas de collisions et donc l'élargissement Doppler est diminué. Il y a rétrécissement collisionnel du profil Doppler. En considérant cet effet fin, le profil associé à l'élargissement Doppler est gaussien à pression nulle et lorentzien à pression plus élevée avec une largeur à mi-hauteur inversement proportionnelle à la pression.

C'est Dicke qui le premier mis théoriquement cet effet en évidence par analyse de Fourier pour le cas d'une particule enfermée dans une boîte de longueur L inférieur à λ , λ étant la longueur d'onde de la radiation absorbée ou émise [DIC53]. Cet effet peut être compris qualitativement grâce au principe d'incertitude d'Heisenberg $\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{2\pi}$ [VAR84].

Lorsqu'une molécule absorbe un photon d'énergie $\frac{hc}{\lambda}$, sa position est connue avec une incertitude Δx qui est plus grande que $\frac{\lambda}{2\pi}$. La vitesse qui intervient alors dans l'élargissement Doppler est la vitesse moyennée sur le déplacement $\frac{\lambda}{2\pi}$. Dans le cas où il y a peu de collisions (grand libre parcours), cette vitesse moyennée est identique à la vitesse instantanée et le profil Doppler est alors gaussien. Dans le cas où il y a beaucoup de collisions (faible libre parcours), la vitesse moyennée sur $\frac{\lambda}{2\pi}$ est beaucoup plus faible et l'élargissement Doppler est réduit.

Les collisions ont ainsi des effets sur le mouvement de translation de l'oscillateur représentant la molécule active et sur ses niveaux d'énergie. Il faut donc traiter ces effets simultanément pour modéliser correctement la forme des raies d'absorption.

Modèle de Galatry

Le modèle mis au point par Galatry [GAL61] (appelé aussi modèle de "collisions douces", ou modèle de mouvement brownien), est approprié pour décrire le mouvement de molécules lourdes dans un environnement de molécules légères ; la variation de la vitesse lors d'une collision est alors très faible par rapport à la vitesse thermique. Les vitesses avant et après le choc sont alors fortement corrélées, alors que si l'on regarde une collision unique, son effet est tout à fait négligeable. C'est l'effet de l'ensemble des collisions, qui contribue à un changement de vitesse. Dans ce modèle un paramètre β rend compte de l'importance du rétrécissement collisionnel. Ce paramètre, exprimé en cm^{-1} , est proportionnel à la fréquence effective des collisions, qui définit le temps $\tau_v = \frac{1}{c\beta}$ au bout duquel la vitesse de la molécule a été modifiée.

Le profil de Galatry s'écrit :

$$\Phi(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \operatorname{Re} \left[\int_0^{+\infty} \exp \left(-ixt - yt + \frac{1}{2z^2} [1 - zt - \exp(-zt)] \right) dt \right], \quad [\text{III-22}]$$

avec $z = \sqrt{\ln 2} \frac{\beta}{\gamma_D}$, x et y étant définis comme indiqué dans l'Equation [III-19].

Modèle de Rautian

Dans le modèle de Rautian [RAU67], on considère que la variation de vitesse pendant la collision est grande devant la vitesse thermique. Il s'applique donc plus particulièrement à l'étude du comportement de molécules légères dans un environnement de molécules lourdes. On parlera du modèle de "collisions dures", chaque collision changeant considérablement la vitesse de la molécule. Contrairement au modèle de Galatry, les vitesses avant et après le choc sont indépendantes. Ce modèle introduit un paramètre de rétrécissement β' , exprimé en cm^{-1} , et qui est proportionnel à la fréquence réelle des collisions. Cette fréquence définit le temps moyen $\tau_v = \frac{1}{c\beta'}$ entre deux collisions successives.

Le profil de Rautian s'écrit :

$$\Phi(x, y, z) = \operatorname{Re} \left[\frac{W(\xi = x + i(y + z'))}{1 - \sqrt{\pi} z' W(\xi = x + i(y + z'))} \right], \quad [\text{III-23}]$$

avec $W(\xi = x + i(y + z'))$ la fonction de probabilité complexe introduit dans l'Equation III-21, x et y étant définis comme indiqué dans l'Equation [III-19].

Pour le profil de Galatry ou pour celui de Rautian, les paramètres β et β' sont proportionnels à la pression P du gaz perturbateur :

$$\beta = \sum_p \beta_p^0 P_p \quad \text{et} \quad \beta' = \sum_p \beta_p'^0 P_p, \quad [\text{III-24}]$$

où β_p^0 et $\beta_p'^0$ sont les coefficients de rétrécissement collisionnel par le gaz perturbateur p . Lorsque les paramètres β ou β' tendent vers zéro, les profils de Galatry ou de Rautian tendent vers un profil de Voigt. Notons que la dépendance en température de ces coefficients peut être modélisée de manière similaire à celle des coefficients d'élargissement et de déplacement par la pression.

Outre le rétrécissement collisionnel du profil Doppler, il faut également tenir compte, surtout pour des pressions de mélanges gazeux menant à d'importantes largeurs collisionnelles, de la dépendance en vitesse des sections efficaces de collision, dépendance qui contribue à

expliquer la dépendance bien connue des élargissements collisionnels vis-à-vis de la température. Un modèle plus exact consiste en une superposition de profils lorentziens, chacun des profils étant associé à une classe de vitesses. Cette somme pondérée de lorentziennes présente une absorption plus importante au sommet de la raie, et les ailes sont plus étendues que pour une simple lorentzienne. L'amplitude de ces différences de vitesses dépend de la masse du perturbateur et du potentiel d'interaction. Nous ne discuterons pas du calcul permettant de prendre en compte cet effet ; nous nous contenterons de citer quelques travaux sur ce sujet.

- thèse de Christophe Lerot: Spectroscopie diode-laser : Etude des paramètres collisionnels des raies d'absorption de molécules de type méthyle (CH_3X) [LER05].
- Henry *et col.*: somme pondérée de profils lorentziens (WSL pour *Weighted Sum of Lorentzian*) [HEN96].
- Rohart *et col.* : profil de Voigt dépendant de la vitesse (SDV pour *Speed Dependent Voigt*) [ROH07]

III-2 Théorie de l'élargissement collisionnel

Nous avons vu dans la section précédente que de nombreux phénomènes physiques entrent en jeu dans la détermination du profil des raies d'absorption. L'étude expérimentale du profil de raie permet d'obtenir des informations sur l'importance de ces différents effets pour un mélange gazeux donné.

Dans des situations non réalisables expérimentalement (par exemple, très haute ou très basse température), un calcul théorique des paramètres collisionnels des raies d'absorption peut être réalisé pour obtenir des informations sur leurs dépendances vis-à-vis de la pression, des nombres quantiques J et K mais aussi de la température. Par le calcul théorique, il sera également possible d'obtenir des valeurs d'élargissements collisionnels non mesurables expérimentalement (valeurs des nombres quantiques J et K très élevée).

Les théories les plus couramment utilisées sont basées sur l'approximation d'impact qui a d'abord été introduite par Lorentz [LOR06]. Cette approximation consiste à considérer que l'élargissement des raies est dû à l'interruption de l'absorption du train d'ondes électromagnétiques lors de collisions moléculaires, ce qui conduit à des déphasages de la radiation émise ou absorbée. Ultérieurement, différents auteurs ont amélioré la théorie de Lorentz (par exemple [WEI33], [FOL46], [MIZ51]) mais une limite subsistait dans ces

modèles. L'effet des collisions inélastiques qui induisent des transitions non radiatives (transitions collisionnelles) n'était pas pris en compte et la dépendance rotationnelle des coefficients d'élargissement collisionnel ne pouvait ainsi être expliquée. En 1949, Anderson [AND49] fut le premier à introduire l'effet des collisions inélastiques dans une théorie semi-classique. Dans celle-ci, les degrés de liberté internes des molécules sont traités quantiquement (niveaux de vibration et de rotation) alors que les degrés de liberté externes sont traités classiquement, sous forme de trajectoire. Par la suite, Tsao et Curnutte [TSA62] reformalisèrent la théorie d'Anderson pour conduire au modèle ATC (Anderson-Tsao-Curnutte). Birnbaum [BIR69] a fait un bilan de ce formalisme ATC et des hypothèses sur lesquelles il repose.

A. Formalisme ATC

La section différentielle de collision $S_2(v,b)$, développée au second ordre par rapport au potentiel intermoléculaire, dépend de la vitesse (ou de l'énergie) de la collision et du paramètre d'impact b .

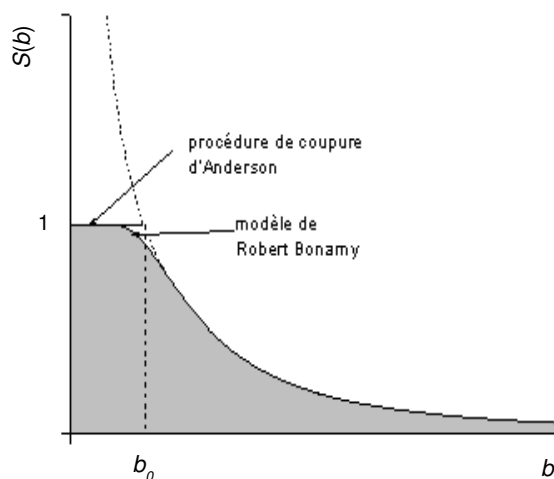


Figure III.2 Principe de coupure d'Anderson

Une difficulté majeure réside dans le fait que cette section diverge pour les faibles valeurs de b , difficulté levée par Anderson qui propose une procédure de « cut-off » à partir de la valeur maximale b_0 pour laquelle $S_2(b_0)=1$. La théorie ATC donne des résultats raisonnables lorsque b_0 est supérieur à σ , diamètre cinétique, c'est-à-dire lorsque la plupart des chocs efficaces ont lieu à longue portée. C'est le cas pour des molécules fortement polaires.

En revanche, lorsque les interactions sont plus faibles, le modèle ATC est non physique ($b_0 < \sigma$) et les résultats peuvent être peu réalistes.

B. Modèle de Robert-Bonamy

Pour pallier ces difficultés, Robert et Bonamy [ROB79] ont proposé en 1979 un modèle plus réaliste dans lequel :

- une exponentiation du terme $S_2(b,v)$ permet d'éviter la divergence pour les faibles paramètres d'impact,
- le potentiel intermoléculaire comporte à la fois des contributions longues et courtes distances.

La trajectoire est pilotée par la partie isotrope du potentiel intermoléculaire. Ainsi, cette trajectoire, qui physiquement n'est pas rectiligne, est approximée au voisinage de la plus courte approche par sa parabole osculatrice (Fig III.3). Le modèle consiste finalement à utiliser une trajectoire rectiligne décrite à vitesse variable.

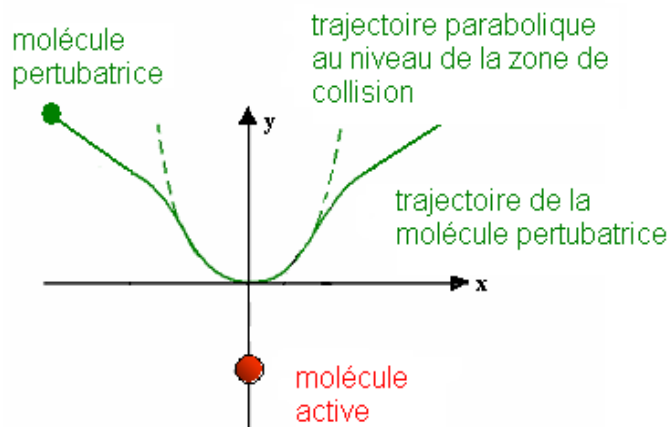


Figure III.3 Trajectoire classique dans le modèle Robert-Bonamy

Calcul de la matrice de collision S

Nous considérons un système binaire, composé d'une molécule active notée a et d'une molécule perturbatrice notée p . L'Hamiltonien de ce système peut s'écrire :

$$\hat{H} = \hat{H}_a + \hat{H}_p + \hat{V}(t), \quad \text{[III-25]}$$

où \hat{H}_a et \hat{H}_p sont les Hamiltoniens indépendants du temps de la molécule active et du perturbateur et $\hat{V}(t)$ est le potentiel intermoléculaire. L'effet de ce potentiel est traduit au moyen de l'opérateur de diffusion S .

La relation entre la matrice S et le potentiel est la suivante :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{S} = \hat{V}_{\text{int}} \hat{S} , \quad \text{[III-26]}$$

où \hat{V}_{int} est la représentation d'interaction du potentiel définie par :

$$\hat{V}_{\text{int}}(t) = e^{i/\hbar(\hat{H}_a + \hat{H}_p)t} \hat{V}(t) e^{-i/\hbar(\hat{H}_a + \hat{H}_p)t} . \quad \text{[III-27]}$$

La section efficace de collision, σ_{fi} , s'exprime en fonction des éléments diagonaux de la matrice S par

$$\sigma_{fi} = \left\langle 1 - (\hat{S}_{ii} \hat{S}_{ff}) \right\rangle_{b,v,2} = \int_0^{\infty} 2\pi b db S_2(b, v, j_2) . \quad \text{[III-28]}$$

Dans le modèle semi-classique proposé par Robert et Bonamy, la section différentielle de collision à l'ordre 2 définie par Anderson et Tsao et Curnutte comme

$$S_2(b, v, j_2) = S_2^{\text{outer},i} + S_2^{\text{outer},f} + S_2^{\text{middle}} \quad \text{[III-29]}$$

est remplacée par la quantité

$$S_2(b, v, j_2) = 1 - e^{-(S_2^{\text{outer},i} + S_2^{\text{outer},f} + S_2^{\text{middle}})} . \quad \text{[III-30]}$$

L'exponentialisation des termes du second ordre permet d'éviter la divergence de la section différentielle de collision pour les faibles paramètres d'impact et donc la procédure arbitraire de coupure.

En général, la matrice S est complexe. On obtient finalement les expressions de la largeur et du déplacement de la raie fi par

$$\gamma_{fi} = \frac{n_p}{2\pi c} \left\langle 1 - \text{Re}(\hat{S}_{ii} \hat{S}_{ff}) \right\rangle_{b,v,2} \quad \text{et} \quad \text{[III-31]}$$

$$\delta_{fi} = \frac{n_p}{2\pi c} \left\langle \text{Im}(\hat{S}_{ii} \hat{S}_{ff}) \right\rangle_{b,v,2} , \quad \text{[III-32]}$$

où n_p est la densité numérique du perturbateur et c la vitesse de la lumière. Pour une transition entre deux états quantiques i et f de la molécule active, une moyenne doit être effectuée sur les paramètres classiques b et v ainsi que sur les degrés de liberté quantiques du perturbateur, notés 2 (dans cette Equation, la moyenne des vitesses est utilisée. Il est aussi possible d'utiliser la vitesse moyenne pour simplifier le calcul des largeurs et déplacements).

Potentiel d'interaction

En plus des potentiels d'interaction définis par Anderson, Tsao et Curnutte, un potentiel d'interaction atome-atome, composé d'une superposition d'interactions de type Lennard-Jones entre chaque atome de la molécule active et chaque atome de la molécule perturbatrice, est ajouté :

$$V_{\text{atome-atome}} = \sum_{g,h} 4\varepsilon_{gh} \left[\left(\frac{\sigma_{gh}}{r_{1g,2h}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{gh}}{r_{1g,2h}} \right)^6 \right], \quad \text{[III-33]}$$

ε et σ sont les coefficients de Lennard-Jones correspondants à chaque couple d'atomes gh et $r_{1g,2h}$ est la distance entre l'atome g de la première molécule et l'atome h de la seconde. Les éléments diagonaux de ε et σ sont tabulés pour chaque molécule. Les éléments non diagonaux s'obtiennent par les règles de combinaison de Lorente-Berthelot [MAS69, OOB72] :

$$\sigma_{gh} = \frac{\sigma_{gg} + \sigma_{hh}}{2} \quad \text{[III-34]}$$

$$\varepsilon_{gh} = \sqrt{\varepsilon_{gg} \cdot \varepsilon_{hh}} \quad \text{[III-35]}$$

Modifications au modèle de Robert-Bonamy

Beaucoup de travaux ont été réalisés pour améliorer la description des trajectoires et des énergies potentielles des molécules afin d'augmenter la justesse des résultats. Récemment Ma *et col.* [MA07] ont remarqué des hypothèses non valides dans le formalisme de Robert-Bonamy et ont proposé un formalisme modifié de Robert-Bonamy.

Méthode de calcul du potentiel d'interaction

La méthode de Robert-Bonamy utilise un potentiel d'interaction de forme analytique. Les résultats obtenus dépendent fortement des paramètres du potentiel. Il est possible d'ajuster un certain nombre de paramètres à partir d'une série de données expérimentales. Cependant une telle technique ne permet pas toujours de donner une justification physique pour les paramètres du potentiel ainsi ajustés. Il est aussi possible de développer des surfaces d'énergie potentielle *ab initio*. Ces surfaces sont alors utilisées pour obtenir les paramètres d'élargissement. Il existe un grand nombre de méthodes *ab initio*, plus ou moins adaptées à chaque molécule étudiée (Hartree Fock [HAR28][FOC30], Möller-Plesset [MOL34], Coupled-Cluster [GAU98]). Comparées aux autres méthodes, l'avantage des méthodes *ab initio* est qu'elles ne sont pas ajustées à partir de données expérimentales, en contre partie le

temps de calcul peut être long. La Table suivante donne quelques références pour le calcul des coefficients d'élargissement pour différents types de systèmes.

Table III.1 Exemple de références pour différents types d'interactions

$\downarrow (p) \quad (a) \rightarrow$	Linéaire	Symétrique	Asymétrique	Sphérique
Atome	[ROS05] [LIQ05] [CAP07]	[GRE80] [BUS05]	[GRE91]	[SMI81]
Lineaire	[WER06] [MON06]	[OFF89] [WIL02]	[PHI95] [DUB06]	

III-3 Interférences collisionnelles

Le "line mixing" ou interférences collisionnelles ou phénomène d'interférences entre raies, a commencé à être étudié systématiquement vers la fin des années 1970.

Tout d'abord en Raman pour expliquer le profil des sous-branches Q dans les spectres de diazote et de CO enregistrés sur des systèmes en combustion [RAH88] [LOH89]. Cet effet apparaît lorsque le nombre de collisions et leur efficacité sont assez élevés pour que l'on ne puisse plus traiter l'effet des collisions raie par raie. Cela revient à dire que la matrice de relaxation W qui représente les interactions entre la molécule radiative et la molécule perturbatrice ne peut plus être considérée comme diagonale dans l'espace de Liouville, ou espace des raies (produit tensoriel de l'espace de Hilbert des états par son dual). Les parties réelles et imaginaires des termes diagonaux de cette matrice représentent les coefficients d'élargissement γ_k et les coefficients de déplacements collisionnels δ_k de la transition. Dans ces conditions, le coefficient d'absorption total ne peut plus être écrit comme une somme de coefficients d'absorption correspondant chacun à une raie individuelle. Cet effet de non additivité des transitions est dû aux interactions qui existent entre des niveaux proches ; on parle aussi de couplages collisionnels entre raies.

Pour que cet effet puisse apparaître, il est nécessaire que les niveaux inférieurs et supérieurs des transitions concernées soient proches, de sorte que les collisions puissent provoquer des transitions non radiatives entre ces niveaux (Figure III.4). De plus cet effet ne peut se produire que si le transfert collisionnel entre états est permis par la symétrie des niveaux de la molécule et par le potentiel d'interaction entre molécules absorbantes et

perturbatrices. Ceci implique que le couplage collisionnel est interdit entre molécules ou isotopes différents.

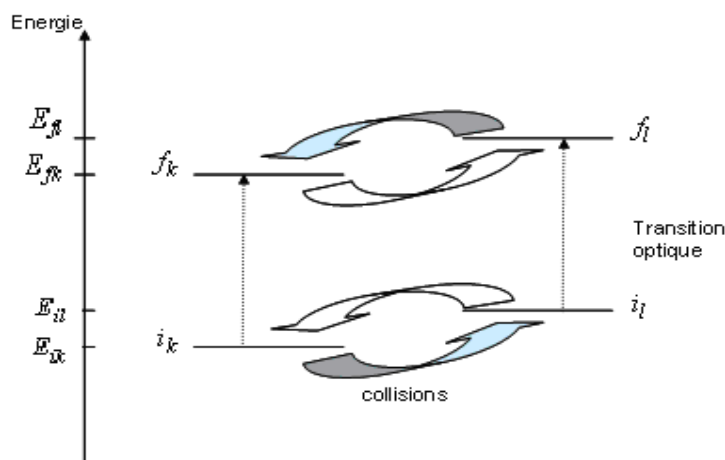


Figure III.4 Schéma du processus de « line mixing » dans le cas de deux transitions optiques

Comme rappelé précédemment il faut que le nombre de collisions et leur efficacité soit grands. Sachant que le line mixing se produit entre niveaux proches, un simple critère (nécessaire mais pas suffisant) pour connaître si il pourrait y avoir couplage collisionnel entre raies est de comparer l'élargissement collisionnel γ à la distance entre les centres de raies $\gamma \gg |\sigma_2 - \sigma_1|$ il y a possibilité de couplage collisionnel. La Figure III.5 résume les différents cas possibles : plus la pression est élevée, plus l'élargissement collisionnel est fort, plus le line mixing est important.

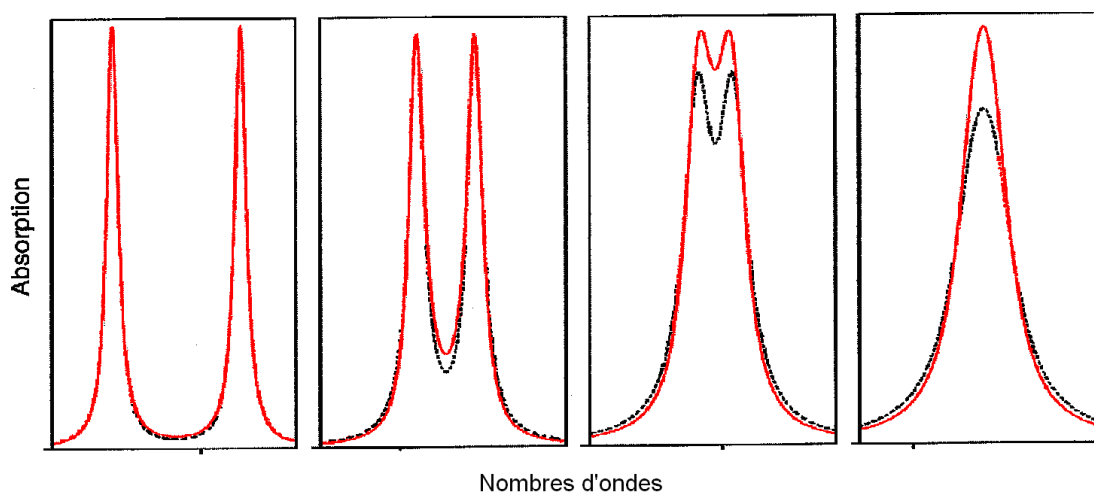


Figure III.5 Effet du line mixing sur deux transitions. La pression est multipliée par 3 pour chaque cas en partant de la gauche. Le trait plein (rouge) prend en compte un effet de line mixing comparé au trait pointillé (noir). Les deux profils étant normalisés [HAR08]

Dans la suite de ce paragraphe, nous nous proposons de rappeler le principe de la prise en compte du line mixing.

A. Coefficient d'absorption

Pour un mélange composé d'un gaz absorbant et d'un gaz perturbateur à une température T et en se plaçant dans l'approximation d'impact et dans l'approximation des collisions binaires (la molécule absorbante n'interagit qu'avec un seul perturbateur à la fois), le coefficient d'absorption α à un nombre d'ondes σ est défini par l'Equation III-38 permettant de prendre en compte le phénomène de "line mixing" [LEV92, HAR08].

$$\alpha(\sigma, P_a, P_p, T) = \frac{8\pi^2\sigma}{3hc} [1 - \exp(-hc\sigma / k_b T)] P_a \sum_k \sum_l \rho_k(T) d_k d_l \times \text{Im} \left\langle \left\langle l \left| \left[\Sigma - L_0 - i(P_a W_{a/a}(T) + P_p W_{a/p}(T)) \right]^{-1} \right| k \right\rangle \right\rangle, \quad \text{[III-38]}$$

où P_a et P_p sont les pressions partielles des gaz absorbant et perturbateur. Les deux sommes inclues toutes les contributions des absorptions des transitions l et k . $\text{Im} \{ \dots \}$ définit la partie imaginaire, ρ_k la fraction de la population du niveau initial k , d_n la matrice réduite de l'opérateur moment dipolaire électrique de la transition n ($n = l$ ou k). d_n est relié à l'intensité de la transition S_n du gaz absorbant par l'Equation (en unités cgs):

$$S_n(T) = \frac{8\pi^3}{3hc} \rho_n(T) \sigma_n [1 - \exp(hc\sigma_n / k_b T)] d_n^2, \quad \text{[III-39]}$$

où Σ , L_0 et W sont les opérateurs dans l'espace des transitions de Liouville. Les deux premiers termes sont diagonaux et associés aux longueurs d'ondes :

$$\langle \langle l | \Sigma | k \rangle \rangle = \sigma \delta_{k,l} \text{ et } \langle \langle l | L_0 | k \rangle \rangle = \sigma_k \delta_{k,l}, \quad \text{[III-40]}$$

avec $\delta_{k,l}$ le symbole de Kronecker.

$W_{a/a}$ et $W_{a/p}$ sont les opérateurs de relaxation qui contiennent l'influence des collisions sur le profil spectral. Ils dépendent de la bande étudiée, de la température et des partenaires de collision. Les parties réelles et imaginaires des termes diagonaux de ces opérateurs représentent les coefficients d'élargissement (γ_k) et les coefficients de déplacements collisionnels δ_k de la transition.

$$\langle \langle k | W(T) | k \rangle \rangle = \gamma_k(T) - i\delta_k(T). \quad \text{[II-41]}$$

Dans le cas de $W_{a/a}$, γ_k et δ_k sont respectivement les coefficients d'auto élargissement et de déplacement auto-perturbé, et pour $W_{a/p}$, γ_k et δ_k sont respectivement les coefficients d'élargissement et de déplacement dus au gaz perturbateur. De plus, dans le cas d'une molécule assimilée à un rotateur rigide, ces éléments diagonaux sont reliés aux éléments non diagonaux par une règle de somme.

$$\sum_l d_l \langle\langle l | \mathbf{W}(T) | k \rangle\rangle = 0, \quad [\text{III-42}]$$

soit

$$-\frac{1}{d_k} \sum_{l \neq k} d_l \langle\langle l | \mathbf{W}(T) | k \rangle\rangle = \langle\langle k | \mathbf{W}(T) | k \rangle\rangle = \gamma_k(T) - i\delta_k(T). \quad [\text{III-43}]$$

Pour calculer l'effet du line mixing, il reste alors à calculer les éléments non diagonaux $\langle\langle l | \mathbf{W}(T) | k \rangle\rangle$.

B. Matrice de relaxation

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour calculer les éléments de la matrice $\langle\langle l | \mathbf{W}(T) | k \rangle\rangle$: des méthodes semi-empiriques à la méthode quantique. Dans la suite de ce paragraphe, le principe de ces méthodes sera évoqué succinctement. De plus amples informations peuvent être obtenues dans l'ouvrage de Hartmann, Boulet et Robert [HAR08] et dans la référence [LEV92].

Méthode semi-empirique : « Lois d'échelle ou Fitting laws »

En considérant que le déplacement dû aux collisions est faible comparé aux élargissements collisionnels (ce qui est pratiquement toujours le cas), on peut approximer le calcul de la matrice $\langle\langle l | \mathbf{W}(T) | k \rangle\rangle$ par le calcul de la partie réelle de cette même matrice. La partie réelle de la matrice de relaxation sera ensuite exprimée en termes de transferts énergétiques entre états initiaux (i_l et i_k) et éventuellement entre états finaux (f_l et f_k) des transitions $l = f_l \leftarrow i_l$ et $k = f_k \leftarrow i_k$. La matrice de relaxation est alors donnée par l'Equation suivante :

$$\langle\langle l | \mathbf{W}(T) | k \rangle\rangle = -A_{l,k} K(i_l \leftarrow i_k, T), \text{ avec } (l \neq k). \quad [\text{III-44}]$$

où $K(i_l \leftarrow i_k, T)$ désigne le taux de transfert collisionnel entre états du niveau initial i_k de la transition k et l'état initial i_l de la transition l à la température T . $A_{l,k}$ est un paramètre

phénoménologique dépendant des sous-branches étudiées et qui ne peut être déduit qu'à partir de spectres expérimentaux.

Le taux de transfert collisionnel entre états initiaux est décrit par une fonction analytique dépendant des énergies et/ou de la différence d'énergies entre les états initiaux :

$$K(i_l \leftarrow i_k, T) = f(E_{i_l} - E_{i_k}, T). \quad [\text{III-45}]$$

Pour obtenir le coefficient $K(i_k \leftarrow i_l, T)$ on utilise le principe du bilan détaillé :

$$K(i_k \leftarrow i_l, T) = \frac{\rho_k(T)}{\rho_l(T)} K(i_l \leftarrow i_k, T), \quad [\text{III-46}]$$

avec $\rho_l(T)$ et $\rho_k(T)$ les populations des états initiaux i_l et i_k .

Plusieurs modèles sont utilisés pour calculer le taux de transfert $K(i_l \leftarrow i_k, T)$ (Table III.2).

Dans tous les modèles on introduit des paramètres ajustables a_1, a_2, \dots, a_n qui sont optimisés à partir de valeurs d'élargissement collisionnel.

Si on ne considère que les états initiaux alors :

$$\langle\langle l | W(T) | k \rangle\rangle = \gamma_l = \sum_{i_l \neq i_k} K(i_l \leftarrow i_k), \quad [\text{III-47}]$$

si on prend en compte les états supérieurs :

$$\gamma_k = \frac{1}{2} \left[\sum_{i_l \neq i_k} K(i_l \leftarrow i_k) + \sum_{f_l \neq f_k} K(f_l \leftarrow f_k) \right]. \quad [\text{III-48}]$$

Table III.2 Exemple de fonctions analytiques $f(E_l - E_k, T)$

Nom		Expression
Power Gap Law	PGL [BRU78]	$f_{PGL}(\Delta E) = a_1 \Delta E ^{-a_2}$
Exponential Gap Law	EGL [HIN76]	$f_{EGL}(\Delta E) = a_1 e^{-a_2 \Delta E }$
Modified Exponential Gap Law	MEGL [KOS87]	$f_{MEGL}(\Delta E) = a_1 \left[\frac{1 + a_2 E_k}{1 + a_3 E_k} \right]^2 e^{-a_1 \Delta E }$
Exponential Power Gap Law	EPGL [BRU82]	$f_{EPGL}(\Delta E) = a_1 \Delta E ^{-a_2} e^{-a_3 \Delta E }$

Méthodes semi-classiques

Dans ces méthodes, la matrice de relaxation est donnée par l'Equation :

$$\langle\langle f_k i_k | W | f_l i_l \rangle\rangle = \frac{n_0 \langle v_r \rangle}{2\pi c} \int_0^\infty x e^{-x} \sum_p \rho_p \sigma_{f_k i_k, f_l i_l, p}^{(k)}(x) dx, \quad [\text{III-49}]$$

où x est l'énergie cinétique réduite initiale $x = mv_r^2 / (2k_b T)$ et ρ_p la population relative du gaz perturbateur p à l'état initial. La section efficace spectroscopique $\sigma_{f_k i_k, f_l i_l, p}^{(k)}(x)$ est obtenue par l'Equation :

$$\sigma_{f_k i_k, f_l i_l, p}^{(k)}(x) = \int_0^{\infty} 2\pi b S_{f_k i_k, f_l i_l, p}^{(k)}(b, x) db , \quad \text{[III-50]}$$

$S_{f_k i_k, f_l i_l, p}^{(k)}$ étant la matrice de diffusion

Différentes méthodes existent pour déterminer la section efficace, en voici quelques unes qui ont été utilisées dans des calculs de line mixing :

- Méthode basée sur le modèle de Anderson, Tsao et Curnutte [BUF88, BEL97, LEM97]
- Méthode basée sur le modèle Robert Bonamy [PIE99, GZB94, PIN00]

Modèle quantique

Le modèle quantique propose de calculer la matrice de diffusion S à partir de la connaissance de la surface d'énergie potentielle obtenue par calculs quantiques. De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour calculer cette surface d'énergie potentielle. Cependant, peu d'applications existent pour l'étude de l'interférence collisionnelle (voir Table IV.9 de la Ref. [HAR08]).

CONCLUSION

L'analyse de spectres peut servir à la détermination des concentrations des différentes espèces dans un milieu donné, par exemple le milieu atmosphérique. Cette détermination passe par le choix d'un profil de raie analytique adéquat vis à vis des conditions expérimentales d'enregistrement. Du choix adéquat du profil dépendra la précision et la justesse du traitement des spectres atmosphériques. Différents profils normalisés, dépendant des conditions expérimentales, ont été développés. Ces différents profils permettent de modéliser des effets fins tels que le rétrécissement collisionnel ou la dépendance en vitesse des élargissements collisionnels, mais aussi d'effets plus importants comme les interférences collisionnelles.

Le choix du profil le plus adapté ne suffit pas pour modéliser au mieux un spectre, les paramètres moléculaires qui apparaissent dans l'expression du profil choisi doivent également être déterminés. Parmi ces paramètres, l'élargissement collisionnel représente souvent une part non négligeable de l'élargissement total des raies. Des méthodes expérimentales mais aussi théoriques ont été développées permettant de déterminer cet élargissement dans toutes les conditions physiques possibles.

L'intégration du maximum d'effets physiques fins dans la modélisation des profils de raies, que ce soit dans le choix du profil normalisé, des valeurs d'élargissement collisionnel, ou encore de la prise en compte du processus d'interférence collisionnelle, permettra une détermination plus précise et plus juste des concentrations des espèces dans le milieu étudié. De plus, une modélisation plus précise des contributions des espèces majoritaires permet souvent une amélioration considérable dans la quantification des espèces minoritaires.

REFERENCES DU CHAPITRE III

- [AND49] Anderson P.W. Phys. Rev. 76, 647 (1949).
- [ARM67] Armstrong B.H. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 7, 61 (1967).
- [BEL97] Belli S., Buffa G., Tarrini O. Phys. Rev. A, 55, 183 (1997).
- [BIR69] Birnbaum G. Adv. Chem. Phys. 12, 487 (1969).
- [BRU78] Brunner T.A., Driver F.L.D., Smith N., Pritchard D.E. Phys. Rev. Letters 41,856 (1978).
- [BRU82] Brunner T.A., Pritchard D.E. Adv. Chem. Phys. 50, 589 (1982).
- [BUF88] Buffa G., Di Lieto A., Minguzzi P., Tarrini O., Tonelli M. Phys. Rev. A, 37, 3790 (1988).
- [BUS05] Bussey-Honvault B., Mosynski R., Boissoles J. J. Mol. Spectrosc. 232, 73 (2005).
- [CAP07] Cappelletti D., Bartolomei M., Carmona-Nocillo E., Pirani F., J. Chem. Phys 126, 064311 (2007).
- [DEM81] Demtröder W. "Laser Spectroscopy-Basics Concepts and Instrumentation", 78-99, F.P. Schäfer, New York (1981).
- [DIC53] Dicke R.H. Phys. Rev. 89, 472 (1953).
- [DUB06] Dubernet M.L., Daniel F., Grosjean A., Fraure A., Valiron P., Wernli M., Wiesenfeld L., Rist C., Noga J., Tennyson J. Astron Astrophys 460, 323 (2006).
- [FOC30] Fock V., Z. Phys., 61, 126 (1930).
- [FOL46] Foley H.M. Phys. Rev. 69, 6169 (1946).
- [GAB94] Gabard T., Champion J.P. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 52, 303 (1994).
- [GAL61] Galatry L. Phys. Rev. 22, 1218-23 (1961).
- [GAU98] Gauss J, "Encyclopedia of Computational Chemistry", 615, P. v. R. Schleyer Editions, Wiley, Chichester (1998).
- [GRE80] Green S. J. Chem. Phys. 73, 2740 (1980).
- [GRE91] Green S., DeFrees S.D.J., McLean A.D. J. Chem. Phys. 94, 1346 (1991).
- [HAR08] Hartmann J.M., Boulet C., Robert D. Collisional effects on molecular spectra. Amsterdam, Ed. Elsevier. 2008.
- [HAR28] Hartree D.R., Proc. Camb. Phil. Soc, 24, 89 (1928).
- [HES07] Hesse R., Streubel P., Szargan R. Surf. Interface Anal.39, 381 (2007).
- [HEN96] Henry A., Hurtmans D., Margottin-Maclou M., Valentin A. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 56, 647 (1996).
- [HIN76] Hinch J.J., Hobbs R.H. J. Chem. Phys. 65, 2732 (1976).
- [KOS87] Koszykowski M.L., Rahn L.A., Palmer R.E., Coltrin M.E. J. Phys. Chem. 91, 41 (1987).
- [LEM97] Lemaire V., Dore L., Cazzoli G., Buffa G., Tarrini O., Belli S. J. Chem. Phys. 106, 8995 (1997).
- [LER05] Lerot C. Spectroscopie diode-laser : étude des paramètres collisionnels des raies d'absorption de molécules de types méthyle. Thèse de l'université Notre-dame de la Paix, Bruxelles, Belgique, 2005.
- [LEV92] Lévy A, Lacombe N, Chackerian Jr. C. Collisional line mixing. In: Rao K. N., Weber A, editors. Spectroscopy of Earth's atmosphere and interstellar medium. New York: Academic Press, Inc, 261-337 (1992).

- [LIQ05] Lique F., Spielfieldel A., Dubernet M.L., Feautrier N. J. Chem. Phys 123, 134316 (2005).
- [LOH89] Lonney J.P., Rosasco G.J., Rahn L.A., Hurst W.S., Han J.W. Chem. Phys. Letters 161, 232 (1989).
- [LOR06] Lorentz H.A. Proc. Amsterdam. Acad. Sci. 8, 591 (1906).
- [MA07] Ma Q., Tipping R.H., Boulet C. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 103, 588 (2007).
- [MAS69] Mason E.A., Spurling T.H. "Virial Equation of state", Ed. Pergamon, Oxford (1969).
- [MIZ51] Mizushima M. Phys. Rev. 83, 94 (1951).
- [MOL34] Møller C., Plesset M. S. Phys. Rev. 46,618 (1934).
- [MON06] Montero S., Thibault F., Tejada G., Fernandez J.M. J. Chem. Phys, 125, 124301 (2006)
- [NEI73] Neilsen W.B., Gordon R.G. J. Chem. Phys. 58, 41318 (1973).
- [OFF89] Offer A., Flower D.R. J. Phys. B, 22, 439 (1989).
- [OOB72] Oobatake M., Ooi T. Theor. Phys. 48, 2132 (1972).
- [PHI95] Phillips T.R., Maluendes S., Green S. J. Chem. Phys., 102, 6024 (1995).
- [PIE99] Pieroni D., Nguyen Van T., Brodbeck C., Claveau C., Valentin A., Hartmann J.M., Gabard T., Champion J.P., Bermejo D., Domenech J.L. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 110, 7717 (1999).
- [PIN00] Pine A.S., Gabard T. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 66, 69 (2000).
- [RAH88] Rahn L.A., Farrow L.R. Twenty-Second Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute, 1851-1856 (1988).
- [RAU67] Rautian S.G., Sobelman I.I. Sov. Phys. Usp. 9, 701 (1967).
- [ROB79] Robert D., Bonamy J. J. Phys. 40, 923 (1979).
- [ROH07] Rohart F., Wlodarczak G., Colmont J.M.,Cazzoli G., Dore L., Puzzarini C. Mol. Spectrosc. 251, 282 (2008).
- [ROS05] Ross K.A., Willey D.R. J. Chem. Phys. 60, 2488 (1974).
- [SMI76] Smith E.W., Giraud M., Cooper J. J. Chem. Phys. 65, 1256 (1976).
- [SMI81] Smith L.N., Secrest D. J. Chem. Phys. 74, 3882 (1981).
- [TSA62] Tsao C.J., Curnutte B. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2, 41 (1962).
- [VAR75] Varanasi P. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 15, 191 (1975).
- [VAR84] Varghese P.L., Hanson RK. Appl. Opt. 23, 2376 (1984).
- [WEI33] Weisskopf V. Physik. Z. 34, 1 (1933).
- [WER06] Wernli M., Valiron P., Faure A., Wiesenfeld L., Jankowski P., Szalewicz K. Astron Astrophys 446, 367 (2006).
- [WIL02] Wiley D.R., Timlin R.E., Merlin J.M., Sowa MM, Wesolek D.M. Astron J. Suppl Series 139, 191 (2002).

Chapitre IV : Expériences et analyse

INTRODUCTION

Dans ce travail, nous avons utilisé une technique de spectroscopie d'absorption infrarouge. Dans ce type de spectroscopie, l'absorption d'énergie lumineuse par une molécule en phase gazeuse conduit à l'excitation de ses mouvements de rotation et de vibration. Les spectres ont été enregistrés à l'aide de spectromètres par transformée de Fourier (interféromètres de type Michelson). Ce type de spectromètre permet d'analyser des absorptions sur une large gamme de fréquences allant, dans notre cas, du proche infrarouge à l'infrarouge lointain.

Dans la première partie de ce Chapitre, nous décrivons le fonctionnement d'un spectromètre à transformée de Fourier (TF) en insistant sur les caractéristiques de cette technique (effet de fonction d'appareil) ainsi que sur les éventuels problèmes rencontrés lors des enregistrements. Nous décrivons ensuite la procédure d'analyse utilisée pour déduire l'ensemble des paramètres de raies à partir des spectres expérimentaux. Celle-ci est basée sur l'utilisation d'un logiciel d'ajustement multispectre qui permet d'analyser simultanément plusieurs spectres enregistrés dans des conditions expérimentales différentes (pression, parcours d'absorption, température, résolution...). Pour terminer, nous présenterons les différentes séries de spectres enregistrés pour l'étude des profils et des paramètres de raies de la molécule de chlorure de méthyle dans la région spectrale de 3,4 μm .

IV-1. Spectroscopie par transformée de Fourier

Dans cette section, nous rappellerons le principe de la spectroscopie par transformée de Fourier. Nous discuterons des effets de l'instrument sur les spectres expérimentaux et, par conséquent, sur les mesures effectuées à partir de ceux-ci. Ces effets sont modélisés par une fonction d'appareil dont le rôle est plus ou moins important suivant les conditions expérimentales (résolution, pression..) utilisées. Nous évoquerons finalement les problèmes pouvant survenir lors de l'enregistrement des spectres et nous présenterons d'éventuelles méthodes pour les résoudre ou pour les prendre en compte.

A. Principe de l'interféromètre de Michelson

L'interféromètre de Michelson est un interféromètre à deux ondes: le faisceau incident est divisé par une lame séparatrice en deux faisceaux suivant des trajets différents qui interfèrent ensuite au niveau de la lame mélangeuse, après réflexion sur les miroirs M1 et M2 (Fig. IV.1). Le miroir M2 étant mobile, on peut imposer une différence de trajet optique (appelée aussi différence de marche optique, notée Δ) entre les deux faisceaux. M1' représente l'image du miroir M1 par rapport à la lame séparatrice. L'intensité lumineuse mesurée par un détecteur, placé à la sortie de l'interféromètre, est fonction de la différence de marche et constitue l'interférogramme.

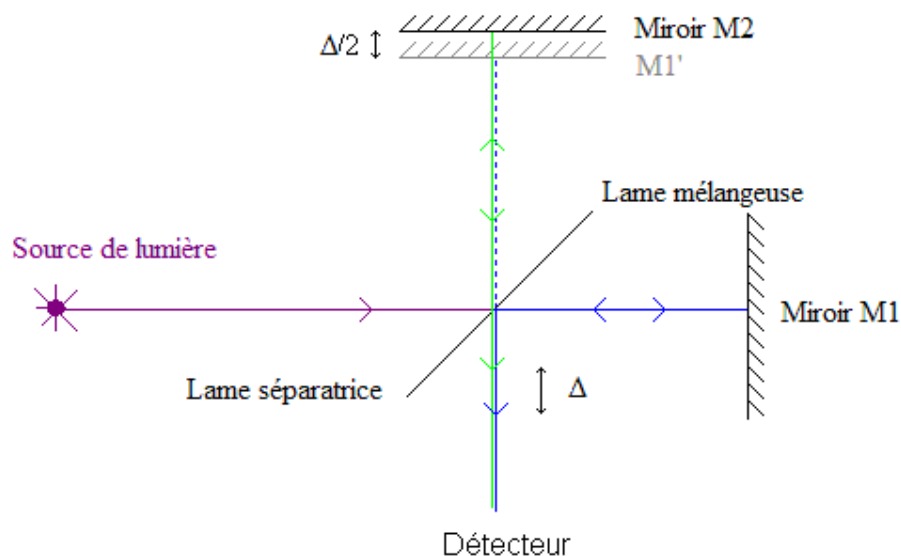


Figure IV.1 Schéma de principe de l'interféromètre de Michelson

Lorsqu'un interféromètre de Michelson est éclairé par une source monochromatique de nombre d'ondes σ dont le faisceau est infiniment fin, le champ électrique E associé à l'onde incidente s'écrit sous la forme:

$$E = E_0 \cos(\omega t) \text{ avec } \omega = 2\pi c\sigma ,$$

où E_0 est relié au flux lumineux incident Φ_0 selon : $\Phi_0 = \langle E \rangle^2 = \frac{E_0^2}{2}$.

L'onde incidente est divisée par la séparatrice en deux ondes de même amplitude, qui présentent, au niveau du détecteur, et après réflexion sur les miroirs, une différence de phase ωt_0 due à la différence de marche Δ entre les trajets des deux faisceaux. Le champ électrique résultant E_R s'écrit alors:

$$E_R(t) = \frac{E_0}{2} [\cos(\omega t) + \cos(\omega t - \omega t_0)] = E_0 \left[\cos(\omega(t - \frac{t_0}{2})) \cdot \cos(\frac{\omega t_0}{2}) \right], \text{ où } t_0 = \frac{\Delta}{c}. \quad [\text{IV-1}]$$

Le flux lumineux $\Phi(\Delta)$, mesuré par le détecteur, représente la moyenne temporelle du carré du champ électrique du rayonnement reçu:

$$\Phi(\Delta) = \langle E_R^2(t) \rangle = \frac{E_0^2}{2} \left[\cos^2\left(\frac{2\pi\sigma\Delta}{2}\right) \right] = \frac{E_0^2}{4} [1 + \cos(2\pi\sigma\Delta)] = \frac{\Phi_0}{2} [1 + \cos(2\pi\sigma\Delta)] \quad [\text{IV-2}]$$

Supposons maintenant que l'interféromètre soit éclairé par un rayonnement polychromatique de distribution spectrale $B(\sigma)$ et de faisceau infiniment fin. Après traversée de l'interféromètre, le flux lumineux est :

$$\Phi(\Delta) = \int_0^{+\infty} B(\sigma) \left[\cos^2\left(\frac{2\pi\sigma\Delta}{2}\right) \right] d\sigma = \int_0^{+\infty} \frac{B(\sigma)}{2} d\sigma + \int_0^{+\infty} \frac{B(\sigma)}{2} \cos(2\pi\sigma\Delta) d\sigma, \quad [\text{IV-3}]$$

soit $\Phi(\Delta) = \frac{\Phi_0}{2} + \Phi_1(\Delta)$.

Ce signal comporte une partie constante, proportionnelle au flux incident Φ_0 , et une partie variable $\Phi_1(\Delta)$. L'interférogramme $I(\Delta)$ est la partie réelle de la transformée de Fourier de la distribution spectrale $B(\sigma)$, il est défini par:

$$I(\Delta) = 2\Phi_1(\Delta) = \int_0^{+\infty} B(\sigma) \cos(2\pi\sigma\Delta) d\sigma = TF[B(\sigma)]. \quad [\text{IV-4}]$$

B. Echantillonnage de l'interférogramme

Dans la pratique, pour le traitement numérique des informations et en particulier pour la transformation de Fourier, il est nécessaire d'échantillonner l'interférogramme. De plus, l'intervalle spectral peut être limité par l'utilisation éventuelle de filtres optiques et par les éléments optiques propres au dispositif expérimental: détecteurs, lame séparatrice/mélangeuse, fenêtres, etc... Ceci conduit à définir un pas d'échantillonnage p_{Δ} pour l'enregistrement de l'interférogramme qui satisfait au théorème de Shannon:

$$p_{\Delta} \leq p_{\max} = \frac{1}{2(\sigma_{\max} - \sigma_{\min})}, \quad [\text{IV-7}]$$

où σ_{\max} et σ_{\min} sont respectivement les bornes supérieure et inférieure du domaine spectral enregistré. Dans la plupart des cas, on choisit $p_{\Delta} = p_{\max}$ de manière à réduire la durée d'enregistrement. Le nombre de points du spectre sera égal au nombre de points de l'interférogramme soit : $N = \frac{\sigma_{\max} - \sigma_{\min}}{p_{\sigma}} + 1 = \frac{\Delta_{\max}}{p_{\Delta}} + 1$, où Δ_{\max} est la d de marche maximale et p_{σ} est le pas primaire.

Le spectre sera obtenu comme une suite de valeurs discrètes distantes de $p_{\sigma} = \frac{1}{2\Delta_{\max}}$ (si on choisit $p_{\Delta} = p_{\max}$). Cette relation définit également la résolution non apodisée de l'appareil.

Cette précaution permet d'éviter le phénomène de recouvrement spectral. La Figure IV.2 montre un exemple de recouvrement spectral se produisant lorsque p_{Δ} est supérieur à p_{\max} (ici $p_{\Delta} = 1,7 \times 10^{-4}$ cm et $p_{\max} = 1,0 \times 10^{-4}$ cm). Il en résulte une forte dissymétrie des raies (ici des sous-branches oQ non résolues de CH_3Cl). Cet exemple montre l'effet sur le profil des raies du non respect de la condition du théorème de Shannon. Par la suite tous les spectres expérimentaux ont été enregistrés avec un pas d'échantillonnage proche mais toujours inférieur à p_{\max} .

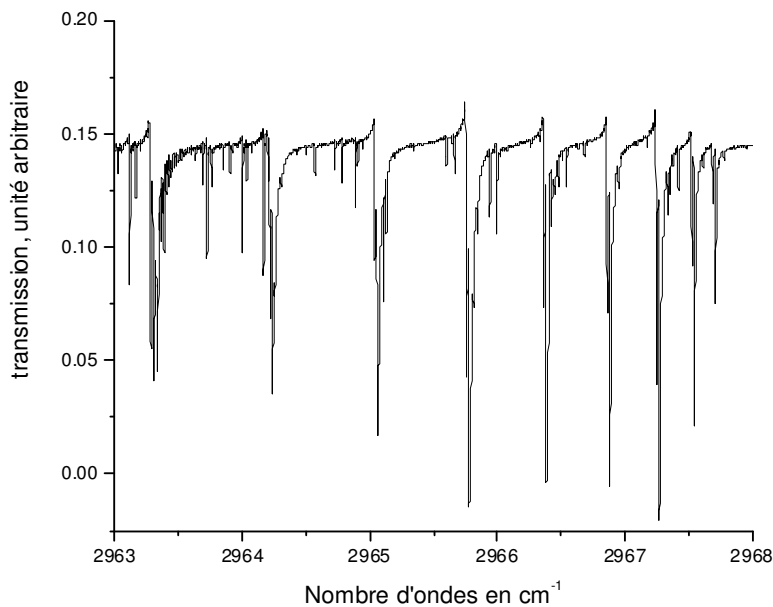


Figure IV.2 Exemple de recouvrement spectral dans la région des sous-branches oQ de la bande ν_1 de CH_3Cl

C. Transmission expérimentale : fonction d'appareil

Dans la pratique, la transmission expérimentale $T_{exp}(\sigma)$ calculée par la loi de Beer-Lambert, est différente de la répartition spectrale théorique $B_{th}(\sigma)$ du rayonnement analysé, (voire Chapitre III). Ceci est principalement dû à la limitation de la différence de marche maximum, et à l'influence de l'étendue de faisceau. Pour tenir compte de l'effet de l'instrument sur les spectres, 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 $B_{th}(\sigma)$ par une fonction d'appareil $f(\sigma)$:

$$T_{calc}(\sigma) = B_{th}(\sigma) * f(\sigma) . \quad [\text{IV-6}]$$

L'expression de $B_{th}(\sigma)$ dépend du profil et des paramètres de raies (voir Section III-1), $f(\sigma)$ est une fonction qui modélise au mieux la fonction d'appareil "réelle".

Modélisation de la fonction d'appareil due à la limitation de la différence de marche

La résolution instrumentale (équivalent de la largeur totale à mi-hauteur de la fonction d'appareil) dépend essentiellement de la différence de marche maximale Δ_{max} , choisie selon les possibilités de l'appareil. L'interférogramme enregistré peut être modélisé, pour un

faisceau supposé infiniment fin se propageant le long de l'axe optique, par $I(\Delta)$, produit de l'interférogramme $I_{0 \rightarrow \infty}(\Delta)$ (pour lequel la différence de marche varierait jusqu'à l'infini) par la fonction porte $\Pi_{\Delta_{\max}}(\Delta)$ (Figure IV.3):

$$I'(\Delta) = I_{0 \rightarrow \infty}(\Delta) \cdot \Pi_{\Delta_{\max}}(\Delta). \quad [\text{IV-8}]$$

Avec $\Pi_{\Delta_{\max}}(\Delta) = 1$ pour $0 \leq \Delta \leq \Delta_{\max}$,

et $\Pi_{\Delta_{\max}}(\Delta) = 0$ partout ailleurs.

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

$$T_{\text{calc}}(\sigma) = TF[I'(\Delta)] = TF[I_{0 \rightarrow \infty}(\Delta) \cdot \Pi_{\Delta_{\max}}(\Delta)] = B_{th}(\sigma) * f_{\Delta_{\max}}(\sigma). \quad [\text{IV-9}]$$

$B_{th}(\sigma)$ est la distribution spectrale théorique, et la fonction $f_{\Delta_{\max}}(\sigma)$ est la transformée de Fourier de la fonction porte $\Pi_{\Delta_{\max}}(\Delta)$ (Figure IV.3):

$$f_{\Delta_{\max}}(\sigma) = TF[\Pi_{\Delta_{\max}}(\Delta)] = 2\Delta_{\max} \text{sinc}(2\pi\sigma\Delta_{\max}). \quad [\text{IV-10}]$$

La fonction d'appareil est donc, en première approximation, une fonction sinus cardinal dans l'espace des nombres d'ondes. Ceci explique l'observation sur les spectres TF de transitions avec des oscillations au niveau des pieds des raies. La présence de ces oscillations provient de la fonction d'appareil et possède donc un sens physique. Il est possible, artificiellement, de diminuer voire faire disparaître ces oscillations en effectuant une apodisation numérique de l'interférogramme. Nous n'avons pas utilisé d'apodisation numérique afin de pouvoir ajuster les oscillations caractéristiques de la fonction d'appareil associée au spectromètre TF.

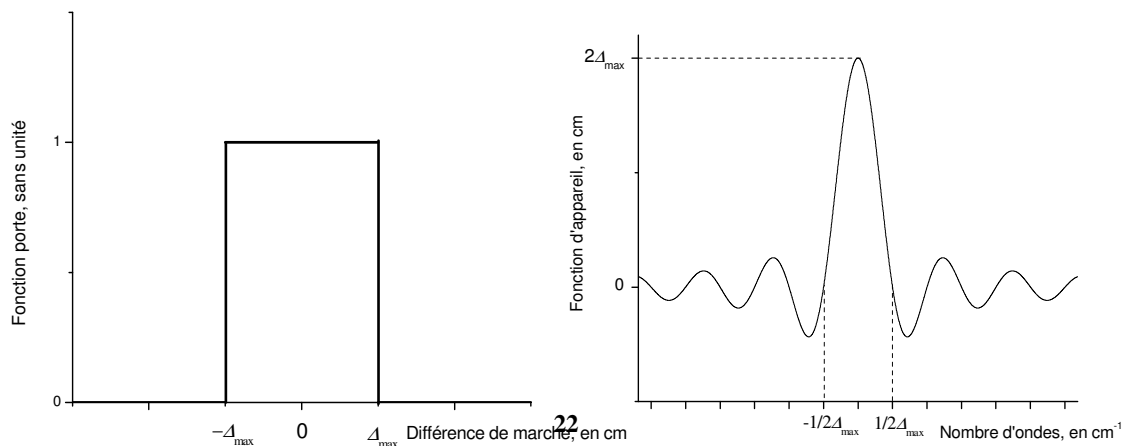


Figure IV.3 Fonction porte et sa transformée de Fourier, première approximation de la fonction d'appareil

Effet de l'étendue du faisceau sur la fonction d'appareil

On utilise un iris (diaphragme d'entrée) pour limiter le diamètre du faisceau dans l'interféromètre. Cependant, le faisceau lumineux à l'intérieur de l'interféromètre n'est pas parfaitement parallèle, et possède une étendue définie par l'angle solide Ω délimité par le diaphragme d'entrée vu du collimateur. Cette étendue de faisceau a pour effet une pondération de l'interférogramme par une fonction $P_{opt}(\Delta)$ appelée fonction de pondération optique:

$$P_{opt}(\Delta) = \left| \text{sinc} \left(\frac{\sigma_0 \Omega \Delta}{2} \right) \right|, \quad [\text{IV-11}]$$

où σ_0 est le nombre d'ondes analysé. L'angle solide Ω s'écrit en fonction du rayon du diaphragme d'entrée R et de la distance focale du collimateur f :

$$\Omega = \pi \frac{R^2}{f^2}. \quad [\text{IV-12}]$$

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

$$I'(\Delta) = I_{0 \rightarrow \infty}(\Delta) \cdot \Pi_{\Delta_{\max}}(\Delta) \cdot P_{opt}(\Delta). \quad [\text{IV-13}]$$

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

$$f(\sigma) = TF \left[\Pi_{\Delta_{\max}}(\Delta) \cdot P_{opt}(\Delta) \right]. \quad [\text{IV-14}]$$

Ceci se traduit par une apodisation de la fonction sinus cardinal de l'Equation [IV-10], et par conséquent par un léger élargissement de la largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil, ainsi que par une atténuation des oscillations secondaires. On peut trouver un développement analytique de l'Equation [IV-14] dans les Réfs. [DAN92-1, HAM93, BAD93]. Dans nos travaux, cette fonction a été calculée numériquement point par point.

En toute rigueur, la fonction de pondération optique dépend du nombre d'ondes analysé σ_0 : dans l'infrarouge proche, l'influence de cette pondération varie peu sur l'étendue d'un spectre, alors que dans l'infrarouge lointain, cette pondération varie très rapidement en fonction du nombre d'ondes. Il est donc nécessaire de recalculer la fonction d'appareil pour chaque raie étudiée (voir Section IV-2).

Afin de tenir compte de certains effets tels que la diffraction, il est préférable d'utiliser une valeur effective du rayon de l'iris d'entrée. On parlera par la suite de rayon effectif dont la valeur est déterminée par ajustement de la fonction d'appareil sur des raies bien isolées (voir Section IV-2). La valeur moyenne obtenue est, en règle générale, supérieure de 5 à 20% à la valeur nominale du rayon du diaphragme utilisé.

D. Problèmes rencontrés lors de l'analyse de spectres expérimentaux

Parmi les différentes sources d'erreurs expérimentales qui affectent l'analyse des spectres TF, on peut noter:

- une incertitude sur la différence de marche,
- les réflexions multiples sur les faces parallèles de la lame séparatrice/mélangeuse,
- la variation des conditions expérimentales pendant l'enregistrement,
- la non linéarité de l'électronique ou la saturation du signal sur les détecteurs.

Tous ces effets modifient le spectre expérimental, et doivent être pris en compte si l'on veut déterminer des paramètres de raies avec la plus grande précision possible. Nous décrivons succinctement la méthode de prise en compte de ces effets par l'intermédiaire de la fonction d'appareil. Cependant, la configuration du montage expérimentale utilisé lors de cette thèse permet d'éviter ou de minimiser ces problèmes (Section IV-3).

Incertitude sur la valeur de la différence de marche

Une légère incertitude, lors de la détermination de la différence de marche zéro, ou sur la régularité du déplacement du miroir mobile, induit une erreur ε sur la valeur de la différence de marche. L'interférogramme expérimental peut alors être modélisé par:

$$I(\Delta) = I_{0 \rightarrow \infty}(\Delta + \varepsilon) \cdot \Pi_{\Delta_{\max}}(\Delta) \cdot P_{opt}(\Delta) . \quad [IV-15]$$

L'erreur sur la valeur de la différence de marche se traduit par une erreur de phase, et donc par une dissymétrie sur la raie observée. Une étude de l'influence de l'erreur de phase sur la détermination des paramètres de raies est présentée dans la Réf. [DAN92-1]. Dans les spectres enregistrés lors de cette thèse, la valeur d'erreur de phase était proche de zéro (voir Section IV-3 car les interférogrammes sont re-symétrisés via la procédure de Mertz [MER65, MER67, MER71] incluse dans la logiciel OPUS (logiciel d'acquisition et de visualisation des spectres enregistrés à l'aide d'un spectromètre Brüker).

Réflexions multiples sur les faces parallèles de la lame séparatrice/mélangeuse

Les réflexions multiples sur les faces parallèles de la lame séparatrice/mélangeuse sont la source d'interférences qui se traduisent par une cannelure sur le spectre enregistré. Cette cannelure est complexe à traiter: en effet, ces interférences génèrent deux interférogrammes secondaires déphasés [GUE73, GUE81, KOU90] en plus de l'interférogramme principal. La procédure mise au point par Dana *et col.* [DAN92-2, BAD93] permet de s'affranchir des franges d'interférences, et d'obtenir un spectre non cannelé sur lequel les raies sont dissymétriques. Dans le cadre de cette thèse, le spectromètre Bruker est muni d'une lame séparatrice/mélangeuse qui a subi un traitement antireflet très efficace.

Variation des conditions expérimentales pendant l'enregistrement

Les variations liées à la fluctuation d'intensité de la source ou encore aux variations de la sensibilité des détecteurs peuvent être modélisées en introduisant une fonction de pondération $P_V(\Delta)$ générale. L'interférogramme $I(\Delta)$ s'écrit:

$$I(\Delta) = I_{0 \rightarrow \infty}(\Delta) \cdot \Pi_{\Delta_{\max}}(\Delta) \cdot P_{opt}(\Delta) \cdot P_V(\Delta), \quad [IV-18]$$

où $P_V(\Delta)$ peut être développé sous la forme d'un polynôme [ALL98-1, ALL98-2].

IV-2 Ajustement des spectres

Dans cette section, nous rappellerons succinctement la procédure d'ajustement multispectre. Cette procédure nous a permis d'analyser les spectres enregistrés soit à partir d'une source classique soit à partir d'une source synchrotron. Les conditions expérimentales de ces spectres seront décrites dans la Section IV-3. Les études préliminaires effectuées avant l'analyse finale des paramètres de raies seront détaillées dans la section ci dessous. Il s'agira d'étudier l'effet de la pondération optique, de l'erreur de phase et de la calibration en nombre d'ondes.

A. Principe de la procédure d'ajustement multispectre

La détermination des paramètres de raies par ajustement peut être effectuée par une analyse spectre par spectre ou par une analyse simultanée de plusieurs spectres. Le principe de base est identique, il consiste à ajuster un spectre calculé à un spectre expérimental. Avec une procédure d'ajustement spectre par spectre, on détermine un jeu de paramètres de raies (position à la pression du spectre, intensité, et élargissement) pour les conditions du spectre expérimental (pression, parcours d'absorption et température). On réalise ensuite soit la

moyenne des paramètres de raies (intensité, déplacement et coefficient d'élargissement par la pression) obtenus sur les différents spectres, soit une régression linéaire en fonction de la pression des quantités intensité×pression, coefficient d'élargissement×pression, positions à la pression des spectres afin d'en déduire la position à pression nulle, l'intensité, le coefficient de déplacement et le coefficient d'élargissement par la pression. Avec la procédure d'ajustement multispectre, on détermine directement l'ensemble de ces paramètres par un ajustement simultané de tous les spectres avec un seul jeu de paramètre par raie pour tous les spectres analysés. Cette méthode introduit par conséquent des corrélations entre les paramètres [JAC01].

Le programme utilisé [JAC01] est basé sur une minimisation par méthode de moindres carrés non linéaire n'utilisant pas les dérivées [RAL78]. Ce programme peut être utilisé en mode spectre par spectre ou en mode multispectre. Il permet d'ajuster sur un domaine spectral fixé par l'utilisateur les transitions que l'on souhaite traiter. On peut aussi prendre en compte les contributions de transitions se trouvant hors de ce domaine. Ces transitions ne seront pas ajustées mais simplement prises en compte lors du calcul de la transmission. Afin de pouvoir exécuter ce programme, certaines données sont nécessaires, il s'agit :

De données "fixes" relatives à l'étude d'une série de spectres:

- Données relatives à la molécule étudiée:
 - la masse molaire,
 - la fonction de partition (la dépendance en température de celle-ci étant calculée via un polynôme [GAM00]).
- Données concernant les conditions d'enregistrement des spectres; pour chaque spectre:
 - le domaine spectral libre,
 - le nombre de points enregistrés,
 - la différence de marche maximale,
 - le type d'apodisation numérique, s'il y a lieu,
 - la température,
 - la longueur du parcours d'absorption,
 - la pression partielle du (ou des) gaz absorbant(s).

De données "variables" suivant la stratégie adoptée:

- Noms des fichiers des spectres choisis pour être ajustés simultanément ou en mode spectre par spectre.

- Pour chacun de ces spectres:
 - le choix des paramètres libres ou fixes, (positions, intensités, élargissements collisionnels, déplacements par la pression, erreur de phase, rayon effectif),
 - les domaines d'ajustement et de prise en compte,
 - le type de profil (Voigt, Galatry, Rautian) utilisé pour calculer le coefficient d'absorption,
 - le domaine sur lequel la fonction d'appareil est calculée, le pas utilisé pour le calcul de l'intégrale de convolution.

Pour chaque raie, il est nécessaire d'avoir des valeurs approchées des paramètres de raies (voire des paramètres initiaux décrivant un profil plus élaboré que celui de Voigt) pour initialiser le calcul du coefficient d'absorption. De plus l'énergie du niveau inférieur des transitions est nécessaire pour calculer la dépendance en température des intensités. L'intensité ajustée est celle à 296K alors que les spectres peuvent être enregistrés à des températures différentes.

Il est intéressant de noter que les fichiers contenant les transmissions expérimentales des spectres étudiés sont en accès direct (et non séquentiel) afin d'accéder plus rapidement aux points expérimentaux souhaités.

Utilisation d'un profil de Voigt

Comme il a été décrit dans le Chapitre III, on peut utiliser différents types de profils de raies, plus ou moins sophistiqués. La mesure des paramètres de raies est conditionnée par le profil de raie utilisé. Il est donc important de choisir un profil de raie approprié aux phénomènes physiques correspondant aux conditions expérimentales utilisées.

Pour tous les spectres analysés (où le profil des raies a été ajusté), un profil de Voigt a été utilisé. La Figure IV-4 présente l'ajustement multispectre de deux transitions de la bande ν_1 simultanément sur six spectres enregistrés à différentes pressions (spectre 1 à 6 de la première série, voir paragraphe IV-3.A). Aucune signature spécifique (par exemple une signature en forme de « W » résultant de l'écart au profil de Voigt) n'a été remarquée sur les résidus des ajustements.

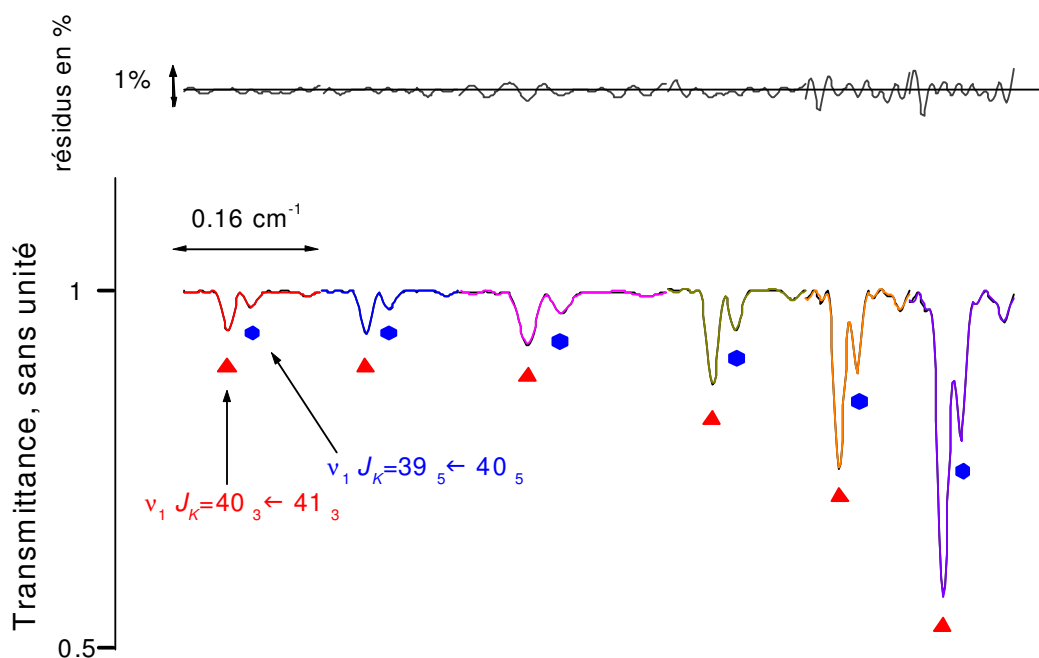


Figure IV.4 Ajustement multispectre de deux transitions de la bande ν_1

Nous allons maintenant présenter les études préliminaires à l'analyse des paramètres de raies. Ces études concernent la pondération optique de l'interférogramme dû à l'ouverture réelle du faisceau à l'intérieur de l'interféromètre, l'erreur de phase qui introduit une dissymétrie de la fonction d'appareil, et la calibration en nombre d'ondes à partir de raies étalons.

B. Etude préliminaire concernant la pondération optique

Comme il a été expliqué dans le paragraphe IV-2.E, la pondération optique de l'interférogramme joue un rôle important dans la modélisation de la fonction d'appareil. Certains des spectres de CH_3Cl ont été enregistrés avec comme source lumineuse le faisceau issu d'un rayonnement synchrotron. Ce type de source lumineuse n'a pas les mêmes caractéristiques que celles des sources classiques. Le diamètre du faisceau qui influence la modélisation de la pondération optique de l'interférogramme n'est pas la même suivant les deux types de sources.

- Pour les sources classiques on utilise dans l'infrarouge moyen un Globar (carbure de Silicium chauffé), ou une lampe à incandescence avec un filament de tungstène. Ces sources émettent un rayonnement dont l'étendue est délimitée par un iris d'entrée et ne varie donc pas en fonction du nombre d'ondes.
- La source synchrotron SOLEIL utilisée sur la ligne AILES-A pour des études dans le domaine infrarouge lointain permet d'avoir un meilleur rapport signal sur bruit dans ce

domaine comparé aux sources classiques. Le faisceau est directement injecté dans le spectromètre. La géométrie du faisceau est donc directement la géométrie provenant du synchrotron et elle a la particularité de dépendre du nombre d'ondes. Plus l'énergie des photons est importante (haut nombre d'ondes) plus le rayon du faisceau est important. Il faudra prendre en compte cette variation dans le traitement. Pour ce type de source, le rayon effectif intervenant dans la pondération optique (Equations. [IV-11] et [IV-12]) dépendra du nombre d'ondes analysé.

Dans la plupart des études que nous avons réalisées, les conditions expérimentales étaient telles que la fonction d'appareil ne pouvait pas être négligée. Dans les paragraphes qui suivent, nous allons décrire la procédure de détermination du rayon effectif intervenant dans le calcul de la pondération optique et donc de la modélisation de la fonction d'appareil. Pour cela des raies bien isolées sont sélectionnées sur des spectres pour lesquels la fonction d'appareil est bien visible (spectres à basse pression sur lesquels l'effet de la fonction d'appareil est important : observation des oscillations du sinus cardinal). Ces raies sont alors ajustées en utilisant la méthode spectre par spectre et en libérant le rayon R intervenant dans les Equations. [IV-11] et [IV-12]. Dans la plupart des cas, ces raies isolées sur des spectres à basse pression seront aussi utilisées pour effectuer la calibration en nombre d'ondes (voir paragraphe IV-2.D), ainsi que la détection d'une éventuelle erreur de phase (voir IV-2.C).

Source classique

Nous présentons ici l'exemple de la détermination du rayon effectif pour l'ensemble des spectres de la série 1 (voir paragraphe IV-3.A). Comme il a été expliqué précédemment, pour une source classique le diamètre du faisceau à l'intérieur de l'interféromètre est supposé rester constant en fonction du nombre d'ondes puisqu'il est focalisé sur un iris d'entrée. Afin de vérifier la pondération optique de la fonction d'appareil, 90 transitions ont été ajustées en laissant libre les paramètres position, intensité, auto-élargissement collisionnel, ainsi que le rayon effectif de l'iris R_{eff} (voir Equation [IV-1]). Ce paramètre est particulièrement difficile à ajuster, et une dispersion assez importante des résultats peut être observée sur la Figure IV-5. La valeur moyenne du rayon effectif est de $(0,80 \pm 0,04)$ mm, valeur supérieure à la valeur nominale du rayon de l'iris qui est de 0,75 mm. Notons que les valeurs de rayon effectif déterminées sont en accord pour différentes molécules et dans différentes régions spectrales.

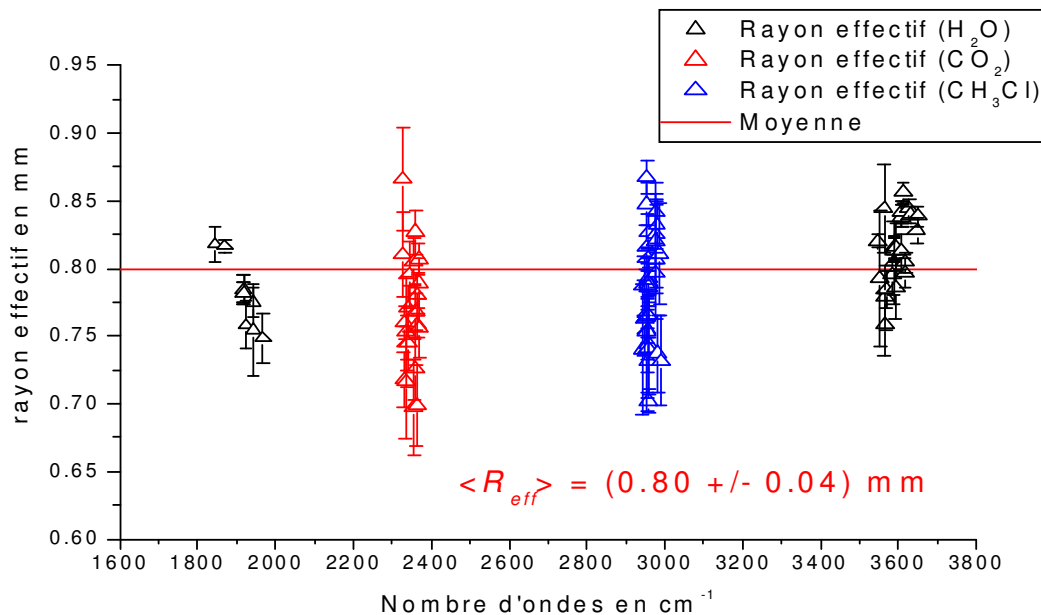


Figure IV.5 Détermination du rayon effectif à partir des transitions de H₂O (autour de 1800 et 3600 cm⁻¹), CO₂ (autour de 2300 cm⁻¹) et CH₃Cl (autour de 2950 cm⁻¹)

Cette étude préliminaire permet de fixer le rayon effectif à une valeur moyenne pour la suite de l'analyse, c'est-à-dire la mesure des paramètres de raies.

L'effet de la pondération sur la détermination des positions, intensités et auto-élargissements est montré dans la Table IV-9. Il s'agit des résultats issus d'un ajustement multispectre réalisé sur les spectres 1 à 6 de la première série d'enregistrement (voir Section IV-3) et pour la transition $6_1 \leftarrow 7_1$ de la bande ν_1 . L'influence de la valeur du rayon effectif est non négligeable sur les différents paramètres de raies. Entre un rayon de 0,75 mm (valeur nominale) et de 0,80 mm (valeur moyenne effective), l'écart entre les mesures d'intensités est pour cette raie de 1%, et celui correspondant aux mesures de l'auto-élargissement est de 4%.

Table IV.1 Influence du rayon effectif sur la mesure des paramètres de raies

Rayon effectif (en mm)	Ajustement multispectre spectre #1-6		
	Position (cm ⁻¹)	Intensité (en 10 ⁻²¹ cm.molecule ⁻¹)	γ_{self} (cm ⁻¹ .atm ⁻¹)
0,75	2961,5087	3,72	0,484
0,80	2961,5087	3,75	0,466

La Figure IV.6 représente l'ajustement de la transition $6_1 \leftarrow 7_1$ de la bande ν_1 sur le spectre 3 de la première série correspondant à une pression de 0,7 mbar de CH₃Cl (voir Section IV-3). On observe que le résidu obtenu pour l'ajustement avec un rayon effectif de

0,75 mm est légèrement plus élevé que celui obtenu pour un rayon effectif de 0,80 mm. La signature du résidu est de plus en plus marquée quand le rayon effectif s'éloigne de la valeur de 0,80 mm.

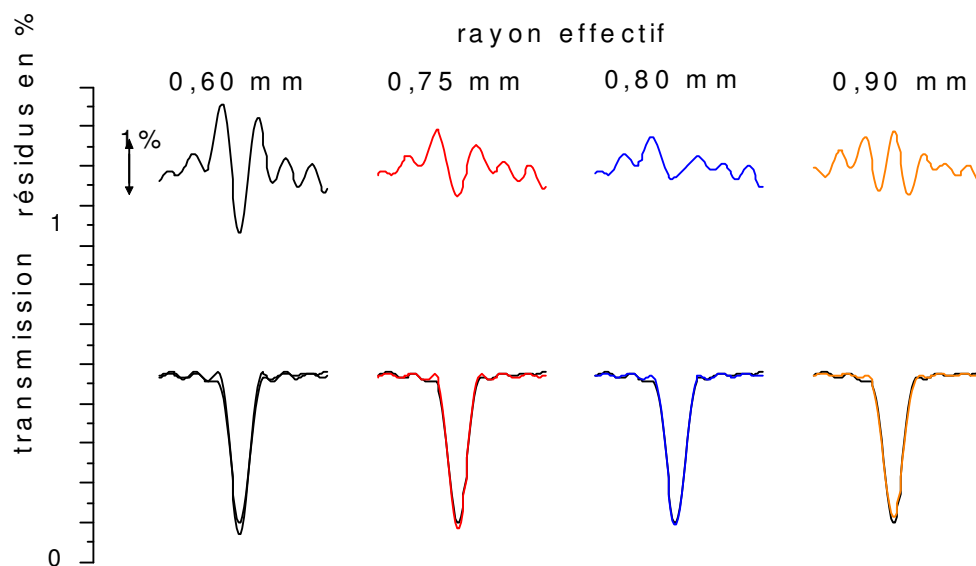


Figure IV.6 Comparaison des résidus pour une transition ajustée avec trois valeurs différentes du rayon effectif

Source synchrotron

Lors de ces travaux, nous avons aussi enregistré et analysé des spectres haute résolution de CH_3Cl en utilisant la source de lumière AILES-A du synchrotron SOLEIL [CHA93]. Le diamètre du faisceau a été ajusté en fonction du nombre d'ondes à partir d'un spectre enregistré à une pression de 1,003 mbar de CH_3Cl (spectre 8, deuxième série Section IV-3). Ce spectre a été enregistré à basse pression pour pouvoir ajuster avec plus de facilité la fonction d'appareil via la valeur effective du rayon de la pondération optique. Pour cela 24 transitions isolées de l'eau entre 59 et 211 cm^{-1} (sous forme de traces dans la cellule) ont été ajustées afin de déterminer le rayon effectif pour chacune des raies. On peut observer la forte variation des résultats en fonction du nombre d'ondes sur la Figure IV.7. Sur cette Figure, les mesures effectuées par D. Jacquemart [JAC12] pour des raies de l'acétylène ont aussi été reportées. On observe une bonne cohérence entre les valeurs de rayon effectif obtenues à partir des raies de H_2O présentes sur le spectre de CH_3Cl et des valeurs obtenues à partir de raies de C_2H_2 .

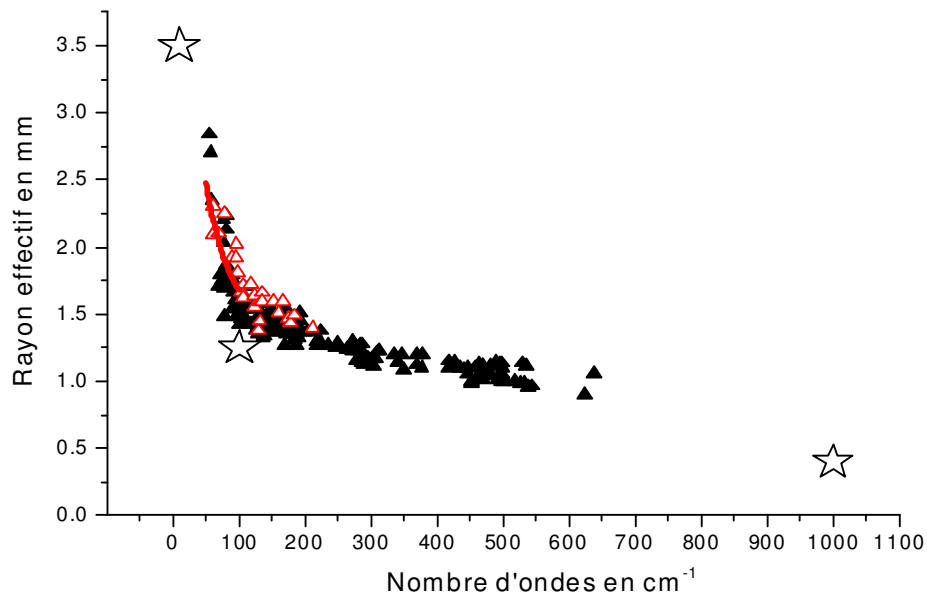


Figure IV.7 : Comparaison des rayons effectifs obtenus pour des raies d'eau à partir du spectre 8 de la 2^{ème} série (triangles vides) et pour des raies d'acétylène à partir du spectre 1 de la référence [JAC12]. La courbe rouge représente les valeurs utilisées pour l'analyse finale des paramètres de raies de CH₃Cl (cf. Section IV-3). Les étoiles représentent les valeurs obtenues théoriquement à partir des logiciels SOLEMIO et SRW [ROY06]

On peut aussi noter que le rayon effectif du faisceau obtenu par ajustement du profil des raies est systématiquement plus élevé que celui obtenu par les logiciels SRW et SOLEMNIO [ROY06]. Pour chaque élément optique et point de focalisation, le logiciel SOLEMNIO détermine la distribution spatiale des photons pour optimiser la taille des éléments (miroirs, chambres). Le logiciel SRW, quant à lui, détermine la caractérisation spatiale, spectrale et polaire de la radiation émise par un faisceau d'électrons à travers un champ magnétique aléatoire. Ensuite, le front d'onde de la radiation peut être propagé à travers des éléments optiques et ainsi il est possible de calculer la taille du faisceau en n'importe quel point de passage. Dans la région spectrale de 50 à 100 cm⁻¹, là où la dépendance en nombre d'ondes la distribution du faisceau est très forte, négliger cette dépendance mènerait à des mesures erronées pour les paramètres de raies.

La Table IV.2 explicite la déviation des mesures de positions, intensités et élargissements collisionnels de la transition $67_9 \leftarrow 68_9$ pour deux valeurs du rayon effectif. La valeur de 2,23 mm correspond à la valeur obtenue (voir Section IV-3) pour une valeur de nombre d'ondes de 53,61 cm⁻¹, la valeur de 2,00 mm correspond à la valeur obtenue pour une valeur de nombre d'ondes de 69,45 cm⁻¹. L'effet du rayon effectif ne joue pas sur la mesure

des positions, mais il joue sur la mesure des intensités (2%) et des élargissements collisionnels (8%).

Table IV.2 Influence du rayon effectif sur la mesure des paramètres de raies pour des spectres enregistrés avec une source synchrotron

Rayon effectif (en mm)	Ajustement multispectre spectres #8-11		
	Position (cm ⁻¹)	Intensité (en 10 ⁻²¹ cm.molecule ⁻¹)	γ_{self} (cm ⁻¹ .atm ⁻¹)
2,00	58,6163	8,19	0,0813
2,23	58,6163	8,36	0,0877

C. Etude préliminaire concernant l'erreur de phase.

Le programme d'ajustement multispectre permet aussi de déterminer une possible erreur de phase qui provoque une dissymétrie de la fonction d'appareil. De même que pour l'étude du rayon effectif, on choisira des transitions isolées comprises entre 25 et 75% de transmission. Dans l'exemple qui suit (Figure IV-8), 52 transitions d'eau (vers 1900 et 3600 cm⁻¹) et de dioxyde de carbone (vers 2300 cm⁻¹) présentes sur le spectre 3 de la première série d'enregistrement (voir Section IV-3) ont été ajustées pour déterminer l'erreur de phase moyenne. Les résultats sont assez dispersés autour d'une valeur moyenne légèrement supérieure à zéro. La valeur moyenne de l'écart de phase ainsi que l'écart type (1SD) est de (0,01±0,01) rad.

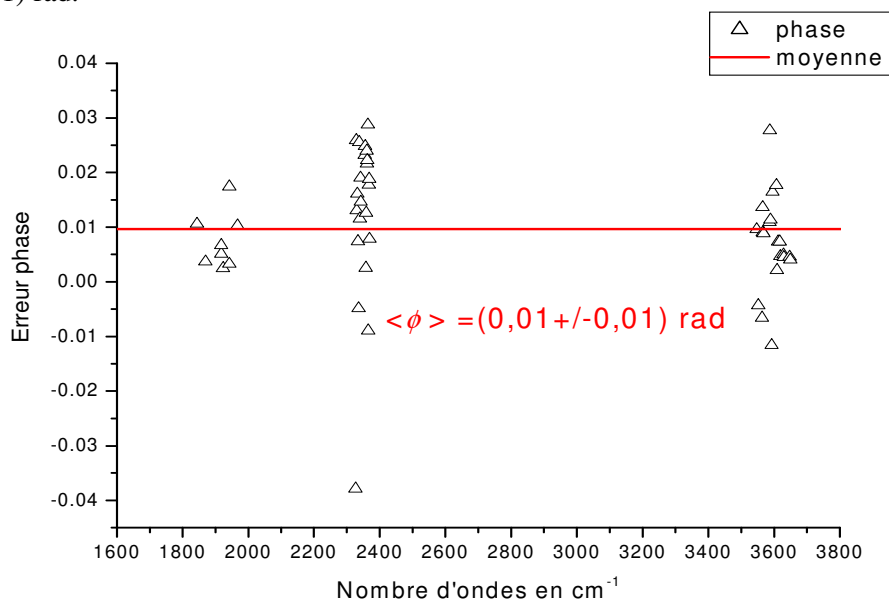


Figure IV.8 Erreur de phase obtenue à partir du spectre 3 de la 1^{ère} série d'enregistrement

L'effet de cette erreur de phase conduit à des écarts de 0,02% sur les intensités et de l'ordre de $4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ sur les positions (moyennes obtenues pour les résultats de 15 transitions isolées). Le facteur de phase étant très proche de 0 pour tous les spectres enregistrés, l'erreur de phase n'a pas été prise en compte pour la suite de l'étude.

D. Etude préliminaire concernant la calibration en nombre d'ondes

Cette étude préliminaire est basée sur la mesure de positions de raies isolées pouvant servir d'étalon pour calibrer en nombre d'ondes les spectres expérimentaux. Nous allons décrire dans ce paragraphe, la méthode de calibration utilisée.

A partir du spectre 3 de la 1^{ère} série (voir paragraphe IV-3.A), les transitions de l'eau (vers 1900 et 3600 cm^{-1}) et du dioxyde carbone (à 2300 cm^{-1}) ont servi à la calibration en nombre d'ondes de l'ensemble de nos spectres. Ces transitions observées ont été comparées à celles contenues dans la base de données HITRAN2008 [HITRAN08] provenant de la Ref. [TOTH] pour les 30 transitions de l'eau et de la Ref. [MIL04] pour les 22 transitions du dioxyde de carbone.

La calibration s'effectue par l'intermédiaire du facteur ε :

$$\varepsilon = (v_{\text{HITRAN2008}} - \sigma_{\text{mes}}) / v_{\text{HITRAN2008}} \quad [\text{IV-19}]$$

ε étant déterminé, il est alors possible d'obtenir les valeurs corrigées v_{corr} à partir des valeurs mesurées v_{mes} :

$$v_{\text{corr}} = \frac{v_{\text{mes}}}{1 - \varepsilon} \approx v_{\text{mes}} (1 + \varepsilon) \quad [\text{IV-20}]$$

Les valeurs obtenues pour les 30 raies de H_2O et les 22 de CO_2 sont reportées sur la Figure IV.9. La valeur moyenne de ε est égale à $\langle \varepsilon \rangle = 1,8 \times 10^{-7}$, qui correspond à une déviation du nombre d'ondes de $0,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ à 3000 cm^{-1} . L'incertitude (1SD) sur cette moyenne est égal à $0,4 \times 10^{-7}$ et correspond à une déviation de $0,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ à 3000 cm^{-1} dans la région où les raies de CH_3Cl ont été analysées (voir résultats au Chapitre II).

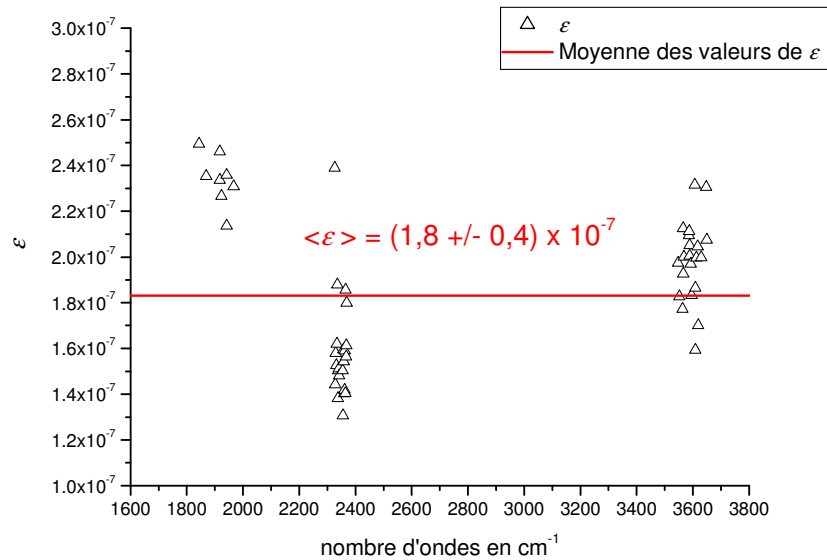


Figure IV.9 Calibration en nombre d'ondes à partir des transitions de H₂O et CO₂ observées sur le spectre #3

IV-3 Conditions expérimentales des spectres enregistrés

Lors de cette thèse plusieurs séries de spectres ont été enregistrées dans le but de déterminer différents paramètres spectroscopiques. Dans cette section, les conditions expérimentales sont présentées par série. La majorité des spectres a été enregistrée à partir du spectromètre Bruker IFS120-HR du LADIR avec sources classiques. Cependant, une série de spectres de CH₃Cl a aussi été enregistrée à partir du spectromètre Bruker IFS125-HR de la ligne AILES-A de SOLEIL ainsi qu'avec la source de lumière synchrotron.

A. Dispositif expérimental

La Figure IV.10 présente le dispositif expérimental utilisé pour l'enregistrement des spectres à partir du spectromètre IFS 120HR du LADIR. Dans ce type de montage, les différents compartiments du spectromètre sont maintenus sous vide pour améliorer la qualité des enregistrements en évitant l'absorption des molécules présentes dans l'air. La séparatrice/mélangeuse est légèrement biseautée et a subi des traitements anti-reflet permettant ainsi d'éviter le problème des fenêtres parallèles (paragraphe IV-1.D). Pour ce type de spectromètre, l'utilisateur ne règle pas la différence de marche zéro, celle-ci étant

déterminée par le logiciel OPUS de Bruker à partir de la position du maximum d'un interféromètre enregistré à basse résolution.

La cuve est reliée au spectromètre par des embouts maintenus sous vide. Des fenêtres (KCl, CaF₂, polypropylène...) permettent l'étanchéité et le passage du faisceau du caisson de l'interféromètre à la cuve. Il est à noter que ces fenêtres peuvent provoquer des interférences induisant une cannelure multiplicative (Figure IV.11) dont on peut s'affranchir aisément soit en utilisant des fenêtres légèrement biseautées, soit par division du spectre étudié par un spectre enregistré dans les mêmes conditions sans gaz absorbant (dit spectre à vide), ou encore en prenant en compte la cannelure dans l'ajustement du fond continu. La division du spectre enregistré par un spectre à vide peut introduire des erreurs dues à la non reproductivité de la cannelure d'un spectre à l'autre. Il est donc préférable, et c'est ce qui a été fait dans nos spectres, de modéliser la cannelure lors de l'ajustement du fond continu.

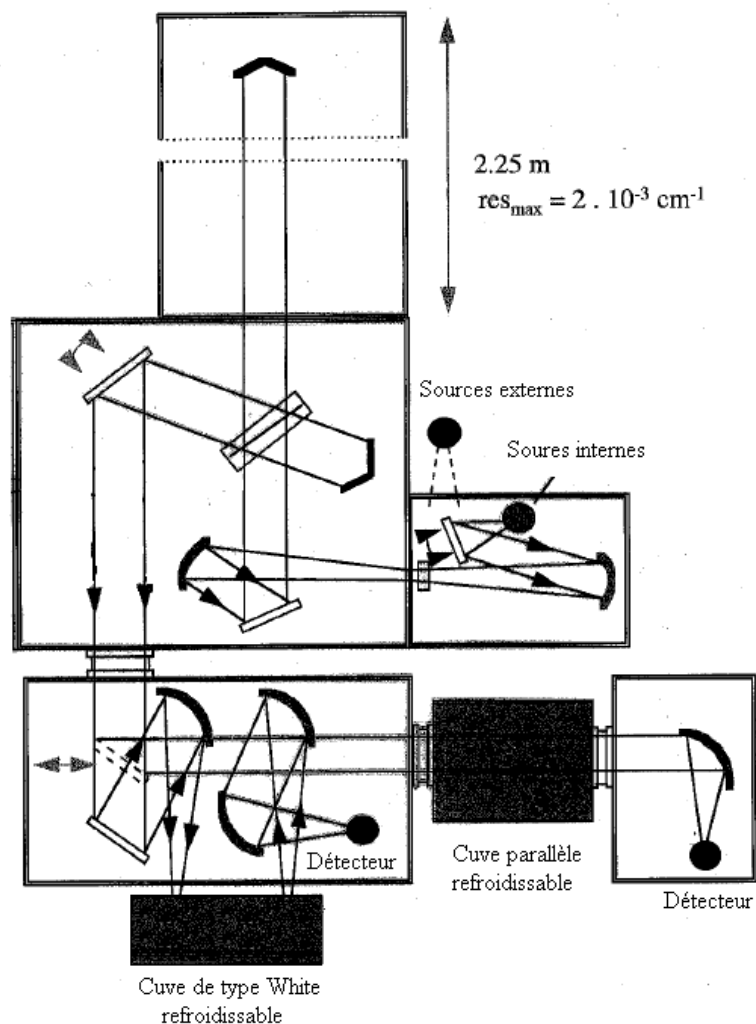


Figure IV.10 Dispositif expérimental d'un spectromètre par Transformée de Fourier Bruker IFS 120HR

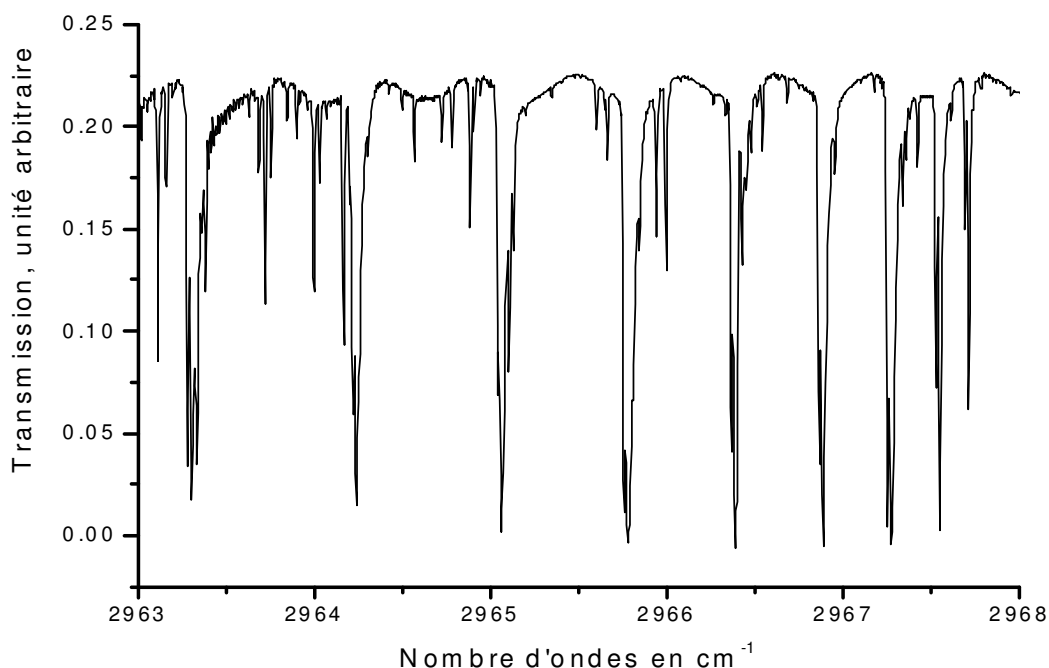


Figure IV.11 Cannelure multiplicative provoquée par les fenêtres de la cellule. Sous-Branches oQ de la bande ν_1 de CH_3Cl

A l'intérieur de la cuve les conditions expérimentales peuvent varier pendant l'enregistrement, les trois phénomènes physiques les plus fréquemment rencontrés sont:

- l'adsorption ou le dégazage au niveau des parois,
- la décomposition ou une réaction chimique du gaz étudié,
- la variation de la température ou l'existence d'un gradient de température.

Ces variations ont un impact sur la détermination de la transmission expérimentale. Cependant, dans le cadre des spectres de chlorure de méthyle, cette molécule étant stable et ne subissant pas de forte adsorption sur les parois de la cuve, aucune variation de pression n'a été observée. Pour éviter les variations de température lors de l'enregistrement de spectres à basse température, nous avons attendu le régime stationnaire du système de refroidissement. Dans ces conditions, la variation de température au cours de l'enregistrement est suffisamment faible ($< 0,3 \text{ K}$) pour ne pas en tenir compte. Cependant, un gradient de température de l'ordre de 5 K existe dans la cuve et dégrade la précision de nos mesures.

Pour tous les spectres, la moyenne des interférogrammes a été effectuée et le spectre correspondant a été obtenu par transformée de Fourier à l'aide du programme inclus dans le logiciel OPUS de Bruker, utilisant une correction de phase Mertz [MER65, MER67, MER71]. Aucune apodisation numérique supplémentaire n'a été réalisée.

Pour toutes nos manipulations, nous avons utilisé un gaz commercial fourni par Alpha Gaz avec une pureté de 99,9% en abondance naturelle (74,89 % de $^{12}\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et 23,94 % de $^{12}\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$), le gaz a été utilisé sans autre purification. Le N_2 est également fourni par Alpha Gaz (pureté de 99,9%).

B. 1^{ère} série (positions, intensités, coefficients d'auto-élargissement)

Cette série de spectres, enregistrée à température ambiante, a été utilisée pour la détermination des positions, intensités, et coefficients d'auto-élargissement pour différentes bandes présentes dans la région à 3,4 μm . Les conditions expérimentales de ces spectres sont résumées dans la Table IV.3.

Table IV.3 Conditions expérimentales de la 1^{ère} série de spectres

Fonction d'appareil non apodisée

Rayon du trou nominal	0,75 mm
Rayon du trou effectif	0,80 mm
Distance focale du collimateur	418 mm

Conditions expérimentales

S/N ratio \approx	700-1000
---------------------	----------

#	Pression CH_3Cl (mbar)	Résolution ^a (cm^{-1})	Nombre de scans	Longueur de parcours (cm)
1	0,542	0,008	400	30,00 \pm 0,05
2	0,621	0,008	100	30,00 \pm 0,05
3 ^b	0,702	0,008	400	30,00 \pm 0,05
4	1,51	0,008	400	30,00 \pm 0,05
5	3,30	0,01	400	30,00 \pm 0,05
6	7,10	0,01	237	30,00 \pm 0,05
7	0,524	0,008	400	415 \pm 1

^aRésolution définie par Bruker = 0,9/différence de marche optique maximale.

^bPour ce spectre, aucun filtre optique n'a été utilisé. (Voir texte ci-dessus).

Cette série de 7 spectres a été enregistrée en utilisant le spectromètre IFS 120-HR Bruker du LADIR. L'interféromètre était équipé d'une séparatrice en CaF_2 , d'une source globar, et d'un détecteur InSb. Un filtre optique couvrant la zone de 2800 à 3200 cm^{-1} a été utilisé sur la plupart des spectres afin d'améliorer le rapport signal sur bruit. La pression a été mesurée par deux jauges de type Baratron avec une précision absolue de $\pm 0,15\%$ pour celle de 1 mbar et de $\pm 0,25\%$ pour celle de 10 mbar.

La région de 3,4 μm étant dense et comportant de nombreuses transitions intenses, une cuve de 30 cm de parcours (fenêtres en KCl) a été utilisée avec une pression maximale de 7 mbar. A cette pression, les raies commencent déjà à s'élargir et à se chevaucher rendant les ajustements plus difficiles. Le spectre 7 a été enregistré à l'aide d'une cuve de White réglée sur un parcours de 415 cm (fenêtres en KCl). Il a permis d'observer des transitions faibles dans le but d'améliorer l'ajustement de l'Hamiltonien effectif de la région à 3,4 μm (voir Chapitre II). Le rapport signal sur bruit pour cette série de spectre varie entre 700 et 1000.

Deux spectres sont donnés en exemple sur la Figure IV.12. Le spectre 3 a été enregistré sans filtre optique rendant ainsi possible l'analyse de la région spectrale entre 1800 et 5000 cm^{-1} . De ce fait, les transitions de l'eau dans les environs de 1800 et 3500 cm^{-1} , ainsi que les transitions du CO_2 proche de 2300 cm^{-1} ont permis de réaliser une calibration en nombre d'ondes et une étude de la fonction d'appareil (voir paragraphe IV-2.D).

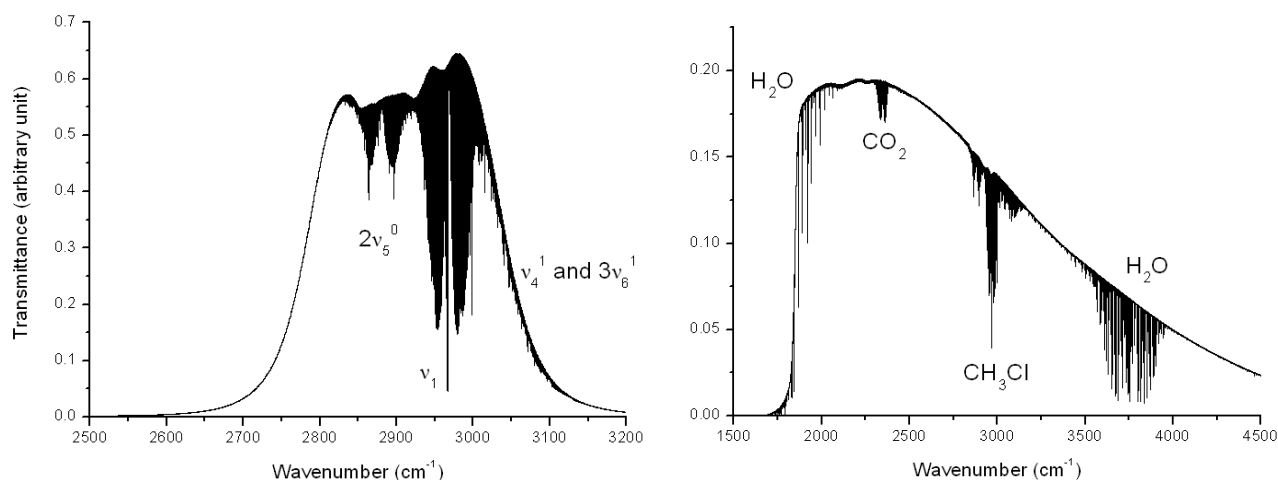


Figure IV.12 Exemples de spectres enregistrés au LADIR. Le spectre de la partie supérieure (#4) est enregistré avec un filtre optique. Le spectre de la partie inférieure (#3) est enregistré sans filtre optique permettant l'observation de transitions de CO_2 et H_2O présents comme impuretés

C. 2^{ème} série (coefficients d'élargissement par N_2)

Elle se divise en deux groupes de spectres, ceux enregistrés au LADIR et ceux enregistrés sur la ligne AILES-A du synchrotron SOLEIL. Les conditions expérimentales de ces spectres sont présentées dans la Table IV-4.

LADIR

Une série de 7 spectres a été enregistrée au LADIR utilisant un spectromètre IFS 120-HR Bruker. L'interféromètre était équipé d'une séparatrice en CaF_2 , une source Globar associée à un détecteur InSb. Tous les spectres ont été enregistrés à température ambiante. Les spectres ont été enregistrés à l'aide de la cuve de White réglée sur un parcours de 415 cm

possédant des fenêtres en KCl. Cette température a été mesurée par 4 sondes au platine (100 Ω) localisées en différents points dans la cuve. Un gradient de température de l'ordre de $\pm 0,3$ K à été mesuré dans la cuve. La précision des valeurs de température est de $\pm 0,5$ K. Tous les spectres ont été enregistrés sans utilisation de filtre optique. La calibration en nombre d'ondes a été effectuée à partir du spectre 3 par le procédé expliqué au paragraphe IV-2.D. La pression a été mesurée par deux jauges de type Baratron avec une précision absolue de $\pm 0,15\%$ pour celle de 1 mbar et de $\pm 0,25\%$ pour celle de 100 et 1000 mbar. Le rapport signal sur bruit pour cette série de spectre varie entre 700 et 1000.

Table IV.4 Conditions expérimentales de la 2^{ème} série de spectres

Fonction d'appareil non apodisée (pour les spectres LADIR)

Rayon du trou nominal 0,75 mm

Rayon du trou effectif 0,80 mm

Distance focale du collimateur 418 mm

Fonction d'appareil pour les spectres de SOLEIL : voir Section IV-2

Conditions expérimentales

Rapport S/B \approx 700-1000 pour les spectres LADIR (#1-7)

\approx 20-50 pour les spectres SOLEIL (#8-11)

#	Pression CH ₃ Cl (mbar)	Pression N ₂ (mbar)	Résolution ^a (cm ⁻¹)	Longueur d'absorption (cm)	Température (K)
1	0,0512	0	0,008	415 \pm 1	294,3 \pm 0,5
2	0,1044	0	0,008	415 \pm 1	293,5 \pm 0,5
3	0,2538	0	0,008	415 \pm 1	297,0 \pm 0,5
4	0,3106	20,22	0,02	415 \pm 1	295,3 \pm 0,5
5	0,2533	42,08	0,02	415 \pm 1	295,9 \pm 0,5
6	0,2703	68,43	0,02	415 \pm 1	294,8 \pm 0,5
7	0,2693	120,23	0,02	415 \pm 1	295,4 \pm 0,5
8	1,003	0	0,002	1014 \pm 1	295,4 \pm 1
9	1,008	6,175	0,002	1014 \pm 1	295,5 \pm 1
10	0,960	9,890	0,002	1014 \pm 1	295,6 \pm 1
11	1,008	16,56	0,002	1014 \pm 1	295,6 \pm 1

^aRésolution définie par Bruker = 0,9/ différence de marche maximale.

Ligne AILE du Synchrotron SOLEIL

Ces spectres ont été enregistrés avec l'interféromètre Bruker IFS 125-HR de la ligne de lumière AILES-A. Pour des mesures à haute résolution, l'utilisation d'une source de rayonnement synchrotron est nécessaire pour atteindre un rapport signal-sur-bruit suffisant dans la région de la rotation pure autour de 60 cm⁻¹. L'interféromètre était équipé d'une

séparatrice en Mylar d'épaisseur 6mm, d'un Bolomètre Si refroidi à 4,2 K et d'un filtre optique qui couvrait la région spectrale comprise entre 0 et 250 cm^{-1} . L'ensemble du faisceau de la ligne de lumière AILES-A a été utilisé afin d'obtenir le meilleur rapport signal-sur-bruit. Le compartiment optique complet a été maintenu sous vide. Une cellule multipassage de type White (2,5 m longueur de base) a été alignée pour fournir une longueur de $(10,14 \pm 0,01)$ m de trajet d'absorption. Des fenêtres en polypropylène de 50 mm d'épaisseur ont été utilisées. La température du gaz dans la cellule a été calculée en faisant la moyenne des mesures effectuées dans la salle à des moments différents, de sorte que l'incertitude sur la température a été estimée à environ ± 1 K. La pression à l'intérieur de la cellule a été mesurée à l'aide de deux jauges Baratron MKS (1 et 10 mbar) avec une précision absolue meilleure que $\pm 0,25\%$. Le rapport signal sur bruit moyen des spectres dépend du nombre d'ondes, et il est d'environ 25 au niveau des transitions de rotation pure de CH_3Cl vers 60 cm^{-1} . Le rapport signal sur bruit pour ces spectres varie entre 20 et 50. On peut observer la différence de rapport signal sur bruit entre les spectres enregistrés au LADIR (700-1000) et sur la ligne de lumière AILES-A (20-50) sur les Figure IV.13 et IV.14.

La fonction d'appareil a été déterminée suivant le modèle décrit dans le paragraphe IV-2 B *source synchrotron*. Un polynôme empirique (Equation IV-21) a été utilisé pour modéliser la variation du rayon effectif dans le domaine compris entre 50 et 100 cm^{-1} (courbe rouge sur la Figure IV.7).

$$R_{\text{eff}} = 5.16205 - 0.08704\sigma + 8.5819 \times 10^{-4} \sigma^2 - 2.41745 \times 10^{-6} \sigma^3 \quad \text{[IV-21]}$$

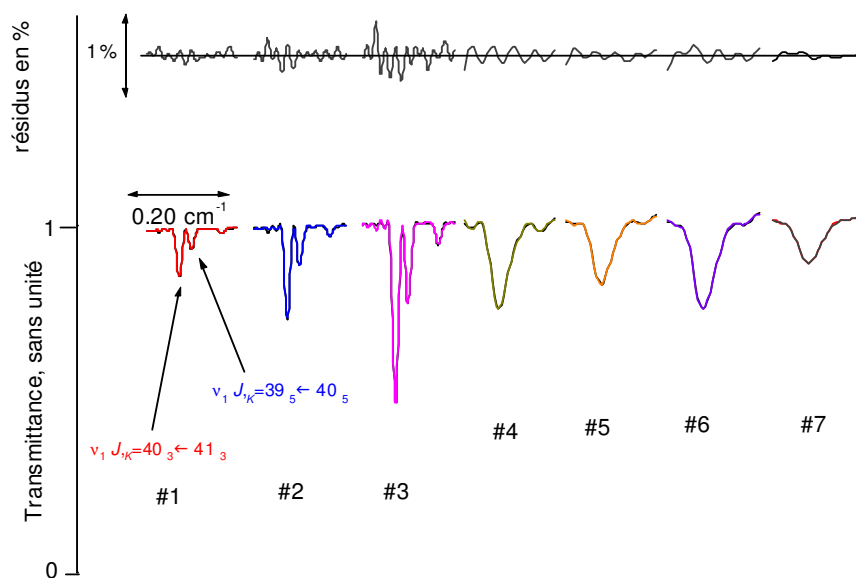


Figure IV.13 Ajustement de 2 transitions à partir de 7 spectres expérimentaux (de la plus basse à la plus haute pression, voir Table IV.4) entre 2931.17 et 2931.37 cm^{-1}

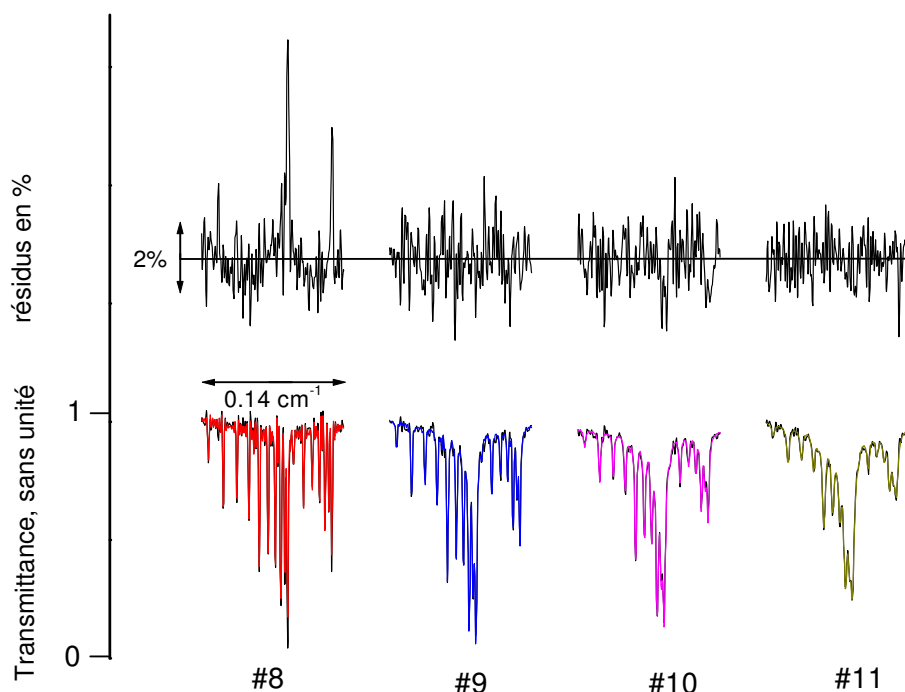


Figure IV.14 Ajustement de 18 transitions à partir de 4 spectres expérimentaux (de la plus basse à la plus haute pression, voir Table IV.4) entre 52.60 et 52.74 cm^{-1}

D. 3^{ème} série (dépendance en température des coefficients d'auto-élargissement et d'élargissement par N_2)

Une série de 3 spectres a été enregistrée au LADIR à l'aide du spectromètre IFS 120-HR Bruker. Les conditions expérimentales sont présentées dans la Table IV.5.

Table IV.5 Conditions expérimentales de la 3^{ème} série de spectres

Fonction d'appareil non apodisée

Rayon du trou nominal	0,75 mm
Rayon du trou effectif	0,80 mm
Distance focale du collimateur	418 mm

Conditions expérimentales

Rapport S/B \approx	200-400
-----------------------	---------

#	Pression CH_3Cl (mbar)	Pression N_2 (mbar)	Résolution ^a (cm^{-1})	Longueur d'absorption (cm)	Température (K)
1	4,756	0	0,01	30,00 \pm 0,05	267 \pm 1
2	4,042	0	0,01	30,00 \pm 0,05	234 \pm 1
3	3,455	0	0,01	30,00 \pm 0,05	200 \pm 1
4	0,1976	26,28	0,008	415 \pm 1	271 \pm 1
5	0,1709	23,28	0,008	415 \pm 1	240 \pm 1
6	0,1546	21,05	0,008	415 \pm 1	217 \pm 1

^aRésolution définie par Bruker = 0,9/ différence de marche maximale

L'interféromètre était équipé d'une séparatrice en CaF_2 . Une source Globar, un détecteur InSb et un filtre optique couvrant la zone de 2800 à 3200 cm^{-1} ont été utilisés. La calibration a été effectuée à partir du spectre 1 en utilisant la procédure expliquée au paragraphe IV-2.D. La pression a été mesurée par trois jauges de type Baratron de 1, 10 et 100 mbar (précision des jauges donnés dans le paragraphe IV-3.B LADIR).

Pour descendre en température, la cellule a été remplie de CH_3Cl et de N_2 à 296 K, puis a été refroidie par une circulation continue de méthylcyclohexane contrôlée en température dans la double enveloppe de la cuve. Le méthylcyclohexane était refroidi dans un échangeur thermique extérieur par une circulation d'azote liquide dans un serpentin immergée dans le méthylcyclohexane. La température du bain de méthylcyclohexane était contrôlée par une sonde servant à déclencher la circulation d'azote liquide dans le bain. La précision de la température moyenne mesurée dans la cuve est d'environ ± 1 K cependant, dû à la taille de la cuve, il existe un gradient de température estimé entre 1 et 5 K qui dégrade alors la précision de nos mesures.

E. 4^{ème} série (phénomène d'interférences collisionnelles entre raies)

Cette série a été utilisée pour l'étude du phénomène d'interférences collisionnelles à température ambiante sur les sous-branches 2Q de la bande ν_1 . Cette série de spectre n'a pas fait l'objet de l'étude et de la prise en compte de la fonction d'appareil. La pression en N_2 étant élevée, l'élargissement dû à la fonction d'appareil (0,02 ou 0,05 cm^{-1}) est négligeable comparé aux largeurs des branches observées (0,2 cm^{-1}). Aucune étude préliminaire de la fonction d'appareil n'a donc été réalisée.

Une série de 3 spectres a été enregistrée à l'aide du spectromètre IFS 120-HR Bruker du LADIR. Les conditions expérimentales sont données dans la Table IV.6.

Table IV.6 Conditions expérimentales de la 4^{ème} série de spectres

Conditions expérimentales

Longueur d'absorption 415 ± 1 cm
Rapport S/B ≈ 600

#	Pression de CH_3Cl (mbar)	Pression de N_2 (mbar)	Resolution ^a (cm^{-1})	Temperature (K)
1	0,2562	218,6	0,02	294,3 $\pm 0,5$
2	0,2706	409,8	0,05	293,5 $\pm 0,5$
3	0,2640	698,2	0,05	297,0 $\pm 0,5$

^aRésolution définie par Bruker = 0,9/ différence de marche maximale.

L'interféromètre était équipé d'une séparatrice en CaF_2 , d'une source Globalar, et d'un détecteur InSb. La température du gaz dans la cellule a été mesurée par 4 sondes en platine localisées à différents endroits dans la cuve. La précision des valeurs de température est de $\pm 0,5$ K. La pression a été mesurée par deux jauges de type Baratron de 1 et 1000 mbar (précision des jauges donnée dans le paragraphe IV-3.B *LADIR*).

Sur la moyenne des 400 spectres enregistrés et moyennés, le rapport signal sur bruit est de l'ordre de 600. Il est à remarquer qu'une faible cannelure multiplicative est attendue due aux réflexions causées par les faces parallèles des fenêtres. Cette cannelure a une amplitude crête à crête de l'ordre de 1,5%. A cause de la forte pression utilisée pour cette étude (fort recouvrements et élargissements des raies), cette cannelure n'est pas observable dans la région étudiée bien qu'elle possède une amplitude crête à crête de 1,5%. Pour cette étude, afin d'éliminer la cannelure, le spectre est divisé par un spectre à vide.

CONCLUSION

Ce Chapitre présente le principe des mesures effectuées par spectroscopie TF infrarouge. Nous avons pu remarquer que, selon les conditions expérimentales, la fonction d'appareil est un paramètre important à prendre en compte. Nous avons rappelé succinctement la méthode de prise en compte par la modélisation de la fonction d'appareil des problèmes pouvant être rencontrés lors de l'enregistrement des spectres. Cependant ces problèmes sont évités ou minimisés dans le cas du spectromètre Bruker IFS 120 HR utilisé lors de cette thèse.

La détermination de la fonction d'appareil s'est faite à l'aide d'un logiciel d'ajustement multispectre. Ainsi les paramètres tels que le rayon effectif de l'iris ou encore l'erreur de phase peuvent être déterminés pour les deux types de sources utilisés dans cette thèse : une source classique ou une source synchrotron. La fonction d'appareil ainsi déterminée, il sera possible de déterminer les paramètres de raies avec une meilleure précision et une meilleure justesse.

Plusieurs séries de spectres ont été enregistrées dans des conditions expérimentales permettant l'analyse des différents paramètres de raies (les positions, intensités, les paramètres d'élargissement collisionnel, l'interférence collisionnelle). La plupart des spectres ont été enregistrés avec le spectromètre du LADIR pour l'étude de la région à 3,4 μm . Cependant, une série de spectres a été enregistrée à partir de la ligne de lumière AILES-A de SOLEIL. Cette série permettra d'obtenir des résultats dans la région de la rotation pure. Les résultats obtenus pour les différentes séries de spectres sont décrits dans le Chapitre II pour les positions et intensités de raies, et dans le Chapitre V pour ce qui concerne les paramètres collisionnels.

REFERENCES DU CHAPITRE IV

- [ALL98-1] Allout M.Y., Mandin J.Y., Dana V., Picqué N., Guelachvili G. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 60, 979 (1998).
- [ALL98-2] Allout M.Y. Détermination de paramètres de raies d'absorption moléculaires dans l'infrarouge en spectroscopie par transformation de Fourier: application à des gaz stables. Etude détaillée des conséquences de la variation des conditions expérimentales pendant l'enregistrement des interférogrammes: application à la mesure des coefficients d'élargissement de NO par O₂. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, France 1998.
- [BAD93] Badaoui M. Mesure des paramètres de raies d'absorption dans l'infrarouge à partir de spectres obtenus par transformée de Fourier. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, 1993.
- [BUL12] Buldyreva J., Rohart F. Mol. Phys. DOI:10.1080/00268976.2012.684895 (2012).
- [CHA93] Chandesris D., Morin P., Nenner I. «Projet SOLEIL : argumentation scientifique». Editeurs scientifiques. Les Editions de Physique – juin 1993.
- [DAN92-1] Dana V., Mandin J.Y. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 48,725 (1992).
- [DAN92-2] Dana V., Mandin J.Y., Guelachvili G., Kou Q., Morillon-Chapey M., Wattson R.B., Rothman L.S. J. Mol. Spectrosc. 152, 328 (1992).
- [GAM00] Gamache R.R., Kennedy S., Hawkins R.L., Rothman L.S. J. Mol. Struct. 517-8, 407 (2000).
- [GUE73] Guelachvili G. Spectrométrie de Fourier, sous vide, à 10⁶ points. Application à la mesure absolue de nombres d'ondes et à une nouvelle détermination de c. Thèse d'État, Université Paris-sud, Orsay, France, 1973.
- [GUE81] Guelachvili G. Distorsions in Fourier Spectra and Diagnosis. In Vanasse GA, editor. Spectrometric techniques. Vol. II. New York: Academic Press, pp. 1-62, 1981.
- [GUI12] Guinet M., Rohart F., Buldyreva J., Gupta V., Eliet S., Hindle F., Mouret G., Cuisset A., Motiyenko R., Margulès L. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 113, 1113 (2012).
- [HAM93] Hamdouni A., Barbe A., Plateaux J.J., Langlois V., Dana V., Mandin J.Y., Badaoui M. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 50,247 (1993).
- [HIN11] Hindle F., Mouret G., Eliet S., Guinet M., Cuisset A., Bocquet R., Yasui T., Rovera D. Appl. Phys. B 104, 763 (2011).
- [JAC01] Jacquemart D., Mandin J.Y., Dana V., Picqué N., Guelachvili G. Eur. Phys. J. D. 14, 55 (2001).
- [JAC10] Jacquemart D., Gomez L., Lacombe N., Mandin J.Y., Pirali O., Roy P. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 111, 1223 (2010).
- [JAC12] Jacquemart D. à publier.
- [KOU90] Kou Q. Métrologie de fréquence par spectroscopie de Fourier. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, 1990.
- [MER65] Mertz L. Transformations in Optics, John Wiley and Sons, Inc., New-York, 1965.
- [MER67] Mertz L. Infrared Physics, 7, 17 (1967).
- [MER71] Mertz L. Applied Optics, 10, 386 (1971).
- [MIL04] Miller C.E., Brown L.R. J. Molec. Spectrosc. 228, 329 (2004).
- [MOU09] Mouret G., Hindle F., Cuisset A., Yang C., Bocquet R., Lours M., Rovera D. Opt Expr 17, 22031 (2009).

[RAC95] Rachet F. Étude à très haute résolution des paramètres des raies spectrales: intensités et déplacements des raies induits par la pression; interférences entre raies. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, 1995.

[RAL78] Ralston M.L., Jennrich R.I. *Technometrics* 20,7 (1978).

[ROY06] Roy P., Rouzières M., Qi Z., Chubar O. *Infrared Physics & Technology*, 49,139 (2006).

[TOTH] Toth R.A. "Linelist of water vapor parameters from 500 to 8000 cm-1," voir <http://mark4sun.jpl.nasa.gov/h2o.html>

Chapitre V : Effets des collisions moléculaires sur les profils spectraux

INTRODUCTION

Dans le Chapitre III, nous avons montré que le profil de raie joue un rôle fondamental dans la qualité de la modélisation des spectres. L'analyse de spectres atmosphériques passe par le choix de profils de raies adéquat prenant en compte les différents phénomènes physiques présents, en particulier l'effet des collisions moléculaires. Dans ce Chapitre nous allons étudier ces effets collisionnels sur les spectres de la molécule de chlorure de méthyle dans la région de 3,4 μm dans le but de pouvoir modéliser des spectres enregistrés dans des conditions atmosphériques.

Tout d'abord, les effets des collisions à température ambiante seront étudiés. Les effets d'auto-élargissement de raies ou d'élargissement par un gaz perturbateur, ici le gaz N_2 (qui représente plus de 70% de la composition de l'atmosphère terrestre) seront analysés en détail. Ces études nous permettront de modéliser la dépendance des élargissements collisionnels en fonction des nombres quantiques J et K . La stratosphère correspondant à des températures allant de 200K à 260K, il est important d'étudier la dépendance en température des coefficients d'élargissement. Dans des conditions proches de la pression stratosphérique, il est tout à fait prévisible que des effets d'interférences collisionnelles soient visibles. Ce phénomène sera observé sur des spectres de laboratoire et ses effets seront étudiés et pris en compte dans la modélisation des spectres.

V-I Mesure et modèle des dépendances rotationnelles des coefficients d'élargissement à température ambiante

Dans cette section, nous allons présenter les résultats des mesures des coefficients d'auto-élargissement et des coefficients d'élargissement par N₂ de la bande ν₁ présente dans la région à 3,4 μm. Ces mesures ont été obtenus suite à l'analyse des séries de spectres 1 et 2 (voir Section IV-3). Nous décrivons la méthode utilisée pour modéliser des dépendances rotationnelles des coefficients d'élargissement. Les valeurs obtenues à partir du modèle serviront ensuite à la construction d'une liste de raies complète pouvant être utilisée par les atmosphéristes.

A. Coefficients d'auto-élargissement collisionnel

A l'aide d'un programme d'ajustement multispectre, des mesures de coefficients d'auto-élargissement ont été réalisées à partir de la première série de spectre (cf. Section IV-3). Lors du traitement des spectres, les positions, intensités et coefficients d'auto-élargissement ont été ajustés. Aucune correction vis-à-vis de la température n'a été réalisée, tous les enregistrements ayant été faits au voisinage de 296K. Pour toutes les mesures, un profil de Voigt a été appliqué et aucune déviation systématique n'a été observée sur les résidus. La Figure IV.9 du Chapitre II présente un ajustement réalisé dans la région à 3,4 μm. Les résidus obtenus sont inférieurs à 1% en raison du bon rapport signal sur bruit (supérieur à 700) mais également du choix adapté de profil employé lors de l'ajustement.

Au total, 527 mesures d'auto-élargissement ont été réalisées dans la bande ν₁ pour des valeurs de *J* allant de 0 à 42 et des valeurs de *K* allant de 0 à 11. En prenant en compte les différentes incertitudes (longueur de la cuve (0,2%), température (0,7%), pression (1,0%), écart statistique lors du lissage (1-3%)), la précision des mesures a été estimée entre 5 et 8%. La Table V.1 regroupe un extrait des résultats des mesures des coefficients d'auto-élargissement. La Table complète se trouve dans l'Annexe 2. La Figure V.1 présente toutes les valeurs de coefficients d'auto-élargissement mesurées. On peut remarquer tout d'abord qu'aucune déviation entre les valeurs trouvées pour les deux isotopologues n'est présente. Ce résultat est tout à fait prévisible du fait que la valeur du moment dipolaire pour les deux isotopes est très proche. De ce fait, nous pouvons écrire que :

$$\gamma_{\text{CH}_3^{35}\text{Cl}/\text{CH}_3^{35}\text{Cl}} = \gamma_{\text{CH}_3^{37}\text{Cl}/\text{CH}_3^{37}\text{Cl}} = \gamma_{\text{CH}_3^{37}\text{Cl}/\text{CH}_3^{35}\text{Cl}} = \gamma_{\text{CH}_3^{35}\text{Cl}/\text{CH}_3^{37}\text{Cl}} = \gamma_{\text{self}}, \quad [\text{V-1}]$$

Table V.1 Exemple de valeurs expérimentales et calculées des coefficients d'auto-élargissement dans la région de la bande ν_1

ISO	Attribution			Position			γ_{self}	$\delta_{\gamma_{self}}$	$\gamma_{self-emp}$	$\gamma_{self-théo}$	
	Niveau Sup	Niveau Inf									
242	26	6	A	27	6	A	2942.30269	0.4853	0.0092	0.424	0.422
242	28	2	E	29	2	E	2942.31323	0.4006	0.0049	0.403	0.387
242	25	7	E	26	7	E	2942.44934	0.4176	0.0222	0.434	0.439
242	27	4	E	28	4	E	2942.52622	0.4016	0.0114	0.416	0.405
241	27	2	E	28	2	E	2942.81737	0.4157	0.0032	0.422	0.406
241	25	6	A	26	6	A	2942.82743	0.4443	0.0027	0.441	0.440
242	26	5	E	27	5	E	2942.89884	0.4342	0.0104	0.429	0.423
242	27	3	A	28	3	A	2942.90946	0.3841	0.0036	0.419	0.406
241	22	9	A	23	9	A	2943.07255	0.4629	0.0086	0.458	0.481
242	25	6	A	26	6	A	2943.16643	0.4332	0.0033	0.441	0.440
242	27	2	E	28	2	E	2943.17715	0.4033	0.0037	0.422	0.406
242	24	7	E	25	7	E	2943.31245	0.4904	0.0227	0.449	0.456
242	26	4	E	27	4	E	2943.38979	0.4744	0.0093	0.434	0.424
242	27	0	A2	28	0	A1	2943.40745	0.4658	0.0082	0.424	0.407
241	26	2	E	27	2	E	2943.69549	0.4461	0.0026	0.440	0.426
241	24	6	A	25	6	A	2943.70450	0.5199	0.0105	0.457	0.458
242	25	5	E	26	5	E	2943.76209	0.4614	0.0062	0.447	0.442
242	26	3	A	27	3	A	2943.77320	0.4313	0.0028	0.437	0.425
242	24	6	A	25	6	A	2944.03142	0.4796	0.0028	0.457	0.458
242	26	2	E	27	2	E	2944.04185	0.4319	0.0040	0.440	0.426
242	26	0	A1	27	0	A2	2944.27088	0.4584	0.0043	0.442	0.426
241	25	2	E	26	2	E	2944.57408	0.5133	0.0033	0.458	0.444
241	23	6	A	24	6	A	2944.58215	0.5390	0.0011	0.473	0.474
242	24	5	E	25	5	E	2944.62585	0.5268	0.0089	0.463	0.459
242	25	3	A	26	3	A	2944.63739	0.4762	0.0037	0.455	0.444
242	23	6	A	24	6	A	2944.89807	0.4598	0.0054	0.473	0.474
242	25	2	E	26	2	E	2944.90684	0.4602	0.0141	0.458	0.444
242	24	4	E	25	4	E	2945.11818	0.4401	0.0117	0.469	0.461
242	25	0	A2	26	0	A1	2945.13477	0.4768	0.0054	0.460	0.445
241	24	2	E	25	2	E	2945.45321	0.4998	0.0038	0.476	0.462
241	22	6	A	23	6	A	2945.46041	0.4644	0.0173	0.487	0.490
242	23	5	E	24	5	E	2945.49045	0.5276	0.0114	0.479	0.476
242	24	3	A	25	3	A	2945.50201	0.4718	0.0029	0.473	0.462
242	23	4	E	24	4	E	2945.98304	0.5007	0.0094	0.485	0.478
242	24	0	A1	25	0	A2	2945.99924	0.4455	0.0040	0.478	0.463
241	23	2	E	24	2	E	2946.33274	0.5493	0.0050	0.492	0.480
241	21	6	A	22	6	A	2946.33916	0.5038	0.0102	0.501	0.504
242	23	3	A	24	3	A	2946.36710	0.4740	0.0052	0.489	0.479...

Dans la colonne "ISO", "241" et "242" réfèrent aux isotopologues $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$, respectivement (notations HITRAN). Les colonnes "Attribution" donnent les nombres quantiques rotationnels J, K et le type de symétrie pour les niveaux supérieur et inférieur, respectivement. La notation "A" est utilisée pour les transitions superposées $A_1 \leftarrow A_2$ et $A_2 \leftarrow A_1$. La colonne "Position" indique les positions expérimentales des raies (cm^{-1}). Les colonnes γ_{self} et $\delta_{\gamma_{self}}$ représentent les valeurs mesurées des coefficients d'auto-élargissement et l'incertitude de l'ajustement ($\text{cm}^{-1}.\text{atm}^{-1}$). Les colonnes $\gamma_{self-emp}$ et $\gamma_{self-théo}$ sont les valeurs obtenues par le modèle empirique et théorique respectivement ($\text{cm}^{-1}.\text{atm}^{-1}$). La Table complète est donnée dans l'Annexe 2.

La forte dispersion des données observée sur la Figure V.1 n'est pas due à des erreurs expérimentales, mais à l'importante dépendance en K des coefficients d'auto-élargissement qui est particulièrement prononcée pour des valeurs de K proches de J . Une dépendance des coefficients en J est aussi observée (augmentation de la largeur pour une valeur maximale atteinte pour une valeur de J de 16, puis une diminution progressive des largeurs). La valeur de J où l'élargissement collisionnel est maximal est donnée par la statistique de Maxwell-Boltzmann ($(2J+1)\exp(-E_r(J,K)/kT)$ cf. Equation [I.83]). Dans la suite de ce Chapitre, nous décrivons une méthode empirique permettant de modéliser la dépendance des coefficients d'élargissement en fonction de J et K .

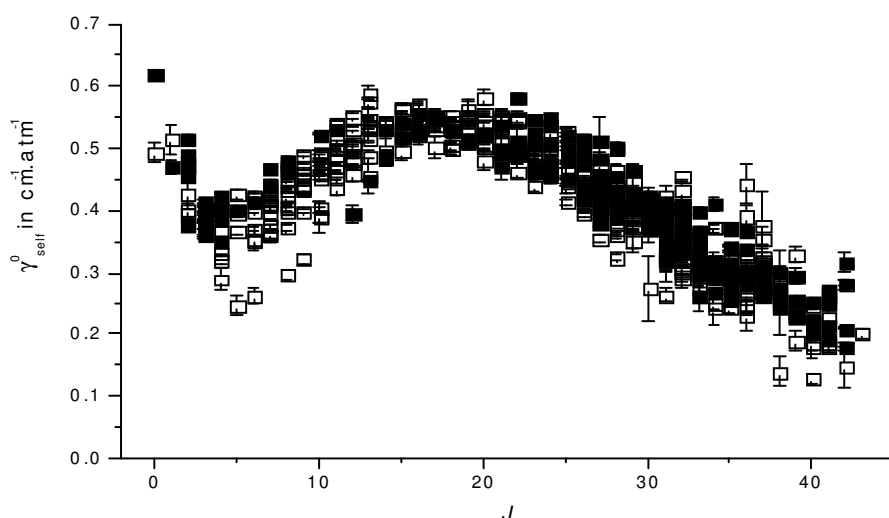


Figure V.1 Mesure des coefficients d'auto-élargissement γ_{self}^0 en fonction de J pour toutes valeurs de K . (carrés pleins $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$, carrés vides $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$)

Modélisation empirique des dépendances en J et K des coefficients d'élargissement.

Pour les molécules de type C_{3v} , Jacquemart *et col.* [JAC07] ont utilisé un modèle empirique pour modéliser la dépendance en J et K des coefficients d'élargissement de CH_3Br . Nous avons utilisé le même modèle pour analyser les mesures de coefficients d'auto-élargissement de CH_3Cl . Pour chaque série de transitions avec la même valeur J , les coefficients d'auto-élargissement ont été modélisés par une fonction polynomiale d'ordre deux en K (fixant le terme du premier ordre à zéro):

$$\gamma_J(K) = a_J^0 + a_J^2 K^2 \quad [\text{V-2}]$$

Le paramètre a_J^0 représente la dépendance en J des coefficients d'élargissement. Le paramètre a_J^2 représente la dépendance en K des coefficients d'élargissement pour une même

valeur de J . Un exemple de ces courbes est donné dans la Figure V.2 pour les transitions avec $J = 6, 8, 28$ et 31 . Les coefficients a_j^0 et a_j^2 obtenus pour chaque ensemble de même valeur de J ont été tracés en fonction de J sur les Figures. V.3 et V.4.

La dépendance en fonction de K (représenté par le coefficient a_j^2) est maximale lorsque J est égal à K . Dans cette situation, la molécule tourne autour de son axe de symétrie, le volume balayé est plus faible et donc le nombre de collision est restreint et la durée de vie de l'état alors augmenté, par conséquent l'élargissement collisionnel est plus faible. Nos mesures étant pour la plupart obtenues pour des transitions avec des valeurs de K allant jusqu'à 11, la dépendance en K est clairement observée seulement pour des valeurs allant jusqu'à $J = 18$. Ceci est dû à ce que la dépendance en fonction de K commence à être observable lorsque $J / 2 \leq K$. Pour les transitions avec une valeur de J supérieure à 20, la dépendance en K observée est faible car peu de transitions avec une valeur de K supérieure à 11 ont été observées. Les paramètres a_j^0 et a_j^2 obtenus par régression linéaire ont été lissés pour permettre de calculer les coefficients d'auto-élargissement pour toutes les valeurs de J et K . Les valeurs expérimentales (provenant de la régression linéaire des coefficients d'élargissement collisionnel) et lissées des paramètres (régression polynomiale des valeurs expérimentales) a_j^0 et a_j^2 sont résumées dans la Table V.2.

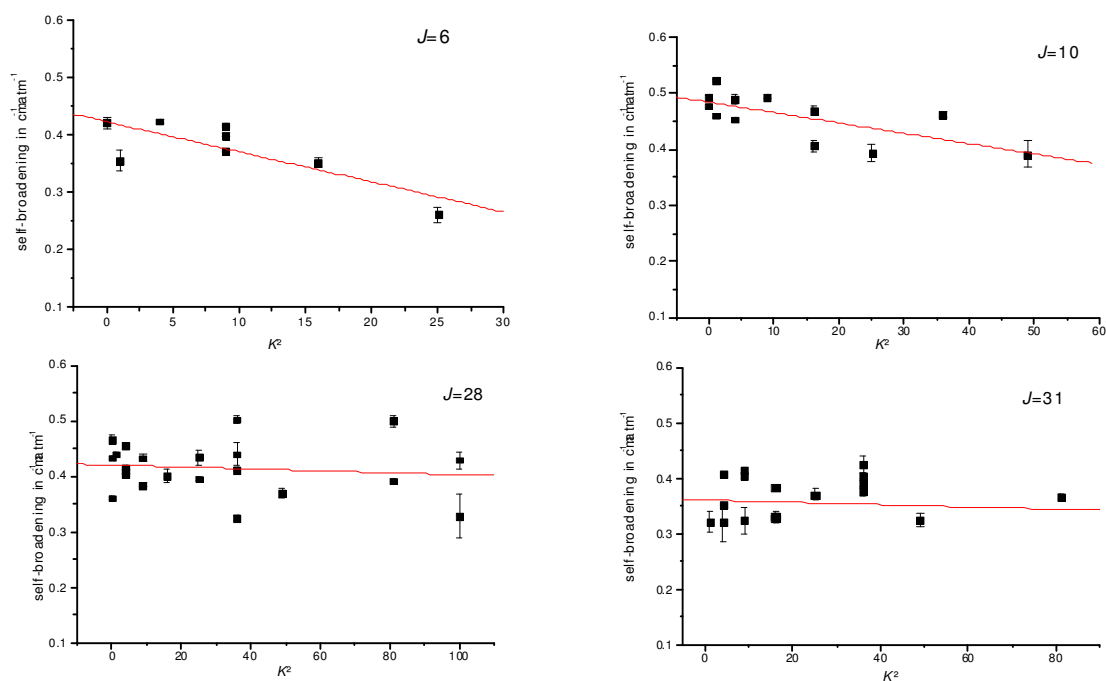


Figure V.2 Mesure des coefficients d'auto-élargissement γ_{self}^0 en fonction de K^2 pour différentes valeurs de J . La droite représente la régression linéaire obtenue à partir de l'Equation V-2

Table V.2 Paramètres a_J^0 et a_J^2 obtenus lors de l'ajustement des coefficients d'auto-élargissement collisionnel. Les valeurs expérimentales proviennent de la régression linéaire des coefficients d'élargissement collisionnel, les valeurs lissées proviennent de la régression polynomiale des valeurs expérimentales. Les valeurs entres parenthèses représentent l'incertitude de l'ajustement (1 SD)

J	a_J^0 (en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$)		a_J^2 (en $10^{-3} \times \text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$)	
	Valeurs expérimentales	Valeurs lissées	Valeurs expérimentales	Valeurs lissées
0	--	0.5903	--	--
1	--	0.5078	--	-19
2	0.472(17)	0.4544	-20.3(84)	-14
3	0.3978(92)	0.4249	-2.8(18)	-10
4	0.400(12)	0.4144	-7.0(17)	-7.5
5	0.424(26)	0.4144	-5.22(68)	-5.5
6	0.4232(40)	0.4221	-5.2(16)	-4.1
7	0.4316(80)	0.4351	-2.04(53)	-3.0
8	0.455(15)	0.4515	-2.50(89)	-2.2
9	0.486(17)	0.4695	-3.10E(82)	-1.7
10	0.483(12)	0.4878	-1.80(60)	-1.4
11	0.505(13)	0.5053	-0.66(73)	-1.2
12	0.512(11)	0.5211	-0.96(24)	-1.1
13	0.558(18)	0.5347	-1.19(24)	-1.0
14	0.533(19)	0.5454	-0.58(32)	-0.96
15	0.551(15)	0.5532	-0.67(25)	-0.93
16	0.568(21)	0.5579	-1.10(25)	-0.90
17	0.555(38)	0.5593	-0.79(50)	-0.86
18	0.547(14)	0.5577	-0.96(23)	-0.82
19	0.556(18)	0.5531	-0.88(23)	-0.78
20	0.5352(26)	0.5465	0.005(90)	-0.74
21	0.522(22)	0.5366	-0.35(41)	-0.70
22	0.532(17)	0.5244	-0.36(69)	-0.66
23	0.504(18)	0.5103	-0.34(32)	-0.64
24	0.505(15)	0.4947	-0.87(24)	-0.61
25	--	0.4779	--	-0.58
26	0.483(10)	0.4602	-1.20(18)	-0.54
27	0.449(11)	0.4420	-0.73(22)	-0.51
28	0.420(13)	0.4237	-0.12(31)	-0.49
29	0.4051(15)	0.4053	0.12(57)	-0.47
30	0.393(13)	0.3873	-0.36(33)	-0.45
31	0.360(14)	0.3698	0.08(38)	-0.425
32	0.357(11)	0.3529	0.08(35)	-0.40
33	0.3267(88)	0.3369	-0.19(27)	-0.38
34	0.3094(16)	0.3217	0.24(44)	-0.36
35	0.3180(14)	0.3074	-0.249(77)	-0.34
36	0.2945(10)	0.2940	-0.090(64)	-0.32
37	0.2834(16)	0.2815	-0.095(95)	-0.31
38	0.2658(20)	0.2698	-0.604(61)	-0.29

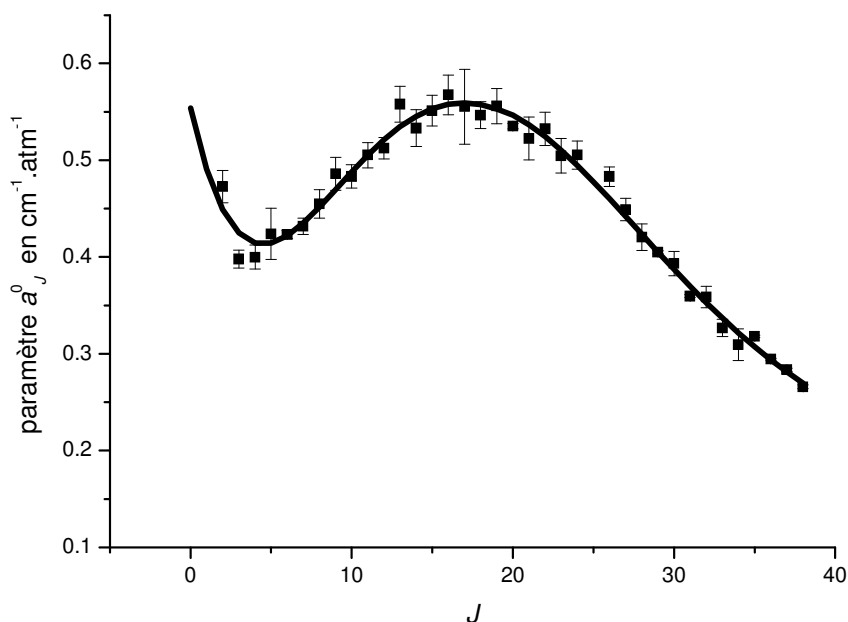


Figure V.2 Paramètres a_J^0 pour les coefficients d'auto-élargissement de CH_3Cl

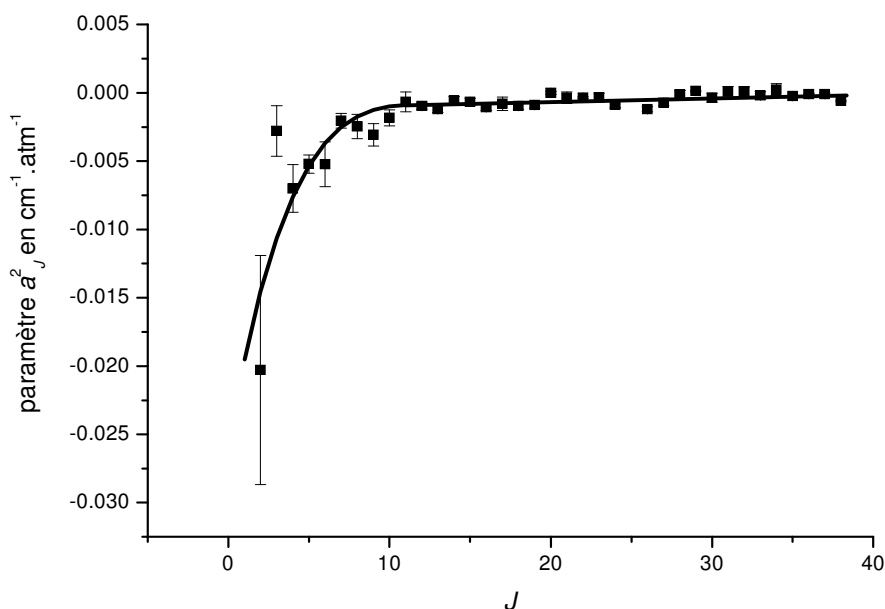


Figure V.3 Paramètres a_J^2 pour les coefficients d'auto-élargissement de CH_3Cl

Le modèle empirique permet de modéliser, au plus proche de l'expérience, les coefficients d'élargissement. Cependant l'extrapolation pour d'autres valeurs de J et K peut mener à de grandes erreurs. Une solution pour pallier les problèmes évoqués ci-dessus est de réaliser un calcul théorique. Cependant, les valeurs obtenues par calcul théorique peuvent être plus éloignées des valeurs expérimentales que celles obtenues par le modèle empirique.

Le modèle empirique basé sur des valeurs expérimentales dans des domaines de température et des valeurs de J et K proches de celles mesurées sera choisi pour sa précision. Le modèle théorique, quant à lui, pourra servir à obtenir des valeurs d'élargissement pour des domaines de température et des valeurs de J et K non couverts par les mesures.

Résultats et comparaisons

Au cours de cette étude, différentes collaborations ont été initiées, elles nous ont permis d'obtenir des données expérimentales ou théoriques complémentaires des nos mesures. Une collaboration a été effectuée avec Jeanna Buldyreva de l'Institut UTINAM (Univers, Transport, Interfaces, Nanostructures, Atmosphère et environnement, Molécules) à Besançon afin d'obtenir des valeurs théoriques de coefficients d'auto-élargissement. Le laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM) de Lille et le Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA) de Dunkerque nous ont fourni des résultats de coefficients d'auto-élargissement de raies de rotation pure. Ces mesures nous permettront de détecter une éventuelle dépendance vibrationnelle des coefficients d'élargissement.

- Mesures expérimentales au PhLAM et au LPCA

Les mesures ont été réalisées dans la région de rotation pure de CH_3Cl avec deux montages expérimentaux. Au PhLAM, un spectromètre modulé en fréquence (FM) [GUI12, MOT10, BUL12] a été utilisé pour obtenir 7 mesures de coefficients d'auto-élargissement collisionnel de $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ pour la transition J égale $6 \rightarrow 7$ pour K allant de 0 à 6. Au LPCA, un spectromètre photo-mélangeur TeraHertz (PM) [MOU09, HIN11] a été utilisé pour obtenir 36 valeurs de coefficients d'auto-élargissement de $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ pour des valeurs de J allant de 31 à 50 et K allant de 0 à 12. La précision des valeurs obtenues par le spectromètre modulé en fréquence est de 3%. Dans le cas du spectromètre photo-mélangeur, la précision des valeurs est de 3%. Les protocoles expérimentaux et les procédures d'analyse des spectres sont décrits dans l'article [BRA12]. Les résultats obtenus par ces deux méthodes sont regroupés dans l'Annexe 3.

La Figure V.4 montre les résultats obtenus par les différentes techniques (transformée de Fourier au LADIR (TF), modulation de fréquence au PhLAM (FM), et photo-mélangeur au LPCA (PM)). On remarque un bon accord entre toutes les valeurs expérimentales. Ce résultat permet de penser qu'il n'y a aucune dépendance vibrationnelle des coefficients d'auto-élargissements pour la molécule CH_3Cl . Pour $J = 6$, les mesures dans la bande ν_1 apparaissent systématiquement légèrement plus petites que les mesures dans la bande de rotation pure. Toutefois, étant donné que peu de résultats ont été obtenus par la méthode de modulation de fréquence pour les valeurs de J faibles, il est impossible de conclure si cette observation est applicable à toutes valeurs de J . Cette différence pourrait être due à l'utilisation d'un profil de dépendance en vitesse des élargissements collisionnels utilisés dans le traitement des spectres réalisés au PhLAM.

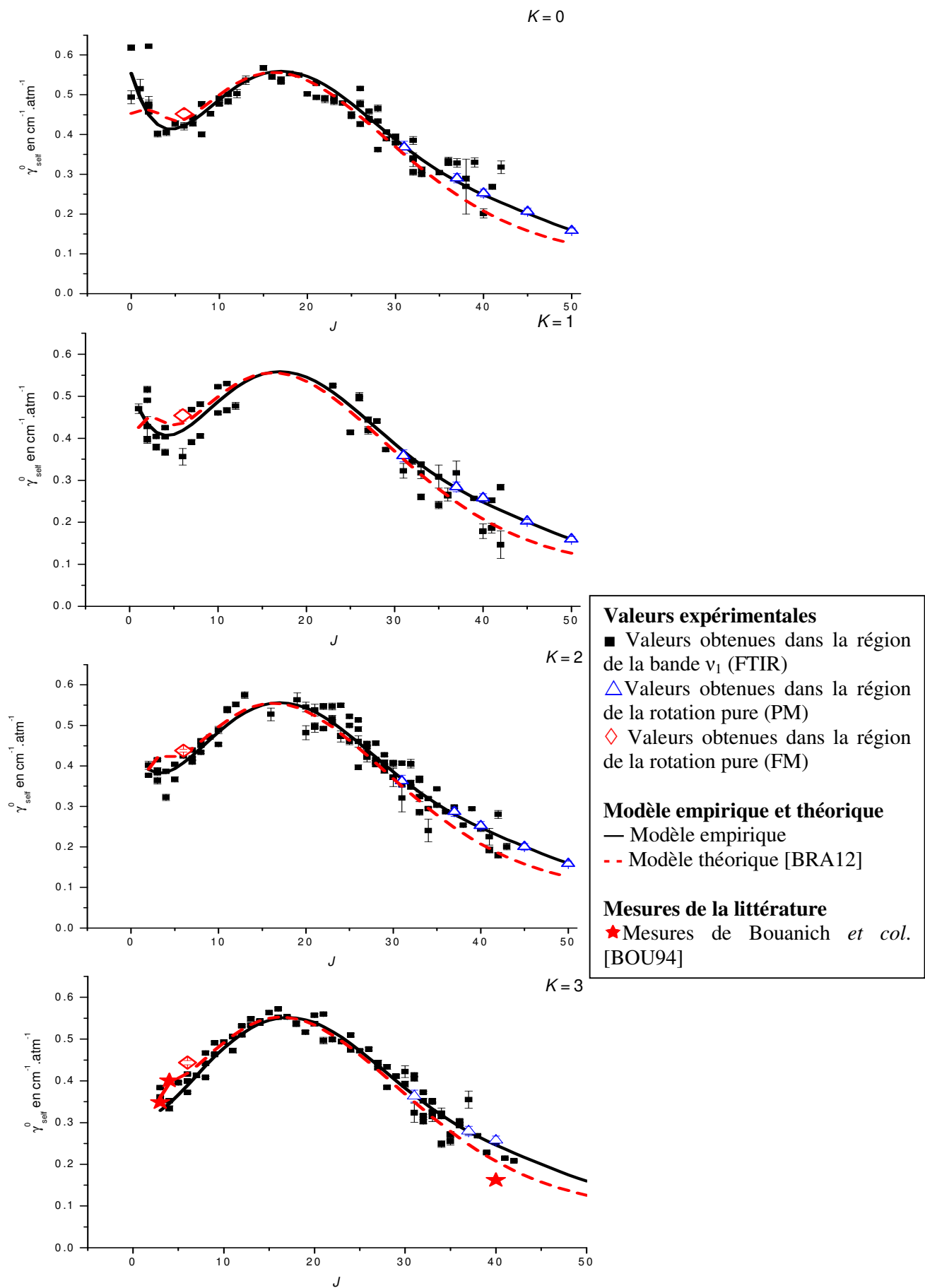
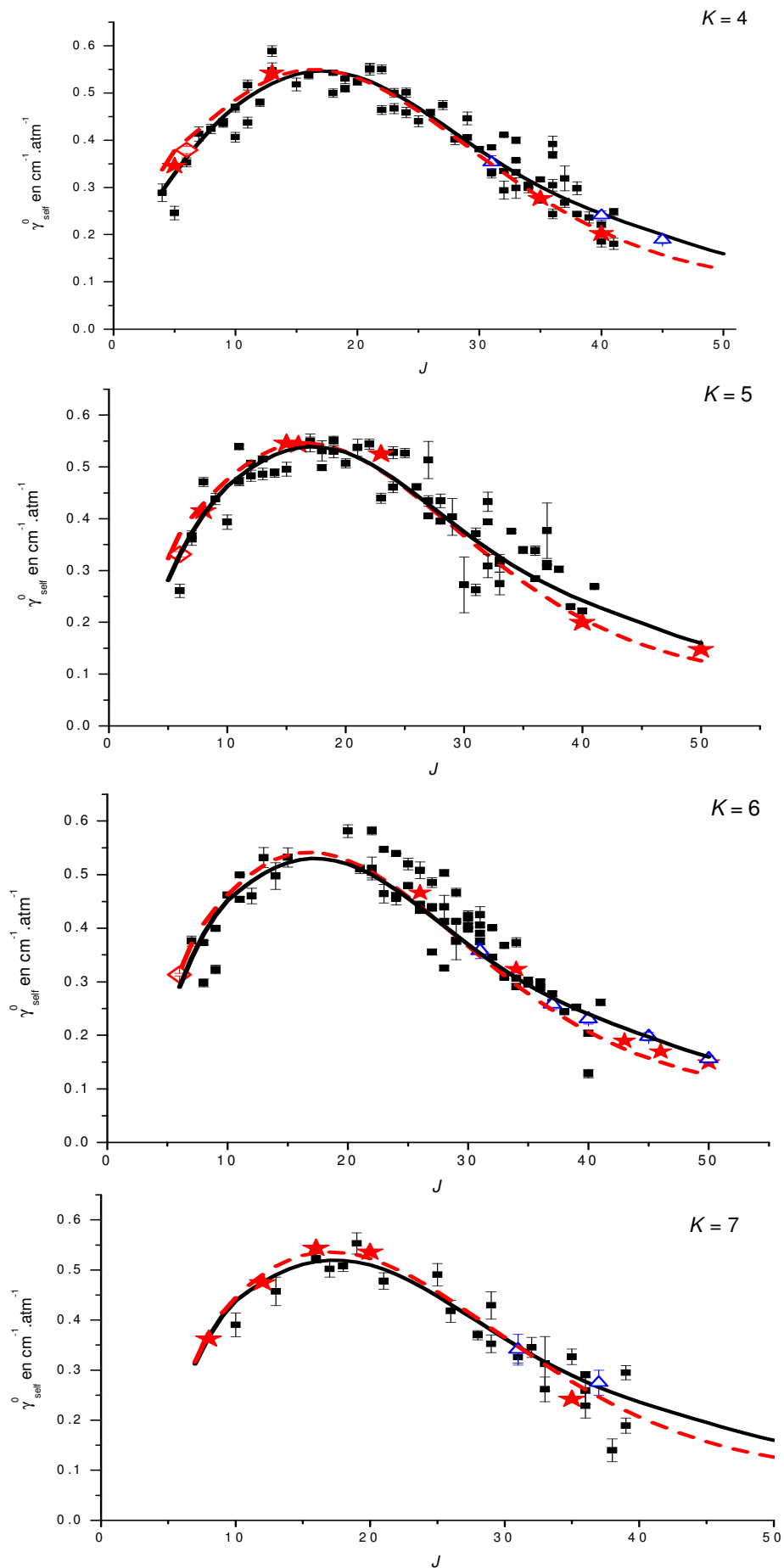


Figure V.4 Dépendances selon J et K observées pour les coefficients d'auto-élargissements de CH_3Cl



Valeurs expérimentales

- Valeurs obtenues dans la région de la bande ν_1 (FTIR)
- △ Valeurs obtenues dans la région de la rotation pure (PM)
- ◇ Valeurs obtenues dans la région de la rotation pure (FM)

Modèle empirique et théorique

- Modèle empirique
- - - Modèle théorique [BRA12]

Mesures de la littérature

- ★ Mesures de Bouanich *et col.* [BOU94]

Figure V.4 Suite

- Calcul théorique des coefficients d'auto-élargissement collisionnel

Un calcul théorique des coefficients d'auto-élargissement a été réalisé pour cette étude à l'Institut UTINAM à Besançon. Des comparaisons entre des calculs réalisés à partir du modèle de Robert-Bonamy et du modèle modifié de Ma *et col.* [MA07] ont été effectuées. Les comparaisons entre les résultats de ces deux calculs sont décrites dans l'article [BRA12]. Le modèle de Robert-Bonamy est en accord avec l'expérience, au contraire le modèle de Ma *et col.* ne reproduit pas la dépendance en fonction de J des élargissements collisionnels. Au final, le calcul provenant du modèle de Robert-Bonamy a été retenu pour les comparaisons avec l'expérience, la dépendance en J des coefficients d'auto-élargissement n'étant pas bien reproduite à partir de modèle de Ma *et col.*

La Figure V.4 montre les résultats des calculs avec l'expression empirique définie précédemment, qui donne une très bonne modélisation de la dépendance en J et K pour des valeurs comprises entre $0 \leq J \leq 50$ et $0 \leq K \leq 9$. Les calculs semi-classiques sont également présentés et montrent un bon accord général avec les mesures et calculs empiriques; uniquement une légère surestimation apparaît pour les hautes valeurs de J (>35) et la forte dépendance observée expérimentalement pour les faibles valeurs de J et K n'est pas reproduite. Globalement, les représentations théoriques ou empiriques permettent de reproduire les résultats expérimentaux avec un écart statistique inférieur à 10%. La Table V.1 regroupe les mesures effectuées au LADIR et les résultats obtenus par la méthode empirique ou théorique. L'Annexe 3 synthétise les mesures effectuées au PhLAM et au LPCA ainsi que les résultats obtenus par lissage empirique ou calcul théorique.

- Comparaison avec les données de la littérature

Dans la littérature existaient quelques études théoriques ou expérimentales sur les coefficients d'auto-élargissement de CH_3Cl . Dans la suite de ce paragraphe, nous allons comparer nos résultats à ces expériences ou calculs théoriques.

La Figure V.4 contient 29 mesures de Bouanich *et col.* [BOU94] réalisées sur la bande ν_3 par spectroscopie à diode laser, technique très précise mais qui ne permet pas de couvrir de larges domaines spectraux. La comparaison avec les mesures de Bouanich *et col.* [BOU94] montre un bon accord avec nos résultats, quelque soient les méthodes utilisées. De plus, les mesures ayant été réalisées dans différentes zones spectrales, cela semble montrer qu'il n'existe aucune dépendance vibrationnelle des coefficients d'auto-élargissement pour CH_3Cl .

La Figure V.5 présente toutes les mesures effectuées par les différentes méthodes expérimentales réalisées au LADIR, LPCA et PhLAM et la courbe moyenne des coefficients d'auto-élargissement obtenus par Chackerian *et col.* [CHA98] ajustée sur 423 mesures. La dépendance en K n'étant pas prise en compte dans la valeur moyenne de Chackerian *et col.* [CHA98], la représentation empirique utilisée pour notre étude est plus complète et réaliste et permet d'obtenir des valeurs calculées plus proches de l'expérience. La comparaison entre les résultats obtenus par différentes méthodes expérimentales montre un bon accord, avec un écart moyen inférieur à 10%.

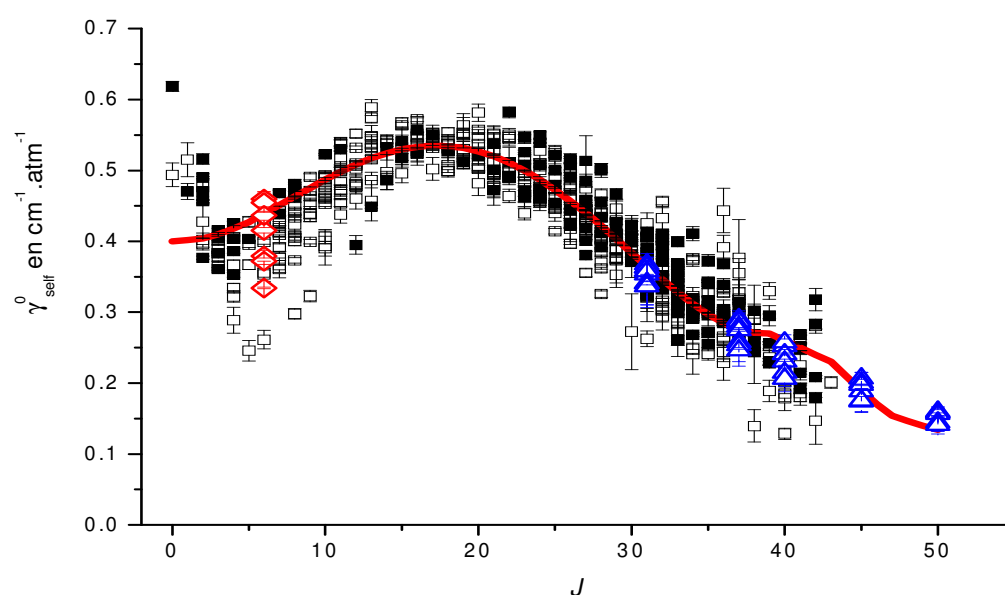


Figure V.5 Mesure des coefficients d'auto-élargissement γ_{self}^0 en fonction de J pour toutes valeurs de K : FTIR (carrés pleins CH₃³⁵Cl, carrés vides CH₃³⁷Cl), PM (triangles) et FM (losanges). La courbe continue représente la courbe moyenne proposée dans la Ref. [CHA98]

Cette étude permet de mettre en évidence l'importance de la prise en compte de la dépendance rotationnelle des coefficients d'élargissements. La non prise en compte de la dépendance en K peut entraîner des erreurs de l'ordre de 30% pour les faibles valeurs de J . Un modèle empirique basé sur les valeurs expérimentales permet de modéliser cette dépendance simplement et ainsi d'améliorer significativement la modélisation des paramètres d'élargissement.

B. Coefficients d'élargissement collisionnel par N₂

L'atmosphère terrestre étant principalement composée d'air, c'est à dire de diazote et de dioxygène, une méthode pour évaluer les coefficients d'élargissement par l'air est nécessaire. Une méthode rapide consiste à multiplier les coefficients d'élargissement par N₂ par un facteur 0,945, permettant ainsi de se limiter à la mesure des élargissements par N₂.

Dans cette section, nous présenterons les résultats obtenus pour les élargissements de CH₃Cl par N₂. Ces résultats ont été extraits à partir de spectres enregistrés au LADIR mais aussi à partir de spectres enregistrés sur la ligne AILES-A du synchrotron SOLEIL pour obtenir des résultats dans la région de 3,4 μm et dans la région du proche infrarouge (voir Section IV-3). Ces résultats seront comparés aux résultats de la littérature correspondant à des régions spectrales différentes, mais aussi aux calculs théoriques réalisés. Comme pour l'auto-élargissement, le même modèle empirique que dans le paragraphe V-1.A a été utilisé pour modéliser la dépendance en J et K des coefficients d'élargissement par N₂.

Mesures et modélisation empirique des dépendances rotationnelles

Lors de l'ajustement multispectre de la 2^{ème} série de spectres (SOLEIL + LADIR), les positions, intensités et coefficients d'élargissement par N₂ ont été libérés et les coefficients d'auto élargissement fixés aux valeurs déduites du modèle empirique présenté dans la section précédente. De plus, aucune correction de température n'a été effectuée du fait que tous les enregistrements ont été réalisés pour des températures très proches de 296K. Pour tous les traitements, un profil de Voigt a été appliqué, aucune déviation systématique n'ayant été observée sur les résidus. Les Figures V.6 et V.7 présentent les résultats d'un ajustement réalisé dans la région de 3,4 μm et dans le domaine des transitions de rotation pure. Les résidus obtenus dans la région de 3,4 μm sont inférieurs à 1% dû au très bon rapport signal sur bruit et à la bonne adéquation du profil utilisé (voir Figure IV.13). Dans la région de rotation pure, les transitions pour $K = 0$ et 1 se recouvrent (voir Figure IV.13). Pour obtenir un ajustement des branches J , une seule transition a été prise en compte pour les deux transitions. Cela explique les valeurs élevées des résidus observés sur les valeurs de K faibles des branches J . Cet effet diminue quand la pression du gaz est importante. Compte tenu de la pression relativement élevée de N₂ utilisée pour les spectres vers 3,4 μm et du rapport signal sur bruit dans cette région (voir Table IV.4), la précision absolue moyenne sur la mesure des coefficients d'élargissement par N₂ a été estimée à environ 5% (longueur de la cuve (0,2%), température (0,7%), pression (1,0%), écart statistique lors du lissage (1-2%)). Pour la région de la rotation pure, en tenant compte du rapport signal sur bruit (voir Table IV.4.) et des

pressions plus faibles de N_2 utilisées, la précision moyenne sur les coefficients d'élargissement par N_2 a été estimée à environ 10%.

Dans la région spectrale vers 3,4 μm , 610 mesures de coefficients d'élargissement par N_2 ont été obtenues pour un grand ensemble de valeurs J et K (J de 0 jusqu'à 40, et K de 0 à 9). Ces résultats ont été utilisés pour appliquer le modèle empirique décrit précédemment (paragraphe V-1.A), et un extrait de ces résultats est présenté dans la Table V.3 (la table complète se trouve dans l'Annexe 4). Dans la région de la rotation pure, 86 mesures ont été effectuées pour des valeurs élevées de J ($J \geq 55$) et pour les valeurs de K entre 0 et 12. Un extrait de ces résultats est présenté dans la Table V.4 (la Table complète se trouve dans l'Annexe 5). Cependant, en raison de la faible dépendance en J et en K des largeurs de raies pour les valeurs de J et K observées ($J \geq 55$ et $K \leq 12$, condition $J/2 \leq K$ non réalisée), une valeur moyenne des coefficients d'élargissement par N_2 a été proposée pour les transitions avec $J \geq 55$. La Figure V.6 regroupe toutes les valeurs mesurées soit au LADIR soit sur la ligne de lumière AILES-A à SOLEIL.

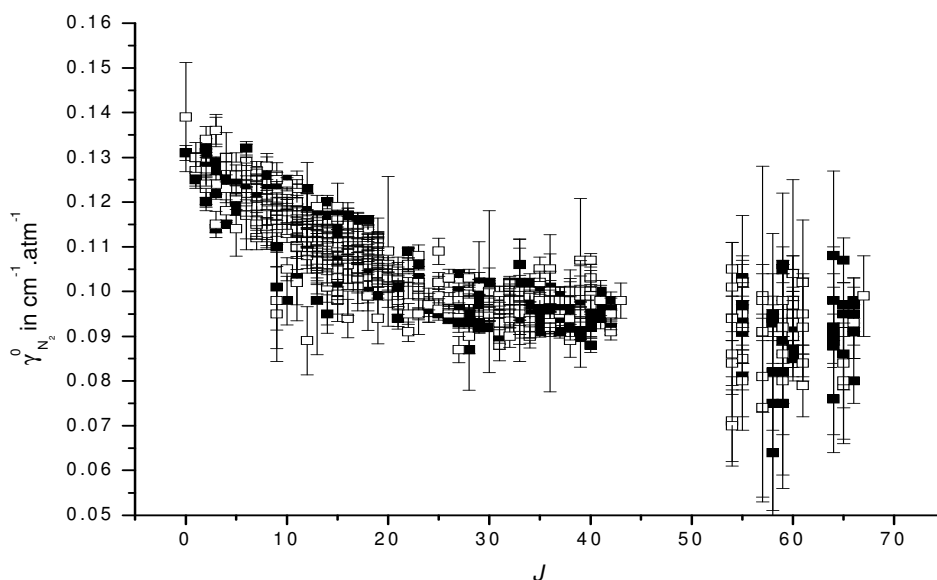


Figure V.6 Mesure des coefficients d'élargissement par N_2 γ_{N_2} en fonction de J pour toutes valeurs de K carrés pleins $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$, carrés vides $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$

Aucune différence entre les largeurs des deux isotopologues n'a été observée (valeur du moment dipolaire très proche pour les deux isotopologues), donc nous pouvons écrire que :

$$\gamma_{\text{CH}_3^{35}\text{Cl}/\text{CH}_3^{35}\text{Cl}} = \gamma_{\text{CH}_3^{37}\text{Cl}/\text{CH}_3^{37}\text{Cl}} = \gamma_{\text{CH}_3^{37}\text{Cl}/\text{CH}_3^{35}\text{Cl}} = \gamma_{\text{CH}_3^{35}\text{Cl}/\text{CH}_3^{37}\text{Cl}} = \gamma_{self}, \quad [\text{V-3}]$$

$$\gamma_{\text{CH}_3^{35}\text{Cl}/N_2} = \gamma_{\text{CH}_3^{37}\text{Cl}/N_2} = \gamma_{N_2}. \quad [\text{V-4}]$$

Les Figures V.7 et V.8 présentent les coefficients a_j^0 et a_j^2 obtenus pour chaque jeu de même valeur de J en fonction de K . La dépendance en K , représentée par a_j^2 , est maximale quand J est égal à K . Les paramètres a_j^0 et a_j^2 obtenus sont alors lissés pour pouvoir calculer les coefficients d'élargissement par N_2 pour toutes valeurs de J comprises entre 0 et 38 avec de K entre 0 et 9. Les paramètres a_j^0 et a_j^2 déduits expérimentalement et lissés sont reportés dans la Table V.5.

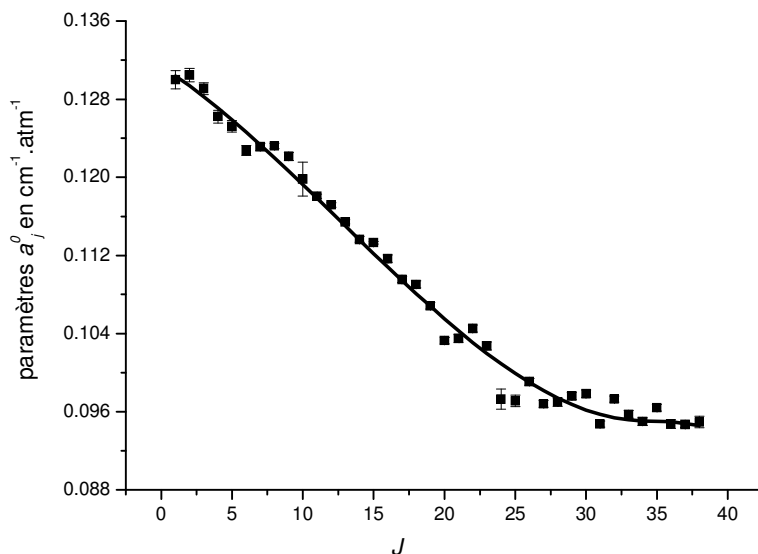


Figure V.7 Paramètres a_j^0 pour les coefficients d'élargissement de CH_3Cl par N_2

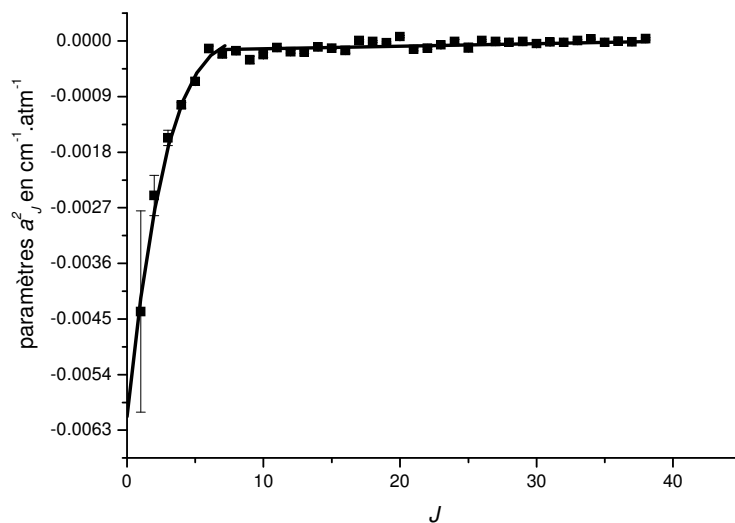


Figure V.8 Paramètres a_j^2 pour les coefficients d'élargissement de CH_3Cl par N_2

Table V.3 Exemple de valeurs expérimentales et calculées des coefficients d'élargissement par N₂ dans la région de la bande ν_1

ISO	Attribution			Position			γ_{N_2}	$\delta_{\gamma_{N_2}}$	γ_{N_2emp}	$\gamma_{N_2théo}$	
	Niveau Sup		Niveau Inf		Position						
242	8	1	E	7	1	E	2974.68092	0.115	2.6	0.123	0.124
241	6	1	E	7	1	E	2961.50873	0.124	1.4	0.123	0.124
241	8	1	E	7	1	E	2974.81072	0.122	1.2	0.123	0.124
242	6	1	E	7	1	E	2961.58336	0.119	2.3	0.123	0.124
242	8	2	E	7	2	E	2974.51355	0.126	1.4	0.123	0.123
242	6	2	E	7	2	E	2961.41700	0.123	2.8	0.123	0.123
241	6	2	E	7	2	E	2961.34240	0.122	0.5	0.123	0.123
242	8	3	A	7	3	A	2974.23567	0.123	1.2	0.122	0.123
241	8	3	A	7	3	A	2974.36582	0.122	0.5	0.122	0.123
242	6	4	E	7	4	E	2960.75210	0.112	2.7	0.122	0.121
242	8	4	E	7	4	E	2973.84689	0.120	6.3	0.122	0.121
242	8	5	E	7	5	E	2973.34757	0.116	4.3	0.121	0.119
242	8	6	A	7	6	A	2972.73737	0.115	3.2	0.119	0.114
242	7	0	A2	8	0	A1	2960.76699	0.121	1.6	0.122	0.123
241	7	0	A2	8	0	A1	2960.67855	0.122	0.6	0.122	0.123
241	9	0	A2	8	0	A1	2975.75434	0.126	2.6	0.122	0.123
242	9	0	A2	8	0	A1	2975.60996	0.128	2.9	0.122	0.123
242	9	1	E	8	1	E	2975.55413	0.114	2.4	0.122	0.123
241	7	1	E	8	1	E	2960.62324	0.126	0.7	0.122	0.123
241	9	1	E	8	1	E	2975.69808	0.122	0.9	0.122	0.123
...											
241	27	9	A	28	9	A	2938.75194	0.098	1.8	0.095	0.095
241	30	0	A1	29	0	A2	2994.38002	0.101	0.7	0.097	0.094
242	30	0	A1	29	0	A2	2993.95008	0.101	1.8	0.097	0.094
241	30	2	E	29	2	E	2994.14059	0.099	0.8	0.097	0.094
242	30	2	E	29	2	E	2993.71194	0.101	1.6	0.097	0.094
241	30	4	E	29	4	E	2993.48617	0.093	1.5	0.096	0.094
241	30	5	E	29	5	E	2992.98728	0.092	1.3	0.096	0.094
242	30	6	A	29	6	A	2991.95602	0.101	1.7	0.096	0.094
241	30	6	A	29	6	A	2992.38039	0.102	1.0	0.096	0.094
242	30	7	E	29	7	E	2991.23512	0.101	10.1	0.095	0.094
241	28	9	A	29	9	A	2937.89053	0.097	1.6	0.094	0.094
241	30	9	A	29	9	A	2990.06257	0.100	4.3	0.094	0.094
241	31	0	A2	30	0	A1	2995.26551	0.101	0.8	0.096	0.093
242	31	0	A2	30	0	A1	2994.82202	0.098	2.6	0.096	0.093
241	31	1	E	30	1	E	2995.21285	0.100	18.1	0.096	0.093
241	31	2	E	30	2	E	2995.02412	0.096	1.0	0.096	0.093
242	31	3	A	30	3	A	2994.31486	0.095	1.7	0.096	0.093
242	31	4	E	30	4	E	2993.92967	0.100	2.4	0.096	0.093
241	31	4	E	30	4	E	2994.37109	0.092	1.0	0.096	0.093
241	29	5	E	30	5	E	2939.93025	0.101	1.9	0.095	0.093
241	31	5	E	30	5	E	2993.87311	0.095	0.8	0.095	0.093...

Dans la colonne "ISO", "241" et "242" réfèrent aux isotopologues CH₃³⁵Cl et CH₃³⁷Cl, (notations HITRAN). Les colonnes "Attribution" donnent les nombres quantiques rotationnels J, K et le type de symétrie pour les niveaux supérieur et inférieur. La notation "A" est utilisée pour les transitions superposées $A_1 \leftarrow A_2$ et $A_2 \leftarrow A_1$. La colonne "Position" indique les positions expérimentales des raies (cm⁻¹). Les colonnes γ_{N_2} et $\delta_{\gamma_{N_2}}$ représentent les valeurs des coefficients d'auto-élargissement (cm⁻¹.atm⁻¹) et l'incertitude de l'ajustement (10⁻³ cm⁻¹.atm⁻¹). Les colonnes γ_{N_2emp} et $\gamma_{N_2théo}$ sont les valeurs obtenues par les modèles empirique et théorique (cm⁻¹.atm⁻¹). La Table complète est donnée dans l'Annexe 4.

Table V.4 Exemple de valeurs expérimentales des coefficients d'élargissement par N₂ dans la région de rotation pure

ISO	Attribution			Position			γ_{N_2}	$\delta_{\gamma_{N_2}}$	
	Niveau	Sup	Niveau	Inf					
242	56	8	E	55	8	E	48.437908	0.102	0.015
242	56	7	E	55	7	E	48.448517	0.095	0.011
242	56	4	E	55	4	E	48.472064	0.085	0.007
242	56	3	A	55	3	A	48.477123	0.102	0.005
242	56	2	E	55	2	E	48.480702	0.092	0.010
241	56	9	A	55	9	A	49.176582	0.097	0.006
241	56	8	E	55	8	E	49.188988	0.091	0.007
241	56	7	E	55	7	E	49.199957	0.093	0.006
241	56	6	A	55	6	A	49.209480	0.097	0.004
241	56	5	E	55	5	E	49.217536	0.093	0.005
241	56	4	E	55	4	E	49.224151	0.096	0.005
241	56	3	A	55	3	A	49.229310	0.081	0.009
241	56	2	E	55	2	E	49.232993	0.108	0.019
242	58	9	A	57	9	A	50.124237	0.074	0.021
242	58	8	E	57	8	E	50.136684	0.091	0.037
242	58	4	E	57	4	E	50.172123	0.098	0.008
242	58	3	A	57	3	A	50.177256	0.099	0.005
242	58	2	E	57	2	E	50.180858	0.081	0.008
241	59	12	A	58	12	A	51.713485	0.064	0.031
241	59	11	E	58	11	E	51.731007	0.082	0.031
241	59	9	A	58	9	A	51.761755	0.075	0.006
241	59	6	A	58	6	A	51.796286	0.093	0.003
241	59	5	E	58	5	E	51.804799	0.095	0.004
241	59	4	E	58	4	E	51.811738	0.093	0.004
241	59	3	A	58	3	A	51.817191	0.097	0.003
242	60	8	E	59	8	E	51.832289	0.080	0.024
242	61	3	A	60	3	A	52.721320	0.093	0.005
242	61	2	E	60	2	E	52.725171	0.097	0.008
241	61	10	E	60	10	E	53.465895	0.075	0.016
241	61	9	A	60	9	A	53.480806	0.085	0.005
241	61	6	A	60	6	A	53.516612	0.091	0.003
241	61	5	E	60	5	E	53.525278	0.104	0.004
241	61	3	A	60	3	A	53.538086	0.094	0.002
241	61	2	E	60	2	E	53.542101	0.087	0.004
242	62	6	A	61	6	A	53.545885	0.102	0.014
242	62	5	E	61	5	E	53.555056	0.092	0.011
242	62	4	E	61	4	E	53.562074	0.095	0.009
242	62	3	A	61	3	A	53.567618	0.084	0.004
242	62	2	E	61	2	E	53.571545	0.079	0.007
241	65	9	A	64	9	A	56.908240	0.094	0.010
242	66	6	A	65	6	A	56.921347	0.079	0.013
241	65	8	E	64	8	E	56.922664	0.089	0.021

Dans la colonne "ISO", "241" et "242" réfèrent aux isotopologues CH₃³⁵Cl et CH₃³⁷Cl (notations HITRAN). Les colonnes "Attribution" donnent les nombres quantiques rotationnels *J*, *K* et le type de symétrie pour les niveaux supérieur et inférieur. La notation "A" est utilisée pour les transitions superposées A₁ ← A₂ et A₂ ← A₁. La colonne "Position" indique les positions expérimentales des raies (cm⁻¹). Les colonnes γ_{N_2} et $\delta_{\gamma_{N_2}}$ correspondent aux valeurs des coefficients d'élargissement par N₂ (cm⁻¹.atm⁻¹) et à l'incertitude de l'ajustement (cm⁻¹.atm⁻¹). La Table complète est donnée dans l'Annexe 5.

Table V.5 Paramètres a_j^0 et a_j^2 obtenu pour les coefficients d'élargissement collisionnel par N₂. Les valeurs expérimentales proviennent de la régression linéaire des coefficients d'élargissement, les valeurs lissées proviennent de la régression polynomiale à partir des valeurs expérimentales. Les valeurs entres parenthèses représentent l'incertitude de l'ajustement (1 SD)

J	a_j^0 (en cm ⁻¹ .atm ⁻¹)		a_j^2 (en 10 ⁻³ cm ⁻¹ .atm ⁻¹)	
	Valeurs expérimentales	Valeurs lissées	Valeurs expérimentales	Valeurs lissées
0	---	0.1314	---	--
1	0.1300(9)	0.1304	-4.4(16)	-4.2
2	0.1304(7)	0.1294	-2.50(32)	-2.75
3	0.1291(6)	0.1283	-1.57(12)	-1.73
4	0.1262(7)	0.1271	-1.040(42)	-1.030
5	0.1252(6)	0.1259	-0.655(57)	-0.565
6	0.1227(5)	0.1246	-0.125(42)	-0.274
7	0.1231(4)	0.1233	-0.213(57)	-0.109
8	0.1232(3)	0.1220	-0.163(28)	-0.105
9	0.1221(4)	0.1206	-0.306(60)	-0.102
10	0.1198(17)	0.1193	-0.226(36)	-0.098
11	0.1181(2)	0.1179	-0.105(20)	-0.095
12	0.1172(2)	0.1164	-0.172(23)	-0.091
13	0.1154(2)	0.1150	-0.181(22)	-0.088
14	0.1136(3)	0.1136	-0.096(13)	-0.084
15	0.1133(1)	0.1122	-0.121(17)	-0.081
16	0.1117(4)	0.1108	-0.151(42)	-0.077
17	0.1093(3)	0.1094	0.006(19)	-0.074
18	0.1090(4)	0.1081	-0.008(17)	-0.070
19	0.1068(3)	0.1068	-0.030(18)	-0.067
20	0.1033(3)	0.1055	0.070(18)	-0.063
21	0.1030(4)	0.1043	-0.136(25)	-0.060
22	0.1045(4)	0.1031	-0.121(17)	-0.056
23	0.1027(4)	0.1020	-0.065(16)	-0.053
24	0.0973(10)	0.1009	-0.010(38)	-0.049
25	0.0971(6)	0.0999	-0.108(72)	-0.046
26	0.0991(4)	0.0990	0.007(17)	-0.042
27	0.0968(3)	0.0982	-0.008(15)	-0.039
28	0.0970(4)	0.0974	-0.023(17)	-0.035
29	0.0976(4)	0.0968	-0.010(15)	-0.032
30	0.0978(4)	0.0962	-0.043(15)	-0.028
31	0.0947(3)	0.0957	-0.019(14)	-0.025
32	0.0973(3)	0.0954	-0.023(15)	-0.021
33	0.0957(4)	0.0952	0.009(15)	-0.018
34	0.0945(4)	0.0950	0.034(16)	-0.014
35	0.0964(4)	0.0950	-0.024(13)	-0.011
36	0.0947(4)	0.0950	-0.006(26)	-0.007
37	0.0947(3)	0.0948	-0.016(14)	-0.004
38	0.0949(6)	0.0946	0.035(18)	0.000

Résultats et comparaison

Tout d'abord pour les transitions où la valeur de J est inférieure à 50, la Figure V.9 montre les différents résultats expérimentaux ou théoriques obtenus pour l'étude des élargissements collisionnels de CH_3Cl par le gaz perturbateur N_2 tracés en fonction de J pour différents K . On remarque que le modèle empirique reproduit bien l'expérience. Un faible désaccord se produit pour des valeurs de K élevées où le nombre de mesures servant à ajuster le modèle n'est plus suffisant. La différence entre les valeurs expérimentales et les valeurs obtenues à partir du modèle empirique excèdent rarement les 5% et restent donc inférieures aux incertitudes expérimentales

En plus du modèle empirique, un calcul théorique a été réalisé et mène à des résultats en accord avec l'expérience sauf par $K=9$ où les intensités des transitions sont faibles et donc la mesure des élargissements collisionnels moins précises. On peut observer sur la Figure V.9 la représentation des valeurs obtenues à partir du modèle théorique pour les différentes valeurs de J et K . On peut remarquer que les mesures et valeurs théoriques de Guinet *et col.* [GUI12] pour des J élevés sont toujours légèrement inférieures à nos mesures. La Table V.3 donne un exemple des 610 mesures expérimentales, des valeurs obtenues par le modèle empirique et par le calcul théorique.

Dans la littérature, les coefficients d'élargissement de CH_3Cl par le gaz perturbateur N_2 ont déjà été étudiés expérimentalement et théoriquement. Expérimentalement, 29 mesures ont été réalisées dans la bande ν_3 par un spectromètre à diode laser [BOU01, BOU93, BLA93, BLA94], et 84 transitions dans la région de rotation pure par deux procédés expérimentaux : une chaîne de modulation en fréquence et un spectromètre photomélangeur. On remarque le très bon accord entre les mesures faites avec les différents types de spectromètre utilisés pour les différentes études, sachant que les techniques micro-ondes et par diode laser permettent d'obtenir des résultats plus précis (meilleure résolution, correction due à la fonction d'appareil plus faible) mais sur des domaines spectraux réduits comparé à ceux accessibles en spectroscopie par transformée de Fourier. Cette comparaison entre différentes mesures dans différentes régions semble indiquer qu'il n'y a pas de dépendance vibrationnelle et isotopique comme cela a déjà été remarqué dans l'étude des coefficients d'auto-élargissement de CH_3Cl .

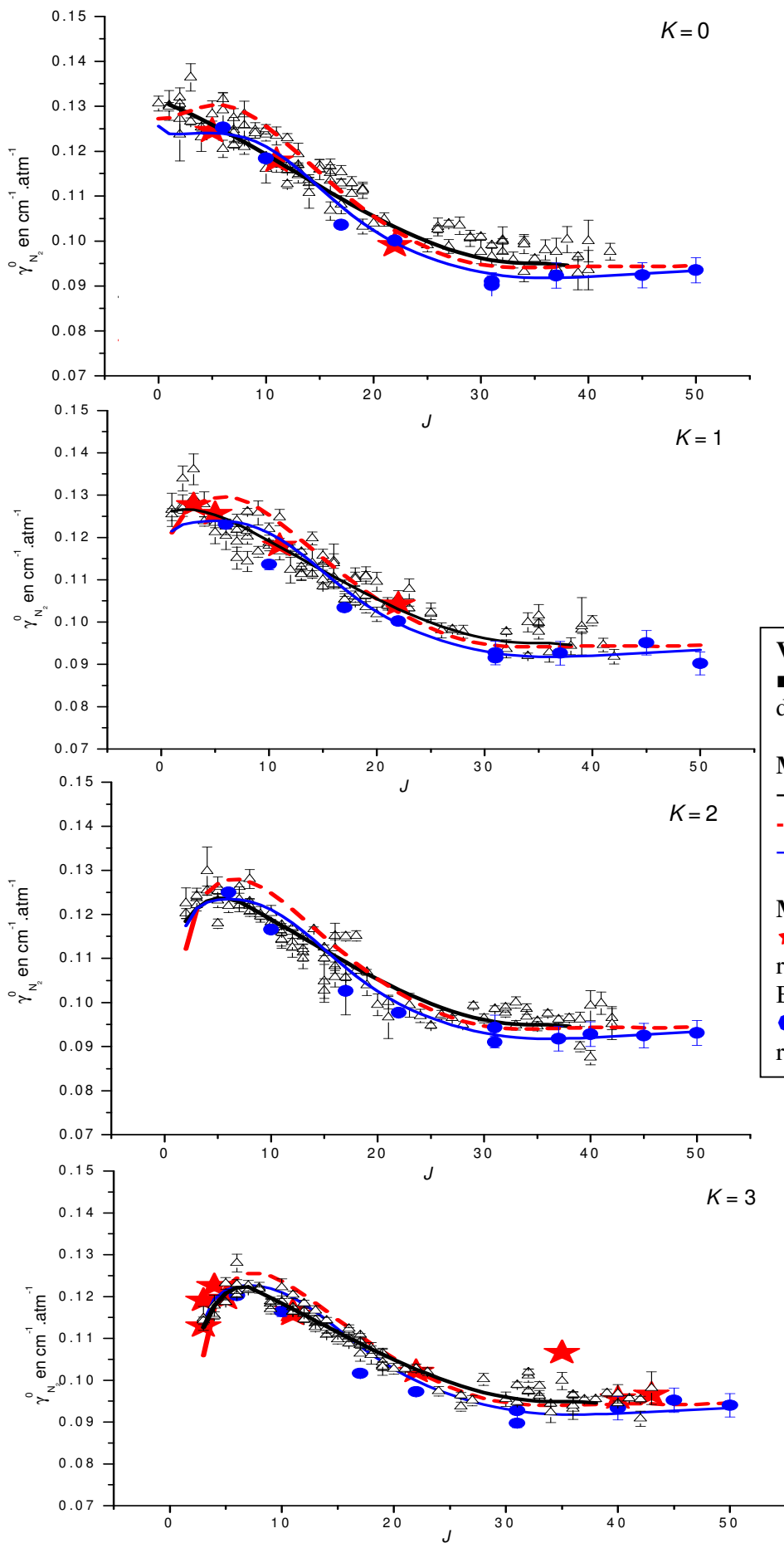


Figure V.9 Comparaison des coefficients d'élargissement de CH_3Cl par N_2 ($J < 55$)

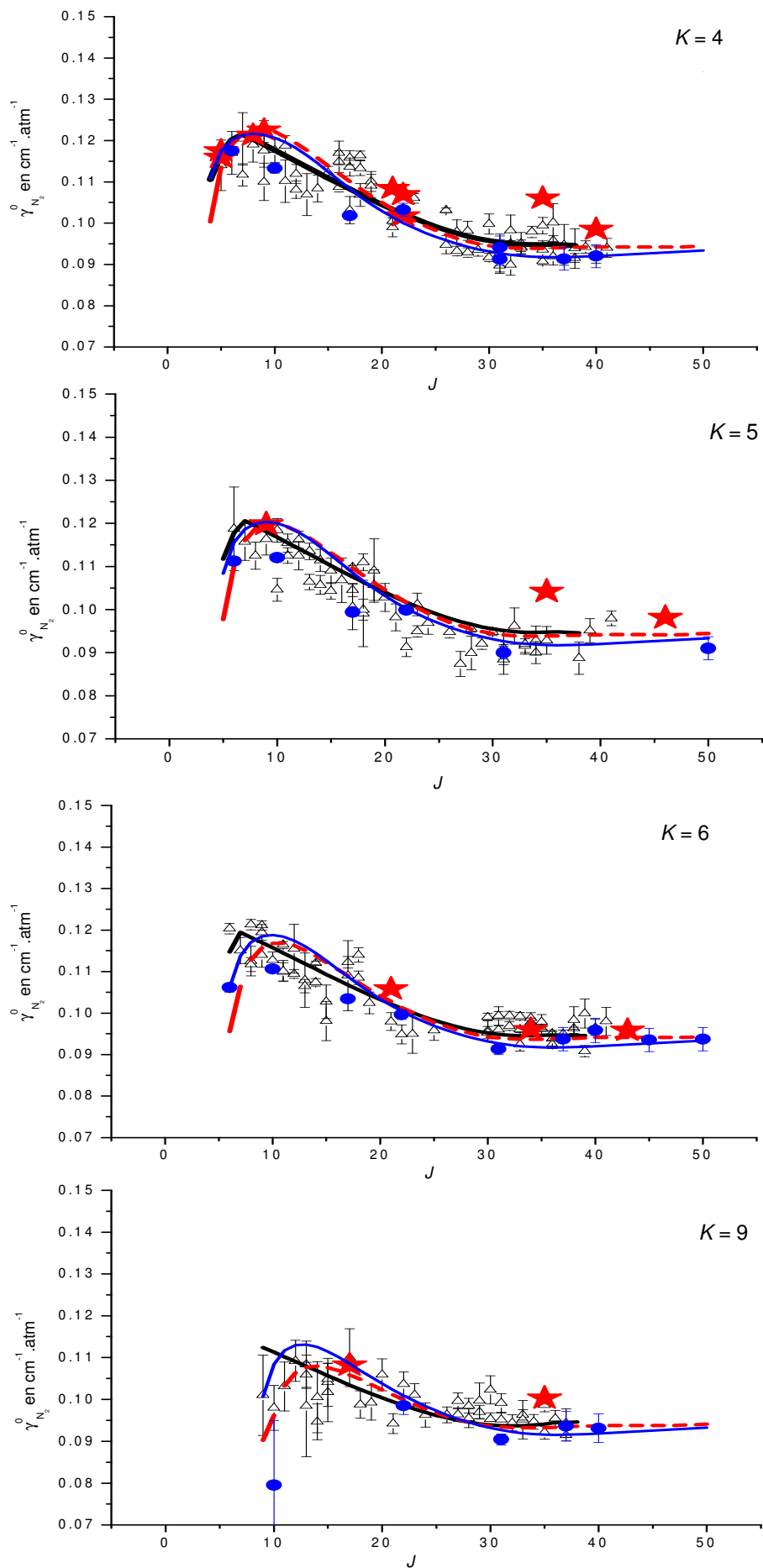


Figure V.9 Suite

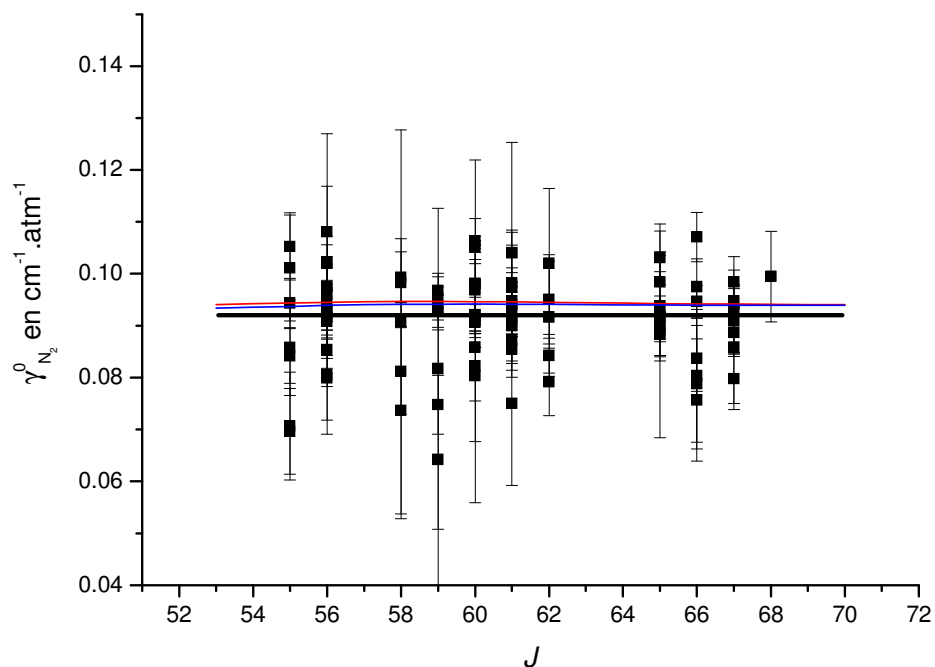


Figure V.10 Comparaison des coefficients d'élargissement de CH_3Cl par N_2 ($J > 55$). La courbe noire représente la valeur expérimentale moyenne, les courbes rouge et bleue représentent les valeurs obtenues par calcul théorique pour les valeurs de K égales à 0 et 15 respectivement

Pour les valeurs de J supérieures à 55, la Figure V.10 présente toutes les mesures expérimentales. On observe tout d'abord une grande dispersion des mesures, cela étant dû à faible rapport signal sur bruit et à la superposition de nombreuses transitions dans le domaine des transitions de rotation pure. Par conséquent, seule une valeur moyenne de l'élargissement collisionnel a été déduite, cette valeur étant de $(0,092 \pm 0.009) \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ (tracé en trait plein noir sur la Figure V.10).

De plus, la figure V.10 présente le calcul théorique pour $K=0$ et pour $K=15$. On remarque que la valeur moyenne définie à partir des points expérimentaux est proche de la valeur théorique calculée pour une valeur de $K=0$ ou de 15. Ceci confirme la faible dépendance en K des élargissements collisionnels pour de telles valeurs de J et K . La Table V.4 contient les valeurs expérimentales et théoriques pour la région des transitions purement rotationnelles. La Table complète se trouve dans l'Annexe 5. Pour les valeurs de J supérieures à 55 aucune mesure n'est disponible dans la littérature.

A partir de nos valeurs d'élargissements par N_2 , il est possible de prédire simplement les valeurs des coefficients d'élargissement par l'air en multipliant nos résultats par 0,945. L'Equation V.5 a été confirmée par des nombreuses études [FIS10, MAR09, DHI07], et confirme l'additivité des coefficients d'élargissements.

$$\gamma_{air} = 0,22\gamma_{O_2} + 0,78\gamma_{N_2} \quad [\text{V.5}]$$

Sachant que les coefficients par O_2 sont sensiblement égaux à 75% des coefficients d'élargissement par N_2 , les coefficients par l'air s'obtiennent en multipliant les coefficients d'élargissement par N_2 par 0,945. La Figure V.11 présente les coefficients d'élargissement par l'air obtenus à partir du modèle empirique.

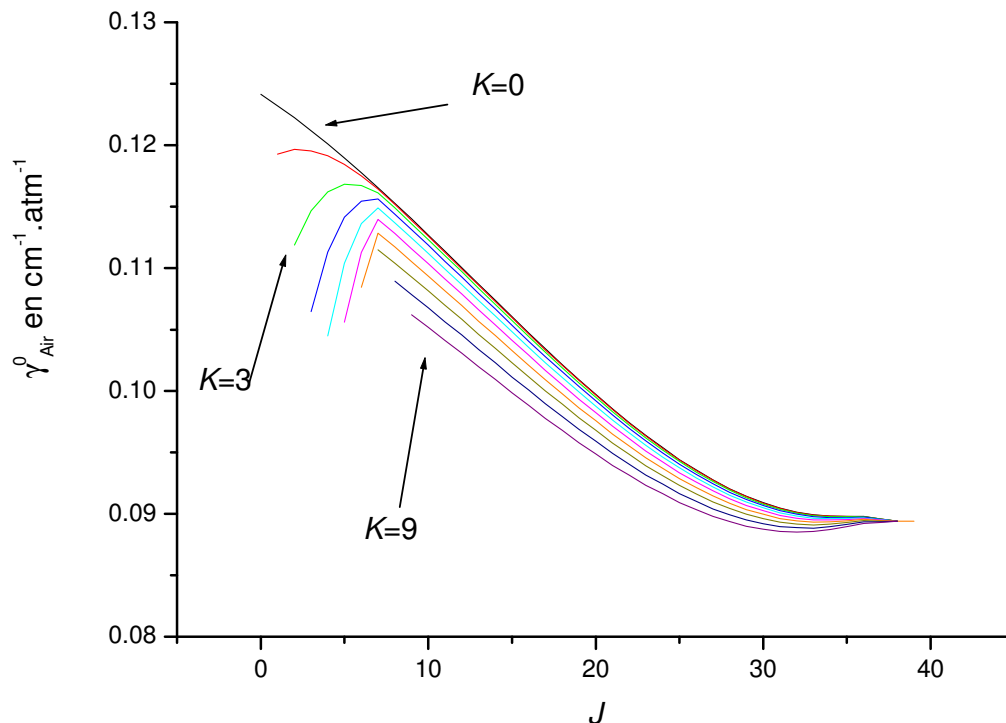


Figure V.11 Dépendance en J et K des coefficients d'élargissement par l'air obtenus en utilisant le modèle décrit à la Section V.1. Les valeurs de coefficients d'élargissement par l'air sont tracées en fonction de J pour des valeurs de K allant de 0 à 9

C. Evolution des élargissements collisionnels pour les molécules de type CH_3X

Dans ce paragraphe, nous allons essayer de mettre en évidence quelques comportements généraux des élargissements collisionnels pour les molécules de type CH_3X .

Il n'existe pas de méthode simple permettant de prédire les valeurs des élargissements collisionnels d'une molécule quelconque de type CH_3X en connaissant les valeurs d'élargissement pour la molécule CH_3Cl . Cependant, certaines informations peuvent être obtenues permettant de prédire l'allure de cette dépendance.

Coefficients d'auto-élargissement collisionnel

Comme nous l'avons vu dans la Section V-1, l'allure générale de la dépendance en J et K des coefficients d'auto-élargissement collisionnel pour CH_3Cl est :

- une augmentation de la largeur pour une valeur maximale atteinte pour une valeur de J entre 10 et 25, puis une diminution progressive des largeurs.
- une valeur J_{max} où l'élargissement est maximal déterminée par la statistique de Maxwell-Boltzmann $(2J+1)\exp(-E_r(J,K)/kT)$

Les résultats trouvés dans la littérature pour d'autres molécules de type CH_3X montrent des comportements identiques.

La Figure V.12 présente les valeurs de coefficients d'auto-élargissement collisionnel pour les molécules CH_3I (pour des valeurs de $K=2$ et 4 [HOF08]), CH_3F (pour des valeurs de $K=3$ [DAH12]), CH_3Cl (pour des valeurs de $K=3$ [BRA12]), CH_3Br (pour des valeurs de $K=3$ [JAC07]) et CH_3CN (pour des valeurs de $K=3$ [RIN08]). Sachant que l'interaction principale pour les coefficients d'auto-élargissement est une interaction dipôle-dipôle, nous avons analysé la dépendance du coefficient d'élargissement en fonction du moment dipolaire de la molécule. Les résultats de cette analyse sont regroupés dans la Table V.6 et représentés sur la Figure V.14. On peut constater une dépendance quadratique du coefficient d'élargissement en fonction du moment dipolaire de la molécule. En extrapolant la courbe, nous obtenons la valeur d'élargissement pour un moment dipolaire égale à 0 Debye qui est de $0,1 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$. Nous pouvons comparer cette valeur à la valeur moyenne du coefficient d'auto-élargissement de la molécule CH_4 qui est de $0,09 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$. Il est donc possible de prédire simplement la valeur maximale du coefficient d'auto-élargissement collisionnel pour toutes les molécules de type CH_3X .

Table V.6 Analyse du coefficient d'élargissement maximal pour les molécules de type CH_3X en fonction du moment dipolaire

Molécule	J_{max}	Moment dipolaire μ en Debye	μ^2 en Debye ²	Elargissement collisionnel maximal en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1c}$
CH_3F	12	1,85866 ^a	3,45462	0,497 [DAH12]
CH_3Cl	16	1,89628 ^a	3,59588	0,55 [BRA12]
CH_3Br	20	1,8217 ^a	3,31859	0,479 [JAC07]
CH_3I	25	1,64062 ^a	2,69163	0,38 [HOF08]
CH_3CN	24	3,92197 ^b	15,3818	1,82 [RIN08]

a : Moment dipolaire provenant de la Ref. [GAD89]

b : Moment dipolaire provenant de la Ref. [GAD95]

c : Elargissement collisionnel maximal provenant des mesures expérimentales

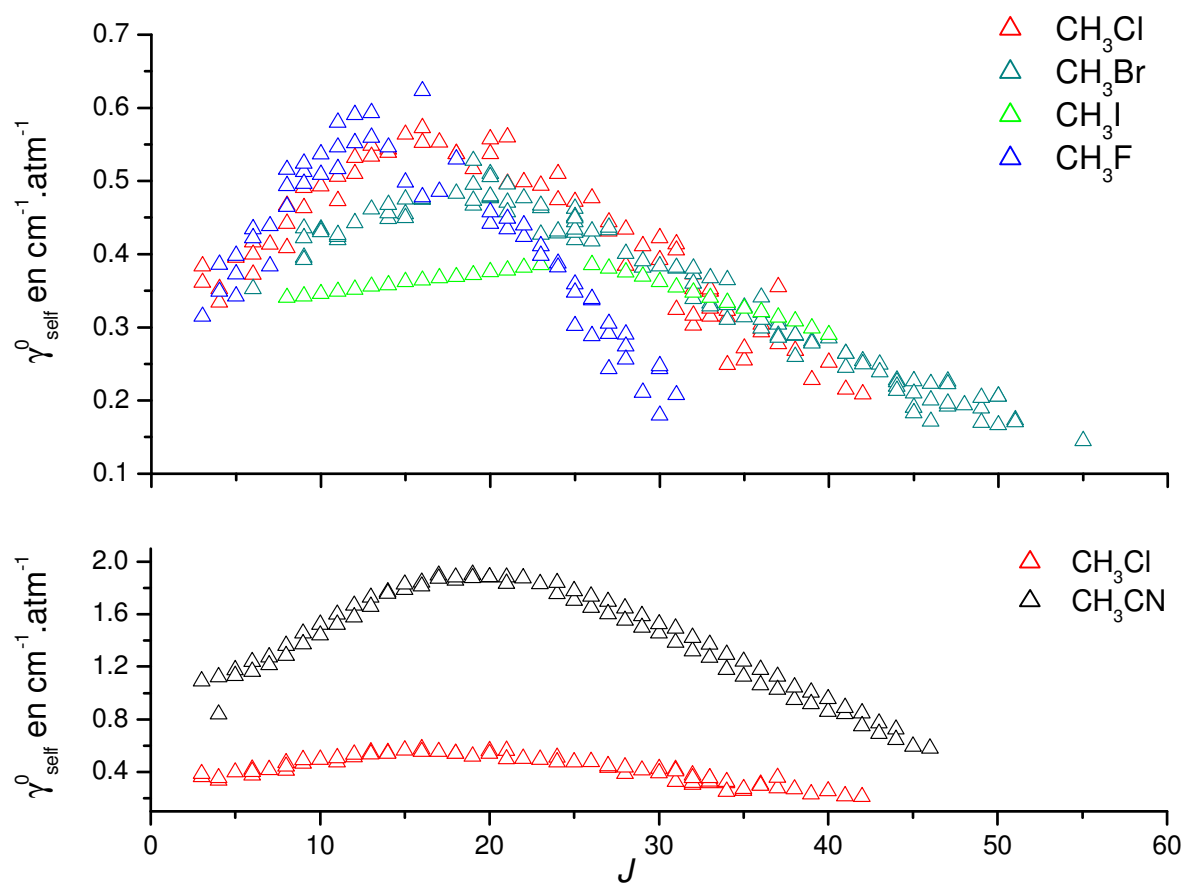


Figure V.12 Coefficients d'auto-élargissement collisionnel pour des molécules de type CH_3X

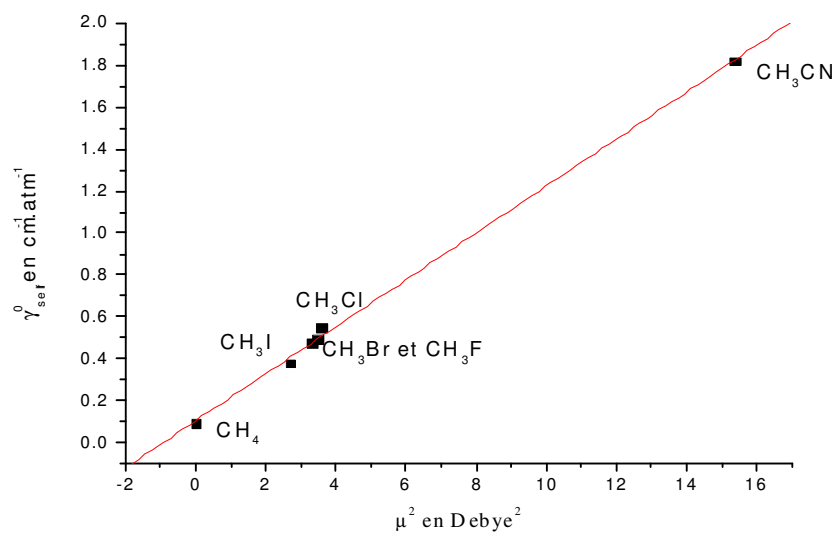


Figure V.13 Valeurs maximales des coefficients d'auto-élargissement collisionnel en fonction du moment dipolaire au carré pour des molécules de type CH_3X

Coefficients d'élargissement collisionnel par N₂

De même que pour les coefficients d'auto-élargissement, nous avons établi une estimation de la valeur maximale du coefficient d'élargissement par N₂. La Figure V.15 présente les résultats des coefficients d'élargissement par N₂ pour les molécules CH₃I ($K=2$ et 4 [HOF08]), CH₃F ($K=3$ [LER06]), CH₃Cl ($K=3$ [BRA12]), CH₃Br ($K=3$ [JAC07]) et CH₃CN ($K=3$ [RIN08]). Cependant, dans le cas présent, la variable utile n'est plus le moment dipolaire de la molécule CH₃X, la molécule de N₂ ayant un moment dipolaire nul, mais le diamètre de la molécule au carré (proportionnel à la section efficace de collision). La Table V.7 regroupe les valeurs maximales d'élargissement par N₂ (obtenues par l'observation des courbes expérimentales données dans les articles) ainsi que le diamètre des différentes molécules de type CH₃X. De ces résultats, on peut déduire une claire dépendance quadratique des coefficients d'élargissement par N₂ en fonction du diamètre de la molécule comme cela est visible sur la Figure V.16.

Table V.7 Analyse du coefficient d'élargissement maximal pour les molécules de type CH₃X en fonction du diamètre de la molécule

Molécule	Diamètre en Å ^a	Diamètre au carré en Å ²	Elargissement collisionnel maximal en cm ⁻¹ .atm ^{-1b}
CH ₃ F	2,33	5,43	0,1045 [LER06]
CH ₃ Cl	2,73	7,45	0,121 (Section V-1)
CH ₃ Br	2,89	8,34	0,127 [JAC07]
CH ₃ I	3,09	9,54	0,1344 [HOF08]
CH ₃ CN	3,65	13,32	0,1716 [RIN08]

^a : Valeur de la longueur de la liaison C-X donnée dans la Ref. [HAN08] à laquelle on ajoute 0,95 correspondant environ à la valeur de la projection de la liaison C-H : 1,1 Å sur l'axe principal de la molécule

^b : Elargissement collisionnel maximal provenant des mesures expérimentales

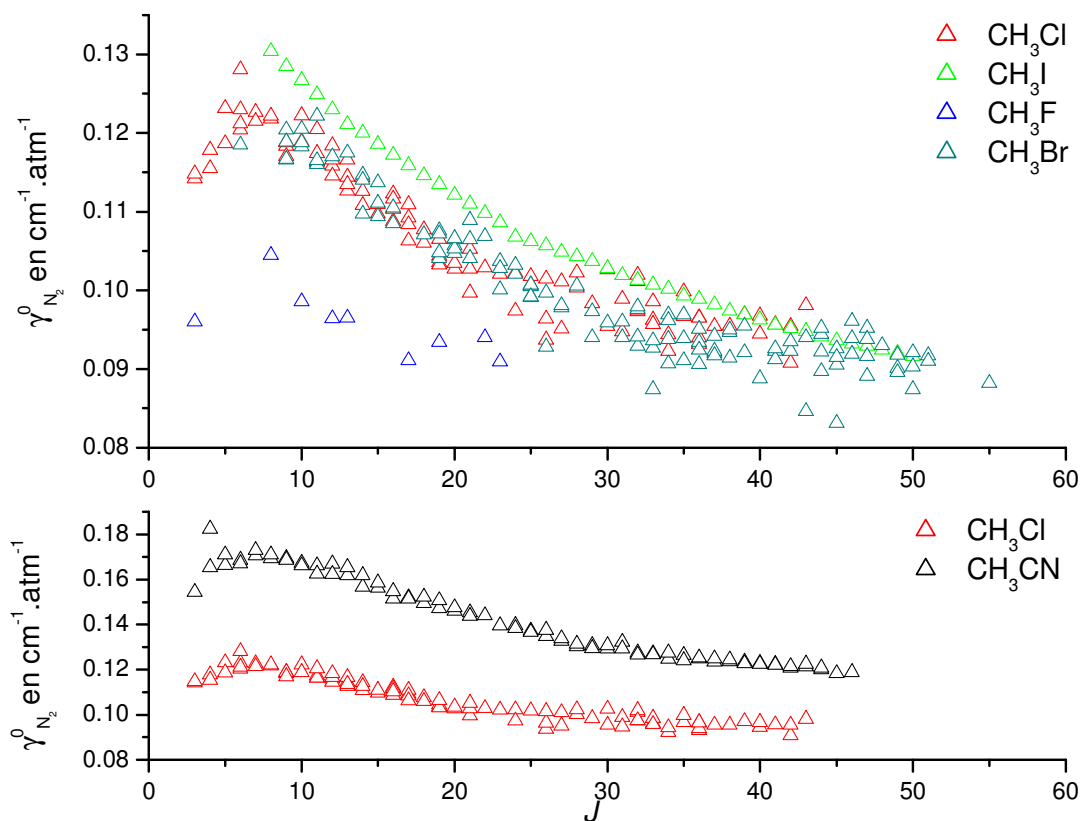


Figure V.14 Coefficients d'élargissement collisionnel par N_2 pour des molécules de type CH_3X (voir texte)

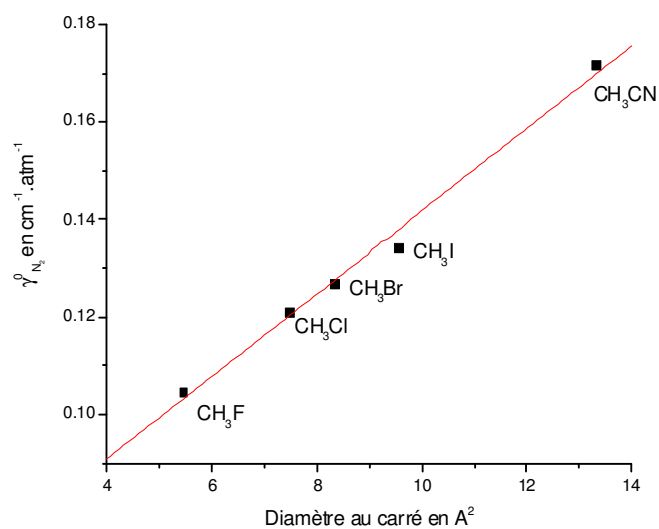


Figure V.15 Coefficients d'élargissement collisionnel par N_2 en fonction du carré du diamètre de la molécule de type CH_3X

V-2 Dépendance en température des élargissements collisionnels

Dans la section précédente, toutes les mesures des coefficients d'élargissement présentées étaient mesurées à température ambiante. Or dans l'atmosphère terrestre, au niveau de la basse stratosphère, la température varie entre 200K et 260K. Il est donc important de déterminer la dépendance en température des coefficients d'élargissement. Dans cette section, nous allons présenter la modélisation de la dépendance en température des coefficients d'auto-élargissement et d'élargissement par N_2 .

A. Mesures de coefficients d'élargissement à basse température

Les conditions expérimentales des spectres utilisés (série 3) pour l'étude de la dépendance en température ont été décrites dans la Section IV-3. Comme pour la détermination à température ambiante des coefficients d'auto-élargissement et d'élargissement par N_2 , la procédure multispectre a été utilisée pour obtenir les valeurs de coefficients d'élargissement à différentes températures. Les positions, intensités et coefficients d'élargissement ont été ajustés pour chaque spectre enregistré. La dépendance en température des coefficients d'auto-élargissement a été étudiée en premier. L'effet de la dépendance en température des coefficients d'auto-élargissement ainsi obtenue a ensuite été introduit dans la modélisation afin de déterminer la dépendance en température des élargissements par N_2 . Dû au grand nombre de transitions présentes dans la région, à la présence d'un gradient de température dans la cuve et à la précision sur les mesures de pression, les valeurs d'élargissement collisionnel sont données avec une précision absolue de 10%. 230 coefficients d'auto-élargissement et 103 coefficients d'élargissement par N_2 ont été mesurés pour des valeurs de J variant entre 0 à 42 et de K variant entre 0 et 9.

La Figure V.16 montre la dépendance en J des coefficients d'auto-élargissement et d'élargissement par N_2 à différentes températures (200-296K pour l'auto-élargissement et 217-296K pour l'élargissement par N_2). Dans les deux cas, les coefficients d'élargissement (en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$, définis en fonction de la pression à la température étudiée) augmentent quand la température diminue. Notons que pour les hautes valeurs de J , les coefficients d'auto-élargissement diminuent avec la température. Ceci s'explique par le fait que, pour les hautes valeurs de J , la fonction de résonance représentant l'interaction dipôle-dipôle décroît plus rapidement que celle de l'interaction dipôle-quadripôle [TSA62, MUR67]. La diminution est

si importante pour les coefficients d'auto-élargissement que ceux-ci sont plus faibles pour les basses températures que pour 296K.

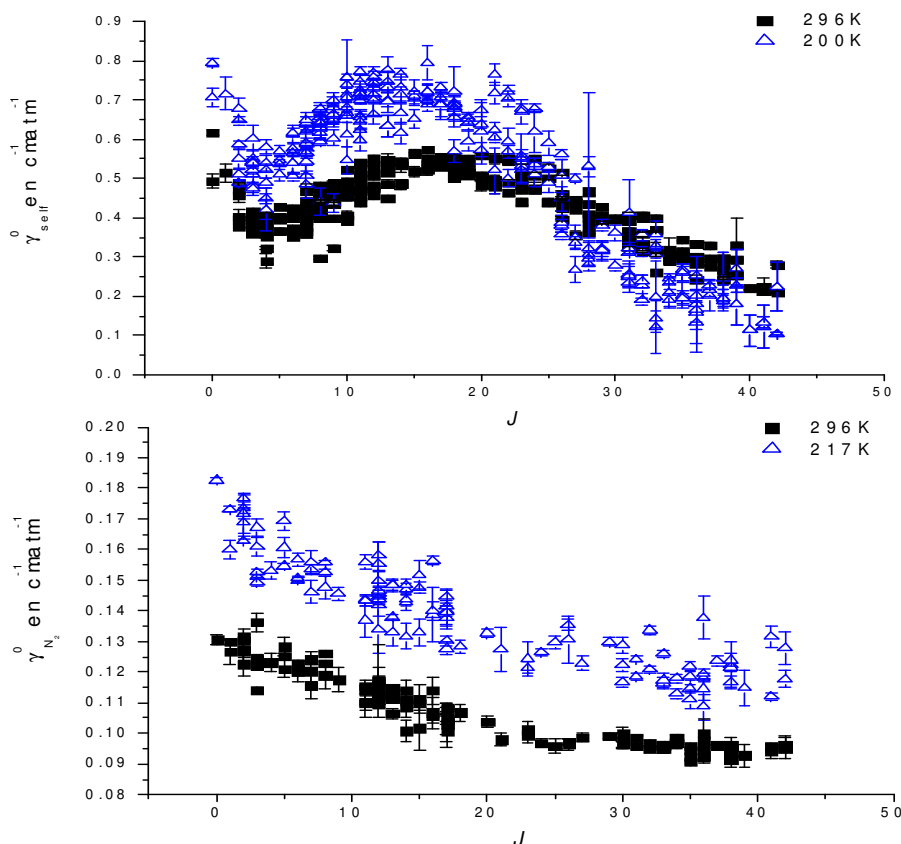


Figure V.16 Coefficients d'auto-élargissement (a) et d'élargissement par N_2 (b) à différentes températures

B. Détermination de la dépendance en température des coefficients d'élargissement

La dépendance en température des coefficients d'élargissement est exprimée par la loi de puissance habituelle:

$$\gamma(T) = \gamma(T_0) \left(\frac{T_0}{T} \right)^n, \quad [V-6]$$

où T_0 est la température de référence (296 K). La Figure V.17 montre deux exemples de régression linéaire permettant d'obtenir un coefficient de dépendance en température pour l'auto-élargissement et l'élargissement par N_2 . Ces régressions linéaires ont permis de déterminer les exposants n_{self} et n_{N_2} de la dépendance en température pour les coefficients d'auto-élargissement et d'élargissement par N_2 pour toutes les transitions mesurées. Les Tables V.8 et V.9 présentent les résultats obtenus pour les coefficients d'élargissement à différentes températures et les valeurs de n_{self} et n_{N_2} correspondant pour l'auto-élargissement et l'élargissement par N_2 (Table complète en Annexe 4 et 5). Basée sur la précision de nos mesures (2-5%), sur l'écart statistique de la détermination des valeurs de n (20%), et sur la

précision sur la température (0,5-1%), l'incertitude sur les valeurs des coefficients de dépendance en température est estimée à 30%. L'ensemble des coefficients de dépendance en température n_{self} (pour 230 transitions) et n_{N_2} (pour 103 transitions) est représenté sur les Figures V.18 et V.19 en fonction du nombre quantique J . Ces valeurs montrent une plus grande dépendance en fonction de J pour les valeurs de n_{self} que pour les valeurs n_{N_2} , ainsi qu'une dépendance en fonction de J marquée pour n_{self} . La forte dispersion observée pour les valeurs de n_{N_2} ne permet pas de conclure à une dépendance en J des coefficients de dépendance en température n_{N_2} . On remarquera que la valeur de n_{self} devient négative pour de hautes valeurs de J (les valeurs des coefficients d'élargissement diminuent avec les températures décroissantes), alors que ce n'est pas le cas pour les valeurs de n_{N_2} . Le nombre de mesures n'étant pas assez élevé pour différentes valeurs de nombre quantique K , il est impossible d'observer une dépendance en K des coefficients de dépendance en température n_{self} et n_{N_2} .

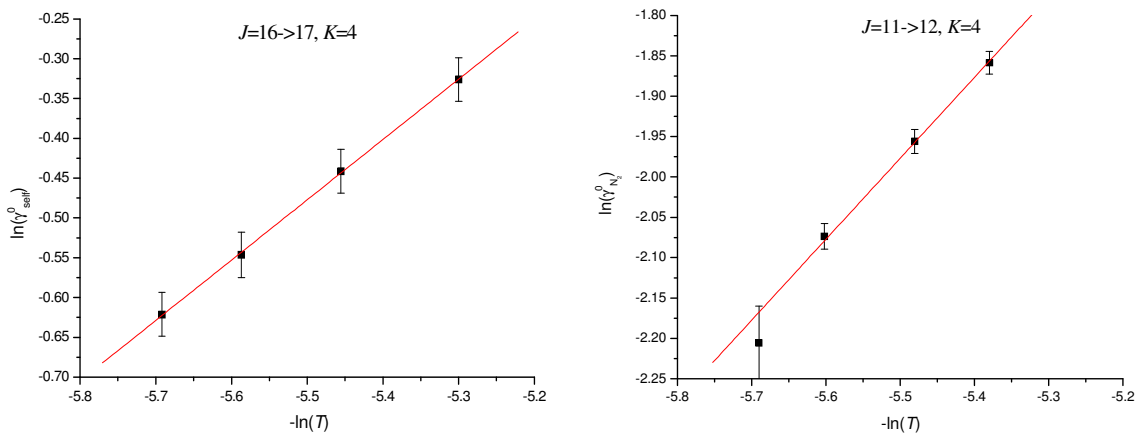


Figure V.17 Régressions linéaires des coefficients d'auto-élargissement (à gauche) et d'élargissement par N_2 (à droite) à différentes températures. Les barres d'erreur représentent l'incertitude de l'ajustement (1 SD)

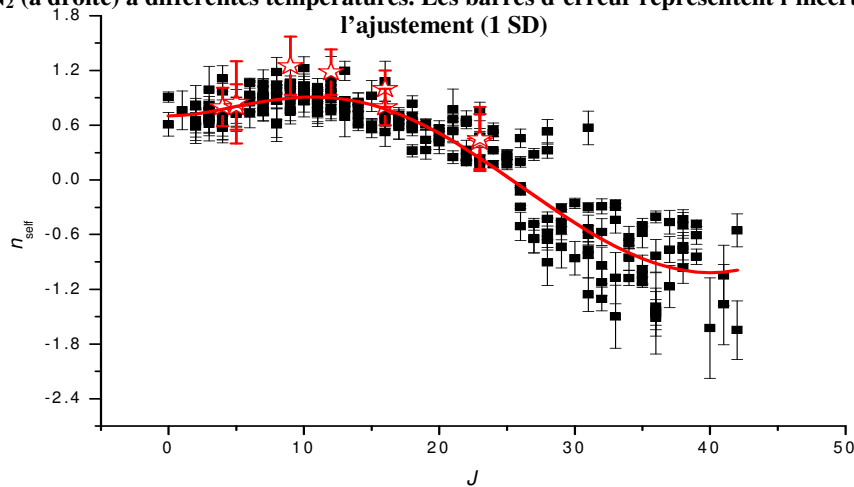


Figure V.18 Coefficients n_{self} en fonction de J . Les étoiles représentent les valeurs obtenues dans les références [BLA95-BOU01]. La ligne continue représente la courbe moyenne obtenue pour les n_{self} .

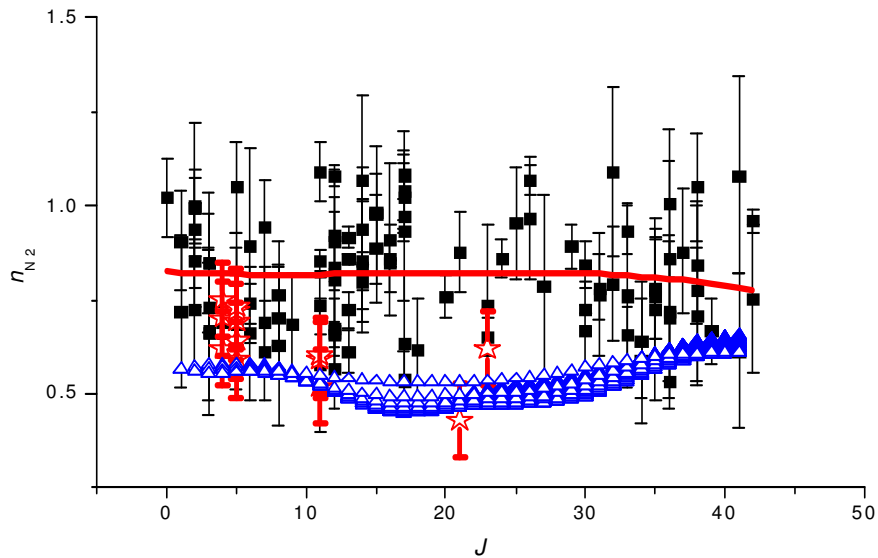


Figure V.19 Coefficients n_{N_2} en fonction de J . Les étoiles représentent les valeurs obtenues dans les références [BLA95-BOU01]. La ligne continue représente la courbe moyenne obtenue pour les n_{self} . Les triangles représentent les valeurs de obtenues à partir du calcul théorique (Voir Section V-1). Les barres d'erreur représentent l'incertitude de l'ajustement (1 SD)

A partir des valeurs de dépendance en température n_{self} et n_{N_2} , deux courbes moyennes ont été déterminées pour modéliser la dépendance en J de ces coefficients (Equation V.7 et Equation V.8). Ces courbes pourront être utilisées avec les polynômes empiriques du paragraphe V-1.A pour obtenir les coefficients d'auto-élargissement et d'élargissement par N_2 pour toutes les valeurs de J et de K .

$$n_{self} = 0.70261 - 0.00137J + 0.00717J^2 - 6.42223 \times 10^{-4} J^3 + 1.54023 \times 10^{-5} J^4 - 1.11914 \times 10^{-7} J^5 \quad [V-7]$$

$$n_{N_2} = 0.82414 - 0.00195J + 1.59392 \times 10^{-4} J^2 - 3.32895 \times 10^{-6} J^3 \quad [V-8]$$

C. Résultats et comparaisons

Les calculs théoriques précédemment (voir Section V-1) réalisés pour les coefficients d'auto-élargissement et d'élargissement par N_2 , ont été utilisés pour déterminer les valeurs de coefficients d'auto-élargissement et d'élargissement par N_2 à 220K, 240K et 260K. Les résultats obtenus pour les coefficients de dépendance en température n_{N_2} sont représentés sur la Figure V.20. Dans le cas des coefficients de dépendance en température n_{self} (Figure V.18), le calcul théorique n'a pas convergé pour calculer les élargissements à basse température. La profondeur calculée du puits de potentiel de CH_3Cl-CH_3Cl est de 368K alors que la plus basse température des expériences est de 200K. Dans ce cas, la notion de trajectoire classique perd son sens. Dans le cas des coefficients de dépendance en température n_{N_2} (Figure V.19),

on observe une différence systématique entre les valeurs expérimentales et théoriques. Les valeurs théoriques sont toujours inférieures de 40% comparées aux résultats expérimentaux

En plus des calculs théoriques, il existe quelques mesures de coefficient de dépendance en température n_{self} et n_{N_2} [BLA95-BOU01]. Ces valeurs ont été obtenues par l'analyse de spectres enregistrés par diode laser pour une seule température froide mais avec différentes pressions. Ces valeurs expérimentales sont représentées dans les Figures V.18 et V.19. Avec ce protocole expérimental, la valeur d'élargissement collisionnel déterminée pour la basse température est plus précise que la valeur que nous déterminons à partir d'une seule pression. Cependant, la détermination de la valeur de n ne s'appuie alors que sur 2 valeurs (celle de la température ambiante et une température basse)

La comparaison pour les valeurs de la dépendance en température n_{self} montre un bon accord entre nos valeurs et celles obtenues par Blanquet *et col.* [BLA95]. Il semble que la dépendance soit plus marquée pour les valeurs de J intermédiaires (comprises entre 8 et 17) dans les travaux de Blanquet *et col.* Le faible nombre de valeurs obtenues dans les travaux de Blanquet *et col.* ne permet pas de confirmer le fait que le coefficient de dépendance en température n_{self} devienne négatif pour des hautes valeurs de J .

Pour les valeurs de n_{N_2} , la comparaison avec les valeurs expérimentales de Bouanich *et col.* montre que nos valeurs sont plus élevées (différence de 0,3). Cependant une différence de 0,3 sur la valeur de n_{N_2} , correspond à une différence de 10% sur les coefficients d'élargissement à une température de 200K.

Cette étude nous a permis de déterminer la dépendance en température des élargissements collisionnels. Cette dépendance n'est pas négligeable surtout dans le cas des coefficients d'auto-élargissement. Grâce à un modèle simple, il est possible de modéliser les coefficients d'élargissement pour des températures allant de 200 à 300K pour des valeurs de J comprises entre 0 et 42 et des valeurs de K comprises entre 0 et 9. La difficulté pour déterminer avec précision la température du gaz et la forte densité de transitions dans la région étudiée a restreint le nombre de valeurs mesurables ainsi que leurs précisions. Une méthode possible pour améliorer les résultats aurait été de réaliser plusieurs séries de spectre à basse température avec plusieurs jeux de pressions. Cependant la mise en œuvre de spectres à basse température est contraignante et très consommatrice d'azote liquide.

Table V.8 Exemple de valeurs expérimentales des coefficients d'auto-élargissement et de dépendances en température dans la région de la bande ν_1

ISO	Attribution		Position			$\gamma_{self}(296K)$	$\gamma_{self}(267K)$	$\gamma_{self}(234K)$	$\gamma_{self}(200K)$	n_{self}	$\delta_{n_{self}}$	
	Niveau Sup	Niveau Inf										
242	21	4 E	22	4 E		2947.71484	0.550	0.590	0.646	0.702	0.63	0.02
242	23	5 E	22	5 E		2986.45215	0.544	0.549	0.579	0.595	0.25	0.03
242	24	0 A1	23	0 A2		2988.71460	0.483	0.501	0.500	0.532	0.22	0.05
241	22	2 E	23	2 E		2947.21265	0.507	0.563	0.635	0.678	0.75	0.10
242	22	2 E	23	2 E		2947.50488	0.546	0.604	0.619	0.668	0.47	0.09
242	24	2 E	23	2 E		2988.48535	0.516	0.532	0.528	0.557	0.17	0.05
242	22	4 E	23	4 E		2946.84863	0.500	0.501	0.525	0.543	0.23	0.03
242	24	5 E	23	5 E		2987.32544	0.439	0.456	0.498	0.520	0.45	0.05
241	22	9 A	23	9 A		2943.07251	0.471	0.468	0.516	0.551	0.44	0.09
241	25	2 E	24	2 E		2989.71802	0.473	0.487	0.510	0.535	0.32	0.01
242	23	2 E	24	2 E		2946.63843	0.474	0.486	0.487	0.511	0.17	0.04
241	23	2 E	24	2 E		2946.33276	0.549	0.591	0.648	0.678	0.55	0.07
241	23	9 A	24	9 A		2942.20630	0.507	0.548	0.595	0.619	0.51	0.08
241	26	2 E	25	2 E		2990.60327	0.499	0.493	0.513	0.529	0.17	0.05
242	24	4 E	25	4 E		2945.11816	0.440	0.458	0.480	0.489	0.27	0.04
242	24	5 E	25	5 E		2944.62573	0.526	0.565	0.562	0.589	0.25	0.08
241	25	2 E	26	2 E		2944.57397	0.513	0.536	0.533	0.561	0.20	0.05
242	25	2 E	26	2 E		2944.90674	0.460	0.458	0.450	0.448	-0.07	0.01
242	27	2 E	26	2 E		2991.09985	0.396	0.395	0.380	0.380	-0.13	0.04
241	25	6 A	26	6 A		2942.82739	0.444	0.387	0.373	0.357	-0.51	0.15
242	25	6 A	26	6 A		2943.16650	0.433	0.417	0.401	0.385	-0.29	0.01
241	27	9 A	26	9 A		2987.36694	0.425	0.457	0.497	0.506	0.45	0.10
242	26	2 E	27	2 E		2944.04175	0.420	0.398	0.364	0.349	-0.49	0.06
241	26	2 E	27	2 E		2943.69556	0.446	0.474	0.488	0.500	0.28	0.06
242	28	6 A	27	6 A		2990.21191	0.355	0.304	0.298	0.268	-0.65	0.15
241	26	6 A	27	6 A		2941.95093	0.440	0.378	0.354	0.337	-0.64	0.16
242	27	0 A2	28	0 A1		2943.40747	0.465	0.497	0.523	0.529	0.32	0.08
242	29	0 A2	28	0 A1		2993.07788	0.361	0.339	0.314	0.306	-0.43	0.07
242	29	2 E	28	2 E		2992.84155	0.408	0.330	0.296	0.281	-0.91	0.25
242	27	2 E	28	2 E		2943.17725	0.403	0.357	0.325	0.320	-0.58	0.16
242	27	3 A	28	3 A		2942.90942	0.384	0.343	0.312	0.295	-0.66	0.10
242	29	5 E	28	5 E		2991.68872	0.434	0.476	0.525	0.532	0.53	0.13
242	30	0 A1	29	0 A2		2993.95020	0.389	0.358	0.324	0.314	-0.55	0.10
241	30	2 E	29	2 E		2994.14063	0.427	0.424	0.404	0.380	-0.31	0.04
242	28	2 E	29	2 E		2942.31323	0.388	0.345	0.328	0.320	-0.46	0.13
241	30	4 E	29	4 E		2993.48633	0.405	0.396	0.318	0.315	-0.74	0.22
242	31	0 A2	30	0 A1		2994.82202	0.394	0.392	0.367	0.360	-0.26	0.05
241	29	6 A	30	6 A		2939.32520	0.398	0.329	0.306	0.277	-0.86	0.18
241	32	2 E	31	2 E		2995.90747	0.352	0.334	0.331	0.310	-0.30	0.05
241	32	4 E	31	4 E		2995.25586	0.333	0.313	0.270	0.250	-0.77	0.09
242	32	4 E	31	4 E		2994.80029	0.329	0.296	0.289	0.254	-0.61	0.10...

Dans la colonne "ISO", "241" et "242" réfèrent aux isotopologues $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ (notations HITRAN). Les colonnes "Attributions" donnent les nombres quantiques rotationnels J, K et le type de symétrie pour les niveaux supérieur et inférieur. La notation "A" est utilisée pour les transitions superposées $A_1 \leftarrow A_2$ et $A_2 \leftarrow A_1$. La colonne "Position" indique les positions expérimentales des raies (cm^{-1}). Les colonnes γ_{self} représentent les valeurs des coefficients

d'auto-élargissement ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$) à 296K, 267K, 234K et 200K. Les colonnes γ_{self} et $\delta_{n_{self}}$ correspondent aux valeurs de dépendance n_{self} (sans unité) et à leurs incertitudes (1SD). La Table complète est donnée dans l'Annexe 6.

Table V.9 Exemple de valeurs expérimentales des coefficients d'élargissement par N₂ et de dépendances en température dans la région de la bande ν₁

ISO	Attribution			Position			γ _{N₂(296K)}	γ _{N₂(271K)}	γ _{N₂(240K)}	γ _{N₂(217K)}	n _{N₂}	δ _{n_{N₂}}	
	Niveau Sup	Niveau Inf											
242	2	1	E	1	1	E	2969.43848	0.126	0.129	0.136	0.159	0.72	0.20
241	3	0	A2	2	0	A1	2970.42920	0.130	0.131	0.144	0.162	0.72	0.16
241	1	0	A2	2	0	A1	2965.99463	0.131	0.139	0.150	0.173	0.85	0.13
241	3	1	E	2	1	E	2970.37378	0.126	0.139	0.152	0.171	0.94	0.07
242	3	2	E	2	2	E	2970.14526	0.122	0.134	0.147	0.168	0.99	0.08
242	3	0	A2	2	0	A1	2970.36719	0.127	0.127	0.146	0.171	1.00	0.22
241	1	1	E	2	1	E	2965.93921	0.127	0.144	0.156	0.176	1.00	0.10
241	4	3	A1	3	3	A2	2970.81665	0.114	0.119	0.130	0.149	0.85	0.13
242	4	0	A1	3	0	A2	2971.24097	0.136	0.135	0.147	0.167	0.67	0.18
241	2	2	E	3	2	E	2964.88623	0.122	0.123	0.135	0.152	0.73	0.15
242	4	2	E	3	2	E	2971.01855	0.123	0.125	0.138	0.160	0.85	0.18
241	4	2	E	3	2	E	2971.09424	0.124	0.120	0.133	0.151	0.66	0.22
242	5	0	A2	4	0	A1	2972.11450	0.123	0.130	0.140	0.153	0.69	0.04
241	4	2	E	5	2	E	2963.11401	0.125	0.124	0.135	0.154	0.69	0.20
242	6	1	E	5	1	E	2972.93311	0.121	0.130	0.144	0.169	1.05	0.12
242	6	0	A1	5	0	A2	2972.98828	0.128	0.128	0.138	0.160	0.72	0.21
242	7	1	E	6	1	E	2973.80664	0.120	0.117	0.134	0.156	0.89	0.26
241	7	3	A1	6	3	A2	2973.47852	0.120	0.125	0.138	0.150	0.74	0.06
241	5	3	A1	6	3	A2	2961.95117	0.122	0.121	0.133	0.150	0.66	0.18
241	6	1	E	7	1	E	2961.50879	0.124	0.125	0.136	0.153	0.69	0.15
242	8	4	E	7	4	E	2973.84692	0.120	0.122	0.130	0.146	0.61	0.13
242	8	5	E	7	5	E	2973.34766	0.115	0.122	0.134	0.156	0.94	0.12
241	7	1	E	8	1	E	2960.62329	0.126	0.123	0.134	0.152	0.63	0.21
241	7	2	E	8	2	E	2960.45703	0.122	0.125	0.137	0.155	0.77	0.14
242	9	4	E	8	4	E	2974.72070	0.119	0.120	0.131	0.147	0.70	0.14
242	10	4	E	9	4	E	2975.59424	0.117	0.119	0.129	0.145	0.68	0.14
242	10	5	E	11	5	E	2956.77124	0.115	0.113	0.123	0.136	0.57	0.18
242	10	6	A1	11	6	A2	2956.16357	0.109	0.119	0.132	0.143	0.85	0.03
242	12	4	E	11	4	E	2977.34180	0.110	0.125	0.141	0.155	1.09	0.08
242	12	2	E	11	2	E	2978.00854	0.114	0.118	0.129	0.143	0.73	0.08
242	11	0	A2	12	0	A1	2957.28271	0.116	0.121	0.127	0.144	0.67	0.13
242	11	6	A2	12	6	A1	2955.29370	0.115	0.121	0.130	0.141	0.66	0.04
242	11	4	E	12	4	E	2956.39771	0.111	0.118	0.130	0.149	0.92	0.10
242	11	5	E	12	5	E	2955.90112	0.112	0.125	0.141	0.158	1.08	0.03
242	11	1	E	12	1	E	2957.22729	0.117	0.123	0.131	0.145	0.68	0.08
242	13	6	A1	12	6	A2	2977.10596	0.109	0.114	0.129	0.143	0.90	0.08
242	11	2	E	12	2	E	2957.06104	0.113	0.122	0.133	0.146	0.80	0.03
242	11	7	E	12	7	E	2954.57813	0.117	0.141	0.149	0.155	0.84	0.26
242	13	1	E	12	1	E	2979.05103	0.112	0.114	0.121	0.134	0.57	0.10
242	12	1	E	13	1	E	2956.35693	0.111	0.119	0.133	0.148	0.92	0.03
242	14	5	E	13	5	E	2978.59033	0.113	0.123	0.136	0.148	0.86	0.01 ...

Dans la colonne "ISO", "241" et "242" réfèrent aux isotopologues CH₃³⁵Cl et CH₃³⁷Cl (notations HITRAN). Les colonnes "Attributions" donnent les nombres quantiques rotationnels J, K et le type de symétrie pour les niveaux supérieur et inférieur. La notation "A" est utilisée pour les transitions superposées A₁ ← A₂ et A₂ ← A₁. La colonne "Position" indique les positions expérimentales des raies (cm⁻¹). Les colonnes γ_{N₂} représentent les valeurs des coefficients d'élargissement par N₂ (cm⁻¹.atm⁻¹) à 296K, 271K, 240K et 217K. Les colonnes γ_{N₂} et δ_{n_{N₂}} correspondent aux valeurs de dépendance n_{N₂} (sans unité) et à leurs incertitudes (ISD). La Table complète est donnée dans l'Annexe 7.

V-3 Interférences entre raies à des pressions d'intérêt atmosphérique

Les sous-branches oQ de la bande ν_1 ont été utilisées pour la télédétection atmosphérique, car cette région spectrale est relativement transparente. Dans des conditions atmosphériques, l'effet des interférences collisionnelles peut être observé en raison de la structure serrée des niveaux mis en jeu dans ces branches et doit être pris en compte pour les applications atmosphériques [HAR08] (voir Figure II.8). L'effet des interférences collisionnelles a été ignoré dans l'extraction des élargissements présentée précédemment (Sections V-1 et V-2), car les pressions utilisées étaient faibles (inférieures à 120 mbar). Nous avons enregistré spécialement pour l'étude du phénomène d'interférence entre raies une série de spectres avec des pressions d'azote (N_2) allant de 200 mbar à 700 mbar. Dans ces conditions de pression, les profils de Lorentz ou de Voigt ne peuvent pas reproduire correctement la forme expérimentale des sous-branches oQ et l'effet des interférences collisionnelles doit être pris en compte pour décrire correctement les profils expérimentaux [BEN66, LEV92].

Les conditions expérimentales des spectres utilisés (série 4) pour cette étude ont été décrites dans la Section IV-3.

La Figure V.20 donne un aperçu de la région de la bande ν_1 avec un agrandissement de la zone étudiée ($P(CH_3Cl)=0,2706$ mbar, $P(N_2)=409,8$ mbar). Au niveau des sous-branches oQ de la bande ν_1 qui sont étudiées pour le phénomène d'interférence collisionnelle, on remarque que la structure rotationnelle en J de chaque sous-branche n'est plus observable.

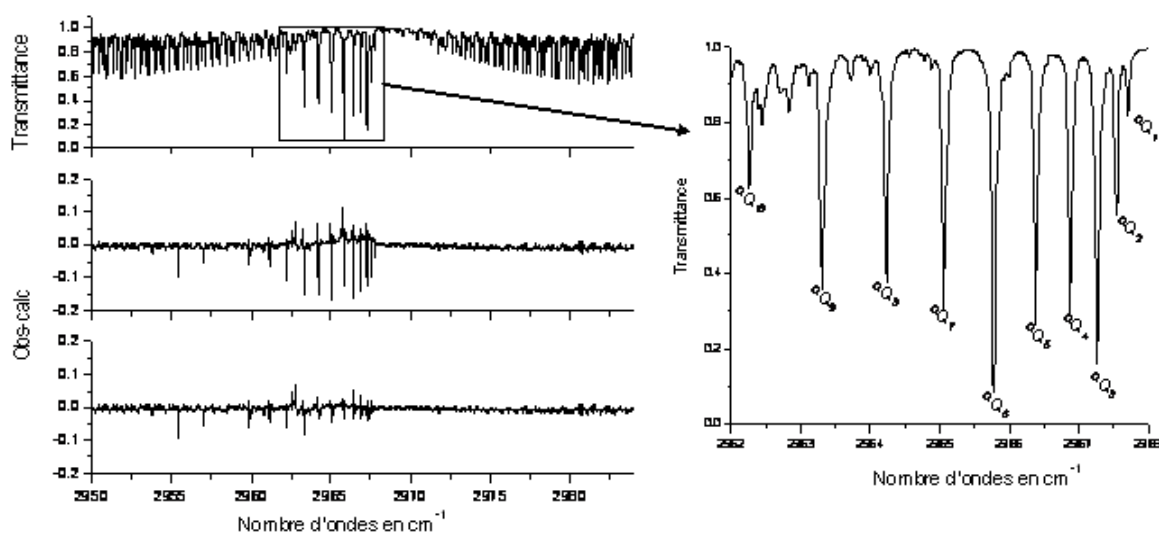


Figure V.20 Région de la bande ν_1 utilisée pour l'étude des interférences collisionnelles

A. Modèle utilisé

Pour cette étude, un modèle semi-empirique utilisant des lois d'échelle (scaling-law) pour modéliser les taux de relaxation a été utilisé (Section III-3). La fonction utilisée pour le calcul de la matrice de relaxation est de type EPG (Exponential Power Gap Law) [BRU82]. Les éléments de la matrice de relaxation $\langle\langle l | \mathbf{W}(T) | k \rangle\rangle$ s'écrivent alors :

$$\langle\langle l | \mathbf{W}(T) | k \rangle\rangle = -A_{l,k} K(i_l \leftarrow i_k, T). \quad [\text{V.7}]$$

Avec $K(i_l \leftarrow i_k, T)$ le taux de transfert collisionnel entre états initial et final se calculant par :

$$K(i_l \leftarrow i_k, T) = a_1 |\Delta E|^{-a_2} e^{-a_3 |\Delta E|}. \quad [\text{V.8}]$$

Dans cette expression, ΔE est la différence d'énergie entre l'état final et l'état initial. a_1 , a_2 et a_3 , sont des constantes obtenues par minimisation par moindres carrés des élargissements collisionnels par N_2 en utilisant la règle de somme suivante :

$$\gamma_k = \frac{1}{2} \left[\sum_{i_k \neq i_l} K(i_l \leftarrow i_k) + \sum_{f_k \neq f_l} K(f_l \leftarrow f_k) \right], \quad [\text{V.9}]$$

où i_n et f_n sont respectivement les états initial et final de la transition n ($n=k$ ou l).

En utilisant les conditions expérimentales des spectres enregistrés (voir Table IV.5) et le modèle décrit précédemment, nous avons calculés les effets d'interférence collisionnelle, induits par le gaz N_2 , dans les différentes sous-branches ${}^Q Q_K$ ($0 \leq K \leq 11$) de la bande ν_1 . Comme les sous-branches ${}^Q Q$ sont bien séparées (voir Fig. V.20), le couplage inter-branche (par exemple avec $\Delta K = 3n$ [HER76]) n'a pas été pris en compte.

Les paramètres spectroscopiques nécessaires pour le calcul des profils à la température ambiante sont σ_k la position des raies, ρ_k la population fractionnaire du niveau initial, d_k l'élément de matrice réduit de l'opérateur moment dipolaire électrique de la transitions n (obtenu à partir S_k), E_k l'énergie rotationnelle de la transition, et γ_k l'élargissement par N_2 . Tous ces paramètres ont été contraints aux valeurs obtenues dans nos études précédentes (Chapitres II et V). Le déplacement par la pression a été négligé. Il est a noté que le fait de négliger le déplacement par la pression n'a aucune conséquence observable dans le spectre calculé (aucun décalage systématique n'a été observé sur les sous-branches P et R). La pression du gaz d'absorption est la pression partielle de chacun des deux isotopologues principaux, à savoir, $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ ou $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$, dont les abondances sont 74,89% et 23,94%. La

concentration des isotopologues contenant ^{13}C (environ 1%) a été négligée. Comme les deux principaux isotopologues en ^{35}Cl et ^{37}Cl ont des abondances non négligeables et qu'ils absorbent dans la même région spectrale, ils doivent être étudiés simultanément, de sorte que le coefficient d'absorption est la somme des coefficients d'absorption dus à chaque isotopologue. A titre d'exemple, le déplacement dû au changement d'isotopologue dans une sous-branche $^{\mathcal{Q}}Q$ est d'environ $0,02\text{ cm}^{-1}$ tandis que la largeur du profil observé est d'environ $0,2\text{ cm}^{-1}$.

Pour le calcul des éléments non diagonaux des opérateurs de relaxation $\mathbf{W}_{\text{CH}_3\text{Cl}/\text{N}_2}$, les paramètres a_1 , a_2 et a_3 ont été ajustés par moindres carrés à partir des coefficients d'élargissement par N_2 obtenus précédemment (voir Section V-1), en utilisant la règle de somme donnée dans l'Equation V.8. Pour ce calcul, les valeurs lissées des coefficients mesurés (voir Section V-1) ont été choisies. Les coefficients d'élargissement par N_2 de $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ sont identiques, les mêmes coefficients d'élargissement par N_2 ont donc été utilisés pour les isotopologues $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$. Les paramètres a_1 , a_2 et a_3 ont été trouvés similaires pour les deux isotopologues et ont donc été fixés à la même valeur. Les valeurs des différences d'énergies entre niveaux et des coefficients d'élargissement collisionnel étant très similaires, il est logique que les paramètres a_1 , a_2 et a_3 ont été trouvés similaires pour les deux isotopologues. Cependant, comme d'autres données spectroscopiques (σ_k , ρ_k , d_k) sont différentes pour les deux isotopologues, les taux de transfert de collision d'état à état ont été évalués séparément pour ces deux molécules.

Les paramètres a_1 , a_2 et a_3 ont été obtenus à partir d'un ajustement réalisé sur la sous-branche $^{\mathcal{Q}}Q_6$. Cette sous-branche a été choisie car elle est la plus intense, et donc la plus convenable pour déterminer des paramètres d'interférence collisionnelle précis. Les mêmes valeurs de paramètres ont été utilisées ensuite pour toutes les sous-branches. Nous avons vérifié que les valeurs trouvées pour les paramètres de la sous-branche $^{\mathcal{Q}}Q_6$ peuvent être transférées à d'autres sous-branches $^{\mathcal{Q}}Q$ sans introduire d'erreur significative. En outre, avant de calculer le coefficient d'absorption, une procédure de renormalisation [NIR04] a été appliquée aux termes non-diagonaux de \mathbf{W} , afin de satisfaire au mieux à la règle de somme (Equation V.9).

L'état fondamental de vibration de la molécule CH_3Cl ne possède que des niveaux de symétrie $A+$. Les états supérieurs de la sous-branche $^{\mathcal{Q}}Q_6$ de la bande ν_1 sont divisés en niveaux $A-$ et $A+$. La règle de sélection optique pour ces transitions est $A+ \leftrightarrow A-$. Comme

mentionné par Chackerian *et col.* [CHA98], les relaxations collisionnelles $A^- \leftrightarrow A^-$ et $A^+ \leftrightarrow A^-$ (au lieu de seulement $A^- \leftrightarrow A^-$) dans l'état excité doivent être prises en compte pour décrire correctement les effets de mélange entre transitions. La règle de somme devient:

$$\gamma_k = \frac{1}{2} \left[\sum_{i_k \neq i_l} K(i_l \leftarrow i_k) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{f_k \neq f_l \\ A^- \leftrightarrow A^+}} K(f_l \leftarrow f_k) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{f_k \neq f_l \\ A^- \leftrightarrow A^-}} K(f_l \leftarrow f_k) \right] \quad [\text{V.10}]$$

Toutefois, dans le cas des sous-branches ${}^Q Q$ de la bande ν_1 de CH_3Cl , les énergies de rotation des niveaux A^- et A^+ de l'état supérieur sont très proches, de sorte que la prise en compte des deux composantes ne change pas la valeur de la somme sur les états finaux. Par conséquent, seuls les éléments de relaxation $A^- \rightarrow A^-$ dans l'état supérieur ont été considérés pour simplifier le calcul (*cf.* Equation V.9).

Pour la sous-branche ${}^Q Q_6$, l'optimisation des paramètres a_n a été obtenue à partir de la règle de somme évaluée sans restriction au niveau des règles de sélection de collision sur ΔJ et avec $\Delta K = 0$ [HER76, EVE90, PAP94, FRE71]. J_k , nombre quantique J du niveau i_k , a été pris en compte pour des valeurs inférieures ou égales à 35 et J_l , nombre quantique J du niveau i_l , été pris en compte pour des valeurs inférieures ou égales à 50 pour assurer la convergence de la règle de somme.

Les valeurs obtenues pour a_1 , a_2 et a_3 sont données dans la Table V.10, et la validité du modèle est présentée dans la Figure V.21, montrant les différences entre les coefficients d'élargissement N_2 recalculés à partir de la loi EPG et les valeurs déterminées précédemment (voir paragraphe V-1.B.). Les coefficients de l'Equation V.7 ont été déterminés à partir d'un spectre expérimental unique, le spectre à 620,8 mbar de N_2 (voir Table V.10). Par ajustements successifs, nous avons trouvé que le coefficient $A = 0,55$ était la valeur optimale pour reproduire les différentes sous-branches des trois pressions expérimentales (voir Table IV.5). Pour les sous-branches ${}^Q Q$, les éléments de matrice de l'opérateur de relaxation $\mathbf{W}_{\text{CH}_3\text{Cl}/N_2}$ ont ensuite été calculés à partir de l'ensemble des paramètres de la Table V.10, en utilisant les Equations V.6-V.8 et du paramètre A . Les paramètres d'élargissement calculés à partir des éléments non-diagonaux et de la règle de somme ne correspondent pas parfaitement aux valeurs expérimentales d'élargissements collisionnels en particulier pour les sous-branches Q avec $K \neq 6$ (dont les coefficients d'élargissement sont différents de ceux de la sous-branche ${}^Q Q_6$). La procédure de renormalisation [NIR04] a été appliquée aux termes non-diagonaux, afin de satisfaire exactement la règle de somme. Dans les perspectives de cette étude, une détermination des paramètres a_1 , a_2 et a_3 pourraient être réalisée sur chaque sous-branche,

permettant de reproduire encore plus précisément les coefficients d'élargissement pour chaque sous-branche.

Table V.10 Paramètre du modèle EPG obtenu pour CH₃Cl/N₂

Paramètre de la loi EPG	CH ₃ Cl/N ₂
a_1	0,067
a_2	0,585
a_3	0,765

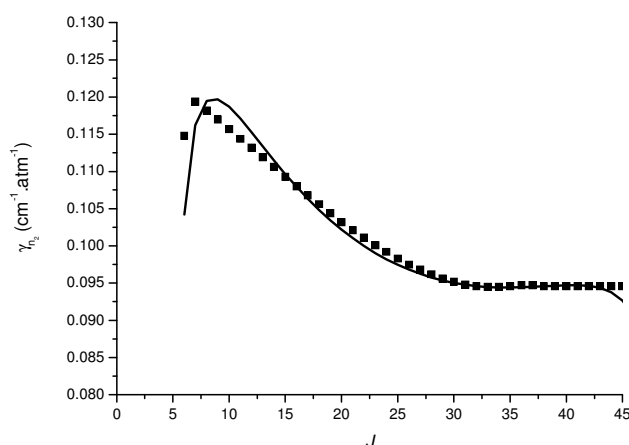


Figure V.21 Comparaison entre les coefficients d'élargissement obtenus expérimentalement (■) et à partir de la règle de somme (trait plein) pour la sous-branche Q_6

B. Résultats et comparaisons

Les spectres calculés ont été obtenus sans correction de fonction d'appareil car en raison de la résolution des spectres enregistrés ($0,02$ ou $0,05$ cm^{-1}) et des largeurs des branches non résolues ($0,2$ cm^{-1}), une prise en compte de la fonction d'appareil n'était pas nécessaire. Les coefficients d'absorption dus aux deux isotopologues $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ ont été pris en compte. Toutes les transitions dans les domaines spectraux étudiés, dont celles non couplées, sont également prises en compte dans le calcul du coefficient d'absorption total, leur contribution étant calculée en utilisant un profil de Lorentz. En raison des pressions élevées, il n'était pas nécessaire de prendre en compte l'élargissement Doppler pour CH_3Cl dans cette région spectrale. Bien que les coefficients d'auto-élargissement à pression unité soient plus élevés que ceux dus à N_2 , les coefficients d'auto-élargissement n'ont pas été pris en compte car la pression du chlorure de méthyle a été réduite pour qu'ils aient une contribution moindre que celle due à l'effet Doppler. Dans cette région, la largeur Doppler totale à demi hauteur est d'environ $0,005$ cm^{-1} alors que l'auto-élargissement est d'environ $0,0002$ cm^{-1} pour une pression d'environ $0,25$ mbar et la largeur due à l'élargissement par N_2 d'environ $0,04$ cm^{-1} pour une pression d'environ 200 mbar.

Les paramètres a_1 , a_2 et a_3 reportés dans le Table V.10 pour le mélange $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{N}_2$, ont été utilisés, ainsi que la valeur trouvée pour A_{N_2} , de sorte qu'aucun des paramètres n'a été ajusté à ce stade des calculs.

La Figure V.22 présente les résultats obtenus pour les sous-branches oQ_6 de la bande ν_1 de CH_3Cl pour les trois pressions de spectres enregistrés (voir la Table IV.5). Le profil de la sous-branche a été calculé avec ou sans effet d'interférence collisionnelle. Comme on peut l'observer les résidus peuvent atteindre 24% ($\% = \frac{T_{obs} - T_{calc}}{1 - T_{obs}} \times 100$, T_{obs} et T_{calc} correspondent à la valeur de la transmittance expérimentale et calculée, respectivement) quand l'effet des interférences collisionnelles n'est pas introduit dans le calcul, alors qu'il atteint seulement 6% avec prise en compte cet effet. Ces résultats confirment que négliger les interférences collisionnelles provoque des erreurs importantes (jusqu'à 35% sur la valeur de la transmission au maximum), alors que notre modèle donne des prédictions satisfaisantes (environ 6%).

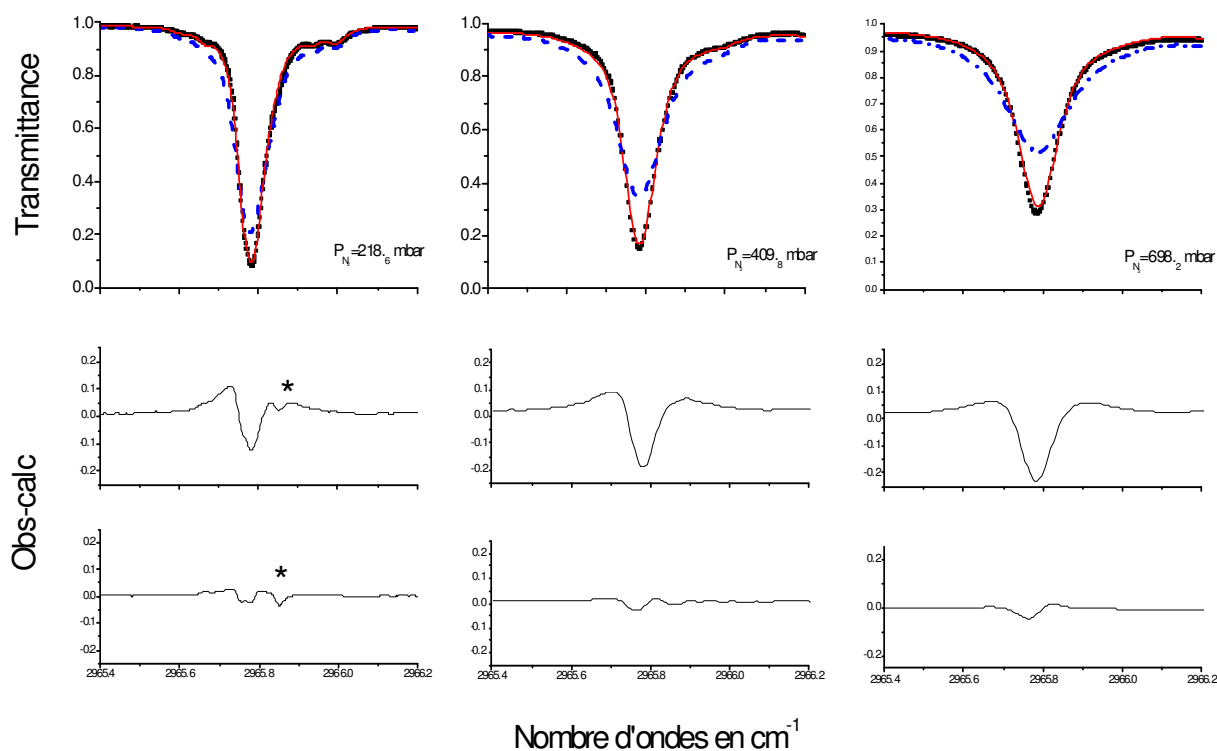


Figure V.22 Comparaison entre l'expérience (pointillé noir), le calcul sans (tirets bleu) ou avec interférences collisionnelles (trait plein rouge) pour la sous-branche oQ_6 . La première ligne de résidu montre l'écart entre l'expérience et le calcul sans prise en compte du line mixing. La seconde ligne de résidu montre l'écart entre l'expérience et le calcul avec compte du line mixing

Les paramètres a_1 , a_2 et a_3 obtenus précédemment pour la sous-branche oQ_6 sont désormais fixés et utilisés pour les autres sous-branches. La Figure V.23 présente les spectres obtenus pour les sous-branches oQ ($0 \leq K \leq 10$) de la bande de ν_1 de CH_3Cl . L'effet d'interférence collisionnelle est très important pour toutes les sous-branches et notre calcul améliore grandement les résidus par rapport à un calcul sans interférence collisionnelle. La Table V.11 présente, pour le spectre 3, le résidu au sommet de la sous-branche en pourcent pour chaque sous-branche lorsque l'interférence collisionnelle est prise ou non en compte. Il peut être observé un léger résidu systématique de l'ordre de 5% figurant dans les différentes sous-branches, qui augmente avec la valeur de K . Cette différence peut avoir comme origine une dépendance en fonction de K de l'interférence collisionnelle. Sans prendre en compte les sous-branches oQ_1 et oQ_2 qui sont faibles, la valeur des résidus entre valeurs expérimentales et calculées avec interférence collisionnelle est de plus en plus important quand la valeur de K augmente. Sans interférence collisionnelle, la valeur des maxima des résidus est d'environ 33% pour toutes les sous-branches. Cette observation confirme l'hypothèse d'une dépendance en fonction du nombre quantique K des interférences collisionnelles pour ces sous-branches. Pour les sous-branches correspondant à des valeurs élevées du nombre K ($K > 8$), les données spectroscopiques, moins précises, peuvent expliquer la valeur plus importante des résidus.

Table V.11 Maxima des résidus en pourcent pour les différentes sous-branches traitées avec ou sans interférences collisionnelles

Sous-branches de la bande ν_1	Obs-calc Sans interférences collisionnelles (%)*	Obs-calc Avec interférences collisionnelles (%)
oQ_1	-10.6	-0.9
oQ_2	-21.4	-1.5
oQ_3	-27.7	5.1
oQ_4	-29.3	4.4
oQ_5	-34.0	-1.2
oQ_6	-29.1	-5.6
oQ_7	-37.9	-9.1
oQ_8	-36.5	-9.2
oQ_9	-35.8	-18.5
${}^oQ_{10}$	-37.3	-18.7

* Différences au maximum du pic d'absorption ($\% = \frac{T_{obs} - T_{calc}}{1 - T_{obs}} \times 100$, T_{obs} et T_{calc} correspondent à la valeur de la transmittance expérimentale et calculée, respectivement).

Dans tous les résultats précédents, la valeur de A a été fixée à 0,55 pour toutes les sous-branches. Nous avons également effectué un calcul en ajustant ce paramètre A pour

chaque sous-branche étudiée. Cette analyse permet de confirmer l'idée d'une dépendance en K de l'effet des interférences collisionnelles. La Table V.12 résume les différentes valeurs de A obtenues pour chaque sous-branche. On peut remarquer que la valeur de A augmente avec K , ce qui signifie que l'effet d'interférence collisionnelle est de plus en plus important quand le nombre quantique K augmente. La Figure V.24 présente la comparaison entre les deux types de calcul (A fixé sur toutes les sous-branches, ou A variable). Les résidus ont diminué surtout pour les bandes avec une valeur de $K > 6$, la différence est moindre pour les autres bandes. Cependant, il reste des résidus, qui à première vue pourrait être dû à un décalage en position des transitions dû à un coefficient de déplacement non négligeable.

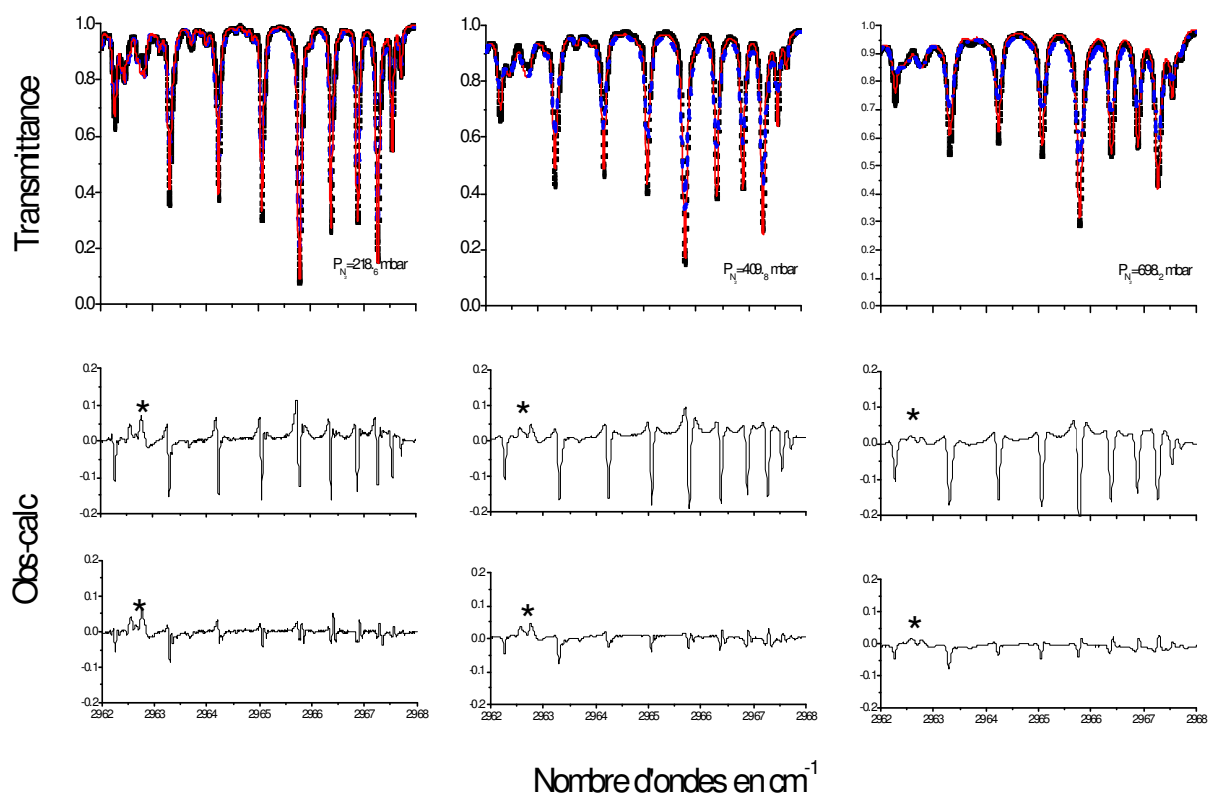


Figure V.23 Comparaison entre l'expérience (trait plein noir), le calcul sans (pointillé bleu) ou avec (trait plein rouge) interférence collisionnelle pour les sous-branches ${}^Q Q$ de la bande ν_1 de CH_3Cl . La première ligne de résidu montre l'écart entre l'expérience et le calcul sans prise en compte de l'interférence collisionnelle. La seconde ligne de résidu montre l'écart entre l'expérience avec prise en compte de l'interférence collisionnelle

La Figure V.25 présente les résultats obtenus pour la sous-branche ${}^Q Q_7$ pour les spectres expérimentaux, et pour les spectres calculés sans prise en compte des interférences collisionnelles ou avec prise en compte des effets d'interférences collisionnelles avec le paramètre A fixé à 0,62. Un décalage en position du sommet de la sous-branche est alors

observable entre le spectre expérimental et celui prenant en compte l'effet d'interférence collisionnelle, cependant aucun décalage n'est visible si l'effet d'interférence collisionnelle n'est pas pris en compte. La redistribution des énergies modifie la position « apparente » du sommet de la sous-branche lors de la prise en compte des effets d'interférence collisionnelle, il s'en suit un décalage du sommet « apparent » de la sous-branche. Le modèle pour prendre en compte les interférences collisionnelles semble trop simple pour modéliser très précisément les différentes sous-branches. Cependant, ce modèle très facile à mettre en œuvre permet d'obtenir une forte amélioration dans la modélisation des spectres et peut être utilisé lors des traitements des spectres atmosphériques.

Table V.12 Valeur du coefficient A selon la sous-branche oQ modélisé de la bande ν_1

Sous-branches	Valeur de A
oQ_1	0,49
oQ_2	0,50
oQ_3	0,50
oQ_4	0,52
oQ_5	0,54
oQ_6	0,56
oQ_7	0,62
oQ_8	0,62
oQ_9	0,65
${}^oQ_{10}$	0,65
${}^oQ_{11}$	0,70

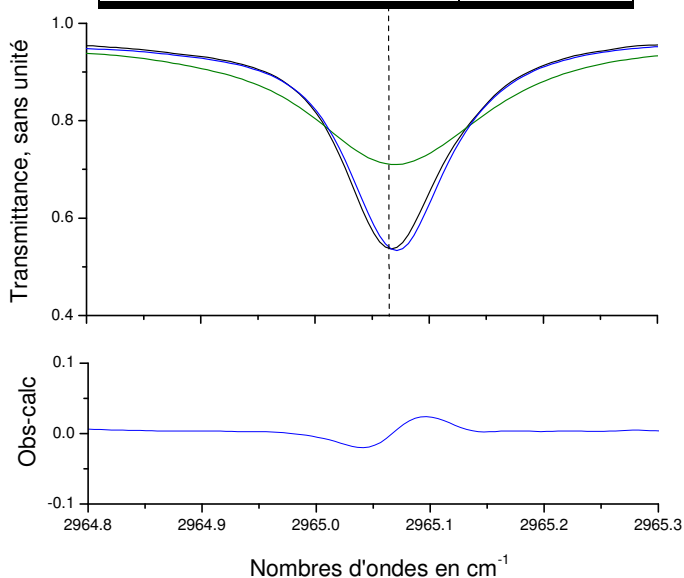


Figure V.25 Comparaison entre le spectre expérimental (noir), sans prise en compte des effets d'interférences collisionnelles (vert) et avec prise en compte $A=0,62$ (bleu). La ligne pointillée représente la position du sommet de la sous-branche oQ_7 expérimentale. La figure du bas représente le résidu obtenu pour le calcul comportant les effets d'interférences collisionnelles

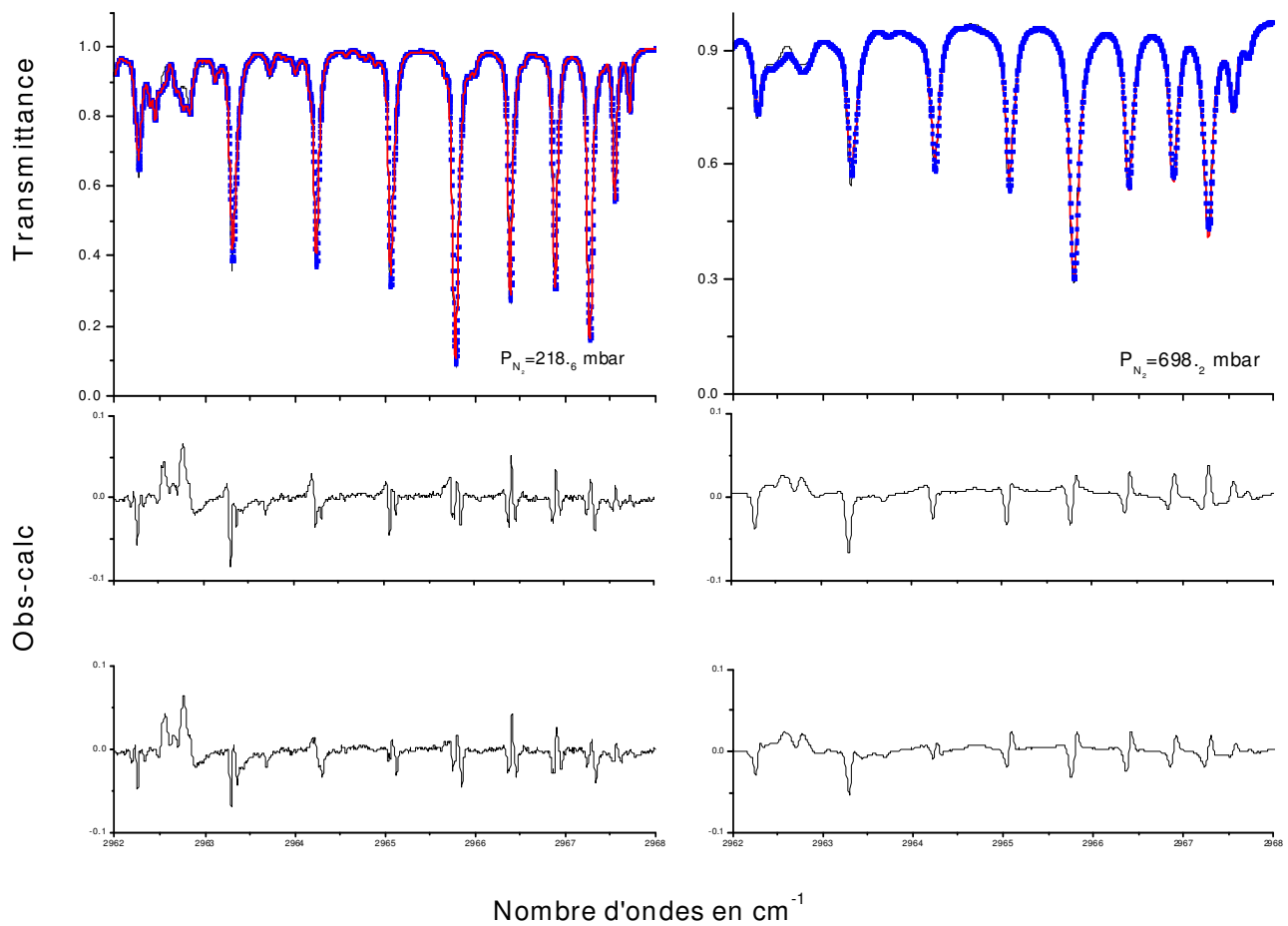


Figure V.24 Comparaison entre l'expérience (trait plein noir), le calcul avec interférence collisionnelle $A=0,55$ (line rouge), ou avec A variable (pointillé rouge) pour les sous-branches oQ de la bande ν_1 de CH_3Cl . La première ligne de résidu montre l'écart entre l'expérience et le calcul avec A fixé. La seconde ligne de résidu montre l'écart entre l'expérience et le calcul avec A variable

CONCLUSION

Dans ce Chapitre, nous avons réalisé des études sur les coefficients d'auto élargissement et d'élargissement par N_2 à température ambiante et à basse température, pour la bande ν_1 . Ces études permettent de modéliser les coefficients d'élargissement pour un large jeu de valeurs de J et K , en modélisant précisément leur dépendance en J et K . De plus des études dans la bande ν_1 , quelques mesures ont été réalisées dans la région de la rotation pure permettant de montrer qu'il n'existe aucune dépendance vibrationnelle des coefficients d'élargissement pour la molécule CH_3Cl .

Les phénomènes d'interférences collisionnelles ont aussi été étudiés dans les sous-branches oQ de la bande ν_1 . Grâce à nos résultats, les atmosphéristes auront la possibilité de modéliser précisément, dans toutes conditions, la bande ν_1 en prenant en compte les différents effets de dynamique collisionnelle.

Dans le Chapitre II, une comparaison avec le spectre expérimental du PNNL avait été présentée et montrait un écart important dans les sous-branches oQ de la bande ν_1 . Dans les conditions d'enregistrement du spectre du PNNL [SHA04] (1000 mbar de N_2), nous avons fait l'hypothèse que les effets d'interférence collisionnelle étaient très importants. Nous avons donc modélisé le spectre dans les conditions du PNNL et nous avons pu prouver que la prise en compte du phénomène d'interférence de raies améliore significativement la modélisation du spectre. La Figure V.26 compare les résultats obtenus par une modélisation avec ou sans prise en compte des interférences collisionnelles ($A= 0,55$ et a_1, a_2 et a_3 définis dans la Table V.10).

La différence entre l'observation et le calcul sans interférence collisionnelle peut atteindre 30% (au minimum du pic de transmission), alors qu'il ne dépasse pas 10% avec l'introduction de l'interférence collisionnelle. Ces études confirment, que l'erreur observée sur la modélisation du spectre telle que présentée au Chapitre II (Figure II.7) n'était pas due à une erreur dans les intensités de raies, mais bien à des problèmes de dynamique collisionnelle qui n'étaient pas pris en compte.

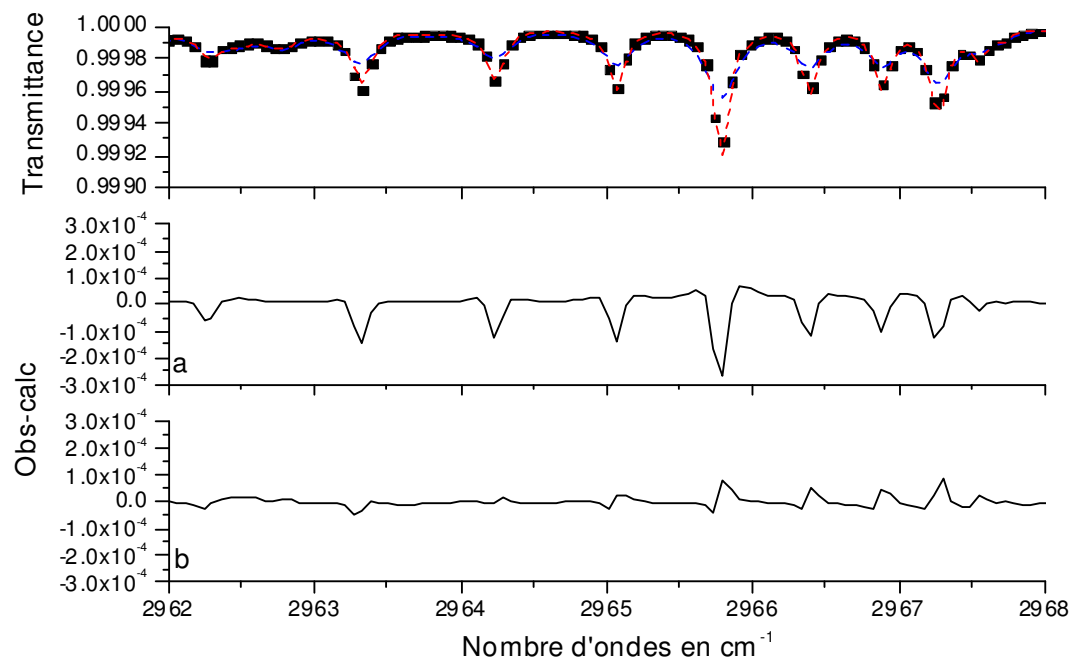


Figure V.26 Comparaison entre l'expérience du PNNL (■), le calcul sans (pointillé bleu) ou avec interférence collisionnelle (pointillé rouge) pour les sous-branches oQ de la bande ν_1 de CH_3Cl

REFERENCES DU CHAPITRE V

- [BEN66] Ben-Reuven A. *Phys. Rev.* 145, 7 (1966).
- [BLA93] Blanquet G., Walrand J., Bouanich J.P. *J. Mol. Spectrosc.* 160, 253 (1993).
- [BLA94] Blanquet G., Coupe P., Walrand J., Bouanich J.P. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 51, 671 (1994).
- [BLA95] Blanquet G., Walrand J., Populaire J.P., Bouanich J.P. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 53,211 (1995).
- [BOU01] Bouanich J.P., Blanquet G., Populaire J.P., Walrand J. *J. Mol. Spectrosc.* 208, 72 (2001).
- [BOU93] Bouanich J.P., Blanquet G., Walrand J. *J. Mol. Spectrosc.* 161, 416 (1993).
- [BOU94] Bouanich J.P., Blanquet G., Walrand J. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 51, 573 (1994).
- [BRA12] Bray C., Guinet M., Rohart F., Buldyreva J., Jacquemart D., Eliet S., Hindle F., Mouret G., Lacomme N. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. accepté
- [BRU82] Brunner T.A., Pritchard D.E. *Ado. Chem. Phys.* 50, 589 (1982).
- [BUL12] Buldyreva J., Rohart F. *Mol. Phys.* DOI:10.1080/00268976.2012.684895 (2012).
- [CHA98] Chackerian C., Jr, Brown L.R., Lacomme N., Tarrago G. *J. Mol. Spectrosc.* 191, 148 (1998).
- [DHA12] Dham M. Communication privée.
- [DHI07] Dhib M., Ibrahim N., Chelin P., Echargui M.A., Aroui H., Orphal J. *J. Mol. Spectrosc.* 242, 43 (2007).
- [EVE90] Everitt H.O., De Lucia F. *J. Chem. Phys.* 92,6480 (1990).
- [FIS10] Fissiaux L., Blanquet G., Lepère M. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 111, 2037 (2010).
- [FRE71] Frenkel L., Marantz H., Sullivan T. *Phys. Rev. A* 3, 1940 (1971).
- [GAD89] Gadhi J., Wlodarczak G., Legrand F., Demaison J. *Chem. Phys. Letters* 156, 401 (1989).
- [GAD95] Gadhi J., Lahrouni A., Legrand F., Demaison *Journal de Physique Chimie* 92, 1984 (1995).
- [GUI12] Guinet M., Rohart F., Buldyreva J., Gupta V., Eliet S., Hindle F., Mouret G., Cuisset A., Motiyenko R., Margulès L. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 113, 1113 (2012).
- [HAN08] Lide D.R. "CRC Handbook of Chemistry and Physics" Boca Raton, CRC Press/Taylor and Francis, 89e Ed. (2008).
- [HAR08] Hartmann J.M., Boulet C., Robert D. *Collisional effects on molecular spectra*. Amsterdam, Ed. Elsevier. 2008.
- [HER76] Herlemont F., Thibault J., Lemaire J. *Chem. Phys. Lett.* 41, 466 (1976).
- [HIN11] Hindle F., Mouret G., Eliet S., Guinet M., Cuisset A., Bocquet R., Yasui T., Rovera D. *Appl. Phys. B* 104, 763 (2011).
- [HOF08] Hoffman K.J., Davies P.B. *J. Mol. Spectrosc.* 252, 101 (2008).
- [JAC07] Jacquemart D., Kwabia Tchana F., Lacomme N., Kleiner I. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 105,264 (2007).
- [LAN96] Lance B., Lepère M., Blanquet G., Walrand J., Bouanich J.P. *J. Mol. Spectrosc.* 180, 100 (1996).
- [LER06] Lerot C., Blanquet G., Bouanich J.P., Walrand J., Lepère M. *J. Mol. Spectrosc.* 235, 196 (2006).

- [LEV92] Lévy A., Lacombe N., Chackerian Jr. C. Collisional line mixing. In: Rao KN, Weber A, editors. Spectroscopy of the Earth's atmosphere and interstellar medium. New York: Academic Press, Inc.; 1992. p. 261–337.
- [MAR09] Martin B., Lepère M. J. Mol. Spectrosc. 255, 6 (2009).
- [MOT10] Motiyenko R.A., Margulès L., Alekseev E.A., Guillemin J.C., Demaison J. J. Mol. Spectrosc. 264, 94 (2010).
- [MOU09] Mouret G., Hindle F., Cuisset A., Yang C., Bocquet R., Lours M., Rovera D. Opt. Expr. 17, 22031 (2009).
- [MUR67] Murphy J.S., Boggs J.E. J. Chem. Phys. 47, 691 (1967).
- [NIR04] Niro F., Boulet C., Hartmann J.M. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 88, 483 (2004).
- [PAP94] Pape T.W., De Lucia F.C., Skatrud D.D. J. Chem. Phys. 100, 5666 (1994).
- [RIN08] Rinsland C.P., Malathy Devi V., Chris Benner D., Blake T.A., Sams R.L., Brown L.R., Kleiner I., Dehayem-Kamadjeu A., Müller H.S.P., Gamache R.R., Niles D.L., Masiello T. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 109, 974 (2008).
- [SHA04] Sharpe S.W., Johnson T.J., Sams R.L., Chu P.M., Rhoderick G.C., Johnson P.A. Appl Spectrosc 58, 1452 (2004).
- [TSA62] Tsao C.J., Curnutte B. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2, 41 (1962).

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

CONCLUSION

Le but de ce travail était de mener une étude exhaustive sur les profils d'absorption infrarouge de CH_3Cl . Il s'agissait de proposer une modélisation et de mesurer en laboratoire les paramètres nécessaires à cette modélisation. La région vers $3,4 \mu\text{m}$ a été choisie car la plus favorable aux études atmosphériques. En effet, l'instrument ACE-FTW embarqué sur le satellite SCISAT-1 a récemment détecté CH_3Cl dans l'atmosphère terrestre dans la région des sous-branches 0Q de la bande ν_1 vers 2960 cm^{-1} .

De nombreux spectres ont été enregistrés en laboratoire dans des conditions expérimentales adaptées à l'obtention de données spectroscopiques précises dans cette région.

La première étape a consisté en l'étude des positions et intensités des raies des différentes bandes présentes dans la région de $3,4 \mu\text{m}$. En effet, seules les sous-branches Q de la bande ν_1 (bande la plus intense de la région) étaient présentes dans les bases de données telles que GEISA2009 ou HITRAN2008 lorsque nous avons commencé ce travail. Les bandes ν_4 et $3\nu_6$ étaient également présentes, mais, pour de nombreuses transitions, les positions indiquées étaient erronées. Nous avons donc dû concevoir un Hamiltonien effectif décrivant 6 états en interactions : $\{(\nu_5=2; \ell=\pm 2), (\nu_3=2, \nu_5=1; \ell=\pm 1), (\nu_1=1; \ell=0), (\nu_6=3; \ell=\pm 1), (\nu_6=3; \ell=\pm 3), (\nu_4=1; \ell=\pm 1)\}$. Seule la bande $2\nu_5^0$ visible aux alentours de 2850 cm^{-1} n'a pas été incorporée dans cet Hamiltonien effectif car elle était difficilement traitable, de nombreuses interactions existant entre l'état $(\nu_5=2; \ell=0)$ et les états vibrationnels sombres compris entre $2700\text{-}2900 \text{ cm}^{-1}$. A partir des spectres expérimentaux, 3451 transitions de $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et 1371 de $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ ont été observées et ont permis l'ajustement de 89 constantes spectroscopiques pour chaque isotopologue. A partir de ces constantes, une liste comprenant 22963 transitions a été créée avec une précision absolue sur les positions de $0.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. A l'aide d'un programme d'ajustement multispectre, 181 intensités de raie de $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et 375 de $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ ont été extraites avec une précision de 5%. Ces mesures ont permis l'ajustement des moments de transition dipolaire électrique des états vibrationnels $(\nu_1=1; \ell=0)$ et $(\nu_4=1; \ell=\pm 1)$. Un très bon accord entre spectres expérimentaux et spectres calculés a pu être obtenu à partir des nouvelles données de fréquences et d'intensités. Afin de tester la qualité de nos données nous avons souhaité les confronter à la modélisation d'un spectre enregistré indépendamment. Un tel spectre avait été enregistré au PNNL (Pacific Northwest National Laboratory) dans des conditions d'intérêt atmosphérique (1.10^{-6} atm de CH_3Cl et 1 atm de N_2). L'accord entre le spectre théorique et expérimental s'est avéré excellent dans tout le domaine spectral, sauf au niveau des sous-branches 0Q de la bande ν_1 . L'hypothèse émise par le PNNL était que notre

liste de raies comportait des erreurs, notamment sur les intensités de raie. Cependant, au vu des conditions expérimentales utilisées pour enregistrer le spectre du PNNL, nous avons trouvé plus crédible d'invoquer des problèmes de mauvaise modélisation des profils spectraux et notamment l'existence de phénomènes de mélanges de raies dus à la dynamique collisionnelle du milieu. Une étude approfondie de ces phénomènes s'avérait donc nécessaire.

La deuxième partie de notre travail s'est donc concentrée sur l'étude de la dynamique collisionnelle en phase diluée de CH_3Cl et $\text{CH}_3\text{Cl-N}_2$ dans la bande ν_1 . Pour étudier cette dynamique et pour la modéliser, plusieurs séries complémentaires de spectres ont été enregistrées dans un domaine plus large de pressions. Les coefficients d'auto-élargissements collisionnels et les coefficients d'élargissements par N_2 ont été analysés à température ambiante mais également pour des températures atmosphériques variant de 200 K à 300 K. L'analyse des spectres nous a permis d'étudier en détail la dépendance des élargissements collisionnels en fonction des nombres quantiques J et K , mais aussi en fonction de la température. Ces différentes dépendances ont été modélisées en utilisant un modèle empirique simple permettant de reproduire les résultats expérimentaux. Ce modèle polynomial permet de reproduire avec une précision de 5 à 8% les coefficients d'auto-élargissement et d'élargissement par N_2 , pour des valeurs de J comprises entre 0 à 50 et de K entre 0 à 9. De plus, dans le cadre d'une collaboration, un calcul théorique des élargissements collisionnels a pu être mené. Ce type de calcul permet de modéliser les élargissements collisionnels pour toutes valeurs de J et K et pour toutes conditions expérimentales en particulier celles non réalisables expérimentalement en laboratoire. Une confrontation calcul-mesures a été toutefois nécessaire afin de mettre au point les conditions de calcul adéquates. En plus des mesures d'élargissements collisionnels dans la bande ν_1 , des mesures ont été réalisées dans le domaine de la rotation pure. Ces mesures ont permis de montrer qu'il n'y avait aucune dépendance vibrationnelle pour les coefficients d'élargissement de la molécule CH_3Cl . Il est important de pouvoir déterminer les coefficients d'élargissement dans le domaine de la rotation pure car de plus en plus de satellites possèdent des instruments permettant de sonder ce domaine spectral.

Le phénomène d'interférence entre raies a enfin été étudié dans les sous-branches oQ de la bande ν_1 . Un traitement impliquant la diagonalisation directe de la matrice de relaxation a été utilisé pour modéliser les profils dans les sous-branches oQ , les éléments de cette matrice étant calculés à partir d'une loi d'échelle simple. Ce modèle a permis d'obtenir un très

bon accord avec nos spectres expérimentaux de la région de 3,4 μm . Les mêmes conditions de modélisation, prenant en compte les effets d'interférence entre raies ont ensuite été appliquées pour calculer les profils dans les conditions du spectre du PNNL et l'excellent accord obtenu a permis de montrer que les paramètres de raies utilisés étaient corrects mais que seul un problème de profil était responsable des désaccords trouvés, validant ainsi l'hypothèse que nous avons faite. Il est donc important de rappeler que les effets dus à la dynamique collisionnelle doivent être correctement pris en compte pour obtenir des résultats fiables à partir de l'analyse des spectres atmosphériques.

L'ensemble de ce travail a permis de proposer une liste de paramètres de raies, pour la région à 3,4 μm du chlorure de méthyle, comportant : positions, intensités, coefficients d'auto-élargissement, coefficients d'élargissement par N_2 et exposants de dépendance en température.

De plus, le phénomène d'interférence collisionnelle a été étudié et nous avons montré qu'il pouvait être modélisé en utilisant un modèle simple à mettre en œuvre. Nous pouvons donc espérer que, grâce à l'ensemble des informations apportées, la quantification du chlorure de méthyle dans l'atmosphère terrestre pourra être significativement améliorée.

PERSPECTIVES

Comme la molécule CH_3Cl , d'autres molécules de type CH_3X jouent un rôle non négligeable dans les processus réactifs se déroulant dans la stratosphère (formation de CH_3^\bullet et X^\bullet qui peuvent intervenir dans la destruction catalytique de l'ozone). L'étude systématique de ces molécules est en cours au laboratoire. Dans les années précédentes, CH_3Br avait été étudié dans la région de 7 et 10 μm . L'étude de la molécule CH_3F est projetée également dans la région de 10 μm . Ces études permettront une meilleure connaissance de la concentration de ces espèces dans l'atmosphère, et donc de mieux comprendre les mécanismes réactionnels dans lesquelles elles interviennent.

Les atmosphères, terrestre ou planétaires, ne sont pas composées que de molécules stables. De nombreuses molécules (telles que O_3 , HNO_3 , des radicaux, des ions ...) jouent un rôle non négligeable mais possèdent un temps de vie restreint dû à des décompositions ou des

réactions rapides. Elles doivent également être étudiées en laboratoire et il devrait devenir possible, à terme, d'obtenir des précisions sur leurs paramètres spectroscopiques du même ordre de grandeur que celles obtenues sur les molécules stables. Afin de tenter d'atteindre ce but, un montage couplant deux techniques de spectroscopie, l'une dans le domaine Terahertz, l'autre dans l'infrarouge, sera développée au laboratoire :

- la spectroscopie Terahertz permettra la détermination en temps réel de la concentration des espèces présentes, grâce à l'obtention de spectres rapides dans le domaine des transitions de rotation pure,
- la spectroscopie infrarouge (IRTF) rendra possible l'analyse des bandes que l'on souhaite analyser.

L'avantage de la spectroscopie Terahertz est qu'elle permet l'obtention de spectres de très bonne qualité dans le domaine des transitions de rotation pure (qualité meilleure que celle obtenue par la spectroscopie par transformée de Fourier avec source synchrotron), qu'elle nécessite un temps d'acquisition de spectres très court, inférieur à la seconde, comparé à plusieurs minutes, voire heures, pour un spectre par transformée de Fourier. De plus, l'intensité des transitions de rotation pure est connue avec une grande précision, étant directement proportionnelle au moment dipolaire permanent des molécules.

Ce montage devrait permettre une analyse précise des spectres de molécules instables et ainsi contribuer à l'amélioration sensible de la modélisation des spectres atmosphériques et à une meilleure compréhension des phénomènes physiques et chimiques se déroulant dans les atmosphères terrestre ou planétaires.

ANNEXES

Annexe 1

Cette annexe regroupe tous les résultats obtenus pour toutes les transitions du chlorure de méthyle, ajustées en positions et intensités dans la région autour de 3,4 μm . Une comparaison avec les positions et intensités calculées est incluse dans la Table qui suit.

Dans la colonne 1, "241" et "242" réfèrent aux isotopologues $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$, respectivement (notations HITRAN). La colonne 2 donne l'attribution pour le niveau supérieur (v1-0, v4-1 et 3v6-1 représente (v₁=1; ℓ =0), (v₄=1; ℓ =1) et (v₆=3; ℓ =1), respectivement). Les colonnes 3 à 8 présentent les nombres quantiques rotationnels J , K et le type de symétrie pour les niveaux supérieur et inférieur, respectivement. La notation "A" est utilisée pour les transitions superposées $A_1 \leftarrow A_2$ et $A_2 \leftarrow A_1$. Les colonnes 9 et 10 donnent les positions de raies calculées (en cm^{-1}) et la différence entre le calcul et l'expérience pour les positions en 10^{-3}cm^{-1} . Les colonnes 11 et 12 sont les intensités observées et calculées pour les isotopologues $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ en abondance considérés comme pures à 296 K en $\text{cm}^{-2}\cdot\text{atm}^{-1}$. % représente la différence (en pourcentage) entre la valeur expérimentale et le calcul des intensités [$100 \times (S_{\text{obs}} - S_{\text{calc}}) / S_{\text{obs}}$]. Un astérisque (*) correspond à une transition superposées avec la transition précédente: la valeur marquée pour l'intensité (calcul et mesure) correspond à la somme des transitions superposées.

Attribution				Position		Diff	S_{obs}	S_{calc}	%		
ISO	Bande	Niveau sup		Niveau bas							
241	v1-0 41	3	A	42	3	A	2930.3387	-0.030	0.308E-01	0.317E-01	-2.9
241	v1-0 40	-5	E	41	-5	E	2930.3533	0.100	0.131E-01	0.126E-01	3.9
241	v1-0 41	-2	E	42	-2	E	2930.5832	-0.150	0.160E-01	0.178E-01	-11.3
241	v1-0 39	6	A	40	6	A	2930.6168	-0.170	0.219E-01	0.223E-01	-1.8
241	v1-0 40	4	E	41	4	E	2930.8306	-0.570	0.152E-01	0.157E-01	-2.7
242	v1-0 39	6	A	40	6	A	2931.1457	1.900	0.207E-01	0.206E-01	0.4
241	v1-0 40	3	A	41	3	A	2931.2065	-0.220	0.353E-01	0.371E-01	-5.2
241	v1-0 39	-5	E	40	-5	E	2931.2196	0.240	0.138E-01	0.146E-01	-5.7
242	v1-0 40	4	E	41	4	E	2931.3629	-0.770	0.151E-01	0.149E-01	1.9
241	v1-0 40	-2	E	41	-2	E	2931.4529	-0.250	0.187E-01	0.209E-01	-11.3
241	v1-0 39	4	E	40	4	E	2931.6980	0.020	0.172E-01	0.182E-01	-5.9
241	v1-0 39	3	A	40	3	A	2932.0748	-0.170	0.433E-01	0.432E-01	0.3
241	v1-0 38	-5	E	39	-5	E	2932.0871	-0.210	0.163E-01	0.169E-01	-3.7
242	v1-0 39	4	E	40	4	E	2932.2170	0.100	0.159E-01	0.173E-01	-8.9
241	v1-0 39	-2	E	40	-2	E	2932.3236	0.010	0.304E-01	0.243E-01	20.1
241	v1-0 37	6	A	38	6	A	2932.3536	-0.220	0.303E-01	0.298E-01	1.7
241	v1-0 38	4	E	39	4	E	2932.5665	-0.230	0.258E-01	0.211E-01	18.2
241	v1-0 38	3	A	39	3	A	2932.9437	-0.010	0.462E-01	0.501E-01	-8.4
241	v1-0 37	-5	E	38	-5	E	2932.9551	0.170	0.196E-01	0.195E-01	0.4
242	v1-0 38	4	E	39	4	E	2933.0720	0.740	0.238E-01	0.201E-01	15.9
241	v1-0 38	-2	E	39	-2	E	2933.1944	-0.110	0.289E-01	0.281E-01	2.5
241	v1-0 36	6	A	37	6	A	2933.2225	-0.050	0.330E-01	0.341E-01	-3.5
241	v1-0 37	4	E	38	4	E	2933.4360	-0.160	0.249E-01	0.243E-01	2.4
241	v1-0 33	9	A	34	9	A	2933.5933	0.030	0.174E-01	0.196E-01	-12.3
241	v1-0 37	3	A	38	3	A	2933.8135	0.010	0.553E-01	0.577E-01	-4.3
241	v1-0 36	-5	E	37	-5	E	2933.8241	0.080	0.221E-01	0.224E-01	-1.3
242	v1-0 35	7	E	36	7	E	2933.8573	1.160	0.132E-01	0.129E-01	2.0
242	v1-0 37	4	E	38	4	E	2933.9277	0.900	0.265E-01	0.231E-01	12.5
241	v1-0 37	-2	E	38	-2	E	2934.0661	-0.080	0.309E-01	0.325E-01	-4.9
241	v1-0 35	6	A	36	6	A	2934.0917	0.500	0.381E-01	0.390E-01	-2.2
241	v1-0 36	4	E	37	4	E	2934.3053	1.200	0.379E-01	0.279E-01	26.3
241	v1-0 32	9	A	33	9	A	2934.4516	-0.080	0.206E-01	0.221E-01	-7.2
241	v1-0 36	3	A	37	3	A	2934.6836	0.540	0.639E-01	0.662E-01	-3.6
241	v1-0 35	-5	E	36	-5	E	2934.6935	0.580	0.258E-01	0.255E-01	1.0

242	v1-0	34	7	E	35	7	E	2934.7144	-0.380	0.159E-01	0.147E-01	7.6
242	v1-0	36	4	E	37	4	E	2934.7843	0.610	0.257E-01	0.266E-01	-3.3
241	v1-0	36	-2	E	37	-2	E	2934.9382	0.210	0.371E-01	0.372E-01	-0.3
241	v1-0	34	6	A	35	6	A	2934.9627	0.010	0.430E-01	0.442E-01	-2.8
241	v1-0	30	10	E	31	10	E	2934.9909	0.160	0.718E-02	0.719E-02	-0.2
241	v1-0	35	4	E	36	4	E	2935.1762	0.440	0.318E-01	0.319E-01	-0.2
241	v1-0	31	9	A	32	9	A	2935.3106	-0.390	0.231E-01	0.247E-01	-7.2
241	v1-0	35	3	A	36	3	A	2935.5551	0.440	0.743E-01	0.756E-01	-1.7
241	v1-0	34	-5	E	35	-5	E	2935.5619	3.260	0.306E-01	0.290E-01	5.2
242	v1-0	35	4	E	36	4	E	2935.6416	1.360	0.339E-01	0.303E-01	10.5
242	v1-0	36	0	A1	37	0	A2	2935.6666	1.590	0.414E-01	0.398E-01	3.9
241	v1-0	35	-2	E	36	-2	E	2935.8111	0.310	0.421E-01	0.425E-01	-0.9
241	v1-0	33	6	A	34	6	A	2935.8339	-0.090	0.478E-01	0.499E-01	-4.4
241	v1-0	29	10	E	30	10	E	2935.8621	0.030	0.743E-02	0.794E-02	-6.9
242	v1-0	35	3	A	36	3	A	2936.0201	1.300	0.877E-01	0.724E-01	17.4
241	v1-0	34	4	E	35	4	E	2936.0483	-0.230	0.355E-01	0.362E-01	-1.9
241	v1-0	30	9	A	31	9	A	2936.1700	-0.270	0.248E-01	0.276E-01	-11.0
242	v1-0	35	0	A2	36	0	A1	2936.5236	1.210	0.476E-01	0.454E-01	4.6
241	v1-0	34	-2	E	35	-2	E	2936.6855	-0.320	0.504E-01	0.483E-01	4.3
241	v1-0	32	6	A	33	6	A	2936.7058	-0.090	0.560E-01	0.561E-01	-0.2
241	v1-0	28	10	E	29	10	E	2936.7340	-0.040	0.103E-01	0.870E-02	15.6
241	v1-0	29	9	A	30	9	A	2937.0300	0.010	0.270E-01	0.305E-01	-12.9
242	v1-0	31	7	E	32	7	E	2937.2864	-0.040	0.236E-01	0.209E-01	11.5
241	v1-0	33	3	A	34	3	A	2937.3007	-0.510	0.922E-01	0.969E-01	-5.1
242	v1-0	33	4	E	34	4	E	2937.3598	0.110	0.402E-01	0.389E-01	3.1
242	v1-0	34	0	A1	35	0	A2	2937.3828	-0.270	0.542E-01	0.516E-01	4.9
241	v1-0	33	-2	E	34	-2	E	2937.5596	-0.050	0.534E-01	0.545E-01	-2.2
241	v1-0	31	6	A	32	6	A	2937.5784	-0.050	0.676E-01	0.626E-01	7.4
241	v1-0	27	10	E	28	10	E	2937.6064	-0.470	0.988E-02	0.948E-02	4.0
242	v1-0	32	-5	E	33	-5	E	2937.7306	1.860	0.383E-01	0.348E-01	9.2
242	v1-0	33	3	A	34	3	A	2937.7396	0.930	0.104E+00	0.930E-01	11.0
241	v1-0	32	4	E	33	4	E	2937.7937	-0.020	0.509E-01	0.459E-01	9.7
241	v1-0	28	9	A	29	9	A	2937.8906	0.040	0.294E-01	0.335E-01	-14.0
242	v1-0	30	7	E	31	7	E	2938.1453	-0.710	0.246E-01	0.233E-01	5.4
242	v1-0	32	4	E	33	4	E	2938.2193	0.710	0.514E-01	0.438E-01	14.8
242	v1-0	33	0	A2	34	0	A1	2938.2414	-0.480	0.741E-01	0.583E-01	21.3
241	v1-0	32	-2	E	33	-2	E	2938.4347	-0.140	0.627E-01	0.613E-01	2.2
241	v1-0	30	6	A	31	6	A	2938.4512	0.370	0.743E-01	0.695E-01	6.4
241	v1-0	26	10	E	27	10	E	2938.4797	-0.220	0.106E-01	0.102E-01	3.7
242	v1-0	31	-5	E	32	-5	E	2938.5902	1.000	0.394E-01	0.389E-01	1.3
242	v1-0	32	3	A	33	3	A	2938.5996	0.270	0.105E+00	0.104E+00	0.6
241	v1-0	31	4	E	32	4	E	2938.6677	-0.270	0.588E-01	0.513E-01	12.8
241	v1-0	27	9	A	28	9	A	2938.7521	-0.080	0.323E-01	0.366E-01	-13.2
242	v1-0	30	9	A	31	6	A	2938.8557	-0.490	0.672E-01	0.651E-01	3.2
242	v1-0	32	-2	E	33	-2	E	2938.8620	-0.640	0.677E-01	0.592E-01	12.6
242	v1-0	31	4	E	32	4	E	2939.0795	1.290	0.462E-01	0.489E-01	-6.0
241	v1-0	31	-2	E	32	-2	E	2939.3100	-0.040	0.707E-01	0.686E-01	3.0
241	v1-0	29	6	A	30	6	A	2939.3228	2.470	0.800E-01	0.768E-01	4.0
241	v1-0	25	10	E	26	10	E	2939.3529	-0.340	0.110E-01	0.110E-01	0.1
242	v1-0	31	3	A	32	3	A	2939.4603	0.280	0.112E+00	0.117E+00	-4.2
241	v1-0	30	4	E	31	4	E	2939.5453	-4.000	0.605E-01	0.570E-01	5.8
241	v1-0	26	9	A	27	9	A	2939.6136	0.660	0.320E-01	0.397E-01	-23.9
242	v1-0	29	6	A	30	6	A	2939.7162	0.120	0.828E-01	0.719E-01	13.1
242	v1-0	31	-2	E	32	-2	E	2939.7239	-0.080	0.701E-01	0.662E-01	5.6
242	v1-0	28	7	E	29	7	E	2939.8652	-0.570	0.337E-01	0.283E-01	15.9
241	v1-0	30	-2	E	31	-2	E	2940.1863	-0.090	0.786E-01	0.763E-01	3.0
241	v1-0	28	6	A	29	6	A	2940.1982	1.680	0.851E-01	0.843E-01	0.8
241	v1-0	24	10	E	25	10	E	2940.2270	-0.020	0.122E-01	0.117E-01	4.1
242	v1-0	29	-5	E	30	-5	E	2940.3114	1.090	0.461E-01	0.479E-01	-3.9
242	v1-0	30	3	A	31	3	A	2940.3217	0.240	0.127E+00	0.130E+00	-2.0
241	v1-0	25	9	A	26	9	A	2940.4775	-0.090	0.362E-01	0.427E-01	-18.0
242	v1-0	30	-2	E	31	-2	E	2940.5863	-0.010	0.731E-01	0.736E-01	-0.8
241	v1-0	29	-2	E	30	-2	E	2941.0627	-0.100	0.894E-01	0.844E-01	5.6
241	v1-0	27	6	A	28	6	A	2941.0747	0.410	0.894E-01	0.921E-01	-3.0
241	v1-0	23	10	E	24	10	E	2941.1016	-0.170	0.110E-01	0.123E-01	-12.3
242	v1-0	28	-5	E	29	-5	E	2941.1730	0.590	0.536E-01	0.526E-01	1.7
242	v1-0	29	3	A	30	3	A	2941.1836	0.170	0.152E+00	0.144E+00	5.7
241	v1-0	24	9	A	25	9	A	2941.3414	0.030	0.402E-01	0.456E-01	-13.4

242	v1-0	27	6	A	28	6	A	2941.4397	0.090	0.931E-01	0.863E-01	7.3
242	v1-0	29	-2	E	30	-2	E	2941.4493	0.190	0.808E-01	0.815E-01	-0.8
242	v1-0	26	7	E	27	7	E	2941.5878	-0.070	0.405E-01	0.336E-01	17.0
241	v1-0	28	-2	E	29	-2	E	2941.9398	0.000	0.905E-01	0.928E-01	-2.6
241	v1-0	26	6	A	27	6	A	2941.9506	0.350	0.980E-01	0.999E-01	-1.9
241	v1-0	22	10	E	23	10	E	2941.9768	-0.080	0.120E-01	0.129E-01	-7.8
242	v1-0	27	-5	E	28	-5	E	2942.0353	0.600	0.661E-01	0.576E-01	12.9
242	v1-0	28	3	A	29	3	A	2942.0462	0.110	0.162E+00	0.158E+00	2.5
241	v1-0	23	9	A	24	9	A	2942.2065	-0.220	0.457E-01	0.482E-01	-5.5
242	v1-0	26	9	A	27	6	A	2942.3027	-0.010	0.106E+00	0.936E-01	11.3
242	v1-0	28	-2	E	29	-2	E	2942.3129	0.330	0.922E-01	0.897E-01	2.8
242	v1-0	25	7	E	26	7	E	2942.4501	-0.760	0.390E-01	0.363E-01	6.9
242	v1-0	27	4	E	28	4	E	2942.5267	-0.480	0.744E-01	0.725E-01	2.6
241	v1-0	27	-2	E	28	-2	E	2942.8180	-0.630	0.980E-01	0.102E+00	-3.7
241	v1-0	25	6	A	26	6	A	2942.8273	0.130	0.105E+00	0.108E+00	-2.3
241	v1-0	21	10	E	22	10	E	2942.8526	0.320	0.136E-01	0.134E-01	1.7
242	v1-0	26	-5	E	27	-5	E	2942.8981	0.740	0.654E-01	0.626E-01	4.4
242	v1-0	27	3	A	28	3	A	2942.9093	0.160	0.167E+00	0.173E+00	-3.9
241	v1-0	22	9	A	23	9	A	2943.0729	-0.350	0.472E-01	0.506E-01	-7.4
242	v1-0	25	6	A	26	6	A	2943.1665	-0.070	0.105E+00	0.101E+00	4.2
242	v1-0	27	-2	E	28	-2	E	2943.1769	0.250	0.978E-01	0.982E-01	-0.4
242	v1-0	24	7	E	25	7	E	2943.3130	-0.550	0.408E-01	0.389E-01	4.8
242	v1-0	26	4	E	27	4	E	2943.3900	-0.210	0.859E-01	0.788E-01	8.3
242	v1-0	27	0	A2	28	0	A1	2943.4079	-0.450	0.114E+00	0.109E+00	4.9
241	v1-0	26	-2	E	27	-2	E	2943.6965	-1.010	0.108E+00	0.111E+00	-2.5
241	v1-0	24	6	A	25	6	A	2943.7044	0.100	0.114E+00	0.115E+00	-1.0
241	v1-0	20	10	E	21	10	E	2943.7283	0.340	0.147E-01	0.137E-01	6.6
242	v1-0	25	-5	E	26	-5	E	2943.7616	0.490	0.741E-01	0.676E-01	8.7
242	v1-0	26	3	A	27	3	A	2943.7730	0.200	0.192E+00	0.188E+00	1.7
241	v1-0	21	9	A	22	9	A	2943.9400	-0.280	0.529E-01	0.526E-01	0.5
242	v1-0	24	6	A	25	6	A	2944.0316	-0.180	0.120E+00	0.108E+00	10.0
242	v1-0	26	-2	E	27	-2	E	2944.0415	0.350	0.105E+00	0.107E+00	-1.8
242	v1-0	23	7	E	24	7	E	2944.1765	-1.450	0.551E-01	0.414E-01	24.8
242	v1-0	26	0	A1	27	0	A2	2944.2713	-0.420	0.119E+00	0.118E+00	0.2
241	v1-0	25	-2	E	26	-2	E	2944.5747	-0.620	0.120E+00	0.120E+00	0.1
241	v1-0	23	6	A	24	6	A	2944.5817	0.450	0.127E+00	0.123E+00	3.5
241	v1-0	19	10	E	20	10	E	2944.6065	-0.620	0.150E-01	0.139E-01	7.4
242	v1-0	24	-5	E	25	-5	E	2944.6256	0.250	0.866E-01	0.726E-01	16.1
242	v1-0	25	3	A	26	3	A	2944.6373	0.090	0.208E+00	0.204E+00	2.0
242	v1-0	23	6	A	24	6	A	2944.8984	-0.330	0.123E+00	0.114E+00	7.5
242	v1-0	25	-2	E	26	-2	E	2944.9066	0.240	0.119E+00	0.116E+00	2.6
242	v1-0	24	4	E	25	4	E	2945.1184	-0.220	0.907E-01	0.916E-01	-1.0
242	v1-0	25	0	A2	26	0	A1	2945.1352	-0.430	0.131E+00	0.128E+00	1.9
241	v1-0	24	-2	E	25	-2	E	2945.4543	6.110	0.128E+00	0.129E+00	-0.9
241	v1-0	22	6	A	23	6	A	2945.4599	0.510	0.130E+00	0.130E+00	-0.3
242	v1-0	23	-5	E	24	-5	E	2945.4902	0.250	0.832E-01	0.775E-01	6.8
242	v1-0	24	3	A	25	3	A	2945.5020	0.010	0.222E+00	0.219E+00	1.3
242	v1-0	21	7	E	22	7	E	2945.9052	-0.730	0.596E-01	0.460E-01	22.9
242	v1-0	23	4	E	24	4	E	2945.9833	-0.260	0.103E+00	0.978E-01	4.6
242	v1-0	24	0	A1	25	0	A2	2945.9998	-0.560	0.138E+00	0.138E+00	0.3
241	v1-0	23	-2	E	24	-2	E	2946.3342	-1.460	0.137E+00	0.138E+00	-0.3
241	v1-0	21	6	A	22	6	A	2946.3352	3.960	0.135E+00	0.137E+00	-1.1
242	v1-0	23	3	A	24	3	A	2946.3673	-0.200	0.253E+00	0.234E+00	7.3
241	v1-0	18	9	A	19	9	A	2946.5490	0.080	0.550E-01	0.556E-01	-1.0
242	v1-0	23	-2	E	24	-2	E	2946.6382	0.210	0.134E+00	0.133E+00	0.6
242	v1-0	20	7	E	21	7	E	2946.7704	0.220	0.619E-01	0.478E-01	22.7
242	v1-0	22	4	E	23	4	E	2946.8488	-0.240	0.104E+00	0.104E+00	-0.2
242	v1-0	23	0	A2	24	0	A1	2946.8648	-0.330	0.149E+00	0.148E+00	1.1
241	v1-0	22	-2	E	23	-2	E	2947.2139	-1.150	0.148E+00	0.146E+00	1.3
242	v1-0	22	-2	E	23	-2	E	2947.5046	0.390	0.145E+00	0.141E+00	2.3
242	v1-0	21	4	E	22	4	E	2947.7148	-0.020	0.131E+00	0.109E+00	16.2
242	v1-0	22	0	A1	23	0	A2	2947.7305	-0.300	0.158E+00	0.157E+00	0.6
241	v1-0	15	10	E	16	10	E	2948.1203	-2.710	0.125E-01	0.125E-01	-0.1
241	v1-0	16	9	A	17	9	A	2948.2951	0.050	0.506E-01	0.539E-01	-6.5
242	v1-0	19	6	A	20	6	A	2948.3387	0.260	0.142E+00	0.138E+00	2.5
242	v1-0	21	-2	E	22	-2	E	2948.3715	0.200	0.157E+00	0.149E+00	4.7
242	v1-0	20	4	E	21	4	E	2948.5813	-0.260	0.122E+00	0.115E+00	6.0
242	v1-0	21	0	A2	22	0	A1	2948.5966	-0.220	0.162E+00	0.166E+00	-2.3

242	v1-0	19	-5	E	20	-5	E	2948.9537	-0.160	0.978E-01	0.939E-01	3.9
242	v1-0	20	3	A	21	3	A	2948.9661	-0.040	0.286E+00	0.276E+00	3.8
241	v1-0	15	9	A	16	9	A	2949.1699	0.040	0.493E-01	0.517E-01	-4.8
242	v1-0	19	4	E	20	4	E	2949.4482	-0.300	0.119E+00	0.119E+00	-0.5
242	v1-0	20	0	A1	21	0	A2	2949.4633	-0.270	0.170E+00	0.174E+00	-2.6
242	v1-0	18	-5	E	19	-5	E	2949.8208	-0.460	0.968E-01	0.967E-01	0.1
242	v1-0	19	3	A	20	3	A	2949.8333	-0.140	0.289E+00	0.287E+00	0.6
242	v1-0	16	7	E	17	7	E	2950.2362	-0.860	0.574E-01	0.512E-01	10.7
242	v1-0	18	4	E	19	4	E	2950.3156	-0.280	0.124E+00	0.123E+00	0.8
242	v1-0	19	0	A2	20	0	A1	2950.3304	-0.160	0.180E+00	0.182E+00	-1.2
242	v1-0	17	-5	E	18	-5	E	2950.6883	-0.390	0.104E+00	0.988E-01	4.8
242	v1-0	18	3	A	19	3	A	2950.7009	-0.290	0.299E+00	0.297E+00	0.9
241	v1-0	13	9	A	14	9	A	2950.9238	0.140	0.435E-01	0.441E-01	-1.5
242	v1-0	16	6	A	17	6	A	2950.9479	-0.020	0.151E+00	0.147E+00	2.6
242	v1-0	18	-2	E	19	-2	E	2950.9746	-0.420	0.192E+00	0.169E+00	11.6
242	v1-0	15	7	E	16	7	E	2951.1038	0.040	0.654E-01	0.507E-01	22.6
242	v1-0	17	4	E	18	4	E	2951.1834	-0.360	0.133E+00	0.126E+00	5.1
242	v1-0	18	0	A1	19	0	A2	2951.1980	-0.140	0.187E+00	0.188E+00	-0.6
242	v1-0	17	3	A	18	3	A	2951.5689	-0.230	0.302E+00	0.305E+00	-0.9
241	v1-0	12	9	A	13	9	A	2951.8025	0.190	0.390E-01	0.384E-01	1.4
242	v1-0	16	-2	E	17	-2	E	2952.7119	0.050	0.200E+00	0.178E+00	11.4
242	v1-0	13	7	E	14	7	E	2952.8403	-0.260	0.590E-01	0.472E-01	20.0
242	v1-0	16	0	A1	17	0	A2	2952.9345	-0.130	0.194E+00	0.198E+00	-2.2
242	v1-0	12	7	E	13	7	E	2953.7091	0.070	0.547E-01	0.442E-01	19.1
242	v1-0	14	4	E	15	4	E	2953.7893	0.690	0.135E+00	0.128E+00	4.9
242	v1-0	12	6	A	13	6	A	2954.4245	-0.280	0.144E+00	0.134E+00	7.1
242	v1-0	11	7	E	12	7	E	2954.5783	-0.190	0.511E-01	0.402E-01	21.2
242	v1-0	13	3	A	14	3	A	2955.0449	-0.500	0.343E+00	0.310E+00	9.5
242	v1-0	11	6	A	12	6	A	2955.2943	-0.540	0.125E+00	0.124E+00	0.6
242	v1-0	12	4	E	13	4	E	2955.5284	-0.320	0.136E+00	0.123E+00	9.5
242	v1-0	12	3	A	13	3	A	2955.9148	-0.160	0.331E+00	0.304E+00	8.2
242	v1-0	10	6	A	11	6	A	2956.1645	-0.750	0.120E+00	0.113E+00	5.8
242	v1-0	12	-2	E	13	-2	E	2956.1905	0.110	0.196E+00	0.176E+00	10.0
242	v1-0	9	7	E	10	7	E	2956.3178	-0.070	0.272E-01	0.288E-01	-5.6
242	v1-0	11	4	E	12	4	E	2956.3985	-0.560	0.119E+00	0.118E+00	0.4
242	v1-0	10	-5	E	11	-5	E	2956.7720	-0.770	0.864E-01	0.825E-01	4.4
242	v1-0	11	3	A	12	3	A	2956.7850	-0.350	0.297E+00	0.294E+00	1.0
242	v1-0	11	-2	E	12	-2	E	2957.0610	-0.010	0.191E+00	0.172E+00	9.9
242	v1-0	10	4	E	11	4	E	2957.2689	-0.700	0.107E+00	0.112E+00	-4.6
242	v1-0	11	0	A2	12	0	A1	2957.2825	0.190	0.193E+00	0.194E+00	-0.7
242	v1-0	9	-5	E	10	-5	E	2957.6425	-0.740	0.726E-01	0.745E-01	-2.6
242	v1-0	10	3	A	11	3	A	2957.6555	-0.360	0.273E+00	0.281E+00	-2.7
242	v1-0	8	6	A	9	6	A	2957.9056	-0.940	0.748E-01	0.802E-01	-7.2
242	v1-0	10	-2	E	11	-2	E	2957.9317	-0.040	0.170E+00	0.165E+00	2.9
242	v1-0	9	4	E	10	4	E	2958.1396	-0.650	0.972E-01	0.103E+00	-6.1
242	v1-0	10	0	A1	11	0	A2	2958.1531	0.140	0.189E+00	0.187E+00	1.1
242	v1-0	7	6	A	8	6	A	2958.7765	-0.890	0.541E-01	0.585E-01	-8.0
242	v1-0	9	-2	E	10	-2	E	2958.8027	-0.100	0.151E+00	0.156E+00	-3.3
242	v1-0	8	4	E	9	4	E	2959.0105	-0.770	0.967E-01	0.927E-01	4.1
242	v1-0	9	0	A2	10	0	A1	2959.0241	0.120	0.179E+00	0.179E+00	-0.2
242	v1-0	7	-5	E	8	-5	E	2959.3844	-0.760	0.567E-01	0.527E-01	7.1
242	v1-0	8	3	A	9	3	A	2959.3975	-0.420	0.255E+00	0.242E+00	5.0
242	v1-0	6	-5	E	7	-5	E	2960.2557	-0.730	0.391E-01	0.385E-01	1.6
242	v1-0	7	3	A	8	3	A	2960.2689	-0.440	0.216E+00	0.217E+00	-0.4
241	v1-0	7	-2	E	8	-2	E	2960.4571	0.030	0.133E+00	0.136E+00	-2.4
242	v1-0	7	-2	E	8	-2	E	2960.5454	-0.050	0.133E+00	0.133E+00	0.0
241	v1-0	7	1	E	8	1	E	2960.6233	0.070	0.149E+00	0.153E+00	-2.6
242	v1-0	7	1	E	8	1	E	2960.7115	0.160	0.145E+00	0.150E+00	-3.3
242	v1-0	6	4	E	7	4	E	2960.7533	-1.230	0.849E-01	0.653E-01	23.1
242	v1-0	7	0	A2	8	0	A1	2960.7668	0.230	0.161E+00	0.156E+00	3.4
241	v1-0	6	-2	E	7	-2	E	2961.3424	0.070	0.121E+00	0.121E+00	0.2
242	v1-0	6	-2	E	7	-2	E	2961.4172	-0.170	0.117E+00	0.118E+00	-1.2
241	v1-0	6	1	E	7	1	E	2961.5087	0.060	0.135E+00	0.138E+00	-2.2
242	v1-0	6	1	E	7	1	E	2961.5832	0.210	0.130E+00	0.135E+00	-4.2
242	v1-0	6	0	A1	7	0	A2	2961.6386	0.180	0.138E+00	0.141E+00	-2.0
241	v1-0	5	3	A	6	3	A	2961.9513	-0.160	0.151E+00	0.155E+00	-2.4
242	v1-0	5	3	A	6	3	A	2962.0124	-0.440	0.149E+00	0.152E+00	-1.6
242	v1-0	5	1	E	6	1	E	2962.4552	-0.090	0.112E+00	0.119E+00	-5.6

241	v1-0	4	-2	E	5	-2	E	2963.1141	-0.100	0.818E-01	0.834E-01	-2.0
242	v1-0	4	-2	E	5	-2	E	2963.1613	-0.070	0.808E-01	0.817E-01	-1.1
241	v1-0	3	3	A	4	3	A	2963.7230	-0.140	0.617E-01	0.633E-01	-2.4
242	v1-0	3	3	A	4	3	A	2963.7568	-0.370	0.604E-01	0.620E-01	-2.5
241	v1-0	3	-2	E	4	-2	E	2964.0001	-0.080	0.591E-01	0.609E-01	-3.0
242	v1-0	3	-2	E	4	-2	E	2964.0337	0.000	0.538E-01	0.597E-01	-11.0
241	v1-0	3	1	E	4	1	E	2964.1662	0.210	0.782E-01	0.816E-01	-4.4
241	v1-0	2	-2	E	3	-2	E	2964.8870	-0.710	0.347E-01	0.344E-01	0.9
242	v1-0	2	-2	E	3	-2	E	2964.9063	-0.100	0.328E-01	0.338E-01	-3.1
241	v1-0	1	1	E	2	1	E	2965.9400	-0.750	0.334E-01	0.336E-01	-0.6
242	v1-0	1	1	E	2	1	E	2965.9453	0.470	0.297E-01	0.331E-01	-11.3
241	v1-0	1	0	A2	2	0	A1	2965.9949	-0.270	0.432E-01	0.459E-01	-6.2
242	v1-0	1	0	A2	2	0	A1	2966.0008	0.080	0.478E-01	0.451E-01	5.6
242	v1-0	1	0	A2	0	0	A1	2968.6202	0.000	0.230E-01	0.230E-01	0.1
241	v1-0	2	1	E	1	1	E	2969.4871	-0.450	0.329E-01	0.339E-01	-3.2
242	v1-0	2	0	A1	1	0	A2	2969.4936	0.560	0.455E-01	0.458E-01	-0.5
242	v1-0	3	-2	E	2	-2	E	2970.1452	0.070	0.346E-01	0.345E-01	0.4
241	v1-0	3	-2	E	2	-2	E	2970.2072	-0.060	0.338E-01	0.349E-01	-3.3
242	v1-0	3	0	A2	2	0	A1	2970.3671	0.010	0.680E-01	0.681E-01	-0.3
241	v1-0	3	1	E	2	1	E	2970.3735	0.200	0.616E-01	0.598E-01	2.9
241	v1-0	3	0	A2	2	0	A1	2970.4293	0.030	0.693E-01	0.689E-01	0.5
242	v1-0	4	3	A	3	3	A	2970.7414	-0.620	0.678E-01	0.637E-01	6.0
242	v1-0	4	-2	E	3	-2	E	2971.0188	-0.280	0.646E-01	0.614E-01	5.0
241	v1-0	4	-2	E	3	-2	E	2971.0944	-0.070	0.609E-01	0.620E-01	-1.8
242	v1-0	4	1	E	3	1	E	2971.1852	0.330	0.791E-01	0.823E-01	-4.0
242	v1-0	5	4	E	4	4	E	2971.2267	-0.750	0.256E-01	0.274E-01	-7.2
242	v1-0	4	0	A1	3	0	A2	2971.2407	0.320	0.883E-01	0.898E-01	-1.7
241	v1-0	4	1	E	3	1	E	2971.2608	0.220	0.822E-01	0.830E-01	-1.0
242	v1-0	5	1	E	4	1	E	2972.0589	0.370	0.103E+00	0.112E+00	-8.5
242	v1-0	6	4	E	5	4	E	2972.1003	-0.690	0.448E-01	0.498E-01	-11.3
242	v1-0	5	0	A2	4	0	A1	2972.1144	0.260	0.105E+00	0.110E+00	-5.0
241	v1-0	10	9	A	9	9	A	2972.1565	1.310	0.119E-01	0.109E-01	8.4
242	v1-0	7	-5	E	6	-5	E	2972.4748	-0.870	0.357E-01	0.406E-01	-13.6
242	v1-0	8	6	A	7	6	A	2972.7383	-0.790	0.600E-01	0.624E-01	-4.0
242	v1-0	6	-2	E	5	-2	E	2972.7661	-0.300	0.127E+00	0.105E+00	17.4
242	v1-0	6	1	E	5	1	E	2972.9327	0.450	0.146E+00	0.139E+00	4.7
*242	v1-0	10	-8	E	9	-8	E	2972.9343	-1.150			
242	v1-0	7	4	E	6	4	E	2972.9739	-0.540	0.683E-01	0.687E-01	-0.7
242	v1-0	6	0	A1	5	0	A2	2972.9882	0.250	0.133E+00	0.130E+00	2.2
241	v1-0	11	9	A	10	9	A	2973.0477	-0.690	0.242E-01	0.197E-01	18.7
242	v1-0	8	-5	E	7	-5	E	2973.3484	-0.750	0.550E-01	0.561E-01	-2.0
242	v1-0	7	3	A	6	3	A	2973.3624	-0.550	0.204E+00	0.196E+00	3.8
242	v1-0	9	6	A	8	6	A	2973.6118	-0.930	0.925E-01	0.863E-01	6.6
242	v1-0	7	1	E	6	1	E	2973.8065	0.260	0.171E+00	0.163E+00	4.5
*242	v1-0	11	-8	E	10	-8	E	2973.8081	-1.340			
242	v1-0	8	4	E	7	4	E	2973.8477	-0.720	0.836E-01	0.850E-01	-1.7
242	v1-0	7	0	A2	6	0	A1	2973.8621	0.130	0.151E+00	0.148E+00	2.3
241	v1-0	12	9	A	11	9	A	2973.9364	-0.400	0.326E-01	0.267E-01	18.1
242	v1-0	9	-5	E	8	-5	E	2974.2222	-0.720	0.762E-01	0.693E-01	9.1
242	v1-0	8	3	A	7	3	A	2974.2361	-0.370	0.220E+00	0.229E+00	-4.2
242	v1-0	10	6	A	9	6	A	2974.4854	-0.820	0.112E+00	0.107E+00	5.0
242	v1-0	8	-2	E	7	-2	E	2974.5137	-0.090	0.136E+00	0.140E+00	-3.1
241	v1-0	14	10	E	13	10	E	2974.6618	0.070	0.113E-01	0.105E-01	6.9
242	v1-0	9	4	E	8	4	E	2974.7214	-0.530	0.979E-01	0.990E-01	-1.2
242	v1-0	8	0	A1	7	0	A2	2974.7359	0.230	0.160E+00	0.164E+00	-2.6
241	v1-0	13	9	A	12	9	A	2974.8267	-0.220	0.328E-01	0.321E-01	2.0
242	v1-0	9	3	A	8	3	A	2975.1099	-0.390	0.253E+00	0.258E+00	-2.1
242	v1-0	11	6	A	10	6	A	2975.3589	-0.520	0.127E+00	0.123E+00	3.1
242	v1-0	9	-2	E	8	-2	E	2975.3875	-0.120	0.154E+00	0.155E+00	-0.9
242	v1-0	10	4	E	9	4	E	2975.5952	-0.710	0.108E+00	0.111E+00	-2.6
242	v1-0	9	0	A2	8	0	A1	2975.6099	0.180	0.163E+00	0.179E+00	-9.5
242	v1-0	11	-5	E	10	-5	E	2975.9697	-0.610	0.107E+00	0.898E-01	16.0
242	v1-0	10	3	A	9	3	A	2975.9838	-0.450	0.282E+00	0.283E+00	-0.3
242	v1-0	12	6	A	11	6	A	2976.2324	-0.080	0.143E+00	0.137E+00	3.7
242	v1-0	10	-2	E	9	-2	E	2976.2613	-0.090	0.163E+00	0.167E+00	-2.5
242	v1-0	11	4	E	10	4	E	2976.4690	-0.670	0.119E+00	0.121E+00	-2.0
242	v1-0	10	0	A1	9	0	A2	2976.4838	0.160	0.180E+00	0.191E+00	-6.5
242	v1-0	11	3	A	10	3	A	2976.8576	-0.370	0.299E+00	0.304E+00	-1.4

242	v1-0	11	-2	E	10	-2	E	2977.1350	-0.020	0.173E+00	0.178E+00	-2.8
241	v1-0	17	10	E	16	10	E	2977.3250	2.150	0.147E-01	0.140E-01	5.0
242	v1-0	12	4	E	11	4	E	2977.3428	-0.890	0.132E+00	0.129E+00	2.0
242	v1-0	11	0	A2	10	0	A1	2977.3577	0.120	0.205E+00	0.202E+00	1.4
242	v1-0	13	-5	E	12	-5	E	2977.7172	-0.550	0.106E+00	0.104E+00	2.5
242	v1-0	12	3	A	11	3	A	2977.7314	-0.360	0.320E+00	0.320E+00	-0.1
242	v1-0	12	-2	E	11	-2	E	2978.0088	-0.290	0.198E+00	0.186E+00	5.9
242	v1-0	12	0	A1	11	0	A2	2978.2317	0.070	0.205E+00	0.210E+00	-2.8
241	v1-0	17	9	A	16	9	A	2978.3964	0.050	0.446E-01	0.420E-01	5.9
242	v1-0	14	-5	E	13	-5	E	2978.5910	-0.560	0.108E+00	0.108E+00	-0.2
242	v1-0	13	3	A	12	3	A	2978.6052	-0.310	0.329E+00	0.333E+00	-1.4
242	v1-0	13	-2	E	12	-2	E	2978.8824	-0.030	0.201E+00	0.193E+00	4.2
242	v1-0	16	7	E	15	7	E	2979.0082	-0.730	0.663E-01	0.584E-01	11.9
242	v1-0	14	4	E	13	4	E	2979.0903	-0.560	0.139E+00	0.140E+00	-0.7
242	v1-0	15	-5	E	14	-5	E	2979.4647	-0.500	0.106E+00	0.111E+00	-5.3
242	v1-0	14	3	A	13	3	A	2979.4789	-0.240	0.333E+00	0.343E+00	-2.8
242	v1-0	16	6	A	15	6	A	2979.7254	-0.330	0.162E+00	0.168E+00	-3.2
242	v1-0	14	0	A1	13	0	A2	2979.9795	0.000	0.221E+00	0.221E+00	0.0
242	v1-0	16	-5	E	15	-5	E	2980.3384	-0.410	0.110E+00	0.113E+00	-3.1
242	v1-0	15	3	A	14	3	A	2980.3526	-0.210	0.339E+00	0.348E+00	-2.9
241	v1-0	21	10	E	20	10	E	2980.8805	-0.800	0.170E-01	0.147E-01	13.6
242	v1-0	16	-2	E	15	-2	E	2981.5030	0.230	0.212E+00	0.201E+00	5.4
242	v1-0	19	7	E	18	7	E	2981.6295	-0.180	0.665E-01	0.599E-01	10.0
242	v1-0	17	4	E	16	4	E	2981.7112	-0.280	0.142E+00	0.145E+00	-2.5
242	v1-0	16	0	A1	15	0	A2	2981.7272	0.100	0.221E+00	0.224E+00	-1.2
241	v1-0	22	10	E	21	10	E	2981.7686	-0.120	0.161E-01	0.143E-01	11.3
241	v1-0	21	9	A	20	9	A	2981.9786	-0.540	0.453E-01	0.391E-01	13.8
242	v1-0	18	-5	E	17	-5	E	2982.0856	-0.410	0.112E+00	0.114E+00	-1.3
242	v1-0	17	3	A	16	3	A	2982.0998	-0.100	0.350E+00	0.350E+00	-0.1
242	v1-0	17	-2	E	16	-2	E	2982.3763	0.180	0.211E+00	0.200E+00	5.4
242	v1-0	20	7	E	19	7	E	2982.5032	-0.410	0.580E-01	0.591E-01	-1.8
242	v1-0	17	0	A2	16	0	A1	2982.6010	-0.120	0.216E+00	0.222E+00	-3.1
241	v1-0	22	9	A	21	9	A	2982.8759	-0.120	0.435E-01	0.372E-01	14.4
242	v1-0	19	-5	E	18	-5	E	2982.9591	-0.260	0.111E+00	0.112E+00	-0.9
242	v1-0	18	3	A	17	3	A	2982.9733	-0.070	0.347E+00	0.346E+00	0.3
242	v1-0	18	-2	E	17	-2	E	2983.2494	-0.030	0.194E+00	0.197E+00	-1.8
242	v1-0	21	7	E	20	7	E	2983.3768	-0.120	0.549E-01	0.578E-01	-5.3
242	v1-0	19	4	E	18	4	E	2983.4581	-0.480	0.146E+00	0.142E+00	2.9
242	v1-0	18	0	A1	17	0	A2	2983.4747	0.070	0.217E+00	0.219E+00	-1.1
241	v1-0	24	10	E	23	10	E	2983.5447	-0.570	0.155E-01	0.133E-01	14.2
241	v1-0	23	9	A	22	9	A	2983.7734	0.000	0.392E-01	0.350E-01	10.6
242	v1-0	20	-5	E	19	-5	E	2983.8325	-0.050	0.108E+00	0.110E+00	-2.0
242	v1-0	19	3	A	18	3	A	2983.8467	-0.180	0.333E+00	0.340E+00	-2.0
242	v1-0	22	7	E	21	7	E	2984.2504	-0.540	0.551E-01	0.560E-01	-1.7
242	v1-0	20	4	E	19	4	E	2984.3314	-0.290	0.132E+00	0.138E+00	-5.0
242	v1-0	19	0	A2	18	0	A1	2984.3483	-0.150	0.210E+00	0.214E+00	-2.0
241	v1-0	25	10	E	24	10	E	2984.4326	0.360	0.134E-01	0.126E-01	5.9
241	v1-0	24	9	A	23	9	A	2984.6714	0.050	0.377E-01	0.327E-01	13.2
242	v1-0	22	6	A	21	6	A	2984.9872	-0.470	0.149E+00	0.147E+00	1.5
242	v1-0	20	-2	E	19	-2	E	2984.9953	0.370	0.186E+00	0.188E+00	-1.0
242	v1-0	20	0	A1	19	0	A2	2985.2219	-0.240	0.192E+00	0.208E+00	-8.7
241	v1-0	26	10	E	25	10	E	2985.3206	-0.510	0.151E-01	0.119E-01	21.5
242	v1-0	21	3	A	20	3	A	2985.5931	-0.230	0.320E+00	0.320E+00	0.0
242	v1-0	21	-2	E	20	-2	E	2985.8680	0.270	0.172E+00	0.182E+00	-5.6
242	v1-0	22	4	E	21	4	E	2986.0777	-0.180	0.129E+00	0.129E+00	-0.3
242	v1-0	21	0	A2	20	0	A1	2986.0953	-0.250	0.196E+00	0.201E+00	-2.6
242	v1-0	23	-5	E	22	-5	E	2986.4521	0.120	0.103E+00	0.984E-01	4.8
242	v1-0	24	6	A	23	6	A	2986.7241	-0.040	0.132E+00	0.140E+00	-6.5
242	v1-0	22	-2	E	21	-2	E	2986.7405	0.320	0.166E+00	0.174E+00	-5.3
242	v1-0	23	4	E	22	4	E	2986.9507	-0.310	0.114E+00	0.123E+00	-7.8
242	v1-0	24	-5	E	23	-5	E	2987.3251	0.270	0.952E-01	0.935E-01	1.7
242	v1-0	23	3	A	22	3	A	2987.3389	0.000	0.284E+00	0.294E+00	-3.3
241	v1-0	27	9	A	26	9	A	2987.3671	-0.160	0.359E-01	0.253E-01	29.6
242	v1-0	25	6	A	24	6	A	2987.5956	-0.040	0.129E+00	0.133E+00	-3.8
242	v1-0	24	4	E	23	4	E	2987.8235	-0.290	0.107E+00	0.117E+00	-9.9
242	v1-0	23	0	A2	22	0	A1	2987.8419	-0.340	0.174E+00	0.184E+00	-5.4
242	v1-0	25	-5	E	24	-5	E	2988.1979	0.570	0.932E-01	0.884E-01	5.2
242	v1-0	24	3	A	23	3	A	2988.2116	0.060	0.276E+00	0.278E+00	-1.0

241	v1-0	28	9	A	27	9	A	2988.2657	-0.160	0.295E-01	0.229E-01	22.4
242	v1-0	25	4	E	24	4	E	2988.6961	-0.280	0.103E+00	0.110E+00	-7.5
242	v1-0	24	0	A1	23	0	A2	2988.7150	-0.420	0.170E+00	0.174E+00	-2.4
241	v1-0	30	10	E	29	10	E	2988.8684	-0.120	0.130E-01	0.868E-02	33.0
242	v1-0	25	3	A	24	3	A	2989.0841	-0.040	0.264E+00	0.262E+00	0.4
241	v1-0	29	9	A	28	9	A	2989.1643	0.200	0.308E-01	0.206E-01	33.3
241	v1-0	30	9	A	29	9	A	2990.0628	-0.150	0.223E-01	0.184E-01	17.8
242	v1-0	28	9	A	27	6	A	2990.2120	0.020	0.974E-01	0.109E+00	-12.2
242	v1-0	26	-2	E	25	-2	E	2990.2283	0.320	0.137E+00	0.139E+00	-1.1
242	v1-0	29	7	E	28	7	E	2990.3630	-0.880	0.402E-01	0.369E-01	8.1
242	v1-0	27	4	E	26	4	E	2990.4409	-0.330	0.981E-01	0.965E-01	1.7
242	v1-0	26	0	A1	25	0	A2	2990.4607	-0.320	0.150E+00	0.153E+00	-2.0
242	v1-0	28	-5	E	27	-5	E	2990.8155	0.940	0.721E-01	0.718E-01	0.4
241	v1-0	31	9	A	30	9	A	2990.9609	-0.170	0.197E-01	0.163E-01	17.4
242	v1-0	29	6	A	28	6	A	2991.0842	-0.100	0.870E-01	0.101E+00	-16.0
242	v1-0	27	-2	E	26	-2	E	2991.0996	0.300	0.119E+00	0.129E+00	-8.8
242	v1-0	27	0	A2	26	0	A1	2991.3334	-0.520	0.146E+00	0.143E+00	2.3
241	v1-0	29	6	A	28	6	A	2991.4921	2.660	0.107E+00	0.974E-01	8.7
242	v1-0	29	-5	E	28	-5	E	2991.6877	0.900	0.672E-01	0.662E-01	1.5
242	v1-0	28	3	A	27	3	A	2991.7004	0.260	0.211E+00	0.212E+00	-0.3
241	v1-0	32	9	A	31	9	A	2991.8585	-0.080	0.191E-01	0.144E-01	24.7
242	v1-0	30	9	A	29	6	A	2991.9563	-0.200	0.927E-01	0.926E-01	0.0
242	v1-0	28	-2	E	27	-2	E	2991.9707	0.160	0.122E+00	0.120E+00	2.0
242	v1-0	29	4	E	28	4	E	2992.1849	-1.070	0.908E-01	0.824E-01	9.3
242	v1-0	28	0	A1	27	0	A2	2992.2059	-0.230	0.143E+00	0.132E+00	7.5
241	v1-0	28	-2	E	27	-2	E	2992.3727	-0.080	0.126E+00	0.116E+00	8.4
241	v1-0	30	6	A	29	6	A	2992.3800	0.430	0.922E-01	0.892E-01	3.3
241	v1-0	34	10	E	33	10	E	2992.4118	-0.240	0.811E-02	0.568E-02	30.0
242	v1-0	29	3	A	28	3	A	2992.5720	-0.010	0.198E+00	0.195E+00	1.5
241	v1-0	33	9	A	32	9	A	2992.7560	-0.040	0.173E-01	0.126E-01	27.4
242	v1-0	31	6	A	30	6	A	2992.8283	0.000	0.884E-01	0.846E-01	4.4
242	v1-0	29	-2	E	28	-2	E	2992.8415	0.060	0.110E+00	0.110E+00	0.0
242	v1-0	29	0	A2	28	0	A1	2993.0783	-0.340	0.114E+00	0.121E+00	-6.1
241	v1-0	29	-2	E	28	-2	E	2993.2569	-0.130	0.111E+00	0.106E+00	4.3
241	v1-0	31	6	A	30	6	A	2993.2660	-0.110	0.844E-01	0.812E-01	3.8
242	v1-0	32	9	A	31	6	A	2993.7002	-0.370	0.800E-01	0.767E-01	4.1
242	v1-0	30	-2	E	29	-2	E	2993.7120	-0.060	0.103E+00	0.101E+00	2.1
242	v1-0	33	7	E	32	7	E	2993.8533	-0.320	0.292E-01	0.254E-01	13.0
242	v1-0	31	4	E	30	4	E	2993.9282	1.570	0.849E-01	0.688E-01	19.0
242	v1-0	30	0	A1	29	0	A2	2993.9504	-0.270	0.109E+00	0.111E+00	-2.0
241	v1-0	30	-2	E	29	-2	E	2994.1409	-0.240	0.995E-01	0.971E-01	2.5
241	v1-0	32	6	A	31	6	A	2994.1512	-0.100	0.757E-01	0.735E-01	2.8
242	v1-0	32	-5	E	31	-5	E	2994.3032	1.160	0.500E-01	0.502E-01	-0.4
242	v1-0	31	3	A	30	3	A	2994.3147	0.280	0.167E+00	0.163E+00	2.3
242	v1-0	31	-2	E	30	-2	E	2994.5822	-0.220	0.920E-01	0.917E-01	0.4
242	v1-0	34	7	E	33	7	E	2994.7255	-0.430	0.204E-01	0.228E-01	-12.0
242	v1-0	32	4	E	31	4	E	2994.7994	0.880	0.612E-01	0.623E-01	-1.9
242	v1-0	31	0	A2	30	0	A1	2994.8224	-0.320	0.115E+00	0.101E+00	12.4
241	v1-0	31	-2	E	30	-2	E	2995.0242	-0.010	0.891E-01	0.882E-01	1.0
241	v1-0	33	6	A	32	6	A	2995.0362	-0.200	0.793E-01	0.662E-01	16.5
241	v1-0	37	10	E	36	10	E	2995.0667	-0.090	0.343E-02	0.386E-02	-12.6
242	v1-0	33	-5	E	32	-5	E	2995.1746	1.170	0.475E-01	0.453E-01	4.7
242	v1-0	32	3	A	31	3	A	2995.1856	0.420	0.152E+00	0.148E+00	3.3
242	v1-0	35	7	E	34	7	E	2995.5975	-0.730	0.230E-01	0.204E-01	11.4
242	v1-0	33	4	E	32	4	E	2995.6705	-0.040	0.688E-01	0.562E-01	18.4
242	v1-0	32	0	A1	31	0	A2	2995.6942	-0.350	0.102E+00	0.915E-01	10.3
241	v1-0	32	-2	E	31	-2	E	2995.9075	-0.110	0.811E-01	0.797E-01	1.8
241	v1-0	34	6	A	33	6	A	2995.9209	-0.080	0.603E-01	0.593E-01	1.7
242	v1-0	34	-5	E	33	-5	E	2996.0459	1.320	0.547E-01	0.406E-01	25.7
242	v1-0	33	3	A	32	3	A	2996.0562	0.070	0.132E+00	0.133E+00	-0.9
242	v1-0	35	6	A	34	6	A	2996.3152	-2.580	0.604E-01	0.555E-01	8.1
242	v1-0	33	-2	E	32	-2	E	2996.3218	-0.740	0.767E-01	0.748E-01	2.5
242	v1-0	34	4	E	33	4	E	2996.5413	-0.080	0.485E-01	0.504E-01	-4.0
242	v1-0	33	0	A2	32	0	A1	2996.5658	-0.350	0.787E-01	0.824E-01	-4.7
241	v1-0	33	-2	E	32	-2	E	2996.7902	-0.130	0.729E-01	0.716E-01	1.7
241	v1-0	35	6	A	34	6	A	2996.8060	-0.720	0.538E-01	0.528E-01	1.8
242	v1-0	35	-5	E	34	-5	E	2996.9169	1.280	0.386E-01	0.362E-01	6.0
242	v1-0	34	3	A	33	3	A	2996.9266	0.220	0.115E+00	0.119E+00	-3.2

242	v1-0	34	-2	E	33	-2	E	2997.1910	-0.880	0.613E-01	0.670E-01	-9.3
242	v1-0	37	7	E	36	7	E	2997.3398	1.200	0.146E-01	0.160E-01	-9.5
242	v1-0	34	0	A1	33	0	A2	2997.4372	0.000	0.690E-01	0.739E-01	-7.0
241	v1-0	34	-2	E	33	-2	E	2997.6728	-0.140	0.750E-01	0.640E-01	14.6
241	v1-0	36	6	A	35	6	A	2997.6906	-1.160	0.516E-01	0.468E-01	9.3
242	v1-0	35	3	A	34	3	A	2997.7967	0.220	0.102E+00	0.106E+00	-3.8
241	v1-0	35	-2	E	34	-2	E	2998.5554	-0.830	0.559E-01	0.570E-01	-2.0
241	v1-0	37	6	A	36	6	A	2998.5733	-0.050	0.481E-01	0.413E-01	14.3
242	v1-0	36	3	A	35	3	A	2998.6665	0.370	0.902E-01	0.943E-01	-4.6
242	v1-0	37	4	E	36	4	E	2999.1508	0.690	0.346E-01	0.352E-01	-1.7
241	v1-0	36	-2	E	35	-2	E	2999.4371	-0.870	0.512E-01	0.504E-01	1.5
241	v1-0	38	6	A	37	6	A	2999.4561	0.090	0.375E-01	0.362E-01	3.4
242	v1-0	38	4	E	37	4	E	3000.0206	0.250	0.308E-01	0.310E-01	-0.5
242	v4-1	13	-2	A	14	3	A	3003.0290	2.120	0.465E-01	0.496E-01	-6.7
242	v4-1	12	-2	A	13	3	A	3003.9190	1.330	0.482E-01	0.505E-01	-4.6
242	v4-1	8	-2	A	9	3	A	3007.4593	0.420	0.485E-01	0.477E-01	1.5
242	v4-1	7	-2	A	8	3	A	3008.3408	0.060	0.498E-01	0.461E-01	7.4
242	3v6-1	15	-2	A	16	3	A	3009.8564	-4.880	0.124E-01	0.141E-01	-13.3
241	v4-1	12	-1	E	13	-2	E	3012.4296	-0.030	0.228E-01	0.243E-01	-6.6
242	v4-1	26	-2	A	26	3	A	3014.7871	0.810	0.368E-01	0.332E-01	9.7
241	v4-1	13	0	E	14	1	E	3019.7447	-0.040	0.194E-01	0.207E-01	-6.5
241	3v6-1	13	-1	E	14	-2	E	3019.8116	0.310	0.943E-02	0.660E-02	30.0
242	v4-1	28	1	A1	29	0	A2	3020.1880	4.830	0.206E-01	0.241E-01	-17.0
242	3v6-1	20	1	A1	21	0	A2	3020.6317	-2.510	0.206E-01	0.220E-01	-6.7
242	3v6-1	29	-1	E	29	-2	E	3022.4401	-4.030	0.114E-01	0.108E-01	5.6
242	3v6-1	11	-2	A	11	3	A	3024.2276	-2.110	0.139E-01	0.163E-01	-17.1
241	3v6-1	19	-2	A	19	3	A	3024.2946	0.180	0.151E-01	0.140E-01	7.6
241	3v6-1	16	0	E	17	1	E	3024.3046	0.240	0.121E-01	0.945E-02	21.8
241	v4-1	8	0	E	9	1	E	3024.3173	-0.390	0.193E-01	0.181E-01	6.1
241	3v6-1	13	-2	A	13	3	A	3025.0817	0.150	0.118E-01	0.121E-01	-3.2
241	v4-1	23	1	A2	24	0	A1	3025.1445	0.020	0.240E-01	0.229E-01	4.3
241	3v6-1	12	-2	A	12	3	A	3025.1878	-0.630	0.112E-01	0.115E-01	-3.0
241	v4-1	7	0	E	8	1	E	3025.2232	-0.380	0.159E-01	0.169E-01	-6.5
242	3v6-1	10	0	E	11	1	E	3029.4347	4.030	0.108E-01	0.114E-01	-4.7
242	3v6-1	19	2	E	20	1	E	3029.4567	-8.490	0.878E-02	0.872E-02	0.6
242	3v6-1	21	0	E	21	1	E	3031.1529	1.390	0.243E-01	0.212E-01	12.6
242	3v6-1	14	-1	E	14	-2	E	3031.1798	-0.280	0.135E-01	0.160E-01	-18.8
242	3v6-1	20	0	E	20	1	E	3031.2429	1.600	0.257E-01	0.228E-01	11.2
242	v4-1	12	0	E	12	1	E	3031.7407	-0.330	0.333E-01	0.291E-01	12.8
242	v4-1	11	-1	E	10	-2	E	3033.2274	0.010	0.130E-01	0.987E-02	23.8
242	v4-1	23	2	E	24	1	E	3033.2468	2.050	0.183E-01	0.176E-01	3.6
242	v4-1	14	1	A1	15	0	A2	3033.4778	1.260	0.334E-01	0.311E-01	7.1
242	v4-1	13	1	A2	14	0	A1	3034.4171	1.970	0.314E-01	0.300E-01	4.2
242	3v6-1	5	1	A2	6	0	A1	3034.7333	-2.910	0.158E-01	0.148E-01	6.1
242	3v6-1	22	1	A2	22	0	A1	3038.9530	0.000	0.371E-01	0.325E-01	12.5
242	3v6-1	11	0	E	11	1	E	3038.9718	3.520	0.195E-01	0.215E-01	-10.4
242	3v6-1	17	1	A1	17	0	A2	3039.4233	0.590	0.506E-01	0.452E-01	10.8
242	v4-1	6	1	A1	7	0	A2	3040.8844	4.690	0.166E-01	0.170E-01	-2.7
242	v4-1	1	1	A2	0	0	A1	3040.9073	-3.320	0.686E-02	0.599E-02	12.7
242	3v6-1	6	2	E	7	1	E	3041.7478	-0.940	0.460E-02	0.503E-02	-9.6
242	v4-1	22	-3	E	23	-2	E	3042.4850	0.270	0.156E-01	0.146E-01	6.4
242	v4-1	13	2	E	14	1	E	3042.5252	-0.980	0.148E-01	0.150E-01	-1.2
242	v4-1	25	1	A1	25	0	A2	3045.8773	0.660	0.537E-01	0.541E-01	-0.7
242	v4-1	18	1	A2	18	0	A1	3046.3932	3.170	0.659E-01	0.658E-01	0.1
242	v4-1	13	1	A1	13	0	A2	3046.7094	4.560	0.595E-01	0.620E-01	-4.2
242	3v6-1	15	2	E	15	1	E	3047.3143	0.140	0.200E-01	0.183E-01	8.7
241	3v6-1	10	2	E	10	1	E	3048.3091	-0.650	0.240E-01	0.251E-01	-4.9
241	v4-1	9	1	A2	8	0	A1	3048.3437	0.690	0.271E-01	0.301E-01	-10.9
242	3v6-1	11	1	A2	10	0	A1	3049.3330	-0.340	0.308E-01	0.219E-01	28.8
242	v4-1	5	1	A2	4	0	A1	3051.3938	5.300	0.197E-01	0.176E-01	10.7
242	3v6-1	4	2	E	3	1	E	3051.4090	-1.100	0.110E-01	0.827E-02	24.8
242	3v6-1	5	2	E	4	1	E	3052.2558	-1.370	0.120E-01	0.889E-02	25.8
242	v4-1	20	4	A	21	3	A	3052.6612	-1.140	0.244E-01	0.261E-01	-7.1
242	v4-1	26	2	E	26	1	E	3053.9836	3.950	0.296E-01	0.290E-01	2.2
242	v4-1	23	2	E	23	1	E	3054.1696	1.850	0.329E-01	0.338E-01	-2.7
242	v4-1	22	2	E	22	1	E	3054.2318	0.830	0.343E-01	0.351E-01	-2.4
242	v4-1	14	1	A1	13	0	A2	3058.7848	1.680	0.332E-01	0.341E-01	-2.6
242	v4-1	26	-1	E	25	1	E	3060.2332	-1.180	0.980E-02	0.970E-02	1.0

242	v4-1	6	2	E	5	1	E	3060.2439	2.890	0.150E-01	0.162E-01	-7.6
242	v4-1	16	1	A1	15	0	A2	3060.3835	0.700	0.340E-01	0.351E-01	-3.3
242	v4-1	22	-3	E	22	-2	E	3062.5377	-0.120	0.331E-01	0.358E-01	-8.1
242	3v6-1	18	4	A	18	3	A	3062.5531	-2.640	0.218E-01	0.181E-01	16.9
242	v4-1	16	5	E	17	4	E	3064.6375	-2.330	0.107E-01	0.983E-02	8.0
242	v4-1	22	1	A1	21	0	A2	3065.1269	0.660	0.337E-01	0.323E-01	4.1
242	v4-1	15	5	E	16	4	E	3065.5413	-1.960	0.906E-02	0.940E-02	-3.7
242	v4-1	13	2	E	12	1	E	3066.0883	-0.720	0.218E-01	0.223E-01	-2.5
242	v4-1	14	2	E	13	1	E	3066.9107	-1.260	0.219E-01	0.226E-01	-3.3
242	v4-1	16	2	E	15	1	E	3068.5480	-1.480	0.219E-01	0.227E-01	-3.5
242	v4-1	27	1	A2	26	0	A1	3069.0605	3.690	0.245E-01	0.250E-01	-2.1
242	v4-1	7	-3	E	6	-2	E	3069.2529	1.440	0.229E-01	0.235E-01	-2.8
241	v4-1	10	-3	E	9	-2	E	3072.4169	-0.450	0.220E-01	0.221E-01	-0.6
242	v4-1	21	2	E	20	1	E	3072.6077	0.320	0.207E-01	0.203E-01	1.8
242	v4-1	11	-3	E	10	-2	E	3072.6249	-0.130	0.260E-01	0.266E-01	-2.1
242	3v6-1	11	4	A	10	3	A	3072.8775	-0.320	0.228E-01	0.153E-01	32.7
242	v4-1	22	2	E	21	1	E	3073.4158	1.250	0.219E-01	0.195E-01	11.0
242	3v6-1	12	4	A	11	3	A	3073.6691	0.010	0.219E-01	0.146E-01	33.3
241	v4-1	20	-3	E	19	-2	E	3080.7621	-0.450	0.224E-01	0.220E-01	1.9
242	v4-1	22	-3	E	21	-2	E	3081.7209	-0.160	0.229E-01	0.219E-01	4.1
242	v4-1	12	4	A	11	3	A	3081.7428	-1.430	0.577E-01	0.602E-01	-4.3
242	v4-1	13	4	A	12	3	A	3082.5827	-1.770	0.587E-01	0.601E-01	-2.3
242	v4-1	14	4	A	13	3	A	3083.4206	-1.750	0.608E-01	0.596E-01	2.0
242	v4-1	7	5	E	6	4	E	3085.8126	-0.190	0.469E-01	0.469E-01	0.1
*242	v4-1	27	-3	E	26	-2	E	3085.8136	-1.190			
242	v4-1	20	4	A	19	3	A	3088.4151	-1.010	0.517E-01	0.503E-01	2.7
242	v4-1	12	5	E	11	4	E	3090.0598	-2.260	0.284E-01	0.310E-01	-9.2
242	v4-1	22	4	A	21	3	A	3090.0704	-0.230	0.463E-01	0.455E-01	1.7
242	v4-1	24	4	A	23	3	A	3091.7227	0.490	0.412E-01	0.402E-01	2.2
242	v4-1	14	5	E	13	4	E	3091.7450	-2.280	0.292E-01	0.302E-01	-3.5
242	v4-1	16	5	E	15	4	E	3093.4235	-2.370	0.282E-01	0.288E-01	-2.1
242	v4-1	7	-6	E	6	-5	E	3094.1269	-1.110	0.322E-01	0.315E-01	2.3
242	v4-1	17	5	E	16	4	E	3094.2605	-1.640	0.274E-01	0.279E-01	-1.7
242	v4-1	11	-6	E	10	-5	E	3097.5348	-1.680	0.295E-01	0.303E-01	-2.6
242	v4-1	22	5	E	21	4	E	3098.4274	-0.670	0.233E-01	0.221E-01	5.3
242	v4-1	14	-6	E	13	-5	E	3100.0710	-1.920	0.279E-01	0.286E-01	-2.7
241	v4-1	14	-6	E	13	-5	E	3100.5732	-1.310	0.255E-01	0.263E-01	-3.1
241	v4-1	15	-6	E	14	-5	E	3101.4242	-0.750	0.252E-01	0.257E-01	-2.2
241	v4-1	25	5	E	24	4	E	3101.5467	1.460	0.303E-01	0.318E-01	-5.2
*241	v4-1	35	4	A	34	3	A	3101.5468	1.360			
241	v4-1	16	-6	E	15	-5	E	3102.2742	-0.010	0.257E-01	0.250E-01	2.6
241	v4-1	7	7	A	6	6	A	3102.8402	0.330	0.563E-01	0.526E-01	6.5
241	3v6-1	21	7	A	20	6	A	3105.3705	-1.090	0.674E-02	0.716E-02	-6.2
241	v4-1	10	7	A	9	6	A	3105.4326	-0.170	0.491E-01	0.505E-01	-2.8
241	v4-1	11	7	A	10	6	A	3106.2914	0.490	0.488E-01	0.498E-01	-2.0
241	v4-1	12	7	A	11	6	A	3107.1492	0.690	0.482E-01	0.489E-01	-1.5

Annexe 2

Cette Annexe regroupe toutes les mesures de coefficients d'auto-élargissement réalisées dans la bande ν_1 de CH_3Cl dans la région à 3,4 μm .

Dans la colonne "ISO", "241" et "242" réfèrent aux isotopologues $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$, respectivement (notations HITRAN). Les colonnes "Attribution" donnent les nombres quantiques rotationnels J , K et le type de symétrie pour les niveaux supérieur et inférieur, respectivement. La notation "A" est utilisée pour les transitions superposées $A_1 \leftarrow A_2$ et $A_2 \leftarrow A_1$. La colonne "Position" indique les positions expérimentales des raies (cm^{-1}). Les colonnes γ_{self} et $\delta\gamma_{self}$ représentent les valeurs mesurées des coefficients d'auto-élargissement et l'incertitude de l'ajustement ($\text{cm}^{-1}.\text{atm}^{-1}$). Les colonnes $\gamma_{self-emp}$ et $\gamma_{self-théo}$ sont les valeurs obtenues par le modèle empirique et théorique respectivement ($\text{cm}^{-1}.\text{atm}^{-1}$).

ISO	Attribution			Position			γ_{self}	$\delta\gamma_{self}$	$\gamma_{self-emp}$	$\gamma_{self-théo}$	
	Niveaux supérieur			Niveaux inférieur							
242	40	6	A	41	6	A	2930.29480	0.2616	0.0064	0.229	0.195
241	41	3	A	42	3	A	2930.33867	0.2084	0.0018	0.227	0.185
241	40	5	E	41	5	E	2930.35340	0.2692	0.0017	0.232	0.195
241	38	7	E	39	7	E	2930.80082	0.2950	0.0141	0.245	0.218
241	41	1	E	42	1	E	2930.80998	0.2832	0.0070	0.229	0.185
241	40	4	E	41	4	E	2930.83003	0.2478	0.0075	0.235	0.195
241	41	0	A2	42	0	A1	2930.85207	0.2683	0.0065	0.229	0.185
242	41	2	E	42	2	E	2931.13029	0.2803	0.0096	0.228	0.185
241	40	3	A	41	3	A	2931.20628	0.2147	0.0019	0.236	0.195
241	39	5	E	40	5	E	2931.21984	0.2218	0.0044	0.242	0.206
241	40	1	E	41	1	E	2931.67409	0.2519	0.0057	0.238	0.195
241	39	4	E	40	4	E	2931.69802	0.2215	0.0060	0.244	0.207
241	36	8	E	37	8	E	2931.71227	0.2966	0.0220	0.262	0.245
241	40	0	A1	41	0	A2	2931.71759	0.3298	0.0117	0.239	0.195
242	40	2	E	41	2	E	2931.98690	0.2251	0.0205	0.238	0.195
242	38	6	A	39	6	A	2932.00218	0.2521	0.0060	0.249	0.219
241	39	3	A	40	3	A	2932.07463	0.2520	0.0019	0.246	0.207
241	38	5	E	39	5	E	2932.08689	0.2306	0.0038	0.252	0.219
241	34	9	A	35	9	A	2932.73583	0.3728	0.0084	0.280	0.275
242	39	2	E	40	2	E	2932.84378	0.2445	0.0069	0.247	0.207
242	37	6	A	38	6	A	2932.86084	0.2439	0.0007	0.259	0.232
241	38	3	A	39	3	A	2932.94369	0.2279	0.0027	0.256	0.219
241	37	5	E	38	5	E	2932.95527	0.3023	0.0061	0.263	0.232
242	38	4	E	39	4	E	2933.07274	0.2363	0.0119	0.254	0.219
241	38	2	E	39	2	E	2933.19429	0.2943	0.0035	0.258	0.219
241	36	6	A	37	6	A	2933.22245	0.2772	0.0043	0.270	0.246
241	35	7	E	36	7	E	2933.39890	0.2591	0.0287	0.278	0.260
241	38	1	E	39	1	E	2933.40519	0.2563	0.0022	0.259	0.219
241	37	4	E	38	4	E	2933.43584	0.2437	0.0028	0.265	0.232
241	33	9	A	34	9	A	2933.59333	0.2682	0.0026	0.293	0.291
241	37	3	A	38	3	A	2933.81351	0.2683	0.0026	0.267	0.233
241	36	5	E	37	5	E	2933.82418	0.3075	0.0056	0.274	0.246
242	35	7	E	36	7	E	2933.85846	0.2287	0.0246	0.278	0.260
242	37	4	E	38	4	E	2933.92860	0.2979	0.0137	0.265	0.232
242	38	0	A1	39	0	A2	2933.95669	0.2690	0.0694	0.259	0.219
241	37	2	E	38	2	E	2934.06602	0.2533	0.0027	0.269	0.233
241	35	6	A	36	6	A	2934.09220	0.2995	0.0045	0.282	0.261
241	37	0	A2	38	0	A1	2934.31999	0.3281	0.0107	0.270	0.233
241	32	9	A	33	9	A	2934.45152	0.3405	0.0034	0.306	0.308
241	36	3	A	37	3	A	2934.68414	0.2770	0.0012	0.279	0.247

241	35	5	E	36	5	E	2934.69408	0.2845	0.0028	0.286	0.261
242	34	7	E	35	7	E	2934.71402	0.3263	0.0156	0.291	0.276
242	36	4	E	37	4	E	2934.78491	0.2675	0.0099	0.277	0.247
242	37	0	A2	38	0	A1	2934.81173	0.2890	0.0066	0.270	0.233
241	36	2	E	37	2	E	2934.93841	0.2981	0.0032	0.280	0.247
241	34	6	A	35	6	A	2934.96271	0.3020	0.0071	0.295	0.277
242	36	3	A	37	3	A	2935.16261	0.3550	0.0204	0.279	0.247
241	35	4	E	36	4	E	2935.17679	0.2440	0.0105	0.289	0.262
241	31	9	A	32	9	A	2935.31021	0.3334	0.0074	0.320	0.326
241	35	3	A	36	3	A	2935.55554	0.2978	0.0032	0.291	0.262
241	34	5	E	35	5	E	2935.56516	0.3398	0.0069	0.299	0.277
242	36	1	E	37	1	E	2935.61887	0.3175	0.0283	0.281	0.247
242	35	4	E	36	4	E	2935.64296	0.3687	0.0076	0.289	0.262
242	36	0	A1	37	0	A2	2935.66819	0.3341	0.0083	0.282	0.247
241	35	2	E	36	2	E	2935.81141	0.2867	0.0020	0.293	0.262
241	33	6	A	34	6	A	2935.83381	0.3067	0.0019	0.309	0.293
242	35	3	A	36	3	A	2936.02140	0.3039	0.0033	0.291	0.262
241	34	4	E	35	4	E	2936.04807	0.3165	0.0054	0.302	0.278
241	30	9	A	31	9	A	2936.16973	0.3666	0.0059	0.335	0.344
242	32	7	E	33	7	E	2936.42587	0.3124	0.0543	0.318	0.310
241	34	3	A	35	3	A	2936.42783	0.2712	0.0072	0.304	0.278
242	35	1	E	36	1	E	2936.47540	0.2658	0.0154	0.294	0.262
242	35	0	A2	36	0	A1	2936.52481	0.3275	0.0055	0.294	0.262
241	34	2	E	35	2	E	2936.68518	0.3028	0.0032	0.306	0.278
241	32	6	A	33	6	A	2936.70571	0.3675	0.0040	0.323	0.311
241	33	4	E	34	4	E	2936.92044	0.3046	0.0045	0.316	0.294
241	29	9	A	30	9	A	2937.03001	0.3712	0.0071	0.351	0.362
242	31	7	E	32	7	E	2937.28636	0.3452	0.0199	0.333	0.328
241	33	3	A	34	3	A	2937.30019	0.3142	0.0031	0.318	0.295
241	32	5	E	33	5	E	2937.30771	0.3141	0.0169	0.327	0.311
242	33	4	E	34	4	E	2937.35991	0.2992	0.0104	0.316	0.294
242	34	0	A1	35	0	A2	2937.38253	0.3112	0.0073	0.307	0.278
241	33	2	E	34	2	E	2937.55955	0.3192	0.0032	0.320	0.295
241	31	6	A	32	6	A	2937.57835	0.3459	0.0038	0.338	0.328
242	32	5	E	33	5	E	2937.73246	0.2751	0.0217	0.327	0.311
242	33	3	A	34	3	A	2937.74053	0.3223	0.0127	0.318	0.295
241	32	4	E	33	4	E	2937.79368	0.2987	0.0219	0.331	0.312
241	28	9	A	29	9	A	2937.89064	0.4057	0.0055	0.367	0.380
242	33	2	E	34	2	E	2938.00019	0.2946	0.0033	0.320	0.295
242	30	7	E	31	7	E	2938.14459	0.3255	0.0115	0.349	0.346
241	32	3	A	33	3	A	2938.17362	0.3254	0.0040	0.333	0.312
241	31	5	E	32	5	E	2938.18084	0.3084	0.0221	0.343	0.329
242	32	4	E	33	4	E	2938.22001	0.3317	0.0056	0.331	0.312
241	32	2	E	33	2	E	2938.43456	0.3692	0.0048	0.335	0.312
241	30	6	A	31	6	A	2938.45157	0.4251	0.0148	0.355	0.347
242	31	5	E	32	5	E	2938.59120	0.4328	0.0185	0.343	0.329
242	32	3	A	33	3	A	2938.59987	0.3519	0.0049	0.333	0.312
241	32	1	E	33	1	E	2938.62267	0.2605	0.0071	0.337	0.312
241	31	4	E	32	4	E	2938.66743	0.4110	0.0023	0.346	0.330
241	27	9	A	28	9	A	2938.75202	0.3917	0.0061	0.384	0.399
242	30	6	A	31	6	A	2938.85521	0.3906	0.0044	0.355	0.347
242	32	2	E	33	2	E	2938.86136	0.2854	0.0072	0.335	0.312
241	31	3	A	32	3	A	2939.04787	0.3725	0.0029	0.349	0.330
242	31	4	E	32	4	E	2939.08079	0.3343	0.0038	0.346	0.330
241	31	2	E	32	2	E	2939.30996	0.3586	0.0061	0.351	0.330
241	29	6	A	30	6	A	2939.32527	0.4237	0.0086	0.371	0.366
242	31	3	A	32	3	A	2939.46058	0.3524	0.0056	0.349	0.330
241	30	4	E	31	4	E	2939.54130	0.3298	0.0097	0.363	0.348
241	31	0	A2	32	0	A1	2939.54827	0.3413	0.0027	0.353	0.331
241	26	9	A	27	9	A	2939.61426	0.3803	0.0055	0.401	0.417
242	29	6	A	30	6	A	2939.71632	0.4044	0.0050	0.371	0.366
242	31	2	E	32	2	E	2939.72382	0.4043	0.0047	0.351	0.330
242	28	7	E	29	7	E	2939.86463	0.4293	0.0274	0.382	0.383
241	30	3	A	31	3	A	2939.92261	0.3239	0.0229	0.366	0.349
242	31	0	A2	32	0	A1	2939.96037	0.3052	0.0074	0.353	0.331
241	30	2	E	31	2	E	2940.18621	0.3209	0.0343	0.368	0.349
241	28	6	A	29	6	A	2940.19988	0.4130	0.0036	0.388	0.384
242	30	3	A	31	3	A	2940.32194	0.4139	0.0042	0.366	0.349

241	25	9	A	26	9	A	2940.47741	0.4219	0.0227	0.416	0.434
242	28	6	A	29	6	A	2940.57755	0.3751	0.0043	0.388	0.384
242	30	2	E	31	2	E	2940.58629	0.3528	0.0024	0.368	0.349
241	29	2	E	30	2	E	2941.06260	0.3723	0.0045	0.386	0.368
241	27	6	A	28	6	A	2941.07511	0.4121	0.0033	0.406	0.403
242	28	5	E	29	5	E	2941.17359	0.4037	0.0357	0.394	0.385
242	29	3	A	30	3	A	2941.18377	0.4221	0.0143	0.383	0.368
241	24	9	A	25	9	A	2941.34143	0.4544	0.0137	0.431	0.451
242	27	6	A	28	6	A	2941.43979	0.5031	0.0066	0.406	0.403
242	29	2	E	30	2	E	2941.44949	0.4054	0.0087	0.386	0.368
242	28	4	E	29	4	E	2941.66402	0.4059	0.0054	0.398	0.386
241	28	2	E	29	2	E	2941.93980	0.3880	0.0059	0.403	0.387
241	26	6	A	27	6	A	2941.95095	0.3554	0.0058	0.424	0.422
242	27	5	E	28	5	E	2942.03590	0.4345	0.0128	0.411	0.404
242	28	3	A	29	3	A	2942.04631	0.4109	0.0045	0.401	0.387
241	23	9	A	24	9	A	2942.20628	0.5075	0.0085	0.445	0.467
242	26	6	A	27	6	A	2942.30269	0.4853	0.0092	0.424	0.422
242	28	2	E	29	2	E	2942.31323	0.4006	0.0049	0.403	0.387
242	25	7	E	26	7	E	2942.44934	0.4176	0.0222	0.434	0.439
242	27	4	E	28	4	E	2942.52622	0.4016	0.0114	0.416	0.405
241	27	2	E	28	2	E	2942.81737	0.4157	0.0032	0.422	0.406
241	25	6	A	26	6	A	2942.82743	0.4443	0.0027	0.441	0.440
242	26	5	E	27	5	E	2942.89884	0.4342	0.0104	0.429	0.423
242	27	3	A	28	3	A	2942.90946	0.3841	0.0036	0.419	0.406
241	22	9	A	23	9	A	2943.07255	0.4629	0.0086	0.458	0.481
242	25	6	A	26	6	A	2943.16643	0.4332	0.0033	0.441	0.440
242	27	2	E	28	2	E	2943.17715	0.4033	0.0037	0.422	0.406
242	24	7	E	25	7	E	2943.31245	0.4904	0.0227	0.449	0.456
242	26	4	E	27	4	E	2943.38979	0.4744	0.0093	0.434	0.424
242	27	0	A2	28	0	A1	2943.40745	0.4658	0.0082	0.424	0.407
241	26	2	E	27	2	E	2943.69549	0.4461	0.0026	0.440	0.426
241	24	6	A	25	6	A	2943.70450	0.5199	0.0105	0.457	0.458
242	25	5	E	26	5	E	2943.76209	0.4614	0.0062	0.447	0.442
242	26	3	A	27	3	A	2943.77320	0.4313	0.0028	0.437	0.425
242	24	6	A	25	6	A	2944.03142	0.4796	0.0028	0.457	0.458
242	26	2	E	27	2	E	2944.04185	0.4319	0.0040	0.440	0.426
242	26	0	A1	27	0	A2	2944.27088	0.4584	0.0043	0.442	0.426
241	25	2	E	26	2	E	2944.57408	0.5133	0.0033	0.458	0.444
241	23	6	A	24	6	A	2944.58215	0.5390	0.0011	0.473	0.474
242	24	5	E	25	5	E	2944.62585	0.5268	0.0089	0.463	0.459
242	25	3	A	26	3	A	2944.63739	0.4762	0.0037	0.455	0.444
242	23	6	A	24	6	A	2944.89807	0.4598	0.0054	0.473	0.474
242	25	2	E	26	2	E	2944.90684	0.4602	0.0141	0.458	0.444
242	24	4	E	25	4	E	2945.11818	0.4401	0.0117	0.469	0.461
242	25	0	A2	26	0	A1	2945.13477	0.4768	0.0054	0.460	0.445
241	24	2	E	25	2	E	2945.45321	0.4998	0.0038	0.476	0.462
241	22	6	A	23	6	A	2945.46041	0.4644	0.0173	0.487	0.490
242	23	5	E	24	5	E	2945.49045	0.5276	0.0114	0.479	0.476
242	24	3	A	25	3	A	2945.50201	0.4718	0.0029	0.473	0.462
242	23	4	E	24	4	E	2945.98304	0.5007	0.0094	0.485	0.478
242	24	0	A1	25	0	A2	2945.99924	0.4455	0.0040	0.478	0.463
241	23	2	E	24	2	E	2946.33274	0.5493	0.0050	0.492	0.480
241	21	6	A	22	6	A	2946.33916	0.5038	0.0102	0.501	0.504
242	23	3	A	24	3	A	2946.36710	0.4740	0.0052	0.489	0.479
241	18	9	A	19	9	A	2946.54908	0.5119	0.0091	0.490	0.519
242	23	2	E	24	2	E	2946.63841	0.4748	0.0051	0.492	0.480
242	22	4	E	23	4	E	2946.84856	0.5005	0.0096	0.500	0.494
242	23	0	A2	24	0	A1	2946.86447	0.4786	0.0044	0.495	0.480
241	22	2	E	23	2	E	2947.21275	0.5467	0.0087	0.508	0.496
241	17	9	A	18	9	A	2947.42139	0.5270	0.0090	0.491	0.521
242	22	2	E	23	2	E	2947.50499	0.5071	0.0074	0.508	0.496
242	21	4	E	22	4	E	2947.71478	0.4639	0.0096	0.514	0.508
242	22	0	A1	23	0	A2	2947.73020	0.4831	0.0076	0.510	0.496
241	16	9	A	17	9	A	2948.29515	0.5496	0.0102	0.490	0.521
242	19	6	A	20	6	A	2948.33896	0.5813	0.0120	0.520	0.526
242	21	2	E	22	2	E	2948.37170	0.4921	0.0044	0.522	0.510
242	20	4	E	21	4	E	2948.58104	0.5504	0.0125	0.525	0.521
242	21	0	A2	22	0	A1	2948.59638	0.4906	0.0069	0.524	0.511

242	19	5	E	20	5	E	2948.95354	0.5069	0.0088	0.528	0.529
242	20	3	A	21	3	A	2948.96606	0.4963	0.0079	0.530	0.522
241	20	2	E	21	2	E	2948.97417	0.5377	0.0145	0.534	0.523
241	15	9	A	16	9	A	2949.16994	0.5243	0.0171	0.485	0.517
242	20	2	E	21	2	E	2949.23909	0.4949	0.0117	0.534	0.523
242	19	4	E	20	4	E	2949.44790	0.5239	0.0074	0.535	0.531
242	20	0	A1	21	0	A2	2949.46303	0.4934	0.0060	0.537	0.524
242	18	5	E	19	5	E	2949.82034	0.5516	0.0079	0.534	0.537
242	19	3	A	20	3	A	2949.83316	0.5572	0.0036	0.540	0.533
241	14	9	A	15	9	A	2950.04628	0.5407	0.0170	0.478	0.509
242	19	2	E	20	2	E	2950.10671	0.5452	0.0122	0.544	0.535
242	16	7	E	17	7	E	2950.23534	0.5019	0.0162	0.517	0.536
242	18	4	E	19	4	E	2950.31532	0.5302	0.0105	0.541	0.540
242	19	0	A2	20	0	A1	2950.33024	0.5022	0.0051	0.547	0.536
242	17	5	E	18	5	E	2950.68791	0.4988	0.0062	0.537	0.543
242	18	3	A	19	3	A	2950.70061	0.5165	0.0045	0.546	0.542
241	13	9	A	14	9	A	2950.92394	0.5325	0.0178	0.468	0.496
242	15	7	E	16	7	E	2951.10384	0.5231	0.0095	0.514	0.534
242	17	4	E	18	4	E	2951.18304	0.4994	0.0090	0.545	0.546
242	18	0	A1	19	0	A2	2951.19786	0.5494	0.0039	0.553	0.545
242	16	5	E	17	5	E	2951.55582	0.5466	0.0171	0.538	0.545
242	17	3	A	18	3	A	2951.56867	0.5372	0.0044	0.550	0.548
242	16	0	A1	17	0	A2	2952.93437	0.5384	0.0068	0.559	0.555
242	15	3	A	16	3	A	2953.30588	0.5722	0.0035	0.550	0.552
242	15	2	E	16	2	E	2953.58087	0.5274	0.0155	0.554	0.554
242	12	7	E	13	7	E	2953.70917	0.4572	0.0284	0.486	0.507
242	14	3	A	15	3	A	2954.17495	0.5636	0.0041	0.545	0.550
242	12	6	A	13	6	A	2954.42422	0.5316	0.0185	0.499	0.517
242	12	5	E	13	5	E	2955.03170	0.5157	0.0051	0.510	0.524
242	13	3	A	14	3	A	2955.04440	0.5387	0.0047	0.537	0.544
242	11	6	A	12	6	A	2955.29376	0.4600	0.0144	0.481	0.502
242	12	4	E	13	4	E	2955.52808	0.5887	0.0113	0.519	0.530
242	11	5	E	12	5	E	2955.90113	0.4828	0.0107	0.494	0.511
242	12	3	A	13	3	A	2955.91464	0.5481	0.0051	0.526	0.535
242	10	6	A	11	6	A	2956.16375	0.4993	0.0014	0.462	0.483
242	12	2	E	13	2	E	2956.19061	0.5747	0.0081	0.531	0.538
242	9	7	E	10	7	E	2956.31773	0.3903	0.0238	0.417	0.444
242	11	4	E	12	4	E	2956.39794	0.4796	0.0076	0.503	0.518
242	10	5	E	11	5	E	2956.77123	0.4719	0.0080	0.475	0.494
242	11	3	A	12	3	A	2956.78465	0.5318	0.0026	0.511	0.523
242	11	1	E	12	1	E	2957.22727	0.4666	0.0064	0.520	0.528
242	10	4	E	11	4	E	2957.26820	0.5168	0.0109	0.486	0.502
242	11	0	A2	12	0	A1	2957.28269	0.5027	0.0106	0.521	0.529
242	9	5	E	10	5	E	2957.64176	0.3933	0.0139	0.452	0.475
242	10	3	A	11	3	A	2957.65514	0.4725	0.0059	0.494	0.508
242	8	6	A	9	6	A	2957.90466	0.3228	0.0081	0.408	0.437
242	10	2	E	11	2	E	2957.93166	0.5372	0.0058	0.500	0.512
241	10	1	E	11	1	E	2957.96892	0.4600	0.0037	0.504	0.514
242	10	1	E	11	1	E	2958.09791	0.5300	0.0032	0.504	0.514
242	9	4	E	10	4	E	2958.13895	0.4684	0.0089	0.465	0.484
242	10	0	A1	11	0	A2	2958.15324	0.4830	0.0073	0.505	0.515
242	7	6	A	8	6	A	2958.77561	0.3729	0.0040	0.372	0.408
242	9	2	E	10	2	E	2958.80260	0.4885	0.0091	0.482	0.496
241	9	1	E	10	1	E	2958.85335	0.4053	0.0050	0.486	0.498
242	9	1	E	10	1	E	2958.96885	0.5225	0.0014	0.486	0.498
242	8	4	E	9	4	E	2959.00973	0.4392	0.0068	0.442	0.465
242	9	0	A2	10	0	A1	2959.02422	0.4768	0.0043	0.488	0.499
242	7	5	E	8	5	E	2959.38364	0.4710	0.0085	0.396	0.429
242	8	3	A	9	3	A	2959.39708	0.4632	0.0025	0.454	0.473
241	7	3	A	8	3	A	2960.18037	0.4084	0.0027	0.432	0.454
242	6	5	E	7	5	E	2960.25497	0.3662	0.0101	0.360	0.402
242	7	3	A	8	3	A	2960.26846	0.4664	0.0041	0.432	0.454
241	7	2	E	8	2	E	2960.45713	0.4504	0.0042	0.443	0.460
242	7	2	E	8	2	E	2960.54535	0.4334	0.0032	0.443	0.460
241	7	1	E	8	1	E	2960.62337	0.3910	0.0051	0.449	0.464
242	7	1	E	8	1	E	2960.71166	0.4811	0.0058	0.449	0.464
242	7	0	A2	8	0	A1	2960.76703	0.4005	0.0068	0.451	0.465
241	6	2	E	7	2	E	2961.34247	0.4188	0.0032	0.423	0.443

242	6	2	E	7	2	E	2961.41703	0.4391	0.0029	0.423	0.443
241	6	1	E	7	1	E	2961.50876	0.3560	0.0196	0.432	0.448
242	6	1	E	7	1	E	2961.58341	0.4680	0.0040	0.432	0.448
242	6	0	A1	7	0	A2	2961.63878	0.4265	0.0049	0.435	0.449
241	5	3	A	6	3	A	2961.95114	0.4164	0.0016	0.385	0.418
242	5	3	A	6	3	A	2962.01196	0.3720	0.0027	0.385	0.418
242	5	1	E	6	1	E	2962.45511	0.4252	0.0032	0.418	0.435
241	4	2	E	5	2	E	2963.11400	0.4036	0.0027	0.392	0.423
242	4	2	E	5	2	E	2963.16123	0.3668	0.0066	0.392	0.423
241	3	3	A	4	3	A	2963.72286	0.3524	0.0031	0.347	0.394
242	3	3	A	4	3	A	2963.75643	0.3338	0.0067	0.347	0.394
241	3	2	E	4	2	E	2964.00002	0.3864	0.0032	0.384	0.423
242	3	2	E	4	2	E	2964.03370	0.3223	0.0081	0.384	0.423
241	3	1	E	4	1	E	2964.16641	0.4039	0.0037	0.407	0.437
241	2	2	E	3	2	E	2964.88629	0.3890	0.0068	0.385	0.420
242	2	2	E	3	2	E	2964.90620	0.3636	0.0081	0.385	0.420
241	1	1	E	2	1	E	2965.93925	0.4278	0.0235	0.440	0.447
242	1	1	E	2	1	E	2965.94577	0.4702	0.0112	0.440	0.447
241	1	0	A2	2	0	A1	2965.99463	0.4764	0.0190	0.454	0.461
242	1	0	A2	0	0	A1	2968.62020	0.4938	0.0168	0.590	0.453
241	1	0	A2	0	0	A1	2968.65516	0.6185	0.0070	0.590	0.453
241	2	1	E	1	1	E	2969.48665	0.3176	0.0159	0.489	0.425
242	2	0	A1	1	0	A2	2969.49416	0.5150	0.0238	0.508	0.460
242	3	2	E	2	2	E	2970.14527	0.3768	0.0023	0.398	0.391
241	3	2	E	2	2	E	2970.20714	0.4016	0.0100	0.398	0.391
242	3	1	E	2	1	E	2970.31195	0.4902	0.0015	0.440	0.447
242	3	0	A2	2	0	A1	2970.36711	0.4563	0.0027	0.454	0.461
241	3	1	E	2	1	E	2970.37370	0.5160	0.0075	0.440	0.447
241	3	0	A2	2	0	A1	2970.42933	0.4705	0.0160	0.454	0.461
242	4	3	A	3	3	A	2970.74078	0.3834	0.0013	0.335	0.360
241	4	3	A	3	3	A	2970.81665	0.3609	0.0020	0.335	0.360
242	4	2	E	3	2	E	2971.01852	0.3829	0.0026	0.385	0.420
241	4	2	E	3	2	E	2971.09433	0.4153	0.0027	0.385	0.420
242	4	1	E	3	1	E	2971.18553	0.3962	0.0081	0.415	0.446
242	5	4	E	4	4	E	2971.22595	0.2886	0.0184	0.294	0.336
242	4	0	A1	3	0	A2	2971.24102	0.4017	0.0077	0.425	0.454
241	4	1	E	3	1	E	2971.26102	0.4042	0.0030	0.415	0.446
242	5	1	E	4	1	E	2972.05927	0.3664	0.0073	0.407	0.437
242	6	4	E	5	4	E	2972.09961	0.2456	0.0144	0.326	0.377
242	5	0	A2	4	0	A1	2972.11466	0.4050	0.0077	0.414	0.442
241	5	1	E	4	1	E	2972.14833	0.3789	0.0072	0.407	0.437
242	7	5	E	6	5	E	2972.47393	0.2611	0.0130	0.320	0.371
242	6	3	A	5	3	A	2972.48829	0.3954	0.0040	0.365	0.406
242	8	6	A	7	6	A	2972.73751	0.3758	0.0096	0.327	0.371
242	7	4	E	6	4	E	2972.97336	0.3530	0.0092	0.357	0.400
242	6	0	A1	5	0	A2	2972.98845	0.4275	0.0076	0.414	0.434
242	8	5	E	7	5	E	2973.34765	0.3606	0.0120	0.360	0.402
242	7	3	A	6	3	A	2973.36185	0.3993	0.0036	0.385	0.418
242	9	6	A	8	6	A	2973.61087	0.2976	0.0074	0.372	0.408
242	7	2	E	6	2	E	2973.63968	0.4244	0.0043	0.406	0.429
242	8	4	E	7	4	E	2973.84698	0.4131	0.0152	0.387	0.422
242	7	0	A2	6	0	A1	2973.86223	0.4210	0.0092	0.422	0.437
242	8	3	A	7	3	A	2974.23573	0.4133	0.0044	0.408	0.435
242	10	6	A	9	6	A	2974.48458	0.3995	0.0032	0.408	0.437
242	8	2	E	7	2	E	2974.51361	0.4093	0.0035	0.423	0.443
242	9	4	E	8	4	E	2974.72087	0.4236	0.0102	0.416	0.444
242	8	0	A1	7	0	A2	2974.73613	0.4420	0.0074	0.435	0.449
241	13	9	A	12	9	A	2974.82648	0.3949	0.0132	0.432	0.454
242	10	5	E	9	5	E	2975.09472	0.4381	0.0109	0.427	0.453
242	9	3	A	8	3	A	2975.10951	0.4417	0.0040	0.432	0.454
242	11	6	A	10	6	A	2975.35838	0.4615	0.0044	0.436	0.462
242	9	2	E	8	2	E	2975.38738	0.4621	0.0023	0.443	0.460
242	10	4	E	9	4	E	2975.59449	0.4346	0.0070	0.442	0.465
242	9	0	A2	8	0	A1	2975.61008	0.4767	0.0066	0.451	0.465
241	14	9	A	13	9	A	2975.71776	0.4488	0.0022	0.454	0.478
242	10	3	A	9	3	A	2975.98335	0.4908	0.0042	0.454	0.473
242	12	6	A	11	6	A	2976.23232	0.4535	0.0049	0.462	0.483
242	10	2	E	9	2	E	2976.26121	0.4712	0.0051	0.463	0.478

242	11	4	E	10	4	E	2976.46833	0.4064	0.0103	0.465	0.484
242	10	0	A1	9	0	A2	2976.48396	0.4519	0.0058	0.470	0.483
241	15	9	A	14	9	A	2976.60984	0.4859	0.0128	0.468	0.496
242	12	5	E	11	5	E	2976.84271	0.5386	0.0043	0.475	0.494
242	11	3	A	10	3	A	2976.85723	0.4929	0.0031	0.475	0.491
242	11	2	E	10	2	E	2977.13498	0.4530	0.0040	0.482	0.496
242	12	4	E	11	4	E	2977.34191	0.4374	0.0116	0.486	0.502
242	11	0	A2	10	0	A1	2977.35782	0.4912	0.0057	0.488	0.499
241	16	9	A	15	9	A	2977.50260	0.5176	0.0101	0.478	0.509
242	13	5	E	12	5	E	2977.71665	0.5069	0.0049	0.494	0.511
242	12	3	A	11	3	A	2977.73104	0.5057	0.0021	0.494	0.508
242	12	2	E	11	2	E	2978.00851	0.5402	0.0059	0.500	0.512
242	12	0	A1	11	0	A2	2978.23177	0.5002	0.0040	0.505	0.515
241	17	9	A	16	9	A	2978.39645	0.5577	0.0161	0.485	0.517
242	14	5	E	13	5	E	2978.59044	0.4863	0.0109	0.510	0.524
242	13	3	A	12	3	A	2978.60489	0.5099	0.0038	0.511	0.523
242	15	6	A	14	6	A	2978.85086	0.4974	0.0246	0.511	0.528
242	13	2	E	12	2	E	2978.88237	0.5519	0.0060	0.517	0.526
242	14	4	E	13	4	E	2979.08974	0.5480	0.0154	0.519	0.530
242	15	5	E	14	5	E	2979.46420	0.4883	0.0079	0.521	0.535
242	14	3	A	13	3	A	2979.47866	0.5336	0.0035	0.526	0.535
242	16	6	A	15	6	A	2979.72507	0.5321	0.0179	0.520	0.536
242	14	0	A1	13	0	A2	2979.97950	0.5367	0.0107	0.535	0.540
242	16	5	E	15	5	E	2980.33799	0.4957	0.0133	0.530	0.542
242	15	3	A	14	3	A	2980.35239	0.5428	0.0045	0.537	0.544
242	16	4	E	15	4	E	2980.83711	0.5181	0.0133	0.538	0.546
242	19	7	E	18	7	E	2981.62932	0.5077	0.0109	0.518	0.534
242	17	4	E	16	4	E	2981.71092	0.5373	0.0072	0.544	0.549
242	16	0	A1	15	0	A2	2981.72730	0.5674	0.0066	0.553	0.554
241	21	9	A	20	9	A	2981.97806	0.5208	0.0111	0.487	0.513
242	18	5	E	17	5	E	2982.08519	0.5492	0.0082	0.538	0.545
242	17	3	A	16	3	A	2982.09970	0.5521	0.0024	0.550	0.552
242	20	7	E	19	7	E	2982.50279	0.5530	0.0213	0.515	0.530
242	17	0	A2	16	0	A1	2982.60088	0.5462	0.0078	0.558	0.556
241	22	9	A	21	9	A	2982.87578	0.4719	0.0094	0.480	0.504
242	19	5	E	18	5	E	2982.95884	0.5310	0.0196	0.537	0.543
242	18	3	A	17	3	A	2982.97323	0.5529	0.0028	0.552	0.552
242	19	4	E	18	4	E	2983.45762	0.5425	0.0054	0.545	0.546
242	18	0	A1	17	0	A2	2983.47477	0.5319	0.0038	0.559	0.555
241	23	9	A	22	9	A	2983.77340	0.4906	0.0075	0.471	0.494
242	20	5	E	19	5	E	2983.83245	0.5297	0.0116	0.534	0.537
242	19	3	A	18	3	A	2983.84652	0.5369	0.0073	0.550	0.548
242	22	7	E	21	7	E	2984.24986	0.4778	0.0166	0.502	0.513
242	20	4	E	19	4	E	2984.33111	0.5092	0.0072	0.541	0.540
242	19	0	A2	18	0	A1	2984.34815	0.5538	0.0062	0.558	0.551
241	24	9	A	23	9	A	2984.67145	0.4712	0.0077	0.458	0.481
242	22	6	A	21	6	A	2984.98673	0.5103	0.0084	0.511	0.516
242	20	2	E	19	2	E	2984.99567	0.5633	0.0166	0.550	0.543
241	25	9	A	24	9	A	2985.57001	0.4607	0.0110	0.445	0.467
242	22	5	E	21	5	E	2985.58005	0.5372	0.0165	0.519	0.519
242	21	3	A	20	3	A	2985.59287	0.5370	0.0056	0.540	0.533
242	23	6	A	22	6	A	2985.85329	0.5113	0.0213	0.501	0.504
242	21	2	E	20	2	E	2985.86827	0.4820	0.0174	0.544	0.535
242	22	4	E	21	4	E	2986.07752	0.5521	0.0094	0.525	0.521
241	23	6	A	22	6	A	2986.17531	0.5817	0.0075	0.501	0.504
242	23	5	E	22	5	E	2986.45222	0.5440	0.0096	0.508	0.506
242	24	6	A	23	6	A	2986.72406	0.5466	0.0035	0.487	0.490
242	22	2	E	21	2	E	2986.74082	0.4982	0.0067	0.534	0.523
242	23	4	E	22	4	E	2986.95039	0.5501	0.0092	0.514	0.508
242	22	0	A1	21	0	A2	2986.96857	0.5284	0.0053	0.537	0.524
242	24	5	E	23	5	E	2987.32537	0.4395	0.0094	0.494	0.492
242	23	3	A	22	3	A	2987.33890	0.4987	0.0044	0.518	0.509
241	27	9	A	26	9	A	2987.36694	0.4251	0.0073	0.416	0.434
242	25	6	A	24	6	A	2987.59556	0.4551	0.0117	0.473	0.474
242	23	2	E	22	2	E	2987.61280	0.5469	0.0077	0.522	0.510
242	24	4	E	23	4	E	2987.82321	0.4669	0.0108	0.500	0.494
242	23	0	A2	22	0	A1	2987.84156	0.4892	0.0094	0.524	0.511
242	25	5	E	24	5	E	2988.19847	0.4608	0.0102	0.479	0.476

242	24	3	A	23	3	A	2988.21166	0.4939	0.0040	0.505	0.495
241	28	9	A	27	9	A	2988.26554	0.4010	0.0065	0.401	0.417
242	24	2	E	23	2	E	2988.48540	0.5167	0.0082	0.508	0.496
242	25	4	E	24	4	E	2988.69582	0.4586	0.0108	0.485	0.478
242	24	0	A1	23	0	A2	2988.71458	0.4929	0.0078	0.510	0.496
241	24	1	E	23	1	E	2989.00793	0.4767	0.0083	0.510	0.496
242	25	3	A	24	3	A	2989.08406	0.5096	0.0047	0.489	0.479
241	29	9	A	28	9	A	2989.16450	0.4998	0.0097	0.384	0.399
241	25	2	E	24	2	E	2989.71800	0.4730	0.0139	0.492	0.480
241	27	6	A	26	6	A	2989.72247	0.5082	0.0154	0.441	0.440
242	28	6	A	27	6	A	2990.21202	0.4373	0.0054	0.424	0.422
242	26	2	E	25	2	E	2990.22862	0.4608	0.0083	0.476	0.462
242	29	7	E	28	7	E	2990.36212	0.3698	0.0092	0.400	0.402
242	26	1	E	25	1	E	2990.40631	0.5255	0.0032	0.477	0.463
242	27	4	E	26	4	E	2990.44057	0.4588	0.0068	0.452	0.443
242	26	0	A1	25	0	A2	2990.46038	0.4508	0.0065	0.478	0.463
241	26	2	E	25	2	E	2990.60331	0.5220	0.0040	0.476	0.462
241	28	6	A	27	6	A	2990.60876	0.4400	0.0033	0.424	0.422
242	28	5	E	27	5	E	2990.81644	0.5133	0.0359	0.429	0.423
242	29	6	A	28	6	A	2991.08410	0.3255	0.0046	0.406	0.403
242	27	2	E	26	2	E	2991.09990	0.4911	0.0059	0.458	0.444
241	28	5	E	27	5	E	2991.22033	0.4058	0.0033	0.429	0.423
242	30	7	E	29	7	E	2991.23508	0.3524	0.0177	0.382	0.383
242	27	1	E	26	1	E	2991.27911	0.4946	0.0060	0.460	0.445
242	27	1	E	26	1	E	2991.27912	0.4141	0.0038	0.460	0.445
242	27	0	A2	26	0	A1	2991.33288	0.5155	0.0042	0.460	0.445
241	27	2	E	26	2	E	2991.48812	0.3965	0.0062	0.458	0.444
241	29	6	A	28	6	A	2991.49476	0.4399	0.0213	0.406	0.403
242	29	5	E	28	5	E	2991.68860	0.3950	0.0041	0.411	0.404
242	28	3	A	27	3	A	2991.70066	0.4439	0.0051	0.437	0.425
241	27	0	A2	26	0	A1	2991.72248	0.4261	0.0061	0.460	0.445
242	30	6	A	29	6	A	2991.95610	0.4665	0.0080	0.388	0.384
242	28	2	E	27	2	E	2991.97086	0.4551	0.0030	0.440	0.426
242	28	1	E	27	1	E	2992.15180	0.4444	0.0066	0.441	0.426
242	28	0	A1	27	0	A2	2992.20567	0.4374	0.0070	0.442	0.426
241	28	2	E	27	2	E	2992.37262	0.4207	0.0104	0.440	0.426
241	30	6	A	29	6	A	2992.38043	0.3770	0.0358	0.388	0.384
241	28	1	E	27	1	E	2992.55437	0.4189	0.0092	0.441	0.426
242	29	3	A	28	3	A	2992.57199	0.4335	0.0061	0.419	0.406
241	28	0	A1	27	0	A2	2992.60855	0.4779	0.0089	0.442	0.426
242	31	6	A	30	6	A	2992.82830	0.4183	0.0092	0.371	0.366
242	29	2	E	28	2	E	2992.84156	0.4088	0.0043	0.422	0.406
242	29	1	E	28	1	E	2993.02436	0.4409	0.0045	0.423	0.407
242	29	0	A2	28	0	A1	2993.07796	0.4404	0.0099	0.424	0.407
241	29	2	E	28	2	E	2993.25677	0.4562	0.0051	0.422	0.406
241	31	6	A	30	6	A	2993.26589	0.3982	0.0045	0.371	0.366
241	30	4	E	29	4	E	2993.48632	0.4461	0.0135	0.398	0.386
241	29	0	A2	28	0	A1	2993.49440	0.4337	0.0044	0.424	0.407
242	32	6	A	31	6	A	2993.69983	0.3757	0.0066	0.355	0.347
242	30	2	E	29	2	E	2993.71194	0.4086	0.0057	0.403	0.387
242	30	1	E	29	1	E	2993.89674	0.3730	0.0041	0.405	0.387
242	30	0	A1	29	0	A2	2993.95013	0.3618	0.0049	0.405	0.388
241	30	2	E	29	2	E	2994.14066	0.4271	0.0038	0.403	0.387
241	32	6	A	31	6	A	2994.15110	0.4055	0.0042	0.355	0.347
242	32	5	E	31	5	E	2994.30436	0.3714	0.0108	0.359	0.348
242	31	3	A	30	3	A	2994.31498	0.3919	0.0072	0.383	0.368
241	31	4	E	30	4	E	2994.37118	0.3807	0.0038	0.380	0.367
241	30	0	A1	29	0	A2	2994.38002	0.4063	0.0027	0.405	0.388
242	31	2	E	30	2	E	2994.58198	0.3717	0.0226	0.386	0.368
242	34	7	E	33	7	E	2994.72507	0.2617	0.0246	0.318	0.310
242	32	4	E	31	4	E	2994.80028	0.3847	0.0051	0.363	0.348
242	31	0	A2	30	0	A1	2994.82208	0.3890	0.0047	0.387	0.368
241	31	2	E	30	2	E	2995.02419	0.4080	0.0032	0.386	0.368
241	33	6	A	32	6	A	2995.03600	0.4004	0.0029	0.338	0.328
242	33	5	E	32	5	E	2995.17577	0.3937	0.0053	0.343	0.329
242	32	3	A	31	3	A	2995.18602	0.4053	0.0060	0.366	0.349
241	32	4	E	31	4	E	2995.25591	0.3331	0.0050	0.363	0.348
241	31	0	A2	30	0	A1	2995.26557	0.3785	0.0036	0.387	0.368

242	33	4	E	32	4	E	2995.67046	0.4555	0.0083	0.346	0.330
241	32	2	E	31	2	E	2995.90739	0.4069	0.0039	0.368	0.349
241	34	6	A	33	6	A	2995.92082	0.3084	0.0025	0.323	0.311
242	33	3	A	32	3	A	2996.05627	0.3162	0.0032	0.349	0.330
241	32	1	E	31	1	E	2996.09863	0.3224	0.0174	0.369	0.349
241	33	4	E	32	4	E	2996.14029	0.2939	0.0189	0.346	0.330
242	35	6	A	34	6	A	2996.31262	0.3735	0.0086	0.309	0.293
242	33	2	E	32	2	E	2996.32106	0.3478	0.0054	0.351	0.330
242	33	1	E	32	1	E	2996.51360	0.3449	0.0068	0.352	0.331
241	33	3	A	32	3	A	2996.52637	0.3022	0.0047	0.349	0.330
241	34	5	E	33	5	E	2996.53279	0.3194	0.0061	0.327	0.311
242	34	4	E	33	4	E	2996.54122	0.3568	0.0031	0.331	0.312
242	33	0	A2	32	0	A1	2996.56545	0.3851	0.0099	0.353	0.331
241	33	2	E	32	2	E	2996.79007	0.4056	0.0104	0.351	0.330
241	35	6	A	34	6	A	2996.80528	0.2912	0.0052	0.309	0.293
242	35	5	E	34	5	E	2996.91818	0.3757	0.0029	0.313	0.294
242	34	3	A	33	3	A	2996.92682	0.3145	0.0122	0.333	0.312
241	34	4	E	33	4	E	2997.02453	0.3996	0.0071	0.331	0.312
241	33	0	A2	32	0	A1	2997.03605	0.3948	0.0070	0.353	0.331
242	34	2	E	33	2	E	2997.19012	0.3240	0.0122	0.335	0.312
242	37	7	E	36	7	E	2997.34100	0.2905	0.0058	0.278	0.260
242	34	1	E	33	1	E	2997.38575	0.3175	0.0137	0.337	0.312
241	34	3	A	33	3	A	2997.41031	0.3489	0.0016	0.333	0.312
242	34	0	A1	33	0	A2	2997.43720	0.3369	0.0175	0.337	0.312
241	34	2	E	33	2	E	2997.67266	0.3641	0.0038	0.335	0.312
241	36	6	A	35	6	A	2997.68944	0.2956	0.0030	0.295	0.277
242	35	3	A	34	3	A	2997.79692	0.2485	0.0079	0.318	0.295
241	34	1	E	33	1	E	2997.87075	0.3376	0.0053	0.337	0.312
241	35	4	E	34	4	E	2997.90844	0.3043	0.0066	0.316	0.294
241	34	0	A1	33	0	A2	2997.92119	0.2994	0.0044	0.337	0.312
241	35	2	E	34	2	E	2998.55457	0.2406	0.0279	0.320	0.295
241	37	6	A	36	6	A	2998.57325	0.2881	0.0025	0.282	0.261
242	37	5	E	36	5	E	2998.66012	0.3385	0.0090	0.286	0.261
242	36	3	A	35	3	A	2998.66687	0.2548	0.0092	0.304	0.278
241	35	1	E	34	1	E	2998.75553	0.4107	0.0098	0.321	0.295
241	36	4	E	35	4	E	2998.79203	0.2723	0.0030	0.302	0.278
242	36	1	E	35	1	E	2999.12960	0.3086	0.0275	0.307	0.278
242	37	4	E	36	4	E	2999.15149	0.3917	0.0165	0.289	0.262
241	37	5	E	36	5	E	2999.18548	0.4434	0.0313	0.286	0.261
241	36	2	E	35	2	E	2999.43623	0.3433	0.0017	0.306	0.278
241	38	6	A	37	6	A	2999.45619	0.2607	0.0043	0.270	0.246
242	38	5	E	37	5	E	2999.52949	0.3769	0.0535	0.274	0.246
241	36	1	E	35	1	E	2999.64130	0.2412	0.0089	0.307	0.278
241	37	4	E	36	4	E	2999.67548	0.3048	0.0125	0.289	0.262
242	37	1	E	36	1	E	3000.00147	0.2629	0.0052	0.294	0.262
242	38	4	E	37	4	E	3000.02085	0.3193	0.0262	0.277	0.247
242	37	0	A2	36	0	A1	3000.05039	0.3040	0.0043	0.294	0.262
241	37	3	A	36	3	A	3000.05989	0.2932	0.0009	0.291	0.262
241	38	5	E	37	5	E	3000.06974	0.3140	0.0038	0.274	0.246
241	13	10	E	14	10	E	2949.87625	0.4481	0.0159	-----	0.479
241	14	10	E	15	10	E	2948.99766	0.4609	0.0151	-----	0.495
241	15	10	E	16	10	E	2948.11759	0.5179	0.0407	-----	0.505
241	18	10	E	19	10	E	2945.48259	0.5539	0.0187	-----	0.511
241	19	10	E	20	10	E	2944.60588	0.5611	0.0136	-----	0.507
241	20	10	E	21	10	E	2943.72864	0.6434	0.0179	-----	0.499
241	21	10	E	22	10	E	2942.85292	0.4332	0.0101	-----	0.489
241	22	10	E	23	10	E	2941.97672	0.4302	0.0137	-----	0.477
241	23	10	E	24	10	E	2941.10143	0.3617	0.0134	-----	0.463
241	24	10	E	25	10	E	2940.22698	0.4282	0.0154	-----	0.448
241	25	10	E	26	10	E	2939.35256	0.3823	0.0230	-----	0.432
242	25	10	E	26	10	E	2939.68190	0.2858	0.0894	-----	0.432
241	26	10	E	27	10	E	2938.47948	0.4114	0.0215	-----	0.414
241	27	10	E	28	10	E	2937.60593	0.4299	0.0157	-----	0.397
241	28	10	E	29	10	E	2936.73396	0.5565	0.0198	-----	0.379
241	29	10	E	30	10	E	2935.86213	0.3326	0.0119	-----	0.360
241	34	10	E	35	10	E	2931.51172	0.4093	0.0315	-----	0.274
241	12	11	E	13	11	E	2949.61006	0.3560	0.0512	-----	0.428
241	15	11	E	16	11	E	2946.97573	0.3612	0.0177	-----	0.491

241	16	11	E	17	11	E	2946.09858	0.6087	0.0356	-----	0.499
241	17	11	E	18	11	E	2945.22296	0.3698	0.0238	-----	0.503
241	18	11	E	19	11	E	2944.34711	0.3524	0.0472	-----	0.503
241	19	11	E	20	11	E	2943.47280	0.4488	0.0237	-----	0.499
241	20	11	E	21	11	E	2942.59846	0.3194	0.0296	-----	0.493
241	21	11	E	22	11	E	2941.72514	0.4464	0.0225	-----	0.484
242	21	11	E	22	11	E	2941.99791	0.1692	0.0364	-----	0.484
241	24	11	E	25	11	E	2939.10865	0.4368	0.0347	-----	0.444
241	26	11	E	27	11	E	2937.36786	0.3890	0.0316	-----	0.412
241	24	11	E	23	11	E	2982.41339	0.3885	0.0352	-----	0.472
241	29	10	E	28	10	E	2987.98179	0.3287	0.0407	-----	0.397

Annexe 3

Cette annexe regroupe toutes les mesures de coefficients d'auto-élargissement réalisées au PhLAM et au LPCA.

J	K	γ_{self} FM*	γ_{self} PM**	$\gamma_{\text{self-emp}}$	$\gamma_{\text{self-theo}}$	J	K	γ_{self} PM**	$\gamma_{\text{self-emp}}$	$\gamma_{\text{self-theo}}$
6	0	0.452(10)		0.422	0.437	40	2	0.252(10)	0.247	0.207
6	1	0.477(12)		0.418	0.435	40	3	0.258(10)	0.246	0.207
6	2	0.438(4)		0.406	0.429	40	4	0.241(10)	0.244	0.207
6	3	0.444(5)		0.385	0.418	40	6	0.231(9)	0.239	0.206
6	4	0.376(7)		0.356	0.400	40	9	0.214(19)	0.227	0.205
6	5	0.332(5)		0.320	0.371	40	12	0.206(19)	---	0.204
6	6	0.313(3)		0.274	0.317					
						45	0	0.207(8)	0.202	0.158
31	0		0.368(15)	0.370	0.349	45	1	0.207(8)	0.201	0.158
31	1		0.358(14)	0.369	0.349	45	2	0.201(8)	0.201	0.158
31	2		0.363(15)	0.368	0.349	45	4	0.189(8)	0.198	0.158
31	3		0.363(15)	0.366	0.349	45	6	0.198(8)	0.194	0.157
31	4		0.353(14)	0.363	0.348	45	9	0.174(16)	0.185	0.157
31	6		0.358(14)	0.354	0.347	45	12	0.176(16)	---	0.156
31	7		0.341(31)	0.349	0.346					
31	9		0.341(31)	0.335	0.344	50	0	0.158(6)	0.160	0.207
31	12		0.337(30)	---	0.339	50	1	0.160(6)	0.160	0.207
						50	2	0.159(6)	0.159	0.207
37	0		0.290(12)	0.281	0.247	50	6	0.156(6)	0.154	0.206
37	1		0.284(11)	0.281	0.247	50	9	0.145(13)	0.147	0.205
37	2		0.287(12)	0.280	0.247	50	12	0.141(13)	---	0.204
37	3		0.280(11)	0.279	0.247					
37	7		0.275(25)	0.276	0.246					
37	6		0.258(10)	0.270	0.246					
37	9		0.254(23)	0.256	0.245					
37	12		0.246(22)	---	0.242					

* Résultats obtenus par la modulation en chaîne de fréquence.

**Résultats obtenus par le photo mélangeur.

Les coefficients d'auto-élargissement sont donnés en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$.

Le chiffre entre parenthèses réfère à l'incertitude (1σ)

Annexe 4

Cette Annexe regroupe toutes les mesures de coefficients d'élargissement de CH₃Cl par N₂ réalisés pour des raies de la bande ν_1 dans la région à 3,4 μm .

Dans la colonne "ISO", "241" et "242" réfèrent aux isotopologues CH₃³⁵Cl et CH₃³⁷Cl, (notations HITRAN). Les colonnes "Attribution" donnent les nombres quantiques rotationnels J , K et le type de symétrie pour les niveaux supérieur et inférieur. La notation "A" est utilisée pour les transitions superposées $A_1 \leftarrow A_2$ et $A_2 \leftarrow A_1$. La colonne "Position" indique les positions expérimentales des raies (cm⁻¹). Les colonnes γ_{N_2} et $\delta_{\gamma_{N_2}}$ représentent les valeurs des coefficients d'auto-élargissement (cm⁻¹.atm⁻¹) et l'incertitude de l'ajustement (10⁻³ cm⁻¹.atm⁻¹). Les colonnes $\gamma_{N_2,emp}$ et $\gamma_{N_2,theo}$ sont les valeurs obtenues par les modèles empirique et théorique (cm⁻¹.atm⁻¹).

ISO	Attribution						Position	γ_{N_2}	$\delta_{\gamma_{N_2}}$	$\gamma_{N_2,emp}$	$\gamma_{N_2,theo}$
	Niveaux supérieur			Niveaux inférieur							
241	1	0	A2	0	0	A1	2968.65505	0.131	1.7	0.131	0.126
242	1	0	A2	0	0	A1	2968.62030	0.139	12.2	0.131	0.126
241	2	0	A1	1	0	A2	2969.54212	0.130	1.0	0.130	0.124
242	2	0	A1	1	0	A2	2969.49421	0.130	3.3	0.130	0.124
241	2	1	E	1	1	E	2969.48656	0.125	1.4	0.126	0.121
242	2	1	E	1	1	E	2969.43837	0.127	3.9	0.126	0.121
241	3	0	A2	2	0	A1	2970.42926	0.131	0.9	0.129	0.124
242	3	0	A2	2	0	A1	2970.36724	0.127	3.4	0.129	0.124
242	1	0	A2	2	0	A1	2966.00106	0.124	5.9	0.129	0.124
241	1	0	A2	2	0	A1	2965.99467	0.132	2.2	0.129	0.124
242	3	1	E	2	1	E	2970.31177	0.134	2.9	0.127	0.123
241	1	1	E	2	1	E	2965.93921	0.128	2.5	0.127	0.123
241	3	1	E	2	1	E	2970.37368	0.127	1.2	0.127	0.123
241	3	2	E	2	2	E	2970.20705	0.120	1.1	0.118	0.117
242	3	2	E	2	2	E	2970.14516	0.123	3.5	0.118	0.117
241	4	0	A1	3	0	A2	2971.31621	0.127	0.8	0.128	0.124
242	4	0	A1	3	0	A2	2971.24097	0.136	3.0	0.128	0.124
242	4	1	E	3	1	E	2971.18544	0.136	3.6	0.127	0.124
241	4	1	E	3	1	E	2971.26097	0.129	1.1	0.127	0.124
242	4	2	E	3	2	E	2971.01847	0.124	2.2	0.121	0.121
241	4	2	E	3	2	E	2971.09423	0.124	0.8	0.121	0.121
241	2	2	E	3	2	E	2964.88619	0.122	1.3	0.121	0.121
242	4	3	A	3	3	A	2970.74098	0.115	2.9	0.113	0.114
241	4	3	A	3	3	A	2970.81658	0.114	0.9	0.113	0.114
241	5	0	A2	4	0	A1	2972.20359	0.125	0.9	0.127	0.124
242	5	0	A2	4	0	A1	2972.11461	0.123	3.1	0.127	0.124
242	5	1	E	4	1	E	2972.05919	0.128	2.9	0.126	0.124
241	5	1	E	4	1	E	2972.14830	0.124	1.1	0.126	0.124
242	3	2	E	4	2	E	2964.03359	0.130	5.5	0.123	0.123
241	3	2	E	4	2	E	2963.99999	0.125	1.0	0.123	0.123
242	3	3	A	4	3	A	2963.75639	0.118	2.5	0.118	0.119
241	3	3	A	4	3	A	2963.72282	0.115	0.9	0.118	0.119
242	6	0	A1	5	0	A2	2972.98840	0.128	3.0	0.126	0.124
241	6	0	A1	5	0	A2	2973.09097	0.126	1.0	0.126	0.124
242	6	1	E	5	1	E	2972.93307	0.121	2.7	0.125	0.124
241	6	1	E	5	1	E	2973.03570	0.123	1.1	0.125	0.124
241	6	2	E	5	2	E	2972.86885	0.118	1.0	0.124	0.123
242	6	2	E	5	2	E	2972.76572	0.123	1.6	0.124	0.123
242	4	2	E	5	2	E	2963.16116	0.126	2.3	0.124	0.123
241	4	2	E	5	2	E	2963.11397	0.125	0.8	0.124	0.123
241	6	3	A	5	3	A	2972.59101	0.119	0.6	0.121	0.122
242	6	3	A	5	3	A	2972.48824	0.123	1.4	0.121	0.122
242	6	4	E	5	4	E	2972.09952	0.114	6.1	0.117	0.117

242	7	0	A2	6	0	A1	2973.86217	0.129	3.9	0.125	0.124
241	7	0	A2	6	0	A1	2973.97851	0.132	1.5	0.125	0.124
241	5	0	A2	6	0	A1	2962.44980	0.121	1.9	0.125	0.124
242	7	1	E	6	1	E	2973.80671	0.120	3.2	0.124	0.124
241	7	1	E	6	1	E	2973.92316	0.123	1.8	0.124	0.124
242	7	2	E	6	2	E	2973.63957	0.122	1.5	0.124	0.123
242	5	3	A	6	3	A	2962.01191	0.128	2.1	0.122	0.122
242	7	3	A	6	3	A	2973.36179	0.121	1.2	0.122	0.122
241	7	3	A	6	3	A	2973.47840	0.120	0.4	0.122	0.122
241	5	3	A	6	3	A	2961.95110	0.123	1.1	0.122	0.122
242	7	4	E	6	4	E	2972.97326	0.117	5.2	0.120	0.120
242	7	5	E	6	5	E	2972.47383	0.119	9.7	0.118	0.116
241	7	6	A	6	6	A	2971.98138	0.120	1.3	0.115	0.106
242	6	0	A1	7	0	A2	2961.63875	0.127	2.1	0.123	0.124
242	8	0	A1	7	0	A2	2974.73605	0.125	2.8	0.123	0.124
241	6	0	A1	7	0	A2	2961.56401	0.121	0.8	0.123	0.124
241	8	0	A1	7	0	A2	2974.86595	0.124	0.9	0.123	0.124
242	8	1	E	7	1	E	2974.68092	0.115	2.6	0.123	0.124
241	6	1	E	7	1	E	2961.50873	0.124	1.4	0.123	0.124
241	8	1	E	7	1	E	2974.81072	0.122	1.2	0.123	0.124
242	6	1	E	7	1	E	2961.58336	0.119	2.3	0.123	0.124
242	8	2	E	7	2	E	2974.51355	0.126	1.4	0.123	0.123
242	6	2	E	7	2	E	2961.41700	0.123	2.8	0.123	0.123
241	6	2	E	7	2	E	2961.34240	0.122	0.5	0.123	0.123
242	8	3	A	7	3	A	2974.23567	0.123	1.2	0.122	0.123
241	8	3	A	7	3	A	2974.36582	0.122	0.5	0.122	0.123
242	6	4	E	7	4	E	2960.75210	0.112	2.7	0.122	0.121
242	8	4	E	7	4	E	2973.84689	0.120	6.3	0.122	0.121
242	8	5	E	7	5	E	2973.34757	0.116	4.3	0.121	0.119
242	8	6	A	7	6	A	2972.73737	0.115	3.2	0.119	0.114
242	7	0	A2	8	0	A1	2960.76699	0.121	1.6	0.122	0.123
241	7	0	A2	8	0	A1	2960.67855	0.122	0.6	0.122	0.123
241	9	0	A2	8	0	A1	2975.75434	0.126	2.6	0.122	0.123
242	9	0	A2	8	0	A1	2975.60996	0.128	2.9	0.122	0.123
242	9	1	E	8	1	E	2975.55413	0.114	2.4	0.122	0.123
241	7	1	E	8	1	E	2960.62324	0.126	0.7	0.122	0.123
241	9	1	E	8	1	E	2975.69808	0.122	0.9	0.122	0.123
242	7	1	E	8	1	E	2960.71157	0.120	1.7	0.122	0.123
241	7	2	E	8	2	E	2960.45711	0.123	0.4	0.122	0.123
241	9	2	E	8	2	E	2975.53079	0.121	1.1	0.122	0.123
242	9	2	E	8	2	E	2975.38734	0.122	1.7	0.122	0.123
242	7	2	E	8	2	E	2960.54532	0.128	2.1	0.122	0.123
241	9	3	A	8	3	A	2975.25314	0.122	0.5	0.121	0.123
242	9	3	A	8	3	A	2975.10949	0.122	1.3	0.121	0.123
242	9	4	E	8	4	E	2974.72078	0.119	4.2	0.120	0.122
242	9	5	E	8	5	E	2974.22141	0.113	3.2	0.119	0.120
241	9	6	A	8	6	A	2973.75587	0.121	1.3	0.118	0.117
242	7	6	A	8	6	A	2958.77560	0.113	3.6	0.118	0.117
242	9	6	A	8	6	A	2973.61080	0.112	1.7	0.118	0.117
241	10	0	A1	9	0	A2	2976.64101	0.124	1.1	0.121	0.122
242	10	0	A1	9	0	A2	2976.48385	0.125	1.7	0.121	0.122
242	10	1	E	9	1	E	2976.42866	0.126	2.8	0.121	0.122
241	10	1	E	9	1	E	2976.58568	0.117	1.3	0.121	0.122
241	8	2	E	9	2	E	2959.57212	0.120	0.7	0.120	0.122
242	10	2	E	9	2	E	2976.26113	0.120	1.8	0.120	0.122
241	10	3	A	9	3	A	2976.14073	0.118	1.2	0.120	0.122
242	10	3	A	9	3	A	2975.98328	0.117	1.1	0.120	0.122
242	8	3	A	9	3	A	2959.39702	0.119	1.0	0.120	0.122
241	8	3	A	9	3	A	2959.29537	0.119	0.5	0.120	0.122
242	10	4	E	9	4	E	2975.59433	0.118	4.1	0.119	0.121
241	10	4	E	9	4	E	2975.75184	0.110	4.5	0.119	0.121
242	8	4	E	9	4	E	2959.00970	0.122	2.6	0.119	0.121
242	10	5	E	9	5	E	2975.09470	0.116	3.7	0.118	0.120
242	8	6	A	9	6	A	2957.90467	0.114	3.0	0.117	0.118
242	10	6	A	9	6	A	2974.48451	0.119	1.9	0.117	0.118
241	10	6	A	9	6	A	2974.64325	0.121	1.1	0.117	0.118
242	8	7	E	9	7	E	2957.18792	0.095	10.6	0.116	0.115
242	10	7	E	9	7	E	2973.76838	0.098	10.8	0.116	0.115

241	10	9	A	9	9	A	2972.15794	0.101	9.6	0.112	0.101
242	11	0	A2	10	0	A1	2977.35777	0.116	3.2	0.119	0.121
241	11	0	A2	10	0	A1	2977.52853	0.125	1.0	0.119	0.121
241	9	0	A2	10	0	A1	2958.90849	0.119	0.5	0.119	0.121
242	9	0	A2	10	0	A1	2959.02418	0.124	1.5	0.119	0.121
241	11	1	E	10	1	E	2977.47321	0.118	1.2	0.119	0.121
242	9	1	E	10	1	E	2958.96881	0.122	1.4	0.119	0.121
241	9	1	E	10	1	E	2958.85330	0.119	0.6	0.119	0.121
241	9	2	E	10	2	E	2958.68737	0.118	0.5	0.119	0.121
242	11	2	E	10	2	E	2977.13488	0.117	1.6	0.119	0.121
242	9	2	E	10	2	E	2958.80256	0.120	1.7	0.119	0.121
242	11	3	A	10	3	A	2976.85718	0.119	0.7	0.118	0.121
241	11	3	A	10	3	A	2977.02812	0.122	2.1	0.118	0.121
242	11	4	E	10	4	E	2976.46814	0.118	3.0	0.118	0.121
242	11	5	E	10	5	E	2975.96907	0.105	2.6	0.117	0.120
242	9	5	E	10	5	E	2957.64159	0.118	2.7	0.117	0.120
242	11	6	A	10	6	A	2975.35830	0.113	2.0	0.116	0.119
241	11	9	A	10	9	A	2973.04701	0.098	5.4	0.111	0.108
242	10	0	A1	11	0	A2	2958.15322	0.123	2.0	0.118	0.120
241	10	0	A1	11	0	A2	2958.02389	0.119	0.5	0.118	0.120
241	10	0	A1	11	0	A2	2958.02389	0.118	0.5	0.118	0.120
242	12	0	A1	11	0	A2	2978.23172	0.117	1.7	0.118	0.120
242	10	1	E	11	1	E	2958.09790	0.125	1.9	0.118	0.120
242	12	1	E	11	1	E	2978.17664	0.117	2.0	0.118	0.120
241	10	1	E	11	1	E	2957.96889	0.119	0.7	0.118	0.120
241	10	2	E	11	2	E	2957.80287	0.118	0.3	0.117	0.120
241	12	2	E	11	2	E	2978.19297	0.116	0.8	0.117	0.120
242	10	2	E	11	2	E	2957.93164	0.114	1.7	0.117	0.120
242	12	2	E	11	2	E	2978.00844	0.114	1.5	0.117	0.120
241	10	3	A	11	3	A	2957.52617	0.117	0.3	0.117	0.120
241	12	3	A	11	3	A	2977.91543	0.116	0.5	0.117	0.120
242	10	3	A	11	3	A	2957.65512	0.120	0.9	0.117	0.120
242	12	3	A	11	3	A	2977.73101	0.116	0.7	0.117	0.120
242	12	4	E	11	4	E	2977.34183	0.110	5.1	0.116	0.120
242	10	4	E	11	4	E	2957.26818	0.119	2.5	0.116	0.120
242	12	5	E	11	5	E	2976.84261	0.113	1.8	0.115	0.119
242	10	5	E	11	5	E	2956.77115	0.115	2.1	0.115	0.119
241	12	6	A	11	6	A	2976.41823	0.116	0.9	0.114	0.118
242	10	6	A	11	6	A	2956.16366	0.110	2.2	0.114	0.118
242	12	6	A	11	6	A	2976.23222	0.110	2.6	0.114	0.118
242	12	7	E	11	7	E	2975.51281	0.102	8.5	0.113	0.117
241	12	9	A	11	9	A	2973.93607	0.103	5.9	0.110	0.112
241	13	0	A2	12	0	A1	2979.30354	0.123	1.0	0.116	0.118
242	11	0	A2	12	0	A1	2957.28264	0.116	1.1	0.116	0.118
242	13	0	A2	12	0	A1	2979.10521	0.113	0.9	0.116	0.118
241	11	0	A2	12	0	A1	2957.13960	0.116	0.5	0.116	0.118
241	11	1	E	12	1	E	2957.08470	0.118	0.7	0.116	0.118
242	11	1	E	12	1	E	2957.22722	0.117	1.4	0.116	0.118
242	13	1	E	12	1	E	2979.05094	0.112	3.1	0.116	0.118
241	11	2	E	12	2	E	2956.91868	0.117	0.4	0.116	0.118
242	11	2	E	12	2	E	2957.06092	0.114	1.7	0.116	0.118
242	13	2	E	12	2	E	2978.88232	0.112	2.1	0.116	0.118
241	13	3	A	12	3	A	2978.80279	0.118	0.7	0.116	0.118
242	11	3	A	12	3	A	2956.78464	0.117	0.7	0.116	0.118
241	11	3	A	12	3	A	2956.64202	0.116	0.4	0.116	0.118
242	13	3	A	12	3	A	2978.60483	0.115	0.7	0.116	0.118
242	11	4	E	12	4	E	2956.39782	0.112	2.3	0.115	0.118
242	13	4	E	12	4	E	2978.21570	0.108	2.1	0.115	0.118
242	11	5	E	12	5	E	2955.90104	0.113	3.2	0.114	0.118
242	13	5	E	12	5	E	2977.71652	0.116	2.0	0.114	0.118
242	11	6	A	12	6	A	2955.29368	0.116	5.9	0.113	0.117
242	13	6	A	12	6	A	2977.10600	0.109	1.0	0.113	0.117
242	11	7	E	12	7	E	2954.57819	0.117	11.9	0.112	0.117
242	13	7	E	12	7	E	2976.38718	0.115	6.9	0.112	0.117
241	13	9	A	12	9	A	2974.82647	0.109	4.9	0.109	0.113
242	11	9	A	12	9	A	2952.82322	0.089	7.6	0.109	0.113
242	14	0	A1	13	0	A2	2979.97949	0.119	2.5	0.115	0.116
242	12	0	A1	13	0	A2	2956.41231	0.116	1.3	0.115	0.116

241	12	0	A1	13	0	A2	2956.25575	0.117	0.5	0.115	0.116
241	14	0	A1	13	0	A2	2980.19195	0.115	1.8	0.115	0.116
241	14	1	E	13	1	E	2980.13590	0.113	0.9	0.115	0.116
241	12	1	E	13	1	E	2956.20086	0.117	0.7	0.115	0.116
242	12	1	E	13	1	E	2956.35705	0.112	1.7	0.115	0.116
242	14	1	E	13	1	E	2979.92443	0.111	1.3	0.115	0.116
242	14	2	E	13	2	E	2979.75485	0.110	2.3	0.115	0.116
241	12	2	E	13	2	E	2956.03474	0.115	0.3	0.115	0.116
242	12	2	E	13	2	E	2956.19038	0.111	2.0	0.115	0.116
241	14	2	E	13	2	E	2979.96759	0.112	1.0	0.115	0.116
242	14	3	A	13	3	A	2979.47861	0.113	0.9	0.114	0.116
241	14	3	A	13	3	A	2979.69010	0.117	1.2	0.114	0.116
241	12	3	A	13	3	A	2955.75820	0.114	0.3	0.114	0.116
242	12	3	A	13	3	A	2955.91466	0.114	1.0	0.114	0.116
242	12	4	E	13	4	E	2955.52804	0.107	5.1	0.114	0.116
242	14	5	E	13	5	E	2978.59036	0.114	1.9	0.113	0.116
242	12	5	E	13	5	E	2955.03153	0.106	1.8	0.113	0.116
242	14	6	A	13	6	A	2977.97853	0.107	1.6	0.112	0.116
242	12	6	A	13	6	A	2954.42404	0.108	6.5	0.112	0.116
242	14	7	E	13	7	E	2977.26034	0.105	5.5	0.111	0.116
242	12	8	E	13	8	E	2952.88489	0.111	6.3	0.109	0.115
242	12	9	A	13	9	A	2952.04019	0.108	5.6	0.108	0.113
241	14	9	A	13	9	A	2975.71769	0.106	3.0	0.108	0.113
241	12	9	A	13	9	A	2951.80261	0.098	12.1	0.108	0.113
242	15	0	A2	14	0	A1	2980.85464	0.114	1.1	0.114	0.114
241	13	0	A2	14	0	A1	2955.37222	0.113	1.3	0.114	0.114
242	13	0	A2	14	0	A1	2955.54184	0.111	3.4	0.114	0.114
242	13	1	E	14	1	E	2955.48697	0.114	3.2	0.114	0.114
241	15	1	E	14	1	E	2981.02322	0.111	0.9	0.114	0.114
241	13	1	E	14	1	E	2955.31802	0.120	1.5	0.114	0.114
241	13	2	E	14	2	E	2955.15116	0.117	0.5	0.113	0.114
242	15	3	A	14	3	A	2980.35232	0.113	1.2	0.113	0.114
242	13	3	A	14	3	A	2955.04434	0.114	0.7	0.113	0.114
241	13	3	A	14	3	A	2954.87470	0.111	0.3	0.113	0.114
242	13	4	E	14	4	E	2954.65832	0.108	3.2	0.112	0.115
242	15	5	E	14	5	E	2979.46409	0.111	2.5	0.112	0.115
242	13	5	E	14	5	E	2954.16238	0.106	2.2	0.112	0.115
241	15	6	A	14	6	A	2979.08034	0.112	0.4	0.111	0.114
242	15	6	A	14	6	A	2978.85089	0.107	0.9	0.111	0.114
242	15	7	E	14	7	E	2978.13379	0.108	6.7	0.109	0.114
242	13	7	E	14	7	E	2952.84007	0.101	3.4	0.109	0.114
241	13	7	E	14	7	E	2952.66907	0.107	1.3	0.109	0.114
241	15	9	A	14	9	A	2976.60984	0.095	4.3	0.107	0.113
241	13	9	A	14	9	A	2950.92393	0.101	8.5	0.107	0.113
242	16	0	A1	15	0	A2	2981.72720	0.116	2.2	0.112	0.112
241	14	0	A1	15	0	A2	2954.48902	0.117	1.4	0.112	0.112
242	14	1	E	15	1	E	2954.61754	0.110	2.2	0.112	0.112
241	16	1	E	15	1	E	2981.91075	0.108	0.6	0.112	0.112
241	14	1	E	15	1	E	2954.43430	0.114	0.1	0.112	0.112
242	16	1	E	15	1	E	2981.67200	0.116	1.6	0.112	0.112
241	16	2	E	15	2	E	2981.74205	0.110	0.6	0.112	0.112
241	14	2	E	15	2	E	2954.26787	0.113	0.5	0.112	0.112
242	14	2	E	15	2	E	2954.45008	0.105	3.8	0.112	0.112
242	16	2	E	15	2	E	2981.50322	0.103	2.7	0.112	0.112
242	14	3	A	15	3	A	2954.17489	0.110	1.0	0.111	0.112
241	14	3	A	15	3	A	2953.99152	0.111	0.4	0.111	0.112
241	16	4	E	15	4	E	2981.07781	0.112	1.5	0.111	0.112
242	16	5	E	15	5	E	2980.33787	0.109	3.0	0.110	0.113
242	14	5	E	15	5	E	2953.29207	0.104	1.9	0.110	0.113
242	14	6	A	15	6	A	2952.68389	0.103	4.0	0.109	0.113
242	16	6	A	15	6	A	2979.72500	0.098	4.7	0.109	0.113
241	16	7	E	15	7	E	2979.24849	0.115	1.4	0.108	0.112
242	16	7	E	15	7	E	2979.00753	0.100	2.7	0.108	0.112
242	14	7	E	15	7	E	2951.97147	0.111	4.7	0.108	0.112
242	14	8	E	15	8	E	2951.15349	0.119	5.2	0.107	0.112
241	14	9	A	15	9	A	2950.04615	0.102	7.0	0.106	0.111
241	16	9	A	15	9	A	2977.50249	0.105	3.7	0.106	0.111
242	14	9	A	15	9	A	2950.22691	0.104	5.8	0.106	0.111

241	17	0	A2	16	0	A1	2982.85153	0.107	2.0	0.111	0.110
242	15	0	A2	16	0	A1	2953.80239	0.115	1.9	0.111	0.110
242	17	0	A2	16	0	A1	2982.60087	0.113	2.7	0.111	0.110
241	15	0	A2	16	0	A1	2953.60618	0.117	1.6	0.111	0.110
241	15	1	E	16	1	E	2953.55183	0.114	1.7	0.111	0.110
241	17	1	E	16	1	E	2982.79812	0.109	0.7	0.111	0.110
242	17	1	E	16	1	E	2982.54669	0.111	2.7	0.111	0.110
242	15	1	E	16	1	E	2953.74854	0.114	4.6	0.111	0.110
241	15	2	E	16	2	E	2953.38493	0.115	0.8	0.111	0.110
242	17	2	E	16	2	E	2982.37647	0.106	2.3	0.111	0.110
241	17	2	E	16	2	E	2982.62905	0.108	0.9	0.111	0.110
242	15	2	E	16	2	E	2953.58075	0.112	5.7	0.111	0.110
242	15	3	A	16	3	A	2953.30584	0.112	0.9	0.110	0.110
241	15	3	A	16	3	A	2953.10867	0.110	0.3	0.110	0.110
242	17	3	A	16	3	A	2982.09963	0.109	0.6	0.110	0.110
241	17	3	A	16	3	A	2982.35234	0.112	0.9	0.110	0.110
242	17	4	E	16	4	E	2981.71083	0.115	2.6	0.110	0.110
242	15	4	E	16	4	E	2952.91945	0.109	1.2	0.110	0.110
241	17	4	E	16	4	E	2981.96740	0.117	2.9	0.110	0.110
242	15	5	E	16	5	E	2952.42397	0.107	5.2	0.109	0.111
242	17	7	E	16	7	E	2979.90158	0.094	4.3	0.107	0.111
242	17	8	E	16	8	E	2979.04805	0.109	8.5	0.106	0.110
242	15	8	E	16	8	E	2950.28492	0.101	6.3	0.106	0.110
241	16	0	A1	17	0	A2	2952.72371	0.115	1.5	0.109	0.108
242	16	0	A1	17	0	A2	2952.93433	0.113	1.1	0.109	0.108
242	18	0	A1	17	0	A2	2983.47472	0.108	2.0	0.109	0.108
242	16	1	E	17	1	E	2952.87937	0.109	1.3	0.109	0.108
242	18	1	E	17	1	E	2983.41941	0.105	1.5	0.109	0.108
241	18	1	E	17	1	E	2983.68546	0.105	0.7	0.109	0.108
241	18	2	E	17	2	E	2983.51601	0.106	0.7	0.109	0.108
241	16	2	E	17	2	E	2952.50237	0.115	1.0	0.109	0.108
242	16	2	E	17	2	E	2952.71179	0.103	5.7	0.109	0.108
241	18	3	A	17	3	A	2983.23934	0.109	0.7	0.109	0.108
242	18	3	A	17	3	A	2982.97318	0.108	0.7	0.109	0.108
242	16	3	A	17	3	A	2952.43703	0.106	1.8	0.109	0.108
241	16	3	A	17	3	A	2952.22620	0.111	0.4	0.109	0.108
242	18	4	E	17	4	E	2982.58400	0.103	3.3	0.108	0.108
242	16	4	E	17	4	E	2952.05127	0.114	2.2	0.108	0.108
241	16	4	E	17	4	E	2951.84195	0.116	1.7	0.108	0.108
241	16	5	E	17	5	E	2951.34408	0.110	0.4	0.108	0.109
242	18	5	E	17	5	E	2982.08508	0.105	1.5	0.108	0.109
242	16	5	E	17	5	E	2951.55566	0.101	5.3	0.108	0.109
242	18	6	A	17	6	A	2981.46639	0.112	1.4	0.107	0.109
242	16	6	A	17	6	A	2950.94771	0.109	8.5	0.107	0.109
242	16	7	E	17	7	E	2950.23528	0.111	4.9	0.106	0.109
241	18	9	A	17	9	A	2979.29077	0.110	6.9	0.103	0.109
242	19	0	A2	18	0	A1	2984.34810	0.111	1.8	0.108	0.106
242	17	0	A2	18	0	A1	2952.06584	0.113	1.4	0.108	0.106
242	19	1	E	18	1	E	2984.29313	0.106	1.3	0.108	0.106
241	17	1	E	18	1	E	2951.78710	0.111	2.2	0.108	0.106
242	17	1	E	18	1	E	2952.01119	0.110	1.6	0.108	0.106
241	19	1	E	18	1	E	2984.57279	0.105	0.7	0.108	0.106
241	19	2	E	18	2	E	2984.40280	0.107	0.6	0.108	0.106
241	17	2	E	18	2	E	2951.62018	0.115	1.2	0.108	0.106
242	19	3	A	18	3	A	2983.84645	0.108	1.3	0.107	0.106
242	17	3	A	18	3	A	2951.56861	0.106	2.2	0.107	0.106
242	19	4	E	18	4	E	2983.45757	0.107	2.8	0.107	0.106
242	17	4	E	18	4	E	2951.18297	0.113	1.8	0.107	0.106
241	17	4	E	18	4	E	2950.96001	0.116	1.0	0.107	0.106
242	17	5	E	18	5	E	2950.68780	0.099	7.7	0.106	0.107
241	19	5	E	18	5	E	2983.27357	0.100	2.5	0.106	0.107
242	19	5	E	18	5	E	2982.95875	0.111	1.9	0.106	0.107
242	19	6	A	18	6	A	2982.34054	0.109	1.6	0.106	0.107
242	17	6	A	18	6	A	2950.07883	0.114	1.8	0.106	0.107
241	19	9	A	18	9	A	2980.18761	0.099	3.3	0.102	0.107
242	20	0	A1	19	0	A2	2985.22159	0.111	1.8	0.107	0.104
242	18	0	A1	19	0	A2	2951.19777	0.112	1.2	0.107	0.104
241	20	0	A1	19	0	A2	2985.51268	0.103	1.6	0.107	0.104

242	18	1	E	19	1	E	2951.14328	0.111	1.1	0.107	0.104
241	18	1	E	19	1	E	2950.90566	0.111	2.0	0.107	0.104
242	20	1	E	19	1	E	2985.16706	0.104	1.4	0.107	0.104
241	20	1	E	19	1	E	2985.45996	0.106	0.7	0.107	0.104
241	20	2	E	19	2	E	2985.28949	0.107	0.6	0.107	0.104
242	20	2	E	19	2	E	2984.99562	0.104	2.3	0.107	0.104
241	20	3	A	19	3	A	2985.01373	0.103	1.0	0.106	0.104
241	18	3	A	19	3	A	2950.46267	0.104	1.0	0.106	0.104
242	18	3	A	19	3	A	2950.70056	0.104	3.1	0.106	0.104
242	20	3	A	19	3	A	2984.72001	0.107	1.2	0.106	0.104
242	18	4	E	19	4	E	2950.31526	0.110	2.4	0.106	0.105
242	20	4	E	19	4	E	2984.33106	0.109	2.8	0.106	0.105
241	20	5	E	19	5	E	2984.13477	0.109	7.4	0.105	0.105
242	20	5	E	19	5	E	2983.83238	0.106	3.6	0.105	0.105
242	20	6	A	19	6	A	2983.19866	0.102	2.6	0.104	0.105
242	20	7	E	19	7	E	2982.50273	0.106	7.4	0.104	0.105
242	20	8	E	19	8	E	2981.66529	0.094	5.7	0.103	0.105
241	20	9	A	19	9	A	2981.08244	0.099	4.2	0.101	0.105
242	21	0	A2	20	0	A1	2986.09501	0.104	1.8	0.106	0.102
242	19	1	E	20	1	E	2950.27609	0.106	1.6	0.105	0.102
242	21	1	E	20	1	E	2986.04037	0.102	1.7	0.105	0.102
242	21	2	E	20	2	E	2985.86830	0.099	2.5	0.105	0.103
242	21	3	A	20	3	A	2985.59277	0.103	1.3	0.105	0.103
242	21	5	E	20	5	E	2984.70575	0.103	3.2	0.104	0.103
242	21	6	A	20	6	A	2984.14468	0.109	16.7	0.103	0.103
241	21	9	A	20	9	A	2981.97831	0.106	3.8	0.100	0.104
242	22	0	A1	21	0	A2	2986.96852	0.105	1.5	0.104	0.101
241	22	1	E	21	1	E	2987.23408	0.104	0.6	0.104	0.101
242	22	1	E	21	1	E	2986.91368	0.104	1.5	0.104	0.101
242	22	2	E	21	2	E	2986.74074	0.097	4.8	0.104	0.101
241	22	2	E	21	2	E	2987.06173	0.100	1.6	0.104	0.101
242	22	3	A	21	3	A	2986.46656	0.103	0.7	0.104	0.101
242	22	4	E	21	4	E	2986.07748	0.099	2.3	0.103	0.101
241	22	4	E	21	4	E	2986.39938	0.101	0.8	0.103	0.101
242	22	5	E	21	5	E	2985.57991	0.098	3.1	0.103	0.102
242	22	6	A	21	6	A	2984.98662	0.098	2.1	0.102	0.102
242	22	7	E	21	7	E	2984.24974	0.103	4.7	0.101	0.102
241	22	9	A	21	9	A	2982.87582	0.094	2.4	0.099	0.102
242	23	1	E	22	1	E	2987.78700	0.106	1.6	0.103	0.100
241	23	1	E	22	1	E	2988.12103	0.103	0.5	0.103	0.100
241	23	2	E	22	2	E	2987.94850	0.109	0.9	0.103	0.100
242	23	2	E	22	2	E	2987.61275	0.106	1.5	0.103	0.100
242	23	3	A	22	3	A	2987.33885	0.103	1.0	0.103	0.100
242	23	5	E	22	5	E	2986.45209	0.091	2.2	0.102	0.100
242	23	6	A	22	6	A	2985.85322	0.095	2.3	0.101	0.100
242	23	7	E	22	7	E	2985.12353	0.104	5.6	0.100	0.101
241	23	9	A	22	9	A	2983.77336	0.104	2.8	0.099	0.101
242	24	1	E	23	1	E	2988.66018	0.108	2.4	0.102	0.098
241	24	1	E	23	1	E	2989.00789	0.103	0.6	0.102	0.098
242	24	2	E	23	2	E	2988.48535	0.099	2.7	0.102	0.099
242	24	3	A	23	3	A	2988.21163	0.102	0.9	0.102	0.099
241	24	4	E	23	4	E	2988.17710	0.106	1.2	0.101	0.099
241	24	5	E	23	5	E	2987.67335	0.095	1.3	0.101	0.099
242	24	5	E	23	5	E	2987.32526	0.101	2.6	0.101	0.099
242	24	6	A	23	6	A	2986.72388	0.095	4.6	0.100	0.099
241	24	9	A	23	9	A	2984.67138	0.101	2.7	0.098	0.100
241	25	2	E	24	2	E	2989.71820	0.097	1.5	0.101	0.097
242	25	3	A	24	3	A	2989.08402	0.097	1.1	0.100	0.098
242	25	5	E	24	5	E	2988.19836	0.097	2.6	0.100	0.098
242	25	7	E	24	7	E	2986.86967	0.097	3.8	0.099	0.098
241	25	9	A	24	9	A	2985.56990	0.096	2.9	0.097	0.098
242	26	0	A1	25	0	A2	2990.46034	0.099	1.5	0.100	0.096
241	26	1	E	25	1	E	2990.78136	0.102	2.3	0.100	0.096
242	26	1	E	25	1	E	2990.40624	0.102	1.4	0.100	0.096
242	26	2	E	25	2	E	2990.22861	0.109	2.9	0.100	0.097
241	26	2	E	25	2	E	2990.60325	0.095	0.6	0.100	0.097
242	26	6	A	25	6	A	2988.46767	0.096	2.4	0.098	0.097
241	27	0	A2	26	0	A1	2991.72249	0.103	0.8	0.099	0.096

242	27	0	A2	26	0	A1	2991.33281	0.103	2.0	0.099	0.096
242	27	1	E	26	1	E	2991.27906	0.098	1.8	0.099	0.096
241	27	2	E	26	2	E	2991.48811	0.097	1.0	0.099	0.096
242	27	3	A	26	3	A	2990.82937	0.096	0.7	0.099	0.096
241	27	3	A	26	3	A	2991.21751	0.094	1.1	0.099	0.096
241	27	4	E	26	4	E	2990.83633	0.103	0.6	0.098	0.096
242	27	4	E	26	4	E	2990.44049	0.095	2.2	0.098	0.096
241	27	5	E	26	5	E	2990.33140	0.095	1.4	0.098	0.096
241	27	9	A	26	9	A	2987.36685	0.096	1.9	0.096	0.096
242	28	0	A1	27	0	A2	2992.20560	0.099	1.5	0.098	0.095
241	28	0	A1	27	0	A2	2992.60849	0.104	0.8	0.098	0.095
241	28	1	E	27	1	E	2992.55424	0.098	0.8	0.098	0.095
241	28	2	E	27	2	E	2992.37253	0.096	0.5	0.098	0.095
242	28	3	A	27	3	A	2991.70056	0.095	1.2	0.098	0.095
241	28	4	E	27	4	E	2991.71562	0.093	1.2	0.098	0.095
242	28	4	E	27	4	E	2991.31268	0.098	2.9	0.098	0.095
242	28	5	E	27	5	E	2990.81617	0.087	2.9	0.097	0.095
241	28	8	E	27	8	E	2989.07071	0.096	5.1	0.096	0.095
241	28	9	A	27	9	A	2988.26552	0.100	1.9	0.095	0.095
241	26	9	A	27	9	A	2939.61427	0.096	1.7	0.095	0.095
242	29	0	A2	28	0	A1	2993.07789	0.103	2.0	0.097	0.094
242	29	1	E	28	1	E	2993.02426	0.098	1.5	0.097	0.094
241	29	2	E	28	2	E	2993.25667	0.095	0.7	0.097	0.094
242	29	2	E	28	2	E	2992.84146	0.103	1.3	0.097	0.094
242	29	3	A	28	3	A	2992.57221	0.100	1.4	0.097	0.094
241	29	4	E	28	4	E	2992.60103	0.093	1.2	0.097	0.094
242	29	4	E	28	4	E	2992.18366	0.098	2.3	0.097	0.094
242	29	5	E	28	5	E	2991.68846	0.090	3.9	0.097	0.094
241	29	5	E	28	5	E	2992.10294	0.095	0.7	0.097	0.094
241	27	8	E	28	8	E	2939.55401	0.087	9.1	0.095	0.094
241	29	9	A	28	9	A	2989.16415	0.095	2.2	0.095	0.095
241	27	9	A	28	9	A	2938.75194	0.098	1.8	0.095	0.095
241	30	0	A1	29	0	A2	2994.38002	0.101	0.7	0.097	0.094
242	30	0	A1	29	0	A2	2993.95008	0.101	1.8	0.097	0.094
241	30	2	E	29	2	E	2994.14059	0.099	0.8	0.097	0.094
242	30	2	E	29	2	E	2993.71194	0.101	1.6	0.097	0.094
241	30	4	E	29	4	E	2993.48617	0.093	1.5	0.096	0.094
241	30	5	E	29	5	E	2992.98728	0.092	1.3	0.096	0.094
242	30	6	A	29	6	A	2991.95602	0.101	1.7	0.096	0.094
241	30	6	A	29	6	A	2992.38039	0.102	1.0	0.096	0.094
242	30	7	E	29	7	E	2991.23512	0.101	10.1	0.095	0.094
241	28	9	A	29	9	A	2937.89053	0.097	1.6	0.094	0.094
241	30	9	A	29	9	A	2990.06257	0.100	4.3	0.094	0.094
241	31	0	A2	30	0	A1	2995.26551	0.101	0.8	0.096	0.093
242	31	0	A2	30	0	A1	2994.82202	0.098	2.6	0.096	0.093
241	31	1	E	30	1	E	2995.21285	0.100	18.1	0.096	0.093
241	31	2	E	30	2	E	2995.02412	0.096	1.0	0.096	0.093
242	31	3	A	30	3	A	2994.31486	0.095	1.7	0.096	0.093
242	31	4	E	30	4	E	2993.92967	0.100	2.4	0.096	0.093
241	31	4	E	30	4	E	2994.37109	0.092	1.0	0.096	0.093
241	29	5	E	30	5	E	2939.93025	0.101	1.9	0.095	0.093
241	31	5	E	30	5	E	2993.87311	0.095	0.8	0.095	0.093
242	29	6	A	30	6	A	2939.71619	0.096	2.5	0.095	0.093
242	31	6	A	30	6	A	2992.82822	0.095	1.5	0.095	0.093
241	29	6	A	30	6	A	2939.32520	0.099	0.9	0.095	0.093
241	31	6	A	30	6	A	2993.26583	0.102	0.9	0.095	0.093
241	29	9	A	30	9	A	2937.02982	0.095	1.5	0.094	0.093
241	31	9	A	30	9	A	2990.96068	0.102	3.3	0.094	0.093
241	32	0	A1	31	0	A2	2996.15083	0.099	0.5	0.096	0.093
242	32	0	A1	31	0	A2	2995.69385	0.097	1.9	0.096	0.093
241	32	2	E	31	2	E	2995.90734	0.099	0.7	0.096	0.093
241	30	3	A	31	3	A	2939.92264	0.099	0.7	0.096	0.093
242	32	3	A	31	3	A	2995.18583	0.095	0.8	0.096	0.093
241	30	4	E	31	4	E	2939.54127	0.090	1.8	0.095	0.093
241	32	4	E	31	4	E	2995.25577	0.095	1.2	0.095	0.093
242	32	4	E	31	4	E	2994.80022	0.093	4.6	0.095	0.093
242	32	5	E	31	5	E	2994.30413	0.088	3.5	0.095	0.093
242	30	5	E	31	5	E	2939.45129	0.091	3.9	0.095	0.093

242	32	6	A	31	6	A	2993.69976	0.099	2.2	0.095	0.093
241	30	6	A	31	6	A	2938.45153	0.096	1.0	0.095	0.093
241	32	6	A	31	6	A	2994.15109	0.099	1.0	0.095	0.093
241	32	9	A	31	9	A	2991.85837	0.099	2.2	0.094	0.093
241	30	9	A	31	9	A	2936.16969	0.095	1.5	0.094	0.093
242	31	0	A2	32	0	A1	2939.96036	0.100	2.9	0.095	0.092
242	33	0	A2	32	0	A1	2996.56537	0.098	2.1	0.095	0.092
241	33	0	A2	32	0	A1	2997.03600	0.100	0.6	0.095	0.092
241	31	1	E	32	1	E	2939.49572	0.098	0.7	0.095	0.092
242	31	1	E	32	1	E	2939.90855	0.094	2.1	0.095	0.092
241	33	2	E	32	2	E	2996.78999	0.099	1.0	0.095	0.092
241	31	2	E	32	2	E	2939.30991	0.098	1.0	0.095	0.092
242	31	3	A	32	3	A	2939.46054	0.101	1.6	0.095	0.092
241	33	3	A	32	3	A	2996.52641	0.098	0.8	0.095	0.092
242	33	3	A	32	3	A	2996.05638	0.102	0.7	0.095	0.092
241	31	3	A	32	3	A	2939.04791	0.097	0.6	0.095	0.092
242	31	4	E	32	4	E	2939.08064	0.098	3.7	0.095	0.092
242	33	4	E	32	4	E	2995.67039	0.090	2.5	0.095	0.092
241	33	4	E	32	4	E	2996.14021	0.095	0.7	0.095	0.092
241	31	5	E	32	5	E	2938.18088	0.100	1.6	0.095	0.092
242	33	5	E	32	5	E	2995.17559	0.096	4.1	0.095	0.092
241	33	5	E	32	5	E	2995.64226	0.097	0.3	0.095	0.092
241	33	6	A	32	6	A	2995.03597	0.099	1.0	0.095	0.092
242	33	6	A	32	6	A	2994.57132	0.102	1.4	0.095	0.092
241	31	6	A	32	6	A	2937.57828	0.097	1.0	0.095	0.092
241	31	9	A	32	9	A	2935.31017	0.094	1.9	0.094	0.092
242	32	0	A1	33	0	A2	2939.10055	0.096	1.8	0.095	0.092
241	34	2	E	33	2	E	2997.67262	0.100	1.3	0.095	0.092
241	32	2	E	33	2	E	2938.43454	0.095	1.1	0.095	0.092
241	32	3	A	33	3	A	2938.17362	0.096	0.7	0.095	0.092
241	34	3	A	33	3	A	2997.41030	0.096	0.6	0.095	0.092
242	34	3	A	33	3	A	2996.92673	0.099	1.0	0.095	0.092
241	34	4	E	33	4	E	2997.02440	0.094	0.9	0.095	0.092
241	32	4	E	33	4	E	2937.79357	0.094	1.7	0.095	0.092
242	32	4	E	33	4	E	2938.21998	0.095	2.6	0.095	0.092
241	32	5	E	33	5	E	2937.30783	0.102	1.6	0.095	0.092
241	34	5	E	33	5	E	2996.53310	0.092	2.4	0.095	0.092
242	34	5	E	33	5	E	2996.04705	0.092	1.6	0.095	0.092
242	32	6	A	33	6	A	2937.13727	0.098	13.6	0.095	0.092
241	34	6	A	33	6	A	2995.92079	0.099	0.9	0.095	0.092
241	32	6	A	33	6	A	2936.70565	0.096	0.7	0.095	0.092
242	34	6	A	33	6	A	2995.44331	0.092	1.6	0.095	0.092
242	34	7	E	33	7	E	2994.72498	0.100	11.8	0.094	0.092
241	32	7	E	33	7	E	2936.01145	0.106	3.7	0.094	0.092
241	32	9	A	33	9	A	2934.45148	0.096	1.2	0.094	0.092
241	34	9	A	33	9	A	2993.65211	0.095	4.6	0.094	0.092
241	35	0	A2	34	0	A1	2998.80599	0.093	2.2	0.095	0.092
242	33	0	A2	34	0	A1	2938.24075	0.099	2.1	0.095	0.092
241	33	0	A2	34	0	A1	2937.80262	0.100	1.2	0.095	0.092
241	35	1	E	34	1	E	2998.75585	0.092	0.6	0.095	0.092
242	33	1	E	34	1	E	2938.19002	0.100	2.3	0.095	0.092
241	35	2	E	34	2	E	2998.55449	0.097	1.6	0.095	0.092
241	33	2	E	34	2	E	2937.55951	0.099	1.2	0.095	0.092
241	33	3	A	34	3	A	2937.30017	0.094	0.7	0.095	0.092
242	33	3	A	34	3	A	2937.74035	0.092	2.4	0.095	0.092
241	33	4	E	34	4	E	2936.92035	0.098	1.4	0.095	0.092
242	35	5	E	34	5	E	2996.91787	0.093	3.3	0.095	0.092
242	33	5	E	34	5	E	2936.87391	0.090	2.6	0.095	0.092
241	35	5	E	34	5	E	2997.41726	0.102	2.0	0.095	0.092
241	35	6	A	34	6	A	2996.80523	0.098	1.1	0.095	0.092
241	33	6	A	34	6	A	2935.83379	0.097	0.8	0.095	0.092
242	33	6	A	34	6	A	2936.27837	0.099	1.3	0.095	0.092
242	35	7	E	34	7	E	2995.59678	0.094	5.6	0.094	0.092
241	33	7	E	34	7	E	2935.13647	0.095	1.9	0.094	0.092
241	33	9	A	34	9	A	2933.59322	0.095	1.8	0.094	0.092
242	34	0	A1	35	0	A2	2937.38241	0.105	2.7	0.095	0.092
241	34	0	A1	35	0	A2	2936.93054	0.096	0.8	0.095	0.092
241	36	1	E	35	1	E	2999.64147	0.098	1.7	0.095	0.092

241	34	1	E	35	1	E	2936.87977	0.100	0.7	0.095	0.092
242	36	1	E	35	1	E	2999.12941	0.102	2.6	0.095	0.092
241	34	2	E	35	2	E	2936.68512	0.096	0.8	0.095	0.092
241	36	2	E	35	2	E	2999.43617	0.095	1.1	0.095	0.092
241	34	3	A	35	3	A	2936.42768	0.100	2.0	0.095	0.092
242	34	4	E	35	4	E	2936.50027	0.099	2.0	0.095	0.092
241	34	4	E	35	4	E	2936.04800	0.094	2.1	0.095	0.092
241	36	4	E	35	4	E	2998.79191	0.091	0.8	0.095	0.092
241	34	5	E	35	5	E	2935.56525	0.093	3.2	0.095	0.092
241	34	6	A	35	6	A	2934.96265	0.096	0.7	0.095	0.092
242	34	6	A	35	6	A	2935.41977	0.098	1.8	0.095	0.092
241	34	9	A	35	9	A	2932.73568	0.092	1.6	0.094	0.092
241	36	9	A	35	9	A	2995.45163	0.099	1.6	0.094	0.092
241	35	0	A2	36	0	A1	2936.05957	0.093	15.4	0.095	0.092
242	35	0	A2	36	0	A1	2936.52480	0.098	2.3	0.095	0.092
242	35	1	E	36	1	E	2936.47529	0.105	7.7	0.095	0.092
242	37	1	E	36	1	E	3000.00135	0.093	2.3	0.095	0.092
241	35	2	E	36	2	E	2935.81140	0.098	0.8	0.095	0.092
242	37	3	A	36	3	A	2999.53610	0.094	2.0	0.095	0.092
242	35	3	A	36	3	A	2936.02138	0.093	2.5	0.095	0.092
241	35	3	A	36	3	A	2935.55552	0.097	0.8	0.095	0.092
241	37	3	A	36	3	A	3000.05982	0.097	0.6	0.095	0.092
241	37	4	E	36	4	E	2999.67538	0.092	2.0	0.095	0.092
242	35	4	E	36	4	E	2935.64291	0.100	4.6	0.095	0.092
241	35	4	E	36	4	E	2935.17651	0.096	1.3	0.095	0.092
241	35	5	E	36	5	E	2934.69415	0.101	1.5	0.095	0.092
241	37	6	A	36	6	A	2998.57327	0.094	1.7	0.095	0.092
242	35	6	A	36	6	A	2934.56132	0.092	1.0	0.095	0.092
241	35	6	A	36	6	A	2934.09216	0.095	0.7	0.095	0.092
241	35	9	A	36	9	A	2931.87816	0.095	1.9	0.094	0.092
241	36	0	A1	37	0	A2	2935.18922	0.094	0.4	0.095	0.092
242	36	0	A1	37	0	A2	2935.66815	0.098	3.1	0.095	0.092
241	36	2	E	37	2	E	2934.93835	0.096	0.8	0.095	0.092
241	36	3	A	37	3	A	2934.68407	0.095	0.6	0.095	0.092
242	38	4	E	37	4	E	3000.02117	0.095	4.9	0.095	0.092
241	38	5	E	37	5	E	3000.06974	0.099	1.9	0.095	0.092
241	36	6	A	37	6	A	2933.22238	0.095	0.9	0.095	0.092
241	36	9	A	37	9	A	2931.02165	0.091	1.4	0.094	0.092
241	38	9	A	37	9	A	2997.23436	0.094	3.4	0.094	0.092
242	37	0	A2	38	0	A1	2934.81181	0.100	2.9	0.095	0.092
241	37	1	E	38	1	E	2934.27249	0.094	2.0	0.095	0.092
241	37	2	E	38	2	E	2934.06590	0.096	0.9	0.095	0.092
241	37	3	A	38	3	A	2933.81340	0.095	0.6	0.095	0.092
242	37	4	E	38	4	E	2933.92862	0.094	4.8	0.095	0.092
241	37	4	E	38	4	E	2933.43576	0.092	1.1	0.095	0.092
241	37	5	E	38	5	E	2932.95521	0.100	2.2	0.095	0.092
242	37	5	E	38	5	E	2933.44612	0.089	3.7	0.095	0.092
241	37	6	A	38	6	A	2932.35322	0.096	0.3	0.095	0.092
242	37	6	A	38	6	A	2932.86065	0.098	3.2	0.095	0.092
241	39	8	E	38	8	E	2998.80526	0.098	6.8	0.095	0.092
241	38	0	A1	39	0	A2	2933.45075	0.097	0.9	0.095	0.092
242	38	0	A1	39	0	A2	2933.95653	0.093	3.7	0.095	0.092
241	38	1	E	39	1	E	2933.40506	0.098	0.9	0.095	0.092
242	38	1	E	39	1	E	2933.90988	0.099	6.8	0.095	0.092
241	38	2	E	39	2	E	2933.19423	0.090	1.2	0.095	0.092
242	38	2	E	39	2	E	2933.70145	0.096	1.6	0.095	0.092
241	38	3	A	39	3	A	2932.94362	0.097	0.9	0.095	0.092
241	38	4	E	39	4	E	2932.56645	0.094	1.5	0.095	0.092
241	38	5	E	39	5	E	2932.08687	0.100	1.4	0.095	0.092
242	38	5	E	39	5	E	2932.58446	0.095	2.8	0.095	0.092
242	38	6	A	39	6	A	2932.00215	0.100	3.5	0.095	0.092
241	38	6	A	39	6	A	2931.48438	0.091	1.4	0.095	0.092
241	38	7	E	39	7	E	2930.80082	0.092	3.2	0.095	0.092
242	40	7	E	39	7	E	2999.95403	0.107	13.8	0.095	0.092
241	40	8	E	39	8	E	2999.69020	0.095	1.2	0.095	0.092
242	38	8	E	39	8	E	2930.50338	0.095	11.9	0.095	0.092
242	39	0	A2	40	0	A1	2933.10233	0.100	4.7	0.095	0.092
241	39	0	A2	40	0	A1	2932.58114	0.094	4.4	0.095	0.092

242	39	1	E	40	1	E	2933.05643	0.107	1.5	0.095	0.092
241	39	1	E	40	1	E	2932.53899	0.100	1.2	0.095	0.092
242	39	2	E	40	2	E	2932.84369	0.099	3.4	0.095	0.092
241	39	2	E	40	2	E	2932.32363	0.088	1.6	0.095	0.092
241	39	3	A	40	3	A	2932.07456	0.094	0.5	0.095	0.092
242	39	3	A	40	3	A	2932.59316	0.097	2.2	0.095	0.092
241	39	4	E	40	4	E	2931.69791	0.092	2.1	0.095	0.092
241	39	5	E	40	5	E	2931.21973	0.100	1.6	0.095	0.092
242	39	6	A	40	6	A	2931.14761	0.103	3.0	0.095	0.092
241	39	6	A	40	6	A	2930.61662	0.096	1.9	0.095	0.092
241	40	1	E	41	1	E	2931.67403	0.095	1.6	0.095	0.092
241	40	2	E	41	2	E	2931.45273	0.100	2.5	0.095	0.092
241	40	3	A	41	3	A	2931.20623	0.096	0.6	0.095	0.092
241	40	4	E	41	4	E	2930.83007	0.094	2.3	0.095	0.092
241	40	5	E	41	5	E	2930.35327	0.098	1.7	0.095	0.092
242	40	6	A	41	6	A	2930.29468	0.098	3.4	0.095	0.092
241	41	0	A2	42	0	A1	2930.85196	0.098	1.9	0.095	0.092
241	41	1	E	42	1	E	2930.81002	0.092	1.7	0.095	0.092
242	41	2	E	42	2	E	2931.13027	0.095	3.5	0.095	0.092
241	41	2	E	42	2	E	2930.58301	0.096	2.6	0.095	0.092
241	41	3	A	42	3	A	2930.33863	0.095	0.8	0.095	0.092
242	41	3	A	42	3	A	2930.88358	0.091	1.8	0.095	0.092
242	42	3	A	43	3	A	2930.03052	0.098	3.9	0.095	0.092

Annexe 5

Cette Annexe regroupe toutes les mesures de coefficients d'élargissement de CH₃Cl par N₂ réalisées dans la région des transitions purement rotationnelles.

Dans la colonne "ISO", "241" et "242" réfèrent aux isotopologues CH₃³⁵Cl et CH₃³⁷Cl (notations HITRAN). Les colonnes "Attribution" donnent les nombres quantiques rotationnels J , K et le type de symétrie pour les niveaux supérieur et inférieur. La notation "A" est utilisée pour les transitions superposées $A_1 \leftarrow A_2$ et $A_2 \leftarrow A_1$. La colonne "Position" représente les positions expérimentales des raies (cm⁻¹). Les colonnes γ_{N_2} et $\delta_{\gamma_{N_2}}$ correspondent aux valeurs des coefficients d'élargissement par N₂ (cm⁻¹.atm⁻¹) et à l'incertitude de l'ajustement (10⁻³ cm⁻¹.atm⁻¹).

ISO	Attribution			Position	γ_{N_2}	$\delta_{\gamma_{N_2}}$			
	Niveaux supérieur		Niveaux inférieur						
242	55	9	A	54	9	A	47.575433	0.070	0.008
242	55	8	E	54	8	E	47.587244	0.071	0.010
242	55	7	E	54	7	E	47.597797	0.101	0.010
242	55	6	A	54	6	A	47.606856	0.094	0.005
242	55	4	E	54	4	E	47.620903	0.105	0.006
242	55	3	A	54	3	A	47.625808	0.084	0.005
242	55	2	E	54	2	E	47.629323	0.086	0.009
242	56	9	A	55	9	A	48.425800	0.080	0.011
242	56	8	E	55	8	E	48.437908	0.102	0.015
242	56	7	E	55	7	E	48.448517	0.095	0.011
242	56	4	E	55	4	E	48.472064	0.085	0.007
242	56	3	A	55	3	A	48.477123	0.102	0.005
242	56	2	E	55	2	E	48.480702	0.092	0.010
241	56	9	A	55	9	A	49.176582	0.097	0.006
241	56	8	E	55	8	E	49.188988	0.091	0.007
241	56	7	E	55	7	E	49.199957	0.093	0.006
241	56	6	A	55	6	A	49.209480	0.097	0.004
241	56	5	E	55	5	E	49.217536	0.093	0.005
241	56	4	E	55	4	E	49.224151	0.096	0.005
241	56	3	A	55	3	A	49.229310	0.081	0.009
241	56	2	E	55	2	E	49.232993	0.108	0.019
242	58	9	A	57	9	A	50.124237	0.074	0.021
242	58	8	E	57	8	E	50.136684	0.091	0.037
242	58	4	E	57	4	E	50.172123	0.098	0.008
242	58	3	A	57	3	A	50.177256	0.099	0.005
242	58	2	E	57	2	E	50.180858	0.081	0.008
241	59	12	A	58	12	A	51.713485	0.064	0.031
241	59	11	E	58	11	E	51.731007	0.082	0.031
241	59	9	A	58	9	A	51.761755	0.075	0.006
241	59	6	A	58	6	A	51.796286	0.093	0.003
241	59	5	E	58	5	E	51.804799	0.095	0.004
241	59	4	E	58	4	E	51.811738	0.093	0.004
241	59	3	A	58	3	A	51.817191	0.097	0.003
242	60	8	E	59	8	E	51.832289	0.080	0.024
242	60	7	E	59	7	E	51.843609	0.086	0.018
242	60	6	A	59	6	A	51.853522	0.098	0.008
242	60	5	E	59	5	E	51.861932	0.098	0.009
242	60	4	E	59	4	E	51.868802	0.098	0.008
242	60	3	A	59	3	A	51.874176	0.092	0.004
241	60	10	E	59	10	E	52.606995	0.105	0.017
241	60	9	A	59	9	A	52.621698	0.092	0.006
241	60	8	E	59	8	E	52.634946	0.082	0.007
241	60	7	E	59	7	E	52.646724	0.097	0.006
241	60	6	A	59	6	A	52.656892	0.091	0.003
241	60	4	E	59	4	E	52.672561	0.106	0.004
241	60	2	E	59	2	E	52.682003	0.091	0.005

242	61	7	E	60	7	E	52.690506	0.104	0.021
242	61	6	A	60	6	A	52.700358	0.095	0.006
242	61	5	E	60	5	E	52.708844	0.098	0.010
242	61	4	E	60	4	E	52.715901	0.090	0.009
242	61	3	A	60	3	A	52.721320	0.093	0.005
242	61	2	E	60	2	E	52.725171	0.097	0.008
241	61	10	E	60	10	E	53.465895	0.075	0.016
241	61	9	A	60	9	A	53.480806	0.085	0.005
241	61	6	A	60	6	A	53.516612	0.091	0.003
241	61	5	E	60	5	E	53.525278	0.104	0.004
241	61	3	A	60	3	A	53.538086	0.094	0.002
241	61	2	E	60	2	E	53.542101	0.087	0.004
242	62	6	A	61	6	A	53.545885	0.102	0.014
242	62	5	E	61	5	E	53.555056	0.092	0.011
242	62	4	E	61	4	E	53.562074	0.095	0.009
242	62	3	A	61	3	A	53.567618	0.084	0.004
242	62	2	E	61	2	E	53.571545	0.079	0.007
241	65	9	A	64	9	A	56.908240	0.094	0.010
242	66	6	A	65	6	A	56.921347	0.079	0.013
241	65	8	E	64	8	E	56.922664	0.089	0.021
241	65	7	E	64	7	E	56.935307	0.092	0.009
242	66	4	E	65	4	E	56.938094	0.080	0.013
242	66	3	A	65	3	A	56.943878	0.084	0.006
241	65	6	A	64	6	A	56.946335	0.088	0.004
241	65	5	E	64	5	E	56.955569	0.098	0.006
241	65	4	E	64	4	E	56.963292	0.103	0.005
241	65	3	A	64	3	A	56.969204	0.090	0.003
241	65	2	E	64	2	E	56.973446	0.091	0.004
241	66	8	E	65	8	E	57.777328	0.076	0.012
242	67	3	A	66	3	A	57.785576	0.093	0.008
241	66	6	A	65	6	A	57.801385	0.107	0.005
241	66	3	A	65	3	A	57.824618	0.095	0.003
241	66	2	E	65	2	E	57.828942	0.097	0.005
241	67	9	A	66	9	A	58.616348	0.086	0.012
242	68	3	A	67	3	A	58.626440	0.099	0.009
241	67	6	A	66	6	A	58.655536	0.098	0.005
241	67	5	E	66	5	E	58.665110	0.091	0.006
241	67	4	E	66	4	E	58.672943	0.080	0.005
241	67	3	A	66	3	A	58.679070	0.095	0.003
241	67	2	E	66	2	E	58.683425	0.089	0.005

Annexe 6

Cette Annexe regroupe toutes les mesures de coefficients d'auto-élargissement de CH₃Cl réalisées à basse température pour des raies de la bande ν_1 dans la région à 3,4 μm .

Dans la colonne "ISO", "241" et "242" réfèrent aux isotopologues CH₃³⁵Cl et CH₃³⁷Cl (notations HITRAN). Les colonnes "Attribution" donnent les nombres quantiques rotationnels J , K et le type de symétrie pour les niveaux supérieur et inférieur. La notation "A" est utilisée pour les transitions superposées $A_1 \leftarrow A_2$ et $A_2 \leftarrow A_1$. La colonne "Position" indique les positions expérimentales des raies (cm^{-1}). Les colonnes γ_{self} donnent les valeurs des coefficients d'auto-élargissement ($\text{cm}^{-1}.\text{atm}^{-1}$) à 296K, 267K, 234K et 200K. Les colonnes n_{self} et $\delta_{n_{self}}$ correspondent aux valeurs des coefficients de dépendance en température n_{self} (sans unité) et à leurs incertitudes (1SD).

Attribution			Position	$\gamma_{self}(296K)$	$\gamma_{self}(267K)$	$\gamma_{self}(234K)$	$\gamma_{self}(200K)$	n_{self}	$\delta_{n_{self}}$
ISO	Niveau Sup	Niveau Inf							
242	1 0 A2	0 0 A1	2968.62012	0.493	0.537	0.595	0.707	0.91	0.05
241	1 0 A2	0 0 A1	2968.65527	0.618	0.655	0.673	0.794	0.61	0.13
242	2 0 A1	1 0 A2	2969.49414	0.515	0.628	0.651	0.715	0.76	0.21
241	1 0 A2	2 0 A1	2965.99463	0.470	0.570	0.571	0.676	0.82	0.21
241	3 0 A2	2 0 A1	2970.42944	0.456	0.493	0.494	0.586	0.59	0.15
241	3 1 E	2 1 E	2970.37378	0.490	0.541	0.547	0.647	0.65	0.13
242	3 1 E	2 1 E	2970.31201	0.396	0.428	0.423	0.510	0.58	0.18
241	3 2 E	2 2 E	2970.20703	0.376	0.399	0.407	0.487	0.62	0.15
242	3 2 E	2 2 E	2970.14526	0.401	0.422	0.466	0.549	0.81	0.08
242	4 0 A1	3 0 A2	2971.24097	0.401	0.421	0.464	0.551	0.82	0.10
241	4 1 E	3 1 E	2971.26099	0.404	0.429	0.461	0.544	0.75	0.09
242	4 1 E	3 1 E	2971.18555	0.378	0.418	0.414	0.509	0.68	0.19
242	2 2 E	3 2 E	2964.90625	0.363	0.392	0.401	0.480	0.67	0.14
241	2 2 E	3 2 E	2964.88623	0.415	0.443	0.443	0.538	0.61	0.18
242	4 2 E	3 2 E	2971.01855	0.389	0.494	0.497	0.601	0.99	0.25
241	4 2 E	3 2 E	2971.09424	0.382	0.417	0.438	0.520	0.75	0.10
241	4 3 A	3 3 A	2970.81665	0.360	0.392	0.399	0.474	0.65	0.13
242	5 0 A2	4 0 A1	2972.11475	0.405	0.441	0.462	0.540	0.70	0.09
241	3 1 E	4 1 E	2964.16650	0.403	0.428	0.440	0.519	0.61	0.13
242	5 1 E	4 1 E	2972.05933	0.366	0.445	0.484	0.580	1.11	0.14
242	3 2 E	4 2 E	2964.03369	0.322	0.355	0.347	0.421	0.60	0.19
241	3 2 E	4 2 E	2964.00000	0.386	0.404	0.415	0.488	0.57	0.13
241	3 3 A	4 3 A	2963.72290	0.352	0.374	0.381	0.446	0.57	0.12
242	5 4 E	4 4 E	2971.22583	0.288	0.324	0.379	0.419	0.97	0.09
242	6 0 A1	5 0 A2	2972.98853	0.427	0.440	0.463	0.570	0.72	0.18
241	4 2 E	5 2 E	2963.11401	0.403	0.438	0.457	0.547	0.74	0.12
242	4 2 E	5 2 E	2963.16113	0.366	0.401	0.406	0.512	0.79	0.20
242	6 3 A	5 3 A	2972.48828	0.395	0.421	0.437	0.535	0.74	0.16
242	7 0 A2	6 0 A1	2973.86230	0.421	0.448	0.481	0.612	0.93	0.18
242	7 2 E	6 2 E	2973.63965	0.424	0.464	0.488	0.616	0.91	0.16
242	7 3 A	6 3 A	2973.36182	0.399	0.425	0.464	0.576	0.92	0.14
241	5 3 A	6 3 A	2961.95117	0.416	0.415	0.494	0.564	0.85	0.15
242	5 3 A	6 3 A	2962.01196	0.372	0.400	0.411	0.505	0.74	0.16
242	7 4 E	6 4 E	2972.97339	0.353	0.400	0.457	0.537	1.06	0.02
242	8 0 A1	7 0 A2	2974.73608	0.442	0.481	0.503	0.637	0.89	0.18
242	6 0 A1	7 0 A2	2961.63867	0.426	0.459	0.482	0.619	0.91	0.19
241	6 1 E	7 1 E	2961.50879	0.468	0.486	0.549	0.639	0.82	0.09
242	6 1 E	7 1 E	2961.58350	0.391	0.446	0.458	0.576	0.92	0.17

242	6	2	E	7	2	E	2961.41699	0.409	0.448	0.469	0.585	0.87	0.15
242	8	2	E	7	2	E	2974.51367	0.418	0.483	0.510	0.648	1.05	0.15
242	8	3	A	7	3	A	2974.23584	0.413	0.430	0.463	0.566	0.80	0.15
242	8	4	E	7	4	E	2973.84692	0.413	0.456	0.504	0.589	0.89	0.03
242	6	5	E	7	5	E	2960.25488	0.360	0.388	0.421	0.485	0.75	0.04
242	8	5	E	7	5	E	2973.34766	0.366	0.418	0.466	0.542	0.98	0.05
242	8	6	A	7	6	A	2972.73755	0.375	0.403	0.429	0.507	0.75	0.09
242	7	0	A2	8	0	A1	2960.76709	0.476	0.499	0.512	0.616	0.63	0.16
242	7	0	A2	8	0	A1	2960.76709	0.476	0.509	0.508	0.616	0.60	0.18
242	9	0	A2	8	0	A1	2975.61011	0.400	0.492	0.529	0.656	1.18	0.16
242	7	1	E	8	1	E	2960.71167	0.405	0.472	0.497	0.625	1.04	0.15
241	7	1	E	8	1	E	2960.62329	0.481	0.508	0.567	0.673	0.87	0.08
241	7	2	E	8	2	E	2960.45703	0.462	0.510	0.572	0.678	0.97	0.03
242	9	2	E	8	2	E	2975.38745	0.450	0.460	0.500	0.632	0.87	0.20
242	7	2	E	8	2	E	2960.54541	0.433	0.491	0.520	0.643	0.96	0.13
242	7	3	A	8	3	A	2960.26855	0.408	0.441	0.485	0.594	0.95	0.10
242	9	3	A	8	3	A	2975.10962	0.441	0.476	0.525	0.640	0.94	0.10
242	9	4	E	8	4	E	2974.72095	0.423	0.468	0.525	0.628	1.00	0.04
242	7	6	A	8	6	A	2958.77563	0.297	0.339	0.368	0.439	0.96	0.07
242	10	0	A1	9	0	A2	2976.48389	0.451	0.506	0.544	0.682	1.01	0.12
242	10	2	E	9	2	E	2976.26123	0.471	0.523	0.576	0.700	0.99	0.07
242	10	3	A	9	3	A	2975.98340	0.490	0.504	0.549	0.655	0.75	0.13
242	8	3	A	9	3	A	2959.39697	0.463	0.481	0.533	0.647	0.87	0.13
242	10	4	E	9	4	E	2975.59448	0.439	0.490	0.556	0.664	1.05	0.02
242	8	4	E	9	4	E	2959.00977	0.434	0.504	0.556	0.657	1.02	0.07
242	10	6	A	9	6	A	2974.48462	0.399	0.416	0.474	0.602	1.07	0.17
242	8	6	A	9	6	A	2957.90454	0.322	0.336	0.364	0.437	0.77	0.12
242	9	0	A2	10	0	A1	2959.02417	0.476	0.494	0.538	0.668	0.86	0.17
242	11	0	A2	10	0	A1	2977.35791	0.491	0.543	0.588	0.712	0.92	0.08
242	9	1	E	10	1	E	2958.96875	0.460	0.516	0.555	0.680	0.96	0.10
241	9	1	E	10	1	E	2958.85327	0.522	0.536	0.652	0.757	1.01	0.14
242	11	2	E	10	2	E	2977.13501	0.488	0.570	0.598	0.739	0.99	0.14
242	9	2	E	10	2	E	2958.80249	0.453	0.488	0.536	0.657	0.94	0.11
242	11	3	A	10	3	A	2976.85718	0.492	0.542	0.622	0.707	0.93	0.03
242	9	4	E	10	4	E	2958.13892	0.406	0.455	0.509	0.612	1.03	0.04
242	9	5	E	10	5	E	2957.64185	0.393	0.395	0.468	0.546	0.90	0.15
242	11	6	A	10	6	A	2975.35840	0.461	0.561	0.642	0.757	1.22	0.12
242	10	0	A1	11	0	A2	2958.15332	0.483	0.533	0.588	0.725	1.02	0.09
242	12	0	A1	11	0	A2	2978.23169	0.500	0.547	0.577	0.700	0.82	0.12
242	10	1	E	11	1	E	2958.09790	0.466	0.503	0.541	0.658	0.86	0.11
242	10	2	E	11	2	E	2957.93164	0.537	0.554	0.603	0.718	0.75	0.12
242	12	2	E	11	2	E	2978.00854	0.540	0.580	0.633	0.772	0.90	0.11
242	10	3	A	11	3	A	2957.65503	0.472	0.512	0.556	0.657	0.83	0.07
242	12	3	A	11	3	A	2977.73096	0.505	0.539	0.619	0.717	0.92	0.05
242	12	4	E	11	4	E	2977.34180	0.516	0.558	0.634	0.747	0.95	0.04
242	10	4	E	11	4	E	2957.26831	0.437	0.459	0.499	0.598	0.80	0.11
242	10	5	E	11	5	E	2956.77124	0.471	0.471	0.525	0.624	0.75	0.16
242	12	5	E	11	5	E	2976.84277	0.538	0.550	0.630	0.706	0.73	0.09
242	10	6	A	11	6	A	2956.16382	0.453	0.482	0.549	0.646	0.92	0.06
242	11	1	E	12	1	E	2957.22729	0.476	0.612	0.649	0.767	1.12	0.23
242	13	2	E	12	2	E	2978.88232	0.551	0.568	0.634	0.743	0.78	0.10
242	13	3	A	12	3	A	2978.60498	0.531	0.547	0.609	0.707	0.75	0.10
242	11	3	A	12	3	A	2956.78467	0.509	0.558	0.635	0.756	1.01	0.03
242	11	4	E	12	4	E	2956.39795	0.479	0.551	0.616	0.733	1.06	0.05
242	13	5	E	12	5	E	2977.71655	0.506	0.562	0.640	0.714	0.88	0.05
242	11	5	E	12	5	E	2955.90112	0.482	0.544	0.597	0.700	0.92	0.05
242	11	6	A	12	6	A	2955.29370	0.460	0.498	0.569	0.664	0.95	0.03
242	14	3	A	13	3	A	2979.47876	0.533	0.559	0.631	0.733	0.83	0.07
242	12	3	A	13	3	A	2955.91455	0.548	0.523	0.601	0.699	0.69	0.21
242	12	4	E	13	4	E	2955.52808	0.548	0.572	0.647	0.746	0.81	0.07
242	12	5	E	13	5	E	2955.03174	0.486	0.529	0.614	0.774	1.19	0.10

242	14	5	E	13	5	E	2978.59033	0.515	0.551	0.613	0.697	0.78	0.02
241	14	9	A	13	9	A	2975.71777	0.448	0.497	0.551	0.633	0.87	0.02
242	13	3	A	14	3	A	2955.04443	0.542	0.592	0.634	0.765	0.85	0.10
242	15	3	A	14	3	A	2980.35229	0.538	0.574	0.607	0.714	0.70	0.09
242	15	5	E	14	5	E	2979.46411	0.488	0.526	0.578	0.666	0.79	0.03
241	13	9	A	14	9	A	2950.92383	0.532	0.560	0.661	0.731	0.86	0.09
241	15	9	A	14	9	A	2976.60986	0.485	0.506	0.542	0.616	0.61	0.06
242	16	0	A1	15	0	A2	2981.72729	0.567	0.578	0.619	0.703	0.56	0.09
242	14	3	A	15	3	A	2954.17505	0.563	0.583	0.628	0.711	0.60	0.07
242	16	4	E	15	4	E	2980.83716	0.518	0.535	0.575	0.651	0.59	0.07
241	16	9	A	15	9	A	2977.50269	0.517	0.517	0.623	0.721	0.92	0.17
242	17	0	A2	16	0	A1	2982.60083	0.546	0.589	0.619	0.717	0.67	0.08
242	15	2	E	16	2	E	2953.58081	0.527	0.527	0.589	0.688	0.71	0.14
242	15	3	A	16	3	A	2953.30591	0.572	0.569	0.603	0.698	0.52	0.15
242	17	3	A	16	3	A	2982.09961	0.552	0.552	0.611	0.699	0.64	0.12
242	17	4	E	16	4	E	2981.71094	0.537	0.579	0.643	0.721	0.76	0.01
241	17	9	A	16	9	A	2978.39648	0.524	0.615	0.752	0.793	1.08	0.22
242	18	0	A1	17	0	A2	2983.47485	0.538	0.564	0.603	0.692	0.64	0.07
242	16	0	A1	17	0	A2	2952.93433	0.531	0.580	0.611	0.705	0.69	0.07
242	18	3	A	17	3	A	2982.97314	0.552	0.597	0.641	0.733	0.70	0.04
242	16	5	E	17	5	E	2951.55591	0.546	0.538	0.586	0.688	0.62	0.17
242	18	5	E	17	5	E	2982.08521	0.549	0.559	0.592	0.688	0.58	0.12
242	19	0	A2	18	0	A1	2984.34814	0.553	0.586	0.612	0.693	0.55	0.07
242	17	3	A	18	3	A	2951.56860	0.536	0.563	0.608	0.686	0.63	0.05
242	17	4	E	18	4	E	2951.18311	0.542	0.562	0.612	0.679	0.59	0.04
242	19	4	E	18	4	E	2983.45752	0.499	0.544	0.597	0.657	0.70	0.03
242	17	5	E	18	5	E	2950.68799	0.531	0.576	0.599	0.678	0.59	0.07
242	19	7	E	18	7	E	2981.62939	0.507	0.519	0.560	0.569	0.32	0.06
241	17	9	A	18	9	A	2947.42139	0.527	0.568	0.662	0.721	0.83	0.08
242	18	0	A1	19	0	A2	2951.19775	0.549	0.562	0.577	0.655	0.44	0.11
242	18	3	A	19	3	A	2950.70068	0.516	0.536	0.582	0.653	0.61	0.05
242	18	4	E	19	4	E	2950.31543	0.509	0.523	0.579	0.639	0.61	0.06
242	20	4	E	19	4	E	2984.33105	0.530	0.519	0.556	0.594	0.32	0.09
242	19	0	A2	20	0	A1	2950.33032	0.502	0.553	0.569	0.637	0.57	0.08
242	19	2	E	20	2	E	2950.10669	0.482	0.501	0.503	0.573	0.41	0.12
242	19	3	A	20	3	A	2949.83325	0.557	0.566	0.627	0.675	0.52	0.07
242	19	5	E	20	5	E	2948.95361	0.506	0.560	0.558	0.618	0.45	0.11
242	22	0	A1	21	0	A2	2986.96851	0.493	0.490	0.528	0.604	0.54	0.13
242	22	2	E	21	2	E	2986.74072	0.494	0.556	0.571	0.621	0.53	0.11
242	20	4	E	21	4	E	2948.58105	0.552	0.606	0.664	0.716	0.66	0.06
242	22	4	E	21	4	E	2986.07764	0.550	0.673	0.713	0.764	0.77	0.22
242	22	7	E	21	7	E	2984.24976	0.477	0.474	0.509	0.519	0.25	0.06
242	23	0	A2	22	0	A1	2987.84155	0.489	0.535	0.531	0.567	0.33	0.10
242	21	2	E	22	2	E	2948.37158	0.546	0.619	0.650	0.719	0.66	0.09
242	23	4	E	22	4	E	2986.95044	0.463	0.476	0.488	0.500	0.19	0.01
242	21	4	E	22	4	E	2947.71484	0.550	0.590	0.646	0.702	0.63	0.02
242	23	5	E	22	5	E	2986.45215	0.544	0.549	0.579	0.595	0.25	0.03
242	24	0	A1	23	0	A2	2988.71460	0.483	0.501	0.500	0.532	0.22	0.05
241	22	2	E	23	2	E	2947.21265	0.507	0.563	0.635	0.678	0.75	0.10
242	22	2	E	23	2	E	2947.50488	0.546	0.604	0.619	0.668	0.47	0.09
242	24	2	E	23	2	E	2988.48535	0.516	0.532	0.528	0.557	0.17	0.05
242	22	4	E	23	4	E	2946.84863	0.500	0.501	0.525	0.543	0.23	0.03
242	24	5	E	23	5	E	2987.32544	0.439	0.456	0.498	0.520	0.45	0.05
241	22	9	A	23	9	A	2943.07251	0.471	0.468	0.516	0.551	0.44	0.09
241	25	2	E	24	2	E	2989.71802	0.473	0.487	0.510	0.535	0.32	0.01
242	23	2	E	24	2	E	2946.63843	0.474	0.486	0.487	0.511	0.17	0.04
241	23	2	E	24	2	E	2946.33276	0.549	0.591	0.648	0.678	0.55	0.07
241	23	9	A	24	9	A	2942.20630	0.507	0.548	0.595	0.619	0.51	0.08
241	26	2	E	25	2	E	2990.60327	0.499	0.493	0.513	0.529	0.17	0.05
242	24	4	E	25	4	E	2945.11816	0.440	0.458	0.480	0.489	0.27	0.04
242	24	5	E	25	5	E	2944.62573	0.526	0.565	0.562	0.589	0.25	0.08

241	25	2	E	26	2	E	2944.57397	0.513	0.536	0.533	0.561	0.20	0.05
242	25	2	E	26	2	E	2944.90674	0.460	0.458	0.450	0.448	-0.07	0.01
242	27	2	E	26	2	E	2991.09985	0.396	0.395	0.380	0.380	-0.13	0.04
241	25	6	A	26	6	A	2942.82739	0.444	0.387	0.373	0.357	-0.51	0.15
242	25	6	A	26	6	A	2943.16650	0.433	0.417	0.401	0.385	-0.29	0.01
241	27	9	A	26	9	A	2987.36694	0.425	0.457	0.497	0.506	0.45	0.10
242	26	2	E	27	2	E	2944.04175	0.420	0.398	0.364	0.349	-0.49	0.06
241	26	2	E	27	2	E	2943.69556	0.446	0.474	0.488	0.500	0.28	0.06
242	28	6	A	27	6	A	2990.21191	0.355	0.304	0.298	0.268	-0.65	0.15
241	26	6	A	27	6	A	2941.95093	0.440	0.378	0.354	0.337	-0.64	0.16
242	27	0	A2	28	0	A1	2943.40747	0.465	0.497	0.523	0.529	0.32	0.08
242	29	0	A2	28	0	A1	2993.07788	0.361	0.339	0.314	0.306	-0.43	0.07
242	29	2	E	28	2	E	2992.84155	0.408	0.330	0.296	0.281	-0.91	0.25
242	27	2	E	28	2	E	2943.17725	0.403	0.357	0.325	0.320	-0.58	0.16
242	27	3	A	28	3	A	2942.90942	0.384	0.343	0.312	0.295	-0.66	0.10
242	29	5	E	28	5	E	2991.68872	0.434	0.476	0.525	0.532	0.53	0.13
242	30	0	A1	29	0	A2	2993.95020	0.389	0.358	0.324	0.314	-0.55	0.10
241	30	2	E	29	2	E	2994.14063	0.427	0.424	0.404	0.380	-0.31	0.04
242	28	2	E	29	2	E	2942.31323	0.388	0.345	0.328	0.320	-0.46	0.13
241	30	4	E	29	4	E	2993.48633	0.405	0.396	0.318	0.315	-0.74	0.22
242	31	0	A2	30	0	A1	2994.82202	0.394	0.392	0.367	0.360	-0.26	0.05
241	29	6	A	30	6	A	2939.32520	0.398	0.329	0.306	0.277	-0.86	0.18
241	32	2	E	31	2	E	2995.90747	0.352	0.334	0.331	0.310	-0.30	0.05
241	32	4	E	31	4	E	2995.25586	0.333	0.313	0.270	0.250	-0.77	0.09
242	32	4	E	31	4	E	2994.80029	0.329	0.296	0.289	0.254	-0.61	0.10
241	32	6	A	31	6	A	2994.15112	0.390	0.309	0.273	0.233	-1.26	0.18
241	30	6	A	31	6	A	2938.45166	0.405	0.353	0.343	0.322	-0.53	0.14
242	30	7	E	31	7	E	2938.14453	0.325	0.379	0.400	0.413	0.57	0.18
241	30	9	A	31	9	A	2936.16968	0.366	0.298	0.305	0.252	-0.83	0.25
242	33	2	E	32	2	E	2996.32104	0.358	0.293	0.269	0.225	-1.12	0.14
241	31	2	E	32	2	E	2939.31006	0.404	0.374	0.371	0.356	-0.29	0.08
242	33	3	A	32	3	A	2996.05615	0.316	0.291	0.246	0.190	-1.31	0.13
241	33	4	E	32	4	E	2996.14038	0.334	0.304	0.246	0.237	-0.94	0.20
241	31	6	A	32	6	A	2937.57837	0.400	0.346	0.336	0.313	-0.57	0.14
241	34	1	E	33	1	E	2997.87085	0.260	0.190	0.157	0.141	-1.50	0.34
241	32	2	E	33	2	E	2938.43457	0.369	0.350	0.344	0.330	-0.26	0.04
241	32	4	E	33	4	E	2937.79370	0.399	0.395	0.373	0.358	-0.30	0.03
241	32	5	E	33	5	E	2937.30762	0.319	0.263	0.267	0.199	-1.08	0.27
241	32	6	A	33	6	A	2936.70581	0.367	0.366	0.354	0.308	-0.44	0.14
241	35	2	E	34	2	E	2998.55469	0.294	0.251	0.224	0.190	-1.08	0.08
241	33	2	E	34	2	E	2937.55957	0.319	0.278	0.269	0.244	-0.63	0.12
241	33	6	A	34	6	A	2935.83374	0.306	0.291	0.266	0.233	-0.70	0.05
241	35	6	A	34	6	A	2996.80518	0.291	0.256	0.222	0.208	-0.85	0.13
242	34	0	A1	35	0	A2	2937.38257	0.304	0.281	0.250	0.201	-1.04	0.10
241	34	2	E	35	2	E	2936.68506	0.343	0.294	0.287	0.266	-0.58	0.16
241	36	2	E	35	2	E	2999.43628	0.302	0.265	0.236	0.193	-1.12	0.05
241	34	4	E	35	4	E	2936.04810	0.316	0.301	0.280	0.261	-0.50	0.01
241	34	6	A	35	6	A	2934.96265	0.295	0.246	0.233	0.195	-0.98	0.15
242	35	0	A2	36	0	A1	2936.52490	0.334	0.254	0.220	0.179	-1.51	0.19
241	35	2	E	36	2	E	2935.81152	0.286	0.237	0.228	0.200	-0.83	0.17
241	35	3	A	36	3	A	2935.55542	0.297	0.276	0.271	0.251	-0.40	0.06
242	37	4	E	36	4	E	2999.15161	0.244	0.197	0.183	0.134	-1.43	0.20
241	35	5	E	36	5	E	2934.69409	0.284	0.220	0.201	0.158	-1.39	0.20
241	37	6	A	36	6	A	2998.57324	0.299	0.214	0.173	0.165	-1.46	0.44
242	36	0	A1	37	0	A2	2935.66821	0.328	0.255	0.231	0.201	-1.17	0.23
241	36	2	E	37	2	E	2934.93848	0.298	0.256	0.249	0.214	-0.77	0.14
241	36	3	A	37	3	A	2934.68408	0.277	0.268	0.263	0.228	-0.46	0.12
242	37	0	A2	38	0	A1	2934.81177	0.289	0.239	0.215	0.194	-0.96	0.16
241	37	2	E	38	2	E	2934.06592	0.253	0.215	0.203	0.186	-0.73	0.15
241	37	3	A	38	3	A	2933.81348	0.268	0.237	0.233	0.193	-0.76	0.15
242	37	4	E	38	4	E	2933.92871	0.297	0.270	0.270	0.246	-0.43	0.10

241	37	4	E	38	4	E	2933.43579	0.243	0.214	0.214	0.195	-0.50	0.13
242	38	0	A1	39	0	A2	2933.95679	0.329	0.317	0.301	0.271	-0.49	0.05
241	38	2	E	39	2	E	2933.19434	0.294	0.261	0.250	0.228	-0.61	0.09
242	38	6	A	39	6	A	2932.00220	0.252	0.224	0.210	0.178	-0.84	0.08
241	39	5	E	40	5	E	2931.21973	0.221	0.144	0.119	0.113	-1.63	0.54
242	40	2	E	41	2	E	2931.98682	0.225	0.174	0.185	0.122	-1.37	0.44
241	40	3	A	41	3	A	2931.20630	0.214	0.170	0.178	0.133	-1.05	0.33
242	41	2	E	42	2	E	2931.13037	0.280	0.273	0.268	0.223	-0.55	0.17
241	41	3	A	42	3	A	2930.33862	0.208	0.146	0.131	0.103	-1.65	0.32

Annexe 7

Cette Annexe regroupe toutes les mesures de coefficients d'élargissement de CH₃Cl par N₂ réalisées à basse température dans la bande ν_1 de la région à 3,4 μm .

Dans la colonne "ISO", "241" et "242" réfèrent aux isotopologues CH₃³⁵Cl et CH₃³⁷Cl (notations HITRAN). Les colonnes "Attribution" donnent les nombres quantiques rotationnels J , K et le type de symétrie pour les niveaux supérieur et inférieur. La notation "A" est utilisée pour les transitions superposées $A_1 \leftarrow A_2$ et $A_2 \leftarrow A_1$. La colonne "Position" indique les positions expérimentales des raies (cm⁻¹). Les colonnes γ_{N_2} représentent les valeurs des coefficients d'élargissement par N₂ (cm⁻¹.atm⁻¹) à 296K, 271K, 240K et 217K. Les colonnes n_{N_2} et $\delta_{n_{N_2}}$ correspondent aux valeurs des coefficients de dépendance en température n_{N_2} (sans unité) et à leurs incertitudes (1SD)

Attribution			Position	$\gamma_{N_2(296K)}$	$\gamma_{N_2(271K)}$	$\gamma_{N_2(240K)}$	$\gamma_{N_2(217K)}$	n_{N_2}	$\delta_{n_{N_2}}$
ISO	Niveau Sup	Niveau Inf							
241	1 0 A2	0 0 A1	2968.65503	0.130	0.146	0.158	0.182	1.02	0.11
241	2 0 A1	1 0 A2	2969.54224	0.129	0.136	0.149	0.173	0.91	0.13
242	2 1 E	1 1 E	2969.43848	0.126	0.129	0.136	0.159	0.72	0.20
241	3 0 A2	2 0 A1	2970.42920	0.130	0.131	0.144	0.162	0.72	0.16
241	1 0 A2	2 0 A1	2965.99463	0.131	0.139	0.150	0.173	0.85	0.13
241	3 1 E	2 1 E	2970.37378	0.126	0.139	0.152	0.171	0.94	0.07
242	3 2 E	2 2 E	2970.14526	0.122	0.134	0.147	0.168	0.99	0.08
242	3 0 A2	2 0 A1	2970.36719	0.127	0.127	0.146	0.171	1.00	0.22
241	1 1 E	2 1 E	2965.93921	0.127	0.144	0.156	0.176	1.00	0.10
241	4 3 A1	3 3 A2	2970.81665	0.114	0.119	0.130	0.149	0.85	0.13
242	4 0 A1	3 0 A2	2971.24097	0.136	0.135	0.147	0.167	0.67	0.18
241	2 2 E	3 2 E	2964.88623	0.122	0.123	0.135	0.152	0.73	0.15
242	4 2 E	3 2 E	2971.01855	0.123	0.125	0.138	0.160	0.85	0.18
241	4 2 E	3 2 E	2971.09424	0.124	0.120	0.133	0.151	0.66	0.22
242	5 0 A2	4 0 A1	2972.11450	0.123	0.130	0.140	0.153	0.69	0.04
241	4 2 E	5 2 E	2963.11401	0.125	0.124	0.135	0.154	0.69	0.20
242	6 1 E	5 1 E	2972.93311	0.121	0.130	0.144	0.169	1.05	0.12
242	6 0 A1	5 0 A2	2972.98828	0.128	0.128	0.138	0.160	0.72	0.21
242	7 1 E	6 1 E	2973.80664	0.120	0.117	0.134	0.156	0.89	0.26
241	7 3 A1	6 3 A2	2973.47852	0.120	0.125	0.138	0.150	0.74	0.06
241	5 3 A1	6 3 A2	2961.95117	0.122	0.121	0.133	0.150	0.66	0.18
241	6 1 E	7 1 E	2961.50879	0.124	0.125	0.136	0.153	0.69	0.15
242	8 4 E	7 4 E	2973.84692	0.120	0.122	0.130	0.146	0.61	0.13
242	8 5 E	7 5 E	2973.34766	0.115	0.122	0.134	0.156	0.94	0.12
241	7 1 E	8 1 E	2960.62329	0.126	0.123	0.134	0.152	0.63	0.21
241	7 2 E	8 2 E	2960.45703	0.122	0.125	0.137	0.155	0.77	0.14
242	9 4 E	8 4 E	2974.72070	0.119	0.120	0.131	0.147	0.70	0.14
242	10 4 E	9 4 E	2975.59424	0.117	0.119	0.129	0.145	0.68	0.14
242	10 5 E	11 5 E	2956.77124	0.115	0.113	0.123	0.136	0.57	0.18
242	10 6 A1	11 6 A2	2956.16357	0.109	0.119	0.132	0.143	0.85	0.03
242	12 4 E	11 4 E	2977.34180	0.110	0.125	0.141	0.155	1.09	0.08
242	12 2 E	11 2 E	2978.00854	0.114	0.118	0.129	0.143	0.73	0.08
242	11 0 A2	12 0 A1	2957.28271	0.116	0.121	0.127	0.144	0.67	0.13
242	11 6 A2	12 6 A1	2955.29370	0.115	0.121	0.130	0.141	0.66	0.04
242	11 4 E	12 4 E	2956.39771	0.111	0.118	0.130	0.149	0.92	0.10
242	11 5 E	12 5 E	2955.90112	0.112	0.125	0.141	0.158	1.08	0.03
242	11 1 E	12 1 E	2957.22729	0.117	0.123	0.131	0.145	0.68	0.08
242	13 6 A1	12 6 A2	2977.10596	0.109	0.114	0.129	0.143	0.90	0.08
242	11 2 E	12 2 E	2957.06104	0.113	0.122	0.133	0.146	0.80	0.03

242	11	7	E	12	7	E	2954.57813	0.117	0.141	0.149	0.155	0.84	0.26
242	13	1	E	12	1	E	2979.05103	0.112	0.114	0.121	0.134	0.57	0.10
242	12	1	E	13	1	E	2956.35693	0.111	0.119	0.133	0.148	0.92	0.03
242	14	5	E	13	5	E	2978.59033	0.113	0.123	0.136	0.148	0.86	0.01
241	12	2	E	13	2	E	2956.03467	0.114	0.120	0.132	0.137	0.61	0.06
242	14	6	A1	13	6	A2	2977.97852	0.106	0.111	0.122	0.132	0.72	0.05
242	13	4	E	14	4	E	2954.65820	0.108	0.108	0.128	0.148	1.07	0.22
242	13	0	A2	14	0	A1	2955.54175	0.110	0.112	0.125	0.143	0.85	0.16
242	13	1	E	14	1	E	2955.48706	0.114	0.115	0.128	0.147	0.84	0.17
242	15	5	E	14	5	E	2979.46411	0.111	0.116	0.128	0.142	0.80	0.07
242	13	7	E	14	7	E	2952.84009	0.100	0.102	0.121	0.131	0.94	0.16
241	14	9	A2	15	9	A1	2950.04614	0.101	0.113	0.129	0.132	0.89	0.14
242	14	1	E	15	1	E	2954.61743	0.110	0.111	0.128	0.147	0.98	0.18
242	14	7	E	15	7	E	2951.97144	0.111	0.126	0.141	0.151	0.98	0.10
242	15	5	E	16	5	E	2952.42407	0.106	0.114	0.127	0.138	0.85	0.01
242	15	1	E	16	1	E	2953.74854	0.113	0.128	0.131	0.156	0.91	0.20
242	17	2	E	16	2	E	2982.37646	0.105	0.119	0.128	0.140	0.86	0.09
242	16	1	E	17	1	E	2952.87939	0.108	0.110	0.118	0.127	0.54	0.08
242	18	1	E	17	1	E	2983.41943	0.105	0.104	0.121	0.139	0.97	0.23
242	16	2	E	17	2	E	2952.71167	0.102	0.107	0.125	0.139	1.02	0.11
242	18	5	E	17	5	E	2982.08496	0.104	0.117	0.133	0.144	1.04	0.08
242	16	5	E	17	5	E	2951.55566	0.100	0.113	0.128	0.141	1.08	0.06
242	18	0	A1	17	0	A2	2983.47461	0.108	0.106	0.116	0.130	0.63	0.19
242	18	4	E	17	4	E	2982.58398	0.103	0.111	0.125	0.137	0.93	0.01
242	19	4	E	18	4	E	2983.45752	0.106	0.106	0.117	0.128	0.62	0.13
242	21	0	A2	20	0	A1	2986.09497	0.103	0.113	0.121	0.132	0.76	0.06
242	22	6	A1	21	6	A2	2984.98657	0.097	0.101	0.114	0.127	0.88	0.10
242	24	5	E	23	5	E	2987.32520	0.101	0.098	0.113	0.124	0.73	0.22
242	24	2	E	23	2	E	2988.48535	0.099	0.103	0.112	0.121	0.65	0.05
241	25	2	E	24	2	E	2989.71826	0.096	0.106	0.118	0.126	0.86	0.05
242	26	6	A1	25	6	A2	2988.46777	0.095	0.110	0.122	0.129	0.95	0.15
241	27	9	A2	26	9	A1	2987.36694	0.096	0.111	0.124	0.130	0.97	0.16
241	27	2	E	26	2	E	2991.48804	0.097	0.107	0.123	0.135	1.07	0.04
242	28	0	A1	27	0	A2	2992.20557	0.098	0.094	0.111	0.122	0.79	0.24
241	30	2	E	29	2	E	2994.14063	0.099	0.106	0.121	0.129	0.89	0.06
242	31	0	A2	30	0	A1	2994.82202	0.097	0.104	0.114	0.122	0.72	0.01
242	31	4	E	30	4	E	2993.92969	0.099	0.107	0.121	0.128	0.84	0.06
241	31	2	E	30	2	E	2995.02417	0.096	0.096	0.108	0.116	0.67	0.13
241	32	2	E	31	2	E	2995.90723	0.098	0.101	0.115	0.124	0.78	0.09
241	30	6	A2	31	6	A1	2938.45142	0.095	0.096	0.114	0.118	0.77	0.16
241	31	6	A1	32	6	A2	2937.57837	0.096	0.099	0.117	0.120	0.79	0.15
241	33	4	E	32	4	E	2996.14014	0.095	0.112	0.129	0.133	1.09	0.23
241	32	9	A1	33	9	A2	2934.45142	0.096	0.098	0.119	0.117	0.76	0.25
241	32	6	A1	33	6	A2	2936.70557	0.096	0.100	0.112	0.116	0.66	0.08
241	32	2	E	33	2	E	2938.43457	0.094	0.103	0.118	0.126	0.93	0.07
241	35	2	E	34	2	E	2998.55444	0.096	0.095	0.110	0.113	0.59	0.17
241	33	2	E	34	2	E	2937.55957	0.098	0.097	0.110	0.117	0.64	0.16
241	36	2	E	35	2	E	2999.43628	0.094	0.101	0.116	0.118	0.78	0.13
241	34	9	A2	35	9	A1	2932.73560	0.092	0.094	0.113	0.111	0.73	0.24
241	36	4	E	35	4	E	2998.79199	0.090	0.102	0.113	0.114	0.76	0.18
241	34	2	E	35	2	E	2936.68506	0.095	0.106	0.118	0.121	0.78	0.13
241	35	9	A2	36	9	A1	2931.87817	0.095	0.093	0.111	0.114	0.70	0.22
241	35	2	E	36	2	E	2935.81128	0.097	0.096	0.113	0.118	0.72	0.19
242	35	6	A1	36	6	A2	2934.56128	0.092	0.105	0.121	0.119	0.86	0.26
242	35	4	E	36	4	E	2935.64282	0.100	0.117	0.132	0.137	1.01	0.20
242	37	1	E	36	1	E	3000.00146	0.092	0.097	0.106	0.108	0.53	0.07
241	36	2	E	37	2	E	2934.93823	0.096	0.103	0.121	0.123	0.88	0.16
241	37	3	A2	38	3	A1	2933.81348	0.095	0.102	0.119	0.121	0.84	0.16
241	37	4	E	38	4	E	2933.43579	0.091	0.097	0.118	0.123	1.05	0.14
241	37	6	A1	38	6	A2	2932.35327	0.096	0.099	0.116	0.116	0.71	0.18
242	37	4	E	38	4	E	2933.92871	0.093	0.112	0.116	0.122	0.77	0.24

242	38	0	A1	39	0	A2	2933.95654	0.092	0.102	0.109	0.114	0.67	0.09
241	40	3	A1	41	3	A2	2931.20630	0.095	0.092	0.108	0.112	0.61	0.21
241	40	4	E	41	4	E	2930.83008	0.093	0.112	0.129	0.131	1.08	0.26
241	41	2	E	42	2	E	2930.58301	0.096	0.097	0.116	0.117	0.75	0.20
242	41	2	E	42	2	E	2931.13037	0.095	0.103	0.117	0.127	0.96	0.03
