

# THÈSE EN CO-TUTELLE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE TUNIS

*Discipline : PHYSIQUE*

Et

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS-EST CRÉTEIL ET DE L'UNIVERSITÉ DE

PARIS

*Discipline : PHYSIQUE*

*Spécialité : Chimie de la pollution atmosphérique et Physique de l'environnement*

**Yosra ATTAFI**

**Étude des effets des collisions dans les spectres  
infrarouges de CH<sub>3</sub>I, molécule d'intérêt atmosphérique**

*Thèse soutenue le 09 Juillet 2020 devant le jury :*

<b>Jilani LAMLOUMI</b>	Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Tunis	Président de jury
<b>Pascale CHELIN</b>	Maitre de conférences HDR à l'Université Paris-Est Créteil	Rapporteur
<b>Kamel HAMMAMI</b>	Maitre de conférences HDR à la Faculté des Sciences de Bizerte	Rapporteur
<b>Laurence REGALIA</b>	Maître de conférences HDR à l'Université de Reims Champagne Ardenne	Examinatrice
<b>Fridolin KWABIA TCHANA</b>	Professeur à l'Université de Paris	Directeur de thèse
<b>Hassen AROUI</b>	Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Tunis	Directeur de thèse

*Année universitaire : 2019/2020*

## *Dédicace*

*À l'homme qui n'a jamais hésité à être à notre disposition pour nous faciliter la vie **ADEL**, à toi père que ce travail soit l'expression de ma grande affection et un témoignage de mon profond amour et attachement.*

*À ma chère mère **LAILA**, que dieu l'accorde la santé et la longue vie, pour l'amour qu'elle porte, pour ces sacrifices qu'elle a fait ; au-delà de ces mots et ces phrases, aucune dédicace ne pourrait exprimer mon amour et mes respects.*

*À mes frères **AHMED**, **KABIL** et **MOUHIB** qui ne cessent de partager avec moi des moments singuliers et qui m'ont réconforté dans les moments difficiles.*

*À tous les membres de familles **ATTAFI** et **DKHILI**.*

*À tous ceux qui me sont chers.*

*À tous ceux qui ont collaboré avec moi pour achever ce travail ...*

*Je leurs dédie ce modeste travail espérant bien qu'il sera à la hauteur de leur attente.*

# *Remerciement*

*Voilà, trois années se terminent durant lesquelles une aventure humaine a permis d'aboutir à ce travail qui est le fruit d'une collaboration entre deux laboratoires :*

*Ils furent menés essentiellement au Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Matériaux Photoniques de l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Tunis dirigé par Monsieur le Professeur Hassen AROUI.*

*La partie expérimentale fut effectuée au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) de l'Universités Paris Est Créteil sous la direction du Monsieur le Professeur Fridolin KWABIA TCHANA.*

*Je tiens à remercier tout d'abord mon directeur de thèse **Pr. Hassen AROUI**, Directeur du Laboratoire de Spectroscopie et Dynamique Moléculaire (LSDM) pour m'avoir accueilli dans son laboratoire depuis mon mastère en 2015 et permis de mener mes travaux de recherches dans les meilleures conditions. Je tiens aussi à saluer sa gentillesse et sa patience qu'il a manifestées à mon égard durant cette thèse. Je lui remercie pour tous les conseils stimulants et les critiques que j'ai l'honneur de recevoir de sa part.*

*Je ne saurais trouver les mots pour remercier pleinement mon directeur de thèse français **Pr. Fridolin KWABIA TCHANA** qui a eu la patience de m'encadrer, de me faire confiance durant ces trois années et qui est parvenue à me faire terminer ce projet de thèse ainsi que pour m'avoir permis de rencontre des personnes sympathiques et intéressantes au cours de mes séjours en Europe. Par son enthousiasme communicatif pour la recherche scientifique, son encadrement constructifs et son expertise, il m'a permis de mener à bien ce travail de thèse. J'aimerais également lui dire à quel point j'ai apprécié sa grande disponibilité pour la lecture et la relecture des documents que je lui ai adressés.*

*A vous deux, je voudrais transmettre mes plus chaleureux remerciements. Travailler avec vous a été un grand plaisir aussi bien sur le plan humain que scientifique. Je tiens à remercier les membres du Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques pour*

leur aimable accueil. J'adresse mes sincères remerciements à Madame **Pascale CHELIN**, le chef de groupe Specat qui a été toujours présente qu'on a besoin d'elle et plus particulièrement à Monsieur **Xavier LANDSHEERE** l'ingénieur opticien qui m'a beaucoup aidé pour l'enregistrement des spectres.

J'ai le plaisir d'exprimer ma sincère gratitude et respect à Monsieur **Souhaï GALLALOU** pour m'avoir guidé et largement soutenu pour la partie théorique de mon travail. Je remercie également.

Je tiens aussi à remercier les membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail et d'être présents lors de la soutenance. Je remercie Monsieur **Jilani Lamloumi** pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de juger ce travail et de présider le jury de soutenance. Mes sincères remerciements vont aussi à Madame **Pascale CHELIN** et Monsieur **Kamel HAMMAMI** pour avoir accepté la relecture critique et constructive de ce manuscrit. Je remercie également Madame **Laurence REGALIA** pour avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce travail.

Je remercie mes amis que j'ai rencontrés au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) tout particulièrement **Anusanth ANANTHARAJAH**, **Moustapha NDAO**, **Rebecca KUTZNER**, **Farouk LEMMOUCHI**, **Henda GERMEZI**, **Yohann CHAILLEUX** et **Thithuy NGUYEN** pour leur bonne humeur et leurs énergies au quotidien, merci d'avoir été là pour me remonter le moral.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur **Moez SOLTANI** Maître assistant à l'École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Tunis pour aides très précieuses au cours de cette thèse.

C'est avec beaucoup de gratitude que je tiens à remercier mes ami(e)s de l'équipe du Laboratoire de Spectroscopie et Dynamique Moléculaire (LSDM) de l'École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Tunis pour leurs conseils, leurs orientations ainsi que leurs soutiens moraux et scientifiques.

« Que tous ceux que j'ai oublié me pardonnent »



# Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------	---

## Chapitre 1 : Spectroscopie de la molécule CH<sub>3</sub>I

Introduction	4
--------------	---

<b>A. Rappels de spectroscopie de CH<sub>3</sub>I</b>	5
---	---

1. Intérêts atmosphériques	5
----------------------------	---

2. Travaux antérieurs	7
-----------------------	---

3. Structure de la molécule CH <sub>3</sub> I	12
---	----

3.1. Propriétés et géométrie	12
------------------------------	----

3.2. Symétrie de la molécule	13
------------------------------	----

3.3. Table de caractères du groupe	14
------------------------------------	----

4. Modes normaux de vibration	15
-------------------------------	----

<b>B. Niveaux d'énergie et intensités de raie</b>	17
---	----

1. Hamiltonien moléculaire	17
----------------------------	----

2. Approximation de Born-Oppenheimer	18
--------------------------------------	----

3. Hamiltonien de rotation-vibration	20
--------------------------------------	----

3.1. Développement du Hamiltonien nucléaire effectif	20
--	----

3.2. Eléments matriciels du rotateur rigide	22
---	----

3.3. Energie de vibration-rotation à l'ordre zéro	23
---	----

3.4. Energie de vibration-rotation aux ordres supérieurs	23
--	----

4. Populations des niveaux d'énergie	24
--------------------------------------	----

5. Règles de sélection	25
------------------------	----

5.1. Cas d'une bande perpendiculaire	27
--------------------------------------	----

5.2. Cas d'une bande parallèle	27
--------------------------------	----

6. Nomenclature des transitions rovibrationnelles	28
---	----

<b>C. Profil de raies</b>	29
---------------------------	----

1. Loi d'absorption de Beer-Lambert	29
-------------------------------------	----

2. Coefficient d'absorption intégré et profil normalisé	30
---	----

3. Facteurs d'élargissement	30
-----------------------------	----

3.1. Elargissement naturel	31
----------------------------	----

3.2. Elargissement par effet Doppler	32
--------------------------------------	----

3.3. Elargissement et déplacement dus aux collisions	33
--	----

4. Profil de Voigt	34
--------------------	----

5. Profil de raie prenant en compte des effets plus fins : effets de vitesse	36
--	----

5.1. Rétrécissement collisionnel : effet Dicke	36
--	----

5.2.	Modèle de Galatry	36
5.3.	Modèle de Rautian	37
6.	Raies non isolées : Effet d'interférences	37
Conclusion		39

## **Chapitre 2 : Dispositif expérimental et principe d'ajustement des spectres**

Introduction		44
<b>A.</b>	<b>Spectroscopie à transformée de Fourier</b>	45
1.	La spectroscopie infrarouge	45
1.1.	État de l'art	45
1.2.	Spectroscopie infrarouge	45
2.	Le spectromètre à transformée de Fourier	46
2.1.	Introduction	46
2.2.	Principe de l'interféromètre de Michelson	47
2.3.	Génération d'un interférogramme	48
2.3.1.	Cas d'une source monochromatique	48
2.3.2.	Cas d'une source polychromatique	49
2.4.	Génération d'un spectre	49
2.4.1.	Transmittance	50
2.4.2.	Absorbance	50
2.5.	Facteurs correctifs appliqués à l'interférogramme	50
2.5.1.	Fonction d'appareil	50
2.5.2.	Fonction de pondération	52
2.5.3.	Echantillonnage	52
3.	L'interféromètre à haute résolution Bruker IFS125HR	53
3.1.	Éléments constitutifs du spectromètre	53
3.2.	Caractérisation des éléments utilisés dans ce travail	55
3.2.1.	La source Globalar	55
3.2.2.	Séparatrice Ge/KBr	55
3.2.3.	Détecteur MCT	57
3.2.4.	Cellule de gaz multi-passages	58
<b>B.</b>	<b>Ajustement des spectres</b>	59
1.	Méthode des moindres carrés	59
2.	Procédures monofit et multifit	60
Conclusion		61

## **Chapitre 3 : Intensités et coefficients d'auto-élargissement de la bande $\nu_6$ de**

### **CH<sub>3</sub>I**

Introduction		63
Etat de l'art du sujet		64
<b>A.</b>	<b>Approche expérimentale</b>	64
1.	Enregistrement et calibration des spectres	64

2.	Analyse des incertitudes-----	67
<b>B.</b>	<b>Analyse et comparaisons avec la littérature</b> -----	<b>68</b>
1.	Résultats sur les intensités -----	68
1.1.	Mesures des intensités de raies-----	68
1.2.	Calcul des intensités de raies -----	70
1.3.	Comparaison des intensités de raies avec les travaux antérieurs-----	74
2.	Résultats sur les coefficients d'auto-élargissement collisionnels-----	78
2.1	Mesures des coefficients d'auto-élargissement-----	78
2.2	Dépendances rotationnelles en <i>J</i> et <i>K</i> des coefficients d'auto-élargissement-----	79
2.3	Comparaison avec les travaux antérieurs-----	84
	Conclusion-----	86

## **Chapitre 4 : Mesures des élargissements et des déplacements collisionnels des raies de CH<sub>3</sub>I par N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>**

	Introduction-----	89
<b>A.</b>	<b>Coefficients d'élargissement de CH<sub>3</sub>I par un gaz étranger</b> -----	<b>89</b>
1.	Elargissement collisionnel par N <sub>2</sub> -----	90
1.1.	Enregistrement et calibration des spectres -----	90
1.2.	Mesures des coefficients d'élargissement par N <sub>2</sub> et analyse des incertitudes-----	92
1.3.	Modélisation empirique des dépendances en <i>J</i> et <i>K</i> des coefficients d'élargissement par N <sub>2</sub> -----	95
2.	Elargissement collisionnel par O <sub>2</sub> -----	100
2.1.	Enregistrement et calibration des spectres -----	100
2.2.	Mesures des coefficients d'élargissement par O <sub>2</sub> et analyse des incertitudes-----	101
2.3.	Modélisation empirique des dépendances en <i>J</i> et <i>K</i> des coefficients d'élargissement par O <sub>2</sub> -----	103
3.	Elargissement collisionnel par l'air-----	108
<b>B.</b>	<b>Mesures des déplacements de raies</b> -----	<b>110</b>
1.	Détermination expérimentale des coefficients de déplacement par pression -----	111
2.	Résultats et discussion -----	112
	Conclusion-----	114

## **Chapitre 5 : Etude théorique des élargissements collisionnels**

	Introduction-----	116
<b>A.</b>	<b>Modélisation Théorique des Elargissements Collisionnels</b> -----	<b>117</b>
1.	Origine et Historique-----	117
2.	Formalisme d'Anderson-Tsao-Curnutte (ATC) -----	118
2.1.	Coefficient d'absorption -----	118
2.2.	Fonction d'interruption -----	119
2.3.	Procédure de coupure «Cut-off » d'Anderson -----	121
2.4.	Potentiel d'interaction-----	122
2.4.1.	Contribution isotrope et anisotrope du potentiel intermoléculaire -----	122
2.4.2.	Potentiel électrostatique -----	123

2.4.3.	Potentiel d'induction et dispersion -----	124
3.	Amélioration de Robert et Bonamy -----	124
4.	Modèles des trajectoires -----	125
4.1.	Modèle de la trajectoire parabolique -----	125
4.1.1.	Modélisation de trajectoire -----	125
4.1.2.	Largeur de raie -----	126
4.2.	Modèle de trajectoire exacte -----	127
4.2.1.	Introduction -----	127
4.2.2.	Fonctions de résonance -----	127
4.2.3.	Calcul numérique des fonctions de résonance -----	130
<b>B.</b>	<b>Calcul des coefficients d'élargissement collisionnel -----</b>	<b>130</b>
1.	Cas de l'auto-élargissement -----	131
2.	Cas des élargissements par N <sub>2</sub> et O <sub>2</sub> -----	134
3.	Cas de l'élargissement par Air -----	138
	Conclusion -----	140
	<b>Conclusion générale -----</b>	<b>143</b>
	<b>ANNEXE A : Résultats sur les intensités de raies -----</b>	<b>146</b>
	<b>ANNEXE B : Résultats sur les largeurs de raies -----</b>	<b>159</b>
	<b>ANNEXE C : Résultats sur les déplacements de raies -----</b>	<b>182</b>

## ***Introduction générale***

L'atmosphère terrestre est un mélange constitué de gaz de concentrations différentes et de particules diverses. Ce mélange entoure notre planète sous l'action du champ gravitationnel de la Terre. La nature des gaz constituant l'atmosphère et leur importance relative confèrent à celle-ci son caractère unique dans le système solaire, ainsi que son rôle de premier plan aussi bien dans l'apparition que dans le maintien de la vie sur Terre. Il joue un rôle important dans la protection contre les rayonnements solaires néfastes et dans la régulation climatique. Ces qualités sont affaiblies par les pollutions atmosphériques.

Les nombreux efforts de la communauté scientifique pour la protection de l'atmosphère contre les gaz polluants et toxiques ont connu durant ces dernières décennies des avancées remarquables. Ces progrès ont été couronnés lors de la conférence de Paris de 2015 sur le climat par un accord universel permettant de lutter contre le dérèglement climatique et d'accélérer la transition vers des sociétés et des économies résilientes et sobres en gaz toxiques.

Cette transition ne peut être se faire qu'avec la contribution de la physique qui, par le biais d'études qualitatives et quantitatives approfondies, implique une connaissance exactes des différents paramètres physiques, températures et pressions ainsi que les concentrations des espèces chimiques présentes.

La spectroscopie est l'étude du spectre d'un composé. Plus précisément, c'est l'étude de la répartition d'une onde ou d'un faisceau de particules en fonction de son énergie (ou de sa fréquence). Il existe différents types de spectroscopie selon le domaine de fréquences concerné et la grandeur physique à mesurer. Celle qui nous concerne tout au long de ce manuscrit est la spectroscopie rovibrationnelle d'absorption qui intervient dans le domaine infrarouge ( $700 \text{ nm}^{-1} \text{ mm}$ ).

D'un point de vue physique, une molécule est toujours en mouvement de translation, de vibration ou de rotation, et se déforme selon la quantité d'énergie gagnée ou perdue. Elle présente des niveaux d'énergie et pour la spectroscopie vibrationnelle, ce sont les niveaux de vibration qui entrent en jeu. Comme l'énergie qui met en jeu la vibration est bien supérieure à celle idem la rotation, le mouvement de vibration s'accompagnera toujours de celui de rotation, d'où l'appellation « spectroscopie rovibrationnelle ».

L'étude des spectres infrarouges subit depuis de nombreuses années une croissance créée par le grand besoin de pouvoir surveiller l'environnement (étude des molécules à effet de serre,

maintien de la couche d'ozone, plus précisément, l'étude des molécules polluantes de l'atmosphère) et de pouvoir analyser les compositions des atmosphères et des planètes. En effet, la télédétection dans le domaine infrarouge est un moyen puissant pour caractériser des atmosphères planétaires qui manifestent une vaste partie de leur énergie à des grandes longueurs d'onde. D'autre part, l'infrarouge est un domaine spectral idéal pour l'analyse des molécules à partir de leurs spectres vibrationnels ou rovibrationnels.

Cet intérêt a d'ailleurs été animé principalement par les évolutions réalisées dans les domaines théorique et expérimental. Les études théoriques ayant profité des nouvelles possibilités offertes par les ordinateurs de plus en plus puissants et parallèlement, les améliorations des techniques expérimentales ont bénéficié de la progression des techniques telles que la spectroscopie par transformée de Fourier, la spectroscopie par diode-laser ainsi que le développement des télescopes ayant un grand pouvoir de résolution et facilitant alors l'observation approfondie de l'espace.

Du point de vue fondamental, la spectroscopie moléculaire est une science qui permet le sondage atmosphérique (mesures de composition atmosphérique, pressions partielles, température, ...). Ces mesures nécessitent au préalable des études en laboratoire afin de déterminer les paramètres spectroscopiques (position de raies, intensité, élargissement, ...).

Pour cela, le Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) est équipé d'un spectromètre Bruker IFS125HR permettant les mesures raie-par-raie et la détermination des paramètres spectroscopiques de raies d'absorption infrarouge.

C'est dans ce contexte que notre travail a été basé essentiellement sur les besoins spectroscopiques pour améliorer les paramètres spectroscopiques des molécules présentes dans les bases de données internationales.

L'équipe de Tunis a une expertise reconnue au niveau international dans les domaines de la modélisation des spectres dans l'objectif de mesurer les paramètres spectroscopiques des molécules d'intérêt atmosphérique ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{SO}_2\text{F}_2$ , ...). Ces mesures sont toujours accompagnées par des modélisations théoriques bien maîtrisées permettant de comprendre les modèles collisionnels et le formalisme de calcul des positions et des intensités de raies tenant compte des interactions entre les modes de vibration mis en jeu.

## Présentation du manuscrit

Ce manuscrit de thèse est organisé en cinq chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous rappelons les différentes propriétés spectroscopiques de l'iodure de méthyle  $\text{CH}_3\text{I}$  (géométrie, symétrie et modes de vibration). Ensuite, nous définissons l'Hamiltonien de vibration-rotation de Darling et Dennison simplifié plus tard par Watson. Les paramètres caractérisant le profil d'une raie sont aussi discutés dans ce chapitre. Nous présentons les différents facteurs d'élargissement de raies, les profils correspondants et les paramètres agissant sur les largeurs de raies.
- Le deuxième chapitre est dédié à l'appareillage, avec la description de la spectroscopie par transformée de Fourier et du spectromètre IR à haute résolution Bruker IFS 125HR. Nous présentons les différents types de détecteurs, séparatrices et sources infrarouges, ainsi que la cellule White que nous avons utilisée pour l'enregistrement des spectres. Nous terminons ce chapitre par la description des procédures d'ajustement permettant de traiter les spectres de  $\text{CH}_3\text{I}$ .
- Dans le troisième chapitre, nous exposons les résultats des mesures des intensités et des auto-élargissements de raies de bande  $\nu_6$  de  $\text{CH}_3\text{I}$ , ainsi que les conditions expérimentales de la série de spectres utilisés. La dépendance rotationnelle de ces paramètres a été étudiée et une comparaison avec les travaux antérieurs a été effectuée.
- Le quatrième chapitre présente les résultats obtenus sur les coefficients d'élargissement et le déplacement collisionnel par  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$ . Nous présentons la deuxième série des spectres enregistrés pour réaliser ces mesures. La dépendance de ces mesures en  $J$  et  $K$  a été discutée et comparée avec des travaux antérieurs.
- Le dernier chapitre est consacré à l'interprétation des mesures d'élargissements collisionnels dont les calculs ont été effectués dans le cadre d'un modèle semi-classique ATC (Anderson-Tsao-Curnutte) qui tient compte des améliorations de Robert et Bonamy (RB). À la fin de ce chapitre, une comparaison entre les largeurs calculées et mesurées sera présentée afin de tester la validité du formalisme utilisé, notamment celle du potentiel intermoléculaire et de la trajectoire des molécules.

Nous clôturons ce manuscrit par une conclusion générale et des perspectives.

## **Chapitre 1**

# ***Spectroscopie de la molécule CH<sub>3</sub>I***

### **Introduction**

Le but de ce chapitre est de rappeler les principes généraux de la spectroscopie de vibration-rotation en phase gazeuse de la molécule d'iodure de méthyle (CH<sub>3</sub>I).

Ce chapitre est divisé en trois parties. La première partie sera réservée à l'étude de la structure et des propriétés spectroscopiques de CH<sub>3</sub>I (géométrie, symétrie et modes de vibration). Dans la deuxième partie, nous définirons l'Hamiltonien de vibration-rotation de Darling-Dennison simplifié plus tard par Watson. Les paramètres caractérisant le profil d'une raie seront discutés dans la troisième partie, où seront également présentés les différents facteurs d'élargissement des raies et les profils correspondant, ainsi que les paramètres agissant sur les largeurs de raies.



## A. Rappels de spectroscopie de CH<sub>3</sub>I

### 1. Intérêts atmosphériques

L'iodure de méthyle (CH<sub>3</sub>I) est un composé organique volatil (COV) halogéné qui joue un rôle majeur dans la chimie de l'atmosphère terrestre, où il peut altérer la capacité oxydante de cette dernière en apportant de l'iode gazeux [LOV73, LIS74, CHA80]. Ce composé trouve sa source, d'une part, dans l'environnement marin où il est émis majoritairement par des organismes biologiques tels que les algues et les phytoplanctons dans les océans et les littoraux [LOV73, GSC85, MAN87, MAN88, MAN97, SCA99, BAK01, SMY06, HUG11]. D'autre part, CH<sub>3</sub>I pourrait être produit dans la riziculture [MUR95, RED00], les zones humides [DIM01], les marais salants [MAN06], mais également par les bactéries des terres agricoles [AMA03] et par les champignons [HAR85]. Cependant, ces contributions à la production de CH<sub>3</sub>I ne sont pas significatives comparées à celle des océans.

Outre ces sources naturelles, une faible production anthropique de CH<sub>3</sub>I provient de l'activité industrielle, notamment de la combustion de la biomasse, mais sa contribution n'est pas significative à l'échelle globale [AND96, BLA96]. De plus, CH<sub>3</sub>I peut être produit en cas d'accident grave dans une centrale nucléaire [HAL67, GUE05].

Malgré les effets néfastes qu'il peut causer, CH<sub>3</sub>I présente plusieurs applications [OHR96, YIN14]. Ce composé, a été préféré au bromure de méthyle (CH<sub>3</sub>Br) [OHR96, WAG00, PEL09], sachant que l'utilisation de ce dernier comme fumigant a été proscrite depuis 2005 par le protocole de Montréal, en raison de son implication dans la destruction de l'ozone stratosphérique [BES10, GAR15]. De plus, CH<sub>3</sub>I a été employé comme agent méthylant dans les procédés chimiques et pharmaceutiques, impliquant en partie son émission dans l'atmosphère [YIN14, HAR66, HAL95]. De part ces applications à l'échelle terrestre, CH<sub>3</sub>I est notamment employé comme un traceur de transport vertical dans l'atmosphère [BEL02].

Formé principalement aux basses altitudes de la troposphère, CH<sub>3</sub>I, peut atteindre la basse stratosphère par des phénomènes de convection. En étant présent avec une durée de vie relativement courte (environ 7 jours [BEL02]), CH<sub>3</sub>I se photolyse rapidement sous rayonnement UV dans l'atmosphère, en libérant de l'iode actif et des radicaux méthyles [ZAF74, ROE97, VOG99] :

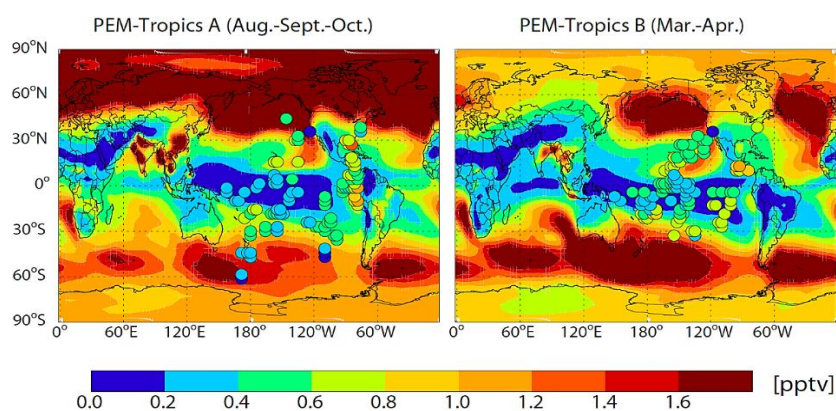


L'iodure de méthyle peut également réagir avec les radicaux OH pour donner d'autres composés iodés tels que HOI ou CH<sub>2</sub>I [BRO90, GIL96, MAR97, COT03].

L'iode produit par les processus de destruction de  $\text{CH}_3\text{I}$  va pouvoir catalyser la destruction de l'ozone troposphérique (dépollution) et stratosphérique (pollution), et contribuer à la formation de nouvelles particules comme les aérosols marins d'oxydes d'iode, et aux noyaux de condensation (particules atmosphériques à l'origine de la formation des nuages, de la pluie et de la neige), pouvant altérer la capacité oxydante de l'atmosphère terrestre [SOL94, VOG99, MCF00, DOW02].

Etant une source importante d'iode troposphérique,  $\text{CH}_3\text{I}$  a été détecté *in situ* à l'interface air-mer, à partir d'échantillons prélevés et analysés par chromatographie en phase gazeuse.  $\text{CH}_3\text{I}$  a été observé pour la première fois en 1973 par Lovelock *et al.*, lors d'une croisière en bateau dans l'océan Atlantique [LOV73]. Leurs mesures ont indiqué une concentration de 1.2 pptv dans l'air. Une concentration maximale de 43.1 pptv a été relevée par Oram et Penkett depuis le sol, à l'est de l'Angleterre, durant les périodes estivales [ORA94]. Ils ont indiqué l'océan Atlantique comme puits de  $\text{CH}_3\text{I}$ , en raison de la présence d'algues et de phytoplanctons. Au nord-est de l'océan, près de la côte portugaise, Blake *et al.* ont effectué les premières mesures de concentration à bord d'avion [BLA96], qui viennent confirmer les observations *in situ* d'Oram et Penkett. En 1997, Yokouchi *et al.* ont publié une étude traitant la distribution globale des hydrocarbures halogénés marins dont  $\text{CH}_3\text{I}$  [YOK97].

De plus, les concentrations atmosphériques de  $\text{CH}_3\text{I}$  sont plus élevées dans les tropiques (**Figure 1.1**), et les concentrations sont plus élevées dans l'hémisphère Sud que dans l'hémisphère Nord [LI01] d'où l'intérêt de son étude en chimie atmosphérique. Par ailleurs, plusieurs paramètres, à savoir la température de l'eau à la surface, la salinité, le carbone organique dissout, et les émissions biogéniques, sont responsables des niveaux de  $\text{CH}_3\text{I}$  observés.



**Figure 1.1-** Modélisation des concentrations atmosphériques de  $\text{CH}_3\text{I}$  dans la couche limite troposphérique [YOU10]. Les cercles pleins correspondent aux mesures effectuées à bord d'avion, provenant des Pacific Exploratory Missions (PEM) : PEM-Tropics A pour la campagne Août–Octobre 1996 et PEM-Tropics B pour la campagne Mars–Avril 1999 [COL01, BLA01].

A notre connaissance, excepté les observations *in situ* de CH<sub>3</sub>I aux basses altitudes de la troposphère, il n'existe pas de détection de ce composé par des techniques infrarouges, à partir d'instruments embarqués à bord de satellites. Les résultats de ce travail de thèse, en complément des mesures existantes, seraient d'une grande utilité pour quantifier la présence de CH<sub>3</sub>I dans l'atmosphère terrestre.

## 2. Travaux antérieurs

Avant notre travail, il existe des études spectroscopiques de CH<sub>3</sub>I menées en laboratoire. L'iodure de méthyle a fait l'objet de plusieurs travaux de spectroscopie micro-onde, dans le but de déterminer précisément les constantes rotationnelles, les constantes de distorsion centrifuge et d'étudier la structure hyperfine. La première étude a été celle de Gordy *et al.* en 1948 [GOR48]. Elle a permis de déterminer la structure rotationnelle complète de CH<sub>3</sub>I et le calcul de couplages nucléaires quadripolaires ayant des effets de second ordre dans la structure hyperfine causés par le moment nucléaire quadripolaire de l'iode. En 1950, Simmons *et al.* ont effectué une étude similaire pour l'état fondamental [SIM50]. Leur travail a permis de déterminer les constantes de distorsion et la structure rotationnelle pour des transitions comprises entre 60000 et 85000 Mc/sec. En 1967, Morino et Hirose ont étudié le spectre de rotation de divers états vibrationnels excités, permettant d'analyser la dépendance vibrationnelle de la constante de couplage quadripolaire [MOR67]. Ils ont montré que l'état  $\nu_3+\nu_6$  est fortement perturbé par résonance de Fermi avec l'état  $\nu_5$ . De nombreuses transitions avec des  $J$  élevées ont également été étudiées afin d'obtenir les constantes de rotation et de distorsion centrifuge avec une grande précision [SUL71]. En 1980, Dubrulle *et al.* ont travaillé sur la transition  $\nu_6 = 1$  observée entre 8 et 240 GHz, pour déterminer précisément la constante moléculaire de l'état  $\nu_6$  [DUB81]. Osipov et Graboï ont enregistré les spectres de <sup>12</sup>CH<sub>3</sub>I et <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>I dans l'état fondamental, à haute résolution (1-2 KHz), en utilisant un spectromètre à double résonance, afin de déterminer les paramètres d'interaction spin-spin et spin-rotation avec des valeurs précises des constantes de couplage quadripolaires et de leurs corrections centrifuges [OSI85]. Comme la plupart des articles traitant l'étude du spectre de CH<sub>3</sub>I dans le domaine micro-onde, l'intérêt est porté sur les principales espèces isotopiques, et les constantes de rotation ont été déterminées à partir de grandes quantités de données. Les données disponibles sont plus faibles pour la molécule contenant l'isotope <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>I (en raison de l'abondance naturelle de ce dernier qui est d'environ 1%), il en résulte des intensités de raie beaucoup plus faibles pour cet isotope. Wlodarczak *et al.* ont étudié précisément la dépendance des constantes sextiques à la substitution isotopique de <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>I avec des mesures

d'hyperfréquences, permettant de déterminer un ensemble de paramètres moléculaires pour la bande  $\nu_6$  [WLO87].

La première preuve expérimentale d'un effet hyperfin a été obtenue pour CH<sub>3</sub>I [BUF88]. **La majorité des** études expérimentales soutiennent l'absence de la dépendance sur la forme de la raie avec le nombre quantique hyperfine  $F$ . En 2000, Belli *et al.* ont étudié les composantes hyperfines de la transition rotationnelle ( $J = 10 \rightarrow 9$ ,  $K \times l = 9$ ) dans l'état vibrationnel  $\nu_6=1$  de CH<sub>3</sub>I [BEL00]. Cette étude a permis de déterminer des paramètres d'élargissement collisionnel pour toutes les composantes hyperfines avec une dépendance évidente en  $F$ . Un autre objectif des études micro-onde est la détermination précise des constantes rotationnelles ; Motiyenko *et al.*, à l'aide d'une grande quantité de données expérimentales (environ 800 transitions rotationnelles dans les régions 50–250 GHz et 280–330 GHz), ont trouvé un ensemble complet des constantes moléculaires qui a permis d'améliorer la précision des données de plusieurs ordres de grandeur pour l'isotope <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>I [MOT07].

En plus de ces travaux micro-onde, l'iodure de méthyle a également été étudié par spectroscopie infrarouge. Les premiers travaux dans l'IR ont été publiés par Bennet *et al.* en 1923, Barker *et al.* en 1935 et Largemann *et al.* en 1942. Ces auteurs ont partiellement attribué plusieurs bandes [JON65]. En 1953, Wiggins *et al.* [WIG53] ont observé des bandes harmoniques et des bandes de combinaison proches de 6000 cm<sup>-1</sup> dans l'IR proche [JON65, BRO62]. Neuf ans plus tard, Brown *et al.* ont enregistré des spectres IR de CH<sub>3</sub>I entre 4200 et 4600 cm<sup>-1</sup>, pour une pression de 2 cmHg, avec de l'argon [BRO62]. Ils ont attribué quatre bandes observées sur le spectre aux modes de vibration suivants :  $\nu_2+\nu_4$  à 4302.14 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_4+\nu_5$  à 4438.99 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_1+\nu_5$  à 4489.54 cm<sup>-1</sup> et  $\nu_1+\nu_3+\nu_6$  à 4467.04 cm<sup>-1</sup>. Cette attribution a été remise en question et a évolué vers une nouvelle attribution des modes de CH<sub>3</sub>I. Avec une résolution plus élevée, ces auteurs ont pu déterminer sept bandes parallèles et sept bandes perpendiculaires ; les constantes de rotation et de couplage de Coriolis pour les modes dégénérés ont également été déterminées.

A la suite de plusieurs travaux antérieurs menés à la fois dans le domaine des micro-ondes [MOR67] et infrarouge [MAT71], Palach *et al.* ont poursuivi ces travaux dans la bande  $\nu_6$  dans la gamme 824–862 cm<sup>-1</sup>. Ceci leur a permis d'attribuer un total de 219 transitions. L'analyse rotationnelle a été effectuée pour les branches  $Q$ , avec une détermination précise des constantes moléculaires de l'état fondamental, puisque, l'analyse a été incomplète dans le travail de Matsura *et al.* [MAT71] et la résolution n'était pas suffisante [PAL80].

Toutes ces études dans le domaine IR ont été réalisées à résolution modérée. Cependant, il est nécessaire d'étudier à haute résolution le spectre IR de CH<sub>3</sub>I. En 1983, une analyse très détaillée des bandes  $\nu_6$  et  $2\nu_3$  de <sup>12</sup>CH<sub>3</sub>I a été réalisée par Paso *et al.* [PAS83] et Alanko [ALA89] par spectroscopie à transformée de Fourier avec une grande valeur du produit trajet optique×pression.

Cependant, l'identification de la bande  $\nu_6$  était compliquée par l'existence de structures hyperfines dues aux grandes valeurs du moment quadripolaire nucléaire de l'iode <sup>127</sup>I (avec  $I = 5/2$  comme spin nucléaire). Ces structures hyperfines sont facilement observables pour des transitions  $\nu_6$  impliquant des valeurs de  $J$  plutôt faibles par rapport aux valeurs de  $K$  ( $J \leq 2 \times K$ ).

Les travaux d'Alanko se sont poursuivis, dont une analyse réalisée lors de l'étude complète du système de bandes  $\nu_2/\nu_5/\nu_3+\nu_6$  pour <sup>12</sup>CH<sub>3</sub>I et <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>I. Les positions de raies de ces bandes ont été calculées par Alanko [ALA96] en utilisant un modèle effectif qui prenait en compte les fortes résonances de vibration-rotation couplant les niveaux d'énergie [ALA99]. D'une part, une résonance de Fermi entre  $\nu_5$  et  $\nu_3+\nu_6$  qui se manifeste à l'intersection de ces bandes pour les états  $K'=8$  et  $9$  pour <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>I et  $K'=4$  et  $5$  pour <sup>12</sup>CH<sub>3</sub>I. D'autre part, une résonance de Coriolis entre les modes  $\nu_5$  et  $\nu_2$  quasiment cachée par l'interaction de Fermi mais elle peut être observée au niveau de  $K=10$  et  $11$  pour les deux isotopes. Ces interactions [ALA89, ALA96] peuvent être remarquées par le cercle rouge représenté sur le diagramme ci-dessous des niveaux d'énergies.

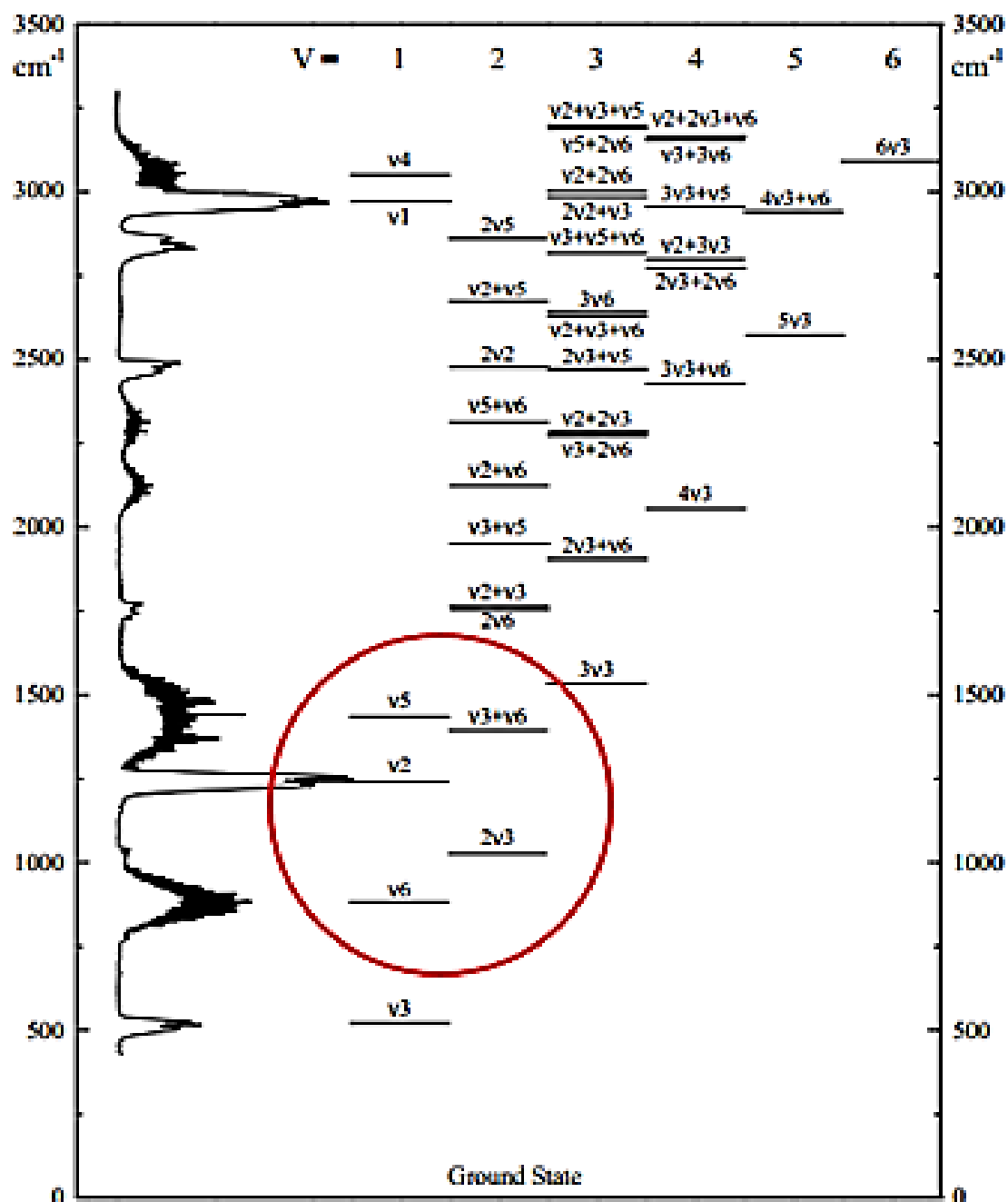


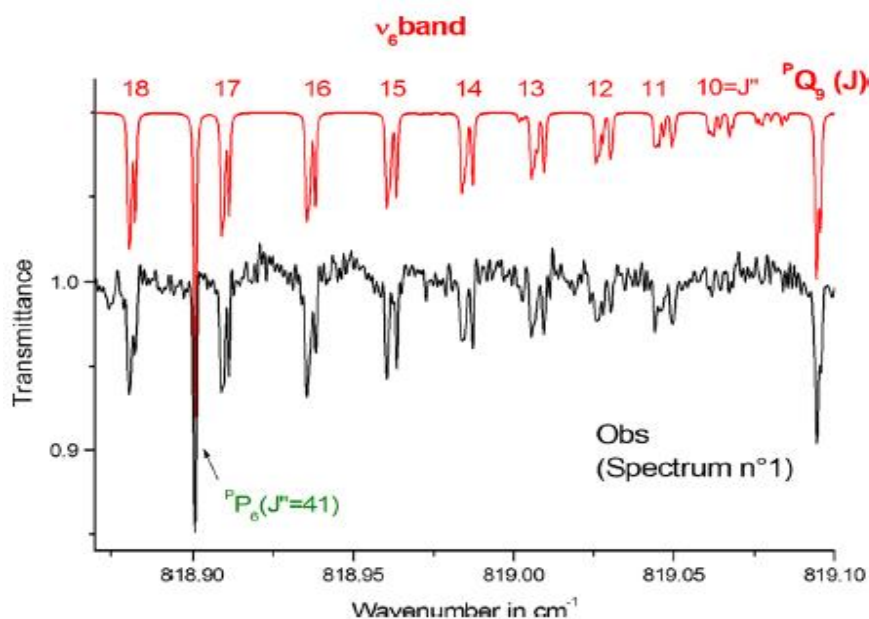
Figure 1.2- Diagramme d'énergie des niveaux de vibration de  $\text{CH}_3\text{I}$  à basse résolution ( $4 \text{ cm}^{-1}$ ) en dessous de  $3500 \text{ cm}^{-1}$  [ALA99].

Quelques années plus tard, une nouvelle étude de la structure rotationnelle de l'état fondamental et des états vibrationnels  $\nu_6=1$  de  $^{12}\text{CH}_3\text{I}$  a été publiée par Carocci *et al.*, avec une technique de double résonance [CAR98]. Les résultats de ces mesures rotationnelles ont été combinés avec un grand nombre de données obtenues par les techniques micro-ondes [OSI85, WLO87, ARI78] ainsi que par les études IR de la bande  $\nu_6$ . Néanmoins, l'existence d'une résonance de Coriolis entre les états  $\nu_6=1$  et  $\nu_3=2$  n'a pas été mentionnée dans cette étude. Finalement, Carocci

*et al.* ont obtenu un ensemble complet de constantes de rotation (37 constantes) et de structure hyperfine, et ont déterminé la fréquence du mode  $\nu_6$ .

Une étude approfondie des bandes  $\nu_6$  et  $2\nu_3$  de  $^{12}\text{CH}_3\text{I}$  a été menée récemment à partir de spectres IR à haute résolution enregistrés avec le spectromètre à transformée de Fourier (STF) Bruker IFS125HR de la ligne AILES du Synchrotron SOLEIL, et ensuite avec le STF Bruker IFS125HR du LISA [PER16]. Au cours de ce travail, les niveaux d'énergie expérimentaux ont été reproduits de manière satisfaisante en utilisant un Hamiltonien effectif impliquant les états d'interaction couplant les niveaux d'énergie des états  $\nu_6=1$  et  $\nu_3=2$ .

Enfin, la structure hyperfine due au moment quadripolaire nucléaire de  $^{127}\text{I}$  a été explicitement prise en compte lors du calcul des positions de raies pour les bandes  $\nu_6$  et  $2\nu_3$ . Deux types d'opérateurs hyperfins sont considérés pour décrire la structure hyperfine observée : l'opérateur quadripolaire nucléaire et l'opérateur spin-rotation des états fondamentaux  $\nu_6=1$  et  $\nu_2=1$  [ARI78, CAR98]. Il est important de rappeler que la récente étude [PER16] ne concerne pas la bande forte  $\nu_2$  considérée comme « perturbatrice » de la bande  $\nu_6$ . La **Figure 1.3** montre le début de la branche  $^{\text{P}}\text{Q}_9$ . On peut remarquer que les premières transitions ( $J < 17$ ) sont divisées en doublets, ceci est causé par l'effet quadripolaire nucléaire hyperfine. Pour une partie assez importante des transitions de la bande  $\nu_6$ , la structure hyperfine n'est pas observable dans l'infrarouge. Toutefois, dans plusieurs attributions les effets de la structure hyperfine ne peut pas être ignorée.



**Figure 1.3** - Partie du spectre d'absorption de  $^{12}\text{CH}_3\text{I}$  dans la région spectrale de  $819,0 \text{ cm}^{-1}$  en tenant compte de la structure hyperfine.

Récemment, Boughdiri *et al.* ont enregistré 7 spectres IR avec le STF Bruker IFS125HR avec une résolution de 0.002 cm<sup>-1</sup> pour des pressions comprises entre 0.270 et 2.433 mbar [BOU18]. Ces spectres ont permis de déterminer, pour la première fois, 270 intensités de raies de la branche <sup>R</sup>R de la bande  $\nu_5$  et de la branche <sup>P</sup>P de la bande  $\nu_3+\nu_6$  de CH<sub>3</sub>I, à température ambiante. Les intensités de raie obtenues ont été utilisées pour déterminer le moment de transition vibrationnelle, les paramètres d'Herman-Wallis et les intensités des deux bandes.

Ainsi, il n'existe, jusqu'à présent, aucune mesure détaillée des intensités de raies pour les bandes  $\nu_6$  et  $2\nu_3$  de <sup>12</sup>CH<sub>3</sub>I. Concernant les intensités de bande étudiées à basse résolution, nous pouvons mentionner l'existence de deux mesures pour les six bandes fondamentales de <sup>12</sup>CH<sub>3</sub>I [BAR52, DIC57] ; la plus récente est réalisée par le Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) [SHA04]. Il faut également mentionner l'existence des intensités de bande calculées par une méthode *ab initio* par Schneider et Thiel [SCH87]. Dans les bases de données internationales comme HITRAN et GEISA, la bande  $\nu_6$  n'est pas mentionnée en raison du manque de paramètres spectroscopiques qui sont nécessaires pour les observations atmosphériques. Or cette bande présente un grand intérêt pour la télédétection de CH<sub>3</sub>I, pour laquelle aucune tentative de détection IR n'a été menée dans l'atmosphère à notre connaissance. Étant très intense et localisée dans la fenêtre atmosphérique de 11  $\mu\text{m}$  [CLE09], la bande  $\nu_6$ , située précisément à 892.916 cm<sup>-1</sup>, pourrait potentiellement servir à une future détection de la molécule, par des instruments sondant dans l'IR, comme l'instrument IASI-NG (Interféromètre Atmosphérique de Sondage Infrarouge - Nouvelle Génération) en cours de préparation et dont le lancement est prévu pour 2022. Mais auparavant, il est nécessaire de fournir les paramètres spectroscopiques de CH<sub>3</sub>I, grâce à la spectroscopie de laboratoire, afin d'améliorer la qualité des données spectroscopiques existantes (intensités absolues et coefficients d'élargissement). C'est dans ce contexte que notre travail s'est inscrit.

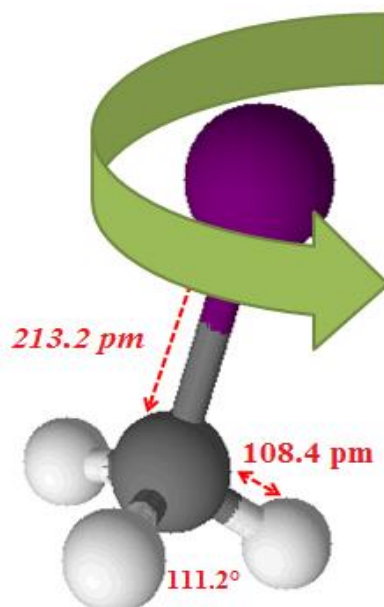
### 3. Structure de la molécule CH<sub>3</sub>I

#### 3.1. Propriétés et géométrie

L'iodure de méthyle (CH<sub>3</sub>I) est une molécule appartenant aux toupies symétriques prolates (allongées) dont la configuration d'équilibre appartient au groupe de symétrie C<sub>3v</sub>. Ces configurations sont caractérisées par l'égalité de deux moments d'inertie  $I_x = I_y < I_z$ . La molécule présente une géométrie pyramidale où l'iode est placé au sommet. La hauteur de la pyramide (distance entre l'iode et le carbone) vaut 213.2 pm, les liaisons C-H ont une longueur de 108.4 pm et les angles entre les liaisons valent 111.2°. Cette géométrie est représentée dans



la **Figure 1.4** qui montre que  $\text{CH}_3\text{I}$  possède un moment dipolaire de 1.59 D et une masse molaire de  $141.93 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .



**Figure 1.4** - Structure de la molécule  $\text{CH}_3\text{I}$

### 3.2. Symétrie de la molécule

En supposant que les noyaux d'une molécule sont figés dans l'espace, on peut étudier ses symétries. Il faut ensuite regarder l'infrastructure géométrique de la molécule et identifier les permutations obtenues par rotation ou symétrie de la molécule considérée comme un solide indéformable. Toutes ces transformations sont des opérations de symétrie : elles doivent amener la molécule dans une position physiquement indiscernable de l'infrastructure initiale. Les symétries n'ont aucun effet sur les propriétés physiques et chimiques de la molécule : toutes les applications de la symétrie moléculaire découlent de cette remarque.

Dans  $\text{CH}_3\text{I}$ , on trouve trois opérations de symétrie :

- l'identité **E**.
- deux **rotations**  $2\pi/3$  ou  $4\pi/3$  autour de l'axe  $C_3$  contenant l'axe Oz passant par le carbone (**Figure 1.5**).
- des **réflexions** par rapport aux trois plans  $\sigma_v$  contenant l'axe de rotation Oz et une des trois liaisons C-H (**Figure 1.6**).

La structure géométrique de  $\text{CH}_3\text{I}$  est représentée par la **Figure 1.7**.

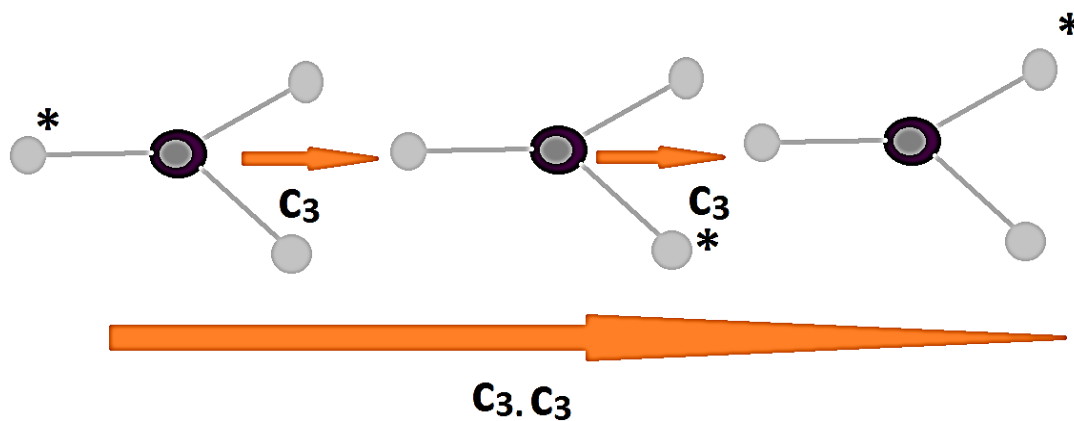
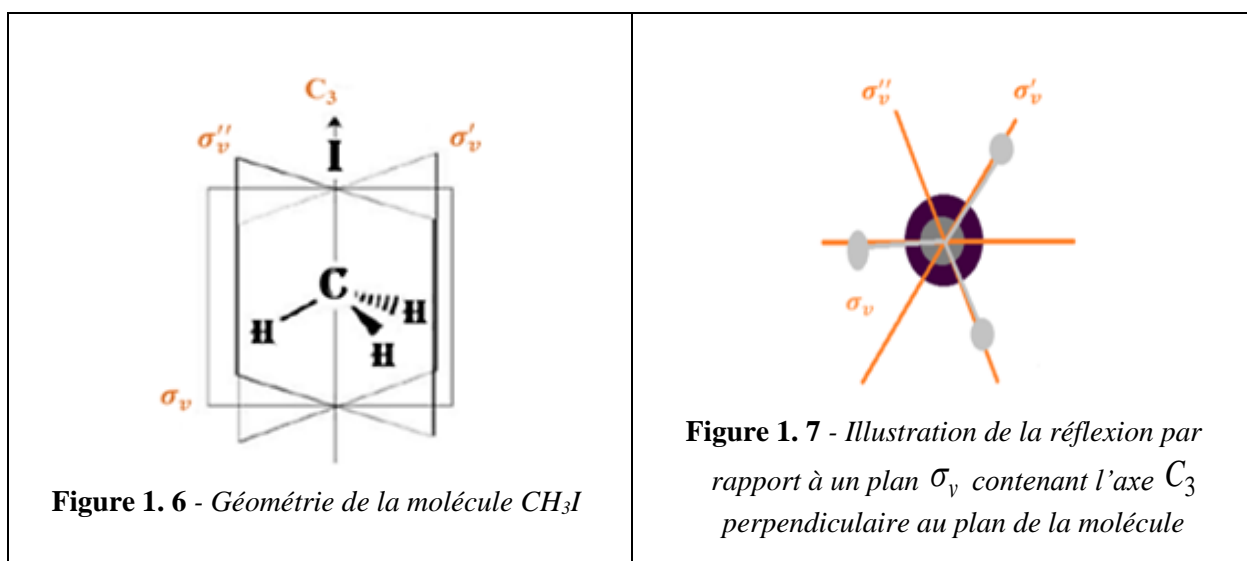


Figure 1.5 - Illustration de la rotation propre autour de l'axe  $C_3$  d'angle  $2\pi/3$



### 3.3. Table de caractères du groupe

Les résultats des combinaisons de deux opérations de symétrie sont regroupés dans la table de multiplication du groupe  $C_{3v}$  :

Table 1.1 - Table de multiplication du groupe de symétrie  $C_{3v}$ .

<b>E</b>	<b><math>C_3^+</math></b>	<b><math>C_3^-</math></b>	<b><math>\sigma_1</math></b>	<b><math>\sigma_2</math></b>	<b><math>\sigma_3</math></b>	<b>E</b>
<b>E</b>	E	$C_3^+$	$C_3^-$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$
<b><math>C_3^+</math></b>	$C_3^+$	$C_3^-$	E	$\sigma_3$	$\sigma_1$	$\sigma_2$
<b><math>C_3^-</math></b>	$C_3^-$	E	$C_3^+$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$\sigma_1$
<b><math>\sigma_1</math></b>	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	E	$C_3^+$	$C_3^-$
<b><math>\sigma_2</math></b>	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$\sigma_1$	$C_3^-$	E	$C_3^+$
<b><math>\sigma_3</math></b>	$\sigma_3$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$C_3^+$	$C_3^-$	E

Il y a une infinité de représentations possibles pour un groupe. Toutefois, pour un groupe donné, il y a un nombre limité de représentations de basse dimension, dans lesquelles n'importe quelle représentation peut être décomposée. Elles correspondent aux représentations irréductibles fournies dans la table de caractères (**Table 1.2**).

**Table 1. 2** - Table de caractères du groupe de symétrie C<sub>3v</sub>.

C <sub>3v</sub>	E	2C <sub>3</sub>	3σ <sub>v</sub>	Rot. linéaire	Rot. quadratique	IR/Raman
A <sub>1</sub>	1	1	1	z	x <sup>2</sup> +y <sup>2</sup> ,z <sup>2</sup>	IR/R
A <sub>2</sub>	1	1	-1	R <sub>z</sub>		R
E	2	-1	0	(x,y)(R <sub>x</sub> ,R <sub>y</sub> )	(x <sup>2</sup> y <sup>2</sup> ,xy)(xy,yz)	IR/R

Le nombre devant chacune de ces opérations indique le nombre de chaque classe (soient 2 rotations et 3 réflexions). La 1<sup>ère</sup> colonne donne les diverses représentations irréductibles de dimension 1 et 2. L'interaction correspond au caractère de la représentation irréductible de chaque élément. Les 5<sup>ème</sup> et 6<sup>ème</sup> colonnes correspondent aux fonctions algébriques qui sont les bases des représentations irréductibles (RI) et donnent les propriétés des composantes suivant les trois axes *x*, *y*, *z* de tout vecteur polaire (moment dipolaire), vecteur axial *R* (moment angulaire) et tenseur du second ordre (polarisabilité). La dernière colonne nous renseigne sur le domaine d'activité des différents modes de vibration de la molécule.

#### 4. Modes normaux de vibration

La molécule d'iodure de méthyle possède *N* = 5 atomes, il y a donc 3*N* = 15 coordonnées cartésiennes. Pour déterminer les modes de vibration de CH<sub>3</sub>I, nous devons calculer le caractère de la matrice  $\chi(\Gamma_{3N})$  de la représentation réductible  $\Gamma_{3N}$  qui représente l'effet de chaque opération de symétrie sur la base, avec le nombre d'atomes inchangés *N<sub>j</sub>* (**Table 1.3**).

Pour calculer ce caractère, il faut appliquer la relation suivante :

$$\chi(\Gamma_{3N}) = N_j(2 \cos \Phi \pm 1) \quad (1.1)$$

où  $\Phi$  est l'angle de rotation des opérations de symétrie.  $(2 \cos \Phi \pm 1)$  correspond à la contribution de chaque coordonnée au caractère de la représentation réductible  $\Gamma_{3N}$  (3*N* correspond au nombre de degré de liberté). Le signe + concerne les opérations directes, comme la rotation, alors que le signe - concerne les opérations impliquant une inversion.

**Table 1.3** - Table de caractères de la représentation réductible du groupe C<sub>3v</sub>.

C <sub>3v</sub>	E	2C <sub>3</sub>	3σ <sub>v</sub>
N <sub>j</sub>	5	1	3
χ <sub>j</sub>	15	0	3

La représentation réductible  $\Gamma_{3N}$  peut être écrite sous la forme d'une somme directe de représentations irréductibles du groupe C<sub>3v</sub> suivant la relation :

$$n(\Gamma_j) = \frac{1}{g} \sum g_i \chi_i(\mathbf{R}) \chi_j(\mathbf{R}) \quad (1.2)$$

Avec :

$g$  : l'ordre du groupe de symétrie C<sub>3v</sub> ( $g = 6$ ).

$g_i$  : l'ordre de la classe.

$\chi_i(\mathbf{R})$  : le caractère de la représentation irréductible pour un élément de symétrie.

$\chi_j(\mathbf{R})$  : le caractère de la représentation réductible pour un élément de symétrie.

$n(\Gamma_j)$  correspond au nombre de fois qu'une représentation de symétrie A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, E apparaît dans la représentation réductible.

La relation (1.2) nous permet d'avoir :

$$\begin{cases} n(A_1) = 4 \\ n(A_2) = 1 \\ n(E) = 5 \end{cases} \quad (1.3)$$

D'où  $\Gamma_{3N} = 4A_1 + A_2 + 5E$

D'après la 5<sup>ème</sup> colonne de la **Table 1.2**, nous avons :

$$\Gamma_{\text{rotation}} = A_2 + E \quad \text{et} \quad \Gamma_{\text{translation}} = A_1 + E$$

Finalement, nous déduisons que :

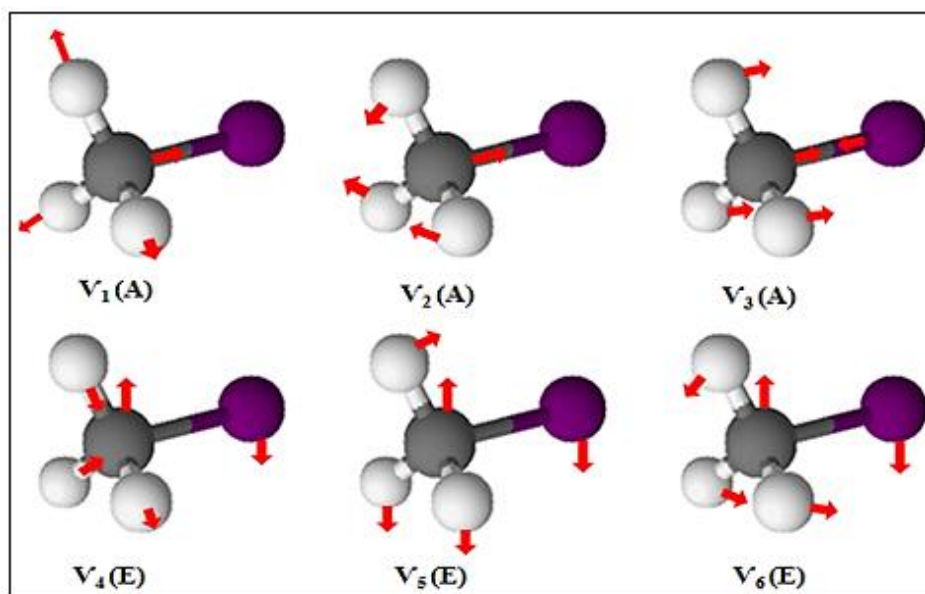
$$\Gamma_{\text{Vibration}} = \Gamma_{3N} - \Gamma_{\text{Rotation}} - \Gamma_{\text{Translation}} = 4A_1 + A_2 + 5E - A_1 - A_2 - 2E = 3A_1 + 3E \quad (1.4)$$

Selon l'équation (1.4), CH<sub>3</sub>I possède six modes fondamentaux de vibration notés  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$ ,  $\nu_5$  et  $\nu_6$ , illustrés dans la **Figure 1.8**. Les trois premiers modes ne sont pas dégénérés tandis que les trois derniers sont doublement dégénérés car il existe pour chacun d'entre eux deux vibrations perpendiculaires entre elles, donc indépendantes, qui requièrent la même énergie. D'après la table de caractères (**Table 1.2**), les modes de symétrie A<sub>1</sub> et E sont actifs en IR et Raman alors que le mode de symétrie A<sub>2</sub> est seulement actif en Raman.

Dans la **Table 1.4**, nous présentons la symétrie de chaque vibration, la fréquence ainsi que la nature du mouvement. Les fréquences dans la **Table 1.4** ont été déterminées par S. Alanko [ALA99].

**Table 1.4** - Les modes fondamentaux de CH<sub>3</sub>I.

Bande	Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	Symétrie	Type de vibration
$\nu_1$	2968	A <sub>1</sub>	Élongation symétrique C-H
$\nu_2$	1246	A <sub>1</sub>	Déformation CH <sub>3</sub>
$\nu_3$	517	A <sub>1</sub>	Elongation C-I
$\nu_4$	3049	E	Élongation non symétrique C-H
$\nu_5$	1432	E	Déformation CH <sub>3</sub>
$\nu_6$	879	E	Balancement de CH <sub>3</sub>



**Figure 1.8** - Représentation des modes normaux de vibration de CH<sub>3</sub>I

## B. Niveaux d'énergie et intensités de raie

### 1. Hamiltonien moléculaire

Une molécule est un système quantique plus au moins complexe constitué de M électrons de masse m et de N noyaux de masse M<sub>I</sub> où toute l'information est complètement définie à tout instant t par la donnée de sa fonction d'onde  $\Phi$ . L'évolution de cette fonction d'onde au cours de temps est régie par l'équation de Schrödinger [SZA89] :

$$i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} = H\Phi \quad (1.5)$$

Dans un grand nombre de cas, l'Hamiltonien  $H$  n'a pas de dépendance explicite en temps et la fonction d'onde peut alors s'écrire comme le produit de deux fonctions : l'une dépend des coordonnées  $R$  des noyaux et  $r$  des électrons et l'autre dépend uniquement du temps :

$$\Phi = \psi(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M) \Theta(t) \quad (1.6)$$

On est, dans ce cas, amené à résoudre une équation stationnaire :

$$H\psi = E\psi \quad (1.7)$$

Où  $E$  est la valeur propre. L'évolution temporelle de la fonction d'onde du système introduit uniquement une phase :

$$\Theta(t) = \exp\left\{-i \frac{E}{\hbar} t\right\} \quad (1.8)$$

Le terme défini en (1.8) ne joue aucun rôle dans le calcul des quantités physiques. Le passage d'une approche classique à une approche quantique amène à définir un Hamiltonien (ici non relativiste). Dans le cas d'une molécule considérée comme isolée, on écrit celui-ci, dans le repère du laboratoire fixe (OXYZ) :

$$H = -\sum_i^M \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_I^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \Delta_I + V_{ee} + V_{nn} + V_{en} \quad (1.9)$$

Les deux premiers termes de l'équation sont les opérateurs d'énergie cinétique des noyaux  $T_N$  et des électrons  $T_{el}$  où  $\Delta_I$  et  $\Delta_i$  sont des Laplaciens ; les autres termes sont les potentiels coulombiens entre chaque paire de particules chargées : terme de répulsion noyau-noyau  $V_{nn}$ , terme d'attraction électron-noyau  $V_{en}$  et terme de répulsion électron-électron  $V_{ee}$ .

Une solution exacte de l'équation (1.7) est impossible à obtenir dans le cas de systèmes polyélectroniques. Il est donc nécessaire de mettre en œuvre des procédures simplificatrices afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée.

## 2. Approximation de Born-Oppenheimer

L'une des approximations les plus importantes a été apportée en 1927 par Max Born et Robert Oppenheimer [MES64]. Leur idée consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux en estimant que leur mouvement est beaucoup plus lent que celui des électrons. La justification de cette approximation trouve son origine dans le rapport existant entre la masse du noyau et celle de l'électron qui est presque égale à 1836. Les molécules possèdent une structure interne prédéfinie dont les différentes énergies sont quantifiées (**Figure 1.9**). Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'énergie totale d'une molécule se trouvant dans l'état

électronique fondamental est constituée de la somme de l'énergie de translation ( $E_{tr}$ ), l'énergie due à la vibration des noyaux autour de leur position d'équilibre ( $E_{vib}$ ), celle due à la rotation de la molécule autour de son centre de masse ( $E_{rot}$ ) et de l'énergie de couplage entre la vibration et la rotation ( $E_{vib-rot}$ ).

$$E_{tot} = E_{tr} + \underbrace{E_{vib} + E_{rot} + E_{vib-rot}}_{E_{Noyaux}} \quad (1.10)$$

Comme l'énergie cinétique du centre d'inertie de la molécule  $E_{tr}$  est une constante en spectroscopie moléculaire qui n'est pas quantifiée, alors elle ne sera pas prise en compte. Dans ces conditions l'équation (1.10) se réduit à :

$$E_{tot} = E_{vib} + E_{rot} + E_{vib-rot} \quad (1.11)$$

L'équation de Schrödinger (1.7) s'écrit alors sous cette forme :

$$[T_N + V_N(R_N)]\psi_{vr}(R_N) = E_{vr}\psi_{vr}(R_N) \quad (1.12)$$

Avec  $T_N$  l'opérateur associé à l'énergie cinétique des noyaux,  $V_N$  l'opérateur associé à l'énergie potentielle pour un état électronique considéré et  $E_{vr}$  l'énergie liée à la vibration et à la rotation des noyaux.

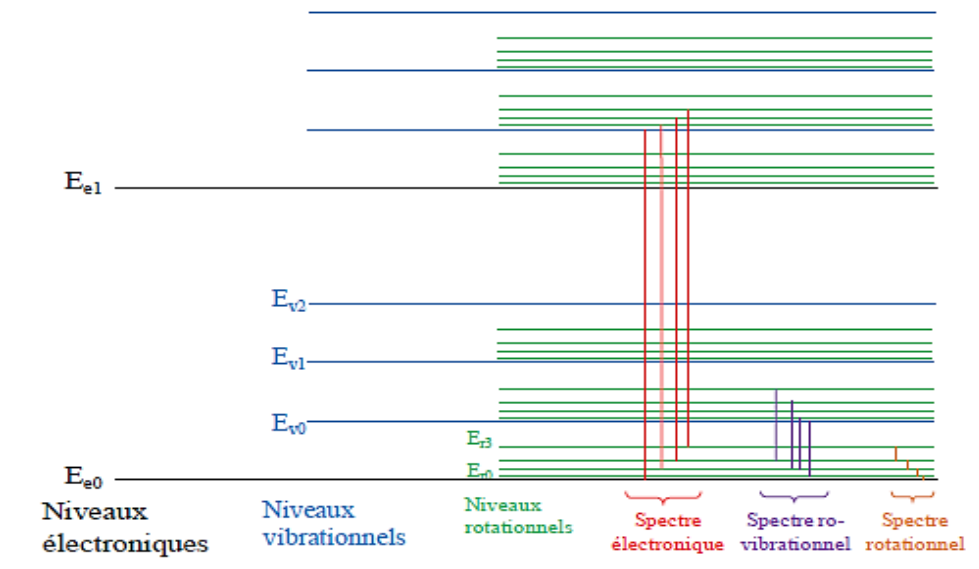


Figure 1.9 - Schéma des niveaux d'énergie d'une molécule

### 3. Hamiltonien de rotation-vibration

#### 3.1. Développement du Hamiltonien nucléaire effectif

Comme le cas des composantes de l'inverse du tenseur d'inertie, le potentiel peut être aussi développé en série de Taylor autour de la position d'équilibre. La forme finale de l'Hamiltonien, en cm<sup>-1</sup>, s'écrit comme [ALI76] :

$$H_{VR} = H_0 + H_1 + H_2 + \dots \quad (1.13)$$

Avec :

$$H_0 = H_{0V} + H_{0R} = \frac{1}{2} \sum_k \omega_k (p_k^2 + q_k^2) + \sum_\alpha B_\alpha J_\alpha^2 \quad (1.14)$$

-  $\omega_k$  est la fréquence harmonique du  $k^{\text{ème}}$  mode normal (en cm<sup>-1</sup>) :

$$\omega_k = \frac{\lambda_k^{1/2}}{2\pi c}$$

-  $q_k$  et  $p_k$  correspondent à la coordonnée normale sans dimension et son moment conjugué :

$$q_k = \frac{\lambda_k^{1/4} Q_k}{\hbar^{1/2}}, \quad p_k = -i \frac{\partial}{\partial q_k} = \left( \frac{1}{\lambda_k \hbar^2} \right)^{1/4} P_k$$

-  $B_\alpha$  est la constante d'inertie à l'équilibre exprimée en cm<sup>-1</sup> :

$$B_\alpha = \frac{h}{8\pi^2 c I_\alpha^0}, \quad I_\alpha^0 = \frac{1}{\mu_{\alpha\alpha}} \quad (\alpha = x, y, z)$$

-  $J_\alpha$  composante sur les axes moléculaires du moment angulaire total.

Le premier terme  $H_{0V}$  dans l'équation (1.14) représente le Hamiltonien des 3N-6 oscillateurs harmoniques décrivant les mouvements de vibrations de la molécule autour de leur position d'équilibre, le deuxième terme  $H_{0R}$  est celui du rotateur rigide (les noyaux restent à leur position d'équilibre lors de la rotation). Dans le cadre de cette approximation, ces deux termes décrivent les contributions principales à l'énergie de la molécule. L'Hamiltonien à l'ordre zéro  $H_0$  est néanmoins corrigé par les termes  $H_1$  et  $H_2$  qui contiennent des termes anharmoniques et des termes d'interaction entre la vibration et la rotation (distorsion centrifuge, couplage de Coriolis).

Le premier terme correctif  $H_1$  s'écrit comme [WAT68] :



$$H_1 = \sum_k \sum_{\alpha, \beta} B_k^{\alpha, \beta} J_\alpha J_\beta q_k - 2 \sum_{k, l} \left( \frac{\omega_l}{\omega_k} \right)^{1/2} q_k p_l \sum_\alpha B_{\alpha, k, l}^{\xi \alpha} J_\alpha + \frac{1}{6} \sum_{k \leq l \leq m} g_{klm} q_k q_l q_m \quad (1.15)$$

Le second terme correctif  $H_2$  s'écrit comme [ALI76] :

$$H_2 = \frac{3}{8} \sum_{k, l} q_k q_l \sum_{\alpha, \beta, \gamma} (B_k^{\gamma \alpha} B_l^{\gamma \beta} + B_k^{\gamma \beta} B_l^{\gamma \alpha}) B_\gamma^{-1} J_\alpha J_\beta + \frac{1}{24} \sum_{k \leq l \leq m \leq n} h_{klmn} q_k q_l q_m q_n \quad (1.16)$$

- $B_k^{\alpha \beta}$  les dérivées des moments d'inertie par rapport aux coordonnées normales définies dans [ALI76, WAT77] :

$$B_k^{\alpha \beta} = B_k^{\beta \alpha} = \frac{h}{8\pi^2 c} \left( \frac{\partial \mu_{\alpha \beta}}{\partial q_k} \right)_0$$

- $\mu_{\alpha \beta}$  est la composante de l'inverse du tenseur d'inertie effectif  $I_{\alpha \beta}$  par rapport au système d'axe lié à la molécule.
- $g_{klm}$  les constantes cubiques exprimant l'anharmonicité du potentiel.
- $h_{klmn}$  les constantes quartiques du potentiel.
- $J_\alpha$  ( $\alpha = x, y, z$ ) sont exprimées en fonction des angles d'Euler ( $\theta, \varphi, \chi$ ) et de leur moment conjugué ( $p_\eta = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \eta}$ ;  $\eta = (\theta, \varphi, \chi)$ ) comme indiqué dans [WAL55] (Figure 1.10).

La fonction propre de l'Hamiltonien d'ordre 0 ( $H_0$ ) peut s'écrire comme le produit de la fonction propre du rotateur rigide et celle de l'oscillateur harmonique :

$$\Psi_0 = \Psi_{JKM}(\theta, \varphi, \chi) \prod_n \Psi_{v_n}(q_n) \prod_t \Psi_{v_t, l_t}(r_t, \chi_t) \quad (1.17)$$

Avec

- $\Psi_{JKM}(\theta, \varphi, \chi)$  la fonction propre du rotateur rigide qui dépend des angles d'Euler ( $\theta, \varphi, \chi$ ) [BUN98] (Figure 1.10).  $J, K$  et  $M$  sont des nombres quantiques rotationnels 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.
- $\Psi_{v_n}(q_n)$ , la fonction propre de l'oscillateur harmonique à une dimension, dans le cas d'un mode normal non dégénéré de vibration [BUN98].  $v_n, v_n, \dots$  sont les nombres quantiques vibrationnels relatifs au mode normal non dégénéré de vibration.
- $\Psi_{v_t, l_t}(r_t, \chi_t)$ , la fonction propre de l'oscillateur harmonique à dimensions multiples, dans le cas d'un mode normal doublement dégénéré  $d = 2$  qui dépend des coordonnées polaires

$(r_t, \chi_t)$  décrite dans l'espace des configurations des coordonnées normales  $q_{t_1}$  et  $q_{t_2}$  [BUN98] :

$$\begin{cases} q_{t_1} = q_{v_t, |l_t|} = r_t \cos \chi_t \\ q_{t_2} = q_{v_t, -|l_t|} = r_t \sin \chi_t \end{cases} \quad (1.18)$$

où  $\chi_t$  est l'angle de phase.

- $(v_t, l_t)$  sont les nombres quantiques vibrationnels relatifs au mode normal doublement dégénéré de vibration ;  $l$  est le nombre quantique associé au moment angulaire vibrationnel d'un mode dégénéré ( $l = v, v-2, \dots, -v$ ).

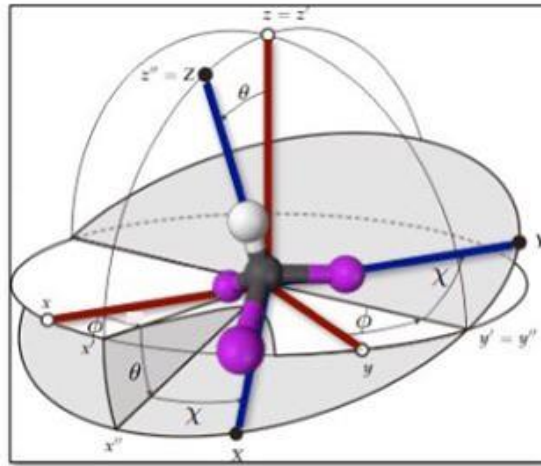


Figure 1. 10 - Représentation des angles d'Euler

### 3.2. Éléments matriciels du rotateur rigide

Les opérateurs quantiques correspondant aux composantes du moment angulaire rotationnel  $J_x$ ,  $J_y$  et  $J_z$  dans le repère lié à la molécule satisfont aux règles de commutation :

$$\begin{aligned} [J_x, J_y] &= -i\hbar J_z, & [J_y, J_z] &= -i\hbar J_x, & [J_z, J_x] &= -i\hbar J_y \\ [J_x, J_z] &= i\hbar J_y, & [J_y, J_x] &= i\hbar J_z, & [J_z, J_y] &= i\hbar J_x \end{aligned} \quad (1.19)$$

Les composantes du moment angulaire, que ce soit dans les systèmes fixe ( $\alpha = X, Y, Z$ ) ou mobile ( $i = x, y, z$ ), commutent les uns avec les autres, également l'opérateur moléculaire  $J_z$  commute avec l'opérateur moment angulaire total  $J^2$  :

$$\begin{aligned} [J^2, J_z] &= [J_x^2 + J_y^2 + J_z^2, J_z] = 0 \\ [J_\alpha, J_i] &= 0 \end{aligned} \quad (1.20)$$

Dans la base des fonctions propres du rotateur rigide  $|J, K, M\rangle$ , les éléments matriciels des opérateurs du moment angulaire de rotation sont :

$$\begin{aligned}\langle J, K, M | J_z | J, K, M \rangle &= \hbar K \\ \langle J, K, M | J_x | J, K, M \rangle &= \hbar M \quad \text{avec } -J \leq M \leq J \\ \langle J, K, M | J^2 | J, K, M \rangle &= \hbar^2 J(J+1)\end{aligned}\quad (1.21)$$

### 3.3. Energie de vibration-rotation à l'ordre zéro

Il n'existe pas de forme analytique simple de l'énergie rovibrationnelle. Pour l'obtenir, l'Hamiltonien de rotation- vibration doit être diagonalisé par rapport au nombre quantique de rotation dont les valeurs propres de la matrice sont indépendantes du nombre quantique magnétique  $M$ . Finalement, les énergies  $E_0$  de l'Hamiltonien d'ordre 0 sont égales à la somme d'un terme d'énergie de rotation pure et d'un terme de vibration. Pour une molécule toupie symétrique de type « prolata » comme CH<sub>3</sub>I, on a :

$$E_0 = \underbrace{BJ(J+1) + (A-B)K^2}_{E_{\text{rotationnelle}}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \omega_k \left( \nu_k + \frac{d_k}{2} \right)}_{E_{\text{vibrationnelle}}}\quad (1.22)$$

Avec :

- A et B les constantes rotationnelles exprimées en cm<sup>-1</sup> :

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_a} \text{ et } B = \frac{h}{8\pi^2 c I_b}, \text{ h étant la constante de Planck.}$$

- $\nu_k$  le nombre quantique de vibration associé au  $k^{\text{ème}}$  mode de vibration.
- $\omega_k = E_i/hc$  est son nombre d'onde.
- $d_k$  est son degré de dégénérescence.  $d = 1$  si le mode de vibration  $k$  est non dégénéré, ou 2 s'il est doublement dégénéré.

### 3.4. Energie de vibration-rotation aux ordres supérieurs

Dans le calcul de l'énergie de vibration- rotation à l'ordre zéro, nous considérons seulement le cas du rotateur rigide et de l'oscillateur harmonique. En réalité, le rotateur rigide n'est pas parfaitement rigide. Quand la molécule tourne, il existe une force centrifuge qui tend à éloigner les atomes du centre de rotation, d'où l'augmentation du moment d'inertie. Il est alors important d'introduire les termes correctifs dits de distorsion centrifuge. En tenant compte de ces termes,

la précision des constantes de rotation d'un mode de vibration donné et le pouvoir de prédiction de la position des raies sont optimisés.

Les éléments matriciels diagonaux de l'Hamiltonien rotationnel donné par Aliev et Watson [ALI76] décrivent les niveaux d'énergie rotationnels d'un état vibrationnel isolé. L'Hamiltonien est représenté par un développement en puissances des opérateurs moment angulaire  $J, J_x, J_y, J_z$  et  $\pi_z$  ; il doit être à la fois un opérateur hermitien et invariant dans le temps. Ses termes doivent donc contenir des puissances paires du moment angulaire total.

Les niveaux d'énergie d'une molécule toupie symétrique sont présentées en fonction, d'une part, des constantes de rotation A et B, des constantes de distorsion centrifuge  $D_J, D_{JK}, D_K, H_{JK}, H_{KJ}, H_K, \dots$  et d'autre part, des constantes  $2(A\zeta), \eta_J, \eta_K \dots$

Pour un développement d'ordre 6, les éléments de matrice diagonaux de  $H$  d'un état vibrationnel  $n$  isolé non dégénéré dans la base des fonctions propres, s'écrivent comme [WAT77] :

$$E_n = E_{\text{vib}}^0 + BJ(J+1) + (A-B)K^2 - D_J J^2(J+1)^2 - D_{JK} J(J+1)K^2 - D_K K^4 + H_J J^3(J+1)^3 + H_{JK} J^2(J+1)^2 K^2 + H_{KJ} J(J+1)K^4 + H_K K^6 \quad (1.23)$$

Pour un état vibrationnel  $t$  doublement dégénéré, les éléments de matrice diagonaux de  $H$  d'ordre 6 sont définis comme :

$$E_n = E_{\text{vib}}^0 + BJ(J+1) + (A-B)K^2 - 2(A\zeta)Kl_t - D_J J^2(J+1)^2 - D_{JK} J(J+1)K^2 - D_{JK} J(J+1)K^2 - D_K K^4 + H_J J^3(J+1)^3 + H_{JK} J^2(J+1)^2 K^2 + H_{KJ} J(J+1)K^4 + H_K K^6 + \eta_J J(J+1)Kl_t + \eta_K K^3 l_t \quad (1.24)$$

Pour l'état fondamental, les éléments de matrice diagonaux de  $H$  d'ordre 6 sont sous la forme :

$$E_0(J, K) = B_0 J(J+1) + (A_0 - B_0)K^2 - D_J^0 J^2(J+1)^2 - D_{JK}^0 J(J+1)K^2 - D_K^0 K^4 + H_J^0 J^3(J+1)^3 + H_{JK}^0 J^2(J+1)^2 K^2 + H_{KJ}^0 J(J+1)K^4 + H_K^0 K^6 \quad (1.25)$$

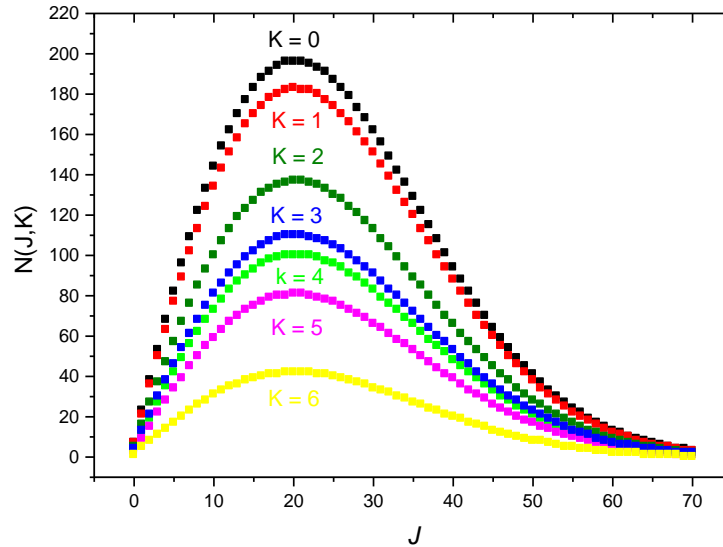
#### 4. Populations des niveaux d'énergie

La population  $N_{J,K}$  d'un niveau rotationnel, appartenant au niveau vibrationnel fondamental à l'équilibre thermique, dépend de l'énergie de ce niveau, de la température mais également du poids statistique :

$$N_{J,K} \propto g_{SN} g_{JK} e^{-E_r(J,K)/kT} \quad (1.26)$$

$E_r$  est l'énergie rotationnelle :  $g_{JK}$  est la dégénérescence de cet état. Celle-ci est due à la dégénérescence en  $M$  qui vaut  $(2J+1)$ , mais aussi au poids statistique  $g_{SN}$  ( $g_{SN} = g_{\text{nucl}}^I \cdot g_{\text{nucl}}^H$ ).

L'évolution de la population  $N_{J,K}$  en fonction du nombre quantique  $J$  dans le cas de CH<sub>3</sub>I est illustrée dans la **Figure (1.11)** pour quelques valeurs du nombre quantique  $K$  ( $K$  de 0 à 6).



**Figure 1.11** - Populations relatives d'un niveau rotationnel  $N(J, K)$  de CH<sub>3</sub>I.

La **Figure 1.11** montre un maximum se situant autour de  $J_{\text{max}} = 20$  correspondant au niveau le plus peuplé de l'état fondamental de CH<sub>3</sub>I. De plus, on constate que la population des niveaux décroît lorsque  $K$  augmente.

Ce maximum peut être obtenu en dérivant l'expression de la population par rapport à  $J$  :

$$\begin{aligned} \frac{d(N_{J,K}/N_0)}{dJ} = 0 &\Rightarrow 2e^{-\left[\frac{BJ(J+1)+(A-B)K^2}{K_B T}\right] \frac{hc}{K_B T}} - \frac{Bhc}{K_B T} (2J+1)^2 e^{-\left[\frac{BJ(J+1)+(A-B)K^2}{K_B T}\right] \frac{hc}{K_B T}} = 0 \\ &\Rightarrow J_{\text{max}} = \sqrt{\frac{k_B T}{2hcB}} - \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (1.27)$$

## 5. Règles de sélection

Les spectres de vibration-rotation sont constitués de transitions dipolaires électriques. Ces transitions ne peuvent avoir lieu que si elles obéissent à certaines conditions appelées **règles de sélection**.

L'absorption d'une radiation dipolaire au sein d'une molécule, c'est-à-dire le passage d'un état

$|v''l'', J''K''\rangle$  d'énergie  $E''$  vers un état  $|v'l', J'K'\rangle$  d'énergie  $E'$  par absorption d'un photon, est permise si au moins un des trois moments dipolaires de transition est différent de zéro :

$$\langle v''l'', J''K'' | \mu_A | v'l', J'K' \rangle \neq 0.$$

Le terme  $\mu_A$  est une composante du moment dipolaire projetée sur un axe du repère fixe ( $A = X, Y, Z$ ) du laboratoire.  $(v''l'')$ ,  $(v'l')$ ,  $J''K''$  et  $J'K'$  sont respectivement les nombres quantiques vibrationnels et rotationnels des niveaux inférieur et supérieur de la transition.

La molécule vibre et tourne, de sorte que le moment dipolaire ne coïncide plus avec le moment dipolaire permanent. On définit alors le trièdre lié à la molécule ( $a = x, y, z$ ) en rotation par rapport au trièdre fixe ( $A = X, Y, Z$ ). Les composantes du moment dipolaire dans le trièdre fixe seront exprimées en fonction de celles du trièdre mobile par la relation suivante :

$$\mu_A = \sum_{\alpha} \mu_a \cos(A, a) \quad (1.28)$$

où  $\cos(A, a)$  est le cosinus directeur de l'axe mobile  $Oa$  par rapport à l'axe fixe  $OA$ .

Une transition est dite permise si :

$$\mu_A \neq 0 \text{ si } \mu_a \neq 0 \text{ et } \cos(A, a) \neq 0$$

Divers auteurs [DEN26] ont calculé les moments de transition pour une toupie symétrique en utilisant les fonctions d'onde d'ordre 0 de vibration-rotation qui est le produit d'une fonction d'onde vibrationnelle par une fonction d'onde rotationnelle (interaction vibration - rotation négligée), on peut écrire alors :

$$\langle v''l'', J''K'' | \mu_A | v'l', J'K' \rangle = \sum_{\alpha} \langle v''l'' | \mu_a | v'l' \rangle \langle J''K'' | \cos(A, a) | J'K' \rangle \quad (1.29)$$

Dans ces conditions, les règles de sélection vibrationnelle et rotationnelle doivent être satisfaites séparément.

Considérons la molécule CH<sub>3</sub>I d'axe de symétrie OZ et de nombres quantiques  $i=J, K, M$  pour l'état initial et  $f=J', K', M'$  pour l'état final. Nous avons donc :

$$\mu_A \neq 0 \quad \text{si} \quad \langle J'K'M' | \cos(A, a) | JKM \rangle \neq 0 \quad (1.30)$$

Les règles de sélection décrivent le type de symétrie des niveaux de rotation-vibration impliqués dans chaque transition observée :

$$A_1 \leftrightarrow A_2, E \leftrightarrow E \quad (1.31)$$

Les transitions de type  $A_{1,2} \leftrightarrow E$ , ne sont pas autorisées. Nous en déduisons la règle de sélection nommée « règle d'Amat » [AMA60] :

$$\Delta K - \Delta \sum_t l_t = pN, \quad p = (\pm 1, \pm 2, \dots) \quad (1.32)$$

où  $N$  est l'ordre de l'axe de symétrie de la molécule ( $N = 3$  pour CH<sub>3</sub>I).

Ces règles de sélection diffèrent suivant le type de la bande de vibration.

### 5.1. Cas d'une bande perpendiculaire

Dans ce cas, la variation du moment dipolaire est perpendiculaire à l'axe de symétrie  $C_3$  de la molécule. La transition fait intervenir les composantes  $\mu_x$  et  $\mu_y$ . Nous pouvons donc écrire :

$$\mu_A \neq 0 \quad \Leftrightarrow \quad \cos(Ax) \neq 0 \quad \text{ou} \quad \cos(Ay) \neq 0$$

Nous pouvons montrer que, dans ce cas, les règles de sélection s'écrivent :

$$\Delta K = \pm 1 \quad \text{et} \quad \Delta l = \pm 1, \quad \Delta J = 0, \pm 1 \quad (1.33)$$

### 5.2. Cas d'une bande parallèle

Pour une bande parallèle, la variation du moment dipolaire est parallèle à l'axe de symétrie  $C_3$ . Une transition est permise si :

$$\cos(Az) \neq 0$$

$$\text{Les règles de sélection sont : } \begin{cases} \Delta K = 0, \Delta J = \pm 1 \text{ si } K = 0, \\ \Delta l = 0, \pm 3, \pm 6, \dots \end{cases} \quad (1.34)$$

L'iodure de méthyle possède aussi un spectre de rotation pure qui est dû à l'interaction entre le moment dipolaire permanent et l'onde électromagnétique. Dans ce cas, les règles de sélections sont :

$$\Delta K = 0, \quad \Delta l = 0 \quad \text{et} \quad \Delta J = \pm 1 \quad (1.35)$$

A ces règles s'ajoutent également des règles de sélection pour les transitions interdites c'est-à-dire rendues permises par les interactions de type  $k$  et/ou de type  $l$  et/ou de Coriolis, couplant des niveaux entre eux à des valeurs de  $K$  et  $l$  différentes. Nous pouvons souligner le fait que plus ces interactions sont fortes, plus les mélanges entre états dans les fonctions propres sont importants, et plus ces transitions « interdites » peuvent devenir intenses et nombreuses.

De plus, l'observation de telles transitions permet d'améliorer la détermination des constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge. Ces transitions sont régies par les règles suivantes (voir **Table 1.5**) :

$$\begin{aligned} \Delta K = \pm 2, \Delta l = \pm 1 \text{ et } \Delta J = 0, \pm 1 & \quad \text{Pour une bande perpendiculaire.} \\ \Delta K = \pm 3, \Delta l = 0 \text{ et } \Delta J = 0, \pm 1 & \quad \text{Pour une bande parallèle.} \end{aligned} \quad (1.36)$$

## 6. Nomenclature des transitions rovibrationnelles

La nomenclature utilisée pour désigner les transitions ro-vibrationnelles correspond à la notation :

$${}^{\Delta K} \Delta J(J, K) \quad (1.37)$$

Nous remplaçons les  $\Delta K$  et  $\Delta J$  par les lettres P, Q et R lorsqu'ils valent respectivement -1, 0, 1.

Par exemple :

$$\begin{cases} \Delta J = -1, \Delta K = +1, J = 3 \text{ et } K = 2 \Rightarrow {}^R P(3, 2) \\ \Delta J = +1, \Delta K = -1, J = 2 \text{ et } K = 1 \Rightarrow {}^P R(2, 1) \end{cases}$$

Les transitions de vibration-rotation permises des molécules de la classe des toupies symétriques sont données dans la **Table 1.5**.

**Table 1.5** - Règles de sélection des transitions ro-vibrationnelles « permises »

		$\Delta J = -1$	$\Delta J = 0$	$\Delta J = +1$
<b>Bande parallèle</b> $\sum_t \Delta l_t = 3p$	$\Delta K = 0$	${}^Q P(J, K)$	${}^Q Q(J, K)$	${}^Q R(J, K)$
<b>Bande perpendiculaire</b> $\Delta K - \sum_t \Delta l_t = 3p$	$\Delta K = +1$	${}^R P(J, K)$	${}^R Q(J, K)$	${}^R R(J, K)$
	$\Delta K = -1$	${}^P P(J, K)$	${}^P Q(J, K)$	${}^P R(J, K)$

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

**Table 1.6** - Règles de sélection des transitions ro-vibrationnelles « permises par perturbation »

<b>Bande parallèle</b>	Branche Q ( $\Delta J = 0$ )	$\Delta K = \pm 3 \rightarrow {}^{T \text{ ou } N} Q$
	Branche R, P ( $\Delta J = \pm 1$ )	$\Delta K = \pm 3 \rightarrow {}^{T \text{ ou } N} R \text{ ou } P$
<b>Bande perpendiculaire</b>	Branche Q ( $\Delta J = 0$ )	$\Delta K = \pm 3 \rightarrow {}^{T \text{ ou } N} Q$
		$\Delta K = \pm 2 \rightarrow {}^{S \text{ ou } O} Q$
	Branche R, P ( $\Delta J = \pm 1$ )	$\Delta K = \pm 3 \rightarrow {}^{T \text{ ou } N} R \text{ ou } P$
		$\Delta K = \pm 2 \rightarrow {}^{S \text{ ou } O} R \text{ ou } P$



## C. Profil de raies

La forme d'une raie d'absorption est caractérisée par sa position, un profil analytique normalisé et par d'autres paramètres (largeur, déplacement, etc.). Ces paramètres sont le reflet des différents phénomènes physiques se produisant dans un système gazeux composé d'une molécule absorbante et d'une ou plusieurs molécules perturbatrices.

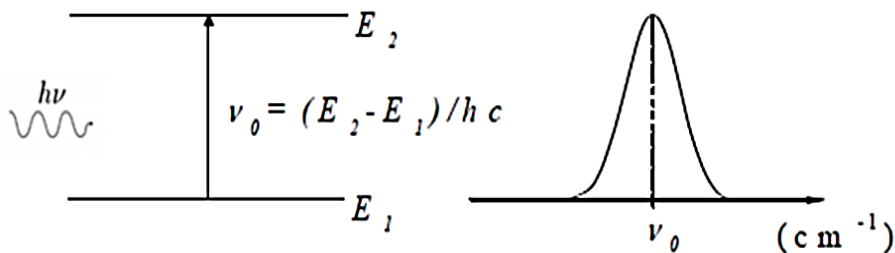
Pour la détermination précise des paramètres de raies, il faut prendre en compte d'autres effets plus fins qui ont été mis en évidence avec l'amélioration des techniques expérimentales comme le déplacement collisionnel des raies d'absorption ou les effets d'interférence. La mesure de ces paramètres est basée sur loi d'absorption de Beer-Lambert [ROB96].

### 1. Loi d'absorption de Beer-Lambert

La spectroscopie d'absorption est basée sur l'interaction rayonnement-matière. La transition radiative d'un état initial  $E_1$  à un état final  $E_2$  correspond à une absorption d'une portion du rayonnement incident au voisinage du nombre d'onde  $\nu_0$  donnée par la relation :

$$\nu_0 = \frac{E_2 - E_1}{hc} \quad (1.38)$$

Néanmoins, l'absorption n'est jamais purement monochromatique mais a lieu également pour les nombres d'ondes voisins de  $\nu_0$ . Le **Figure 1.12** montre un exemple d'une raie d'absorption autour de  $\nu_0$ .



**Figure 1.12** - Raie d'absorption moléculaire correspondant à la transition entre les niveaux  $E_1$  et  $E_2$ .

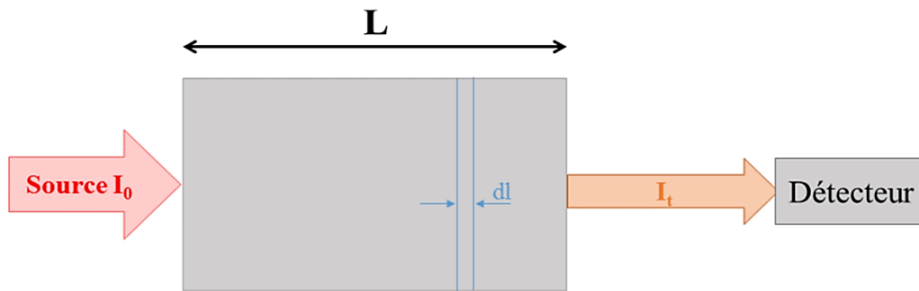
Dans la loi de Beer-Lambert, la variation  $dI(\nu)$  de l'intensité lumineuse d'un rayonnement monochromatique, de fréquence  $\nu$ , traversant une colonne de gaz homogène d'épaisseur élémentaire  $dl$ , est proportionnelle à l'épaisseur de cette couche et à l'intensité  $I(\nu)$  de ce rayonnement :

$$dI(\nu) = -K(\nu)I(\nu)dl \quad (1.39)$$

$K(\nu)$  est le coefficient d'absorption exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ . En intégrant l'équation précédente, nous pouvons établir une loi de variation de l'intensité lumineuse due à la traversée d'une couche absorbante d'épaisseur finie  $L$  (**Figure 1.13**) :

$$I_t(\nu) = I_0(\nu)e^{-K(\nu)L} \quad (1.40)$$

$I_0(\nu)$  est l'intensité du rayonnement incident et  $I_t(\nu)$  est l'intensité transmise après la traversée du milieu absorbant sur une épaisseur  $L$  du milieu.



**Figure 1.13** - Représentation schématique du transfert radiatif.

## 2. Coefficient d'absorption intégré et profil normalisé

Nous définissons l'intensité ou coefficient d'absorption intégré  $S$  d'une raie isolée, centrée en  $\nu_0$  par :

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} K(\nu)d\nu \quad (1.41)$$

Selon l'hypothèse de Beer Lambert, nous pouvons écrire le coefficient intégré comme étant proportionnel au nombre de molécules du gaz absorbant. Nous pouvons alors exprimer le coefficient d'absorption intégré  $S$  d'une raie en fonction de la pression  $P$  de ce gaz :

$$S = S_0 P \quad (1.42)$$

Avec  $S_0$  l'intensité absolue ou force de la raie.

Le profil spectral d'une raie d'absorption est obtenu en exprimant analytiquement le coefficient d'absorption  $K(\nu)$  autour de  $\nu_0$ . Le profil spectral normalisé  $\Phi(\nu - \nu_0)$  est défini par :

$$K(\nu - \nu_0) = S\Phi(\nu - \nu_0) \quad \text{avec} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(\nu - \nu_0)d\nu = 1 \quad (1.43)$$

## 3. Facteurs d'élargissement

Comme mentionné ci-dessus, une transition spectrale n'est pas exactement monochromatique mais possède une certaine largeur dans l'échelle des nombres d'onde. Cet élargissement est dû

à plusieurs phénomènes physiques [THO99]. Il faut mentionner aussi qu'au cours de l'expérience, le spectromètre utilisé va créer une déformation supplémentaire du profil de la raie. En effet, le signal observé à la sortie du spectromètre résulte de la convolution entre la transmission réelle et la fonction d'appareil du dispositif.

### 3.1. Elargissement naturel

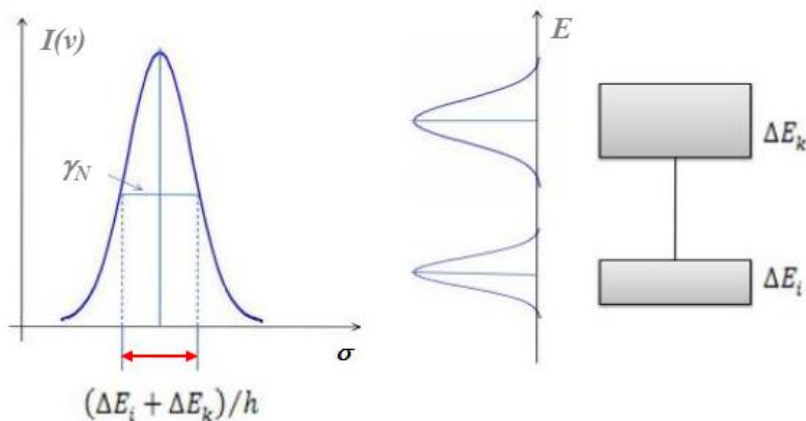
Du côté classique, l'élargissement naturel résulte du freinage de l'électron oscillant qui perd son énergie par rayonnement. Du côté quantique, cet élargissement naturel est dû à la durée de vie finie d'un niveau d'énergie excité. En effet, un électron qui est sur un niveau excité d'une molécule ne peut pas y rester indéfiniment car il possède une durée de vie  $\tau$ . Un processus de désexcitation s'enclenchera au bout de ce temps vers l'état fondamental. D'après l'inégalité de Heisenberg, la durée de vie finie  $\tau$  entraîne une incertitude sur la position de la raie d'absorption qui est ainsi élargie ( **Figure 1.14** ) :

$$\Delta E \cdot \tau \geq \hbar \quad (1.44)$$

$\Delta E$  est l'incertitude sur la valeur de l'énergie du niveau (en J) et  $h$  est la constante de Planck ( $h=6,6262 \cdot 10^{-34}$  J.s). L'incertitude sur le nombre d'onde d'une transition donne la demi-largeur à mi-hauteur naturelle  $\gamma_N$  [GRI83] :

$$\gamma_N = \frac{\Delta E_1 + \Delta E_2}{hc} = \frac{1}{2\pi c \tau} = \frac{1}{2\pi c} \left( \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \right) \quad (1.45)$$

Avec  $\tau_1$  et  $\tau_2$  sont les temps de vie naturels des niveaux inférieur et supérieur de la transition étudiée d'énergies respectifs  $E_1$  et  $E_2$ .



**Figure 1. 14** - L'incertitude sur la position des niveaux d'énergie due à leur temps de vie limité entraîne l'élargissement naturel des raies d'absorption.

De façon plus quantitative, nous pouvons déterminer le profil théorique associé à l'élargissement naturel en modélisant la molécule absorbante comme un oscillateur harmonique amorti de fréquence  $\nu_0$ , dont la constante d'amortissement est liée à la largeur naturelle de la raie. L'amplitude d'oscillation  $x(t)$  étant amortie, il y a un étalement des fréquences absorbées autour de  $\nu_0$ . On peut montrer que la distribution en fréquence des radiations absorbées est liée à la transformée de Fourier de  $x(t)$  [DEM81]. On trouve ainsi un profil de raie normalisé associé à l'élargissement naturel décrit par une distribution lorentzienne [WEI30] :

$$\Phi_N(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_N}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma_N^2} \quad (1.46)$$

Dans l'IR, la durée de vie des transitions rovibrationnelles est de l'ordre de  $10^{-4}$  s, la largeur de raie correspondante est de l'ordre de  $10^{-8}$  cm<sup>-1</sup>. En réalité, la largeur d'une raie est toujours très supérieure à cette largeur naturelle en raison des autres causes d'élargissement, principalement les effets de pression (effets collisionnels) et de l'agitation thermique des molécules (effet Doppler).

### 3.2. Elargissement par effet Doppler

L'élargissement Doppler est un effet dû à l'agitation thermique à faible pression. En effet, l'effet Doppler est dû au mouvement libre des molécules qui se déplacent avec des vitesses différentes dans l'axe d'observation (Ox) confondu avec la direction de propagation du rayonnement électromagnétique. Par effet Doppler, le nombre d'onde  $\nu$  du rayonnement absorbé est décalé par rapport au nombre d'onde  $\nu_0$  correspondant à la transition étudiée [MIS08] :

$$\nu = \nu_0 \left( 1 \pm \frac{V_x}{c} \right) \quad (1.47)$$

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

La vitesse des molécules à la température ambiante et pour des pressions faibles, suivant la direction des photons incidents, répond à la distribution de Maxwell-Boltzmann. Cette distribution entraîne une dispersion des nombres d'onde, facilitant la transition énergétique par effet Doppler. En utilisant la théorie cinétique des gaz, c'est-à-dire la distribution des vitesses, nous pouvons prouver que le profil spectral associé à l'élargissement Doppler a une forme gaussienne dont l'expression normalisée est :

$$\Phi_D(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[ \frac{-\ln 2 (\nu - \nu_0)^2}{\gamma_D^2} \right] \quad (1.48)$$

Le terme  $\gamma_D$  caractérise la demi-largeur à mi-hauteur du profil Doppler typiquement de l'ordre de  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  dans le domaine infrarouge. Cet élargissement est donc bien plus important que celui vu précédemment. Il est donné par [SMI85] :

$$\gamma_D = \left( \frac{\nu_0}{c} \right) \sqrt{\frac{2RT \ln 2}{M}} = 3.581 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (1.49)$$

R est la constante des gaz parfaits, M la masse moléculaire et T la température en K.

Nous remarquons que  $\gamma_D$  est indépendante de la pression. Cet effet est prépondérant pour des pressions très faibles ( $< 0.5 \text{ mbar}$ ). Ce profil n'est plus valide dès que la pression du gaz augmente car, dans ce cas, le temps durant lequel la vitesse des molécules reste constante est faible devant la durée de vie dans le niveau supérieur de la transition. Néanmoins, ce profil reste valide dans les conditions naturelles de la haute stratosphère et de la mésosphère.

### 3.3. Élargissement et déplacement dus aux collisions

Lorsque les molécules entrent en collision, la population des niveaux d'énergie internes de chaque molécule se retrouve modifiée, provoquant ainsi des déphasages successifs de la radiation absorbée ou émise. En effet, quand la pression du gaz augmente, il faut prendre en considération les collisions instantanées entre les molécules qui provoquent une diminution de la durée de vie des molécules dans un état d'énergie connu, et conduisent à des déplacements de leurs niveaux d'énergie puisque les modifications de population ne sont pas identiques pour les niveaux inférieur et supérieur de la transition. Ces déplacements entraînent un élargissement supplémentaire de la raie, nommé élargissement collisionnel, ainsi qu'un éventuel déplacement du centre de la raie.

Le profil spectral peut être modélisé par une fonction de Lorentz comme décrite ci-dessous [LOR06] :

$$\Phi_c(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_c}{\gamma_c^2 + (\nu - \nu_0 - \delta_c)^2} \quad (1.50)$$

où  $\gamma_c$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) est la demi-largeur à mi-hauteur du profil et  $\delta_c$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) est le déplacement collisionnel du centre du profil induit par collision.

Dans le cas d'un gaz pur, l'élargissement et le déplacement en fréquence de la raie sont proportionnels à la pression du gaz :

$$\gamma_c = \gamma_0 P \quad (1.51)$$

$$\delta_c = \delta_0 P \quad (1.52)$$

où  $\gamma_0$  et  $\delta_0$  désignent respectivement les coefficients d'auto-élargissement et d'auto-déplacement.

Dans le cas d'un mélange de plusieurs gaz, où seul le gaz étudié est actif dans le domaine spectral considéré, et en se limitant à l'approximation des gaz parfaits [COL03], l'expression de la demi-largeur à mi-hauteur collisionnelle s'écrit :

$$\gamma_c = \gamma_0 P + \sum_{i=1}^n \gamma_0^i P_i \quad (1.53)$$

Le déplacement du centre de la raie s'exprime comme la somme de plusieurs termes proportionnels à la pression partielle de chacun des constituants du mélange :

$$\delta_c = \delta_0 P + \sum_{i=1}^n \delta_0^i P_i \quad (1.54)$$

où  $\gamma_0^i$  et  $\delta_0^i$  sont respectivement les coefficients d'élargissement et de déplacement par le  $i^{\text{ème}}$  gaz perturbateur.  $P_i$  est sa pression partielle.

Généralement, le profil de Lorentz suit une approximation qui consiste à négliger la durée des collisions ( $\sim 10^{-12}$  s) par rapport à l'intervalle de temps entre celles-ci. Cette approximation, dite « approximation d'impact », est valide pour des collisions en majorité binaires.

#### 4. Profil de Voigt

En réalité, les trois profils présentés ci-dessus permettent de prendre en compte des effets d'élargissement bien différents. 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 deux autres élargissements (Doppler et collisionnelle). A haute pression, les effets de pression sont donc dominants et le profil Lorentzien sera plus adapté. Par contre, à faible pression, les collisions intermoléculaires sont rares et les effets de collision vont être négligeables devant l'effet Doppler. Un profil Gaussien sera donc plus adéquat.

Pour des pressions intermédiaires (entre 0.5 et 100 mbar), Voigt a suggéré de présenter les raies d'émission ou d'absorption par un produit de convolution d'une lorentzienne et d'une gaussienne associé à l'effet Doppler, appelé profil de Voigt [ARM67] :

$$\Phi_V(v - v_0) = \Phi_D(v - v_0) \otimes \Phi_G(v - v_0) = AK(x, y) \quad (1.55)$$

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

$$\left. \begin{aligned} A &= \frac{1}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \\ x &= \sqrt{\ln 2} \frac{(v - v_0)}{\gamma_D} \\ y &= \sqrt{\ln 2} \frac{\gamma_L}{\gamma_D} \end{aligned} \right\} K(x,y) = \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{y^2 + (x-t)^2} dt \quad (1.56)$$

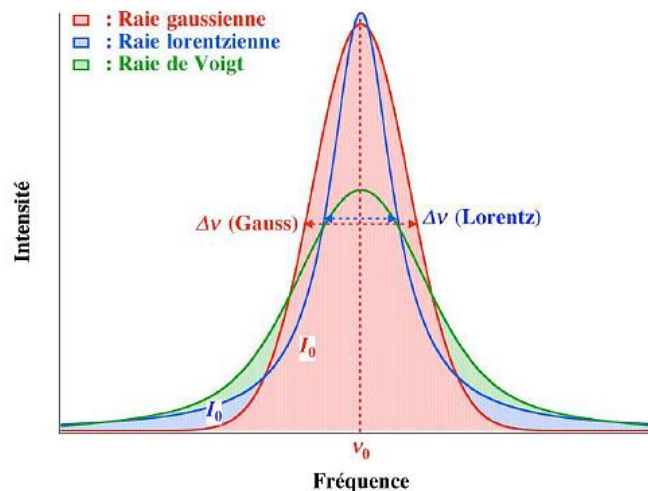
Ce profil peut également être exprimé comme la partie réelle de la fonction de probabilité complexe  $W(\varepsilon = x + iy)$  :

$$\Phi_v(v - v_0) = A \operatorname{Re}[W(x, y)] \quad (1.57)$$

$$\text{Où} \quad W(x, y) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{x + iy - t} dt \quad (1.58)$$

Cette fonction a été évaluée grâce à l'algorithme de Hui [HUI78] dont le principe suivi consiste à écrire la fonction  $W$  sous forme d'un rapport entre deux polynômes complexes. Une étude complète de ce profil a été faite aussi par Armstrong [ARM67]. Ce profil tend vers un profil gaussien lorsque  $y$  tend vers 0 et vers un profil lorentzien lorsque  $y$  tend vers l'infini.

La **Figure 1.15** montre une comparaison entre les profils gaussien (Doppler), lorentzien et le profil de Voigt normalisés. Actuellement, le profil de Voigt reste le profil le plus couramment utilisé par les spectroscopistes.



**Figure 1.15** - Comparaison des profils spectraux de type lorentzien, gaussien et de Voigt normalisés, pour une même surface et même largeur à mi-hauteur.

## 5. Profil de raie prenant en compte des effets plus fins : effets de vitesse

Grâce aux performances actuelles des spectromètres à très haute résolution, des effets fins ont pu être observés. Des profils de raies plus élaborés qui tiennent compte de la corrélation entre l'effet Doppler et l'effet des collisions (effet Dicke) sont utilisés.

### 5.1. Rétrécissement collisionnel : effet Dicke

Lorsque nous quittons le domaine Doppler pour des pressions plus élevées, les collisions entre molécules deviennent de plus en plus nombreuses et la molécule se trouve aussi « confinée » dans un petit volume de l'espace pendant un certain temps de sorte que son libre parcours moyen  $l$  diminue et la condition  $\lambda/2\pi \gg l$  est satisfaite. Sous l'effet des chocs, le mouvement d'une molécule devient plus aléatoire et la vitesse de la molécule, selon une direction, diminue. Nous observons alors un rétrécissement de la raie spectrale par rapport à celle obtenue avec un profil Doppler connu par rétrécissement collisionnel ou par effet Dicke [DIC53].

Des modèles analytiques qui prennent en compte simultanément les effets d'élargissement Doppler et de rétrécissement collisionnel ont été développés entre autre par Galatry [GAL61] (modèle des collisions douces) et Rautian et Sobel'man [RAU67] (modèle des collisions dures).

### 5.2. Modèle de Galatry

Le modèle de Galatry [GAL61] appelé aussi modèle des « collisions douces » a été formulé afin d'étendre l'effet Dicke au régime des basses pressions. Ce modèle est adopté pour décrire le mouvement de molécules lourdes dans un bain de molécules légères puisqu'il néglige le changement de phase de la radiation après chaque choc. Les vitesses avant et après la collision sont fortement corrélées, si bien que si l'on regarde une collision unique, cet effet est tout à fait négligeable.

Ce modèle utilise un paramètre  $\beta$  qui rend compte de l'importance du rétrécissement. Ce paramètre est proportionnel à la fréquence effective des collisions qui définit le temps nécessaire à la molécule pour perdre la mémoire de sa vitesse initiale  $\tau_v = \frac{1}{c\beta}$ .

Le profil de Galatry s'exprime comme [GAL61] :

$$\Phi_G(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \operatorname{Re} \left[ \int_0^{+\infty} \exp \left( -ixt - yt + \frac{1}{2z^2} (1 - zt - \exp(-zt)) \right) dt \right] \quad (1.59)$$



où  $z = \sqrt{\ln 2} \frac{\beta}{\gamma_D}$ ,  $x$  et  $y$  sont les paramètres réduits du profil de Voigt (Eq. (1.56)).

### 5.3. Modèle de Rautian

Le modèle de Rautian [RAU67] décrit l'effet Dicke dans le cas des collisions fortes, pour lesquelles la mémoire de la vitesse est totalement perdue après chaque collision, et dont la variation de vitesse pendant la collision est de l'ordre de la vitesse thermique. Il s'applique donc plus particulièrement à l'étude du comportement des molécules actives légères dans un gaz de molécules perturbatrices lourdes. Nous parlerons du modèle de « collisions dures ». Chaque collision change considérablement la vitesse de la molécule, contrairement au cas des collisions douces où les vitesses avant et après le choc sont indépendantes.

Ce modèle introduit un paramètre de rétrécissement  $\zeta$  (cm<sup>-1</sup>) qui n'est autre que la fréquence réelle des collisions. L'importance du choc provoque une rupture de l'onde émise ou absorbée en un ensemble de trains d'onde incohérents de durée  $\tau_v = \frac{1}{c\zeta}$ .

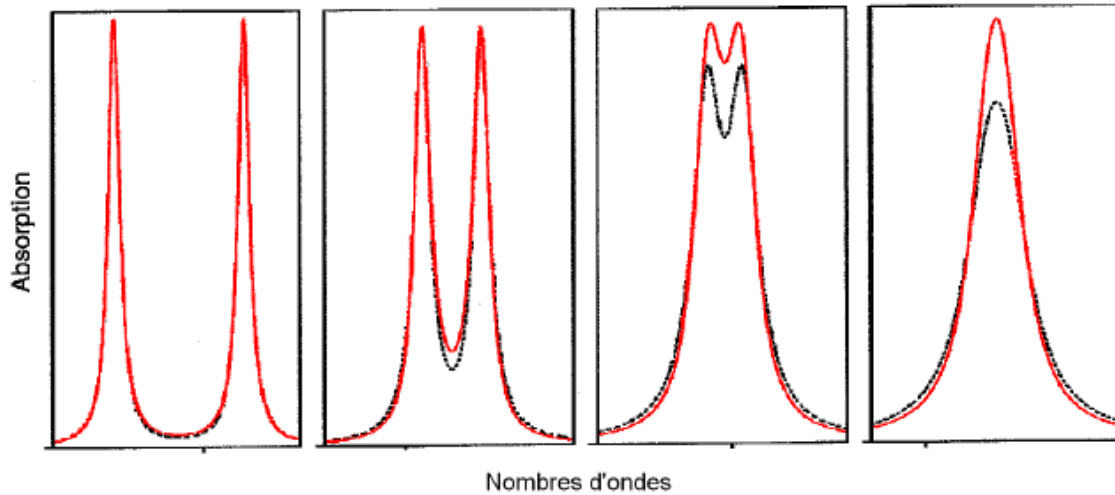
Le profil de Rautian s'exprime comme [RAU67] :

$$\Phi_R(x, y, z') = \operatorname{Re} \left[ \frac{W(x, i(y+z'))}{1 - \sqrt{\pi} z' W(x, i(y+z'))} \right] \quad (1.60)$$

avec  $z' = \sqrt{\ln 2} \frac{\zeta}{\gamma_D}$ ,  $W(x, i(y+z'))$  la fonction de probabilité complexe introduite dans l'équation (1.58), et  $x$  et  $y$  étant définis comme indiqué dans l'équation (1.56).

## 6. Raies non isolées : Effet d'interférences

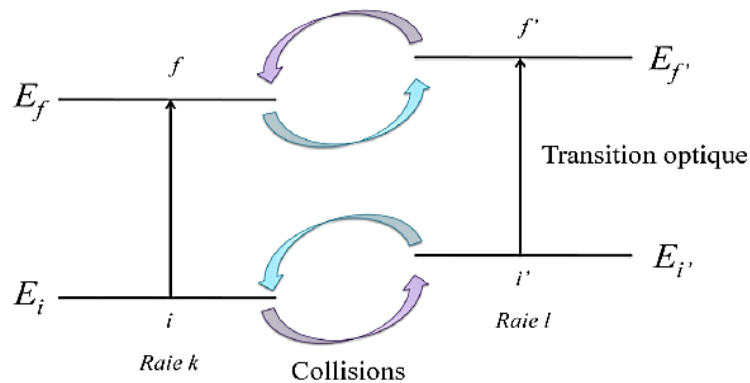
A des pressions élevées, les transitions d'une même bande, très proches les unes des autres, sont assez élargies par des collisions afin que leurs spectres se recouvrent, même à des pressions modérées. Dans ces conditions, les raies ne sont plus isolées et il existe un phénomène d'interférence ou couplage entre les raies. La **Figure 1.16** montre les différents cas possibles : plus la pression est élevée, plus l'élargissement collisionnel est fort, et plus l'interférence est importante.



**Figure 1. 16** - Effet du line mixing sur deux transitions. La pression est multipliée par 3 dans chaque cas en partant de la gauche. Le profil théorique (tracé rouge) prend en compte un effet de line mixing comparé au tracé noir [BRA12].

Les effets d'interférence entre les transitions optiques sont généralement décrits par les éléments non diagonaux de la matrice de relaxation  $W$ , qui représente les interactions entre la molécule radiative et la molécule perturbatrice [HAR08], alors que les parties réelles et imaginaires des termes diagonaux représentent les élargissements et les déplacements de raies isolées induits par la pression.

La **Figure 1.17** illustre une interprétation quantique du phénomène d'interférence entre 2 raies  $k$  et  $l$ . La molécule absorbe un photon, de fréquence  $\nu$  afin de passer d'un niveau rotationnel initial  $i$  à un niveau rotationnel final  $f$ . Mais il lui est également possible de passer du niveau  $i$  au niveau  $i'$  sous l'effet des chocs, d'absorber un photon de fréquence  $\nu_{i'f'} = E_{f'} - E_{i'}$  pour atteindre le niveau  $f'$ , et de retomber au niveau  $f$  sous l'effet des interactions moléculaires. Tout ceci se passe à condition que les fréquences des raies  $\nu_k$  et  $\nu_l$  et les niveaux  $i$  (ou  $f$ ) et  $i'$  (ou  $f'$ ) ne soient pas trop éloignées. Ce mécanisme de transfert d'intensités entre les raies définit l'effet d'interférence.



**Figure 1. 17** - Phénomène d'interférence dans le cas de deux transitions optiques.

## **Conclusion**

Dans ce chapitre, les propriétés de symétrie, la géométrie de CH<sub>3</sub>I, les différents modes de vibration ainsi que la structure de l'Hamiltonien de vibration-rotation ont été présentés. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons d'abord défini la notion de profil d'une raie d'absorption. Nous avons ensuite abordé les différents phénomènes physiques se produisant dans les mélanges gazeux ainsi que leurs effets sur la forme des raies et les différents profils théoriques qui peuvent être utilisés : le profil de Voigt et les profils de Galatry et de Rautian qui tiennent compte des effets de variation de vitesse. Enfin nous avons terminé avec les effets d'interférences.

## REFERENCES DE CHAPITRE 1

- [ALA89] Alanko S, Horneman VM, Kauppinen J, *J. Mol. Spectrosc.* **135**, 76-83 (1989).
- [ALA96] Alanko S, *J. Mol. Spectrosc.* **117**, 263-279 (1996).
- [ALA99] Alanko S, PhD, « *High Resolution Infrared Spectroscopy on the Fundamental Bands of <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>I* », Oulu, 1999.
- [ALI76] Aliev MR, Watson JKG, *J. Mol. Spectrosc.* **61**, 29 (1976).
- [AMA03] Amachi S, Kasahara M, Hanada S, Kamagata Y, Shinoyama H, Fujii T, Muramatsu Y, *Environ. Sci. Technol.* **37**, 3885-3890 (2003).
- [AMA60] Amat GCompt, *Rend. Acad. Sci.* **250**, 1439 (1960).
- [AND96] Andrae MO, Atlas E, Harris GW, Helas G, Kock A, Koppmann R, Maenhaut W, Manø S, Pollock WH, Rudolph J, Scharffe D, Schebeske G, Welling M, *J. Geophys. Res.* **101**, 23603-23613 (1996).
- [ARI78] Arimondo E, Glorieux P, Oka T, *Phys. Rev.* **A17**, 1375-1393 (1978).
- [ARM67] Armstrong BH, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **7**, 61 (1967).
- [BAK01] Baker AR, Tunnicliffe C, Jickells TD, *J. Geophys. Res.* **106**, 28743-28749 (2001).
- [BAR52] Barrow GM, Mckean DC, « *Proceedings of The Royal Society of London. Serie A. Mathematical, Physical, Sciences* », **213**, 27-41, 1952.
- [BEL02] Bell N, Hsu L, Jacob DJ, Schultz MG, Blake DR, Butler JH, King DB, Lobert JM, Maier-Reimer E, *J. Geophys. Res.* **107**(D17), 4340 (2002).
- [BEL00] Belli S, Buffa G, Di Lieto A, Minguzzi P, Tarrini O, Tonelli M, *J. Mol. Spectrosc.* **201**, 314-318 (2000).
- [BES10] Besri M, *Acta. Hortic.* **882**, 535-543 (2010).
- [BLA96] Blake NJ, Blake DR, Sive BC, Chen TY, Rowland FS, Collins JE, Sachse GW, Anderson BE, *J. Geophys. Res.* **101**, 24151-24164 (1996).
- [BLA96] Blake DR, Blake NJ, Smith JrTW, Wingenter OW, Rowland JFS, *J. Geophys. Res.* **101**, 4501-4514 (1996).
- [BLA01] Blake N, Blake D, Simpson L, Lopez J, Johnston N, Swanson A, Katzenstein A, Meinardi S, Sive B, Colman J, Atlas E, Flocke F, Vay S, Avery M, Rowland F, *J. Geophys. Res.* **106**, 32627-32644 (2001).
- [BOU18] Boughdiri A, Manceron L, Maaroufi N, Rotger M, Aroui H, *J. Mol. Spectrosc.* **221**, 147-154 (2018).
- [BRO90] Brown AC, Canosa-Mas CE, Wayne RP, *Atmos. Environ.* **24A**, 361-367 (1990).
- [BRO62] Brown RG, Edwards TH, *J. Chem. Phys.* **37**, 1029 (1962).
- [BRA12] BRAY C, PhD, « *Dynamique collisionnelle en phase diluée et application à la spectroscopie de molécules d'intérêt atmosphérique* », Paris, 2012.
- [BUF88] Buffa G, Lieto ADi, Minguzzi P, Tarrini O, Tonelli M, *Phys. Rev.* **37**, 3790-3794 (1988).
- [BUN98] Bunker PR, Jensen P, « *Molecular Symmetry and Spectroscopy* », NRC-CNRC Research Press, 1998.
- [CAR98] Carocci S, Di Lieto A, De Fanis A, Minguzzi P, Alanko S, and Pietila J, *J. Mol. Spectrosc.* **191**, 368-373 (1998).
- [CHA80] Chameides WL, Davis DD, *J. Geophys. Res.* **85**, 7383-7398 (1980).
- [CLE09] Clerbaux C, Boynard A, Clarisse L, George M, Hadji-Lazaro J, Herbin H, Hurtmans D, Pommier M, Razavi A, Turquety S, Wespes C, Coheur P F, *Atmos. Chem. Phys.* **9**, 6041-6054 (2009).
- [COL01] Colman J, Swanson A, Meinardi S, Sive B, Blake D, Rowland F, *Anal. Chem.* **73**, 3723-3731 (2001).
- [COL03] Colmont JM, Bakri B, Rohart F, Wlodarczyk G, *J. Mol. Spectrosc.* **220**, 52 (2003).

- [COT03] Cotter ESN, Canosa-Mas CE, Manners CR, Wayne RP, Shallcross DE, *Atmos. Environ.* **37**, 1125-1133 (2003).
- [DEM81] Demtroder W, « *Laser Spectroscopy-Basics Concepts and instrumentation* », F.P. Schafer, New York, **78**, 1981.
- [DEN26] Dennison DM, *Phys. Rev.* **28**, 318 (1926).
- [DIC53] Dicke RH, *Phys. Rev.* **89**, 472 (1953).
- [DIC57] Dickson AD, Mills IM, Crawford B, *J. Chem. Phys.* **27**, 445-455 (1957).
- [DIM01] Dimmer CH, Simmonds PG, Nickless G, Bassford MR, *Atmos. Environ.* **35**, 321-330 (2001).
- [DOW02] Dowd CD, Jimenez JL, Bahreini R, Flagen RC, Seinfeld JH, Hämeri K, Pirjola L, Kulmala M, Jennings SG, Hoffmann KJ, *Nature.* **417**, 632-636 (2002).
- [DUB81] Dubrulle A, Burie J, Boucher D, Herlemont F, Demaison J, *J. Mol. Spectrosc.* **88**, 394-401 (1981).
- [GAL61] Galatry L, *Phys. Rev.* **122**, 1218-23 (1961).
- [GAR15] Gareau BJ, *J. Environ. Stud. Sci.* **5**, 2 (2015).
- [GIL96] Gilles MK, Turnipseed AA, Talukdar RK, Rudich Y, Villalta PW, Huey LG, Burkholder JB, Ravishankara AR, *J. Phys. Chem.* **100**, 14005-14015 (1996).
- [GOR48] Gordy W, Simmons JW, Smith AG, *Phys. Rev.* **74**, 243 (1948).
- [GOR17] Gordon IE, Rothman LS, Hill C, Kochanov RV, Tana Y, Bernath PF, Birk M, Boudon V, Campargue A, Chance KV, Drouin BJ, Flaud JM, Gamache RR, Hodges JT, Jacquemart D, Perevalov VI, Perrin A, Shine KP, Smith MA, Ten-nyson J, Toon GC, Tran H, Tyuterev VG, Barbe A, Császár AG, Devi VM, Furtenbacher T, Harrison JJ, Hartmann JM, Jolly A, Johnson TJ, Karman T, Kleiner I, Kyuberis AA, Loos J, Lyulin OM, Massie ST, Mikhailenko SN, Moazzen-Ahmadi N, Müller HSP, Naumenko OV, Nikitin AV, Polyansky OL, Rey M, Rotger M, Sharpe SW, Sung K, Starikova E, Tashkun SA, Vander Auwera J, Wagner G, Wilzewski J, Wcisło P, Yuh S, Zak EJ, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **203**, 3-69 (2017).
- [GRI83] Griffiths PR, *Science.* **222**, 297 (1983).
- [GSC85] Gschwend PM, MacFarlane JK, Newman KA, *Science.* **227**, 1033-1035(1985).
- [GUE05] Guentay S, Cripps RC, Jäckel B, Bruchertseifer H, *Chimia.* **59**, 957-965 (2005).
- [HAL67] Haller WA, Perkins RW, *Health. Phys.* **13**, 733-738 (1967).
- [HAL95] Hall B, Bloom NS, Munthe J, *Water. Air. Soil. Poll.* **80**, 337-341 (1995).
- [HAR85] Harper DB, *Nature.* **315**, 55-57 (1985).
- [HAR08] Hartmann JM, Boulet C, Robert D, « *Collisional effects on molecular spectra laboratory experiments and models consequences for applications* », Amsterdam, **432**, 2008.
- [HAR66] Hart AW, Gergel MG, Clarke J, « *Iodine, In R. E. Kirk and D. F. Othmer (eds) Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd ed.* », Vol. **11**, John Wiley & Sons, New York, 862-863, 1966.
- [HOF01] Hoffmann T, O'Dowd CD, Seinfeld JH, *Geophys. Res. Lett.* **28**, 1949-1952 (2001).
- [HUI78] Hui AK, Armstrong BH, Wray AA, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **19**, 509 (1978).
- [HUG11] Hughes C, Franklin DJ, Malin G, *Marine. Chem.* **125**, 19-25 (2011).
- [JON65] Jones EW, Thompson HW, *Roy. Soci.* **288**, 50-59 (1965).
- [LI01] Li H-J, Yokouchi Y, Akimoto H, Narita Y, *Geochem. J.* **35**, 137-144 (2001).
- [LIS74] Liss PS, Slater PG, *Nature.* **247**, 181-184 (1974).
- [LOV73] Lovelock JE, Maggs RJ, Wade RJ, *Nature.* **241**, 194-196 (1973).
- [LOR06] Lorentz A, *Proc. Ames. Acad. Scien.* **8**, 591 (1906).
- [LON89] Lonney JP, Rosasco GJ, Rahn LA, Hurst WS, Han JW, *Chem. Phys. Lett.* **161**, 232 (1989).
- [MAN87] Manley SL, Dastoor MN, *Limnol. Oceanogr.* **32**(3), 709-715 (1987).

- [MAN88] Manley SL, Dastoor MN, *Marine Biol.* **98**, 477-482 (1988).
- [MAN97] Manleyand SL, Cuesta JL, *Limnol. Oceanogr.* **42**(1), 142-147 (1997).
- [MAN06] Manley SL, Wang NY, Walser ML, Cicerone RJ, *Global. Biogeochem. Cycles.* **20**, GB3015 (2006).
- [MAR97] Marchand C, PhD, « *Production d'iodures organiques à partir des surfaces peintes de l'enceinte de confinement d'un réacteur à eau pressurisée en situation accidentelle* », Université de Paris XI, Orsay, France, 1997.
- [MAR97] Marshall P, Misra A, Berry RJ, *Chem. Phys. Lett.* **265**, 48-54 (1997).
- [MAT71] Matsuura HH, Overend J, *J. Spectrochim. Acta.* **A27**, 2165-2170 (1971).
- [MCF00] McFiggans G, Plane JMC, Allan BJ, Carpenter LJ, Coe H, and O'Dowd CD, *J. Geophys. Res.* **105**, 14371-14386 (2000).
- [MES64] Messiah A, « *Mécanique quantique* », Dunod, Paris, 1964.
- [MIS08] Misago F, PhD, « *Spectroscopie diode-laser: étude des paramètres de raies du disulfure de carbone en vue d'applications atmosphériques* », Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix Namur Belgique, 2008.
- [MOR67] Morino Y, Hirose C, *J. Mol. Spectrosc.* **22**, 99-104 (1967).
- [MOT07] Motiyenko RA, Alekseev EA, Kryvda AV, Gerasimov VG, Dyubko SF, *J. Molec. Spectrosc.* **245**, 81-83 (2007).
- [MUR95] Muramatsu Y, Yoshida S, *Atmos. Environ.* **29**, 21-25 (1995).
- [OHR96] Ohr HD, Sims JJ, Grech NM, Becker JO, McGiffen ME, *Plant. Dis.* **80**, 731-735 (1996).
- [ORA94] Oram DE, Penkett SA, *Atmos. Environ.* **28**, 1159-1174 (1994).
- [OSI85] Osipov BD, Grabois MN, *J. Mol. Spectrosc.* **111**, 344-351 (1985).
- [PAS83] Paso R, Horneman VM, Anttila R, *J. Mol. Spectrosc.* **101**, 193-198 (1983).
- [PEL09] Pelley J, *Environ. Sci. Technol.* **43**, 6898 (2009).
- [PER16] Perrin A, Haykal I, Kwabia Tchana F, Manceron L, Doizi D, Ducros G, *J. Mol. Spectrosc.* **324**, 28-35 (2016).
- [PLA80] Palash D, Malathy Devi V, Narahari Rao K, *J. Mol. Spectrosc.* **84**, 305-312 (1980).
- [RAU67] Rautian SG, Sobelman II, *Sov. Phys. Usp.* **9**, 701-16 (1967).
- [RAH88] Rahn LA, Farrow LR, « *Twenty-Second Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute* », **1851**, 1988.
- [RED00] Redeker KR, Wang NY, Low JC, McMillan A, Tyler SC, Cicerone RJ, *Science.* **290**, 966-969 (2000).
- [RIC82] Richard AM, Depristo AE, *J. Chem. Phys.* **69**, 273 (1982).
- [ROE97] Roehl CM, Burkholder JB, Moortgat GK, Ravishankara AR, and Crutzen PJ, *J. Geophys. Res.* **102**, 12819-12829 (1997).
- [ROB96] Robinson JW, « *Atomic spectroscopy* », CRC, Press, 1996.
- [ROZ75] Rozenkranz PW, *I.E.E.E. Tran. Antennas. Propag.* **23**, 498 (1975).
- [SCA99] Scarratt MG, Moore RM, *Limnol. Oceanogr.* **44**(3), 703-707 (1999).
- [SCH87] Schneider W, Thiel W, *J. Chem. Phys.* **86**, 923-936 (1987).
- [SHA04] Sharpe S, Johnson T, Sams R, Chu P, Rhoderick G, Johnson P, *Appl. Spectrosc.* **58**, 1452-1461 (2004).
- [SIM50] Simmons JW, Anderson WE, *J. Chem. Phys.* **80**, 883 (1950).
- [SMI85] Smith MAH, Fridovich B, Narahai Rao K, *Mol. Spect. Mod. Res.* **3**, 111 (1985).
- [SMI80] Smith EW, *J. Chem. Phys.* **74**, 383 (1980).
- [SMY06] Smythe-Wright D, Boswell SM, Breithaupt P, Davidson RD, Dimmer CH, Eiras Diaz L B, *Global. Biogeochem. Cy.* **20**, GB3003, (2006).
- [SOL94] Solomon S, Garcia RR, Ravishankara AR, *J. Geophys. Res.* **99**, 20491-20499 (1994).
- [SUL71] Sullivan TE, Frenkel L, *J. Mol. Spectrosc.* **39**, 185-201 (1971).

- [SZA89] Szabo A, Ostlund NS, « *Modern quantum chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory* », Mac. Graw-Hill, 1989.
- [THO99] Thorne AP, Litzenn U, Litzin U, Johansson S, « *Spectrophysics: Principles and Applications* », Springer, 1999.
- [VOG99] Vogt R, Sander R, von Glasow R, Crutzen PJ, *J. Atmos. Chem.* **32**, 375-395 (1999).
- [WAG00] Waggoner M, Ohr HD, Adams C, Sims JJ, Gonzalez D, *J. Appl. Entomol.* **124**, 113-117 (2000).
- [WAT68] Watson JKG, *Mol. Phys.* **15**, 479 (1968).
- [WAT77] Watson JK, « *Vibrational Spectra and Structure* », J. M. Durig. Ed. Elsevier Amsterdam, 1977.
- [WEI30] Weisskoff V, Wigner, *Zeits. Physik.* **63**, 54 (1930).
- [WLO87] Wlodarczak G, Boucher D, Bocquet R, Demaison J, *J. Mol. Spectrosc.* **124**, 53-65 (1987).
- [WIL55] Wilson EB, Decius JC, Cross PC, « *Molecular Vibrations* », Dover Publications, INC, New York, 1955.
- [WIG53] Wiggins TA, Shull ER, Rank DH, *J. Chem. Phys.* **21**, 1386 (1953).
- [YIN14] Yin Y, Li Y, Tai C, Cai Y, Jiang G, *Nat. Commun.* **5**, 4633 (2014).
- [YOK97] Yokouchi Y, Mukai H, Yamamoto H, Otsuki A, Saitoh C, Nojiri Y, *J. Geophys. Res.* **102**, 8805-8809 (1997).
- [YOU10] Youn D, Patten KO, Wuebbles DJ, Lee H, So C-W, *Atmos. Chem. Phys.* **10**, 10129-10144 (2010).

## **Chapitre 2**

# ***Dispositif expérimental et principe d'ajustement des spectres***

### **Introduction**

Dans ce chapitre, nous décrivons le dispositif expérimental utilisé pour l'enregistrement de nos spectres IR. Des intensités ainsi que des coefficients d'élargissement et de déplacement par pression des raies d'absorption de la bande  $\nu_6$  de  $\text{CH}_3\text{I}$ , auto-perturbée et perturbée par  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$ , ont été mesurés dans la région de  $11 \mu\text{m}$  avec le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) à haute résolution Bruker IFS125HR du Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) qui présente une résolution spectrale et un rapport signal-sur-bruit élevés.

Dans un premier temps, nous allons aborder la spectroscopie IRTF, sa résolution, sa fonction d'appareil, etc. Dans un deuxième temps, nous présenterons le dispositif expérimental et les différents éléments utilisés dans notre travail pour les mesures à température ambiante.

Nous terminons ce chapitre par la présentation de la méthode appliquée et des programmes d'analyse utilisés pour le traitement des spectres.



## **A. Spectroscopie à transformée de Fourier**

### **1. La spectroscopie infrarouge**

#### **1.1. État de l'art**

L'amélioration de la résolution spectrale et des techniques de traitement de spectre a permis l'observation et l'étude de la structure fine des spectres de vibration-rotation des molécules optiquement actives en phase gazeuse. L'étude directe des profils spectraux des raies commence donc à être envisageable dans les conditions expérimentales qui permettent de s'affranchir presque ou totalement des effets de la distorsion instrumentale (fonction d'appareil).

Dès lors, nous pouvons voir l'intérêt de la spectroscopie dans des problématiques plus concrètes : analyse des positions de raies de molécules polyatomiques plus complexes, mesures d'intensités, de largeurs et de déplacements de raies rovibrationnelles.

Parmi les techniques expérimentales les plus développées et les plus efficaces permettant de déterminer les paramètres spectraux des raies d'absorption infrarouge, nous pouvons citer la spectroscopie à transformée de Fourier.

#### **1.2. Spectroscopie infrarouge**

Le domaine infrarouge s'étend de 0.78  $\mu\text{m}$  à 1000  $\mu\text{m}$ , et se décompose en trois gammes (**Figure 2.1**) :

- L'IR proche (NIR) de 0.78  $\mu\text{m}$  à 2.5  $\mu\text{m}$  (4000 à 12800  $\text{cm}^{-1}$ ), correspondant aux vibrations les plus complexes comme les harmoniques et les bandes de combinaison.
- L'IR moyen (MIR) de 2.5  $\mu\text{m}$  à 25  $\mu\text{m}$  (600 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ ), correspondant aux vibrations moléculaires fondamentales.
- L'IR lointain (FIR) de 25  $\mu\text{m}$  à 1000  $\mu\text{m}$  (10 à 600  $\text{cm}^{-1}$ ), correspondant aux rotations moléculaires et aux vibrations-rotation de basses énergies.

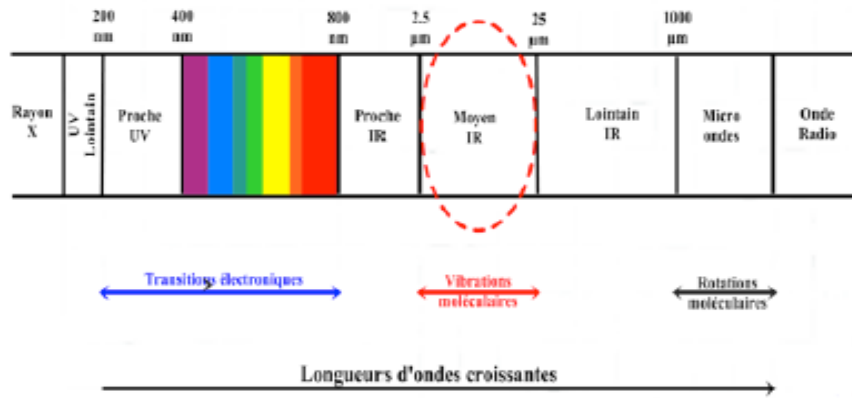


Figure 2. 1 - Vue d'ensemble de spectre électromagnétique.

L'absorption d'un rayonnement IR par une molécule implique une transition entre des niveaux de rotation et de vibration, due au fait que l'énergie du rayonnement IR coïncide avec la fréquence des mouvements internes de la molécule. Ceci permet de mettre en évidence la relation entre l'absorption d'un rayonnement IR et sa structure moléculaire.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été largement utilisée durant les dernières décennies [HER51, RIC82], devenant, grâce à sa simplicité, sa rapidité et sa fiabilité, l'un des outils les plus utilisés pour l'observation des signatures spectrales d'un bon nombre de composés atmosphériques [GRI07].

La spectroscopie IRTF est la spectroscopie interférentielle qui fait appel à un rayonnement IR faiblement énergétique et une procédure mathématique appelée « transformée de Fourier » (TF) qui permet de décomposer un interférogramme en une somme de fonctions sinusoïdales représentant chacune une onde donnée. En quelques secondes, l'interférogramme est obtenu puis converti en un spectre de l'échantillon (absorption, transmission, etc.).

## 2. Le spectromètre à transformée de Fourier

### 2.1. Introduction

Les spectromètres IRTF basés sur le principe de l'interférométrie de Michelson ont été développés pour apporter une réponse aux problèmes liés au traitement de spectres enregistrés par des spectromètres dispersifs. La difficulté principale à résoudre était la lenteur de l'acquisition. Il était indispensable d'imaginer un dispositif mesurant toutes les fréquences simultanément [JAC54].

Cette technique, qui fait partie des avancées majeures en matière d'instrumentation scientifique dans la seconde moitié du XX<sup>ème</sup> siècle, possède des avantages significatifs par rapport à la spectroscopie conventionnelle [DAV01, PIN67]. Parmi ces avantages, nous pouvons citer :

- La rapidité : une mesure simultanée de toutes les fréquences.
- La reproductibilité et la fiabilité.
- La haute résolution spectrale.
- La calibration interne : ces spectromètres sont auto-calibrés. Un laser He-Ne permet de repérer avec précision la position du miroir mobile.
- La sensibilité : la possibilité de réaliser plusieurs acquisitions permet d'améliorer considérablement le rapport signal-sur-bruit.

## 2.2. Principe de l'interféromètre de Michelson

Le principe de la spectroscopie IRTF consiste à générer un interférogramme à l'aide d'un interféromètre de Michelson [MIC91, MIC02], comme illustré sur la **Figure 2.2**. Cet interférogramme donne ensuite le spectre par une transformation de Fourier. L'interféromètre est basé sur un principe très connu : le principe d'interférences à deux ondes lumineuses.

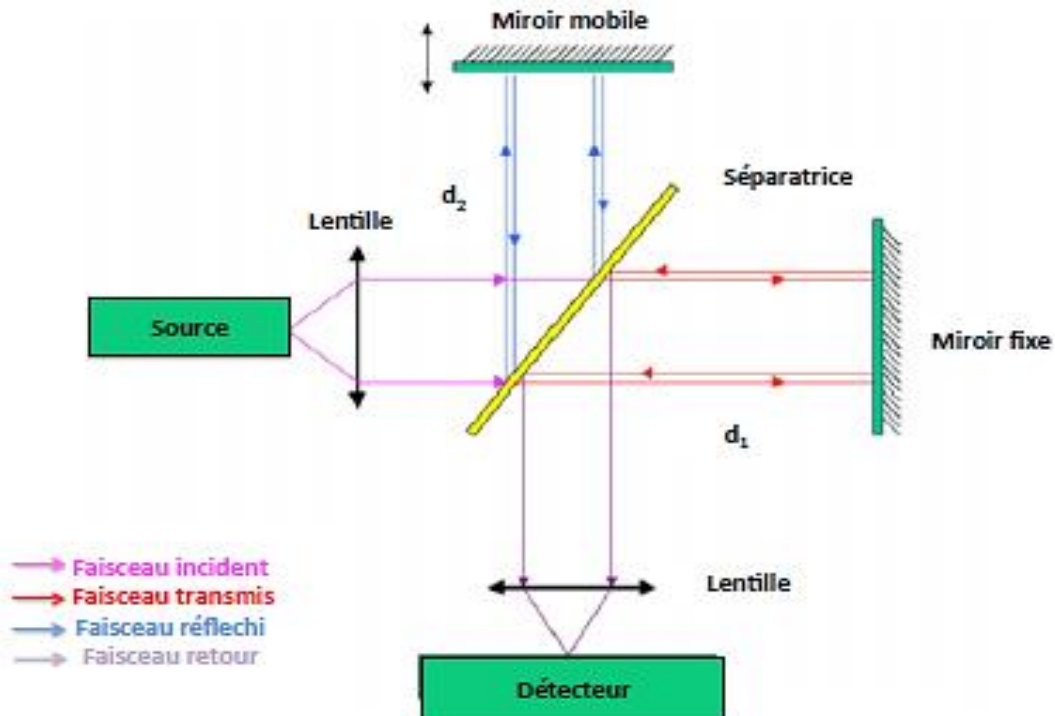


Figure 2. 2 - Schéma de principe de l'interféromètre de Michelson.

L'interféromètre de Michelson est constitué une lame mince semi-transparente à faces parallèles appelée « séparatrice » qui divise la radiation électromagnétique incidente, émise par la source, en deux faisceaux dont l'un est réfléchi vers un miroir fixe  $M_1$  et l'autre est transmis vers un miroir mobile  $M_2$  (**Figure 2.2**). L'épaisseur de la séparatrice est choisie de telle sorte que son pouvoir de transmission soit égal à son pouvoir de réflexion dans le domaine des fréquences exploitées. Le miroir mobile  $M_2$ , perpendiculaire au miroir fixe, se déplace à une vitesse constante le long de son axe. Donc, un des 2 faisceaux un chemin optique de longueur variable à cause du miroir mobile. Quand ils se recombinent, les deux faisceaux n'ont pas parcouru le même chemin optique. La différence de chemin optique est égale  $\delta=2x$  avec  $x$  le déplacement du miroir mobile autour de sa position de différence de marche nulle. La différence de marche optique maximale (MOPD pour « Maximum Optical Path Difference ») vaut  $2L$  avec  $L$  le déplacement maximal du miroir mobile choisi pour l'étude en cours.

Le faisceau recombinaison qui quitte l'interféromètre atteint l'échantillon qui l'absorbe en partie puis arrive vers le détecteur. En conséquence, un signal électrique proportionnel au flux lumineux appelé « interférogramme » est acquis numériquement. Ce signal montre la distribution de l'intensité en fonction de la différence de marche  $I=f(\delta)$ .

## 2.3. Génération d'un interférogramme

### 2.3.1. Cas d'une source monochromatique

Dans le cas général, l'intensité recueillie au niveau du détecteur est équivalente à une variation sinusoïdale due au déplacement du miroir mobile à une vitesse constante. Nous observons donc des maxima et des minima au niveau de l'intensité du faisceau résultant qui se produisent de façon alternative. L'intensité du faisceau mesurée sur le détecteur vaut :

$$I(\delta) = \frac{1}{2} I_0 \{1 + \cos(2\pi\nu\delta)\} \quad (2.1)$$

où  $I_0$  est l'intensité de la source monochromatique et  $\nu = 1/\lambda$  son nombre d'onde exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ . Cette expression est composée de deux termes : un terme constant  $I_0/2$  qui ne fournit aucune information utile sur le spectre et un terme modulé qui varie sinusoïdalement, appelé « interférogramme », et qui s'écrit sous la forme suivante :

$$I(\delta) = \frac{1}{2} I_0 \cos(2\pi\nu\delta) \quad (2.2)$$

### 2.3.2. Cas d'une source polychromatique

Dans le cas d'une source polychromatique formée d'un ensemble continu de longueurs d'onde de répartition spectrale  $B(\nu)$ , chaque composante spectrale de la source produit un interférogramme de période caractéristique, dont l'amplitude est fonction de l'intensité spectrale. L'expression de l'interférogramme total s'écrit :

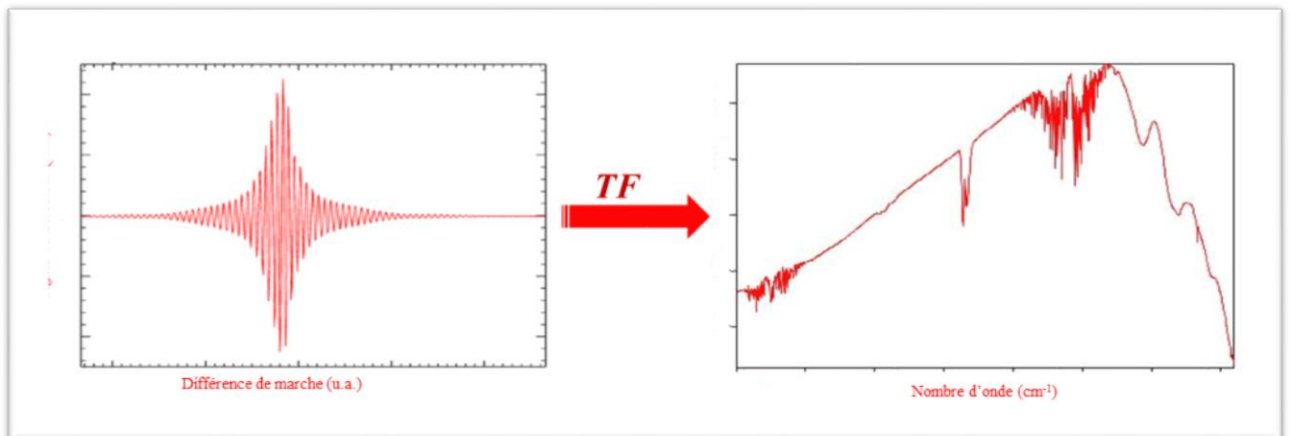
$$I(\delta) = \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} B(\nu) \{1 + \cos(2\pi\nu\delta)\} d\nu \quad (2.3)$$

L'interférogramme indique une information sur chaque fréquence infrarouge provenant de la source. Il produit un spectre qui est la transformée de Fourier en cosinus de la distribution spectrale de la source lumineuse, réalisée à l'aide d'un logiciel propre à l'instrument (**Figure 2.3**). En notations complexes, la relation (2.3) peut s'écrire, à condition d'introduire la fonction physique (réelle et paire), comme :

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B_e(\nu) \exp(2i\pi\nu\delta) d\nu \quad (2.4)$$

avec :

$$B_e(\nu) = \frac{B(\nu) + B(-\nu)}{2} = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \exp(-2i\pi\nu\delta) d\delta \quad (2.5)$$



**Figure 2.3** - Exemple d'interférogramme et de spectre obtenu après transformée de Fourier.

### 2.4. Génération d'un spectre

En général, le processus de génération de spectre d'un échantillon se fait en 5 étapes. On enregistre (**Figure 2.4**) :

- Un interférogramme de cellule vide (A).
- Un interférogramme de l'échantillon (B).
- Un spectre de référence obtenu par transformée de Fourier de A.

- Un spectre de l'échantillon obtenu par transformée de Fourier de B.
- Un spectre en absorbance ( $E = D/C$ ).

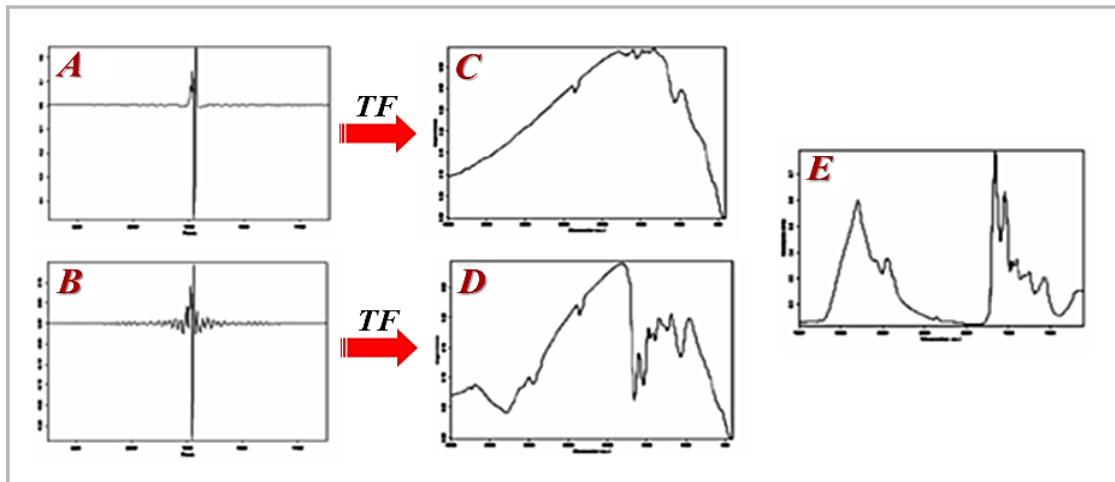


Figure 2.4 - Génération d'un spectre IRTF.

### 2.4.1. Transmittance

La transmittance  $T$  est une grandeur sans unité exprimée en général sous la forme d'un pourcentage qui exprime la fraction d'énergie lumineuse traversant l'échantillon, soit :

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (2.6)$$

où  $I_T$  est l'intensité transmise et  $I_0$  est l'intensité incidente.

### 2.4.2. Absorbance

Pour avoir une grandeur croissante avec le caractère absorbant, on définit le coefficient d'absorption du gaz étudié par : « densité optique » (**Figure 2.4**). C'est une grandeur exprimée en  $\text{cm}^{-1}$  qui prend toujours une valeur positive et qui est d'autant plus grande que l'absorption est grande :

$$\alpha = -\frac{1}{L} \text{Log}\left(\frac{I_T}{I_0}\right) \quad (2.7)$$

## 2.5. Facteurs correctifs appliqués à l'interférogramme

### 2.5.1. Fonction d'appareil

Il est naturellement impossible d'enregistrer un nombre de points infini à l'aide de l'interféromètre. La transmission expérimentale  $B'(v)$  calculée par la loi de Beer-Lambert est donc différente de la densité spectrale théorique  $B(v)$  du rayonnement. Celle-ci est

principalement due au miroir mobile qui se déplace jusqu'à une différence de marche  $\delta_{\max}$  ( $\delta$  comprise entre 0 et  $\delta_{\max}$ ) choisie.-Ceci se traduit par le produit de  $I(\delta)$  par une fonction porte telle que :

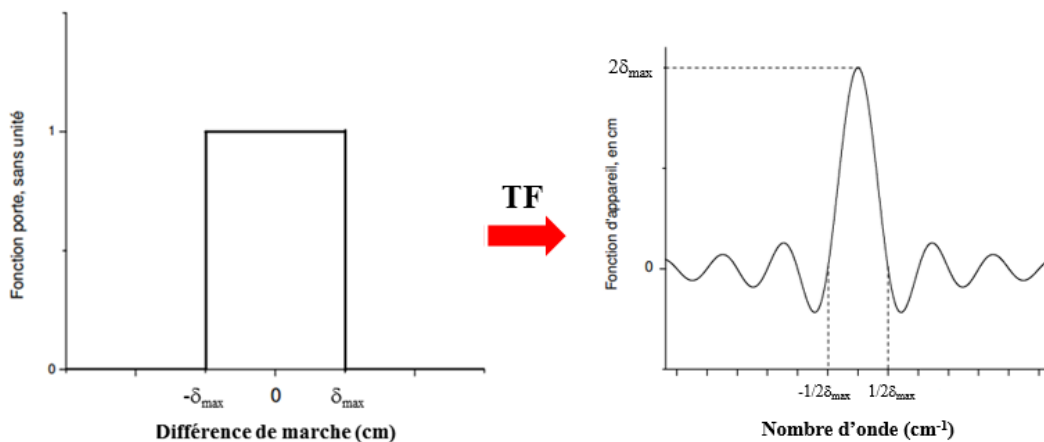
$$\begin{cases} \Pi(\delta) = 1 & \text{pour } 0 \leq \delta \leq \delta_{\max} \\ \Pi(\delta) = 0 & \text{ailleurs} \end{cases} \quad (2.8)$$

$B'(v)$  peut s'écrire sous la forme :

$$B'(v) = B(v) \otimes f_{\text{app}}(v) = \text{TF}(I(\delta)) \otimes \text{TF}(\Pi(\delta)) \quad (2.9)$$

avec  $B(v)$  le spectre qu'on obtiendrait avec un spectromètre de résolution infinie qui dépend du profil et des paramètres de raies et  $\otimes$  désignant le produit de convolution.  $f_{\text{app}}(v)$  est une fonction qui modélise au mieux la fonction d'appareil "réelle" qui possède la forme d'une fonction sinus cardinale (**Figure 2.5**) :

$$f_{\text{app}}(v) = 2\delta_{\max} \frac{\sin(2\pi v \delta_{\max})}{2\pi v \delta_{\max}} \quad (2.10)$$



**Figure 2.5** - Fonction porte et sa transformée de Fourier (première approximation de la fonction d'appareil).

La fonction d'appareil permet d'avoir le profil spectral le plus proche de la réalité. Elle présente néanmoins des inconvénients qui apparaissent lorsque la largeur à mi-hauteur de la raie observée est petite par rapport à la largeur des lobes secondaires, qui sont alternativement négatifs et positifs autour du pic principal de la fonction sinc. Dans ce cas, il peut être souhaitable de limiter ce problème en appliquant une fonction d'apodisation à l'interférogramme.

La résolution spectrale maximale apodisée  $R$  est [BEL72] :

$$R = 1.79 / 2\delta_{\max} \cong 0.9 / \delta_{\max} \quad (2.11)$$

### 2.5.2. Fonction de pondération

Nous venons de décrire le principe de l'interféromètre de Michelson comme celui qui repose sur la propagation du rayonnement lumineux parfaitement parallèle au déplacement du miroir mobile. Le faisceau lumineux a une étendue angulaire définie par l'angle solide  $\Omega$ , délimité par le diaphragme d'entrée (iris) vu du centre du collimateur. Cette étendue de faisceau a pour effet une pondération de l'interférogramme par une fonction  $P_{\text{opt}}(\delta)$  appelée « fonction de pondération optique », qui s'écrit comme :

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

où  $V$  est le nombre d'onde d'analyse. L'angle solide  $\Omega$  s'écrit, en fonction du rayon  $R$  de l'iris et de la distance focale  $F$  du collimateur, comme :

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

La fonction de pondération a pour effet un léger élargissement de la largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil, ainsi qu'une atténuation des oscillations secondaires. Plus l'ouverture de l'iris est importante, plus cet effet est important.

### 2.5.3. Echantillonnage

Dans la pratique, le traitement numérique des informations et en particulier le calcul de la transformée de Fourier nécessitent l'échantillonnage de l'interférogramme qui multiplie le spectre par un peigne de Dirac afin d'obtenir un spectre calculé d'une manière discrète :

$$B_{\text{mesuré}}(v_n) = P_{1/p}(v_n) \otimes F_{\text{app}}(v) \otimes B(v) \quad (2.14)$$

$P_{1/p}$  est la fonction peigne de Dirac de pas  $1/p$ .

L'échantillonnage doit satisfaire le critère de Niquist qui permet d'éviter les pertes d'information du signal :

$$p \leq p_{\max} = 1/2(v_{\max} - v_{\min}) \quad (2.15)$$

où  $v_{\max}$  et  $v_{\min}$  sont respectivement les bornes supérieure et inférieure du domaine spectral enregistré. Dans la plupart des cas, on choisit  $p = p_{\max}$  de manière à réduire la durée



d'enregistrement. Le nombre de points du spectre sera égal au nombre de points de l'interférogramme soit :

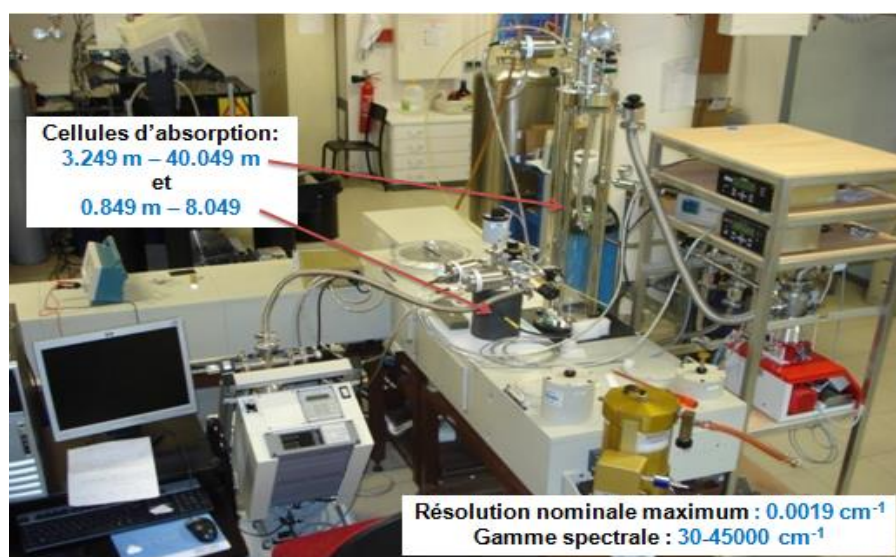
$$N = \frac{V_{\min} - V_{\max}}{p_v} + 1 \quad (2.16)$$

Le spectre sera obtenu comme une suite de valeurs discrètes distantes de  $p_v = 1/2\delta_{\max}$ . Cette relation définit également la résolution non apodisée de l'appareil.

### 3. L'interféromètre à haute résolution Bruker IFS125HR

#### 3.1. Éléments constitutifs du spectromètre

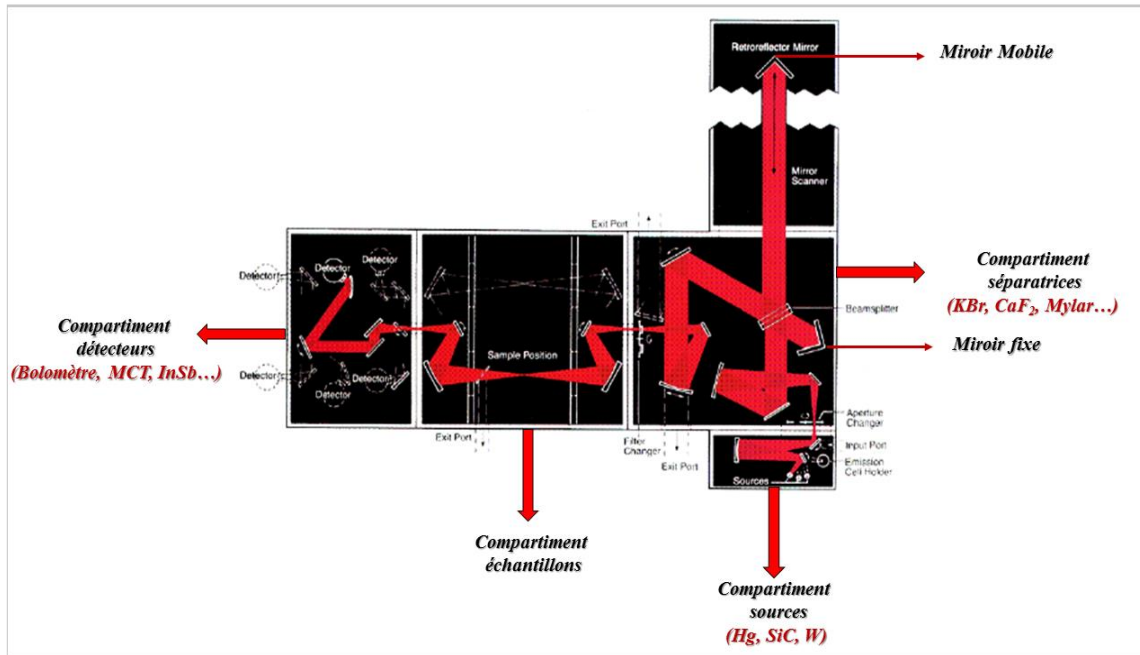
Les résultats qui seront présentés sont obtenus à partir de spectres IR enregistrés par le spectromètre Bruker IFS125HR du LISA. Cet instrument couvre une large gamme spectrale allant de 30 à 45000  $\text{cm}^{-1}$ . Une vue générale, illustrée sur la **Figure 2.6**, montre le spectromètre avec deux cellules de White multi-passages et un système de pompage. Le spectromètre présente une différence de marche maximale pouvant aller jusqu'à 473.68 cm, correspondant à une résolution maximale de 0.0019  $\text{cm}^{-1}$ . L'instrument est équipé de tous les accessoires nécessaires pour son fonctionnement de l'IR lointain (30  $\text{cm}^{-1}$ ) jusqu'à l'UV (45000  $\text{cm}^{-1}$ ). Pour cela, il présente plusieurs sources, séparatrices, détecteurs et filtres pouvant être utilisés selon l'étude menée.



**Figure 2. 6** - Spectromètre à TF Bruker IFS125HR avec les deux cellules de White multi-passages en Pyrex et le système de pompage.

La **Figure 2.7** présente l'agencement optique du spectromètre Bruker IFS125HR. Nous pouvons distinguer quatre compartiments pompés sous vide pour limiter l'absorption de

certaines molécules atmosphériques, essentiellement la vapeur d'eau (H<sub>2</sub>O) et le gaz carbonique (CO<sub>2</sub>).



**Figure 2. 7** - Répartition des différents compartiments du spectromètre IRTF à haute résolution Bruker IFS125HR.

### 1. Compartiment source

Ce compartiment contient toutes les sources internes de l'instrument qui sont au nombre de trois selon le domaine spectral visé. Dans l'IR proche et le visible, nous disposons de la lampe en Quartz-Tungstène-Halogène (QTH) alors que dans l'IR moyen, nous disposons d'un filament de Globar (qui consiste en une baguette de carbure de silicium SiC). Enfin, une lampe à mercure (Hg) à haute pression est utilisée pour l'IR lointain.

### 2. Compartiment séparatrice

Nous disposons de différentes séparatrices pour les différentes régions spectrales où opère l'interféromètre : une séparatrice en Mylar pour l'IR lointain, une séparatrice en KBr/Ge pour travailler dans l'IR moyen, et une séparatrice en CaF<sub>2</sub>/Si pour l'IR proche. Enfin, dans la gamme spectrale 10000-18000 cm<sup>-1</sup>, la séparatrice en Quartz/TiO<sub>2</sub> est utilisée.

### 3. Compartiment échantillon

La lumière est refocalisée au centre du compartiment échantillon à travers un filtre optique et ensuite à travers l'iris secondaire, qui peut contenir jusqu'à deux cellules simples passages, ou des miroirs pour diriger le faisceau lumineux à l'extérieur de l'interféromètre. Nous disposons

de deux types de cellules multi-passages : 20 cm de base permettant des trajets optiques allant de 0.80 m à 8 m, et 80 cm permettant des trajets optiques allant de 3.2 m à 40 m.

#### 4. Compartiment détecteur

Quatre détecteurs sont à notre disposition : un bolomètre au Silicium (Si) opérant à 4.2 K servant dans l'infrarouge lointain, un détecteur HgCdTe (MCT) pour l'infrarouge moyen, un détecteur InSb pour l'infrarouge proche, et une photodiode au Si à température ambiante pour le visible. Il faut noter que les détecteurs MCT et InSb nécessitent d'être refroidis à 77 K pour un bon fonctionnement.

#### Logiciel OPUS

Le logiciel OPUS, développé par Bruker, est utilisé pour piloter l'interféromètre et enregistrer des spectres. Il permet aussi le traitement des spectres (addition de spectres, recherche de raies, etc.). La **Table 2.1** liste les combinaisons typiques en fonction de la gamme spectrale étudiée.

**Table 2.1** - Combinaisons typiques utilisées selon la région spectrale d'étude.

Gamme Spectrale (cm <sup>-1</sup> )	Source	Séparatrice	Détecteur
20 - 400	Lampe à mercure (Hg)	Mylar	Bolomètre Si
500 - 4000	Globalar	Ge/KBr	MCT (< 2000 cm <sup>-1</sup> ), InSb (> 2000 cm <sup>-1</sup> )
4000 - 10000	Lampe à tungstène (W)	Si/CaF <sub>2</sub>	InSb
10000 - 18000	Lampe à tungstène (W)	TiO <sub>2</sub> /Quartz	Photodiode au Si

### 3.2. Caractérisation des éléments utilisés dans ce travail

#### 3.2.1. La source Globalar

Pour l'enregistrement de nos spectres, nous avons utilisé la source Globalar, qui est un bâtonnet de carbure de silicium (polycristal en SiC) de 50 mm de long et 5 mm de diamètre, dont la température peut atteindre environ 1100 K si le refroidissement est assuré par un courant d'eau. Le rayonnement est intense sur une large gamme spectrale de l'IR proche au moyen (500 – 4000 cm<sup>-1</sup>). C'est l'une des rares sources infrarouges qui peut couvrir toute cette région spectrale.

#### 3.2.2. Séparatrice Ge/KBr

Pour nos mesures, nous avons travaillé avec une séparatrice constituée du couple Ge/KBr (bromure de potassium traité au germane). Il offre un bon filtrage dans l'IR moyen et dans l'IR proche (**Figure 2.8**). Pour compenser sa faible réflexion (environ 15% de réflexion) et s'approcher de son fonctionnement idéal, une fine couche de germanium est ajoutée (55% de

réflexion soit 45% de transmission). Un autre désavantage du KBr est qu'il est hygroscopique, c'est-à-dire qu'il absorbe l'eau de l'atmosphère. Au cours du temps, une couche d'eau absorbée s'accumule sur la surface des fenêtres en KBr qui absorbent le rayonnement IR et réduisent la quantité de lumière arrivant au détecteur. Il est nécessaire de prendre des précautions pour que le taux d'humidité soit faible à l'intérieur du spectromètre. La séparatrice utilisée dans ce travail est montrée sur la **Figure 2.9**.

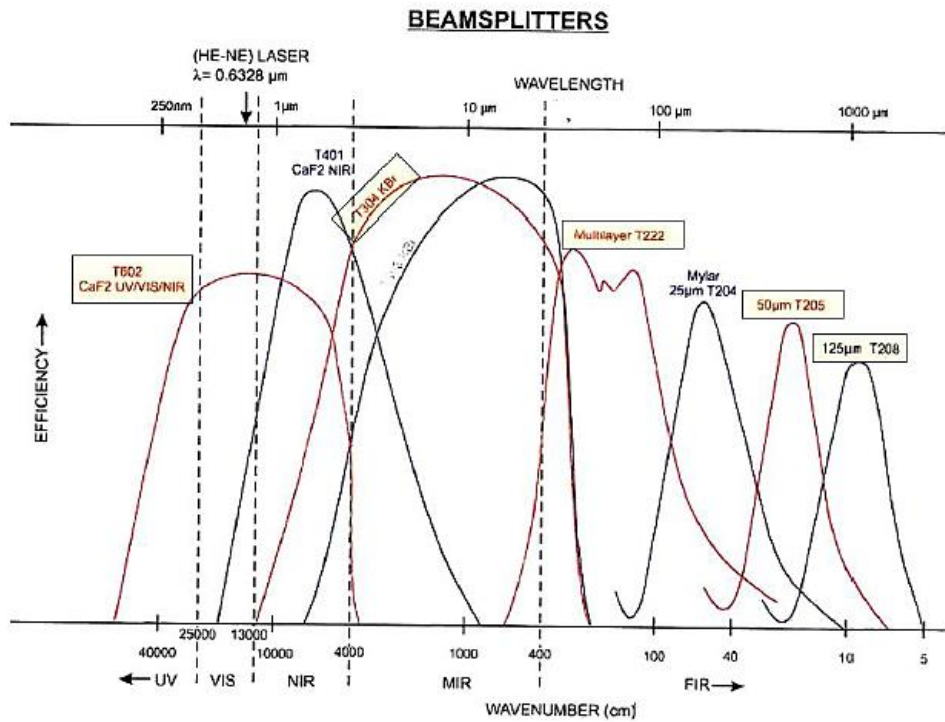


Figure 2. 8 - Courbe montrant l'efficacité de la séparatrice KBr dans l'IR moyen.

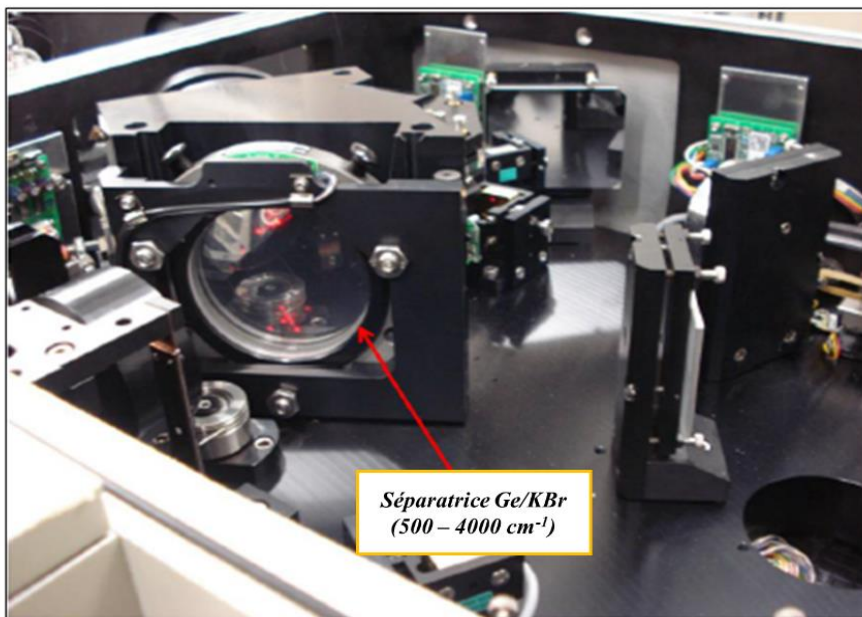
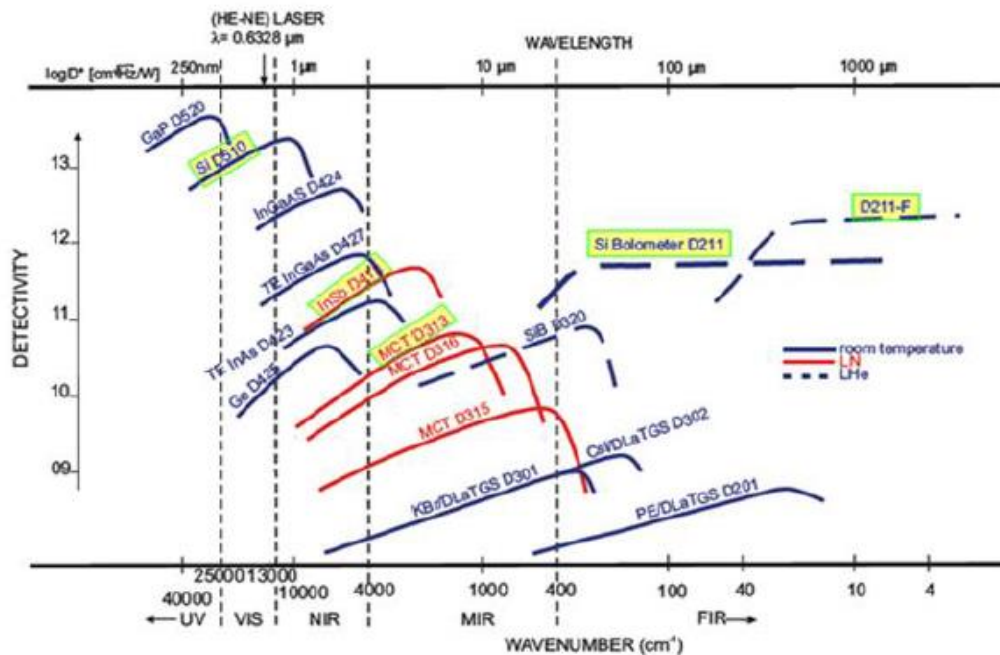


Figure 2. 9 - Séparatrice en Ge/KBr.

### 3.2.3. Détecteur MCT

Pour le choix d'un détecteur, il est important de tenir compte de quelques critères essentiels : sa réponse spectrale, sa rapidité, sa taille, son efficacité. La réponse spectrale (sensibilité du détecteur), indique la réponse par rapport au bruit dans un domaine de nombres d'onde donnés. Cette réponse est exprimée à l'aide d'une puissance équivalente de bruit qui reflète la capacité du système à mesurer le signal le plus faible possible. Un détecteur performant minimise toutes les sources de bruit et est caractérisé par un rapport signal-sur-bruit élevé.

Dans notre travail, nous avons utilisé le MCT, à base d'un alliage de Mercure, Cadmium et Tellure  $\text{Hg}_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{Te}$ , où  $x$  permet d'ajuster la composition et d'en modifier la courbe de détectivité [LEN05], qui nécessite un refroidissement à l'azote liquide (77 K) afin de minimiser le bruit thermique (agitation des porteurs de charges sous l'action de la température). Le MCT est très sensible au rayonnement IR qui permet d'avoir un bon signal même en cas de faible flux et présente un temps de réponse court. La courbe de détectivité est montrée par la **Figure 2.10**. Ce détecteur est montré par la **Figure 2.11**.



**Figure 2. 10** - Courbe montrant la détectivité du MCT en fonction de la région spectrale étudiée.



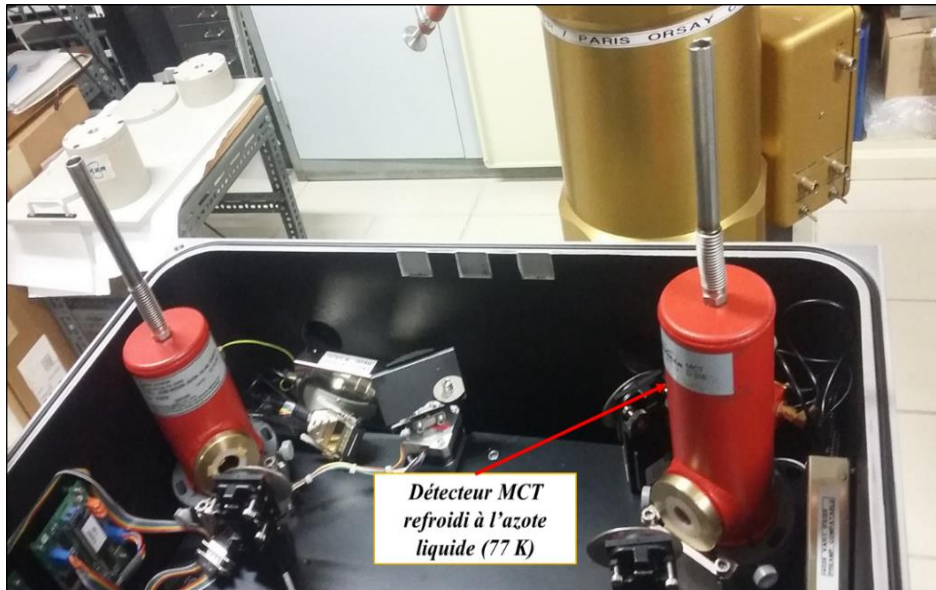


Figure 2. 11 - Détecteur MCT utilisé dans ce travail.

### 3.2.4. Cellule de gaz multi-passages

Le spectromètre est équipé d'une cellule White multi-passages en Pyrex, qui est un matériau possédant une excellente résistance aux chocs et supportant les grandes variations de température. La cellule est constituée d'un miroir sphérique à une extrémité, appelés « miroir champ », et une paire de miroirs sphériques, appelés « miroirs objectifs » à l'autre extrémité tels que leurs rayons de courbure soient identiques et égaux à la distance qui les sépare (**Figure 2.12**). En réglant l'inclinaison relative de ces différents miroirs, le nombre de passages du faisceau à travers la cellule augmente par multiples de quatre. Cela permet d'obtenir un grand chemin optique avec une cellule de petite longueur réelle. Des jauges capacitives montées au-dessus de la cellule permettent de mesurer la pression dans la cellule. Le système de traitement des gaz se fait par des tubes en acier inoxydable qui permettent d'évacuer les gaz et de réaliser un vide pouvant aller jusqu'à  $10^{-6}$  mbar grâce à une pompe turbomoléculaire.

La **Figure 2.6** montre les deux cellules du spectromètre utilisé dans notre travail : la cellule de White à court parcours et la cellule de White à long parcours fournissant des longueurs de de 0.849 et 3.249 m. Ces valeurs tiennent compte de la distance entre la surface du miroir et les fenêtres de la cellule ( $2 \times 2.45$  cm). Le choix de la cellule dépend de l'intensité des modes de vibration étudiés. Plus l'intensité d'une bande est faible, plus la cellule est longue.

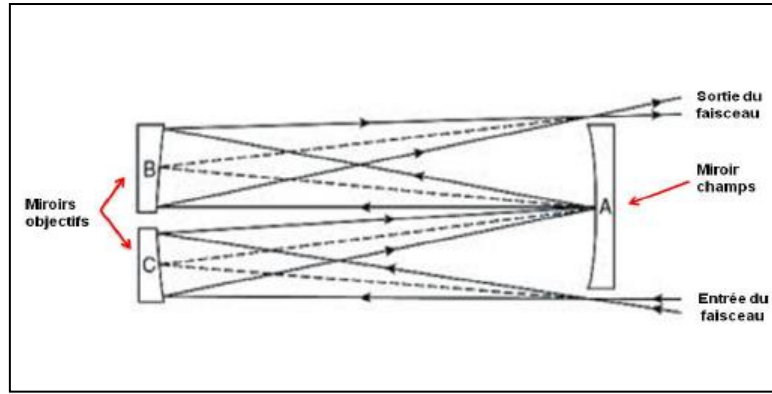


Figure 2. 12 - Schéma de principe de la cellule de White.

## B. Ajustement des spectres

### 1. Méthode des moindres carrés

Dans le calcul et l'analyse des intensités, des largeurs et des déplacements de raie de la bande  $\nu_6$  de  $\text{CH}_3\text{I}$ , nous avons utilisé une méthode des moindres carrés qui consiste à résoudre un système d'équations dont le nombre d'équations  $N$  est supérieur au nombre d'inconnues  $n$ . Dans ce travail, il y a une équation par transition analysée et les inconnues sont les paramètres spectroscopiques. Le critère qui permet d'évaluer cette méthode est l'écart quadratique moyen (RMS : Root Mean Square). Pour un ensemble de valeurs mesurées  $y_i$  et de valeurs calculées  $c_i$  (avec  $1 \leq i \leq N$ ), il est défini par :

$$s = \left[ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - c_i)^2 \right]^{1/2} \quad (2.17)$$

$s$  possède la même unité que les  $y_i$ . Dans le cas où les  $N$  valeurs expérimentales  $y_i$  possèdent des incertitudes expérimentales  $u_i$  différentes, nous calculons une fonction  $\chi$  :

$$\chi = \left[ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - c_i)^2}{u_i^2} \right]^{1/2} \quad (2.18)$$

Contrairement à l'écart quadratique moyen,  $\chi$  est un nombre sans unité. On peut utiliser également la déviation standard sans unité  $\sigma$  donnée par :

$$\sigma = \left[ \frac{1}{N-n} \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - c_i)^2}{u_i^2} \right]^{1/2} \quad (2.19)$$

Comme  $\chi$ ,  $\sigma$  doit être proche de 1 dans le cas d'une analyse satisfaisante.

## **2. Procédures monofit et multifit**

La détermination des paramètres de raies par ajustement peut être effectuée par une analyse spectre par spectre (procédure monofit) ou par une analyse simultanée de plusieurs spectres (procédure multifit). Le principe de base est identique pour les deux procédures. En effet, il s'agit d'une méthode d'ajustement de moindres carrés non linéaires qui permet de minimiser l'écart entre les spectres observé et calculé, le spectre calculé étant une convolution de la fonction d'appareil et du profil naturel de la raie.

Dans notre travail, les intensités et les auto-élargissements de raies ont été mesurés à l'aide d'un programme d'ajustement multifit développé à Bruxelles [TUD12, DAN14], alors que les demi-largeurs collisionnelles des systèmes  $\text{CH}_3\text{I}/\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{I}/\text{O}_2$  et les déplacements en fréquences ont été déterminés à l'aide d'un programme d'ajustement monofit [KWA06, KWA13, NGO13, KWA14, BOU15, BEN16].

Ces programmes ajustent les paramètres spectroscopiques (positions, intensités, largeurs de raies et ligne de base) pour adapter au mieux les spectres synthétiques aux spectres observés. Chaque spectre synthétique est calculé comme la convolution du spectre de transmission avec la fonction d'appareil qui inclut les effets de la différence de marche finie et du diamètre du trou d'entrée de l'interféromètre [DAN92]. La ligne de base de chaque spectre a été représentée par un polynôme développé jusqu'au second ordre (dans la plupart des cas, une fonction constante ou affine était cependant jugée suffisante), et le profil de raies était modélisé par un profil de Voigt [WEL99] avec une largeur gaussienne toujours fixée à la valeur calculée pour l'élargissement Doppler. Les mesures ont été effectuées sur de petits intervalles spectraux, allant de 0.1 à 0.5  $\text{cm}^{-1}$ .

La procédure multifit permet d'obtenir le meilleur jeu de paramètres de raies à partir d'un ensemble de spectres. Le fait d'ajuster simultanément des spectres enregistrés dans des conditions différentes permet de décorréler des paramètres qui sont corrélés lorsque l'on analyse séparément les spectres par la procédure monofit. C'est par exemple le cas de l'intensité et de la largeur d'une raie. La procédure multifit s'avère plus performante que l'ajustement monofit et permet d'obtenir des paramètres spectraux plus vraisemblables.



## **Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons décrit le principe de la spectroscopie IRTF et les différentes parties qui constituent le spectromètre à haute résolution Bruker IFS125HR du LISA que nous avons utilisé pour enregistrer nos spectres. Nous avons ensuite décrit les problèmes expérimentaux susceptibles d'induire des erreurs dans la détermination des paramètres de raies. Il est possible de s'affranchir de la plupart de ces problèmes en tenant compte de l'effet de la fonction d'appareil et de la fonction de pondération. Nos spectres ont été enregistrés dans des conditions expérimentales permettant la détermination des paramètres de raies de la bande  $\nu_6$  de  $\text{CH}_3\text{I}$  en utilisant deux procédures de fit (monofit et multifit). Les résultats obtenus grâce aux différentes séries de spectres concernant les intensités de raies et les auto-élargissements sont présentés dans le chapitre 3. Les résultats concernant les paramètres collisionnels de  $\text{CH}_3\text{I}/\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{I}/\text{O}_2$  ont présentés dans le chapitre 4.

REFERENCES DU CHAPITRE 2

- [BEL72] Bell RJ, « *Introductory Fourier Transform Spectroscopy* », Academic Press Inc, New York and London, 1972.
- [BEN16] Ben Hassen A, Galalou S, Kwabia Tchana F, Dhib M, Aroui H, *J. Mol. Spectrosc.* **326**, 73-80 (2016).
- [BOU15] Boussetta Z, Kwabia Tchana F, Aroui H, *J. Mol. Spectrosc.* **308-309**, 33-40 (2015).
- [CIR05] Cirilo Bernardo, David WT Griffithb, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **95**, 141-150. (2005).
- [DAN14] Daneshvar L, Foldes T, Buldyreva J, Vander Auwera J, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **149**, 258-74 (2014).
- [DAN92] Dana V, Mandin JY, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **48**, 725-31 (1992).
- [DAV01] Davis SP, Abrams MC, Brault JW, « *Fourier transform spectrometry* », Academic Press, 2001.
- [GRI07] Griffiths PR, Dehaseth JA, « *Fourier transform infrared spectrometry* », Second edition, John wiley and sons, Hoboken, 2007.
- [JAC54] Jacquinot P, *J. Opt. Soc. Am.* **44**, 761 (1954).
- [KEZ51] Herzberg G, « *Molecular spectra and molecular structure. II .Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules D* », Van Nostrand Co, New York, 1951.
- [KWA04] Kwabia Tchana F, Kleiner I, Orphal J, Lacomme N, Bouba O, *J Mol Spectrosc.* **228**, 441 (2004)
- [KWA06] Kwabia Tchana F, Jacquemart D, Lacomme N, Kleiner I, Orphal, *J. Mol. Spectrosc.* **235**, 132-43 (2006).
- [KWA13] Kwabia Tchana F, Ngom M, Perrin A, Flaud JM, Lafferty WJ, Ndiaye SA, Ngom El A, *J. Mol. Spectrosc.* **292**, 1-4 (2013).
- [KWA14] Kwabia Tchana F, Flaud JM, Lafferty WJ, Ngom M, *Mol. Phys.* **112**, 1633-38 (2014).
- [LEN05] Lengelé M, PhD, « *Construction et développement d'un spectromètre à diode laser stabilisé en fréquence d'émission* », FUNDP, 2005.
- [MIC91] Michelson AA, *Phil. Mag.* **5**, 256 (1891).
- [MIC02] Michelson AA, « *Light wave and their uses* », University of chicago press (1902).
- [PIN67] Pinard J, *J. Phys.* **28**, C2-136 (1967).
- [RIC82] Richard AM, Depristo AE, *J. Chem. Phys.* **69**, 273-293 (1982).
- [TAR65] Tarrago G, *Cah Phys.* **19**, 149 (1965).
- [TAR86] Tarrago G, Delaveau M, *J. Mol. Spectrosc.* **119**, 418 (1986).
- [TUD12] Tudorie M, Foldes T, Vandaele AC, Vander Auwera J, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **113**, 1092-101 (2012).
- [WEL99] Wells R, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **62**, 29-48 (1999).

## **Chapitre 3**

# ***Intensités et coefficients d'auto-élargissement de la bande $\nu_6$ de $\text{CH}_3\text{I}$***

### **Introduction**

La connaissance des paramètres spectroscopiques est d'une importance fondamentale pour les applications de la télédétection dans l'atmosphère, les recherches sur le climat, la surveillance de l'environnement, et l'astronomie. Parmi ces paramètres, on trouve les intensités et les largeurs de raies et leur détermination requiert un effort intensif au laboratoire aussi bien sur le plan expérimental que théorique.

Ce chapitre est consacré à la présentation de nos résultats sur les intensités et les auto-élargissements de raies expérimentales dans la région de 11  $\mu\text{m}$  de  $\text{CH}_3\text{I}$ . Dans l'approche expérimentale, nous présenterons les conditions expérimentales permettant d'aboutir à l'enregistrement des spectres de  $\text{CH}_3\text{I}$ . Par la suite, nous décrirons la série des spectres enregistrés pour la détermination des intensités et des auto-élargissements de raies de la bande  $\nu_6$  de  $\text{CH}_3\text{I}$ . Enfin, une comparaison avec des travaux antérieurs sera faite.

L'analyse théorique des intensités de raies a été réalisée en tenant compte de la structure hyperfine dans l'état  $\nu_6 = 1$ , et de l'interaction de Coriolis qui couple les niveaux d'énergie de l'état  $\nu_6 = 1$  avec ceux de l'état vibrationnel  $\nu_3 = 2$ .

## Etat de l'art du sujet

L'iodure de méthyle a fait l'objet de nombreuses études concernant les positions des raies afin de fournir des paramètres spectroscopiques pour certaines bandes fondamentales [PER16, DUB81, PAS83, WLO87, ALA90, PAS98, ALA96, CAR98, HAY16].

A notre connaissance, les intensités de raies n'ont jamais été mesurées pour les bandes  $\nu_6$  et  $2\nu_3$  de  $^{12}\text{CH}_3\text{I}$ . Toutefois, des intensités de bandes ont été mesurées à basse résolution pour les six bandes fondamentales de  $^{12}\text{CH}_3\text{I}$  [BAR52, DIC57], et des sections efficaces d'absorption ont été publiées par le Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) [SHA04]. Des intensités de bande *ab initio* ont été publiées pour  $^{12}\text{CH}_3\text{I}$  par Schneider et Thiel [SCH87].

Les travaux de Belli *et al.* [BEL00] et de Hoffman *et al.* [HOF08] sont les seuls qui présentent des coefficients d'élargissement des raies. Les auto-élargissements de 6 composantes hyperfines des transitions rotationnelles ( $J = 10 \rightarrow 9$ ,  $Kl = 9$ ) dans l'état vibrationnel excité  $\nu_6 = 1$  ont été mesurés avec précision par spectroscopie Doppler à double résonance [BEL00]. Les coefficients d'auto-élargissement et d'élargissement par  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$  à température ambiante ont été mesurés pour 100 raies de cinq branches  $Q$  de la bande perpendiculaire  $\nu_5$  à  $7 \mu\text{m}$  par spectroscopie d'absorption à diode laser [HOF08].

Il est nécessaire d'améliorer la qualité des données spectroscopiques existantes pour la bande  $\nu_6$  de  $\text{CH}_3\text{I}$  puisque c'est une bande très intense qui est localisée dans la fenêtre atmosphérique de  $11 \mu\text{m}$  et pourrait donc être un bon candidat pour la détection du  $\text{CH}_3\text{I}$  atmosphérique. On peut citer l'exemple de la nouvelle mission spatiale IASI-NG (Infrared Atmospheric Sounding Interferometer New Generation) qui sera lancée vers 2022, avec une résolution deux fois meilleures que celle de IASI et un niveau de bruit réduit d'un facteur 2 à 4, et couvrira la gamme spectrale  $600\text{-}2300 \text{ cm}^{-1}$ .

## A. Approche expérimentale

### 1. Enregistrement et calibration des spectres

Sept spectres d'absorption de  $\text{CH}_3\text{I}$  ont été enregistrés entre  $500$  et  $1450 \text{ cm}^{-1}$  à l'aide du spectromètre à haute résolution Bruker IFS125HR du LISA. L'instrument était équipé d'une source Globar, d'une séparatrice en  $\text{KBr/Ge}$  et d'un détecteur  $\text{HgCdTe}$  (MCT) refroidi à l'azote liquide. Un filtre optique avec une bande passante de  $500\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$  a été utilisé pour améliorer le rapport signal-sur-bruit (S/B). Le spectromètre était placé sous vide continu en dessous de  $3 \times 10^4 \text{ hPa}$  grâce à une pompe turbomoléculaire afin de minimiser l'absorption des gaz

atmosphériques. Le diamètre d'ouverture d'entrée du spectromètre a été réglé à 1.5 mm pour améliorer l'intensité du rayonnement infrarouge qui arrive sur le détecteur MCT, sans saturation ni perte de la résolution spectrale. Les interférogrammes ont été enregistrés avec une fréquence de balayage de 40 kHz et une différence de marche maximale (MOPD) de 473.68 cm. D'après la définition de Bruker (résolution =  $0.9/\text{MOPD}$ ), cela correspond à une résolution de  $0.0019 \text{ cm}^{-1}$ . Les spectres ont été obtenus par transformée de Fourier des interférogrammes à l'aide d'une correction de phase de Mertz avec une résolution de phase de  $1 \text{ cm}^{-1}$ , un facteur de *zero-filling* de 2 et aucune apodisation (option boxcar).

Le gaz  $\text{CH}_3\text{I}$  a été acheté chez Sigma Aldrich (FlukaChemie GmbH, pureté 99%) et a été utilisé sans aucune purification. Pour toutes les mesures, l'échantillon a été introduit dans une cellule en Pyrex de longueur de la cellule de  $12.4 \pm 0.1 \text{ cm}$  qui est équipée de fenêtres anti-réflexion en ZnSe. La pression de l'échantillon dans la cellule a été mesurée à l'aide de jauges capacitatives MKS Baratron étalonnés, modèles 628D (13.332 hPa pleine échelle) et 627D (133.32 hPa pleine échelle), caractérisés par une précision de lecture de 0.12%. En tenant compte de l'incertitude résultant des faibles variations de la pression pendant l'enregistrement ( $\sim 0.35\%$ ), nous avons estimé l'incertitude de mesure sur la pression à 0.5 %. Tous les spectres ont été enregistrés à une température stabilisée à  $295 \pm 1 \text{ K}$ .

La procédure suivante a été utilisée pour enregistrer les spectres. Un spectre de référence a d'abord été obtenu lorsque la cellule était en pompage continu. Il a été enregistré à la même résolution que les spectres de l'échantillon afin d'éliminer les raies d'absorption de  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{CO}_2$  et la faible cannelure (*channeling*) générée par les fenêtres en ZnSe de la cellule. La cellule a ensuite été traitée plusieurs fois avec  $\text{CH}_3\text{I}$ . Des spectres ont enfin été enregistrés pour sept pressions différentes de  $\text{CH}_3\text{I}$ . Ces pressions ainsi que le nombre d'interférogrammes enregistrés sont indiqués dans la **Table 3.1**. Tous les spectres de l'échantillon ont été divisés par le spectre de référence afin d'obtenir les spectres en transmission. Le rapport signal-sur-bruit dans ces spectres se situe entre 100 et 300.

Les spectres ont été étalonnés en associant les positions mesurées d'environ 25 raies résiduelles de  $\text{CO}_2$  observées, aux nombres d'onde de référence disponibles dans HITRAN [GOR17] avec un écart quadratique moyen de  $0.00013 \text{ cm}^{-1}$ . La précision absolue des positions de raies mesurées de  $\text{CH}_3\text{I}$  a été estimée comme la racine carrée de la somme des carrés de la précision des positions de raies de  $\text{CO}_2$  issues de HITRAN donnant une valeur d'environ  $0.0001 \text{ cm}^{-1}$ , et deux fois l'écart quadratique moyen dû à la calibration, ce qui a conduit à une précision finale de  $0.00028 \text{ cm}^{-1}$ . Les conditions expérimentales de ces spectres sont listées dans la **Table 3.2**.

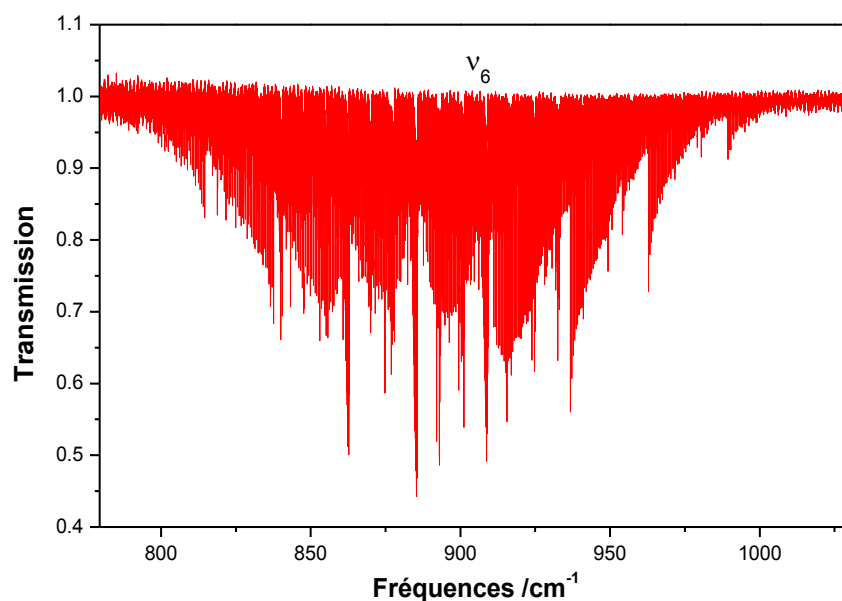
**Table 3.1** - Détails sur les pressions et le nombre de scans utilisés pour enregistrer les spectres IR.

Num. Spectre	Pressions de $\text{CH}_3\text{I}$ (hPa)	Nombre de scans
S1	3.406 (17)	840
S2	6.433 (32)	828
S3	8.611 (43)	900
S4	11.418 (57)	940
S5	14.28 (7)	880
S6	21.28 (11)	900
S7	28.70 (15)	1040

**Table 3.2** - Conditions expérimentales utilisées pour les spectres IR de  $\text{CH}_3\text{I}$  pur.

Source	Globar (SiC)
Détecteur	MCT
Séparatrice	Ge/KBr
Différence de marche optique maximale (MOPD)	473.68 $\text{cm}^{-1}$
Longueur de la cellule	12.4 $\pm$ 0.1 cm
Résolution optique = 0.9/MOPD	0.0019 $\text{cm}^{-1}$
Diamètre de l'iris	1.5 mm
Fonction d'apodisation	Boxcar
Correction de phase	Mertz
Résolution de phase	1 $\text{cm}^{-1}$
Jauges de pression	MKS Baratron (13.332 et 133.32 hPa)

Une vue d'ensemble du spectre S4 de la bande  $\nu_6$  de la région étudiée est présentée sur la **Figure 3.1**.



**Figure 3.1** – Spectre enregistré avec une résolution de  $0.0019 \text{ cm}^{-1}$  pour une pression  $P(\text{CH}_3\text{I}) = 11.418 (57) \text{ hPa}$ , un parcours de  $12.4 \pm 0.1 \text{ cm}$  et une température de  $295 \pm 1 \text{ K}$ .

## 2. Analyse des incertitudes

Les intensités de raie et les coefficients d'auto-élargissement ont été obtenus simultanément à partir d'ajustements simultanés des spectres de  $\text{CH}_3\text{I}$  pur. L'étude des résidus issus des ajustements montre qu'ils sont généralement inférieurs à 1%. Cependant, pour estimer la précision des intensités et des auto-élargissements mesurés, il est nécessaire de prendre en compte les incertitudes sur les paramètres physiques, les contributions des erreurs systématiques [TAR65], ainsi la déviation standard découlant des ajustements. Les différentes sources d'erreur considérées dans ce travail et leur incertitude, exprimée par rapport aux intensités de raies, sont données dans la **Figure 3.2** pour 3 transitions sélectionnées (forte, moyenne et faible), représentatives des raies mesurées, soient  $^R R(26,0)$ ,  $^P P(30,4)$  et  $^P P(57,4)$ .

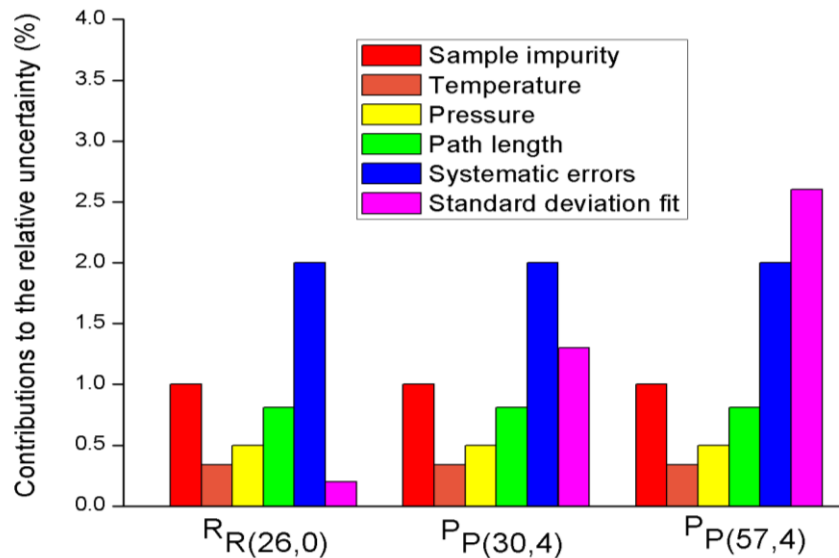
La **Figure 3.2** montre que les erreurs systématiques et les écarts-types des ajustements sont les principales sources d'erreur. Les contributions dominantes aux erreurs systématiques proviennent de la photométrie, du *channeling*, ainsi la non-linéarité de la repense du détecteur. Ces erreurs ont été discutées dans des travaux antérieurs [BAL00].

Une estimation arbitraire, mais prudente de 2% sur les intensités et les auto-élargissements de raies a été retenue comme contribution des erreurs systématiques. Pour chaque transition, nous avons calculé une limite supérieure pour l'incertitude globale qui est basée sur l'incertitude maximale des paramètres expérimentaux, à savoir  $\epsilon_{\text{si}}$  (pureté de l'échantillon),  $\epsilon_t$

(température),  $\varepsilon_p$  (pression),  $\varepsilon_{pl}$  (longueur de parcours),  $\varepsilon_{\text{fit}}$  (écart-type du fit) et  $\varepsilon_{\text{sys}}$  (erreurs systématiques). En supposant que ces incertitudes sont indépendantes :

$$\varepsilon = \sqrt{\varepsilon_{\text{si}}^2 + \varepsilon_t^2 + \varepsilon_p^2 + \varepsilon_{pl}^2 + \varepsilon_{\text{fit}}^2 + \varepsilon_{\text{sys}}^2} \quad (3.1)$$

En utilisant cette expression et les incertitudes relatives impliquées, nous avons calculé l'incertitude de mesure de chaque intensité de raie. En moyenne, la précision estimée sur les intensités de raies est égale à 3%.



**Figure 3.2** - Contributions des différentes sources d'incertitude sur les intensités mesurées pour 3 transitions sélectionnées de forte, moyenne et faible intensités :  $^R R(26,0, E)$ ,  $^P P(30,4, E)$  et  $^P P(57,4, E)$ .

## B. Analyse et comparaisons avec la littérature

### 1. Résultats sur les intensités

#### 1.1. Mesures des intensités de raies

Les valeurs élevées du moment quadripolaire nucléaire de l'iode  $^{127}\text{I}$  (spin nucléaire  $I = 5/2$ ) conduisent à l'apparition des structures hyperfines facilement observables pour les transitions rotationnelles de la bande  $\nu_6$  impliquant de faibles valeurs de  $J$  par rapport à  $K$  (soit  $J \leq 2 \times K$ ) ce qui complique les mesures des intensités des raies individuelles. C'est pour cette raison, nous avons soigneusement sélectionné les transitions pour lesquelles la structure hyperfine n'est pas observable : cela signifie que l'élargissement dû à la structure hyperfine est plus petit que la largeur Doppler.

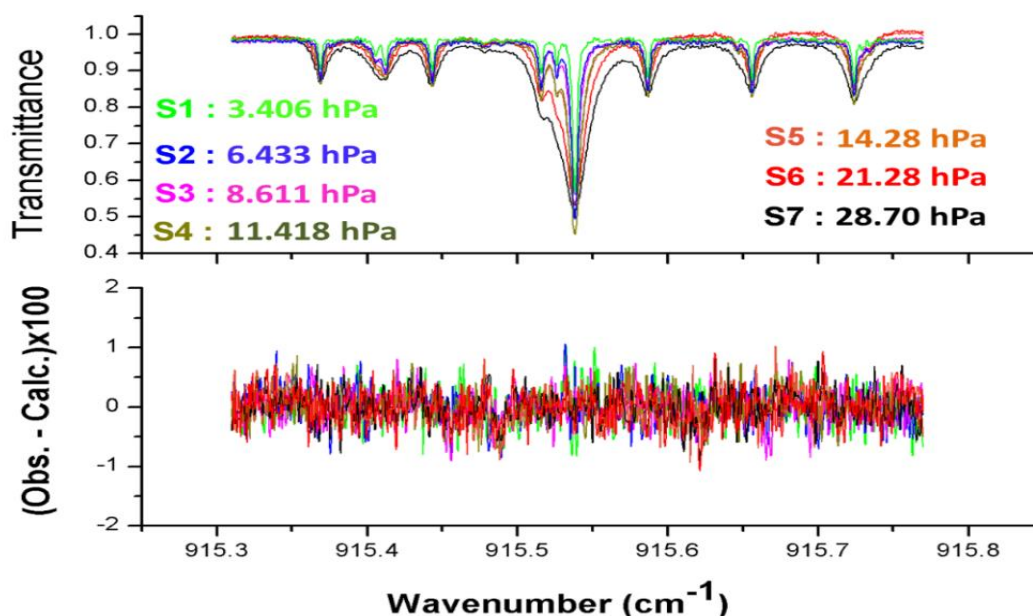
Nous avons ajustés simultanément les positions, les intensités et les coefficients d'auto-élargissement (proportionnels à la pression de  $\text{CH}_3\text{I}$ ) à l'aide du programme d'ajustement



multifit décrit dans le deuxième chapitre. Les coefficients d'auto-déplacement de toutes les raies ont été fixés à zéro. Les valeurs initiales nécessaires des positions et intensités de raies, appartenant à la bande  $\nu_6$  de  $\text{CH}_3\text{I}$ , ont été générées à partir de l'analyse des fréquences issues du travail de Perrin *et al.* [PER16], dont le coefficient d'auto-élargissement de toutes les raies était initialement fixé à  $0.2 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ .

La **Figure 3.3** présente un exemple des résultats d'un ajustement. Il s'agit de 14 raies observées dans la gamme spectrale  $915.3 - 915.8 \text{ cm}^{-1}$ , avec des pressions allant de 3.406 à 28.70 hPa et un total de 44 paramètres ajustés. En haut et en bas de cette figure sont représentés respectivement les spectres observés et les résidus des ajustements. L'absence de signature spectrale en dehors du bruit dans ces résidus suggère que le profil de Voigt est approprié pour ajuster les raies observées dont le rapport S/B est d'environ 100, comme dans la région présentée dans la **Figure 3.3**.

Finalement, un total de 840 intensités de raies individuelles a été obtenu avec des valeurs de  $J$  allant de 5 à 69 et de  $K$  allant de 0 à 10. L'ensemble des intensités mesurées n'inclut pas les transitions permises par perturbation dues aux résonances de Coriolis entre les bandes  $\nu_6$  et  $2\nu_3$ . Ces dernières présentaient en effet des raies très faibles pour être observées et traitées. Un échantillon des résultats de quelques transitions est donné par la **Table 3.6**. La liste complète des intensités de raies mesurées est fournie dans l'**Annexe A**.



**Figure 3.3** - Résultats de l'analyse multifit appliquée à 7 spectres (S1 à S7) d'une petite région de la bande  $\nu_6$  de  $\text{CH}_3\text{I}$ .

## 1.2. Calcul des intensités de raies

L'intensité d'une raie rovibrationnelle dépend de la fonction de partition  $Z(T)$ . Celle-ci est une quantité sans dimension qui définit la façon dont les molécules en équilibre thermodynamique sont réparties sur les différents niveaux d'énergie à une température  $T$  donnée. Cette fonction est déterminée par :

$$Z(T) = \sum_n g_n \exp(-E_n / kT) \quad (3.2)$$

$g_n$  est la dégénérescence totale du niveau  $n$  d'énergie  $E_n$ . Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, on suppose que la fonction de partition totale peut être séparée en deux parties : une partie électronique et une partie de rotation-vibration.

La fonction de partition de vibration-rotation peut être calculée avec une précision suffisante comme étant le produit de la fonction de partition vibrationnelle  $Z_v$  et la fonction de partition rotationnelle  $Z_r$  :

$$Z(T) = Z_v Z_r \quad (3.3)$$

Dans le cas de la molécule  $\text{CH}_3\text{I}$ , la fonction de partition rotationnelle est donnée par :

$$Z_r = \sum_J \sum_{K=0}^J g_{\text{nucl}}^I \cdot g_{\text{nucl}}^H (2J+1) \exp(-E_R(J, K)/kT) \quad (3.4)$$

où  $g_{\text{nucl}}^I$  et  $g_{\text{nucl}}^H$  sont les poids statistiques du niveau inférieur résultant des spins nucléaires de l'iode ( $I = 5/2$ ) et de l'hydrogène ( $I = 1/2$ ) respectivement. Pour  $^{12}\text{CH}_3\text{I}$ ,  $g_{\text{nucl}}^H = 4$ , quelles que soient les symétries  $A_1 : A_2 : E$ . Pour de tels niveaux d'énergie,  $g_{\text{nucl}}^I = 6$ .  $E_R$  est l'énergie rotationnelle de la molécule ;  $k$  est la constante de Boltzmann ;  $c$  la vitesse de la lumière et  $T$  la température en K.

Dans le cadre de l'approximation de l'oscillateur harmonique la fonction de partition vibrationnelle  $Z_v$  peut s'exprimer comme :

$$Z_v = \prod_s (1 - \exp(-\frac{hcv_{\text{if}}}{kT}))^{-d_s} \quad (3.5)$$

$\nu_{\text{if}}$  et  $d_s$  sont respectivement la fréquence et la dégénérescence du niveau vibrationnel qui vaut 2 dans notre cas. Pour une température  $T$  de 296 K, un calcul donne les valeurs 1,1158 et 24585.5 pour  $Z_v$  et  $Z_r$ , respectivement. La fonction de partition totale de  $\text{CH}_3\text{I}$  calculée en utilisant les relations précédentes vaut 164595.

L'intensité d'une raie ou la section efficace d'absorption intégrée  $K_{\tilde{\nu}}^N$  [en  $\text{cm}^{-1}/(\text{molécule cm}^{-2})$ ] d'une raie de  $\text{CH}_3\text{I}$  en abondance naturelle correspondant à une transition entre un niveau inférieur  $i$  d'énergie  $E_i$  et un niveau supérieur  $f$  d'énergie  $E_f$  peut être exprimée comme [GOR17]:

$$k_{\tilde{\nu}}^N = I_a \frac{8\pi^3 \tilde{\nu}}{4\pi\epsilon_0 3hc} \frac{1}{Z(T)} g_{\text{nucl}}^I \cdot g_{\text{nucl}}^H \left( 1 - \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}}{kT}\right) \right) \exp\left(-\frac{hcE_i}{kT}\right) R_i^f \quad (3.6)$$

Dans la littérature, certains auteurs utilisent aussi l'unité ( $\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-2}$ ) avec :

$$k_{\tilde{\nu}}^P = k_{\tilde{\nu}}^N L(T_0) \frac{T_0}{T} \quad (3.7)$$

Avec  $L(T_0) = 2.68675 \times 10^{19}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  est le nombre de Loschmidt à  $T_0 = 273.15\text{K}$ .

Dans l'équation (3.6) :

- $T$  est la température (en K).
- $\tilde{\nu} = (E_i - E_f)/hc$  est la position de raie en  $\text{cm}^{-1}$ .
- $I_a = 0.98896(8)$  est l'abondance isotopique de  $^{12}\text{CH}_3\text{I}$  [DE84].
- $R_i^f$  (en  $\text{Debye}^2$  ( $1\text{Debye} = 3.33564 \times 10^{-3} \text{Coulomb.m}$ )), est le carré de l'élément de matrice de l'opérateur du moment dipolaire  $\mu_Z'$  qui prend la forme suivante :

$$R_i^f = \left| \left\langle (v'; \ell'), J'K' \left| \mu_Z' \right| 0, JK \right\rangle \right|^2 \quad (3.8)$$

où  $(v'; \ell')$  sont les nombres quantiques de vibration dans l'état supérieur.  $J, K$  et  $J, K'$  sont respectivement les nombres quantiques de rotation dans les états inférieurs et supérieur de la transition.  $\mu_Z'$  est la composante sur l'axe  $Z$  fixe du laboratoire du moment dipolaire de la molécule. Ce moment résulte des transformations de contact sur les composantes du moment dipolaire vrai  $\mu_Z$ .  $\mu_Z'$  peut être développé comme :

$$\mu_Z' = \sum_{v' \in B'} |0\rangle v' \mu_Z^{\Delta\ell} \langle v'; \ell'| \quad (3.9)$$

où  $v' \mu_Z^{\Delta\ell}$  est l'opérateur du moment dipolaire transformé correspondant à la transition  $|0\rangle \rightarrow |v'; \ell'\rangle$ . Comme la bande  $\nu_6$  interagit avec la bande  $2\nu_3$ , l'opérateur de moment de transition de la bande parallèle  $2\nu_3$  contribue également aux intensités de raies de la bande  $\nu_6$ . Le développement de l'opérateur du moment dipolaire de transition transformé de la bande  $\nu_6$  peut être écrit comme [FLA81, KWA04] [TAR65] [TAR86] [BRO02] :

$${}^6\mu_Z^{\Delta\ell=1} = {}^6\mu_0^{\Delta\ell=1} \varphi_x + {}^6\mu_4^{\Delta\ell=1} \{i\varphi_y, J_z\} + {}^6\mu_5^{\Delta\ell=1} \{\varphi_z, iJ_y\} \quad (3.10)$$

Dans l'équation (3.10)  $\varphi_x$ ,  $\varphi_y$  et  $\varphi_z$  sont les composantes  $Z_x$ ,  $Z_y$ , et  $Z_z$  des cosinus directeurs entre l'axe fixe  $Z$  du laboratoire et les axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  de la molécule [FLA81].  ${}^6\mu_q^{\Delta\ell=1}$  est le  $q^{\text{ème}}$  paramètre dans le développement de l'opérateur moment de transition transformé  ${}^6\mu_Z^{\Delta\ell=1}$  avec  ${}^6\mu_0^{\Delta\ell=1} \varphi_x$  le terme principal, et les termes  ${}^6\mu_4^{\Delta\ell=1} \{i\varphi_y, J_z\}$  et  ${}^6\mu_5^{\Delta\ell=1} \{\varphi_z, iJ_y\}$  sont des corrections rotationnelles à ce terme dû au effet de distorsion centrifuge.

En raison de l'absence d'informations sur l'influence de la distorsion centrifuge sur les intensités de raies dans la bande  $2\nu_3$ , le développement de l'opérateur moment de transition de la bande  $2\nu_3$  est limité au terme d'ordre 0 :

$${}^{33}\mu_Z^{\Delta\ell=0} = {}^{33}\mu_0^{\Delta\ell=0} \varphi_z \quad (3.11)$$

Dans l'équation (3.10) seuls les opérateurs avec les règles de sélection ( $\Delta\ell = \pm 1$  ;  $\Delta K = \pm 1$ ) sont considérés pour la bande perpendiculaire  $\nu_6$  alors que le terme d'ordre 0 dans l'équation (3.11) correspond à la règle de sélection ( $\Delta\ell = 0$  ;  $\Delta K = 0$ ) pour la bandes parallèle  $2\nu_3$ .

L'ensemble des 840 intensités de raies mesurées pour la bande  $\nu_6$  a été introduit dans les calculs d'ajustement de moindres carrés pour déterminer les paramètres impliqués dans le développement de  ${}^6\mu_Z^{\Delta\ell=1}$  (Eq. (3.10)). Les valeurs obtenues des paramètres  ${}^6\mu_q^{\Delta\ell=\pm 1}$  et  ${}^{33}\mu_0^{\Delta\ell=0}$  sont données dans la **Table 3.3**.

**Table 3.3** - Constantes du moment de transition pour les bandes  $2\nu_3$  et  $\nu_6$ .

Bandes	Constantes		Valeurs en Debye
$2\nu_3$	${}^{33}\mu_0^{\Delta\ell=0}$	$\varphi_z$	$\pm 6.84 \times 10^{-3}$
$\nu_6$	${}^6\mu_0^{\Delta\ell=\pm 1}$	$\varphi_x$	$6.14936(700) \times 10^{-2}$
	${}^6\mu_4^{\Delta\ell=\pm 1}$	$\{i\varphi_y, J_z\}$	$-1.4331(990) \times 10^{-4}$
	${}^6\mu_5^{\Delta\ell=\pm 1}$	$\{\varphi_z, iJ_y\}$	$-7.96(150) \times 10^{-5}$

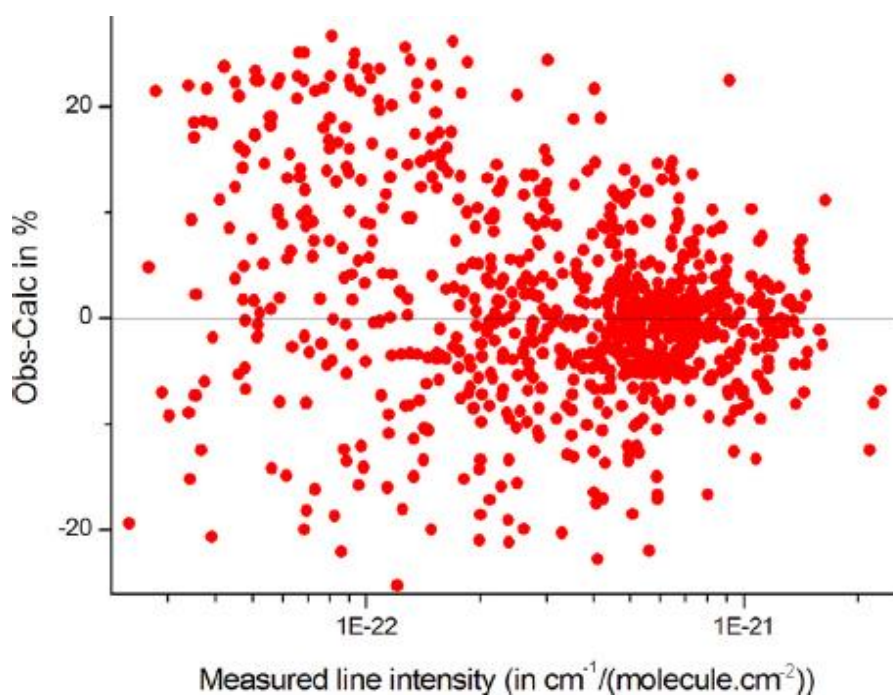
Ces paramètres, ainsi que les fonctions d'onde provenant de la diagonalisation de la matrice Hamiltonienne [FLA12], ont été utilisés pour générer une liste des positions et intensités de raies (avec comme intensité minimale  $2 \cdot 10^{-26} \text{cm}^{-1}/(\text{molécule cm}^{-2})$ ) en tenant compte de la structure hyperfine. Les résidus des calculs d'intensités sont représentés dans la **Figure 3.4** qui montre un bon accord entre les spectres observé et calculé. L'ajustement est satisfaisant

puisque environ 66% des intensités de raies expérimentales sont calculées à mieux que 8% avec un écart maximal de 23% (**Table 3.4**).

**Table 3.4** - Analyse statistique pour le calcul des intensités de raies.

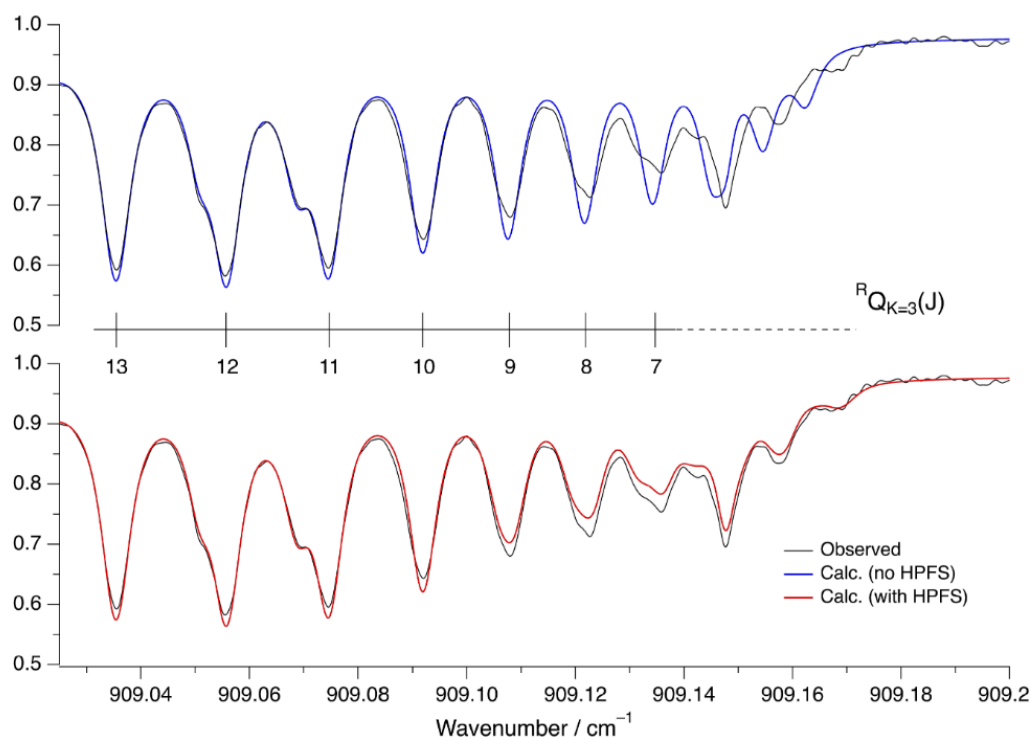
Nombre de raies	840
Pourcentages de raies	
$0\% \leq \delta < 8\%$	65.6%
$8\% \leq \delta < 16\%$	23.0%
$16\% \leq \delta < 30\%$	11.4%

$\delta = |I_{Obs} - I_{Calc}| / I_{Obs}$  en %



**Figure 3.4** – Résidus  $(Obs - Calc)/Obs$  en % des calculs d'intensité de raie pour la bande  $\nu_6$  représentés en fonction des intensités de raies expérimentales.

Une comparaison détaillée des spectres observés (S3 de la **Table 3.2**) et des spectres calculés (générés en tenant compte des coefficients d'auto-élargissement des transitions mesurées dans notre travail) est présentée dans la **Figure 3.5**. La figure du haut présente le spectre observé superposé au spectre calculé sans tenir compte de la structure hyperfine (spectre bleu), alors que la figure du bas montre le même spectre observé mais avec un spectre calculé qui tient compte de la structure hyperfine (spectre rouge). Il est clair que la prise en compte de la structure hyperfine lors de l'analyse et du calcul du niveau d'énergie rotationnel [PER16] dans les états  $\nu_6$  et  $2\nu_3$  pour des  $J$  faibles par rapport à  $K$  (soit  $J \leq 2 \times K$ ) conduit à un meilleur accord entre les spectres observés et calculés (spectre rouge).



**Figure 3.5** - Portion de Spectre de  $\text{CH}_3\text{I}$  dans la sous branche  ${}^R Q_{K=3}$  de la bande  $\nu_6$  dans la région de  $909.1 \text{ cm}^{-1}$ .

### 1.3. Comparaison des intensités de raies avec les travaux antérieurs

Les résultats de cette étude sur les intensités des raies peuvent être comparés aux intensités de bande existantes mesurées à basse résolution. La **Table 3.5** regroupe les intensités intégrées de bande  $S_{\text{band}}$  [DIC57], déterminées à partir des sections efficaces d'absorption mesurées [SHA04] ou calculées par des méthodes *ab initio* [SCH87]. Les intensités intégrées des bandes incluent les contributions des isotopes autres que  ${}^{12}\text{CH}_3\text{I}$  ainsi que celles des différentes bandes chaudes (issues d'un niveau vibrationnel excité de faible intensité) qui peuvent apparaître sur le spectre d'une bande froide. La comparaison de ces intensités intégrées de bande avec la somme des intensités des raies individuelles calculées nécessite donc d'appliquer l'expression empirique suivante [FLA06] :

$$S_{\text{band}} \approx Z_{\text{vib}}(T) \sum_k S_k \quad (3.12)$$

$S_k$  est l'intensité de la raie  $k$  pour l'échantillon isotopique pur  ${}^{12}\text{CH}_3\text{I}$ . Pour tenir compte approximativement de la contribution des bandes chaudes, nos intensités de raies calculées ont été multipliées par la fonction de partition vibrationnelle  $Z_{\text{vib}}(296) = 1.1158$ . L'équation (3.12) suppose que les intensités de la bande  $\nu_6$  de tous les isotopologues de  $\text{CH}_3\text{I}$  sont identiques. Ce qui semble être raisonnable puisque la bande  $\nu_6$  est faiblement perturbée. Les intensités

intégrées des bandes  $\nu_6$  et  $2\nu_3$  ainsi obtenues, soient  $S(\nu_6) \approx 1.38 \times 10^{-18} \text{cm}^{-1}/(\text{molecule cm}^{-2}) \approx 34.2 \text{ cm}^{-2}\text{atm}^{-1}$  ( $\pm 15\%$ ) et  $S(2\nu_3) \approx 2.04 \times 10^{-20} \text{cm}^{-1}/(\text{molecule cm}^{-2}) \approx 0.50 \text{ cm}^{-2}\text{atm}^{-1}$  ( $\pm 20\%$ ), sont également données dans la **Table 3.5**. Il peut être noté que les mesures actuelles des intensités de raies conduisent à une intensité de la bande  $\nu_6$  inférieure à environ 8% par rapport aux valeurs publiées par Dickson *et al.* [DIC57] et Sharpe *et al.* [SHA04]. Ce résultat devrait être vérifié par de futures études d'intensités de raies.

Les méthodes *ab initio* [SCH87] prédisent une intensité de la bande  $\nu_6$  environ deux fois plus grande que les valeurs expérimentales [BAR52, DIC57]. Cependant, des calculs récents effectués pour  $\text{CH}_3\text{Cl}$  [OWE16, OWE15] indiquent clairement que la qualité des prédictions *ab initio* a été nettement améliorée depuis 1987.

## **Comparaison avec les sections efficaces d'absorption du Pacific Northwest National Laboratory (PNNL)**

### **1- Introduction**

Dans la base de données HITRAN, une partie de la compilation concerne les sections efficaces d'absorption. Ces données sont obtenues à partir d'observations en laboratoire à plusieurs températures et pressions afin de pouvoir les appliquer de manière quasi quantitative aux codes de transfert radiatif. L'omission des sections efficaces dans les régions spectrales où aucun paramètre de raie n'est disponible peut conduire à des erreurs très importantes dans la modélisation et l'interprétation des spectres atmosphériques.

D'une manière générale, le recours à la mesure des sections efficaces d'absorption concerne des molécules à spectres denses, ou des spectres enregistrés à haute pression pour lesquels la mesure de paramètres spectroscopiques raie par raie devient difficile à réaliser en raison des recouvrements de raies même à faible pression. Cette méthode est aussi utile dans les domaines du visible et l'UV pour traiter des spectres continus (transitions électroniques vers des états dissociatifs ou spectres très denses).

### **2- Comparaisons avec les travaux du PNNL**

Au moment de publication de nos résultats, nous avons eu recours à ces sections efficaces en raison de l'absence de mesure d'intensités raie par raie dans la bande  $\nu_6$  de  $\text{CH}_3\text{I}$  pour les confronter au présent travail. Peu de temps après, une liste de raies contenant environ 5800 paramètres de raies a été publiée par Raddaoui *et al.* [RAD19].

Pour une raie donnée la section efficace d'absorption s'obtient à partir de la loi de Beer Lambert. L'équation (1.40) peut s'écrire sous la forme :

$$I_t(\nu) = I_0(\nu) e^{-\sigma(\nu)NL}$$

Cette équation traduit donc que l'absorbance d'un échantillon gazeux est proportionnelle à sa concentration ou N le nombre de molécules par unité de volume exprimée en  $\text{molécule}\cdot\text{cm}^{-3}$ . On en déduit la section efficace d'absorption.

$$\sigma(\nu) = -\frac{1}{NL} \ln \frac{I_t(\nu)}{I_0(\nu)} \quad (3.13)$$

En supposant qu'aux pressions considérées dans ce travail, le gaz  $\text{CH}_3\text{I}$  dans la cellule d'absorption peut être considéré comme un gaz parfait, la section efficace exprimée en  $\text{cm}^2\cdot\text{molécule}^{-1}$ , s'écrit :

$$\sigma(\nu) = -\frac{10^4 kT}{PL} \ln \frac{I_t(\nu)}{I_0(\nu)} \quad (3.14)$$

Cette grandeur est relié à l'intensité intégrée S de la raie et à son profil  $\Phi(\nu-\nu_0)$  par la relation:

$$\sigma(\nu) = S \cdot \Phi(\nu - \nu_0) \quad (3.15)$$

Ainsi, la section efficace intégrée permet d'aboutir à l'intensité de la raie puisque son profil est normalisé.

$$S = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \sigma(\nu) d\nu \quad (3.16)$$

L'intervalle spectral  $[\nu_1, \nu_2]$  définit le domaine de définition de la raie. Si l'intégration s'effectue sur tout le domaine spectral étudié, on obtient l'intensité d'absorption de la bande ou de la région considérée.

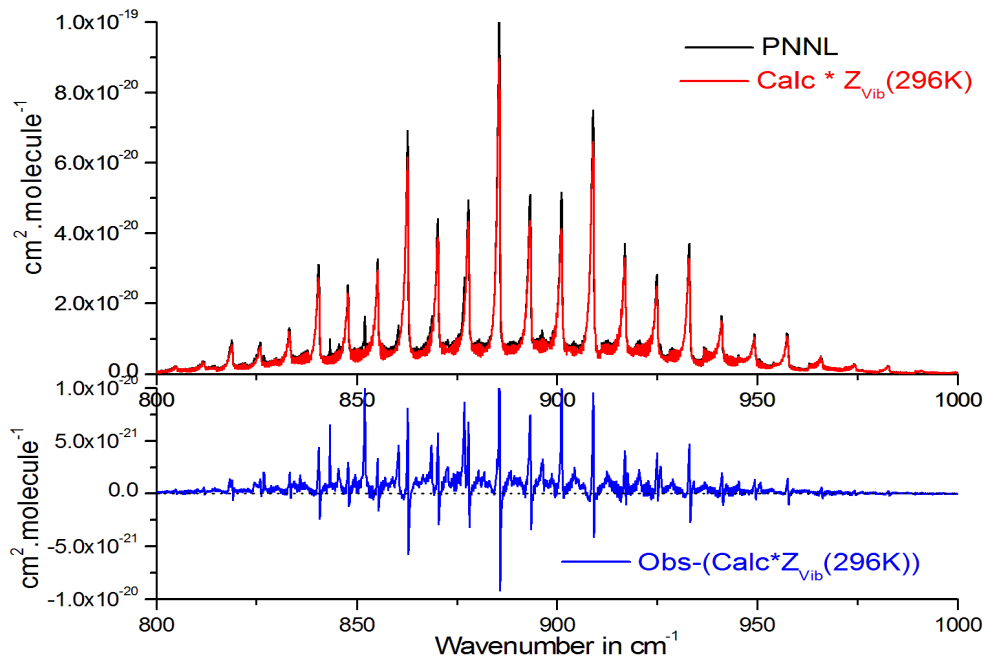
Dans ce travail, nous avons calculé un spectre synthétique de section efficace. En première étape nous avons calculé un spectre-bâton à partir de notre liste « raie par raie » contenant les positions et les intensités. Puis nous l'avons convolué avec une fonction de Voigt pour prendre en considération les effets d'élargissements par pression. Pour cela nous avons utilisés les valeurs des paramètres d'élargissement par  $\text{N}_2$  approximatif (valant  $0.2 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ ) estimé à partir des mesures de Hoffman et Davies [HOF08] pour la bande  $\nu_5$  dans la région de  $7 \mu\text{m}$ .

Comme détaillé dans la référence [SHA04], les sections efficaces d'absorption du PNNL ont été obtenues pour un échantillon  $\text{CH}_3\text{I}$  dilué dans 1 atm de  $\text{N}_2$  à 296 K à partir de spectres IRTF enregistrés à une résolution de  $0.112 \text{ cm}^{-1}$ . Les sections efficaces d'absorption extrapolées ont donc été calculées à la résolution instrumentale utilisée dans la référence [SHA04].

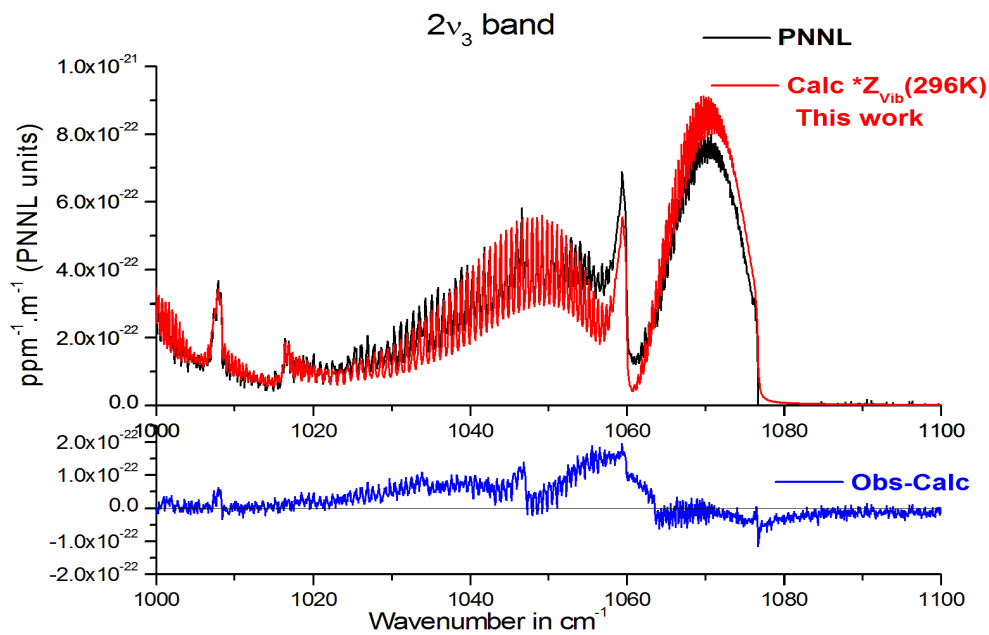
Les **Figures 3.6** et **3.7** comparent les spectres des sections efficaces d'absorption mesurées au PNNL respectivement dans les régions des bandes  $\nu_6$  et  $2\nu_3$ , avec les sections efficaces d'absorption obtenues dans ce travail. La **Figure 3.6** montre clairement qu'en moyenne, les



intensités calculées dans notre travail sont inférieures aux intensités du PNNL d'un facteur d'environ 1.087. Un examen plus attentif sur les résidus (non représentés) montre que les signatures spectrales observées résultent des contributions des bandes chaudes et des effets possibles de *line mixing*.



**Figure 3.6** - Comparaisons avec les sections efficaces d'absorption du Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) [SHA04] dans la région de la bande  $\nu_6$ .



**Figure 3.7** - Comparaisons avec les sections efficaces d'absorption du Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) [SHA04] dans la région de la bande  $2\nu_3$ .

**Table 3.5** - Comparaison des intensités des bandes

Bande	Intensité intégrée de bande ( $\text{cm}^{-1}/(\text{molecule}\times\text{cm}^{-2})$ )	Méthode	Référence
$\nu_6$	$0.150(2)\times 10^{-18}$	Intensités intégrées à basse résolution	[DIC57]
$\nu_6$	$0.150(2)\times 10^{-18}$	Intensités intégrées à basse résolution	[SHA04]
$\nu_6$	$3.22\times 10^{-18}$	Calculs <i>ab initio</i>	[SCH87]
$\nu_6$	$1.38\times 10^{-18}$	Mesures raie par raie	Notre travail
$2\nu_3$	$1.9\times 10^{-20}$	Intensités intégrées à basse résolution	[DHA04]
$2\nu_3$	$\sim 2.0\times 10^{-20}$	Mesures raie par raie	Notre travail

## 2. Résultats sur les coefficients d'auto-élargissement collisionnels

### 2.1 Mesures des coefficients d'auto-élargissement

Nous parlons d'auto-élargissement lorsque le gaz étudié n'est pas dilué dans un gaz étranger et que le gaz responsable de l'élargissement des raies est le gaz actif lui-même (ici  $\text{CH}_3\text{I}$ ). En effet, pour avoir une absorption suffisante, nous pouvons travailler avec des pressions importantes. Dans ce cas, l'augmentation de la pression du gaz mène à une augmentation de la surface de la raie avec une diminution de la hauteur d'absorption au centre de la raie jusqu'à une valeur limite au-dessus de laquelle l'absorption au sommet reste constante et la raie continue à s'élargir surtout au niveau de ses ailes, comme nous pouvons le constater sur la **Figure 3.3**.

Nous avons choisi des pressions variant entre 3.406 (17) et 28.70 (15) hPa et la longueur de la cellule était de  $12.4 \pm 0.1$  cm. Les paramètres d'auto-élargissement des transitions rovibrationnelles de  $\text{CH}_3\text{I}$  ont été déterminés à température ambiante en utilisant les mêmes spectres que ceux utilisés pour les mesures d'intensité de raies à partir d'ajustements simultanés des spectres de  $\text{CH}_3\text{I}$  pur effectués à l'aide d'un programme d'ajustement multifit. Nous avons montré un exemple de tels ajustements dans la partie précédente (**Figure 3.3**) où nous avons montré que les profils Voigt s'adaptent particulièrement bien aux profils de raies expérimentaux en raison des résidus inférieurs à 1%.

Lorsque  $\text{CH}_3\text{I}$  est auto-perturbé, la demi-largeur à mi-hauteur collisionnelle est une fonction linéaire de la pression  $P_{\text{CH}_3\text{I}}$  du gaz qui s'écrit :

$$\gamma_c = \gamma_{\text{self}} P_{\text{CH}_3\text{I}} \quad (3.17)$$

où  $\gamma_{\text{self}}$  désigne le coefficient d'auto-élargissement.

Les mesures présentées ici fournissent 608 coefficients d'auto-élargissement mesurés pour des raies ayant entre 20 et 80% d'absorption. Par exemple, les résultats obtenus pour quelques transitions sont présentés dans la **Table 3.6**. L'ensemble des mesures est donné dans la **Table B.1** de l'**Annexe B**. Les coefficients d'auto-élargissement mesurés vont de 0.1460 à 0.3786  $\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$  à 295 K.

**Table 3.6** - Extrait des mesures des intensités et des coefficients d'auto-élargissement des raies avec leur incertitude pour quelques transitions de la bande  $\nu_6$  de  $\text{CH}_3\text{I}$ .

(a)	(b)		(c)		(d)	(e)	(f)	(g)	(h)		
841.64068	39	2	A2	40	3	A1	4.89E-22	4.67E-22	0.2484 ± 0.0062	0.2362	4.9
844.96767	33	2	A2	34	3	A1	6.82E-22	7.01E-22	0.2873 ± 0.0072	0.2841	1.1
847.23064	30	4	E	30	5	E	4.73E-22	4.79E-22	0.3123 ± 0.0081	0.3103	0.6
849.25216	11	3	E	12	4	E	4.79E-22	5.23E-22	0.3133 ± 0.0079	0.3188	-1.8
854.52759	32	3	E	32	4	E	5.66E-22	5.59E-22	0.3036 ± 0.0077	0.2948	2.9
861.22863	31	0	E	32	1	E	5.00E-22	4.41E-22	0.3220 ± 0.0082	0.2985	7.3
862.09850	30	2	A2	30	3	A1	1.37E-21	1.48E-21	0.2913 ± 0.0072	0.3104	-6.6
876.28938	46	0	E	46	1	E	2.87E-22	3.11E-22	0.1867 ± 0.0053	0.2029	-8.7
881.11869	8	1	A1	9	0	A2	6.97E-22	7.19E-22	0.2915 ± 0.0074	0.3028	-3.9
884.06066	46	2	A2	45	3	A1	2.71E-22	2.55E-22	0.2101 ± 0.0058	0.2035	3.1
889.47803	41	1	E	40	2	E	3.03E-22	2.29E-22	0.2470 ± 0.0064	0.2375	3.8
894.03977	34	0	E	33	1	E	4.42E-22	4.11E-22	0.2866 ± 0.0073	0.2939	-2.5
897.07293	37	5	E	38	4	E	1.82E-22	1.77E-22	0.2567 ± 0.0074	0.2518	1.9
899.19219	51	3	E	51	2	E	1.88E-22	1.95E-22	0.1502 ± 0.0040	0.1602	-6.7
901.71089	17	2	E	16	1	E	7.05E-22	7.19E-22	0.3576 ± 0.0089	0.3518	1.6
903.77255	39	1	A2	38	0	A1	6.63E-22	6.60E-22	0.2570 ± 0.0065	0.2558	0.5
907.12091	47	1	A2	46	0	A1	3.61E-22	3.46E-22	0.2057 ± 0.0052	0.2037	1.0
911.25395	38	2	E	37	1	E	3.60E-22	3.63E-22	0.2532 ± 0.0064	0.2629	-3.8
913.72387	26	3	E	25	2	E	7.18E-22	6.68E-22	0.3688 ± 0.0091	0.3493	5.3
915.10727	47	2	E	46	1	E	1.70E-22	1.75E-22	0.1963 ± 0.0055	0.2029	-3.4
917.43978	17	4	A2	16	3	A1	1.47E-21	1.52E-21	0.3484 ± 0.0086	0.3474	0.3
921.66848	44	3	E	43	2	E	2.17E-22	2.30E-22	0.2012 ± 0.0053	0.2200	-9.3
925.66545	35	4	A2	34	3	A1	8.36E-22	8.47E-22	0.2861 ± 0.0071	0.2841	0.7
929.11717	8	6	E	7	5	E	6.47E-22	6.43E-22	0.2574 ± 0.0065	0.2414	6.2
948.41621	32	7	A2	31	6	A1	6.44E-22	6.55E-22	0.3004 ± 0.0074	0.3029	-0.8
951.06367	38	7	A2	37	6	A1	4.24E-22	4.45E-22	0.2507 ± 0.0062	0.2510	-0.1

(a) Position de raie (en  $\text{cm}^{-1}$ )

(b) Nombres quantiques  $J$  de l'état supérieur,  $|K|$ ,  $Sym.$

(c) Nombres quantiques  $J$  de l'état inférieur,  $|K|$ ,  $Sym.$

(d) L'intensité des raies observée en  $(\text{cm}^{-1}/(\text{molécule}\cdot\text{cm}^{-2}))$ .

(e) L'intensité des raies calculée en  $(\text{cm}^{-1}/(\text{molécule}\cdot\text{cm}^{-2}))$ .

(f) Coefficients d'auto-élargissement mesurés ( $\gamma_{\text{mea}}$  en  $\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ ) et leur incertitude

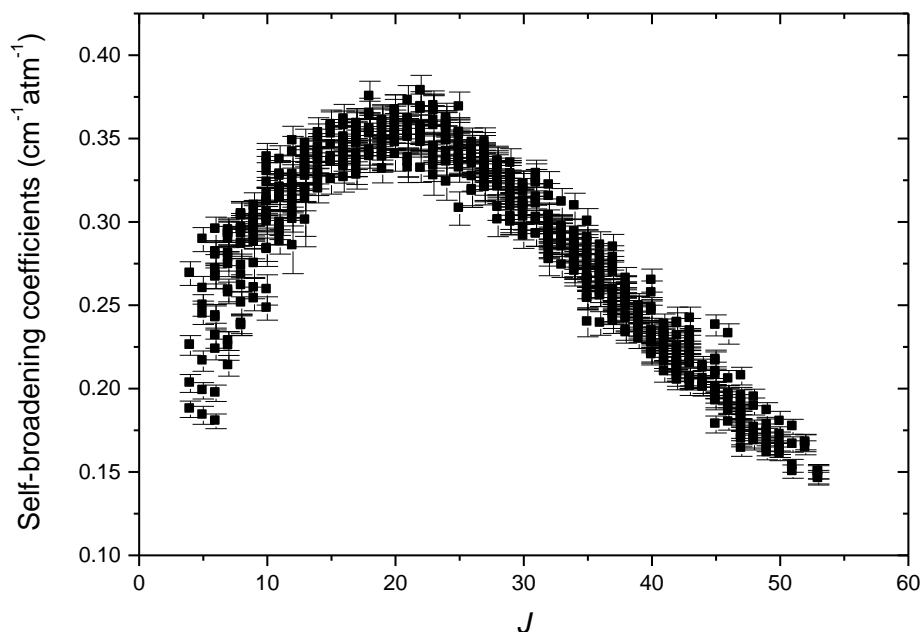
(g) Coefficients d'auto-élargissement calculés ( $\gamma_{\text{calc}}$  en  $\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ ) en utilisant l'Eq. (3.18).

(h) Différences  $[(\gamma_{\text{mea}}-\gamma_{\text{calc}})/\gamma_{\text{mea}}]\times 100$  entre les coefficients d'auto-élargissement mesurés et calculés.

## 2.2 Dépendances rotationnelles en $J$ et $K$ des coefficients d'auto-élargissement

Une étude de la dépendance rotationnelle en  $J$  des coefficients d'auto-élargissement a été effectuée. Pour cela, nous avons tracé les variations de coefficients mesurés en fonction de  $J$  pour toutes les valeurs de  $K$  dans la **Figure 3.8**. Comme nous pouvons le remarquer sur cette figure, la dépendance rotationnelle en  $J$  des coefficients d'auto-élargissement est observée.

La dispersion des points n'est pas due à des erreurs expérimentales, mais à l'importante dépendance en  $K$  des coefficients d'auto-élargissement qui est particulièrement forte pour des valeurs de  $K$  proches de  $J$ .



**Figure 3.8** - Dépendance en  $J$  des coefficients d'auto-élargissement mesurés pour toutes les valeurs de  $K$  étudiées dans la bande  $\nu_6$  de  $\text{CH}_3\text{I}$ .

### Modélisation empirique des dépendances en $J$ et $K$ des coefficients d'auto-élargissement

Les mesures de coefficients d'auto-élargissement ont été obtenues pour un grand nombre de valeurs de  $J$  et de  $K$  allant, respectivement de 4 à 53 et de 0 à 7. Cette large gamme de mesures nous a permis d'étudier cette dépendance rotationnelle en utilisant un polynôme empirique.

Nous avons ajusté les coefficients d'auto-élargissement mesurés à l'aide d'un polynôme empirique déjà utilisé pour  $\text{CH}_3\text{Br}$  [BOU15, JAC07],  $\text{CH}_3\text{F}$  [JAC16] et  $\text{CH}_3\text{Cl}$  [BAR13, BRA13, BAR16]. C'était aussi le cas pour les molécules telles que  $\text{NH}_3$  [NEM04-ARO09] et  $\text{CH}_3\text{D}$  [DEV02].

Pour  $\text{CH}_3\text{I}$ , c'est la première fois qu'un modèle empirique est utilisé pour ajuster les coefficients d'élargissement mesurés. Chaque ensemble de coefficients d'élargissement, caractérisé par une même valeur de  $J$ , a été ajusté avec le polynôme suivant :

$$\gamma_J(\mathbf{K}) = a_J^0 + a_J^2 K^2 \quad (3.18)$$

Quelques exemples d'ajustements sont illustrés dans la **Figure 3.9** pour les transitions avec  $J = 6, 10, 35$  et  $40$ . Les coefficients les mieux ajustés  $a_J^0$  et  $a_J^2$  listés dans la **Table 3.7**, ont été déterminés au moyen d'un ajustement de moindres carrés des coefficients d'élargissement expérimentaux. Il faut noter que, pour les raies dont les valeurs de  $J$  sont inférieures à 4 ou

supérieures à 53, le nombre de mesures ne permettait pas de faire un ajustement pertinent. Quelques exemples de coefficients d'auto-élargissement calculés ( $\gamma_{\text{calc}}$ ), correspondant aux valeurs mesurées ( $\gamma_{\text{mea}}$ ), sont présentés dans la **Table 3.6**, avec les différences entre les valeurs mesurées et calculées. L'ensemble des valeurs calculées est regroupé dans la **Table B.1** de l'**Annexe B**. Les nombres entre parenthèses correspondent aux incertitudes ( $1\sigma$ ) avec les unités du dernier chiffre indiqué.

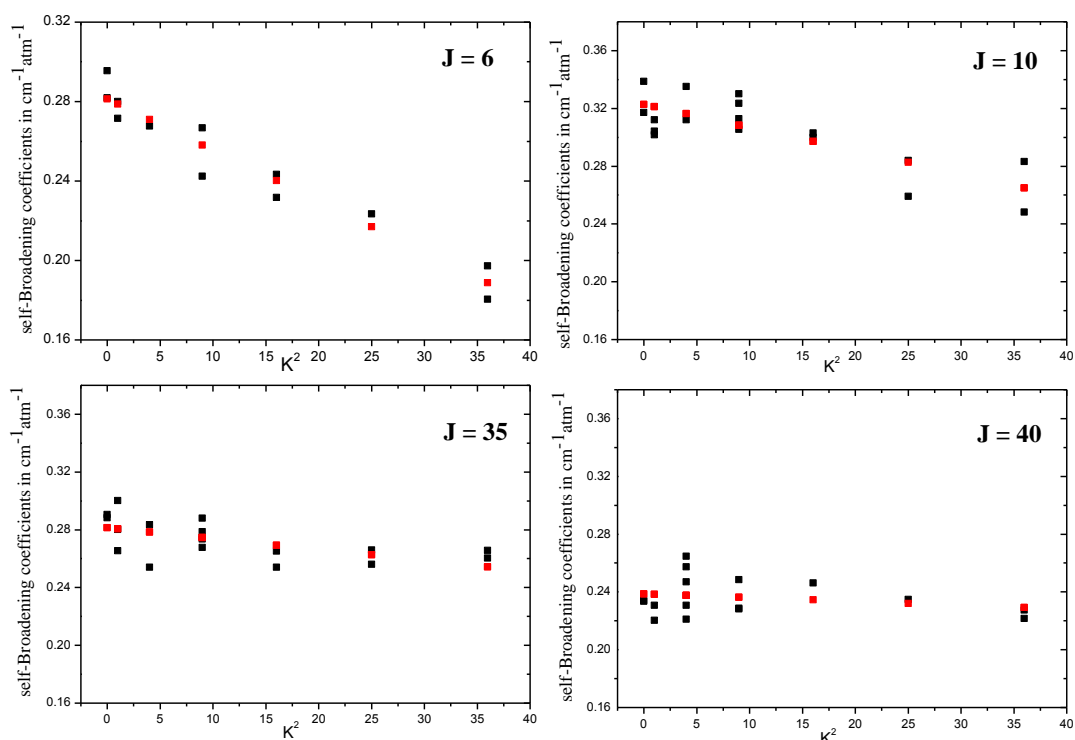
En observant cet Annexe et la **Figure 3.9** et comme cela a été observé dans de nombreuses études portant sur les molécules de symétrie  $\text{C}_{3v}$  [BOU15, JAC07, JAC16, BAR13, BRA13, BAR16], les coefficients d'élargissement diminuent avec  $K$ . Cette diminution est plus significative à faible  $J$  qu'à des valeurs de  $J$  élevées. En conséquence, pour les transitions avec des grandes valeurs de  $J$ , la dépendance en  $K$  ne peut pas être clairement observée tant que les coefficients d'auto-élargissement soient mesurés pour un maximum de  $K$  égal à 7, et peu de transitions avec une valeur de  $K$  supérieure à 7 ont été observées.

**Table 3.7** - Coefficients  $a_J^0$  et  $a_J^2$  (en  $\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ ) impliqués dans l'Eq. (3.18) et utilisés pour reproduire les paramètres d'auto-élargissement mesurés pour la bande  $\nu_6$  de  $\text{CH}_3\text{I}$ .

J	Auto	
	$a_J^0$	$a_J^2$
4	0.2874(130)	-0.00587(105)
5	0.2839(79)	-0.00362(49)
6	0.2813(38)	-0.00257(21)
7	0.2907(35)	-0.00197(20)
8	0.2999(42)	-0.00162(22)
9	0.3028(37)	-0.00105(22)
10	0.3227(48)	-0.00160(29)
11	0.3246(31)	-0.00097(18)
12	0.3286(82)	-0.00061(11)
13	0.3368(45)	-0.00065(12)
14	0.3436(44)	-0.00042(7)
15	0.3501(57)	-0.00048(9)
16	0.3524(33)	-0.00055(11)
17	0.3482(45)	-0.00075(14)
18	0.3699(67)	-0.00128(23)
19	0.3494(39)	-0.00055(11)
20	0.3591(43)	-0.00021(4)
21	0.3540(45)	-0.00026(5)
22	0.3565(48)	-0.00010(2)
23	0.3626(34)	-0.00076(16)
24	0.3594(18)	-0.00066(8)
25	0.3518(42)	-0.00062(12)
26	0.3438(22)	-0.00051(11)
27	0.3375(29)	-0.00028(6)
28	0.3297(41)	-0.00034(6)
29	0.3203(40)	-0.00017(3)
30	0.3105(53)	-0.000054(11)
31	0.3176(60)	-0.00041(8)
32	0.2988(36)	-0.00025(5)
33	0.2941(31)	-0.00020(4)
34	0.2875(32)	-0.00038(8)
35	0.2813(38)	-0.00075(15)
36	0.2713(46)	-0.00036(7)

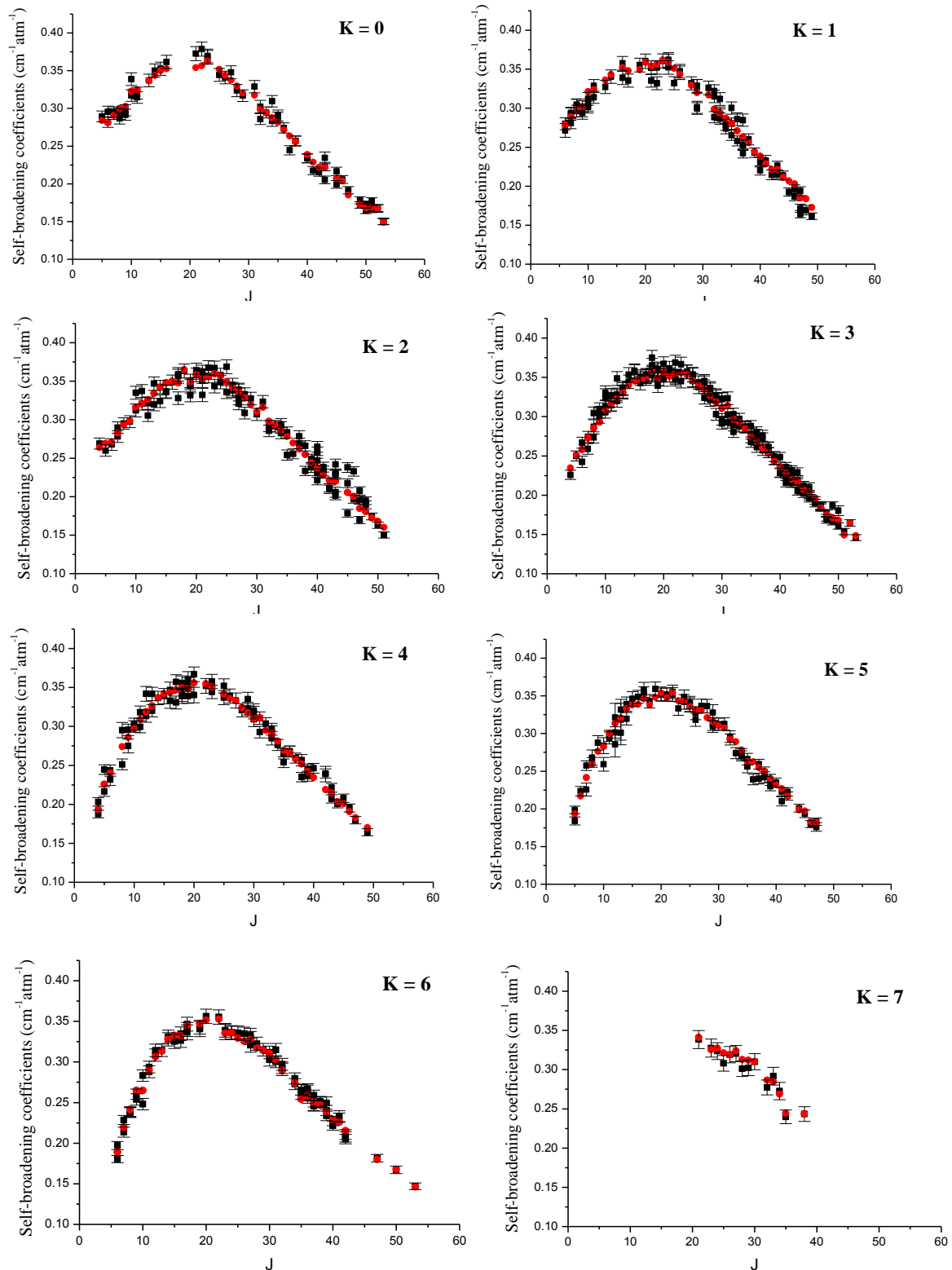
37	0.2633(46)	-0.00034(6)
38	0.2558(33)	-0.00025(4)
39	0.2446(29)	-0.00016(3)
40	0.2386(44)	-0.00026(4)
41	0.2286(34)	-0.000078(14)
42	0.2219(49)	-0.00019(4)
43	0.2219(46)	-0.00046(8)
44	0.2120(31)	-0.00054(10)
45	0.2070(67)	-0.00039(7)
46	0.2037(67)	-0.00082(15)
47	0.1852(41)	-0.00014(2)
48	0.1848(102)	-0.00107(23)
49	0.1729(51)	-0.00018(4)
50	0.1681(41)	-0.0000075(11)
51	0.1690(65)	-0.00220(39)
52	0.1676(2)	-0.00034(4)
53	0.1491(12)	-0.000077(14)

La dépendance en fonction de  $K$  est maximale lorsque  $J = K$  puisque dans cette condition, la molécule tourne autour de son axe de symétrie, le volume balayé se réduit et donc le nombre de collision est limité, augmentant la durée de vie de l'état. L'élargissement collisionnel devient ainsi plus faible.



**Figure 3.9** - Dépendances rotationnelles en  $K^2$  des coefficients d'auto-élargissement pour des mesures correspondant à  $J = 6, 10, 35$  et  $40$ . Le carrés noirs (■) et rouges (■) représentent respectivement les coefficients d'auto-élargissement mesurés et ceux calculés en utilisant l'équation (3.18).

En utilisant ce modèle, les dépendances rotationnelles en  $J$  et  $K$  ont été étudiées. Nous avons tracé les variations des coefficients d'auto-élargissement mesurés et calculés (Eq.3.18) en fonction de  $J$  pour des valeurs de  $K$  données. Ces résultats sont illustrés dans la **Figure 3.10** pour des valeurs de  $K$  allant de 0 à 7.



**Figure 3.10** - Dépendances en  $J$  des coefficients d'auto-élargissement mesurés (carrés noirs) et calculés pour des valeurs de  $K$  allant de 0 à 7 dans la bande  $\nu_6$  de  $\text{CH}_3\text{I}$ . Les cercles rouges représentent l'ajustement par l'Eq. (3.18).

Comme nous pouvons l'observer dans la **Figure 3.10**, les valeurs expérimentales et empiriques sont cohérentes et donnent une dépendance rotationnelle similaire en  $J$  et  $K$ .  $\gamma_{\text{self}}$  augmente jusqu'à atteindre un maximum en  $J_{\text{max}} = 22$ , à environ  $0.3786 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$  pour  $K = 0$ , puis il diminue pour les faibles valeurs de  $J$ . La position du maximum du coefficient d'auto-élargissement correspond au maximum de l'efficacité de collision dominée par les interactions électrostatiques.

Une analyse statistique des différences entre les valeurs mesurées et calculées est illustrée dans la **Table 3.8** qui montre que l'ajustement est très bon car au moins 96% des coefficients d'auto-élargissement sont calculés à moins que 8% des valeurs mesurées. En moyenne, l'expression empirique reproduit les coefficients d'auto-élargissement mesurés à mieux que 3%.

**Table 3.8** - Analyse statistique des coefficients d'auto-élargissement mesurés et calculés pour la bande  $\nu_6$  de  $\text{CH}_3\text{I}$ .

<b>Auto-élargissement</b>	
Nombre de raies utilisées dans le fit	608
$J_{\text{max}}$	53
$K_{\text{max}}$	7
$0\% \leq \delta < 4\%$	76%
$4\% \leq \delta < 8\%$	20%
$8\% \leq \delta < 15\%$	4%

$$(\delta = |\gamma_{\text{mea}} - \gamma_{\text{calc}}| / \gamma_{\text{mea}} \times 100).$$

### 2.3 Comparaison avec les travaux antérieurs

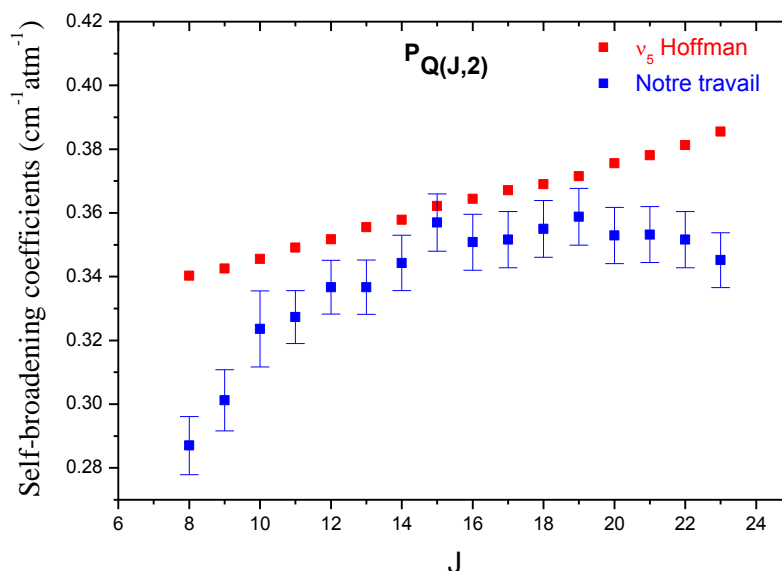
Dans notre étude, l'élargissement due structure hyperfine du spectre de  $\text{CH}_3\text{I}$  n'était pas prise en compte. Cette contribution est plus petite que la largeur de raie Doppler [KWA19]. Les conditions expérimentales ne permettent pas de différencier les composantes hyperfines. Ainsi nous n'avons pas comparé nos coefficients d'auto-élargissement à ceux de Belli *et al.* [BEL00], mais nous les avons comparé avec les seules données disponibles dans la littérature, à savoir les coefficients publiés pour la bande fondamentale  $\nu_5$  de  $\text{CH}_3\text{I}$  [HOF08] et les coefficients publiés pour la bande  $\nu_6$  de  $\text{CH}_3\text{I}$  [RAD19].

La **Figure 3.11** compare les résultats actuels pour les transitions  $^PQ(J, 2)$  de la bande  $\nu_6$  et les mesures publiées dans la référence [HOF08] pour les mêmes transitions mais de la bande  $\nu_5$ . On a remarqué une différence en valeur moyenne de coefficient d'auto-élargissement est



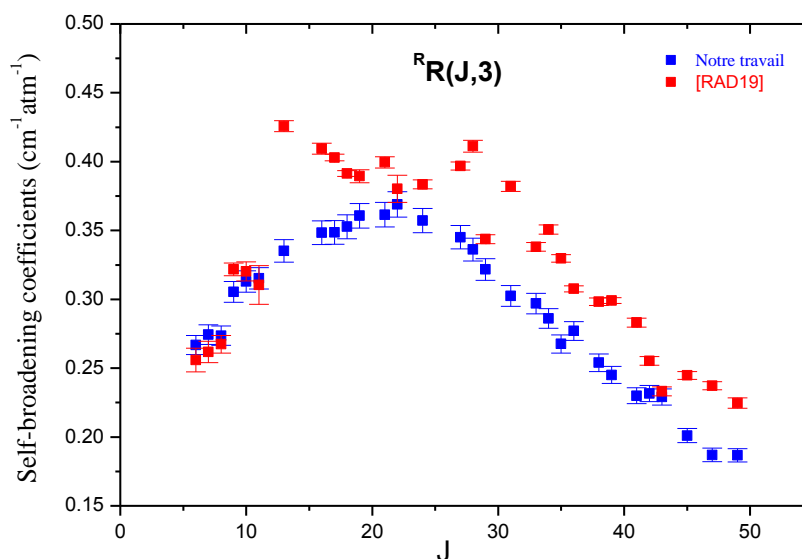
d'environ 7% respectivement entre la bande  $\nu_6$  et la bande  $\nu_5$  de la référence [HOF08], cela est expliqué par la présence d'une faible dépendance vibrationnelle d'élargissement.

Cette dépendance peut provenir de la dépendance vibrationnelle du potentiel intermoléculaire pouvant se traduire par des probabilités des transitions collisionnelles différentes



**Figure 3.11** - Comparaison des coefficients d'auto-élargissement mesurés dans notre travail à température ambiante pour les transitions  $P_Q(J, 2)$  de la bande  $\nu_6$  de  $\text{CH}_3\text{I}$  avec les résultats obtenus par Hoffman et Davies [HOF08] pour la bande  $\nu_5$ .

Dans la **Figure 3.12** nous avons comparé nos résultats pour les transitions  $R_R(J, 3)$  de la bande  $\nu_6$  et les mesures publiées dans la référence [RAD19] pour les mêmes transitions et la même bande. Nous remarquons selon cette figure que les coefficients d'auto-élargissement publiés par Raddaoui et *al.* sont plus élevés par rapport à nos mesures avec une différence moyenne d'environ 13% en montrant presque la même tendance avec  $J$ .



**Figure 3.12** - Comparaison des coefficients d'auto-élargissement mesurés dans notre travail à température ambiante pour les transitions  $^R\text{R}(J, 3)$  de la bande  $\nu_6$  de  $\text{CH}_3\text{I}$  avec les résultats obtenus par Raddaoui et al. [RAD019] pour la même bande.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats sur les intensités et les coefficients d'auto-élargissement des raies obtenus pour la bande  $\nu_6$  de  $\text{CH}_3\text{I}$ . Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre IRTF à très haute résolution. Les intensités et les coefficients d'auto-élargissement des raies ont été déterminés à partir de plusieurs spectres de  $\text{CH}_3\text{I}$  pur en utilisant un programme d'ajustement multifit des moindres carrés de Levenberg-Marquardt, ainsi qu'un profil de Voigt.

Un modèle théorique des moments de transition a été utilisé pour reproduire les intensités. Les constantes apparaissant dans le développement des moments dipolaires de transition ont été déterminées avec précision. Grâce à ces constantes et aux fonctions d'onde issues de la diagonalisation de la matrice Hamiltonienne, des spectres synthétiques incluant les intensités de raies ont été générés. Un très bon accord a été obtenu entre les spectres expérimentaux et calculés. Des coefficients d'auto-élargissement ont également été mesurés pour la bande  $\nu_6$  et leurs dépendances rotationnelles ont été étudiées avec un polynôme empirique en  $K^2$ . Les constantes de ces polynômes permettent de prédire de manière raisonnable la dépendance rotationnelle des coefficients d'élargissement.

REFERENCES DU CHAPITRE 3

- [ALA90] Alanko S, Horneman VM, Anttila R, Paso R, *J. Mol. Spectrosc.* **141**, 149-166 (1990).
- [ALA96] Alanko S., *J. Mol. Spectrosc.* **177**, 263-79 (1996).
- [ARI78] Arimondo E, Glorieux P, Oka T, *Phys. Rev0. A.* **17**, 1375-93 (1978).
- [ARO09] Aroui H, Laribi H, Orphal J, Chelin P, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **110**, 2037-59 (2009).
- [BAL00] Ballard J, Knight RJ, Vander Auwera J, Herman M, Di Lonardo G, Masciarelli G, Nicolaisen FM, Beukes JA, Christtensen LK, MCPheat R, Duxbury G, Freckleton R, Shine KP, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **66**, 109-28 (2000).
- [BAR13] Barbouchi Ramchani A, Jacquemart D, Dhib M, Aroui H, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **120**, 1-15 (2013).
- [BAR52] Barrow GM, McKean DC, *Proc. R. Soc. London.* **213A**, 27-41 (1952).
- [BAR16] Barbouchi Ramchani A, Jacquemart D, *J. Mol. Spectrosc.* **326**, 81-6 (2016).
- [BEL00] Belli S, Buffa G, Di Lieto A, Minguzzi P, Tarrini O, Tonelli M, *J. Mol. Spectrosc.* **201**, 314-18 (2000).
- [BOU15] Boussetta Z, Kwabia Tchana F, Aroui H, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **308-309**, 33-40 (2015).
- [BRA13] Bray C, Jacquemart D, Lacombe N, Guinet M, Cuisset A, Eliet S, Hindle F, Mouret G, Rohart F, Buldyreva J, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **116**, 88-100 (2013).
- [CAR98] Carocci S, Di Lieto A, De Fanis A, Minguzzi, Alanko S, Pietila J, *J. Mol. Spectrosc.* **191**, 368-73 (1998).
- [DEV02] Devi VM, Benner DC, Brown LR, Smith MAH, Rinsland CP, Sams RL, Sharpe SW, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **72**, 139-91 (2002).
- [DE84] De Bievre P, Holden NE, Barnes IL, *J. Phys. Chem.* **13**, 809-91 (1984).
- [DIC57] Dickson AD, Mills IM, Crawford B, *J. Chem. Phys.* **27**, 445-57 (1957).
- [DUB81] Dubrulle A, Burie J, Boucher D, Herlemont F, Demaison J, *J. Mol. Spectrosc.* **88**, 394-401 (1981).
- [FLA06] Flaud JM, Brizzi G, Carlotti M, Perrin A, Ridolfi M, *Atmos. Chem. Phys.* **6**, 1-12 (2006).
- [FLA12] Flaud JM, Lafferty WJ, Kwabia Tchana F, Perrin A, Landsheere X, *J. Mol. Spectrosc.* **271**, 38 (2012).
- [FLA81] Flaud J M, Camy-Peyret C, Toth R.A, *Pergamon press*, Oxford (1981).
- [GOR17] Gordon IE, Rothman LS, Hill C, Kochanov RV, Tana Y, Bernath PF, Birk M, Boudon V, Campargue A, Chance KV, Drouin BJ, Flaud JM, Gamache RR, Hodges JT, Jacquemart D, Perevalov VI, Perrin A, Shine KP, Smith MA, Tennyson J, Toon GC, Tran H, Tyuterev VG, Barbe A, Császár AG, Devi VM, Furtenbacher T, Harrison JJ, Hartmann JM, Jolly A, Johnson TJ, Karman T, Kleiner I, Kyuberis AA, Loos J, Lyulin OM, Massie ST, Mikhailenko SN, Moazzen-Ahmadi N, Müller HSP, Naumenko OV, Nikitin AV, Polyansky OL, Rey M, Rotger M, Sharpe SW, Sung K, Starikova E, Tashkun SA, Vander Auwera J, Wagner G, Wilzewski J, Wcisło P, Yuh S, Zak EJ, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **203**, 3-69 (2017).
- [HAY16] Haykal I, Doizi D, Boudon B, El Hilali A, Manceron L, Ducros G, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **173**, 13-9 (2016).
- [HOF08] Hoffman KJ, Davies PB, *J. Mol. Spectrosc.* **252**, 101-07 (2008).
- [JAC07] Jacquemart D, Kwabia Tchana F, Lacombe N, Kleiner I, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **105**, 264-302 (2007).
- [JAC16] Jacquemart D, Guinet M, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **185**, 58-69 (2016).

- [KWA19] Kwabia Tchana F, Attafi Y, Manceron L, Doizi D, Vander Auwera J, Perrin A, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **222-223**, 130-7 (2019).
- [LAM93] Lambot D, Phd, « *Etude de l'élargissement collisionnel de raies d'absorption infrarouge en phase gazeuse : application de la bande  $\nu_3$  de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>* », FUNDP, 1993.
- [NEM04] Nemtchinov V, Sung K, Varanasi P, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **83**, 243-65 (2004).
- [OWE16] Owens A, Yurchenko SN, Yachmenev A, Tennyson J, Thiel W, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **184**, 100-10 (2016).
- [OWE15] Owens A, Yurchenko YN, Yachmenev A, Tennyson J, Thiel W, *J. Chem. Phys.* **142**, 244306 (2015).
- [PAS83] Paso R, Horneman VM, Anttila R, *J. Mol. Spectrosc.* **101**, 93-8 (1983).
- [PAS93] Paso R, Alanko SA, *J. Mol. Spectrosc.* **157**, 122-131 (1993).
- [PER16] Perrin A, Haykal I, Kwabia-Tchana F, Manceron L, Doizi D, Ducros G, *J. Mol. Spectrosc.* **324**, 28-35 (2016).
- [RAD19] Raddaoui E, Troitsyna L, Dudaryonok A, Soulard P, Guinet M, Aroui H, Buldyreva J, Lavrentieva N, Jacquemart D, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **232**, 165-179 (2019).
- [SCH87] Schneider W, Thiel W, *J. Chem. Phys.* **86**, 923-35 (1987).
- [SHA04] Sharpe S, Johnson T, Sams R, Chu RP, Rhoderick G, Johnson P, *Appl. Spectrosc.* **58**, 1452-61 (2004).
- [TAR65] Tarrago G, *J. Phys.* **19**, 149-217 (1965).
- [WLO87] Wlodarczak G, Boucher D, Bocquet R, Demaison J, *J. Mol. Spectrosc.* **124**, 53-65 (1987).

## **Chapitre 4**

# ***Mesures des élargissements et de déplacements collisionnels des raies de $CH_3I$ par $N_2$ et $O_2$***

### **Introduction**

L'atmosphère terrestre étant principalement composée d'air, soit de diazote et de dioxygène, l'obtention des coefficients d'élargissement par l'air est donc nécessaire pour la télédétection.

Ce chapitre présente les résultats obtenus sur les coefficients d'élargissement collisionnel par  $N_2$ ,  $O_2$  et l'air des transitions rovibrationnelles de la bande  $\nu_6$  de  $CH_3I$ . Ces coefficients ont été extraits à partir de spectres enregistrés à l'aide du même spectromètre Bruker IFS125HR. Ces résultats sont comparés à ceux provenant de la littérature obtenus dans des régions spectrales différentes. Comme pour l'auto-élargissement, le même modèle empirique a été utilisé pour modéliser les dépendances rotationnelles en  $J$  et  $K$  des coefficients d'élargissement par  $N_2$ ,  $O_2$  et l'air.

Les collisions moléculaires peuvent induire des déplacements de raies d'absorption. Ces déplacements sont, en général faibles et donc difficile à mesurer avec précision. Leurs études sont plus délicates. Nous avons mesuré des déplacements de fréquences des raies de la bande  $\nu_6$  dans la région de  $770-1050\text{ cm}^{-1}$  qui sont présentés dans ce chapitre.

### **A. Coefficients d'élargissement de $CH_3I$ par un gaz étranger**

Nous parlons d'élargissement par un gaz étranger lorsque le gaz actif est perturbé par un autre gaz qui n'absorbe pas dans le domaine spectral considéré. Nous sommes dans le cas où

la pression partielle  $P_{\text{CH}_3\text{I}}$  du gaz actif est faible comparée à la pression  $P_{\text{étranger}}$  du gaz perturbateur, ceci afin de négliger les effets de l'auto-perturbation. Dans notre cas, les gaz étrangers sont N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>.

## 1. Elargissement collisionnel par N<sub>2</sub>

### 1.1. Enregistrement et calibration des spectres

Quatorze spectres d'absorption de CH<sub>3</sub>I dilué dans l'azote ont été enregistrés dans la gamme 500–1450 cm<sup>-1</sup> à l'aide du spectromètre IRTF à haute résolution Bruker IFS125HR du LISA. L'instrument était équipé d'une source Globar, d'une séparatrice en KBr/Ge et d'un détecteur MCT refroidi à l'azote liquide. Un filtre optique avec une bande passante de 500–1450 cm<sup>-1</sup> a été utilisé pour améliorer le rapport signal-sur-bruit. Le spectromètre était pompé en continu en dessous de 3×10<sup>-4</sup> hPa par une pompe turbomoléculaire afin de réduire l'absorption des gaz atmosphériques. Le diamètre d'ouverture d'entrée du spectromètre était réglé à 2 mm pour améliorer l'intensité du rayonnement IR arrivant sur le détecteur MCT sans saturation ou perte de la résolution spectrale. Les interférogrammes ont été enregistrés avec une fréquence de balayage de 40 kHz et une différence de marche maximale de 150 cm. Selon la définition de Bruker, cela correspond à une résolution de 0.006 cm<sup>-1</sup>.

Les échantillons du gaz N<sub>2</sub> et de CH<sub>3</sub>I ont été achetés chez Sigma Aldrich à des puretés de 99.99% et 99% respectivement. Aucune purification supplémentaire n'a été effectuée. La cellule d'absorption avec une longueur de base de 20 cm et a été ajustée à 28 passages donnant ainsi une longueur de parcours optique de 564.9 ± 1.1 cm. Les spectres ont été enregistrés à température ambiante stabilisée à 295 ± 1 K. La pression du gaz dans la cellule a été mesurée à l'aide de jauges capacitives MKS Baratron étalonnées, modèles 628D (13.33 hPa pleine échelle) et 627D (133.32 hPa pleine échelle), caractérisés par une précision de lecture de 0.12%.

La procédure suivante a été utilisée pour les mesures. Un spectre de la cellule vide a d'abord été enregistré à une résolution de 0.01 cm<sup>-1</sup> pendant que la cellule était en pompage continu. La cellule a ensuite été remplie à une pression donnée de CH<sub>3</sub>I, suivie du gaz perturbateur, conduisant à une série de 14 pressions totales. Un spectre de CH<sub>3</sub>I/N<sub>2</sub> a été enregistré pour chaque pression. Les spectres en transmission ont finalement été générés à partir du rapport entre les spectres de l'échantillon et le spectre de référence. Les 14 pressions choisies et le nombre de scans sont listés dans la **Table 4.1**. Pour la transformée de Fourier, une correction de phase de Mertz avec une résolution de phase de 1 cm<sup>-1</sup>, un facteur de *zero-filling* de 2 ont

été appliqués aux interférogrammes moyennés. Le rapport signal sur bruit (S/B) des spectres enregistrés était d'environ 300.

Les spectres ont été calibrés en associant les positions mesurées d'une trentaine de raies observées de CO<sub>2</sub> résiduel, aux nombres d'ondes de référence disponibles dans HITRAN [GOR17] avec un écart quadratique moyen de 0.00028 cm<sup>-1</sup>. Les conditions expérimentales de ces spectres sont listées dans la **Table 4.1**.

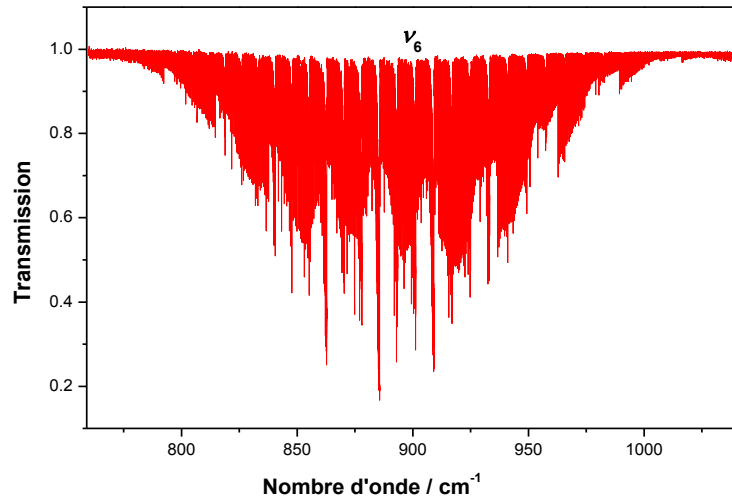
**Table 4.1** - Détails sur les pressions utilisées pour les spectres IR de CH<sub>3</sub>I perturbé par N<sub>2</sub>.

Num. Spectre	Pressions de CH <sub>3</sub> I (hPa)	Pressions de N <sub>2</sub> (hPa)	Nombre de scans
S1	0.267 (1)	20.00 (10)	1380
S2	0.333 (2)	33.33 (17)	1380
S3	0.667 (3)	53.33 (27)	1360
S4	0.835 (4)	67.42 (34)	1360
S5	1.000 (5)	80.09 (40)	1380
S6	1.169 (6)	93.37 (47)	1380
S7	1.332 (7)	106.66 (53)	1380
S8	1.667 (8)	132.86 (66)	1380
S9	2.000 (10)	160.3 (8)	1380
S10	2.333 (12)	186.9 (9)	1380
S11	2.664 (13)	213.6 (1.1)	1380
S12	3.001 (15)	240.2 (1.2)	1380
S13	3.333 (17)	266.6 (1.3)	1380
S14	3.665 (18)	293.3 (1.5)	1380

**Table 4.2** - Conditions expérimentales utilisées pour les spectres IR de CH<sub>3</sub>I perturbé par N<sub>2</sub>.

Source	Globar (SiC)
Détecteur	MCT
Séparatrice	Ge/KBr
Différence de marche optique maximale (MOPD)	150 cm <sup>-1</sup>
Longueur de la cellule	564.9 cm
Résolution optique = 0.9/MOPD	0.006 cm <sup>-1</sup>
Diamètre de l'iris	2 mm
Fonction d'apodisation	Boxcar
Correction de phase	Mertz
Résolution de phase	1 cm <sup>-1</sup>
Jauges de pression	MKS Baratron (13.332 et 133.32 hPa)

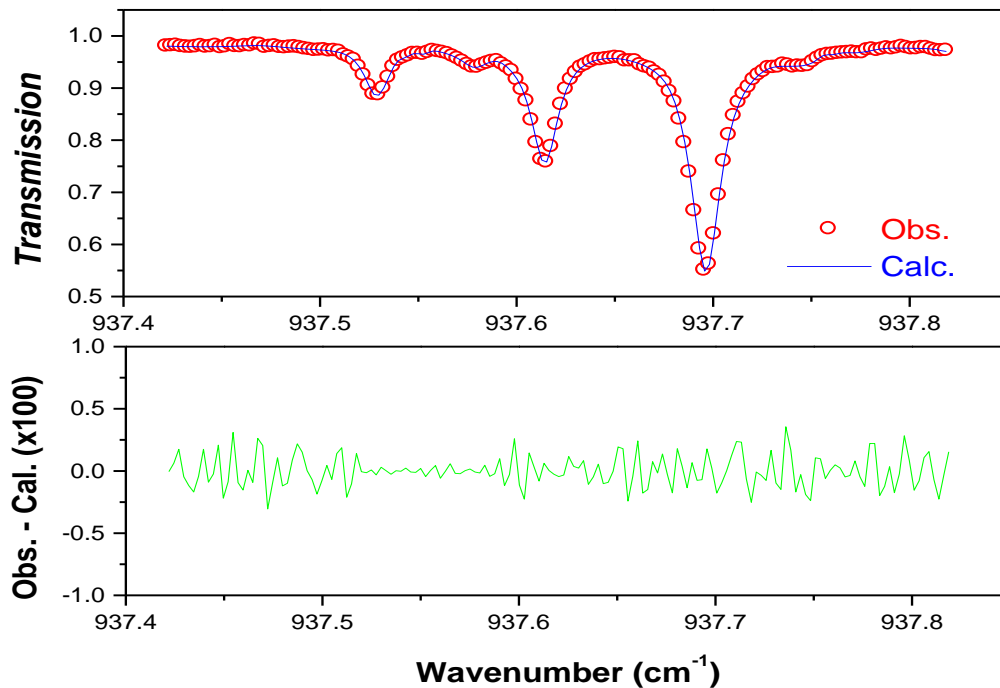
Le spectre S4, présenté dans la **Figure 4.1**, montre la bande  $\nu_6$  dans la région étudiée.



**Figure 4.1** - Spectre à haute résolution de la bande  $\nu_6$  de  $CH_3I$  perturbé par  $N_2$  à température ambiante dans la région  $500-1450\text{ cm}^{-1}$  pour  $P(CH_3I) = 0.835\text{ hPa}$  et  $P(N_2) = 67.42\text{ hPa}$ .

## 1.2. Mesures des coefficients d'élargissement par $N_2$ et analyse des incertitudes

Les demi-largeurs collisionnelles  $CH_3I/N_2$  ont été mesurées à l'aide d'un programme d'ajustement monofit des moindres carrés non linéaire, décrit dans le deuxième chapitre.



**Figure 4.2** - Résultats de l'analyse monofit appliquée au spectre S4 (cercles rouges) sur une petite région de la bande  $\nu_6$  de  $CH_3I$  perturbé par  $N_2$  ( $P_{CH_3I}=0.835\text{ hPa}$ ,  $P_{N_2}=67.42\text{ hPa}$ ) superposée au spectre calculé correspondant (en bleu).

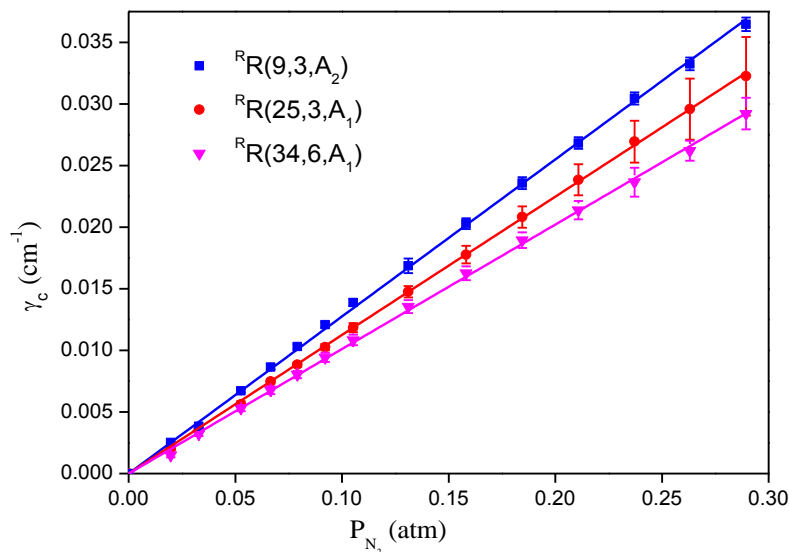


La **Figure 4.2** présente un exemple des résultats d'un ajustement des transitions de CH<sub>3</sub>I, entre 937.43 et 937.8 cm<sup>-1</sup>, avec une pression de CH<sub>3</sub>I de 0.835 hPa et une pression de N<sub>2</sub> de 67.42 hPa. La figure du haut représente le spectre observé superposé au spectre calculé et la figure en bas montre les différences en pourcentage entre les spectres observé et calculé. L'absence de signature spectrale en dehors du bruit dans le résidu suggère que le profil de Voigt est approprié pour l'ajustement des raies observées.

Les coefficients d'élargissement par N<sub>2</sub> ont été mesurés pour 346 raies présentant des valeurs de  $J$  allant de 5 à 51 et de  $K$  allant de 0 à 6. Bien que les spectres des mélanges CH<sub>3</sub>I/N<sub>2</sub> aient été enregistrés avec au maximum 1.3 % de CH<sub>3</sub>I, nous avons soustrait les contributions d'auto-élargissement pour une détermination fiable des coefficients d'élargissement par N<sub>2</sub>, selon l'équation :

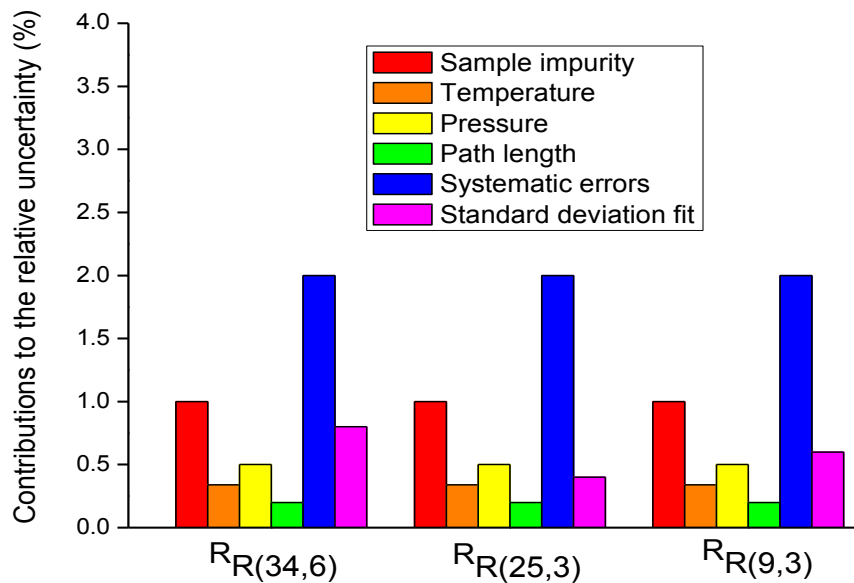
$$\gamma_c = \gamma_{N_2} \times P_{N_2} = \gamma_{c,\text{total}} - \gamma_{\text{self}} \times P_{\text{CH}_3\text{I}} \quad (4.1)$$

où  $\gamma_c$  est la demi-largeur collisionnelle par N<sub>2</sub>,  $\gamma_{c,\text{total}}$  est la demi-largeur collisionnelle totale, et  $P_{\text{CH}_3\text{I}}$  et  $P_{N_2}$  sont les pressions partielles respectives de CH<sub>3</sub>I et de N<sub>2</sub>.  $\gamma_{N_2}$  est le coefficient d'élargissement par N<sub>2</sub> et  $\gamma_{\text{self}}$  le coefficient d'auto-élargissement déterminé au chapitre précédent. L'évolution de  $\gamma_c$ , avec la pression de N<sub>2</sub>, pour les transitions <sup>R</sup>R(9,3,A<sub>2</sub>), <sup>R</sup>R(25,3,A<sub>1</sub>) et <sup>R</sup>R(34,6,A<sub>1</sub>) est représentée dans la **Figure 4.3**. Les droites ajustées montrent une dépendance linéaire de  $\gamma_c$  avec la pression. Les coefficients d'élargissement par N<sub>2</sub> (en cm<sup>-1</sup>atm<sup>-1</sup>) sont déduits des pentes de ces droites.



**Figure 4.3** - Évolution, avec la pression, de la demi-largeur collisionnelle par  $N_2$  des transitions  ${}^R R(9,3,A_2)$ ,  ${}^R R(25,3,A_1)$  et  ${}^R R(34,6,A_1)$  de la bande  $\nu_6$  de  $CH_3I$  perturbé par  $N_2$ .

Comme dans le cas des auto-élargissements, l'estimation de la précision des coefficients d'élargissement par  $N_2$  mesurés nécessite de considérer les déviations standards des fits avec le logiciel ORIGIN, les contributions des erreurs systématiques [BAL00] ainsi que celles des différents paramètres physiques intervenant dans les mesures. Ces différentes sources d'erreur et leur incertitude exprimée par rapport aux coefficients d'élargissement sont présentées dans la **Figure 4.4** pour 3 transitions représentatives des 346 raies mesurées, soient  ${}^R R(34,6)$ ,  ${}^R R(25,3)$  et  ${}^R R(9,3)$ .



**Figure 4.4** - Contributions des différentes sources d'incertitude relative sur les coefficients d'élargissement par  $N_2$  mesurés pour les transitions  ${}^R R(34,6, A_1)$ ,  ${}^R R(25,3, A_1)$  et  ${}^R R(9,3, A_1)$ .

Comme pour les mesures des auto-élargissements et des intensités de raies, la **Figure 4.4** montre que les erreurs systématiques sont les principales sources d'erreur. Nous avons utilisé la formule (3.1) pour estimer la précision des 346 coefficients d'élargissement par  $N_2$  à partir des incertitudes sur tous les paramètres expérimentaux. En moyenne, la précision estimée sur les coefficients d'élargissement par  $N_2$  est égale à 3%.

Les coefficients d'élargissement par  $N_2$  mesurés à la température de  $295 \pm 1$  K, sont listés dans la **Table B.2** de l'**Annexe B**. Les valeurs de ces coefficients varient de 0.0723 à 0.1481  $cm^{-1}atm^{-1}$ . Un échantillon de ces mesures avec leur incertitude absolue est donné dans la **Table 4.3** pour quelques transitions.

**Table 4.3** - Quelques coefficients d'élargissement par N<sub>2</sub> mesurés et leur incertitude pour des transitions de la bande ν<sub>6</sub> de CH<sub>3</sub>I.

(a)	(b)			(c)			(d)	(e)	(f)
839.24799	16	4	E	17	5	E	0.1234 ± 0.0037	0.1221	1.1
841.64068	39	2	A2	40	3	A1	0.0985 ± 0.0029	0.1015	-3.0
844.96767	33	2	A2	34	3	A1	0.1012 ± 0.0027	0.1036	-2.4
847.23064	30	4	E	30	5	E	0.0723 ± 0.0019	0.0717	0.9
849.25216	11	3	E	12	4	E	0.1225 ± 0.0032	0.1200	2.0
852.33340	5	3	E	6	4	E	0.1144 ± 0.0033	0.1231	-7.6
854.52759	32	3	E	32	4	E	0.1059 ± 0.0033	0.1007	4.9
858.78192	7	2	A1	8	3	A2	0.1238 ± 0.0033	0.1275	-3.0
861.22863	31	0	E	32	1	E	0.1164 ± 0.0029	0.1153	0.9
862.09850	30	2	A2	30	3	A1	0.0930 ± 0.0026	0.0907	2.5
865.81530	8	1	E	9	2	E	0.1275 ± 0.0035	0.1262	1.0
872.50018	20	2	A1	19	3	A2	0.1122 ± 0.0027	0.1125	-0.3
876.28938	46	0	E	46	1	E	0.1130 ± 0.0033	0.1078	4.6
881.11869	8	1	A1	9	0	A2	0.1297 ± 0.0032	0.1280	1.3
884.06066	46	2	A2	45	3	A1	0.1031 ± 0.0035	0.0993	3.7
889.47803	41	1	E	40	2	E	0.0983 ± 0.0026	0.1043	-6.1
894.03977	34	0	E	33	1	E	0.1022 ± 0.0028	0.0992	2.9
897.07293	37	5	E	38	4	E	0.0972 ± 0.0027	0.0976	-0.4
899.19219	51	3	E	51	2	E	0.0908 ± 0.0024	0.0935	-3.0
901.71089	17	2	E	16	1	E	0.1253 ± 0.0038	0.1198	4.4
903.77255	39	1	A2	38	0	A1	0.1100 ± 0.0031	0.1075	2.3
907.12091	47	1	A2	46	0	A1	0.1086 ± 0.0028	0.1084	0.2
911.25395	38	2	E	37	1	E	0.0947 ± 0.0025	0.0973	-2.7
913.72387	26	3	E	25	2	E	0.1016 ± 0.0027	0.1114	-9.6
915.10727	47	2	E	46	1	E	0.1027 ± 0.0026	0.1078	-5.0
917.43978	17	4	A2	16	3	A1	0.1112 ± 0.0031	0.1130	-1.6
921.66848	44	3	E	43	2	E	0.1023 ± 0.0030	0.1036	-1.3
923.50244	13	5	E	12	4	E	0.1152 ± 0.0030	0.1200	-4.2
925.66545	35	4	A2	34	3	A1	0.1053 ± 0.0027	0.1036	1.6
929.11717	8	6	E	7	5	E	0.1179 ± 0.0031	0.1154	2.1
935.30843	21	6	E	20	5	E	0.1092 ± 0.0030	0.1113	-1.9
939.62470	13	7	A2	12	6	A1	0.1219 ± 0.0034	0.1188	2.5
948.41621	32	7	A2	31	6	A1	0.0820 ± 0.0023	0.0916	-11.7
949.74788	35	7	A2	34	6	A1	0.1010 ± 0.0025	0.0985	2.5
951.06367	38	7	A2	37	6	A1	0.0932 ± 0.0026	0.0962	-3.2

(a) Position de raie (en cm<sup>-1</sup>).

(b) Nombres quantiques *J* de l'état supérieur, *K*, Sym.

(c) Nombres quantiques *J* de l'état inférieur, *K*, Sym.

(d) Coefficients d'élargissement par N<sub>2</sub> mesurés (γ<sub>mea</sub> en cm<sup>-1</sup>atm<sup>-1</sup>) et leurs incertitudes.

(e) Coefficients d'élargissement par N<sub>2</sub> calculés (γ<sub>calc</sub> en cm<sup>-1</sup>atm<sup>-1</sup>) en utilisant l'Eq. (3.18).

(f) Différences [(γ<sub>mea</sub>-γ<sub>calc</sub>)/γ<sub>mea</sub>]×100 entre les coefficients d'élargissement par N<sub>2</sub> mesurés et calculés .

### 1.3. Modélisation empirique des dépendances en *J* et *K* des coefficients d'élargissement par N<sub>2</sub>

Nos mesures pour 346 raies de CH<sub>3</sub>I élargie par N<sub>2</sub> ont été simulées par le modèle empirique décrit dans le chapitre 3. Pour chaque série de transitions ayant la même valeur de *J*, les coefficients d'élargissement par N<sub>2</sub> ont été ajustés par l'expression polynomiale donnée par l'Eq. (3.18).

Les paramètres  $a_J^0$  et  $a_J^2$  les mieux ajustés sont listés dans la **Table 4.4**. Ils ont été déterminés au moyen d'un ajustement de moindres carrés non linéaire des coefficients d'élargissement expérimentaux. Il faut noter que pour les raies dont les valeurs de  $J$  sont inférieures à 4, ou supérieures à 51, le nombre de mesures ne permettait pas de faire un ajustement pertinent. Quelques coefficients d'élargissement par N<sub>2</sub> calculés dans notre travail sont listés dans la colonne (e) de la **Table 4.3** avec les différences entre les valeurs mesurées et calculées, listées dans la colonne (f). L'ensemble des valeurs calculées est présenté dans la **Table B.2** de l'**Annexe B**.

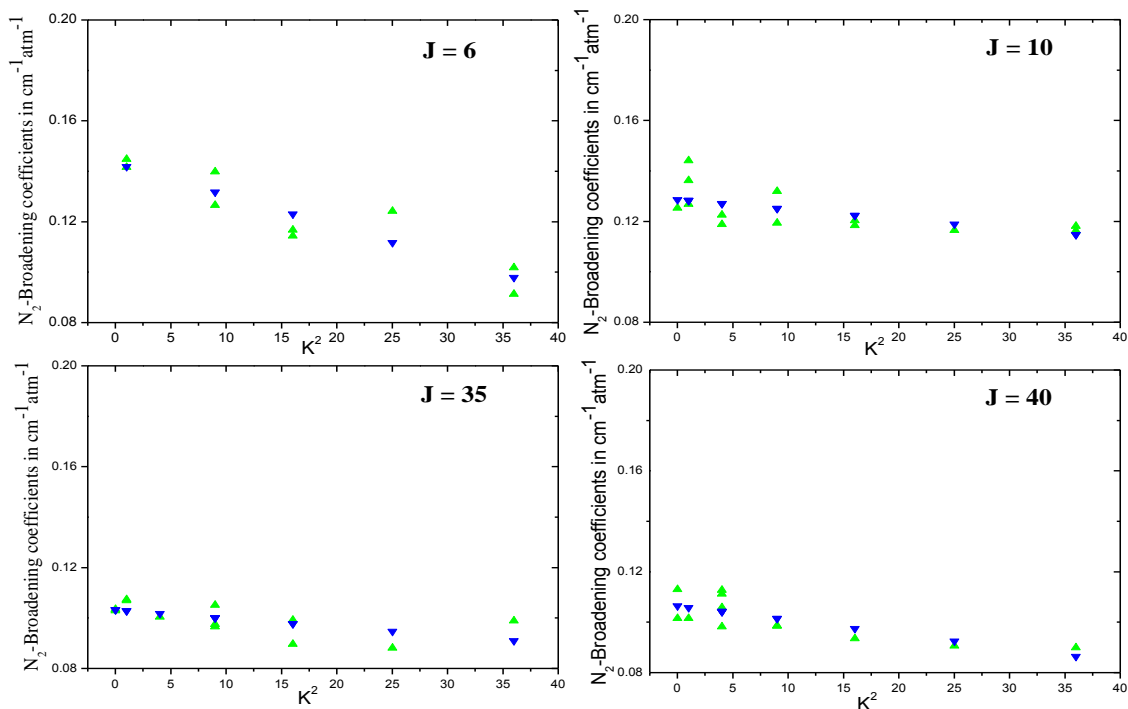
**Table 4.4** - Coefficients ajustés  $a_J^0$  et  $a_J^2$  (en cm<sup>-1</sup>atm<sup>-1</sup>) obtenus à l'aide de l'Eq. (3.18) et utilisés pour reproduire les paramètres d'élargissement par N<sub>2</sub> pour la bande  $\nu_6$  de CH<sub>3</sub>I.

$J$	$a_J^0$	$a_J^2$
4	0.1656(101)	-0.00574(98)
5	0.1372(71)	-0.00208(43)
6	0.1432(43)	-0.00126(21)
7	0.1313(30)	-0.00064(14)
8	0.1335(42)	-0.00067(12)
9	0.1280(21)	-0.00046(6)
10	0.1287(24)	-0.00039(7)
11	0.1251(34)	-0.00042(8)
12	0.1209(34)	-0.000059(14)
13	0.1175(33)	-0.00023(3)
14	0.1197(37)	-0.00019(4)
15	-	-
16	0.1206(24)	-0.00084(14)
17	0.1433(59)	-0.00085(12)
18	0.1370(69)	-0.00154(27)
19	0.1190(15)	-0.00072(14)
20	0.1159(22)	-0.00018(4)
21	0.1108(54)	-0.00116(18)
22	0.1131(15)	-0.000079(12)
23	0.1145(43)	-0.00054(7)
24	0.1172(36)	-0.00035(7)
25	0.1126(47)	-0.00029(5)
26	0.1061(16)	-0.000076(10)
27	0.1096(47)	-0.00011(2)
28	0.1088(40)	-0.00020(4)
29	0.1088(53)	-0.00055(8)
30	0.1014(35)	-0.00119(25)
31	0.1107(79)	-0.00053(7)
32	0.1163(38)	-0.00097(18)
33	0.0997(23)	-0.00051(6)
34	0.1053(17)	-0.00019(2)
35	0.1033(20)	-0.00034(6)
36	0.0964(53)	-0.00061(8)
37	0.0973(18)	-0.000032(4)
38	0.1075(23)	-0.00062(8)
39	0.1012(49)	-0.00037(6)
40	0.1065(21)	-0.00055(6)
41	0.0935(36)	-0.000098(12)
42	0.0932(42)	-0.00016(2)
43	0.1062(39)	-0.00065(10)
44	0.1063(54)	-0.00162(29)
45	0.1014(17)	-0.0002(4)
46	0.1084(30)	-0.00062(13)
47	0.0938(34)	-0.00019(3)
48	0.0977(38)	-0.00016(4)

49	0.0911(27)	-0.00074(16)
50	0.0846(36)	-0.00046(6)
51	0.1001(30)	-0.00164(26)

Les nombres entre parenthèses sont les incertitudes ( $1\sigma$ ) dans les unités du dernier chiffre indiqué. Pour chaque valeur de  $J$ , le nombre de coefficients d'élargissement utilisés dans le fit varie entre 4 et 12.

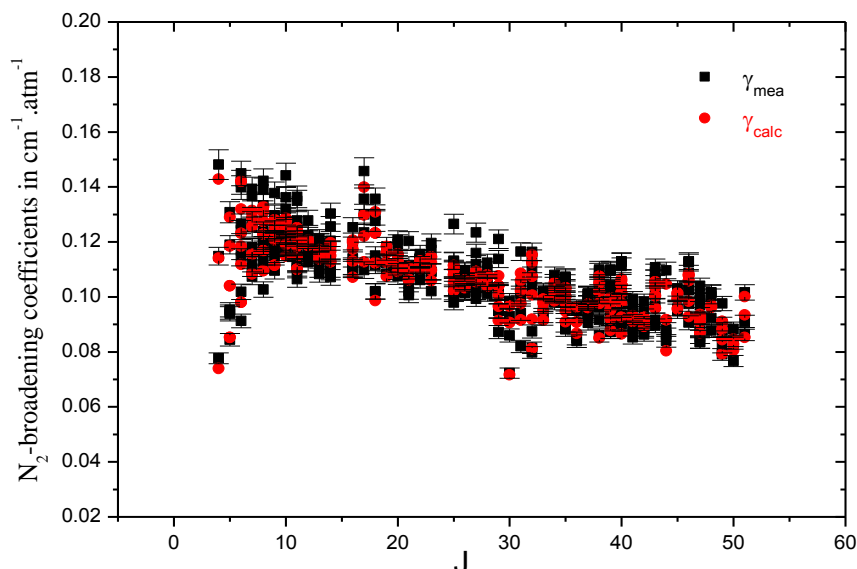
Des exemples d'ajustement sont illustrés dans la **Figure 4.5** pour les transitions avec  $J = 6, 10, 35$  et  $40$ . Comme nous pouvons l'observer sur cette figure, les largeurs des raies ayant les mêmes valeurs de  $J$  diminuent avec l'augmentation de  $K$ . Ce phénomène est plus accentué pour les faibles et moyennes valeurs de  $J$ , comme cela a été observé dans de nombreuses études portant sur les molécules de symétrie  $C_{3v}$  [BOU15, JAC07, JAC16, BAR13, BRA13, BAR16].



**Figure 4.5** - Dépendances rotationnelles en  $K^2$  des coefficients d'élargissement par  $N_2$  pour des transitions avec  $J = 6, 10, 35$  et  $40$ . Les triangles verts ( $\blacktriangle$ ) et bleus ( $\blacktriangledown$ ) représentent respectivement les coefficients d'élargissement par  $N_2$  mesurés et calculés en utilisant l'équation (3.18).

Les résultats expérimentaux et calculés obtenus pour l'étude des élargissements collisionnels de  $CH_3I$  par  $N_2$  sont représentés en fonction de  $J$  pour différentes valeurs de  $K$  dans la **Figure 4.6**. Nous remarquons que nous avons obtenu une modélisation empirique similaire et cohérente à l'expérience. Une analyse statistique des différences entre les valeurs mesurées

et calculées est présentée dans la **Table 4.5**. Cette analyse confirme que le modèle utilisé est bien adéquat pour reproduire les valeurs mesurées. 87% des coefficients d'élargissement sont reproduits à mieux que 8%. En moyenne, ce modèle reproduit les mesures avec un écart mieux que 4%.



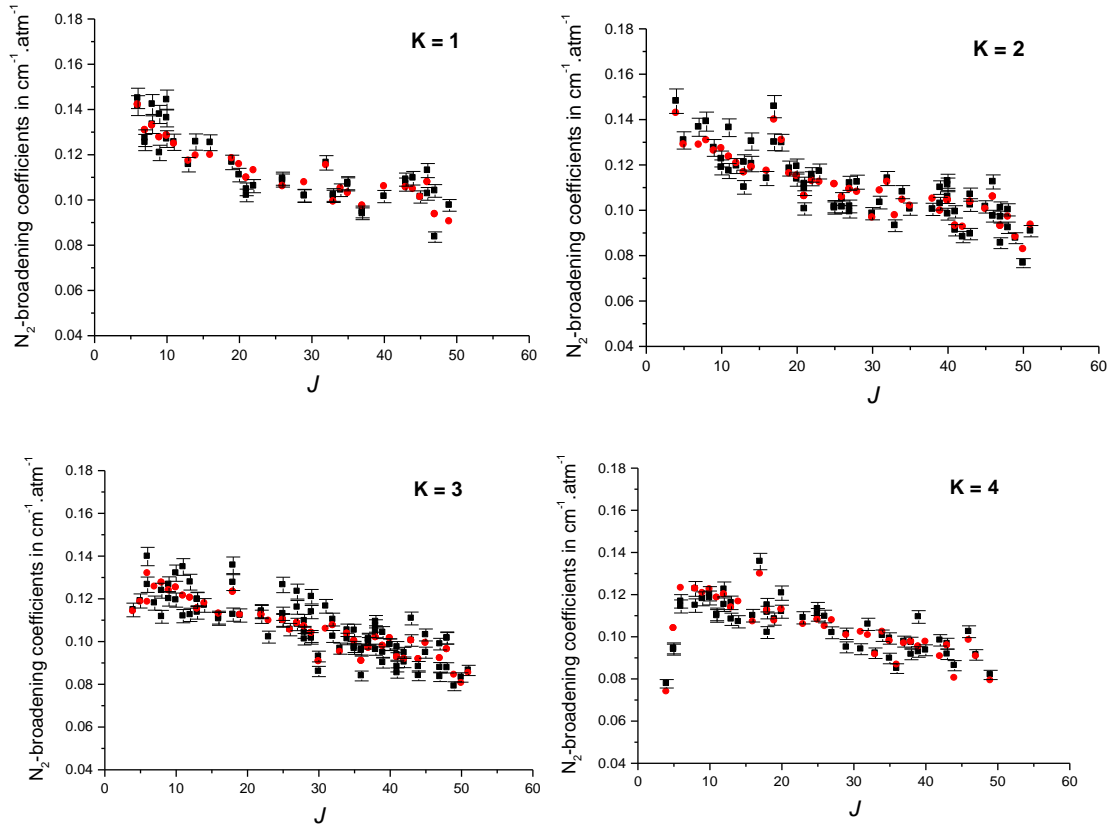
**Figure 4.6** - Dépendance en  $J$  des coefficients d'élargissement par  $N_2$  mesurés et calculés pour toutes les valeurs de  $K$  étudiées dans la bande  $\nu_6$  de  $CH_3I$ .

**Table 4.5** - Analyse statistique des coefficients d'élargissement par  $N_2$  mesurés et calculés de façon empirique pour la bande  $\nu_6$  de  $CH_3I$  ( $\delta = |\gamma_{mea} - \gamma_{calc}| / \gamma_{mea} \times 100$ ).

Elargissement par $N_2$	
Nombre de raies utilisées dans le fit	346
$J_{max}$	51
$K_{max}$	6
$0\% \leq \delta < 4\%$	55%
$4\% \leq \delta < 8\%$	32%
$8\% \leq \delta < 15\%$	13%

La comparaison des largeurs de raies ayant la même valeur de  $K$  est très intéressante à représenter en fonction du nombre quantique rotationnel  $J$ . Dans la **Figure 4.7**, nous avons montré les différents résultats expérimentaux et calculés pour des valeurs de  $K = 1, 2, 3$  et  $4$ . Nous remarquons que, pour  $K = 1$  et  $2$  les coefficients d'élargissements par  $N_2$  diminuent quand  $J$  augmente. Pour les valeurs de  $K = 3$  et  $4$ , les largeurs de raies présentent un maximum plus ou moins visible. Le même comportement a été observé dans les Réfs. [BOU15, JAC07] pour  $CH_3Br$  et dans la Réf. [BRA13] pour  $CH_3Cl$ . Un très faible désaccord se produit pour des valeurs de  $K$  élevées où le nombre de mesures servant à ajuster le modèle

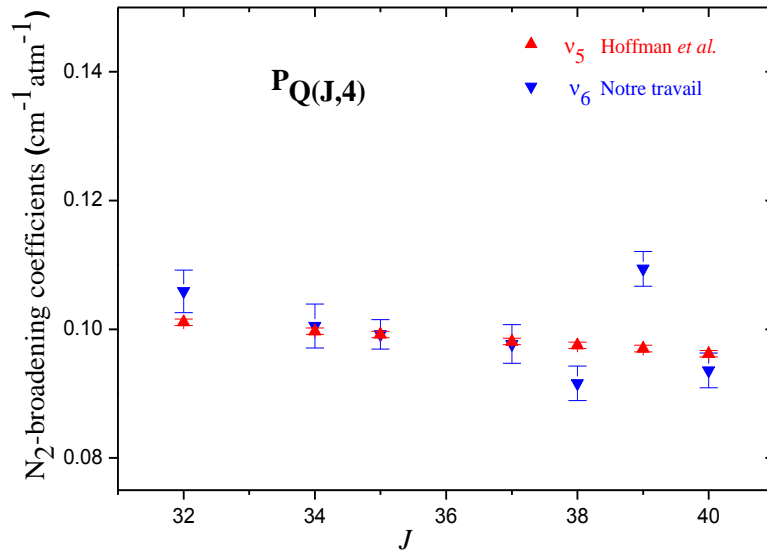
n'est plus suffisant, puisque les intensités des transitions correspondantes sont faibles. Ce qui rend la mesure des élargissements collisionnels moins précise.



**Figure 4.7** - Dépendance en  $J$  des coefficients d'élargissement par  $N_2$  mesurés (carrés noirs) et calculés par l'équation (3.18) (points rouges) pour des valeurs de  $K = 1, 2, 3$  et  $4$ .

Une comparaison de nos résultats pour les transitions  ${}^P Q(J,4)$  de la bande  $\nu_6$  avec les mesures publiées par Hoffman et Davies [HOF08] pour les mêmes transitions de la bande  $\nu_5$  est représentée sur la **Figure 4.8**.

Cette figure montre globalement un très bon accord avec cette référence avec une différence moyenne d'environ 4%. Cette comparaison entre les différentes mesures dans diverses régions spectrales semble indiquer qu'il n'y a pas de dépendance vibrationnelle des coefficients d'élargissement par  $N_2$ , de la même façon que celle observée pour  $CH_3X$  ( $X = Br, F$ ) [BOU15, JAC07, JAC16, BAR13, BRA13, BAR16].



**Figure 4.8** - Comparaison des coefficients d'élargissement par  $N_2$  mesurés pour les transitions  ${}^P Q(J, 4)$  de la bande  $v_6$  avec les résultats d'Hoffman et Davies [HOF08] pour la bande  $v_5$ .

## 2. Élargissement collisionnel par $O_2$

### 2.1. Enregistrement et calibration des spectres

Quatorze spectres d'absorption de  $CH_3I$  dilué dans l'oxygène ont été enregistrés dans la région 500–1450  $cm^{-1}$  dans les mêmes conditions expérimentales que les spectres de  $CH_3I$  élargis par  $N_2$  décrites dans la partie précédente.

Dans toutes les expériences, la cellule a tout d'abord été remplie avec une pression de  $CH_3I$  puis une pression variable bien choisie de gaz perturbateur ( $O_2$ ) a été introduite pour le mélange (**Table 4.6**).

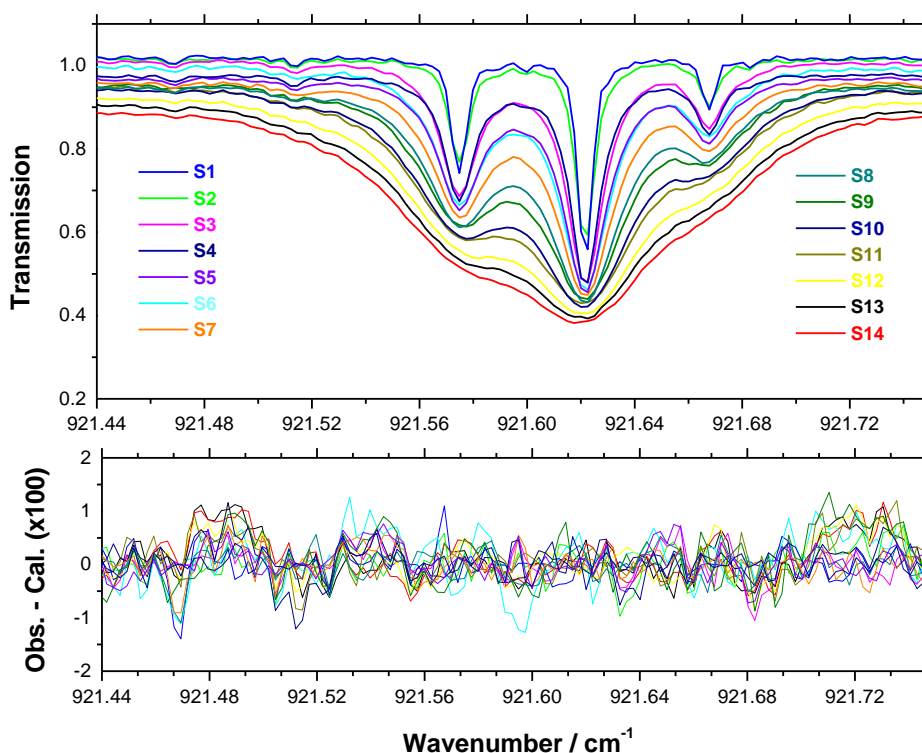
**Table 4.6** - Pressions de  $CH_3I$  et de  $O_2$  utilisées pour les spectres IR. Les valeurs entre parenthèses sont les incertitudes sur la pression mesurée estimées à 0.5%.

Num. Spectre	Pressions de $CH_3I$ (hPa)	Pressions de $O_2$ (hPa)	Nombre de scans
S1	0.277 (1)	20.00 (11)	420
S2	0.339 (1)	33.44 (17)	840
S3	0.668 (4)	53.58 (27)	420
S4	0.837 (4)	66.67 (33)	420
S5	1.000 (5)	80.07 (40)	420
S6	1.168 (5)	93.37 (47)	1020
S7	1.335 (7)	106.71 (53)	420
S8	1.660 (8)	132.70 (67)	840
S9	2.003 (11)	160.52 (8)	420
S10	2.337 (12)	186.65 (9)	840
S11	2.668 (13)	213.6 (1.1)	420
S12	3.001 (15)	240.0 (1.2)	840
S13	3.345 (17)	266.6 (1.3)	420
S14	3.665 (19)	292.0 (1.3)	840



## 2.2. Mesures des coefficients d'élargissement par $O_2$ et analyse des incertitudes

Sachant que l'oxygène est le 2<sup>ème</sup> gaz le plus abondant qui compose l'air à 21%, nous avons étudié le système  $CH_3I-O_2$  afin d'étudier l'élargissement de la molécule par l'air. Nous avons mesuré les paramètres d'élargissement des transitions rovibrationnelles de  $CH_3I$  perturbé par  $O_2$  à partir d'un ajustement monofit des moindres carrés non linéaire à la température de 295 K. Ceci nous a permis de déterminer les coefficients d'élargissement des raies de  $CH_3I$  perturbé par  $O_2$ .



**Figure 4.9** - Résultats de l'analyse monofit appliquée à 14 spectres (S1 à S14) d'une petite région de la bande  $\nu_6$  de  $CH_3I$ .

La **Figure 4.9** présente un exemple des résultats d'un ajustement avec profil de Voigt de 3 transitions de  $CH_3I$ , entre 921.44 et 921.75  $cm^{-1}$ , avec des pressions de gaz actif ( $CH_3I$ ) allant de 0.277 à 3.345 hPa et du gaz perturbateur ( $O_2$ ) variant entre 20.00 à 266.6 hPa. Les tracés du haut et du bas représentent respectivement les spectres observés et les résidus des ajustements. L'absence de signature spectrale en dehors du bruit dans les résidus suggère que le profil de Voigt est bien approprié pour l'ajustement des raies observées. Les effets d'interférence ont été négligés pour les pressions utilisées dans notre travail.

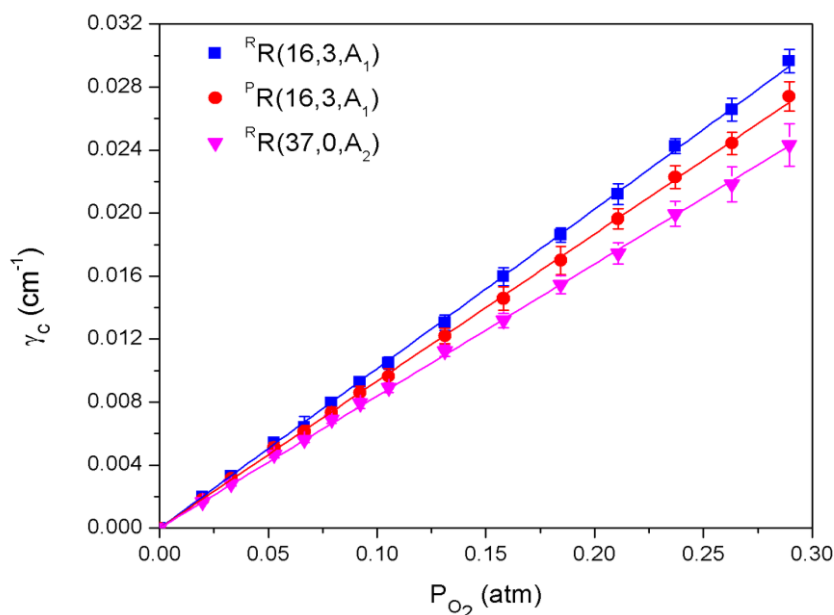
Finalement, un total de 263 coefficients d'élargissement par  $O_2$  a été obtenu avec des valeurs de  $J$  allant de 5 à 49 et de  $K$  allant de 0 à 6. Bien que les spectres des mélanges  $CH_3I/O_2$  aient

été enregistrés avec au maximum 1.3% de  $CH_3I$ , nous avons soustrait les contributions d'auto-élargissement afin de déterminer avec précision les coefficients d'élargissement par  $O_2$  selon l'équation :

$$\gamma_c = \gamma_{O_2} \times P_{O_2} = \gamma_{c,total} - \gamma_{self} \times P_{CH_3I} \quad (4.2)$$

où  $\gamma_c$  est la demi-largeur collisionnelle par  $O_2$ , et  $P_{O_2}$  est la pression partielle de  $O_2$ .  $\gamma_{O_2}$  est le coefficient d'élargissement par  $O_2$ . Les coefficients d'auto-élargissement  $\gamma_{self}$  sont fixés aux valeurs présentées dans le chapitre précédent.

L'évolution de  $\gamma_c$  avec la pression de  $O_2$  pour les transitions  ${}^R R(16,3,A_1)$ ,  ${}^P R(16,3,A_1)$  et  ${}^R R(37,0,A_2)$  de la bande  $\nu_6$  de  $CH_3I$  est représentée dans la **Figure 4.10**. Les coefficients  $\gamma_{O_2}$  sont les pentes de ces courbes.



**Figure 4.10** - Évolution, avec la pression, de la demi-largeur collisionnelle par  $O_2$  des transitions  ${}^R R(16,3,A_1)$ ,  ${}^P R(16,3,A_1)$  et  ${}^R R(37,0,A_2)$  de la bande  $\nu_6$  de  $CH_3I$  perturbé par  $O_2$ .

Les incertitudes ont été calculées de la même manière que pour les coefficients d'auto-élargissement et d'élargissement par  $N_2$ . Une analyse de ces incertitudes montre que les erreurs systématiques sont les principales sources d'erreur. En moyenne, la précision estimée sur les coefficients d'élargissement par  $O_2$  est égale à 4%.

La liste finale des coefficients d'élargissement par  $O_2$  mesurés est donnée dans la **Table B.3** de l'**Annexe B**. Les coefficients d'élargissement par  $O_2$  mesurés varient de 0.0648 à 0.1207

cm<sup>-1</sup>atm<sup>-1</sup> à 295 K. Quelques transitions sont listées dans la **Table 4.7**, avec leur incertitude absolue.

**Table 4.7** - Quelques coefficients d'élargissement par O<sub>2</sub> mesurés et leur incertitude pour quelques transitions de la bande ν<sub>6</sub> de CH<sub>3</sub>I.

(a)	(b)		(c)		(d)	(e)	(f)		
841.31415	26	3	E	27	4	E	0.0854 ± 0.0024	0.0900	-5.4
842.19869	38	2	A2	39	3	A1	0.0913 ± 0.0024	0.0969	-6.1
846.61206	30	2	A2	31	3	A1	0.1097 ± 0.0029	0.1086	1.0
854.19156	38	3	E	38	4	E	0.0871 ± 0.0033	0.0851	2.3
874.45867	6	0	E	7	1	E	0.1058 ± 0.0035	0.1101	-4.1
878.31883	28	2	E	29	1	E	0.0841 ± 0.0024	0.0860	-2.3
880.19430	37	2	A2	36	3	A1	0.0837 ± 0.0021	0.0846	-1.1
883.99619	49	1	A1	49	0	A2	0.0749 ± 0.0021	0.0765	-2.1
888.88717	8	2	E	9	1	E	0.1106 ± 0.0032	0.1050	5.1
890.89546	27	0	E	26	1	E	0.0887 ± 0.0025	0.0900	-1.5
898.51279	27	1	A2	26	0	A1	0.0911 ± 0.0024	0.0901	1.1
902.91549	37	1	A2	36	0	A1	0.0876 ± 0.0024	0.0858	2.1
904.24973	6	3	E	5	2	E	0.1067 ± 0.0031	0.1061	0.6
906.67863	11	3	E	10	2	E	0.1097 ± 0.0027	0.1033	5.8
914.18007	27	3	E	26	2	E	0.0936 ± 0.0026	0.0899	4.0
917.76754	35	3	E	34	2	E	0.0994 ± 0.0027	0.0935	5.9
920.11093	6	5	E	5	4	E	0.0948 ± 0.0028	0.0947	0.1
925.66545	35	4	A2	34	3	A1	0.0921 ± 0.0023	0.0924	-0.3
927.41692	39	4	A2	38	3	A1	0.0893 ± 0.0028	0.0854	4.4
931.53130	13	6	E	12	5	E	0.0941 ± 0.0023	0.0957	-1.7
940.57734	15	7	A2	14	6	A1	0.0968 ± 0.0029	0.0949	2.0
946.16162	27	7	A2	26	6	A1	0.0886 ± 0.0023	0.0886	0.0
951.06367	38	7	A2	37	6	A1	0.0770 ± 0.0022	0.0781	-1.4

(a) Position de raie (en cm<sup>-1</sup>).

(b) Nombres quantiques *J* de l'état supérieur, *K*, *Sym*.

(c) Nombres quantiques *J* de l'état inférieur, *K*, *Sym*.

(d) Coefficients d'élargissement par O<sub>2</sub> mesurés (γ<sub>mea</sub> en cm<sup>-1</sup>atm<sup>-1</sup>) et leurs incertitudes.

(e) Coefficients d'élargissement par O<sub>2</sub> calculés (γ<sub>calc</sub> en cm<sup>-1</sup>atm<sup>-1</sup>) en utilisant l'Eq. (3.18).

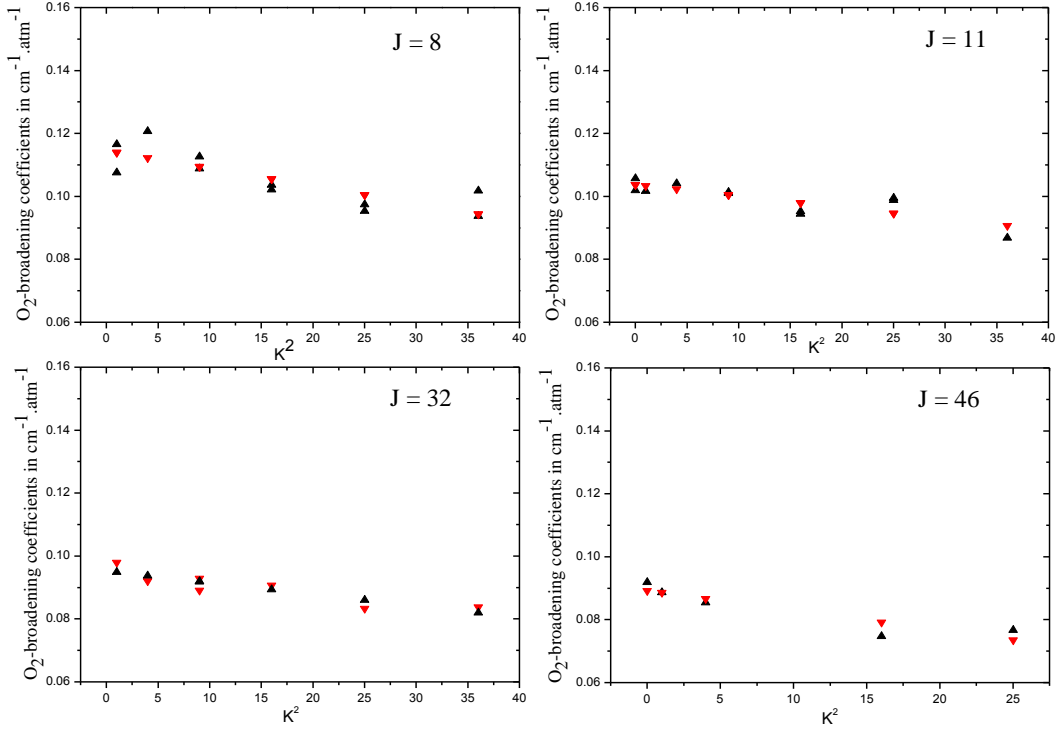
(f) Différences [(γ<sub>mea</sub>-γ<sub>calc</sub>)/γ<sub>mea</sub>]×100 entre les coefficients d'élargissement par O<sub>2</sub> mesurés γ<sub>mea</sub> et calculés γ<sub>calc</sub>.

### 2.3. Modélisation empirique des dépendances en *J* et *K* des coefficients d'élargissement par O<sub>2</sub>

De nombreux coefficients d'élargissement par O<sub>2</sub> ont été mesurés pour un grand nombre de valeurs de *J* et de *K*. Cette large gamme de mesures nous a permis d'étudier les dépendances rotationnelles en *J* et *K* des coefficients d'élargissement en utilisant la fonction polynomiale d'ordre deux en *K*, identique à celle décrite dans les paragraphes précédents (Eq. (3.18)).

Des exemples d'ajustements permettant de déterminer les paramètres a<sub>*J*</sub><sup>0</sup> et a<sub>*J*</sub><sup>2</sup> sont illustrés dans la **Figure 4.11** pour les valeurs *J* = 8, 11, 32 et 46. Comme nous pouvons l'observer dans cette figure, les largeurs des raies ayant les mêmes valeurs de *J* diminuent quand *K*<sup>2</sup> augmente. Les coefficients les mieux ajustés a<sub>*J*</sub><sup>0</sup> et a<sub>*J*</sub><sup>2</sup>, listés dans la **Table 4.8**, ont été déterminés au moyen d'un ajustement de moindre carrés non linéaire des 263 coefficients expérimentaux. Les coefficients d'élargissement par O<sub>2</sub> calculés par ce modèle sont présentés dans la colonne (e) de la **Table 4.7**, avec les différences entre les valeurs mesurées

et calculées, listées dans la colonne (f). L'ensemble des valeurs calculées est présenté dans la **Table B.3** de l'Annexe B.



**Figure 4.11** - Dépendances rotationnelles en  $K^2$  des coefficients d'élargissement par O<sub>2</sub> pour des transitions avec  $J = 8, 11, 32$  et  $46$ . Les triangles noirs ( $\blacktriangle$ ) et rouges ( $\blacktriangledown$ ) représentent respectivement les coefficients d'élargissement par O<sub>2</sub> mesurés et calculés en utilisant l'Eq. (3.18).

**Table 4.8** - Coefficients ajustés  $a_J^0$  et  $a_J^2$  (en  $\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ ) de l'Eq. (3.18) et utilisés pour reproduire les paramètres d'élargissement par O<sub>2</sub> mesurés pour la bande  $\nu_6$  de CH<sub>3</sub>I.

$J$	$a_J^0$	$a_J^2$
5	0.1099(47)	-0.000948 (172)
6	0.1148(28)	-0.000832(137)
7	0.1105(20)	-0.000417 (90)
8	0.1146(26)	-0.000559 (80)
9	0.1051(19)	-0.000107(13)
10	0.1042(20)	-0.000205(27)
11	0.1038(14)	-0.000364(40)
12	0.0994(52)	-0.000147(24)
13	0.1051(59)	-0.000461(46)
14	0.0969(21)	-0.000054(10)
15	-	-
16	0.0993(33)	-0.000326(36)
17	0.1008(32)	-0.000023(3)
18	0.1004(62)	-0.000391(52)
19	0.1017(7)	-0.000610(73)
20	0.0999(25)	-0.000139(15)
21	0.1040(33)	-0.00172(16)
22	0.1035(26)	-0.000341(28)
23	0.0981(21)	-0.000351(25)
24	-	-
25	0.1004(19)	-0.000234(29)
26	0.0901(12)	-0.000041(7)
27	0.0931(34)	-0.000197(18)

28	0.0952(21)	-0.000349(29)
29	0.0864(12)	-0.000342(42)
30	-	-
31	0.1162(51)	-0.000848(94)
32	0.0953(16)	-0.000369(46)
33	0.0857(28)	-0.000086(11)
34	0.0944(34)	-0.000223(20)
35	0.0974(20)	-0.000822(138)
36	0.0858(28)	-0.000144(16)
37	0.0849(12)	-0.000189(11)
38	0.0858(19)	-0.000041(5)
39	0.1037(39)	-0.000752(94)
40	0.0815(17)	-0.000045(7)
41	0.0914(24)	-0.000419(38)
42	0.0851(23)	-0.000490(54)
43	0.0911(6)	-0.000345(31)
44	0.0885(6)	-0.000349(27)
45	0.0918(17)	-0.000546(65)
46	0.0893(22)	-0.000625(54)
47	0.0811(14)	-0.000194(23)
48	0.1062(54)	-0.00351(39)
49	0.0765(10)	-0.000754(70)

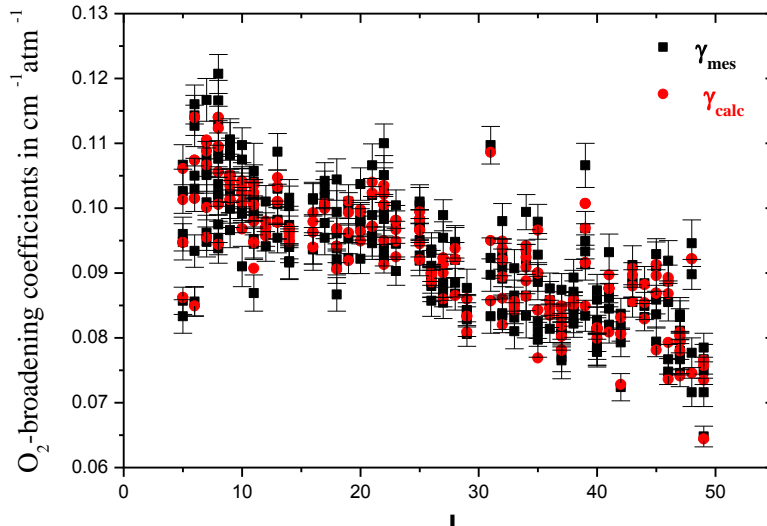
Les nombres entre parenthèses sont les incertitudes ( $1\sigma$ ) dans les unités du dernier chiffre indiqué. Pour chaque valeur de  $J$ , le nombre de coefficients d'élargissement utilisés dans le fit varie entre 4 et 11.

Une analyse statistique des différences entre les valeurs mesurées et calculées est présentée dans la **Table 4.9**, et confirme que l'ajustement est très bon car 95% des coefficients d'élargissement sont reproduits à mieux que 6%. En moyenne, l'expression empirique reproduit les coefficients d'élargissement par O<sub>2</sub> mesurés à mieux que 3%.

**Table 4.9** - Analyse statistique des coefficients d'élargissement par O<sub>2</sub> mesurés et calculés de façon empirique pour la bande  $\nu_6$  de CH<sub>3</sub>I ( $\delta = |\gamma_{\text{mea}} - \gamma_{\text{calc}}| / \gamma_{\text{mea}} \times 100$ ).

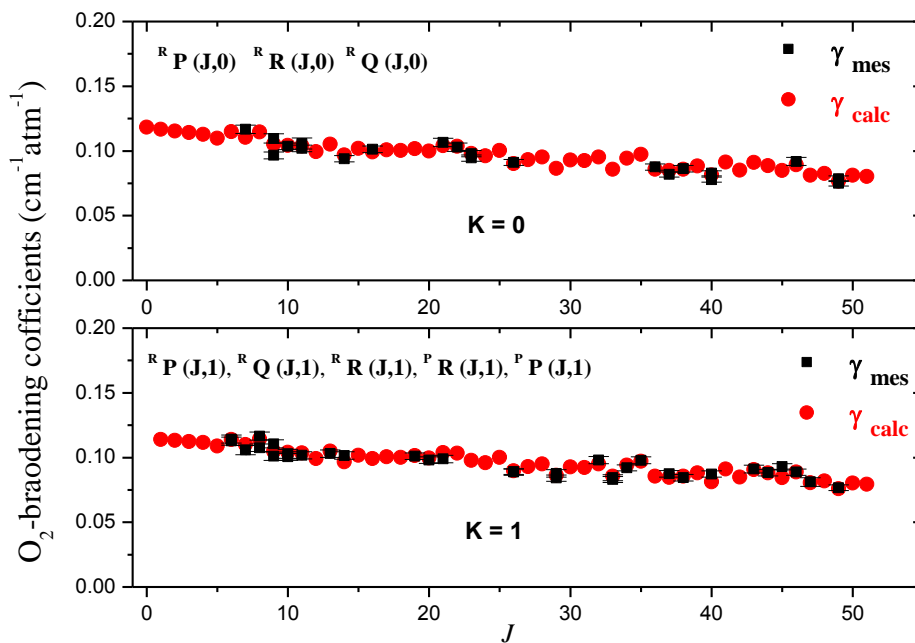
Elargissement par O <sub>2</sub>	
Nombre de raies utilisées dans le fit	263
$J_{\text{max}}$	49
$K_{\text{max}}$	6
$0\% \leq \delta < 4\%$	78.3%
$4\% \leq \delta < 7\%$	14.1%
$7\% \leq \delta < 9\%$	4.6%

En utilisant ce modèle empirique, les dépendances rotationnelles en  $J$  et  $K$  sont étudiées. Nous avons représenté les variations des coefficients d'élargissement par O<sub>2</sub> mesurés et calculés en fonction de  $J$  pour toutes les valeurs de  $K$  (**Figure 4.12**). Comme pour le cas du système CH<sub>3</sub>I-N<sub>2</sub>, nous observons, pour l'élargissement par O<sub>2</sub>, les mêmes tendances dans la **Figure 4.12**, c'est-à-dire une décroissance significative quand la molécule active tourne de plus en plus vite ( $J$  augmente). Celle-ci est due à l'efficacité de la collision qui diminue en fonction de  $J$ .



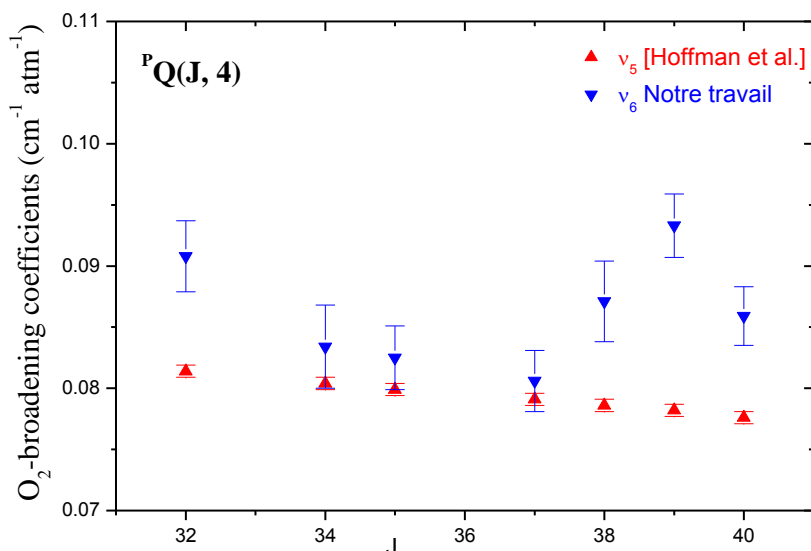
**Figure 4.12** - Dépendance en  $J$  des coefficients d'élargissement par  $O_2$  mesurés et calculés pour toutes les valeurs de  $K$  étudiées dans la bande  $\nu_6$  de  $CH_3I$ .

L'utilisation de ce modèle empirique pour la détermination des coefficients d'élargissement, situés au-delà de la gamme des nombres quantiques de nos mesures, peut ne pas donner des valeurs fiables et devrait donc être évitée. Nous avons donc limité ici la prédiction pour les gammes de nombres quantiques  $0 \leq K \leq 7$  et  $0 \leq J \leq 49$ . La **Figure 4.13** montre un exemple de ces prédictions pour  $K = 0$  et 1.



**Figure 4.13** - Dépendance en  $J$  des coefficients d'élargissement par  $O_2$  mesurés (■) et calculés (●) pour  $K = 0$  et 1 dans la bande  $\nu_6$  de  $CH_3I$ .

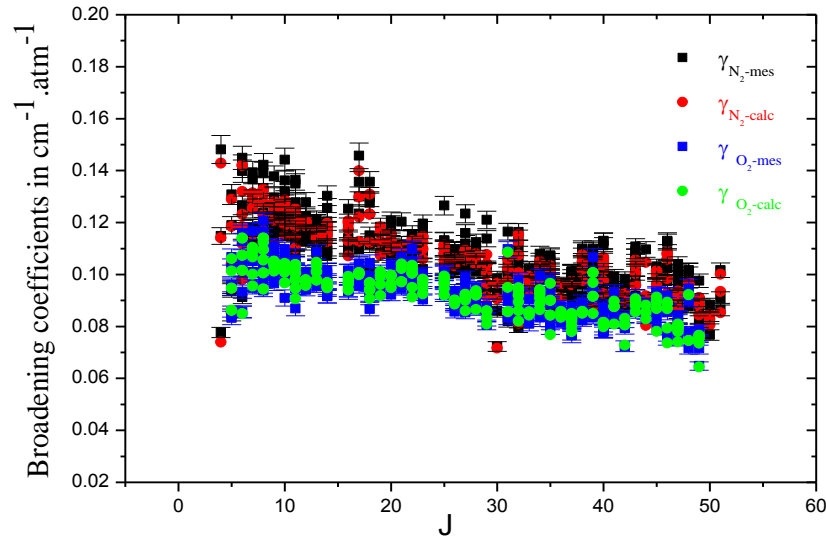
La **Figure 4.14** illustre une comparaison entre nos résultats pour les transitions  ${}^PQ(J,4)$  de la bande  $\nu_6$  et les mesures publiées dans la Réf. [HOF08] pour les mêmes transitions dans la bande  $\nu_5$ . Cette figure montre globalement que nos coefficients d'élargissement par O<sub>2</sub> sont un peu plus élevés que ceux de la bande  $\nu_5$ , mais sont généralement comparables avec une différence moyenne d'environ 8%. Cette comparaison confirme la non-dépendance vibrationnelle des coefficients d'élargissement par O<sub>2</sub> de CH<sub>3</sub>I.



**Figure 4.14** - Comparaison des coefficients d'élargissement par O<sub>2</sub> à température ambiante mesurés pour les transitions  ${}^PQ(J, 4)$  de la bande  $\nu_6$  de CH<sub>3</sub>I avec les résultats obtenus par Hoffman et Davies [HOF08] pour la bande  $\nu_5$ .

Dans la **Figure 4.15**, nous avons représenté les valeurs mesurées et calculées des coefficients d'élargissement par N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> en fonction de  $J$ , pour toutes les valeurs de  $K$  observées, à température ambiante (295 K).

Cette figure montre que les coefficients d'élargissement de système collisionnel de CH<sub>3</sub>I-N<sub>2</sub> sont plus grands que ceux du système CH<sub>3</sub>I-O<sub>2</sub>. Ce résultat est justifié par le moment quadripolaire de O<sub>2</sub> valant 0.4 DA°, strictement inférieur (en valeur absolue) à celui de N<sub>2</sub> valant 1.4 DA°. La contribution du moment quadripolaire à l'élargissement est donc plus importante pour N<sub>2</sub> que pour O<sub>2</sub>. Les valeurs pour l'oxygène sont environ 17% plus petites que celles pour l'azote.



**Figure 4.15** - Coefficients d'élargissement mesurés et calculés par l'Eq. (3.18) de CH<sub>3</sub>I perturbé par N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> en fonction du nombre quantique J pour toutes les valeurs de K.

### 3. Élargissement collisionnel par l'air

En considérant la composition de l'atmosphère terrestre [DER93], nous avons calculé, à partir des coefficients d'élargissement collisionnel mesurés pour O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>, les coefficients d'élargissement collisionnel de CH<sub>3</sub>I perturbé par l'air en utilisant les formules d'additivité établies sur la base d'une composition atmosphérique de 79% de N<sub>2</sub> et 21% d'O<sub>2</sub> :

$$\gamma_{(\text{CH}_3\text{I-Air})} = 0.79 \times \gamma_{(\text{CH}_3\text{I-N}_2)} + 0.21 \times \gamma_{(\text{CH}_3\text{I-O}_2)} \quad (4.3)$$

Les valeurs des coefficients d'élargissement par l'air, dérivées de celles par N<sub>2</sub> et par O<sub>2</sub>, varient de 0.0783 à 0.1385 cm<sup>-1</sup>atm<sup>-1</sup>. La liste complète de ces valeurs est donnée dans la **Table B.4** de l'**Annexe B**. Quelques coefficients avec leur incertitude absolue sont listés dans la colonne (f) de la **Table 4.10**.

**Table 4.10** - Quelques coefficients d'élargissement par l'air et leur incertitude pour des transitions de la bande ν<sub>6</sub> de CH<sub>3</sub>I.

(a)	(b)		(c)		(d)	(e)	(f)		
841.31415	26	3	E	27	4	E	0.1019 ± 0.0034	0.0854 ± 0.0024	0.0984 ± 0.0042
842.19869	38	2	A2	39	3	A1	0.1042 ± 0.0030	0.0913 ± 0.0024	0.1015 ± 0.0038
846.61206	30	2	A2	31	3	A1	0.1165 ± 0.0039	0.1097 ± 0.0029	0.1151 ± 0.0049
854.19156	38	3	E	38	4	E	0.0916 ± 0.0027	0.0871 ± 0.0033	0.0907 ± 0.0043
874.45867	6	0	E	7	1	E	0.1254 ± 0.0037	0.1058 ± 0.0035	0.1213 ± 0.0051
878.31883	28	2	E	29	1	E	0.1019 ± 0.0026	0.0841 ± 0.0024	0.0982 ± 0.0035
880.19430	37	2	A2	36	3	A1	0.0963 ± 0.0023	0.0837 ± 0.0021	0.0937 ± 0.0031
883.99619	49	1	A1	49	0	A2	0.0881 ± 0.0025	0.0749 ± 0.0021	0.0853 ± 0.0033
888.88717	8	2	E	9	1	E	0.1378 ± 0.0035	0.1106 ± 0.0032	0.1321 ± 0.0047
890.89546	27	0	E	26	1	E	0.1086 ± 0.0026	0.0887 ± 0.0025	0.1044 ± 0.0036
898.51279	27	1	A2	26	0	A1	0.1021 ± 0.0025	0.0911 ± 0.0024	0.0998 ± 0.0035
902.91549	37	1	A2	36	0	A1	0.0950 ± 0.0026	0.0876 ± 0.0024	0.0934 ± 0.0035
904.24973	6	3	E	5	2	E	0.1308 ± 0.0035	0.1067 ± 0.0031	0.1257 ± 0.0047



906.67863	11	3	E	10	2	E	0.1226 ± 0.0036	0.1097 ± 0.0027	0.1199 ± 0.0045
914.18007	27	3	E	26	2	E	0.1014 ± 0.0026	0.0936 ± 0.0026	0.0998 ± 0.0037
917.76754	35	3	E	34	2	E	0.1080 ± 0.0029	0.0994 ± 0.0027	0.1062 ± 0.0040
920.11093	6	5	E	5	4	E	0.0939 ± 0.0025	0.0948 ± 0.0028	0.0941 ± 0.0038
925.66545	35	4	A2	34	3	A1	0.1053 ± 0.0027	0.0921 ± 0.0023	0.1025 ± 0.0035
927.41692	39	4	A2	38	3	A1	0.1046 ± 0.0029	0.0893 ± 0.0028	0.1014 ± 0.0040
931.53130	13	6	E	12	5	E	0.1145 ± 0.0028	0.0941 ± 0.0023	0.1102 ± 0.0036
940.57734	15	7	A2	14	6	A1	0.1171 ± 0.0033	0.0968 ± 0.0029	0.1128 ± 0.0044
946.16162	27	7	A2	26	6	A1	0.1016 ± 0.0027	0.0886 ± 0.0023	0.0989 ± 0.0035
951.06367	38	7	A2	37	6	A1	0.0932 ± 0.0026	0.0770 ± 0.0022	0.0898 ± 0.0034

(a) Position de raie (en cm<sup>-1</sup>).

(b) Nombres quantiques  $J$  de l'état supérieur,  $K$ ,  $Sym$ .

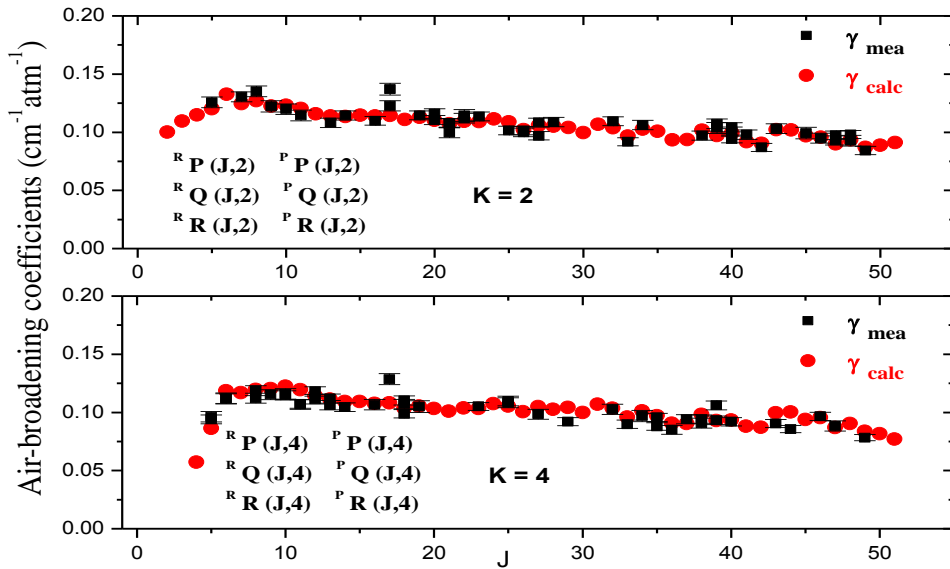
(c) Nombres quantiques  $J$  de l'état inférieur,  $K$ ,  $Sym$ .

(d) Coefficients d'élargissement par N<sub>2</sub> mesurés ( $\gamma_{mea}$  en cm<sup>-1</sup>atm<sup>-1</sup>) avec leurs incertitudes.

(e) Coefficients d'élargissement par O<sub>2</sub> mesurés ( $\gamma_{mea}$  en cm<sup>-1</sup>atm<sup>-1</sup>) avec leurs incertitudes.

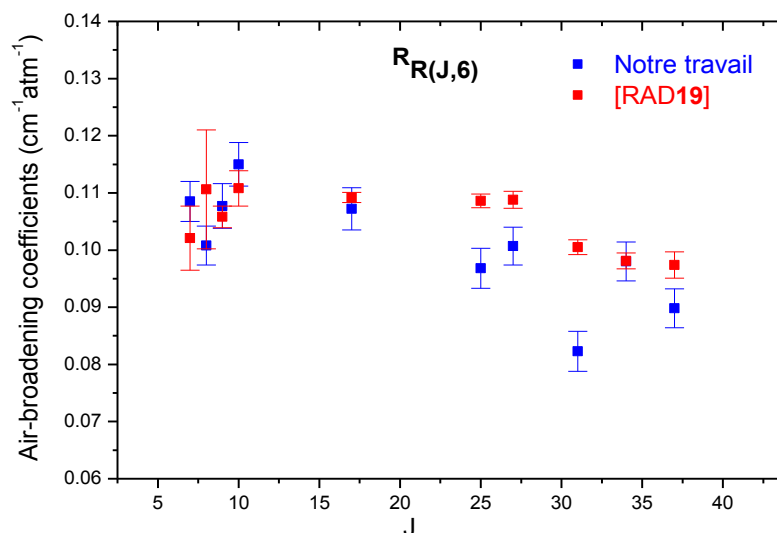
(f) Coefficients d'élargissement par l'air mesurés ( $\gamma_{mea}$  en cm<sup>-1</sup>atm<sup>-1</sup>).

Pour étudier la dépendance rotationnelle en  $J$  des coefficients d'élargissements par l'air, nous avons représenté la variation de ces coefficients mesurés et calculés en fonction de  $J$  pour  $K = 2$  et 4 dans la **Figure 4.16**. Les valeurs calculées, dérivées du modèle empirique, reproduisent très bien celles mesurées. Leur comportement général reproduit les principales caractéristiques de l'élargissement par N<sub>2</sub>.



**Figure 4.16** - Dépendance en  $J$  des coefficients d'élargissement par l'air mesurés et calculés par les Eqs. (3.18) pour  $K = 0$  et 1 dans la bande  $\nu_6$  de CH<sub>3</sub>I.

La **Figure 4.17** compare nos résultats pour les transitions  $^R R(J,6)$  de la bande  $\nu_6$  et les mesures publiées dans la référence [RAD19] pour les mêmes transitions de la même bande. Les coefficients d'élargissement par air publiés par Raddaoui *et al.* sont plus élevés ; la différence moyenne est d'environ 7%, et leur dépendance rotationnelle est similaire.



**Figure 4.17** - Comparaison des coefficients d'élargissement par air mesurés dans notre travail à température ambiante pour les transitions  $R(J, 6)$  de la bande  $\nu_6$  de  $CH_3I$  avec les résultats obtenus par Raddaoui et al. [RAD19] pour la même bande.

## B. Mesures des déplacements de raies

A l'heure actuelle, l'étude de l'iodure de méthyle se limite aux mesures des élargissements et des intensités de raies. Afin de compléter ces études, nous nous sommes intéressés aux mesures des déplacements de fréquence induits par la pression.

Les absorptions des molécules en phase gazeuse sont toujours utilisées pour la calibration en spectroscopie infrarouge. Toutefois pour certaines applications, nous sommes amenés à utiliser des hautes pressions en gardant la fréquence d'absorption mesurée à l'origine. Il est donc nécessaire de connaître quantitativement les effets de déplacement de fréquence de raies induits par la pression. Ces déplacements, souvent faibles, rendent leurs mesures précises délicates, d'où parfois leurs importantes imprécisions par rapport à celles des élargissements.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés aux mesures des déplacements des raies rovibrationnelles de  $CH_3I$  induits par  $O_2$ ,  $N_2$  et l'air. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier et ont été analysés à l'aide d'un programme d'ajustement monofit des moindres carrés non linéaire, similaire à celui décrit dans les parties précédentes.

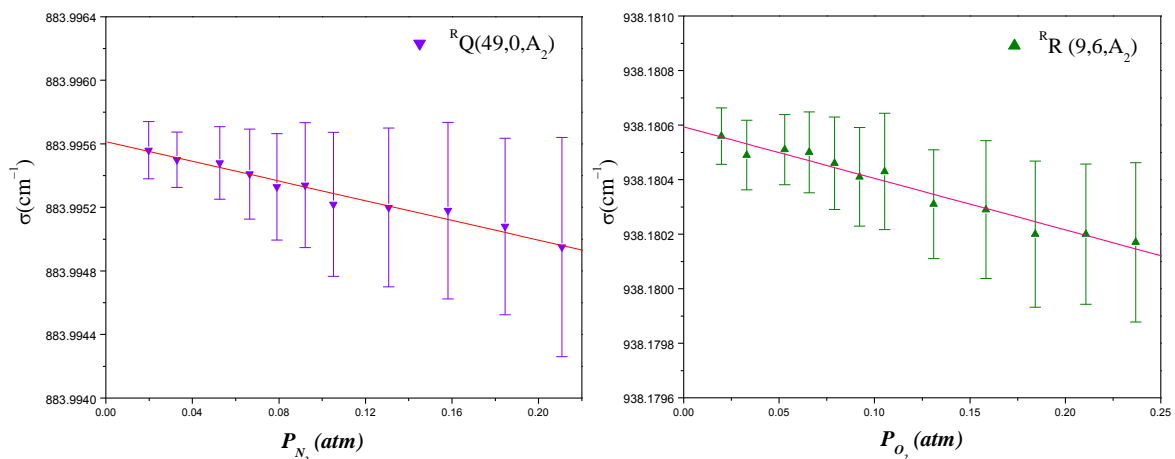
## 1. Détermination expérimentale des coefficients de déplacement par pression

Les déplacements de raies de la bande  $\nu_6$  de  $CH_3I$  dans la région de  $11 \mu m$  ont été mesurés en comparant les positions de raies à la pression du gaz élargisseur ( $P = 0$ ) avec celles mesurées à différentes pressions (14 pressions dans notre cas), en utilisant la même procédure de fit que celle des largeurs. L'évolution des valeurs mesurées des nombres d'ondes  $\sigma$  pour les différentes pressions du gaz perturbateur est linéaire. Cette linéarité permet de trouver le coefficient de déplacement en  $cm^{-1} \cdot atm^{-1}$  à travers la détermination de la pente du fit linéaire suivant l'expression :

$$\sigma = \sigma_0 + \delta^0 \times P_{\text{étranger}} \quad (4.4)$$

$\sigma_0$  et  $\sigma$  (en  $cm^{-1}$ ) sont respectivement le centre de la raie non perturbée et perturbée.  $\delta^0$  est le coefficient de déplacement en  $cm^{-1} \cdot atm^{-1}$  et  $P_{\text{étranger}}$  est la pression du gaz perturbateur en atm.

Nous présentons, dans la **Figure 4.18**, deux exemples de mesures des paramètres de déplacement  $\sigma$  pour les raies  ${}^RQ(49,0,A_2)$  et  ${}^RR(9,6,A_2)$  de la bande  $\nu_6$  de  $CH_3I$  perturbé par  $N_2$  et  $O_2$ . Cette figure montre que le centre de la raie se déplace vers les basses fréquences avec une pente  $\delta^0 = -0.00307 \pm 0.00018 \text{ cm}^{-1} \cdot atm^{-1}$  pour le déplacement par  $N_2$  et une pente  $\delta^0 = -0.00194 \pm 0.00012 \text{ cm}^{-1} \cdot atm^{-1}$  pour le déplacement par  $O_2$ .



**Figure 4.18** - Déplacements des raies en fonction de la pression pour transitions  ${}^RQ(49,0,A_2)$  et  ${}^RR(9,6,A_2)$  de  $CH_3I$  perturbé par  $N_2$  et par  $O_2$ . Les données expérimentales sont représentées avec les marques ( $\blacktriangle$ ) et ( $\blacktriangledown$ ) et les droites rouges représentent les fits linéaires. Les barres d'erreur représentent l'incertitude de l'ajustement.

## 2. Résultats et discussion

Nous avons mesuré les coefficients de déplacement collisionnel  $\delta^0$  en cm<sup>-1</sup>atm<sup>-1</sup> induits par la pression de O<sub>2</sub> pour 133 transitions rovibrationnelles, et induits par la pression de N<sub>2</sub> pour 117 transitions de la bande  $\nu_6$  de CH<sub>3</sub>I, avec des valeurs de  $J$  allant de 5 à 49 et de  $K$  allant de 0 à 6. Ces nombres de raies, beaucoup plus faibles que ceux des élargissements, explique que les déplacements collisionnels restent difficile à mesurer avec précision, même avec un spectromètre à haute résolution.

A partir de ces résultats, nous avons déterminé les coefficients de déplacement pour le système collisionnel CH<sub>3</sub>I-air dans la bande  $\nu_6$  en utilisant la formule d'additivité :

$$\delta^0_{(\text{CH}_3\text{I-Air})} = 0.79 \times \delta^0_{(\text{CH}_3\text{I-N}_2)} + 0.21 \times \delta^0_{(\text{CH}_3\text{I-O}_2)} \quad (4.5)$$

Les résultats obtenus et leur incertitude sont donnés dans la **Table C.1** dans l'**Annexe C**. La **Table 4.11** liste quelques coefficients de déplacement mesurés avec leur incertitude estimée de la même manière que pour les coefficients d'élargissement en utilisant la relation (3.18). En moyenne, la précision estimée sur les coefficients de déplacement induit par la pression d'O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et l'air est égale à 11%, 8% et 7% respectivement.

L'examen de la **Table D.1** de l'**Annexe D** montre que les coefficients de déplacement sont en moyenne vingt fois plus faibles que les coefficients d'élargissement par pression. Ceci montre aussi la sensibilité des raies au phénomène d'élargissement qu'au phénomène de déplacement de leurs centres.

**Table 4.11** - Quelques coefficients de déplacement induits par la pression de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et l'air mesurés et leur incertitude pour des transitions de la bande  $\nu_6$  de CH<sub>3</sub>I.

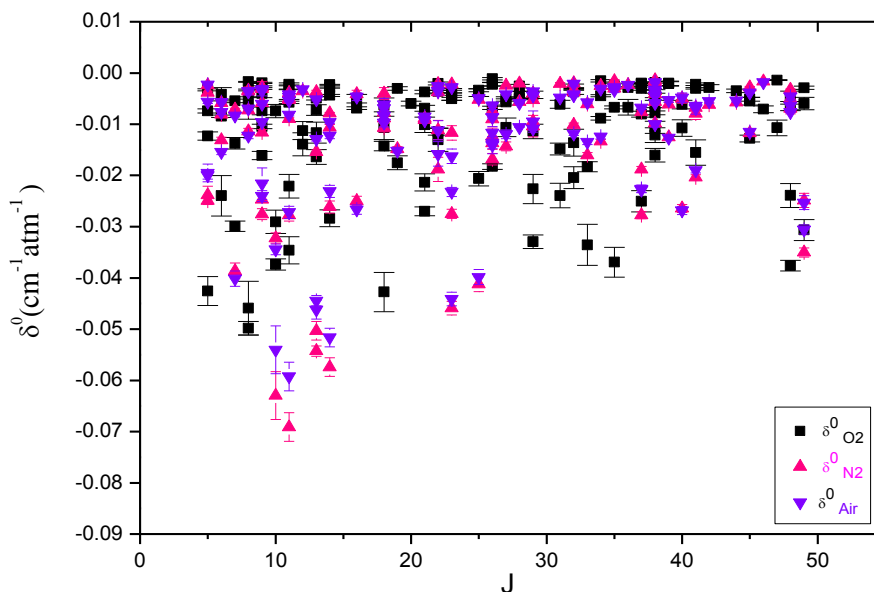
(a)	(b)			(c)			(d)	(e)	(f)
841.31415	26	3	E	27	4	E	-0.0024 ± 0.0001	-0.0106 ± 0.0018	-0.0041 ± 0.0000
842.19869	38	2	A2	39	3	A1	-0.0061 ± 0.0004	-0.0020 ± 0.0004	-0.0052 ± 0.0004
846.61206	30	2	A2	31	3	A1	-0.0021 ± 0.0002	-0.0148 ± 0.0011	-0.0048 ± 0.0002
854.19156	38	3	E	38	4	E	-0.0080 ± 0.0004	-0.0060 ± 0.0007	-0.0076 ± 0.0004
874.45867	6	0	E	7	1	E	-0.0574 ± 0.0018	-0.0299 ± 0.0010	-0.0516 ± 0.0012
878.31883	28	2	E	29	1	E	-0.0249 ± 0.0009	-0.0329 ± 0.0013	-0.0266 ± 0.0006
880.19430	37	2	A2	36	3	A1	-0.0058 ± 0.0002	-0.0067 ± 0.0015	-0.0060 ± 0.0002
883.99619	49	1	A1	49	0	A2	-0.0030 ± 0.0001	-0.0029 ± 0.0003	-0.0031 ± 0.0002
888.88717	8	2	E	9	1	E	-0.0137 ± 0.0011	-0.0040 ± 0.0008	-0.0116 ± 0.0011
890.89546	27	0	E	26	1	E	-0.0106 ± 0.0006	-0.0182 ± 0.0005	-0.0122 ± 0.0005
898.51279	27	1	A2	26	0	A1	-0.0052 ± 0.0001	-0.0011 ± 0.0002	-0.0044 ± 0.0001
902.91549	37	1	A2	36	0	A1	-0.0050 ± 0.0005	-0.0028 ± 0.0001	-0.0045 ± 0.0005
904.24973	6	3	E	5	2	E	-0.0238 ± 0.0017	-0.0032 ± 0.0002	-0.0195 ± 0.0016
906.67863	11	3	E	10	2	E	-0.0459 ± 0.0013	-0.0373 ± 0.0010	-0.0441 ± 0.0007
914.18007	27	3	E	26	2	E	-0.0056 ± 0.0001	-0.0067 ± 0.0003	-0.0058 ± 0.0001
917.76754	35	3	E	34	2	E	-0.0133 ± 0.0004	-0.0088 ± 0.0003	-0.0124 ± 0.0003
920.11093	6	5	E	5	4	E	-0.0015 ± 0.0002	-0.0074 ± 0.0004	-0.0027 ± 0.0002
925.66545	35	4	A2	34	3	A1	-0.0188 ± 0.0023	-0.0044 ± 0.0002	-0.0158 ± 0.0023
927.41692	39	4	A2	38	3	A1	-0.0063 ± 0.0004	-0.0018 ± 0.0001	-0.0053 ± 0.0004

938.18018	10	7	A2	9	6	A1	-0.0198 ± 0.0013	-0.0019 ± 0.0001	-0.0161 ± 0.0012
944.32721	23	7	A2	22	6	A1	-0.0052 ± 0.0001	-0.0036 ± 0.0002	-0.0048 ± 0.0000
946.16162	27	7	A2	26	6	A1	-0.0043 ± 0.0002	-0.0021 ± 0.0003	-0.0039 ± 0.0002
951.06367	38	7	A2	37	6	A1	-0.0072 ± 0.0002	-0.0080 ± 0.0006	-0.0074 ± 0.0001

- (a) Position de raie en cm<sup>-1</sup>.  
 (b) Nombres quantiques  $J$  de l'état supérieur,  $K$ ,  $Sym$ .  
 (c) Nombres quantiques  $J$  de l'état inférieur,  $K$ ,  $Sym$ .  
 (d) Coefficients de déplacement induit par la pression de N<sub>2</sub> ( $\delta_{N_2}^0$  en cm<sup>-1</sup>.atm<sup>-1</sup>) et leurs incertitudes.  
 (e) Coefficients de déplacement induit par la pression de O<sub>2</sub> ( $\delta_{O_2}^0$  en cm<sup>-1</sup>.atm<sup>-1</sup>) et leurs incertitudes.  
 (f) Coefficients de déplacement induit par la pression de l'air ( $\delta_{Air}^0$  en cm<sup>-1</sup>.atm<sup>-1</sup>) et leurs incertitudes.

La **Figure 4.19** représente les coefficients de déplacement de CH<sub>3</sub>I perturbé par O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et l'air, pour toutes les valeurs de  $K$ , en fonction du nombre quantique  $J$ . Nous constatons dans cette figure que tous les déplacements sont négatifs. Le plus petit déplacement pour CH<sub>3</sub>I-O<sub>2</sub> vaut  $\delta^0 = -0.00112 \pm 0.00022$  cm<sup>-1</sup>.atm<sup>-1</sup> et est obtenu pour la raie <sup>R</sup>R(26,0,A<sub>1</sub>), tandis que le plus grand vaut  $\delta^0 = -0.04984 \pm 0.00134$  cm<sup>-1</sup>.atm<sup>-1</sup> et est obtenu pour la raie <sup>R</sup>R(8,5,E).

Pour N<sub>2</sub>, les coefficients de déplacement varient entre  $-0.00141 \pm 0.00013$  cm<sup>-1</sup>.atm<sup>-1</sup> obtenu pour la raie <sup>P</sup>P(38,3,A<sub>1</sub>), et  $-0.06911 \pm 0.00278$  cm<sup>-1</sup>.atm<sup>-1</sup> pour la raie <sup>P</sup>P(11,5,E).



**Figure 4.19** - Dépendance rotationnelle des coefficients de déplacement induits par la pression de O<sub>2</sub> de la bande  $\nu_6$  de CH<sub>3</sub>I à température ambiante.

La **Figure 4.19**, représentant l'évolution des coefficients de déplacement en fonction du nombre quantique  $J$ , ne présente aucune tendance remarquable. Ce comportement est observé pour les trois systèmes collisionnels CH<sub>3</sub>I-O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>I-N<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>I-air. Cette figure et

la **Table C.1** n'indiquent aucune dépendance rotationnelle des déplacements de raies, contrairement aux coefficients d'élargissement du chapitre précédent.

À notre connaissance, les coefficients de déplacement induit par la pression de O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> déterminés dans cette étude sont les seuls coefficients de déplacement mesurés et disponibles pour CH<sub>3</sub>I dans la littérature.

## **Conclusion**

A partir des spectres enregistrés avec le spectromètre IRTF du LISA, nous avons déterminé les coefficients d'élargissement collisionnel par N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> dans la bande  $\nu_6$  de CH<sub>3</sub>I. Ces données nous ont permis de déterminer les paramètres d'élargissement collisionnel de CH<sub>3</sub>I perturbé par l'air grâce à une relation d'additivité. L'ajustement des spectres a été réalisé avec un profil de Voigt en utilisant une procédure d'ajustement monofit des moindres carrés non linéaire.

Nous avons également mesuré des coefficients de déplacement induit par la pression de O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>. Contrairement aux coefficients d'élargissement, les déplacements mesurés n'ont pas montré de dépendances rotationnelle et vibrationnelle. Ces données ont été comparées avec celles obtenues dans les travaux antérieurs [HOF08] pour étudier la dépendance vibrationnelle des coefficients d'élargissement et des déplacements.

Les résultats actuels et les données déjà disponibles devraient être utiles non seulement pour prévoir la modélisation du spectre infrarouge de CH<sub>3</sub>I dans l'atmosphère dans la région à 11  $\mu\text{m}$ , mais aussi pour vérifier les calculs théoriques d'élargissement et de déplacement par la pression.

REFERENCES DE CHAPITRE 4

- [BAL00] Ballard J, Knight RJ, Vander Auwera J, Herman M, Di Lonardo G, Masciarelli G, Nicolaisen FM, Beukes JA, Christensen LK, McPheat R, Duxbury G, Freckleton R, Shine KP, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **66**, 109-28 (2000).
- [BAR13] Barbouchi Ramchani A, Jacquemart D, Dhib M, Aroui H, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **120**, 1-15 (2013).
- [BAR16] Barbouchi Ramchani A, Jacquemart D, *J. Mol. Spectrosc.* **326**, 81-6 (2016).
- [BOU15] Boussetta Z, Kwabia Tchana F, Aroui H, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **308-309**, 33-40 (2015).
- [BRA13] Bray C, Jacquemart D, Lacomme N, Guinet M, Cuisset A, Eliet S, Hindle F, Mouret G, Rohart F, Buldyreva J, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **116**, 88-100 (2013).
- [DER93] Derek Elsom, « *La Terre : comment est née, comment vit notre planète* », Paris, 1993.
- [GOR17] Gordon IE, Rothman LS, Hill C, Kochanov RV, Tana Y, Bernath PF, Birk M, Boudon V, Campargue A, Chance KV, Drouin BJ, Flaud JM, Gamache RR, Hodges JT, Jacquemart D, Perevalov VI, Perrin A, Shine KP, Smith MA, Tennyson J, Toon GC, Tran H, Tyuterev VG, Barbe A, Császár AG, DeBOU15vi VM, Furtenbacher T, Harrison JJ, Hartmann JM, Jolly A, Johnson TJ, Karman T, Kleiner I, Kyuberis AA, Loos J, Lyulin OM, Massie ST, Mikhailenko SN, Moazzen-Ahmadi N, Müller HSP, Naumenko OV, Nikitin AV, Polyansky OL, Rey M, Rotger M, Sharpe SW, Sung K, Starikova E, Tashkun SA, Vander Auwera J, Wagner G, Wilzewski J, Wcisło P, Yuh S, Zak EJ, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **203**, 3-69 (2017).
- [HOF08] Hoffman KJ, Davies PB, *J. Mol. Spectrosc.* **252**, 101-07(2008).
- [JAC07] Jacquemart D, Kwabia Tchana F, Lacomme N, Kleiner I, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **105**, 264-302 (2007).
- [JAC16] Jacquemart D, Guinet M, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **185**, 58-69 (2016).
- [NGO13] Ngom M, Flaud JM, Kwabia Tchana F, Lafferty WJ, Landsheere X, Perrin A, Ngom El, *Can. J. Phys.* **91**, 906-09 (2013).
- [RAD19] Raddaoui E, Troitsyna L, Dudaryonok A, Soulard P, Guinet M, Aroui H, Buldyreva J, Lavrentieva N, Jacquemart D, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **232**, 165-179 (2019).

## **Chapitre 5**

# ***Etude théorique des élargissements collisionnels***

### **Introduction**

Ce chapitre est consacré à l'interprétation des mesures des élargissements collisionnels obtenus précédemment à l'aide des calculs théoriques. Ces calculs ont été effectués dans le cadre d'un modèle semi-classique ATC (Anderson-Tsao-Curnutte) tenant compte des améliorations de Robert et Bonamy (RB). Actuellement et bien qu'assez ancien, ce modèle relativement simple est le plus adapté pour l'interprétation des élargissements collisionnels observés.

Nous expliquons dans la première partie de ce chapitre, les grandes lignes du formalisme ATC et les améliorations de Robert et Bonamy (RB) et de Leavitt. Ce formalisme est basé sur la théorie de perturbation au second ordre et sur la méthode du tenseur irréductible. Pour décrire la trajectoire des molécules partenaires de la collision nous utiliserons le modèle de Robert et Bonamy avec une trajectoire Parabolique (RBP) et une trajectoire Exacte (RBE) gouvernées toutes les deux par le potentiel isotrope de Lennard-Jones. Les calculs seront effectués à l'aide d'un choix adéquat des paramètres du potentiel intermoléculaire et des constantes moléculaires, dont le but de prédire les mesures des coefficients d'élargissement collisionnel mesurés pour CH<sub>3</sub>I auto-perturbé et perturbé par N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>.

Par la suite, nous confrontons ces prédictions aux valeurs mesurées, et nous les discutons en fonction des nombres quantiques rotationnels  $J$  et  $K$ .



## **A. Modélisation Théorique des Elargissements Collisionnels**

### **1. Origine et Historique**

Les élargissements sont des conséquences directes des perturbations collisionnelles subies par la molécule active de la part de la molécule perturbatrice. Par un calcul théorique, il sera possible d'obtenir des valeurs du coefficient d'élargissement collisionnels pour toutes les valeurs des nombres quantiques  $J$  et  $K$  et en particulier pour des raies non accessibles expérimentalement. Ces coefficients sont calculés à partir d'un formalisme basé sur un modèle de potentiel d'interaction.

Dans l'intention de comprendre la dynamique moléculaire mise en jeu, des chercheurs ont tenté de modéliser l'élargissement collisionnel des raies d'absorption en utilisant deux théories : d'une part, Holzmark [HOL19] et Kuhn [KUH34] ont développé **la théorie statistique** où les niveaux d'énergies de la molécule active sont aléatoirement perturbés par l'ensemble des molécules perturbatrices; une moyenne est effectuée sur toutes les configurations possibles. D'autre part, Lorentz [LOR06], Weisskopf [WEI33] et Lenz [LEN34] se sont intéressés à **la théorie d'impact** qui suppose que les collisions interrompent momentanément le processus radiatifs causant ainsi un déphasage de la radiation observée ; et par conséquent les raies s'élargissent. Différents auteurs ont amélioré la théorie d'impact [WEI33, FOL46] mais une lacune subsistait dans ces modèles. L'effet des collisions inélastiques qui induisent des transitions non radiatives n'était pas pris en compte et la dépendance rotationnelle des mesures d'élargissement collisionnels ne pouvait pas ainsi être expliquée.

Dans le but de modéliser ces élargissements, Anderson [AND49] fût le premier à introduire l'effet de ces collisions inélastiques dans un modèle plus complet dans le cadre de l'approximation d'impact qui consiste à considérer des collisions binaires très brèves et séparées dans le temps. Cette approximation est applicable tant que les collisions sont statistiquement indépendantes, c'est-à-dire à faible densité des molécules perturbatrices.

Ce formalisme repris par Tsao et Curnutte en 1962 [TSA62] pour donner lieu au modèle ATC (Anderson-Tsao-Curnutte), suppose que le changement de l'état interne des molécules partenaires des collisions n'a aucun effet sur son état externe. Les collisions se font alors à longue portée et la trajectoire relative est supposée rectiligne parcourue à vitesse constante, ce qui exclut le traitement des collisions à courte portée.

Dans ce formalisme, les élargissements et les déplacements des raies sont étudiés en termes de fonctions d'interruption, exprimant l'efficacité de la collision à interrompre le processus

d'absorption moléculaire à travers la transition optique. Ces fonctions se calculent à l'aide d'un développement perturbatif, à l'ordre deux, du potentiel intermoléculaire à grande distance.

Actuellement, le modèle théorique le plus utilisé est celui du formalisme ATC tenant compte des transformations proposées par Robert et Bonamy [ROB79]. Ces formalismes sont les seuls qui parviennent à déduire des résultats relativement en bon accord avec notre expérience.

## 2. Formalisme d'Anderson-Tsao-Curnutte (ATC)

Parmi les nombreuses théories permettant d'aboutir aux élargissements et déplacement de raies spectrales dans la région infra-rouge et micro-onde, la théorie ATC [TSA62] a été particulièrement fructueuse. Elle était la plus appliquée, du fait de sa relative simplicité de mise en œuvre. Développée dans le cadre de **l'approximation d'impact**, la théorie ATC est basée sur 3 hypothèses :

1. **La 1<sup>ère</sup> hypothèse** impose que le temps d'intérêt physique  $t_\omega$ , défini comme l'inverse de la largeur de raie  $\gamma$  ( $t_\omega = 1/\gamma$ ), doit être infiniment grand devant la durée de collision  $\tau_c$ .
2. **La 2<sup>ème</sup> hypothèse** c'est l'hypothèse du chaos moléculaire initial qui consiste à postuler qu'à l'instant initial  $t = 0$ , la molécule active ne subit pas d'interaction avec la molécule perturbatrice, c'est-à-dire qu'il n'excite aucune corrélation entre elles.
3. **La 3<sup>ème</sup> hypothèse** considère que les effets d'interférences sont négligeables entre les raies des spectres par conséquent la durée des collisions efficaces  $\tau_c$  est plus faible que le temps séparent deux collisions successives  $\tau_R$ , cette situation est réalisée à faible pression pour laquelle les raies sont parfaitement isolées.

### 2.1. Coefficient d'absorption

Comme le coefficient d'élargissement collisionnel est lié à l'évolution avec la fréquence du coefficient d'absorption autour d'une fréquence de résonance correspondant à la différence d'énergie entre deux niveaux ro-vibrationnels de la molécule active, la modélisation du coefficient d'absorption monochromatique  $K(\omega)$  est nécessaire.

Dans le cadre de la théorie ATC ce coefficient s'écrit sous la forme suivante [TSA62] :

$$K(\omega) = 2\gamma \sum_{v_i, v_f, J_i, J_f} \frac{g^{sn} \exp(-E_{r,i}/kT)}{Z_r} \times \sum_{m_i, m_f} |\langle v_i J_i m_i | \mu_z | v_f J_f m_f \rangle|^2 \frac{n\bar{v}\sigma_R}{(\omega - \omega_{fi} + n\bar{v}\sigma_I)^2 + (n\bar{v}\sigma_R)^2} \quad (5.1)$$

$Z_r$  est la fonction de partition rotationnelle de la molécule perturbatrice ;  $g^n$  est le facteur de dégénérescence,  $E_{r,i}$  est l'énergie rotationnelle de la molécule active,  $k$  est le facteur de Boltzmann,  $\mu_z$  est le moment dipolaire électrique de la molécule active,  $n$  étant la densité des molécules du mélange gazeux,  $m_i$  est le nombre quantique magnétique,  $J_i$  et  $V_i$  sont les nombres quantiques rotationnel et vibrationnel de la molécule perturbatrice,  $\bar{v}$  est la vitesse relative moyenne de collision,  $\omega$  est la pulsation,  $\sigma_R$  est la partie réelle de la section efficace de collision de la molécule perturbatrice  $\sigma_{J_2}$  et  $\gamma = \frac{2\pi\omega_k}{\hbar c}$  avec  $\hbar\omega_k$  est l'énergie du photon absorbé. La demi-largeur à mi-hauteur d'une raie isolée s'exprime comme :

$$\gamma_c = \frac{n\bar{v}\sigma_R}{2\pi c} \quad (5.2)$$

## 2.2. Fonction d'interruption

Le calcul des paramètres collisionnels d'une raie doit passer par celui de la section efficace de collision  $\sigma_{J_2}$  donnée par [TSA62] :

$$\sigma_{J_2} = \int_0^\infty 2\pi b db S(b) \quad (5.3)$$

Pour déterminer la section efficace, nous devons donc évaluer la fonction d'interruption  $S(b)$ . Dans le cadre du modèle théorique ATC, cette fonction s'écrit sous la forme d'un développement en série de Taylor, limité à l'ordre 2 [TSA62] :

$$S(b) = S_0(b) + S_1(b) + S_2(b) + \dots \quad (5.4)$$

Avec

$$S_0(b) = 0 \quad (5.5)$$

$$S_1(b) = i \left[ \sum_{m_i, m_2} \frac{\langle v_i J_i m_i, v_2 J_2 m_2 | P | v_i J_i m_i, v_2 J_2 m_2 \rangle}{(2J_i + 1)(2J_2 + 1)} - \sum_{m_f, m_2} \frac{\langle v_f J_f m_f, v_2 J_2 m_2 | P | v_f J_f m_f, v_2 J_2 m_2 \rangle}{(2J_f + 1)(2J_2 + 1)} \right] \quad (5.6)$$

$S_1(b)$  est purement imaginaire au premier ordre qui n'intervient pas dans le calcul des élargissements collisionnels.

$S_2(b)$  est réelle et intervient dans ce calcul, elle peut s'écrire :

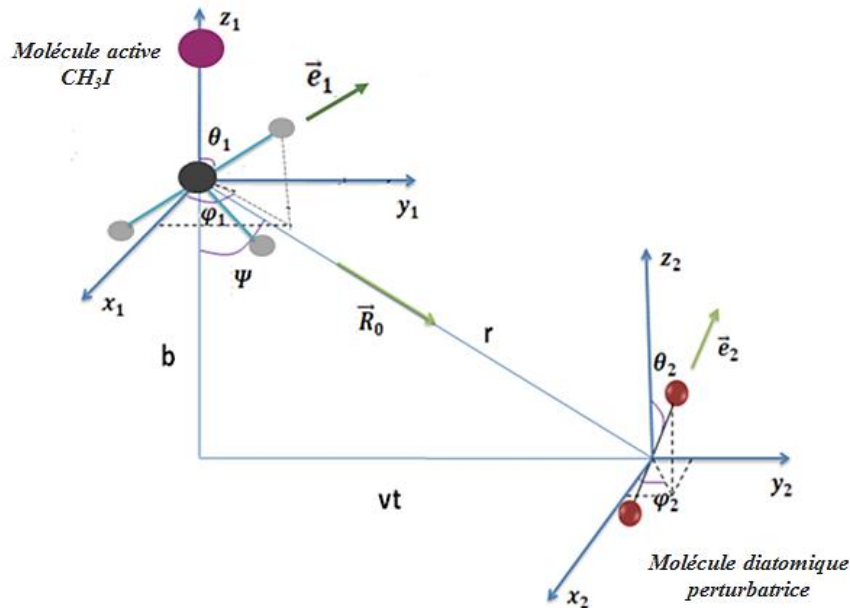
$$S_2(b) = S_2^{\text{outer}}(b) + S_2^{\text{middle}}(b) \quad (5.7)$$

Avec

$$S_2^{\text{outer}}(b) = \frac{1}{2} \left[ \sum_{m_1, m_2} \frac{\langle v_i J_i m_i, v_2 J_2 m_2 | P^2 | v_i J_i m_i, v_2 J_2 m_2 \rangle}{(2J_i + 1)(2J_2 + 1)} + \sum_{m_f, m_2} \frac{\langle v_f J_f m_f, v_2 J_2 m_2 | P^2 | v_f J_f m_f, v_2 J_2 m_2 \rangle}{(2J_f + 1)(2J_2 + 1)} \right] \quad (5.8)$$

$$S_2^{\text{middle}}(b) = - \sum_{v_2, J_2} \sum_{\substack{m_1, m_i, m_f \\ m'_1, m_2, m_2, M}} \frac{\langle J_f 1 m_f M | J_i m_i \rangle \langle J_f 1 m'_f M | J_i m'_i \rangle}{(2J_i + 1)(2J_2 + 1)} \times \langle v_f J_f m_f, v_2 J_2 m_2 | P | v_f J_f m'_f, v_2 J_2 m'_2 \rangle \langle v_i J_i m'_i, v_2 J_2 m'_2 | P | v_i J_i m_i, v_2 J_2 m_2 \rangle \quad (5.9)$$

où  $M=0, \pm 1$  rend compte de toutes les orientations possibles de la molécule active par rapport à l'axe Oz fixé le long du vecteur paramètre d'impact  $b$  (**Figure 5.1**).



**Figure 5.1** - Présentation des coordonnées spatiales des partenaires de collision. Les molécules active et perturbatrice sont représentées par leurs moments dipolaires portés respectivement par les vecteurs unitaires  $\vec{e}_1$  et  $\vec{e}_2$ .

Définissons l'opérateur  $P$  par [TSA62] :

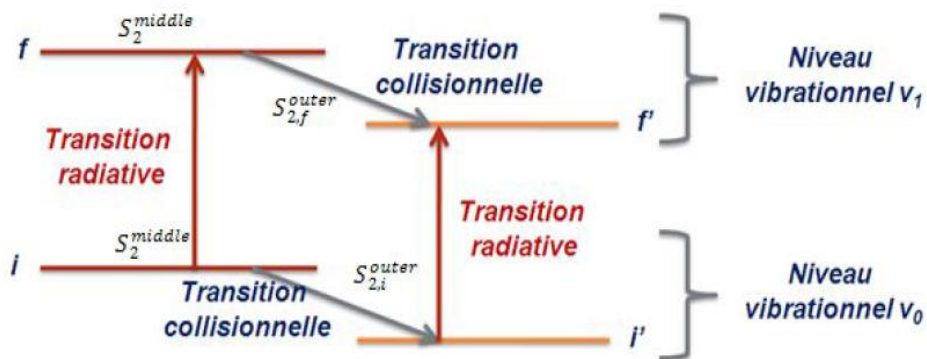
$$P = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} U_0^{-1} H_c(t') U_0 dt \quad (5.10)$$

Avec  $U_0$  est l'opérateur d'évolution du système molécules active et perturbatrice, et  $H_c$  est l'hamiltonien d'interaction collisionnel qui dépend du temps.

Les termes  $S_2^{\text{outer}}$  sont associés à des collisions inélastiques, pour lesquelles l'énergie interne de l'une des deux molécules en collision change. Le terme  $S_2^{\text{middle}}$  caractérise les collisions adiabatiques sans changement des énergies internes des molécules active et perturbatrice, il y aura seulement réorientation du moment angulaire.

La **Figure 5.2** illustre ces deux types de transitions possibles :

- **Les transitions radiatives**, dues au terme  $S_2^{\text{middle}}$  se font entre un état initial  $i$  et un état final  $f$ , appartenant chacun à des niveaux vibrationnels différents, ou entre  $i'$  et  $f'$  tels que  $J_i \neq J_f$  et  $J_{i'} \neq J_{f'}$ . Ces transitions s'effectuent sans modification de l'état de la molécule perturbatrice.
- **Les transitions collisionnelles**, s'effectuent entre les niveaux  $i$  et  $i'$  et les niveaux  $f$  et  $f'$  qui sont dues aux éléments de matrice  $S_2^{\text{middle}}(b), S_{2,i}^{\text{outer}}(b), S_{2,f}^{\text{outer}}(b)$ , sans modification des états vibrationnels.



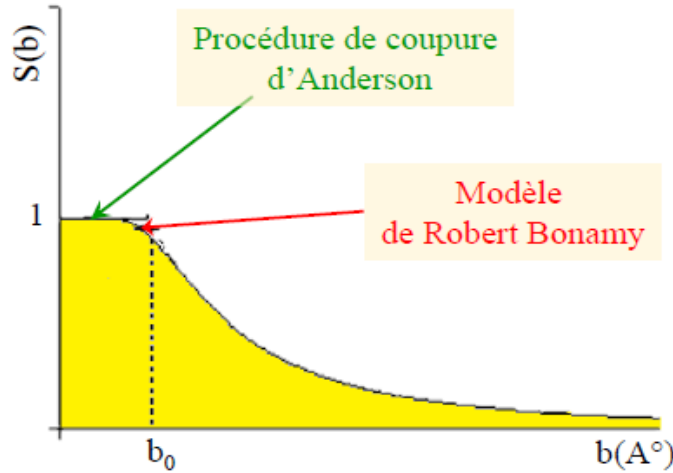
**Figure 5. 2** - Représentation schématique des deux types de transitions possibles : les transitions radiatives entre états vibrationnels différents et les transitions collisionnelles à l'intérieur d'un même état vibrationnel.

### 2.3. Procédure de coupure «Cut-off» d'Anderson

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

Une difficulté majeure réside dans le fait que cette section diverge pour les faibles valeurs de  $b$ , puisque la partie répulsive du potentiel d'interaction peut devenir importante et les collisions associées à ces valeurs de  $b$  interrompent complètement le processus d'absorption.

Afin de corriger cette difficulté, Anderson a proposé une procédure de coupure « Cut-Off » qui consiste à fixer  $S_2(b)$  à l'unité pour des paramètres d'impact,  $b \leq b_0$  où  $b_0$  est une valeur critique de  $b$  : ( $S_2(b \leq b_0) = 1$ ). La **Figure 5.3** illustre cette procédure de coupure.



**Figure 5.3** - Principe de coupure d'Anderson

La théorie ATC donne des résultats raisonnables lorsque  $b_0$  est supérieur au diamètre cinétique  $r_d$  de la collision c'est-à-dire lorsque la plupart des chocs efficaces ont lieu à longue portée. C'est le cas pour les molécules fortement polaires. En revanche, lorsque les interactions sont faibles, le modèle ATC est non interprétable physiquement ( $b_0 < r_d$ ) et les résultats peuvent être peu réalistes.

## 2.4. Potentiel d'interaction

Il est bien connu, que la largeur collisionnelle d'une raie est reliée à l'énergie potentielle d'interaction par l'intermédiaire de la section efficace différentielle. Le calcul des largeurs de raies nécessite donc une bonne modélisation du potentiel intermoléculaire décrivant le mieux possible les différents types d'interaction.

### 2.4.1. Contribution isotrope et anisotrope du potentiel intermoléculaire

Pour rendre compte des interactions entre les molécules, le potentiel intermoléculaire peut être considéré comme la somme de deux contributions :

$$V = V_{\text{iso}} + V_{\text{aniso}} \quad (5.11)$$

**La partie isotrope**  $V_{\text{iso}}$  ne dépend que de la distance séparant les centres de masse des molécules active et perturbatrice, et correspond à la moyenne du potentiel total sur toutes les orientations possibles. La différence des parties isotropes dans les états de vibration initiale et finale  $V_{\text{iso}}^{V_f} - V_{\text{iso}}^{V_i}$  conduit à des déphasages vibrationnels qui, en première approximation, ne contribuent qu'à la partie imaginaire de  $S_1^{\text{iso}}$  [LEA80] :

$$S_1^{\text{iso}} = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} (\langle v_f | V_{\text{iso}} | v_f \rangle - \langle v_i | V_{\text{iso}} | v_i \rangle) dt \quad (5.12)$$

**La partie anisotrope**  $V_{\text{aniso}}$  dépend de la distance intermoléculaire mais aussi des orientations relatives des molécules. Elle se décompose en une somme de termes caractérisant les interactions électrostatiques multipolaires, d'induction et de dispersion :

$$V_{\text{aniso}} = V_{\text{elect}} + V_{\text{ind}} + V_{\text{disp}} \quad (5.13)$$

### 2.4.2. Potentiel électrostatique

Lorsque les deux molécules sont suffisamment éloignées l'une de l'autre de façon à ce que l'énergie de répulsion due au recouvrement des nuages électroniques soit négligeable, une partie de l'énergie d'interaction trouve son origine dans les forces de Coulomb entre les différentes charges électriques constituant les deux molécules. Ces interactions peuvent aussi être attractives que répulsives suivant l'orientation relative des deux molécules. Le potentiel électrostatique s'écrit sous la forme suivante :

$$V_{\text{elec}} = V_{D_1 D_2} + V_{D_1 Q_2} + V_{Q_1 D_2} + V_{Q_1 Q_2} + V_{Q_1 \varphi_2} + V_{\varphi_1 Q_2} + V_{\varphi_1 \varphi_2} + \dots \quad (5.14)$$

avec :

- D : Dipôle.
- Q : Quadripôle.
- $\varphi$  : Hexa-décapôle.

En omettant les dépendances angulaires, les contributions électrostatiques peuvent s'écrire [BOU73] :

$$V_{D_1 D_2} \cong \frac{D_1 D_2}{r^3}, \quad V_{D_1 Q_2} \cong \frac{3D_1 Q_2}{2r^4}, \quad V_{D_1 \varphi_2} \cong \frac{2D_1 \varphi_2}{7r^5}, \quad V_{Q_1 Q_2} \cong \frac{3Q_1 Q_2}{4r^5}, \quad V_{Q_1 \varphi_2} \cong \frac{5Q_1 \varphi_2}{8r^6}, \dots \quad (5.15)$$

### 2.4.3. Potentiel d'induction et dispersion

Le potentiel d'induction résulte de l'interaction entre des moments permanents d'une molécule avec les moments induits par polarisation dans l'autre molécule et qui peut s'écrire sous cette forme :

$$V_{\text{ind}} = V_{D_1\alpha_2D_1} + V_{D_1\alpha_2Q_1} + V_{D_1\gamma_2D_1} + V_{D_1\alpha_2\gamma_2Q_1} + \dots \quad (5.16)$$

Le potentiel de dispersion résulte de la polarisabilité électronique mutuelle des partenaires d'interaction. Il présente l'interaction entre moment instantané et moment induit qui peut s'écrire sous la forme suivante :

$$V_{\text{disp}} = V_{\alpha_1\gamma_1\alpha_2\gamma_2} + V_{\alpha_2A_{//}} + V_{\alpha_2A_{\perp}} + V_{\alpha_2\gamma_2A_{//}} + V_{\alpha_2\gamma_2A_{\perp}} + \dots \quad (5.17)$$

Avec les indices 1 et 2 repèrent, respectivement, la molécule active et la molécule perturbatrice,  $\alpha$  la polarisabilités moyennes,  $\gamma$  l'anisotropie de polarisabilité moyenne et  $A_{//}$ ,  $A_{\perp}$  et  $A'$  les hyperpolarisabilités.

### 3. Amélioration de Robert et Bonamy

Comme nous l'avons déjà souligné, dans le formalisme ATC [ROB79], plusieurs points constituent des lacunes :

- La procédure de coupure qui est difficilement interprétable physiquement pour les collisions qui se déroulent avec un faible paramètre d'impact.
- La trajectoire rectiligne parcourue à la vitesse relative moyenne est également contestable puisque les molécules subissent des accélérations à faible portée.

En 1979 Robert et Bonamy ont proposé un certain nombre d'améliorations à la théorie ATC. Celles-ci peuvent être résumées en trois points :

- Reformuler la fonction d'interruption ce qui permet d'éviter la procédure de cut-off.
- Modéliser le potentiel intermoléculaire par l'introduction d'un potentiel atome-atome.
- Modéliser la trajectoire par une trajectoire parabolique, au voisinage du point d'impact.

#### ***Ré-exponentiation de la fonction d'interruption $S_2(b)$***

Dans le but de décrire les collisions fortes de faibles paramètres d'impact, tout en évitant la procédure de coupure, la section différentielle de collision définie par Anderson, Tsao et Curnutte est remplacée par la fonction d'interruption basée sur une exponentiation du terme du second



ordre permettant d'assurer une dépendance réaliste de  $S(b)$  à des faibles paramètres d'impact [BET88, BRA11].

$$S_2(b) = 1 - \exp\left[-\left(S_2(b)_{\text{outer},i} + S_2(b)_{\text{outer},f} + S_2(b)_{\text{middle}}\right)\right] \quad (5.18)$$

où  $S_2(b)_{\text{outer},i}$ ,  $S_2(b)_{\text{outer},f}$  et  $S_2(b)_{\text{middle}}$  gardent les mêmes définitions que dans la théorie ATC.

## 4. Modèles des trajectoires

### 4.1. Modèle de la trajectoire parabolique

#### 4.1.1. Modélisation de trajectoire

L'approximation d'une trajectoire rectiligne proposée dans la théorie ATC n'est physiquement acceptable qu'à grande distance d'interaction. A faible paramètre d'impact, la molécule perturbatrice subit une attraction de la part de la molécule active, donc elle sera fortement accélérée et déviée de sa trajectoire initiale. Afin de tenir compte de cette modification Robert et Bonamy [ROB79] ont utilisé un modèle de trajectoire parabolique qui consiste à approcher la trajectoire réelle par une parabole au point de plus courte approche. Ce formalisme suppose que cette trajectoire est essentiellement conduit par la partie isotrope du potentiel de Lennard- Jones 6-12 donnée par :

$$V_{\text{iso}}(r) = 4\varepsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (5.19)$$

$\varepsilon$  et  $\sigma$  sont les paramètres de Lennard-Jones pour chaque couple moléculaire, ils s'obtiennent par les règles de combinaison de Lorente-Berthelot [HIR87] :

$$\varepsilon = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \quad \text{et} \quad \sigma = (\sigma_1 + \sigma_2)/2 \quad (5.20)$$

Les grandeurs qui caractérisent cette trajectoire peuvent s'exprimer sous la forme [ROB79] :

$$r(t) = \sqrt{r_c^2 + (v_c' t)^2} = r_c \sqrt{1 + (v_c' t / r_c)^2} \quad , \quad \psi(t) = \arcsin \left( \frac{v_c t}{\sqrt{r_c^2 + (v_c' t)^2}} \right) \quad (5.21)$$

avec :

$$v_c'^2 = v_c^2 + \frac{\vec{F}_c \vec{r}_c}{\mu}$$

$\vec{F}_c$  est la force conservative qui dérive de la partie isotrope du potentiel intermoléculaire  $V_{\text{iso}}$  au en  $r=r_c$ . Le point de plus courte approche minimale  $r_c$  et la vitesse de plus courte approche relative  $v_c'$  sont définis par :

$$r_{c\min} = \sigma \left[ \frac{2}{\sqrt{1 + \mu v^2 / 2\varepsilon}} \right]^{1/6} \quad (5.22)$$

$$v'_c = v \left[ 1 + \frac{8\varepsilon}{\mu v^2} \left[ 5 \left( \frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} - 2 \left( \frac{\sigma}{r_c} \right)^6 \right] \right]^{1/2} \quad (5.23)$$

Avec  $v$  est la vitesse de la molécule perturbatrice avant d'entrer dans le champ du potentiel de la molécule active. La **Figure 5.4** illustre les deux modèles de trajectoires.

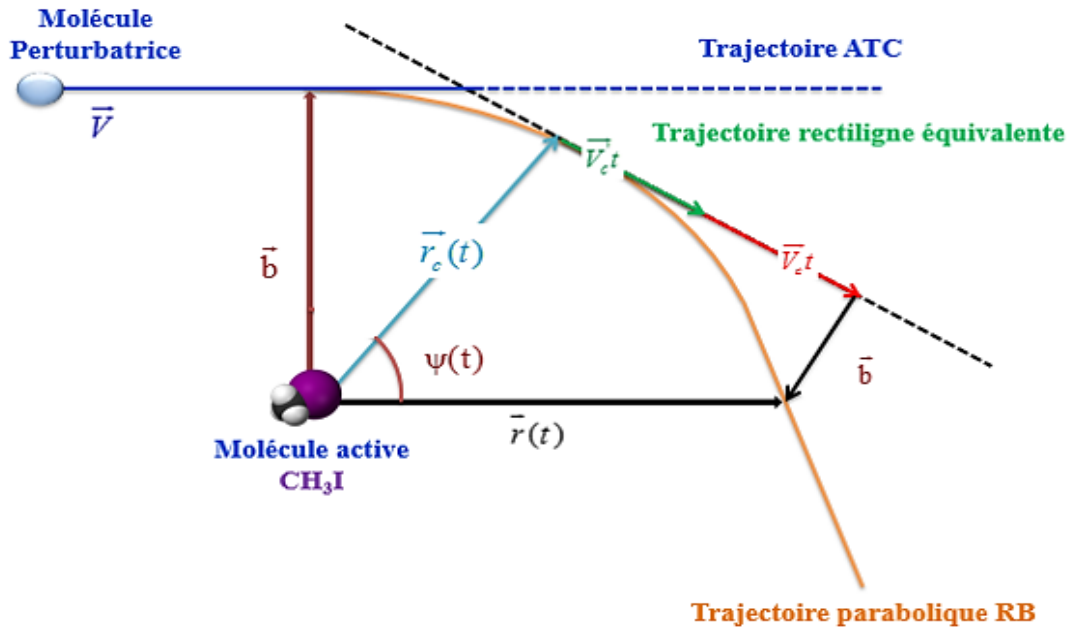


Figure 5. 4 - Modélisation des trajectoires selon les différents formalismes.

#### 4.1.2. Largeur de raie

En utilisant la trajectoire parabolique, l'expression de la section efficace collisionnelle change ses bornes, au lieu d'intégrer sur le paramètre d'impact  $b$ , nous intégrons sur la distance de plus courte approche  $r_c$  :

$$\int_0^{\infty} 2\pi b S(b) db \rightarrow \int_{r_{\min}}^{+\infty} 2\pi r_c \left( \frac{v'_c}{v} \right) S_R(r_c, v) dr_c \quad (5.24)$$

On obtient finalement l'expression de la largeur d'une raie d'absorption :

$$\gamma_0 = \frac{n}{2\pi c} \sum_{J_2} \rho_{J_2} \int_0^{+\infty} v f(v) dv \int_{r_{\min}}^{+\infty} 2\pi r_c \left( \frac{v'_c}{v} \right)^2 S_R(r_c, v) dr_c \quad (5.25)$$

Avec  $n$  est le nombre de molécules perturbatrices par unité de volume,  $r_{\text{cmin}}$  est la distance minimale de plus courte approche,  $f(v)$  est la distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann, et  $\rho_{J_2}$  est le facteur de Boltzmann qui représente la population relative de la molécule perturbatrice pour l'état rotationnel  $J_2$ ,  $K_2$  du niveau vibrationnel fondamental :

$$\rho_{J_2, K_2} = \frac{1}{Z_r} (2J_2 + 1) f(S_{J_2, K_2}) \exp\left(\frac{-E_{r, J_2, K_2}}{kT}\right) \quad (5.26)$$

où

- $Z_r$  est la fonction de partition rotationnelle de la molécule perturbatrice.
- $f(S_{J_2, K_2})$  est le facteur de spin nucléaire.
- $E_r$  est l'énergie de rotation du niveau rotationnel  $J_2$ .

## 4.2. Modèle de trajectoire exacte

### 4.2.1. Introduction

Pour les trajectoires guidées par des potentiels isotropes, on peut également utiliser le modèle de trajectoire exacte [BYK92]. Ce modèle présente une solution exacte de l'équation dynamique du mouvement d'une particule piégée dans un champ de potentiel isotrope. Ainsi, il permet de prendre en compte de l'effet de la déviation de la trajectoire sur les fonctions de résonance relatives aux contributions électrostatiques du potentiel.

### 4.2.2. Fonctions de résonance

Le temps  $t$  de parcours de la molécule perturbatrice de la position initiale  $\vec{r}_i(t) = \vec{r}_c(t)$  à la

position finale  $\vec{r}_f(t) = \vec{r}_c + \vec{V}_c t + \frac{\vec{F}_c t^2}{2\mu}$  et l'angle  $\Psi$  (**Figure 5.5**) entre les deux vecteurs  $\vec{r}_i(t)$  et

$\vec{r}_f(t)$  peut s'exprimer en fonction de la distance intermoléculaire :

$$t(r) = \int_{r_c}^r \frac{dx}{\sqrt{\frac{2}{\mu} [E - V_{\text{iso}}(x)] - \frac{M^2}{\mu^2 x^2}}} + C_1 \quad (5.27)$$

$$\Psi(r) = \int_{r_c}^r \frac{\frac{M^2}{x^2}}{\sqrt{\frac{2}{\mu} [E - V_{\text{iso}}(x)] - \frac{M^2}{\mu^2 x^2}}} + C_2 \quad (5.28)$$

Avec  $E = 1/2(\mu v^2)$  est l'énergie cinétique et  $M = \mu b v$  est le moment angulaire des deux partenaires de collisions.

La considération des conditions initiale  $r = r_c$  et  $\psi = 0$  à l'instant initiale  $t = 0$ , conduit à la disparition des constantes  $C_1$  et  $C_2$  dans les expressions (5.27) et (5.28).

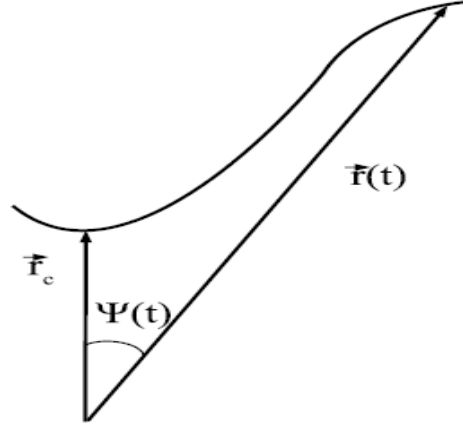


Figure 5.5 - Modèle de trajectoire exacte

Pour le modèle de trajectoire exacte, la distance minimale de plus courte approche  $r_{c_{\min}}$  peut être déduite [BUL10] :

$$\frac{1}{2}\mu v^2 = V_{\text{iso}}(r_{\min}) \Rightarrow \frac{2V_{\text{iso}}(r_{\min})}{\mu v^2} - 1 = 0 \quad (5.29)$$

Utilisant les changements de variables  $z=r/r_c$  et la variable  $y=z^2$  et les notations suivantes :

$$f(y) = y - 1 + yV_{\text{iso}}^*(r_c\sqrt{y}) + V_{\text{iso}}^*(r_c) \quad (5.30)$$

et

$$A_1(y) = \frac{1}{2} \int_1^y \frac{dy'}{y'^{1/2} [f(y')]^{1/2}} \quad (5.31)$$

Le potentiel isotrope réduit  $V_{\text{iso}}^*$  aura la forme suivante :

$$V_{\text{iso}}^* = 2 \frac{V_{\text{iso}}}{\mu v^2} \quad (5.32)$$

Avec ces changements de variable et ces identités, le temps  $t$  et l'angle  $\psi$  peuvent être exprimés par :

$$t = \frac{r_c A_0(y)}{v} \quad (5.33)$$

$$\psi(r) = \sqrt{1 - V_{\text{iso}}^*} A_2(y) \quad (5.34)$$

Pour chaque valeur du paramètre d'impact  $b$ , la distance correspondante du paramètre d'approche  $r_c$  la plus proche s'écrit sous la forme :

$$\frac{b}{r_c} = \sqrt{1 - V_{\text{iso}}^*(r_c)} \quad (5.35)$$

En introduisant le potentiel de Lennard-Jones, et en, posant  $\beta = \frac{\sigma}{r_c}$  et  $\lambda = \frac{\varepsilon k_B}{T} = \frac{8\varepsilon}{\mu v^2}$ ,

la fonction  $f(y)$  peut s'écrire sous la forme :

$$f(y) = y - 1 + \lambda \left[ \beta^{12} (1 - y^{-5}) - \beta^6 (1 - y^{-2}) \right] \quad (5.36)$$

L'utilisation de trajectoire exacte nécessite le développement de la partie anisotrope du potentiel intermoléculaire dans le référentiel fixe du laboratoire [BUL10] comme suit :

$$V_{\text{aniso}}(\vec{r}) = \sum_{\ell_1 \ell_2 \ell} v_{\ell_1 \ell_2 \ell}(r) \sum_{m_1 m_2 m} C_{\ell_1 m_1 \ell_2 m_2}^{\ell m} Y_{\ell_1}^{m_1}(\theta_1, \varphi_1) Y_{\ell_2}^{m_2}(\theta_2, \varphi_2) C_{\ell m}^*(\theta, \varphi) \quad (5.37)$$

Dans cette expression  $Y_{\ell_1}^{m_1}(\theta_1, \varphi_1)$  et  $Y_{\ell_2}^{m_2}(\theta_2, \varphi_2)$  sont respectivement les harmoniques sphériques des molécules active et perturbatrice. Les orientations  $\theta_i$  et  $\varphi_i$  (angles polaires) de l'axe moléculaires respectivement de la molécule active et la molécule perturbatrice et du vecteur intermoléculaire  $\vec{r}$  dans le référentiel du laboratoire. Le symbole 'étoile' signifie la conjugaison complexe. Les coefficients  $v_{\ell_1 \ell_2 \ell}(r)$  représentent les composants radiaux définis par la seule distance intermoléculaire  $r$ .

L'écriture du potentiel anisotrope sous la forme donnée par l'équation (5.37) conduit à l'expression suivante de  $S_2$  [BUL99] :

$$S_2 = 2h^{-2} \left( \frac{r_c}{v} \right)^2 \sum_{\ell_1 \ell_2 \ell} \left[ \sum_{j_1 j_2} \left( C_{J_1 0 \ell_1 0}^{j_1 0} \right)^2 \left( C_{J_2 0 \ell_2 0}^{j_2 0} \right)^2 \ell_1 \ell_2 \ell_f + \sum_{j_1 j_2} \left( C_{J_1 0 \ell_1 0}^{j_1 0} \right)^2 \left( C_{J_2 0 \ell_2 0}^{j_2 0} \right)^2 \ell_1 \ell_2 \ell_f - \sum_{j_2} (-1)^{J_2 + j_2} \left( C_{J_2 0 \ell_2 0}^{j_2 0} \right)^2 D_{J_1 J_f}^{(\ell_1) \ell_1 \ell_2 \ell_f} \right] \quad (5.38)$$

Avec

$$D_{J_i J_f}^{(\ell_i)} = 2(-1)^{J_i + J_f} \left[ (2J_i + 1)(2J_f + 1) \right]^{\frac{1}{2}} C_{J_i 0 \ell_i 0}^{J_i 0} C_{J_f 0 \ell_f 0}^{J_f 0} W(J_i J_f J_{if}; 1 \ell_i) \quad (5.39)$$

Les termes  $C_{J_m 0 \ell_n 0}^{J_q 0}$  sont des coefficients de Clebsh-Gordan et  $W(J_i J_f J_{if}; 1 \ell_i)$  est des coefficients de Racah [VAR88]. La fonction de résonance  $\ell_1 \ell_2 \ell_f$ , dépend du paramètre de

résonance  $k_c$ , de la vitesse uniforme  $v$  et de la distance de courte approche  $r_c$ . Le premier terme entre crochets provient de  $S_{2,i}^{outer}(b)$ , le second de  $S_{2,f}^{outer}(b)$  et le troisième de  $S_2^{middle}(b)$ . Le paramètre  $k_c$  est défini par :

$$k_c = \frac{r_c \omega_{if}}{v} \quad (5.40)$$

Avec  $\omega_{mn} = \frac{\Delta E}{\hbar}$  ( $\Delta E$  est la variation d'énergie lors de la collision). Les expressions analytiques des différentes contributions du potentiel se trouvent dans la référence [LEA80-1].

Les fonctions de résonance  ${}^{\ell_1 \ell_2} f$  peuvent se mettre sous la forme :

$${}^{\ell_1 \ell_2} f(k_c) = \frac{2(2\ell)!N'}{(2\ell_1+1)!(2\ell_2+1)!} \sum_{\ell+m \text{ pair}} \frac{(\ell+m-1)!(\ell-m-1)!!}{(\ell+m)!(\ell-m)!!} \left\{ \int_1^\infty dz \frac{\cos(A_0(z)k_c + m\sqrt{1-V_{iso}^*(r_c)}A_2(z)}}{z^\ell \sqrt{z^2-1-z^2V_{iso}^*(zr_c)+V_{iso}^*(r_c)}} \right\} \quad (5.41)$$

Avec  $N$  et  $N'$  sont des termes de normalisation tel que  ${}^{\ell_1 \ell_2} f(k_c = 0) = 1$ .

### 4.2.3. Calcul numérique des fonctions de résonance

L'approximation de Starikov [BLA95] pour les fonctions de résonances, permet de réduire le temps de calcul. Dans cette approximation cet auteur a associé pour chaque type d'interaction moléculaire un modèle de fonction de résonance plus simple que celui de Robert et Bonamy dépendant des ordres  $l_1$  et  $l_2$  des harmoniques sphériques. Ces fonctions sont prises de la référence [BLA95]. Elles sont calculé une méthode de moindre carré non linéaire des expressions originales des fonctions de résonances définies par l'équation (5.41).

## B. Calcul des coefficients d'élargissement collisionnel

Dans cette partie du chapitre, nous allons présenter et discuter les résultats de nos calculs des coefficients d'élargissement collisionnel de l'iodure de méthyle perturbé par différentes molécules ( $CH_3I$ ,  $N_2$ , et  $O_2$ ). Ces calculs sont basés sur la théorie semi-classique ATC et tenant compte des améliorations proposées par Robert et Bonamy avec deux modèles de trajectoires "parabolique" et "exacte". Le choix du potentiel intermoléculaire dépend du système moléculaire étudié, c'est-à-dire à la fois de la molécule active et de la molécule perturbatrice.

Le calcul des coefficients d'élargissement collisionnel de l'iodure de méthyle, nécessite la connaissance des constantes moléculaires et spectroscopiques données ci-dessous (Table 5.1).

**Table 5. 1** - Paramètres spectroscopiques et moléculaires de CH<sub>3</sub>I, N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> utilisés dans le calcul des coefficients d'élargissement.

Paramètres moléculaires	CH <sub>3</sub> I	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
M (a.u.m)	141.939	28.0134	31.9988
μ(D)	1.6406 <sup>a</sup>	--	--
Q(DÅ)	5.35 <sup>b</sup>	-1.4 <sup>j</sup>	-0.40 <sup>c</sup>
α (Å <sup>3</sup> )	7.54 <sup>d</sup>	1.74	1.5812 <sup>e</sup>
γ	0.12599 <sup>c</sup>	0.137	0.238 <sup>c</sup>
σ (Å)	4.6 <sup>f,g</sup>	3.816 <sup>h</sup>	3.58 <sup>h</sup>
ε (K)	467 <sup>f,g</sup>	95.059 <sup>h</sup>	117.5 <sup>h</sup>
U(eV)	9.54 <sup>i</sup>	15.576 <sup>k</sup>	12.063 <sup>k</sup>
Z <sub>r</sub>	24585.45	154.65	71.80
A – B (cm <sup>-1</sup> )	4.9592064 <sup>n</sup>	--	--
B (cm <sup>-1</sup> )	0.249427 <sup>n</sup>	--	--
D <sub>0</sub> <sup>J</sup> (10 <sup>-6</sup> cm <sup>-1</sup> )	0.2103983 <sup>l</sup>	--	--
D <sub>0</sub> <sup>JK</sup> (10 <sup>-6</sup> cm <sup>-1</sup> )	3.294545 <sup>l</sup>	--	--
D <sub>0</sub> <sup>K</sup> (10 <sup>-6</sup> cm <sup>-1</sup> )	87.63 <sup>m</sup>	--	--
f(J <sub>2</sub> )	(1-(-1) <sup>J<sub>2</sub></sup> )/2	(3+(-1) <sup>J<sub>2</sub></sup> )/2	(1+(-1) <sup>J<sub>2</sub>+1</sup> )/2

<sup>a</sup> [GAD89], <sup>b</sup> [BUF88], <sup>c</sup> [GRA84], <sup>d</sup> [AKI74], <sup>e</sup> [KHR98], <sup>f</sup> [HEY74], <sup>g</sup> [STU01], <sup>h</sup> [HIR67], <sup>i</sup> [LID05], <sup>j</sup> [FLY71], <sup>k</sup> [WEA85], <sup>l</sup> [PAS92], <sup>m</sup> [WLO87], <sup>n</sup> [CAR98].

## 1. Cas de l'auto-élargissement

Dans ce travail, on a considéré dans le calcul des élargissements de CH<sub>3</sub>I auto-perturbé un potentiel purement électrostatique puisque le plus dominant.

Le calcul des coefficients d'auto-élargissement ont été obtenus à T= à 295 K pour un grand nombre de valeurs de J et de K, 4 ≤ J ≤ 51 et 0 ≤ K ≤ 7. Les résultats obtenus pour quelques transitions sont présentés dans la **Table 5.2**. L'ensemble des calculs est donné dans le **Table B.1** de l'**Annexe B**. Les coefficients d'auto-élargissement calculés vont de 0.2016 à 0.4080 cm<sup>-1</sup>atm<sup>-1</sup> pour le modèle de la trajectoire parabolique alors en utilisant une trajectoire exacte ces coefficients vont de 0.2036 à 0.4112 cm<sup>-1</sup>atm<sup>-1</sup>.

**Table 5. 2** - Exemples de comparaison entre les auto-élargissement expérimentaux et théoriques pour quelques transitions de CH<sub>3</sub>I dans la bande ν<sub>6</sub>.

Position	Attribution						γ <sub>Self,Mes.</sub>	γ <sub>Self,calc.(Pb)</sub>	γ <sub>Self,calc.(Ex)</sub>	%Self (Pb)	%Self (Ex)
	J'	K'	sym	J''	K''	sym					
824.42986	30	5	A2	31	6	A1	0.3148 ± 0.0080	0.3387	0.3372	-7.6	-7.1
835.05421	10	5	A2	11	6	A1	0.2880 ± 0.0073	0.2966	0.2947	-3.0	-2.3
841.08126	40	2	A2	41	3	A1	0.2357 ± 0.0061	0.2268	0.2267	3.8	3.8
846.06536	31	2	A2	32	3	A1	0.3030 ± 0.0076	0.3304	0.3292	-9.0	-8.6
871.39993	34	3	E	33	4	E	0.2849 ± 0.0088	0.3063	0.3053	-7.5	-7.2
878.31883	28	2	E	29	1	E	0.3280 ± 0.0087	0.3552	0.3535	-8.3	-7.8
882.42755	9	0	E	8	1	E	0.3034 ± 0.0079	0.2990	0.2965	1.5	2.3
889.47803	41	1	E	40	2	E	0.2470 ± 0.0064	0.2266	0.2265	8.3	8.3
896.21120	24	4	A2	25	3	A1	0.3536 ± 0.0090	0.3710	0.3686	-4.9	-4.2
899.32855	12	2	E	11	1	E	0.3140 ± 0.0078	0.3187	0.3167	-1.5	-0.9
900.05336	39	3	E	39	2	E	0.2490 ± 0.0063	0.2437	0.2437	2.1	2.1
902.01731	28	5	E	29	4	E	0.3351 ± 0.0088	0.3542	0.3523	-5.7	-5.1
907.12091	47	1	A2	46	0	A1	0.2057 ± 0.0052	0.2074	0.2089	-0.8	-1.6
917.76754	35	3	E	34	2	E	0.2940 ± 0.0074	0.2929	0.2919	0.4	0.7

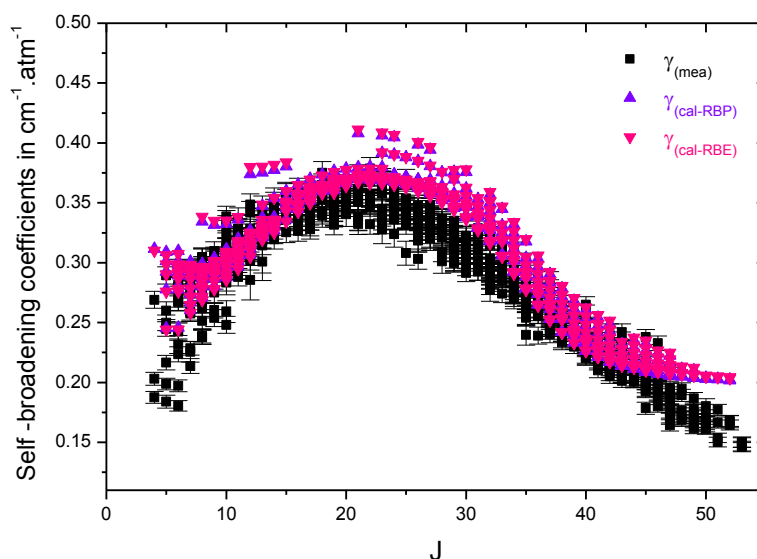
921.62211	26	4	A2	25	3	A1	$0.3466 \pm 0.0085$	0.3681	0.3658	-6.2	-5.5
922.51552	46	3	E	45	2	E	$0.2174 \pm 0.0057$	0.2091	0.2103	3.8	3.3
928.71176	42	4	A2	41	3	A1	$0.2300 \pm 0.0058$	0.2213	0.2213	3.8	3.8
931.53130	13	6	E	12	5	E	$0.3014 \pm 0.0075$	0.3169	0.3150	-5.1	-4.5
935.30843	21	6	E	20	5	E	$0.3516 \pm 0.0087$	0.3683	0.3659	-4.7	-4.1
951.06367	38	7	A2	37	6	A1	$0.2507 \pm 0.0062$	0.2529	0.2518	-0.9	-0.4

$\gamma$  est exprimé en  $(\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1})$ ,  $\% = (\gamma_{\text{Ob.}} - \gamma_{\text{Cal.}}) / \gamma_{\text{Obs.}} \times 100$

(Pb) signifie trajectoire parabolique

(Ex) signifie trajectoire Exacte

La **Figure 5.6** montre une comparaison entre nos résultats expérimentaux et théoriques pour deux types de trajectoire (RBP) et (RBE) pour le système collisionnel  $\text{CH}_3\text{I}-\text{CH}_3\text{I}$  en fonction du nombre quantique  $J$ .



**Figure 5. 6** - Evolutions des coefficients d'élargissement mesurés et calculés par deux types de trajectoire (RBP) et (RBE) pour le système collisionnel  $\text{CH}_3\text{I}-\text{CH}_3\text{I}$  en fonction du nombre quantique  $J$  dans la bande  $\nu_6$  tel que ( $\blacksquare$ ) sont les coefficients d'élargissement expérimentaux, ( $\blacktriangle$ ) sont les coefficients d'élargissement calculés par la trajectoire parabolique et ( $\blacktriangledown$ ) sont les coefficients d'élargissement calculés par la trajectoire exacte.

En observant cette figure, on peut remarquer que les résultats théoriques reproduisent correctement la dépendance rotationnelle en  $J$  et  $K$  des valeurs mesurées, à savoir une croissance jusqu'à une valeur maximale  $J = J_{\text{max}}$  puis diminuent progressivement.

$J_{\text{max}}$  correspond au maximum de la contribution de l'ensemble des interactions électrostatiques, il peut être obtenu en utilisant la condition de résonance [GIR71, POU81] :

$$J_{\text{max}} \approx \frac{B_2 l_2}{B_1 l_1} J_{2P} \quad (5.42)$$

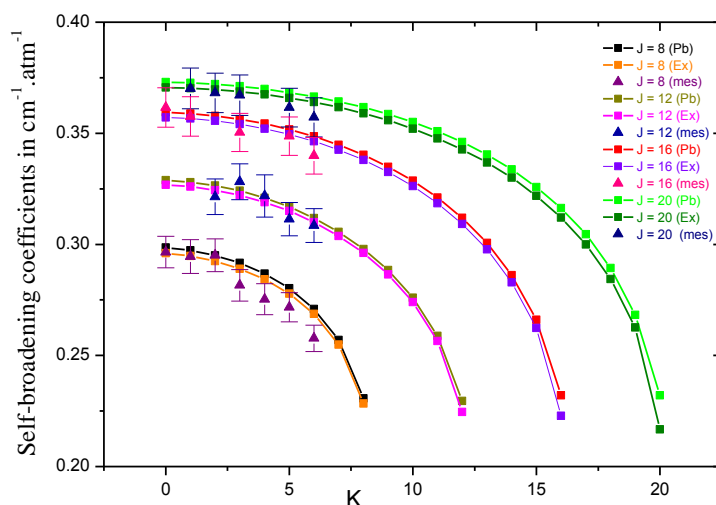
$J_{2P}$  est le niveau le plus peuplé de la molécule perturbatrice à la température considérée. Pour  $\text{CH}_3\text{I}$  à la température ambiante  $J_{2P}=20$ .  $B_1$  et  $B_2$  sont des constantes de rotation des deux molécules ( $B_1 = B_2$  pour  $\text{CH}_3\text{I}$  auto-perturbé). Les ordres  $l_1$  et  $l_2$  des harmoniques sphériques



dépendent de la nature de l'interaction. Pour l'auto élargissement dominé par l'interaction dipôle-dipôle ( $l_1 = l_2 = 1$ ), le maximum de l'efficacité de collision est à environ  $J = 20$  en accord avec l'observation expérimentale (**Figure 5.6**).

On peut remarquer aussi selon la **Figure 5.6** que les valeurs théoriques des coefficients d'élargissement sont plus grandes que les valeurs expérimentales, ceci est très souvent observé pour des molécules possédant des grands moments multipolaires permanents (dipolaires et quadripolaires), on peut citer le cas des molécules  $\text{CH}_3\text{Cl}$  [BLA95],  $\text{ClCN}$  [BLA01],  $\text{CH}_3\text{F}$  [LER05], et  $\text{CH}_3\text{Br}$  [GOM10].

Afin d'étudier la dépendance rotationnelles en  $K$ , les valeurs expérimentales de coefficients d'auto-élargissement sont représentées avec les résultats calculés par les deux modèles de trajectoires pour les sous-branches  ${}^R R(8,K)$ ,  ${}^R R(12,K)$ ,  ${}^R R(16,K)$  et  ${}^R R(20,K)$  dans la **Figure 5.7**. Cette figure montre que les coefficients d'auto-élargissements calculés sont en accord satisfaisant avec les résultats mesurés puisqu'ils possèdent la même dépendance rotationnelle que les valeurs expérimentales en diminuant avec l'augmentation de  $K$ . Pour les petites valeurs de  $K$ , cette variation est faible et devient plus importante lorsque le rapport  $K/J$  devient proche de 1.



**Figure 5.7** - Dépendance en  $K$  des coefficients d'auto-élargissement  $\gamma_{self}$  de  $\text{CH}_3\text{I}$  des branches  ${}^R R(8,K)$ ,  ${}^R R(12,K)$ ,  ${}^R R(16,K)$  et  ${}^R R(20,K)$  mesurées et calculés par les trajectoires parabolique et exacte (Pb : parabolique, Ex : exacte, Mes : mesurés).

Pour mieux analyser nos résultats, on a calculé dans la **Table 5.3** la différence entre les valeurs expérimentales et théoriques. Les moyennes des différences en pourcent entre les valeurs mesurées et calculées pour les trajectoires parabolique et la trajectoire exacte sont égales à 7.5 % et 7.4 %, respectivement. Les erreurs théoriques tiennent compte des approximations adoptées

dans la formulation des largeurs de raies (hypothèse ATC, modèle de trajectoire, développement à l'ordre 2 de la fonction d'interruption et son exponentiation...).

**Table 5.3** - Analyse statistique des coefficients d'auto-élargissement de CH<sub>3</sub>I dans la bande  $\nu_6$ .

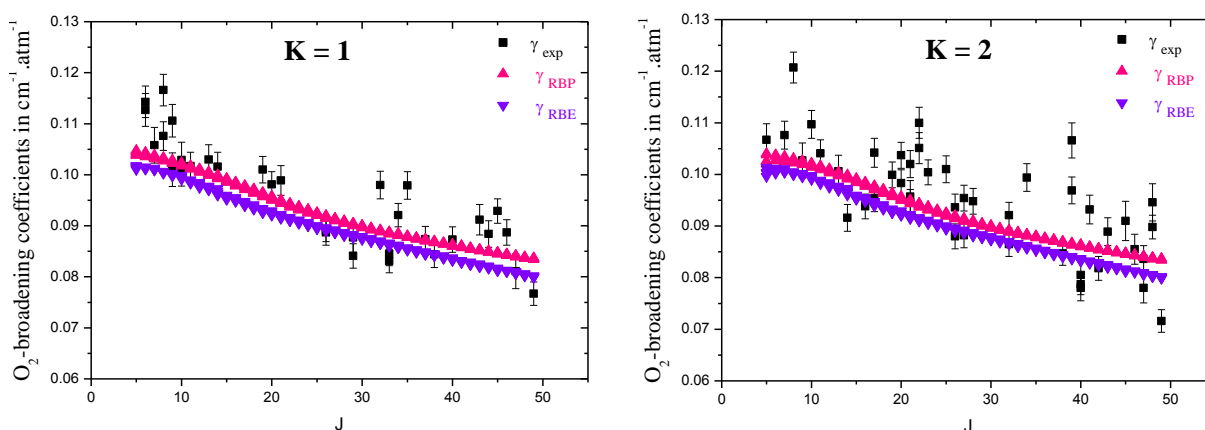
<b>CH<sub>3</sub>I – CH<sub>3</sub>I</b>	
$( \delta_{\text{Par}}  \pm 1\text{SD})\%$	$7.5 \pm 5.9$
$(\delta_{\text{Par}} \pm 1\text{SD})\%$	$-6.2 \pm 7.3$
$( \delta_{\text{Exc}}  \pm 1\text{SD})\%$	$7.4 \pm 6.1$
$(\delta_{\text{Exc}} \pm 1\text{SD})\%$	$-5.9 \pm 7.6$

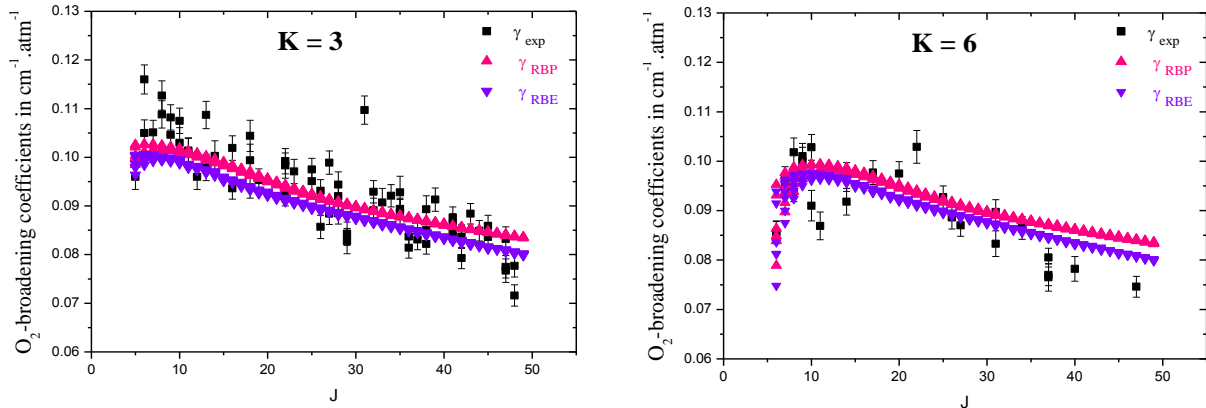
$(\delta \pm 1\text{SD})$  est la moyenne des différences  $((\gamma_{\text{mes}} - \gamma_{\text{cal}}/\gamma_{\text{mes}}) \times 100$ .

## 2. Cas des élargissements par N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>

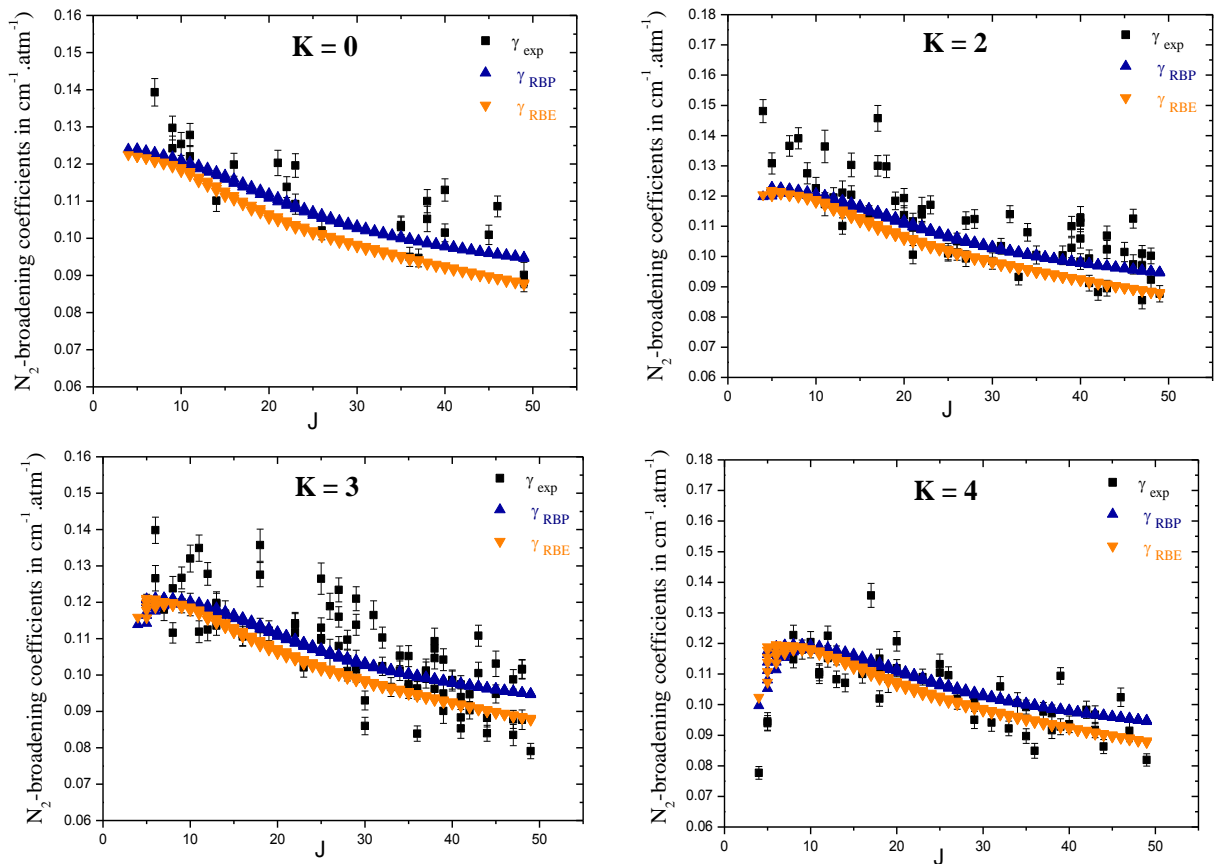
Pour compléter cette étude, on a calculé les coefficients d'élargissement des deux systèmes collisionnels CH<sub>3</sub>I-N<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>I-O<sub>2</sub> dans la bande  $\nu_6$ . Le potentiel utilisé dans ce calcul est la somme de trois contributions : électrostatique, d'induction et une autre de dispersion. Les paramètres spectroscopiques et moléculaires de CH<sub>3</sub>I, N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> sont présentés dans la **Table 5.1**.

Pour toutes les raies mesurées dans les branches  $^P P$ ,  $^P Q$ ,  $^P R$ ,  $^R P$ ,  $^R Q$  et  $^R R$  de la bande  $\nu_6$  de CH<sub>3</sub>I-N<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>I-O<sub>2</sub>, les coefficients d'élargissements ont été calculé à température ambiante avec les deux types de trajectoires, parabolique et exacte. Les résultats obtenus pour quelques transitions sont présentés dans la **Table 5.5**. L'ensemble des valeurs calculées est donné dans les **Tables B.2** et **B.3** de l'**Annexe B**. Les différents résultats expérimentaux et calculés sont tracés en fonction de  $J$  pour différents  $K$  dans les **Figures 5.8** et **5.9**.





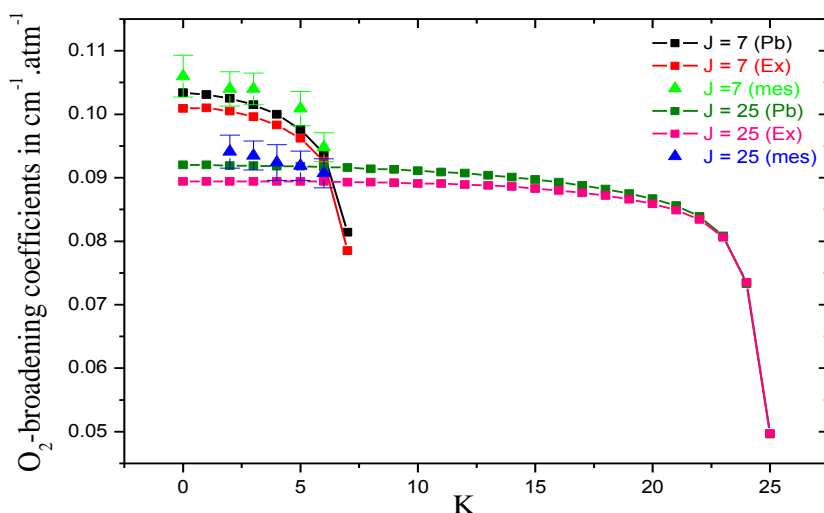
**Figure 5.8** - Evolutions des coefficients d'élargissement mesurés et calculés par les deux trajectoires (parabolique et exacte) dans la bande  $\nu_6$  de  $CH_3I$  perturbé par  $O_2$  en fonction du nombre quantique  $J$  pour  $K = 1, 2, 3$  et  $6$ .



**Figure 5.9** - Evolutions des coefficients d'élargissement mesurés et calculés par les deux trajectoires (parabolique et exacte) dans la bande  $\nu_6$  de  $CH_3I$  perturbé par  $N_2$  en fonction du nombre quantique  $J$  pour  $K = 0, 2, 3$  et  $4$ .

Selon les **Figures 5.8** et **5.9**, on remarque que nous avons obtenu une modélisation théorique similaire et cohérente à l'expérience. Pour  $K=0, K=1$  et  $K=2$ , les coefficients d'élargissement par  $N_2$  et  $O_2$  diminuent avec l'augmentation de  $J$ . Alors que pour  $K=3, 4$  et  $6$ , ces coefficients présentent un maximum. En observant ces figures et les **Table B.2** et **B.3** de l'**Annexe B**, on constate, un accord raisonnable entre les résultats théoriques et expérimentaux.

Afin d'étudier la dépendance rotationnelles en  $K$ , les valeurs expérimentales de coefficients d'élargissement par  $O_2$  sont représentées avec les valeurs calculées par les deux modèles des trajectoires dans les multiplets  ${}^R R(7, K)$  et  ${}^R R(25, K)$  dans **la Figure 5.10**. Cette figure montre que les coefficients d'élargissements calculés sont en accord satisfaisant avec les mesures puisqu'ils possèdent la même dépendance rotationnelle que les valeurs expérimentales en diminuant avec  $K$ .



**Figure 5. 10** - Coefficients d'élargissement de  $CH_3I$  par  $O_2$  mesurés et calculés en utilisant les deux modèle de trajectoire en fonction de  $K$  dans la branche  ${}^R R(J, K)$  pour  $J=7$  et  $25$ .

Une analyse statistique des différences entre les valeurs mesurées et calculées des coefficients d'élargissement par  $N_2$  et  $O_2$  est présentée dans la **Table 5.4**. Cette analyse montre l'harmonie entre nos valeurs expérimentales et nos valeurs calculées par les deux trajectoires. En moyenne, les modèles parabolique et exact reproduisent les mesures à mieux que 6 %.

**Table 5. 4** - Analyse statistique des coefficients d'élargissement de  $CH_3I$  perturbé par  $N_2$  et  $O_2$ .

	$CH_3I - N_2$	$CH_3I - O_2$
Nombre de raies	346	263
$( \delta_{Par}  \pm 1SD)\%$	$5.4 \pm 4.7$	$5.6 \pm 8.9$
$(\delta_{Par} \pm 1SD)\%$	$0.5 \pm 7.1$	$-0.8 \pm 10.5$
$( \delta_{Exc}  \pm 1SD)\%$	$6.4 \pm 5.1$	$5.8 \pm 8.6$
$(\delta_{Exc} \pm 1SD)\%$	$4.1 \pm 7.07$	$2.1 \pm 10.2$

$(\delta \pm 1SD)$  est la moyenne des différences  $((\gamma_{mes} - \gamma_{cal})/\gamma_{mes}) \times 10$

**Table 5.5** - Exemples de comparaison entre les élargissements par N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> expérimentaux et théoriques pour quelques transitions de CH<sub>3</sub>I dans la bande ν<sub>6</sub>.

Position	Attribution						γ <sub>N2.Mes.</sub>	γ <sub>O2.Mes.</sub>	γ <sub>N2.calc.(Pb)</sub>	γ <sub>O2.Calc.(Pb*)</sub>	γ <sub>N2.calc.(Ex)</sub>	γ <sub>O2.Calc.(Ex*)</sub>	%N <sub>2</sub> (Pl)	%O <sub>2</sub> (Pb)	%N <sub>2</sub> (Ex)	%O <sub>2</sub> (Ex)
	J'	K'	sym	J''	K''	sym										
824.42986	30	5	A2	31	6	A1	0.1002 ± 0.0026	0.0897 ± 0.0025	0.1075	0.0895	0.0971	0.0874	-7.3	0.2	3.1	2.6
833.49902	13	5	A2	14	6	A1	0.1152 ± 0.0030	0.0918 ± 0.0027	0.1216	0.0986	0.1130	0.0966	-5.6	-7.4	1.9	-5.2
840.81695	13	4	E	14	5	E	0.1091 ± 0.0031	0.0974 ± 0.0029	0.1223	0.0991	0.1131	0.0965	-12.1	-1.7	-3.7	0.9
849.25216	11	3	E	12	4	E	0.1225 ± 0.0032	0.1010 ± 0.0025	0.1242	0.1005	0.1150	0.0980	-1.4	0.5	6.1	3.0
850.93385	22	2	A1	23	3	A2	0.1021 ± 0.0027	0.0971 ± 0.0025	0.1141	0.0937	0.1028	0.0911	-11.8	3.5	-0.7	6.2
859.01279	21	1	E	22	2	E	0.1139 ± 0.0028	0.1051 ± 0.0030	0.1151	0.0944	0.1036	0.0916	-1.1	10.2	9.0	12.8
860.97510	48	2	A2	48	3	A1	0.1015 ± 0.0026	0.0716 ± 0.0022	0.0995	0.0838	0.0873	0.0804	2.0	-17.0	14.0	-12.3
873.73915	22	1	A1	23	0	A2	0.1092 ± 0.0027	0.0945 ± 0.0024	0.1142	0.0938	0.1025	0.0911	-4.6	0.7	6.1	3.6
880.08514	10	1	A1	11	0	A2	0.1278 ± 0.0031	0.1057 ± 0.0043	0.1261	0.1018	0.1167	0.0990	1.3	3.7	8.7	6.3
897.09732	41	0	E	40	1	E	0.1015 ± 0.0029	0.0873 ± 0.0025	0.1023	0.0860	0.0909	0.0832	-0.8	1.5	10.4	4.7
900.05336	39	3	E	39	2	E	0.1029 ± 0.0033	0.1066 ± 0.0034	0.1030	0.0865	0.0917	0.0838	-0.1	18.9	10.9	21.4
902.01731	28	5	E	29	4	E	0.0950 ± 0.0028	0.0806 ± 0.0019	0.1089	0.0904	0.0984	0.0883	-14.6	-12.2	-3.6	-9.6
903.12011	20	2	E	19	1	E	0.1166 ± 0.0031	0.1010 ± 0.0026	0.1170	0.0957	0.1056	0.0926	-0.3	5.2	9.4	8.3
904.24973	6	3	E	5	2	E	0.1308 ± 0.0035	0.1067 ± 0.0031	0.1265	0.1025	0.1194	0.1004	3.3	3.9	8.7	5.9
910.01280	18	3	E	17	2	E	0.1300 ± 0.0034	0.0954 ± 0.0026	0.1190	0.0970	0.1081	0.0939	8.5	-1.7	16.8	1.6
930.41290	46	4	A2	45	3	A1	0.0948 ± 0.0025	0.0836 ± 0.0021	0.1004	0.0845	0.0885	0.0812	-5.9	-1.1	6.6	2.9
931.05169	12	6	E	11	5	E	0.1126 ± 0.0029	0.0995 ± 0.0024	0.1222	0.0993	0.1146	0.0970	-8.5	0.2	-1.8	2.5
940.57734	15	7	A2	14	6	A1	0.1171 ± 0.0033	0.0968 ± 0.0029	0.1202	0.0977	0.1118	0.0956	-2.6	-0.9	4.5	1.2
941.99608	18	7	A2	17	6	A1	0.1097 ± 0.0028	0.0977 ± 0.0024	0.1181	0.0962	0.1090	0.0936	-7.7	1.5	0.6	4.2
951.06367	38	7	A2	37	6	A1	0.0932 ± 0.0026	0.0770 ± 0.0022	0.1035	0.0869	0.0928	0.0843	-11.1	-12.9	0.4	-9.5

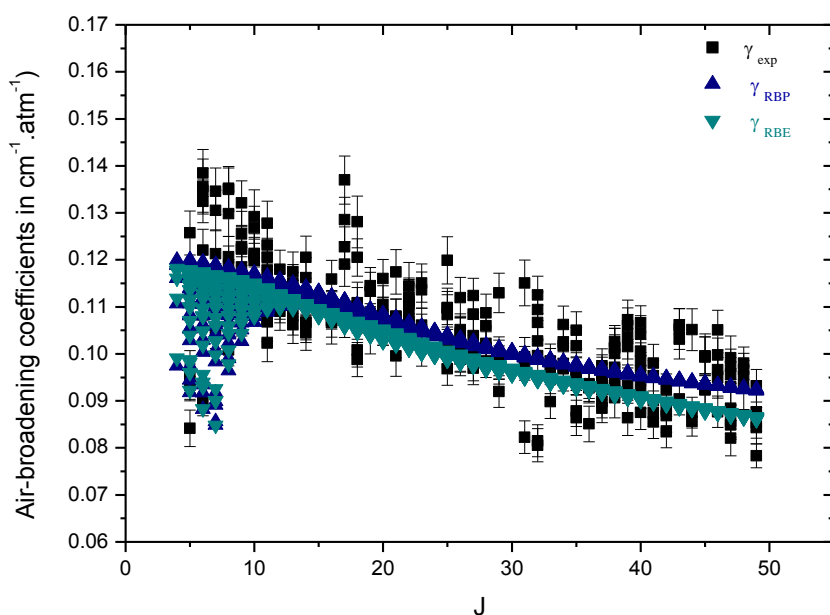
γ est exprimé en (cm<sup>-1</sup>.atm<sup>-1</sup>), % = (γ<sub>ob.</sub> - γ<sub>cal.</sub>)/γ<sub>ob.</sub> × 100

(Pb) signifie trajectoire parabolique

(Ex) signifie trajectoire Exacte.

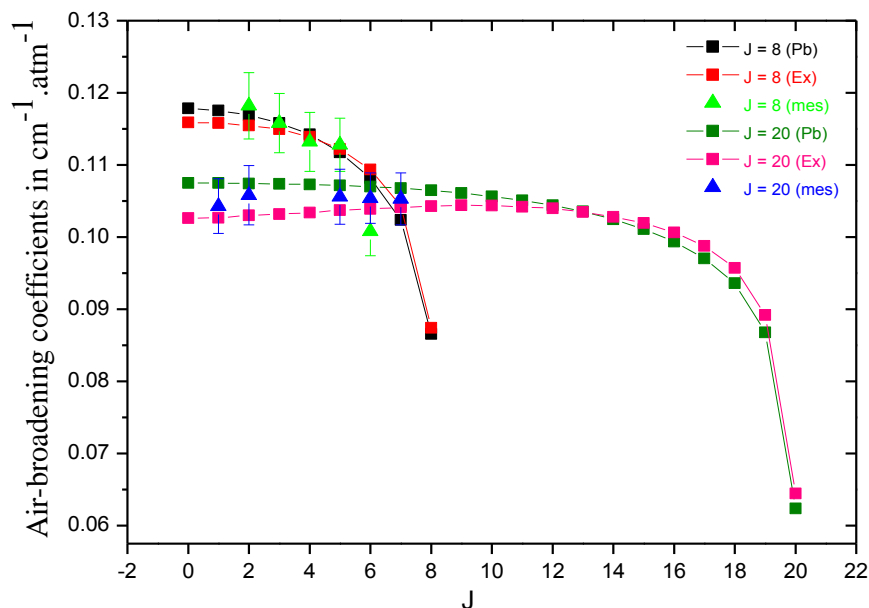
### 3. Cas de l'élargissement par Air

En considérant la composition standard de l'atmosphère terrestre, nous avons calculé, à partir des coefficients d'élargissement collisionnel calculés pour  $\text{CH}_3\text{I-N}_2$  et  $\text{CH}_3\text{I-O}_2$ , les coefficients d'élargissement de l'air. Les valeurs calculées pour quelques transitions sont présentés dans la **Table 5.7**. L'ensemble des calculs est donné dans les **Tables B.4** de l'**Annexe B**. Ces coefficients sont tracés en fonction de  $J$  pour toutes les valeurs de  $K$  dans la **Figure 5.11**. D'après cette figure, ces coefficients reproduisent la dépendance rotationnelle en fonction de  $J$  observée pour  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$ .



**Figure 5.11** Evolutions des coefficients d'élargissement mesurés et calculés de l'iodure de méthyle perturbé par l'air atmosphérique en fonction du nombre quantique  $J$  dans la bande  $\nu_6$  en utilisant une trajectoire parabolique et une trajectoire exacte

La **Figure 5.12** montre la dépendance rotationnelle en  $K$  des coefficients d'élargissement de  $\text{CH}_3\text{I}$  perturbé par l'air pour les valeurs de  $J = 8$  et  $20$ , ces coefficients diminuent graduellement lorsque  $K$  augmente. D'après cette figure et la **Table B.4** de l'**Annexe B**, on constate qu'il y a un accord raisonnable entre les valeurs mesurées et calculées par les deux trajectoires utilisées.



**Figure 5. 12** - Coefficients d'élargissement d'iodure de méthyle perturbé par l'air en utilisant les modèles des trajectoires parabolique et exacte en fonction de  $K$  dans la branche  $^R R(J, K)$  de la bande  $\nu_6$  pour  $J=8$  et  $20$ .

Dans la **Table 5.6** on a calculé les moyennes des différences entre les valeurs expérimentales et théoriques. En comparant les deux modèles de trajectoires (RBP et RBE) avec les valeurs mesurés, on peut valider le bon accord tel que la différence moyenne est approximativement 6%.

**Table 5. 6** - Analyse statistique des coefficients d'élargissement de  $\text{CH}_3\text{I}$  perturbé par Air

<i>CH<sub>3</sub>I – Air</i>	
Nombre de raies	263
$( \delta_{\text{Par}}  \pm 1\text{SD})\%$	$5.4 \pm 4.7$
$(\delta_{\text{Par}} \pm 1\text{SD})\%$	$0.5 \pm 7.2$
$( \delta_{\text{Exc}}  \pm 1\text{SD})\%$	$6.4 \pm 5.1$
$(\delta_{\text{Exc}} \pm 1\text{SD})\%$	$4.1 \pm 7.1$

$(\delta \pm 1\text{SD})$  est la moyenne des différences  $((\gamma_{\text{mes}} - \gamma_{\text{cal}}/\gamma_{\text{mes}}) \times 100$

**Table 5. 7** - Exemples de comparaison entre les coefficients d'élargissement perturbé par l'Air expérimentaux et théoriques pour quelques transitions de CH<sub>3</sub>I dans la bande  $\nu_6$ .

Position	Attribution						$\gamma_{Air.Mes.}$	$\gamma_{Air.calc.(Pb)}$	$\gamma_{Air.Calc.(Ex)}$	%Air(Pb)	%Air(Ex)
	J'	K'	sym	J''	K''	sym					
824.42986	30	5	A2	31	6	A1	0.0980 ± 0.0036	0.1037	0.0951	-5.1	3.0
833.49902	13	5	A2	14	6	A1	0.1103 ± 0.0040	0.1168	0.1096	-5.2	0.6
840.81695	13	4	E	14	5	E	0.1066 ± 0.0042	0.1174	0.1096	-9.8	-2.8
849.25216	11	3	E	12	4	E	0.1180 ± 0.0041	0.1192	0.1114	-0.8	5.6
850.93385	22	2	A1	23	3	A2	0.1011 ± 0.0037	0.1098	0.1003	-7.8	0.8
859.01279	21	1	E	22	2	E	0.1121 ± 0.0041	0.1108	0.1011	1.9	9.8
860.97510	48	2	A2	48	3	A1	0.0952 ± 0.0034	0.0962	0.0859	-0.8	9.8
873.73915	22	1	A1	23	0	A2	0.1061 ± 0.0036	0.1099	0.1001	-2.7	5.7
880.08514	10	1	A1	11	0	A2	0.1232 ± 0.0053	0.1210	0.1130	1.8	8.3
897.07293	37	5	E	38	4	E	0.0942 ± 0.0035	0.1002	0.0910	-6.2	3.4
897.09732	41	0	E	40	1	E	0.0985 ± 0.0038	0.0989	0.0893	0.5	9.3
900.05336	39	3	E	39	2	E	0.1037 ± 0.0047	0.0995	0.0900	4.5	13.2
902.01731	28	5	E	29	4	E	0.0920 ± 0.0034	0.1050	0.0963	-14.1	-4.7
903.12011	20	2	E	19	1	E	0.1133 ± 0.0040	0.1125	0.1029	1.1	9.2
904.24973	6	3	E	5	2	E	0.1257 ± 0.0047	0.1215	0.1154	3.7	8.2
910.01280	18	3	E	17	2	E	0.1227 ± 0.0043	0.1144	0.1051	7.1	14.3
930.41290	46	4	A2	45	3	A1	0.0924 ± 0.0033	0.0971	0.0870	-5.0	5.8
931.05169	12	6	E	11	5	E	0.1098 ± 0.0038	0.1174	0.1109	-6.6	-1.0
940.57734	15	7	A2	14	6	A1	0.1128 ± 0.0044	0.1155	0.1084	-2.0	3.9
941.99608	18	7	A2	17	6	A1	0.1072 ± 0.0037	0.1135	0.1058	-5.4	1.3
951.06367	38	7	A2	37	6	A1	0.0898 ± 0.0034	0.1000	0.0910	-11.4	-1.3

$\gamma$  est exprimé en (cm<sup>-1</sup>.atm<sup>-1</sup>),  $\% = (\gamma_{ob.} - \gamma_{cal.})/\gamma_{ob.} \times 100$

(Pb) signifie trajectoire parabolique

(Ex) signifie trajectoire Exacte

## Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre le modèle théorique de calcul des coefficients d'auto-élargissement et d'élargissement de raies par N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>, ainsi que le développement du potentiel intermoléculaire. C'est le modèle semi-classique ATC [TSA62], qui a été amélioré [ROB79, LEA80].

Ceci nous a permis de calculer les coefficients d'élargissement collisionnels auto-perturbé et perturbé par N<sub>2</sub> et par O<sub>2</sub> de CH<sub>3</sub>I dans la bande  $\nu_6$  à 295 K, avec les deux modèles de trajectoires parabolique et exacte.

Ces calculs ont donné un bon accord avec les mesures pour les différents systèmes collisionnels étudiés. Ces coefficients représentent une dépendance rotationnelle en nombre quantique  $J$  et  $K$ .



REFERENCES DE CHAPITRE 5

- [AKI74] Akihiro S, Michio M, Masahiro K, Yutaka M, Robert JG, Richard B, *J. Chem. Phys.* **112**, 5 (1974).
- [AND49] Anderson PW, *Phys. Rev.* **76**, 647-661 (1949).
- [BET88] Betrencourt M, Morillon-Chapey M, Blanquet G, Walrand J, *J. Mol. Spectrosc.* **128**,433-43(1988).
- [BLA95] Blanquet G, Walrand J, Populaire JC, Bouanich JP, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **53**, 211-219, (1995).
- [BLA01] Blanquet G, Walrand J, Bouanich JP, Lepère M, *J. Mol. Spectrosc.* **206**, 143-149 (2001).
- [BON84] Bonamy J, Robert D, Boulet C, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **31**, 23 (1984).
- [BOU88] Bouanich JP, Blanquet G, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **40**, 205-220 (1988).
- [BOU73] Bouanich JP, PhD, « *Action de perturbateurs sur le spectre rovibrationnel de l'oxyde de carbone* », Université de Paris-Sud, Centre d'orsay, 1973.
- [BOU79] Boulet C, PhD, « *Raies de vibration-rotation ; influence de la durée finie des collisions sur le profil spectral / Christian boulet* », Université de Paris-Sud, Centre d'orsay, 1979.
- [BRA11] Bray C, Perrin A, Jacquemart D, Lacombe N, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **112**, 2446-62 (2011).
- [BUF88] Buffa G, Lieto ADi, Minguzzi P, Tarrini O, Tonelli M, *Physic. Rv.* **37**, 10 (1988).
- [BUL10] Buldyreva J., Lavrentieva N., Starikov V, « *Collisional Lines Broadening and Shifting of Atmospheric Gases* », World Scientific, Imperial College Press, London, 2010.
- [BUL99] Buldyreva J, Bonamy J, Robert D, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **62**, 321, (1999).
- [BYK92] Bykov AD, Lavrentieva LN, Sinitsa LN, *Atm. Ocean. Opt.* **5**, 1127 (1992).
- [CAR98] Carocci S, Di Lieto A, De Fanis A, Minguzzi P, Alanko S, Pietila J, *J. Mol. Spectrosc.* **191**, 368-373 (1998).
- [FLY71] Flygare WH, Benson RC, *Mol. Phys.* **20**, 225-250 (1971).
- [FOL46] Foley HM, *Phys. Rev.* **69**, 616 (1946).
- [GAD89] Gadhi J, wlodarczak J, Legrand J, demaison, *J. Chem. Phy. Lett.* **4**, 156, (1989).
- [GIR70] Giraud M, Robert D, Galatry L, *J. Chem. Phys.* **53**, 352 (1970).
- [GIR71] Giraud M, Robert D, Galatry L, *C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **272**, 1252-1255 (1971).
- [GOM10] Gomez L, Jacquemart D, Bouanich JP, Bousseta Z, Aroui H, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **111**, 1252-1261 (2010).
- [GRA84] Gray CG, Gubbins KE, « *Theory of Molecular Fluids* », New York, Oxford, Univ. Press, 1984.
- [HIR67] Hirschfelder JO, Curtiss Ch F, Bird RB, « *Molecular theory of Gases and Liquids* », J. Wiley & Sons, New York, 1967.
- [HOL19] Holzmark J, *Ann. Phys.* **58**, 577 (1919).
- [HYD74] Hyde Campbel J, Fisher JF, Jonas J, *J. Chem. Physic.* **61**, 346, (1974).
- [KHR98] Khritenko SV, Maslov AI, Shevelko VP, « *Molecules and their spectroscopic properties* », Ed. Sobel'man, Springer, Berlin, 1998.
- [KUH34] Kuhn H, *Phil. Mag.* **18**, 987 (1934).
- [LEA80] Leavitt RP, *J. Chem. Phys.* **73**, 5432 (1980).
- [LEA81] Leavitt RP, Korff D, *J. Chem. Phys.* **74**, 2180-2188 (1981).
- [LEN34] Lenz W, *Z. Physik.* **80**, 423 (1934).

- [LER34] Lerot G, Blanquet G, Bouanich JP, Walrand J, Lepère M, *J. Mol. Spectrosc.* **230**, 153-160 (2005).
- [LID05] Lide DR, « *Handbook of Chemistry and Physics* », 86th ed. CRC Press. Boca Raton, FL, 2005.
- [LON37] London F, *Trans. Far. Soc.* **33**, 8 (1937).
- [LOR06] Lorentz HA, *Proc. Amst. Acad.* **8**, 591 (1906)
- [MIZ51] Mizushima M, *Phys. Rev.* **83**, 94 (1951)
- [PAS92] Paso R, Alanko S, Anttila R, *J. Mol. Phys.* **76**, 1157-67 (1992).
- [POU81] Pourcin J, Jacquemoz A, Fournel A, Sielmann H, *J. Mol. Spectrosc.* **90**, 43-50 (1981).
- [ROB79] Robert D, Bonamy J, *J. Phys.* **40**, 923 (1979).
- [ROB66] Robert D, Giraud M, and Galatry L, *J. Chem. Phys.* **44**, 3197 (1966).
- [STU01] Stuart A Rice, « *Advances in Chemical Physics* », Vol. 116, 1st Edition, 2001.
- [TSA62] Tsao CJ, Curnutte B, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **2**, 41 (1962).
- [VAR88] Varshalovich DA, Moskalev AN, Khersonskii VK, « *Quantum theory of angular momentum* », World Scientific, Singapore, 1988.
- [WEA85] Weast RC, « *Handbook of Chemistry and Physics* », 66th ed. CRC Press. Boca Raton, FL, 1985.
- [WEI33] Weisskopf V, *Z. Physik.* **34**, 1 (1933).
- [WLO87] Wlodarczak G, Boucher D, Bocquet R, Demaison J, *J. Mol. Spectrosc.* **124**, 53-65 (1987).

## Conclusion générale

La confrontation entre les spectres atmosphériques mesurés et calculés permet de remonter à la concentration des espèces présentes dans l'atmosphère terrestre. La précision obtenue sur ces concentrations dépend directement du modèle et des paramètres spectroscopiques utilisés. L'iodure de méthyle ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) est une espèce clé dans l'atmosphère de la Terre où il joue un rôle important dans la destruction de l'ozone stratosphérique. Le but de ce travail était de mener une étude exhaustive sur les profils d'absorption de  $\text{CH}_3\text{I}$ . Il s'agissait en effet de mesurer et de modéliser au laboratoire les paramètres spectroscopiques nécessaires. L'iodure de méthyle pourrait être détecté dans l'atmosphère grâce à la bande  $\nu_6$ , située à  $892.916 \text{ cm}^{-1}$ , qui présente une très forte absorption parmi toutes ses autres bandes fondamentales. De plus, cette bande coïncide dans la fenêtre atmosphérique de  $11 \mu\text{m}$ , une des régions où l'absorption des composés majoritaires de l'atmosphère terrestre est minimale. La bande  $\nu_6$  pourrait donc être un bon candidat pour une future détection par une plate-forme satellitaire. Les paramètres spectroscopiques (positions, intensités et largeur des raies, ...) ne sont pas disponibles pour cette molécule dans les bases de données internationales telles que HITRAN ou GEISA. Dans le but de fournir ces paramètres, le présent travail a porté sur les intensités, les paramètres collisionnels de  $\text{CH}_3\text{I}$ . Ce travail fait suite à une précédente étude menée sur les positions de raies de la même bande par Perrin et *al.* [PER16].

Pour atteindre ces objectifs, des nombreux spectres ont été enregistrés avec le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier du LISA dans des conditions expérimentales adaptées à l'obtention de données spectroscopiques précises.

La première étape était la mesure des intensités de raies de la bande  $\nu_6$ . A l'aide d'un programme d'ajustement multifit, 840 intensités de raies de  $\text{CH}_3\text{I}$  ont été extraites avec une précision de 3%. Ces mesures ont permis l'ajustement des moments de transition dipolaire électrique des états vibrationnels  $\nu_6=1$  et  $\nu_3=2$ , pour lequel nous avons tenu compte de la résonance de Coriolis couplant ces deux états, bien que le calcul de l'ajustement des moindres carrés ne tienne compte que des intensités expérimentales mesurées pour des raies exemptes de toute structure hyperfine observable. Un très bon accord entre les spectres expérimentaux et calculés a pu être obtenu à partir de nos données d'intensités. Afin de tester la qualité de ces données, nous les avons confrontés aux mesures des intensités de bandes obtenus dans les travaux antérieurs à partir de spectres enregistrés au PNNL (Pacific Northwest National Laboratory) avec une résolution de

$0.112 \text{ cm}^{-1}$ . Après une comparaison détaillée entre nos valeurs calculées et celles du PNNL, nous avons remarqué que nos intensités calculées sont inférieures aux intensités du PNNL. Cependant, au vu des conditions expérimentales utilisées pour enregistrer les spectres du PNNL, nous avons trouvé plus pertinent d'évoquer des problèmes de mauvaise modélisation des profils spectraux et particulièrement l'existence de phénomènes d'interférence dus à la dynamique collisionnelle du milieu.

La deuxième partie de notre travail s'est donc concentrée sur l'étude de la dynamique collisionnelle en phase gazeuse de  $\text{CH}_3\text{I}$  dans la bande  $\nu_6$ . Pour examiner cette dynamique et pour la modéliser, plusieurs séries de spectres ont été enregistrées. Les coefficients d'auto-élargissement collisionnel et les coefficients d'élargissement par  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$  ont été mesurés à température ambiante. L'analyse des spectres nous a permis d'étudier en détail la dépendance des élargissements collisionnels en fonction des nombres quantiques  $J$  et  $K$ . Ces dépendances ont été modélisées en utilisant un modèle polynomial simple permettant de reproduire les résultats expérimentaux. Ce modèle empirique a permis de reproduire avec une précision entre 3 et 4% les coefficients d'auto-élargissement et d'élargissement par  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$  pour de valeurs de  $J$  comprises entre 4 à 53 et de  $K$  entre 0 à 7. Ces coefficients ont été mesurés avec une grande précision dont la moyenne d'incertitude ne dépasse pas 4%.

Des coefficients d'élargissement collisionnel ont été obtenus à l'aide des calculs théoriques effectués à partir du modèle semi-classique Anderson-Tsao-Curnutte (ATC) qui tient compte des améliorations de Robert et Bonamy (RB). Ce type de calcul a permis de modéliser les élargissements collisionnels pour toutes les valeurs de  $J$  et  $K$  et pour toutes les conditions expérimentales, en particulier celles difficiles à réaliser au laboratoire. Une comparaison entre le calcul et les mesures a toutefois été nécessaire afin de mettre au point les conditions adéquates de calcul. A partir de ces mesures et ces calculs, nous avons déterminé les coefficients d'élargissement de  $\text{CH}_3\text{I}$  perturbé par l'air dans la bande  $\nu_6$ .

Dans la troisième partie de notre étude, nous avons déterminé les coefficients de déplacement de  $\text{CH}_3\text{I}$  induit par la pression de  $\text{N}_2$  et de  $\text{O}_2$  dans la bande  $\nu_6$  pour des valeurs de  $J$  allant de 5 à 49 et de  $K$  allant de 0 à 6. A partir de ces deux systèmes collisionnels, nous avons déterminé les coefficients de déplacement de  $\text{CH}_3\text{I}$  perturbé par l'air de la même bande. Les précisions estimées sur les coefficients de déplacement induit par les pressions d' $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  et l'air sont égales à 11%, 8% et 7% respectivement.

Contrairement aux élargissements, les coefficients de déplacement ne montrent aucune dépendance rotationnelle.

L'ensemble de nos résultats peut être proposés aux bases de données spectroscopiques HITRAN et GEISA. Cet ensemble consiste en une liste de paramètres de raies fiables, pour la région de 11  $\mu\text{m}$  de  $\text{CH}_3\text{I}$ , qui comprend les intensités, les coefficients d'auto-élargissement, les coefficients d'élargissement par  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$ , ainsi que les coefficients de déplacement induit par les pressions de  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$ . Nous pouvons donc espérer que, grâce à l'ensemble des données obtenues dans ce travail, une future quantification de la concentration de  $\text{CH}_3\text{I}$  dans l'atmosphère terrestre en utilisant les techniques infrarouges pourra être possible.

## **Perspectives**

Nous ne pouvons pas prétendre avoir abouti à la spectroscopie de l'iodure de méthyle concernant la détermination des paramètres de raies. Il serait intéressant d'étudier la dépendance en température des coefficients d'élargissement par  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$ , indispensables pour l'analyse et la modélisation des spectres atmosphériques. La variation de l'élargissement collisionnel dépend de la température selon la relation [BIR67] :

$$\gamma(T) = \gamma(T_0) \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^n$$

Pour les applications atmosphériques il faudra donc obtenir des mesures dans la gamme de température 200 à 300 K. Ainsi, nous serions capables de mesurer le coefficient de température  $n$  et ensuite déterminer les élargissements collisionnels à différentes températures.

L'étude des paramètres de raies dans la région de l'infrarouge lointain de la bande  $\nu_3$  vers 500  $\text{cm}^{-1}$  de  $\text{CH}_3\text{I}$  sera aussi très intéressante. Ces paramètres pourront être utiles dans le futur puisque des satellites possèdent des instruments qui sondent dans ce domaine spectral. C'est le cas de la mission spatiale FORUM (Far-infrared Outgoing Radiation Understanding and Monitoring) dont le lancement est prévu en 2023.

## **Références**

- [PER16] Perrin A, Haykal I, Kwabia-Tchana F, Manceron L, Doizi D, Ducros G, *J. Mol. Spectrosc.* **324**, 28-35 (2016).  
[BIR67] Birnbaum G, *Adv. Chem. Phys.*, **12**, 487 (1967).

## ANNEXE A : Résultats sur les intensités de raies

L'Annexe A regroupe les résultats sur les intensités de raies obtenues pour toutes les transitions dans la bande  $\nu_6$  étudiées de l'iodure de méthyle dans la région de 824-951  $\text{cm}^{-1}$ . Une comparaison entre les largeurs mesurées et calculées est incluse dans la table qui suit avec :

\$ : « D » dans cette colonne indique que la transition est dégénérée.

$J, K$  : les nombres quantiques rotationnels supérieur et inférieur.

$Sym$  : 1, 2 et 3 représentent la symétrie  $A_1, A_2$  et E.

$Sigma$  : position de la transition calculée en  $\text{cm}^{-1}$ .

$Int Obs, Int Calc$  : l'intensité des raies observée et calculée en  $(\text{cm}^{-1}/(\text{molécule.cm}^{-2}))$  à 295K .

$Err$  : erreur en %.

$O-C$  : valeur calculée observée (en %)

**Table A.1** - Liste des intensités de raies observées et calculées

\$	Upper			Lower			Sigma	Int Obs	Err %	Int Calc	O-C in %
	J	K	Sym	J	K	Sym					
	58	3	3	59	4	3	823.3078	2.37E-23	5.9	2.82E-23	-19.1
D	32	-5	1	33	6	2	823.3353	4.83E-22	0.8	4.30E-22	11.0
	45	-4	3	46	-5	3	823.4002	1.11E-22	1.3	9.94E-23	10.5
D	31	-5	1	32	6	2	823.8833	4.70E-22	0.9	4.56E-22	3.0
	54	-7	3	54	-8	3	823.8886	3.40E-23	6.5	2.65E-23	22.0
	57	3	3	58	4	3	823.8918	4.22E-23	4.3	3.21E-23	24.0
	44	-4	3	45	-5	3	823.9664	1.09E-22	1.1	1.09E-22	-0.1
	53	-7	3	53	-8	3	823.9745	3.79E-23	3.2	2.97E-23	21.7
	52	-7	3	52	-8	3	824.0587	3.03E-23	3.6	3.31E-23	-9.2
	49	-7	3	49	-8	3	824.3016	4.75E-23	3.0	4.52E-23	4.9
	48	-7	3	48	-8	3	824.3793	6.65E-23	1.8	4.98E-23	25.1
D	30	-5	2	31	6	1	824.4298	4.97E-22	0.7	4.82E-22	3.0
	47	-7	3	47	-8	3	824.4554	6.01E-23	2.0	5.48E-23	8.9
	56	3	3	57	4	3	824.4744	4.61E-23	2.6	3.64E-23	21.1
	45	-7	3	45	-8	3	824.6028	6.39E-23	2.0	6.57E-23	-2.8
	41	-7	3	41	-8	3	824.8783	1.00E-22	1.4	9.10E-23	9.0
D	29	-5	1	30	6	2	824.975	5.15E-22	0.7	5.08E-22	1.4
	39	-7	3	39	-8	3	825.0064	8.61E-23	1.5	1.05E-22	-22.1
	55	3	3	56	4	3	825.0556	3.66E-23	3.8	4.11E-23	-12.3
	38	-7	3	38	-8	3	825.068	9.86E-23	1.4	1.12E-22	-14.1
D	40	-5	2	40	6	1	839.3505	3.97E-22	0.8	4.04E-22	-1.9
D	43	-2	2	44	3	1	839.3947	3.35E-22	0.8	3.36E-22	-0.4
D	39	-5	1	39	6	2	839.4137	4.45E-22	0.7	4.34E-22	2.4
D	38	-5	1	38	6	2	839.4753	5.08E-22	0.7	4.65E-22	8.4
D	44	-8	2	43	9	1	839.5119	3.56E-23	4.8	3.49E-23	2.0
D	37	-5	1	37	6	2	839.5353	4.77E-22	0.7	4.97E-22	-4.1
D	36	-5	2	36	6	1	839.5937	5.06E-22	0.7	5.28E-22	-4.4
D	35	-5	1	35	6	2	839.6506	4.96E-22	1.1	5.60E-22	-13.0
	29	3	3	30	4	3	839.6871	3.50E-22	1.3	3.80E-22	-8.6
D	34	-5	2	34	6	1	839.7058	5.41E-22	1.1	5.92E-22	-9.5
D	33	-5	2	33	6	1	839.7594	6.07E-22	1.2	6.24E-22	-2.8
	15	-4	3	16	-5	3	839.7727	4.63E-22	1.2	4.71E-22	-1.6
D	32	-5	1	32	6	2	839.8115	6.31E-22	0.9	6.55E-22	-3.8
D	31	-5	1	31	6	2	839.8619	6.34E-22	0.9	6.85E-22	-8.1
D	30	-5	2	30	6	1	839.9108	6.78E-22	0.9	7.14E-22	-5.3
D	28	-5	2	28	6	1	840.0037	8.14E-22	0.8	7.67E-22	5.8
D	27	-5	2	27	6	1	840.0479	7.98E-22	0.9	7.90E-22	1.0
	55	-1	3	56	-2	3	840.0682	6.20E-23	3.7	5.37E-23	13.4
D	26	-5	2	26	6	1	840.0904	8.43E-22	0.8	8.11E-22	3.8

D	25	-5	1	25	6	2	840.1313	8.48E-22	0.8	8.29E-22	2.3
D	24	-5	2	24	6	1	840.1707	8.64E-22	0.8	8.43E-22	2.5
D	23	-5	1	23	6	2	840.2084	8.71E-22	0.8	8.53E-22	2.0
	28	3	3	29	4	3	840.2309	4.45E-22	1.5	3.98E-22	10.5
D	22	-5	2	22	6	1	840.2446	9.00E-22	1.0	8.60E-22	4.5
D	21	-5	2	21	6	1	840.2792	8.98E-22	0.9	8.62E-22	4.0
	14	-4	3	15	-5	3	840.2959	4.88E-22	1.4	4.72E-22	3.2
D	20	-5	2	20	6	1	840.3123	8.87E-22	1.0	8.59E-22	3.2
D	19	-5	1	19	6	2	840.3437	8.62E-22	0.9	8.51E-22	1.3
D	18	-5	1	18	6	2	840.3736	8.55E-22	0.9	8.38E-22	2.0
D	17	-5	2	17	6	1	840.4019	8.34E-22	0.9	8.19E-22	1.8
D	16	-5	1	16	6	2	840.4286	8.10E-22	0.9	7.94E-22	2.0
	54	-1	3	55	-2	3	840.6483	6.89E-23	3.1	6.05E-23	12.2
	27	3	3	28	4	3	840.7732	4.84E-22	1.4	4.16E-22	14.1
	13	-4	3	14	-5	3	840.8176	4.78E-22	0.9	4.72E-22	1.2
D	40	-2	1	41	3	2	841.0813	4.38E-22	0.8	4.32E-22	1.3
D	48	-8	2	47	9	1	841.1952	2.67E-23	11.	2.55E-23	4.7
	53	-1	3	54	-2	3	841.227	7.22E-23	2.9	6.79E-23	6.0
	26	3	3	27	4	3	841.3141	4.22E-22	1.1	4.33E-22	-2.6
	12	-4	3	13	-5	3	841.3379	5.01E-22	1.0	4.71E-22	6.0
	32	-7	3	31	-8	3	841.3771	5.18E-23	4.1	5.22E-23	-0.7
D	39	-2	2	40	3	1	841.6407	4.89E-22	0.5	4.67E-22	4.5
	52	-1	3	53	-2	3	841.8044	8.89E-23	1.2	7.60E-23	14.5
	25	3	3	26	4	3	841.8536	5.16E-22	1.9	4.49E-22	13.0
	11	-4	3	12	-5	3	841.8566	4.02E-22	2.5	4.68E-22	-16.5
D	38	-2	1	39	3	2	842.1987	5.01E-22	0.7	5.04E-22	-0.5
	24	3	3	25	4	3	842.3916	4.43E-22	0.8	4.64E-22	-4.8
	35	-7	3	34	-8	3	842.7077	3.91E-23	2.1	4.72E-23	-20.8
D	37	-2	2	38	3	1	842.7553	5.50E-22	0.4	5.41E-22	1.6
D	35	-2	2	36	3	1	843.8643	6.35E-22	0.5	6.19E-22	2.4
D	34	-2	1	35	3	2	844.4167	6.53E-22	0.8	6.60E-22	-1.0
	20	3	3	21	4	3	844.5291	5.66E-22	0.5	5.14E-22	9.2
	47	-1	3	48	-2	3	844.6707	1.29E-22	1.1	1.28E-22	0.4
D	33	-2	2	34	3	1	844.9677	6.82E-22	0.9	7.01E-22	-2.7
	19	3	3	20	4	3	845.0598	5.30E-22	0.6	5.23E-22	1.4
D	32	-2	1	33	3	2	845.5172	8.27E-22	0.6	7.42E-22	10.3
	55	-4	3	55	-5	3	845.5293	5.63E-23	2.3	6.43E-23	-14.2
	49	-4	3	49	-5	3	846.0294	1.53E-22	0.9	1.23E-22	19.4
D	31	-2	2	32	3	1	846.0654	7.77E-22	0.5	7.83E-22	-0.8
	48	-4	3	48	-5	3	846.1071	1.59E-22	1.6	1.36E-22	14.4
	17	3	3	18	4	3	846.1168	5.23E-22	0.7	5.34E-22	-2.2
	47	-4	3	47	-5	3	846.1831	1.39E-22	1.7	1.50E-22	-7.8
D	30	-2	1	31	3	2	846.6121	8.58E-22	0.5	8.24E-22	4.0
	16	3	3	17	4	3	846.6431	5.68E-22	0.4	5.38E-22	5.4
	40	-4	3	40	-5	3	846.6705	2.61E-22	0.7	2.70E-22	-3.4
	33	-4	3	33	-5	3	847.0793	3.93E-22	0.9	4.18E-22	-6.3
	56	0	3	57	1	3	847.1022	6.87E-23	2.5	5.14E-23	25.2
	32	-4	3	32	-5	3	847.1313	4.40E-22	0.8	4.39E-22	0.3
D	29	-2	2	30	3	1	847.1573	8.73E-22	0.7	8.64E-22	1.0
	15	3	3	16	4	3	847.1679	5.32E-22	0.9	5.39E-22	-1.3
	31	-4	3	31	-5	3	847.1818	4.73E-22	0.8	4.59E-22	2.9
	30	-4	3	30	-5	3	847.2306	4.73E-22	0.6	4.79E-22	-1.3
	29	-4	3	29	-5	3	847.2779	4.25E-22	0.7	4.98E-22	-17.1
	28	-4	3	28	-5	3	847.3236	4.76E-22	0.7	5.15E-22	-8.3
	22	-4	3	22	-5	3	847.5644	5.78E-22	0.6	5.82E-22	-0.8
	21	-4	3	21	-5	3	847.599	5.22E-22	0.5	5.85E-22	-12.1
	20	-4	3	20	-5	3	847.632	5.43E-22	0.5	5.84E-22	-7.6
	19	-4	3	19	-5	3	847.6635	5.40E-22	0.6	5.81E-22	-7.6
	55	0	3	56	1	3	847.6838	6.69E-23	2.5	5.79E-23	13.4
	14	3	3	15	4	3	847.6911	5.29E-22	3.0	5.38E-22	-1.7
	18	-4	3	18	-5	3	847.6933	5.55E-22	2.9	5.74E-22	-3.4
D	28	-2	1	29	3	2	847.7012	9.04E-22	0.7	9.03E-22	0.1
	17	-4	3	17	-5	3	847.7216	4.96E-22	0.7	5.63E-22	-13.5
	16	-4	3	16	-5	3	847.7483	5.22E-22	0.7	5.48E-22	-5.1
	13	3	3	14	4	3	848.2129	5.34E-22	0.5	5.35E-22	-0.1
D	27	-2	2	28	3	1	848.2436	9.37E-22	0.4	9.41E-22	-0.4
	54	0	3	55	1	3	848.2641	8.04E-23	1.6	6.51E-23	19.0
	40	-1	3	41	-2	3	848.6258	2.44E-22	0.8	2.38E-22	2.5
	12	3	3	13	4	3	848.7332	5.45E-22	0.4	5.30E-22	2.8
D	26	-2	1	27	3	2	848.7845	9.83E-22	0.4	9.77E-22	0.6

	53	0	3	54	1	3	848.843	7.09E-23	1.6	7.30E-23	-3.0
	39	-1	3	40	-2	3	849.1853	2.82E-22	0.7	2.57E-22	8.9
	11	3	3	12	4	3	849.252	5.22E-22	0.4	5.23E-22	-0.1
D	25	-2	2	26	3	1	849.324	1.00E-21	0.4	1.01E-21	-1.2
	38	-1	3	39	-2	3	849.7433	2.51E-22	0.8	2.76E-22	-10.1
	10	3	3	11	4	3	849.7693	4.91E-22	0.5	5.14E-22	-4.7
D	19	-5	1	18	6	2	849.8416	2.31E-22	1.7	2.39E-22	-3.3
D	24	-2	1	25	3	2	849.8621	1.06E-21	0.5	1.04E-21	1.5
	9	3	3	10	4	3	850.285	4.10E-22	1.3	5.03E-22	-22.7
D	20	-5	2	19	6	1	850.3094	2.58E-22	2.1	2.50E-22	3.2
	36	6	3	35	7	3	850.3157	6.16E-23	2.8	7.09E-23	-15.1
D	23	-2	2	24	3	1	850.3987	1.09E-21	0.3	1.07E-21	1.6
	37	6	3	36	7	3	850.754	8.03E-23	1.6	6.76E-23	15.9
D	21	-5	2	20	6	1	850.7755	2.65E-22	1.6	2.59E-22	2.2
	36	-1	3	37	-2	3	850.8552	3.20E-22	0.7	3.17E-22	0.8
	62	1	1	63	0	2	850.9036	5.65E-23	2.1	4.57E-23	19.2
D	22	-2	1	23	3	2	850.9339	1.14E-21	0.3	1.10E-21	3.6
	35	-1	3	36	-2	3	851.4091	4.18E-22	0.7	3.39E-22	19.0
D	21	-2	2	22	3	1	851.4675	1.13E-21	0.3	1.12E-21	0.7
	61	1	2	62	0	1	851.5047	5.84E-23	1.9	5.23E-23	10.4
	40	3	3	40	4	3	854.0668	3.61E-22	0.5	3.43E-22	5.1
D	16	-2	1	17	3	2	854.1139	1.16E-21	0.3	1.17E-21	-1.2
	39	3	3	39	4	3	854.13	3.79E-22	0.5	3.68E-22	2.8
	30	-1	3	31	-2	3	854.157	4.64E-22	0.4	4.46E-22	3.8
	38	3	3	38	4	3	854.1915	3.77E-22	0.6	3.95E-22	-4.7
	45	6	3	44	7	3	854.1957	4.78E-23	3.4	4.03E-23	15.7
	37	3	3	37	4	3	854.2515	4.29E-22	0.4	4.22E-22	1.7
	36	3	3	36	4	3	854.3099	4.62E-22	0.6	4.49E-22	2.8
	35	3	3	35	4	3	854.3667	4.64E-22	0.5	4.77E-22	-2.7
	34	3	3	34	4	3	854.4219	4.97E-22	0.6	5.04E-22	-1.5
D	29	-5	1	28	6	2	854.4432	2.77E-22	1.6	2.68E-22	3.3
	33	3	3	33	4	3	854.4756	5.36E-22	0.6	5.32E-22	0.8
	56	1	1	57	0	2	854.4876	1.13E-22	1.3	9.96E-23	11.8
	32	3	3	32	4	3	854.5276	5.66E-22	0.5	5.59E-22	1.2
	43	0	3	44	1	3	854.5565	2.18E-22	1.1	1.97E-22	9.6
	31	3	3	31	4	3	854.578	5.77E-22	0.5	5.85E-22	-1.5
	30	3	3	30	4	3	854.6269	6.25E-22	0.7	6.11E-22	2.2
D	15	-2	2	16	3	1	854.6387	1.14E-21	0.5	1.17E-21	-2.6
	29	3	3	29	4	3	854.6741	5.88E-22	0.5	6.35E-22	-8.0
	29	-1	3	30	-2	3	854.7023	4.23E-22	0.7	4.67E-22	-10.5
	28	3	3	28	4	3	854.7198	6.06E-22	0.5	6.58E-22	-8.6
	54	1	1	55	0	2	855.6701	1.29E-22	1.2	1.26E-22	2.0
	49	6	3	48	7	3	855.8726	3.52E-23	3.4	2.87E-23	18.4
D	12	-2	1	13	3	2	856.2042	1.14E-21	0.4	1.13E-21	1.1
	17	-4	3	16	-5	3	856.222	1.56E-22	2.4	1.65E-22	-5.9
D	33	-5	2	32	6	1	856.2356	2.77E-22	2.2	2.40E-22	13.4
	40	0	3	41	1	3	856.2435	2.48E-22	1.4	2.51E-22	-1.2
	53	1	2	54	0	1	856.2591	1.65E-22	0.9	1.42E-22	14.0
	26	-1	3	27	-2	3	856.3296	5.26E-22	0.5	5.25E-22	0.2
	39	0	3	40	1	3	856.8031	2.39E-22	0.8	2.71E-22	-13.2
	52	1	1	53	0	2	856.8466	1.54E-22	1.0	1.59E-22	-3.1
	25	-1	3	26	-2	3	856.8692	5.09E-22	0.5	5.42E-22	-6.5
	38	0	3	39	1	3	857.3612	2.52E-22	0.7	2.91E-22	-15.4
	24	-1	3	25	-2	3	857.4073	5.35E-22	0.4	5.58E-22	-4.2
	51	1	2	52	0	1	857.4325	1.98E-22	0.8	1.77E-22	10.5
D	9	-2	2	10	3	1	857.7561	1.03E-21	0.3	1.04E-21	-1.0
	37	0	3	38	1	3	857.918	3.57E-22	0.6	3.12E-22	12.7
	23	-1	3	24	-2	3	857.9439	6.01E-22	0.4	5.72E-22	4.9
D	37	-5	1	36	6	2	857.9999	2.30E-22	1.5	2.01E-22	12.7
	50	1	1	51	0	2	858.0169	1.96E-22	0.9	1.97E-22	-0.6
D	38	-5	1	37	6	2	858.4365	2.22E-22	1.5	1.90E-22	14.3
	36	0	3	37	1	3	858.4733	3.87E-22	1.3	3.33E-22	14.0
	22	-1	3	23	-2	3	858.4791	5.48E-22	1.0	5.84E-22	-6.5
	22	-4	3	21	-5	3	858.5613	1.90E-22	1.3	1.99E-22	-4.7
	49	1	2	50	0	1	858.5997	2.18E-22	0.8	2.19E-22	-0.3
D	69	-2	2	69	3	1	859.001	3.52E-23	5.2	2.92E-23	17.1
	21	-1	3	22	-2	3	859.0128	5.89E-22	0.7	5.94E-22	-0.8
	23	-4	3	22	-5	3	859.0241	2.09E-22	5.3	2.02E-22	3.6
	35	0	3	36	1	3	859.0272	3.68E-22	2.7	3.54E-22	3.7
	48	1	1	49	0	2	859.181	2.56E-22	0.6	2.42E-22	5.5



D	67	-2	2	67	3	1	859.2203	3.43E-23	4.1	3.95E-23	-15.2
D	66	-2	1	66	3	2	859.3275	5.93E-23	2.6	4.58E-23	22.7
	20	-1	3	21	-2	3	859.545	5.80E-22	0.6	6.02E-22	-3.7
	34	0	3	35	1	3	859.5797	3.82E-22	0.6	3.76E-22	1.6
D	63	-2	2	63	3	1	859.639	9.27E-23	2.0	7.03E-23	24.1
D	59	-2	2	59	3	1	860.0313	1.23E-22	1.5	1.20E-22	2.5
	19	-1	3	20	-2	3	860.0758	5.70E-22	0.5	6.07E-22	-6.5
	33	0	3	34	1	3	860.1308	3.31E-22	1.0	3.98E-22	-20.2
D	42	-5	2	41	6	1	860.165	1.25E-22	2.2	1.48E-22	-18.3
D	57	-2	2	57	3	1	860.2176	1.78E-22	1.6	1.54E-22	13.4
D	53	-2	2	53	3	1	860.5705	2.31E-22	0.9	2.46E-22	-6.7
D	43	-5	1	42	6	2	860.5926	1.27E-22	2.1	1.38E-22	-8.4
	18	-1	3	19	-2	3	860.6051	5.90E-22	0.5	6.10E-22	-3.4
D	52	-2	1	52	3	2	860.6547	2.81E-22	0.8	2.75E-22	2.1
	32	0	3	33	1	3	860.6804	4.06E-22	0.6	4.20E-22	-3.3
D	48	-2	1	48	3	2	860.9751	4.13E-22	0.7	4.16E-22	-0.7
D	44	-5	2	43	6	1	861.0184	1.15E-22	1.6	1.28E-22	-11.1
D	47	-2	2	47	3	1	861.0511	4.54E-22	0.6	4.58E-22	-0.9
D	46	-2	1	46	3	2	861.1256	5.10E-22	0.7	5.03E-22	1.4
	17	-1	3	18	-2	3	861.133	6.20E-22	0.5	6.10E-22	1.6
D	45	-2	2	45	3	1	861.1984	5.54E-22	0.4	5.50E-22	0.6
	31	0	3	32	1	3	861.2286	5.00E-22	0.5	4.41E-22	11.8
D	44	-2	1	44	3	2	861.2696	6.00E-22	0.4	6.01E-22	-0.1
	28	-4	3	27	-5	3	861.3126	2.24E-22	1.1	1.97E-22	12.0
D	43	-2	2	43	3	1	861.3392	6.73E-22	0.4	6.54E-22	2.8
D	42	-2	1	42	3	2	861.4072	7.09E-22	0.5	7.10E-22	-0.1
D	45	-5	1	44	6	2	861.4423	1.10E-22	1.2	1.18E-22	-7.5
D	41	-2	2	41	3	1	861.4736	7.79E-22	0.3	7.68E-22	1.5
	44	1	1	45	0	2	861.4906	3.77E-22	0.4	3.52E-22	6.5
D	40	-2	1	40	3	2	861.5384	8.19E-22	0.3	8.28E-22	-1.1
D	39	-2	2	39	3	1	861.6016	9.12E-22	0.3	8.90E-22	2.4
	16	-1	3	17	-2	3	861.6593	5.77E-22	1.0	6.07E-22	-5.3
D	38	-2	1	38	3	2	861.6632	9.72E-22	0.8	9.54E-22	1.8
D	37	-2	2	37	3	1	861.7232	1.10E-21	0.5	1.02E-21	7.3
	30	0	3	31	1	3	861.7754	4.74E-22	1.1	4.62E-22	2.5
D	36	-2	1	36	3	2	861.7816	1.07E-21	0.6	1.09E-21	-1.5
D	35	-2	2	35	3	1	861.8384	1.15E-21	0.3	1.15E-21	-0.3
D	46	-5	2	45	6	1	861.8645	9.71E-23	1.8	1.09E-22	-12.2
D	34	-2	1	34	3	2	861.8936	1.19E-21	0.3	1.22E-21	-2.6
D	33	-2	2	33	3	1	861.9472	1.27E-21	0.3	1.29E-21	-1.4
D	32	-2	1	32	3	2	861.9992	1.35E-21	0.4	1.35E-21	-0.3
D	31	-2	2	31	3	1	862.0497	1.36E-21	0.4	1.42E-21	-4.3
	43	1	2	44	0	1	862.0641	3.41E-22	0.7	3.84E-22	-12.7
D	30	-2	1	30	3	2	862.0985	1.37E-21	0.4	1.48E-21	-8.1
D	29	-2	2	29	3	1	862.1458	1.44E-21	0.4	1.54E-21	-7.0
	15	-1	3	16	-2	3	862.1841	5.08E-22	1.0	6.02E-22	-18.5
D	28	-2	1	28	3	2	862.1914	1.58E-21	0.8	1.60E-21	-1.1
D	27	-2	2	27	3	1	862.2355	1.61E-21	0.4	1.65E-21	-2.5
	28	0	3	29	1	3	862.8647	4.93E-22	0.5	5.02E-22	-1.8
	11	-1	3	12	-2	3	864.2686	6.40E-22	0.4	5.50E-22	14.1
	53	2	3	54	1	3	864.3071	7.22E-23	1.5	6.55E-23	9.3
	39	1	2	40	0	1	864.3424	5.16E-22	0.4	5.27E-22	-2.2
D	52	-5	2	51	6	1	864.3581	6.97E-23	2.4	6.28E-23	10.0
	35	-4	3	34	-5	3	864.4437	1.42E-22	1.4	1.57E-22	-10.5
	25	0	3	26	1	3	864.4878	5.46E-22	0.4	5.54E-22	-1.4
	19	3	3	18	4	3	864.5600	2.28E-22	1.0	2.64E-22	-15.9
	24	0	3	25	1	3	865.0259	6.54E-22	3.7	5.68E-22	13.2
D	54	-5	2	53	6	1	865.1743	5.36E-23	3.7	5.10E-23	4.9
	9	-1	3	10	-2	3	865.3017	5.93E-22	0.5	5.06E-22	14.7
	37	-4	3	36	-5	3	865.3225	1.37E-22	2.0	1.42E-22	-3.5
	51	2	3	52	1	3	865.4593	8.19E-23	2.0	8.18E-23	0.1
	37	1	2	38	0	1	865.4721	6.11E-22	0.5	6.07E-22	0.7
	21	3	3	20	4	3	865.4942	2.74E-22	1.1	2.77E-22	-1.2
	23	0	3	24	1	3	865.5626	5.90E-22	0.5	5.80E-22	1.7
D	55	-5	1	54	6	2	865.5796	5.58E-23	3.8	4.57E-23	18.0
	41	-4	3	40	-5	3	867.0585	9.58E-23	1.3	1.11E-22	-16.0
	34	1	1	35	0	2	867.1546	7.34E-22	0.5	7.31E-22	0.4
	20	0	3	21	1	3	867.1638	6.60E-22	0.7	6.03E-22	8.6
	48	2	3	49	1	3	867.1776	1.17E-22	1.6	1.12E-22	4.3
	62	-1	3	62	-2	3	867.2846	5.39E-23	2.2	4.60E-23	14.6

	25	3	3	24	4	3	867.3423	2.94E-22	1.7	2.83E-22	3.8
	5	-1	3	6	-2	3	867.3498	3.50E-22	1.7	3.89E-22	-11.1
	61	-1	3	61	-2	3	867.3835	5.84E-23	2.1	5.27E-23	9.8
	58	-1	3	58	-2	3	867.6705	9.01E-23	1.3	7.77E-23	13.7
	19	0	3	20	1	3	867.6946	6.14E-22	0.5	6.06E-22	1.3
	33	1	2	34	0	1	867.7122	8.20E-22	0.4	7.73E-22	5.8
	57	-1	3	57	-2	3	867.7629	9.18E-23	1.4	8.80E-23	4.1
	47	-1	3	47	-2	3	868.5969	2.98E-22	0.7	2.62E-22	12.0
	46	-1	3	46	-2	3	868.6713	3.55E-22	0.6	2.88E-22	18.8
	45	-1	3	45	-2	3	868.7442	4.03E-22	0.9	3.16E-22	21.7
	17	0	3	18	1	3	868.7518	6.69E-22	0.7	6.03E-22	9.9
	45	-4	3	44	-5	3	868.7656	6.97E-23	2.2	8.25E-23	-18.4
	44	-1	3	44	-2	3	868.8154	3.32E-22	0.9	3.44E-22	-3.8
	31	1	2	32	0	1	868.8227	8.09E-22	0.4	8.55E-22	-5.7
	42	-1	3	42	-2	3	868.9531	3.94E-22	0.6	4.07E-22	-3.3
	37	-1	3	37	-2	3	869.2691	5.66E-22	0.6	5.86E-22	-3.5
	16	0	3	17	1	3	869.2781	6.44E-22	0.6	5.96E-22	7.4
	36	-1	3	36	-2	3	869.3275	5.97E-22	0.4	6.24E-22	-4.6
	35	-1	3	35	-2	3	869.3843	6.88E-22	0.5	6.63E-22	3.6
	34	-1	3	34	-2	3	869.4396	6.99E-22	0.4	7.02E-22	-0.5
	44	2	3	45	1	3	869.4499	1.58E-22	1.5	1.63E-22	-3.3
	33	-1	3	33	-2	3	869.4932	7.01E-22	0.3	7.41E-22	-5.7
	32	-1	3	32	-2	3	869.5452	7.90E-22	0.4	7.79E-22	1.3
	28	-1	3	28	-2	3	869.7374	8.77E-22	0.3	9.21E-22	-5.0
	27	-1	3	27	-2	3	869.7815	9.22E-22	0.3	9.52E-22	-3.2
	15	0	3	16	1	3	869.803	5.22E-22	0.5	5.87E-22	-12.4
	57	-3	3	58	-2	3	869.8163	3.54E-23	4.0	3.79E-23	-7.1
	26	-1	3	26	-2	3	869.824	9.14E-22	0.4	9.80E-22	-7.2
	21	-1	3	21	-2	3	870.0127	1.10E-21	1.6	1.07E-21	3.1
	43	2	3	44	1	3	870.0146	1.95E-22	8.7	1.78E-22	8.7
	48	-4	3	47	-5	3	870.0267	5.91E-23	2.4	6.38E-23	-8.0
	20	-1	3	20	-2	3	870.0458	9.85E-22	0.3	1.07E-21	-8.6
	31	3	3	30	4	3	870.063	2.13E-22	1.4	2.50E-22	-17.3
	19	-1	3	19	-2	3	870.0772	1.00E-21	0.3	1.07E-21	-6.8
	18	-1	3	18	-2	3	870.107	9.42E-22	0.3	1.06E-21	-12.6
	17	-1	3	17	-2	3	870.1353	9.81E-22	0.4	1.05E-21	-6.8
D	15	-2	2	14	3	1	870.1439	5.76E-22	1.0	6.16E-22	-7.0
	16	-1	3	16	-2	3	870.162	9.46E-22	0.4	1.03E-21	-8.8
	15	-1	3	15	-2	3	870.1872	9.16E-22	0.4	1.00E-21	-9.7
	14	-1	3	14	-2	3	870.2107	9.12E-22	0.4	9.74E-22	-6.8
	13	-1	3	13	-2	3	870.2327	8.03E-22	0.4	9.37E-22	-16.7
	12	-1	3	12	-2	3	870.2531	9.01E-22	0.5	8.94E-22	0.8
	33	3	3	32	4	3	870.956	2.62E-22	1.2	2.32E-22	11.5
	55	-3	3	56	-2	3	870.9794	4.60E-23	3.3	4.83E-23	-5.0
	27	1	2	28	0	1	871.0241	9.80E-22	0.3	1.00E-21	-2.4
D	17	-2	2	16	3	1	871.0915	6.47E-22	0.6	6.79E-22	-4.9
	41	2	3	42	1	3	871.1399	1.99E-22	1.1	2.10E-22	-5.4
	51	-4	3	50	-5	3	871.271	4.79E-23	2.9	4.81E-23	-0.4
	12	0	3	13	1	3	871.3686	5.25E-22	0.6	5.39E-22	-2.7
	34	3	3	33	4	3	871.3999	2.02E-22	1.3	2.22E-22	-9.9
	22	1	1	23	0	2	873.7392	1.16E-21	0.2	1.12E-21	3.2
	50	-3	3	51	-2	3	873.864	9.72E-23	0.8	8.44E-23	13.2
D	23	-2	2	22	3	1	873.8943	7.37E-22	0.3	7.56E-22	-2.5
	36	2	3	37	1	3	873.929	3.01E-22	0.5	3.00E-22	0.5
	7	0	3	8	1	3	873.9478	4.33E-22	0.4	3.96E-22	8.5
	40	3	3	39	4	3	874.0259	1.63E-22	0.9	1.59E-22	2.5
D	26	-2	1	25	3	2	875.2729	7.22E-22	0.5	7.38E-22	-2.2
	58	0	3	58	1	3	875.2866	1.09E-22	1.3	8.33E-23	23.6
	10	-1	3	9	-2	3	875.2924	2.72E-22	0.9	2.84E-22	-4.3
	43	3	3	42	4	3	875.3146	1.24E-22	0.7	1.28E-22	-3.6
	19	1	2	20	0	1	875.3483	1.15E-21	0.2	1.14E-21	0.9
D	61	4	2	62	3	1	875.3745	4.36E-23	3.9	3.98E-23	8.8
	57	0	3	57	1	3	875.3792	1.27E-22	0.9	9.44E-23	25.6
	32	2	3	33	1	3	876.1352	3.55E-22	2.3	3.75E-22	-5.7
	48	0	3	48	1	3	876.1386	2.36E-22	3.1	2.57E-22	-9.0
	46	-3	3	47	-2	3	876.1474	1.48E-22	1.4	1.25E-22	15.5
D	28	-2	1	27	3	2	876.1834	6.73E-22	0.8	7.09E-22	-5.4
	47	0	3	47	1	3	876.2148	2.38E-22	1.0	2.83E-22	-19.1
	12	-1	3	11	-2	3	876.2565	3.29E-22	1.2	3.43E-22	-4.3
	46	0	3	46	1	3	876.2894	2.87E-22	1.0	3.11E-22	-8.5

	45	0	3	45	1	3	876.3623	3.39E-22	1.1	3.41E-22	-0.7
	17	1	2	18	0	1	876.4128	1.12E-21	0.5	1.12E-21	-0.2
	44	0	3	44	1	3	876.4337	3.58E-22	1.0	3.73E-22	-4.2
	42	0	3	42	1	3	876.5715	4.34E-22	0.9	4.41E-22	-1.7
	46	3	3	45	4	3	876.5869	8.88E-23	2.6	1.01E-22	-13.6
	16	-1	3	15	-2	3	878.1651	4.04E-22	0.7	4.31E-22	-6.7
	50	3	3	49	4	3	878.2574	6.88E-23	2.2	7.01E-23	-1.9
	28	2	3	29	1	3	878.3188	4.26E-22	0.7	4.44E-22	-4.2
	42	-3	3	43	-2	3	878.4092	1.74E-22	1.4	1.77E-22	-1.7
D	33	-2	2	32	3	1	878.4292	6.74E-22	0.7	5.98E-22	11.2
	13	1	2	14	0	1	878.5215	1.05E-21	0.3	1.01E-21	4.0
	17	-1	3	16	-2	3	878.6381	4.13E-22	0.7	4.46E-22	-8.0
	51	3	3	50	4	3	878.6703	7.74E-23	1.9	6.35E-23	17.9
	54	3	3	53	4	3	879.8979	4.72E-23	2.0	4.65E-23	1.5
	25	2	3	26	1	3	879.9416	5.50E-22	0.4	4.84E-22	12.1
D	53	4	1	54	3	2	880.0377	1.35E-22	1.4	1.07E-22	21.1
	20	-1	3	19	-2	3	880.0471	4.35E-22	0.6	4.74E-22	-9.0
	10	1	1	11	0	2	880.0852	9.04E-22	0.4	8.53E-22	5.6
	39	-3	3	40	-2	3	880.0911	2.31E-22	1.5	2.22E-22	3.9
D	37	-2	2	36	3	1	880.1943	4.88E-22	0.5	4.89E-22	-0.1
	24	2	3	25	1	3	880.4796	5.61E-22	0.7	4.93E-22	12.0
	21	-1	3	20	-2	3	880.5134	5.03E-22	0.5	4.78E-22	5.0
	9	1	2	10	0	1	880.603	8.63E-22	0.4	7.89E-22	8.6
D	52	4	1	53	3	2	880.6146	1.40E-22	1.6	1.19E-22	15.0
D	38	-2	1	37	3	2	880.6311	5.04E-22	0.8	4.61E-22	8.6
	38	-3	3	39	-2	3	880.649	2.01E-22	1.1	2.38E-22	-18.4
	56	3	3	55	4	3	880.7068	3.41E-23	3.5	3.72E-23	-9.1
	23	2	3	24	1	3	881.0162	5.16E-22	0.5	5.01E-22	2.9
D	39	-2	2	38	3	1	881.0661	4.40E-22	0.7	4.33E-22	1.7
	8	1	1	9	0	2	881.1191	6.97E-22	0.4	7.19E-22	-3.1
D	51	4	1	52	3	2	881.1902	1.57E-22	1.2	1.33E-22	15.6
	37	-3	3	38	-2	3	881.2054	2.45E-22	0.9	2.54E-22	-3.7
	67	1	1	67	0	2	882.5268	6.85E-23	1.2	5.31E-23	22.5
	20	2	3	21	1	3	882.6172	5.28E-22	0.5	5.10E-22	3.4
	5	1	2	6	0	1	882.657	4.88E-22	0.4	4.76E-22	2.4
	65	1	1	65	0	2	882.7133	9.12E-23	1.0	7.11E-23	22.1
	61	1	1	61	0	2	883.0687	1.49E-22	0.7	1.24E-22	17.1
	19	2	3	20	1	3	883.148	5.17E-22	0.7	5.08E-22	1.8
	60	1	2	60	0	1	883.1539	1.86E-22	1.0	1.41E-22	24.2
D	44	-2	1	43	3	2	883.2142	3.11E-22	0.8	3.02E-22	3.0
	59	1	1	59	0	2	883.2377	1.73E-22	0.8	1.60E-22	7.3
	27	-1	3	26	-2	3	883.2758	4.49E-22	0.5	4.52E-22	-0.7
	11	0	3	10	1	3	883.3947	4.08E-22	0.8	4.21E-22	-3.3
	57	1	1	57	0	2	883.4009	2.13E-22	1.1	2.06E-22	3.3
	33	-3	3	34	-2	3	883.4174	3.22E-22	0.7	3.20E-22	0.6
	51	1	1	51	0	2	883.8559	4.50E-22	0.4	4.08E-22	9.3
	12	0	3	11	1	3	883.876	4.72E-22	0.5	4.52E-22	4.3
	50	1	2	50	0	1	883.9268	4.52E-22	0.3	4.53E-22	-0.3
	32	-3	3	33	-2	3	883.9668	3.27E-22	0.6	3.36E-22	-2.7
	49	1	1	49	0	2	883.9962	5.04E-22	0.3	5.02E-22	0.4
D	46	4	2	47	3	1	884.0479	2.03E-22	1.2	2.17E-22	-7.0
D	46	-2	1	45	3	2	884.0606	2.71E-22	2.1	2.55E-22	5.7
	48	1	2	48	0	1	884.0642	5.66E-22	0.7	5.54E-22	2.1
	44	1	2	44	0	1	884.322	7.66E-22	0.4	7.99E-22	-4.3
	13	0	3	12	1	3	884.3556	4.07E-22	0.8	4.79E-22	-17.6
	43	1	1	43	0	2	884.3829	8.22E-22	0.4	8.69E-22	-5.8
	18	1	2	18	0	1	885.4513	2.29E-21	0.4	2.45E-21	-6.8
	17	1	1	17	0	2	885.476	2.15E-21	0.4	2.42E-21	-12.5
	16	1	2	16	0	1	885.4994	2.20E-21	0.5	2.38E-21	-8.0
	33	-1	3	32	-2	3	885.9763	3.39E-22	0.7	3.68E-22	-8.4
D	51	-2	2	50	3	1	886.1443	1.54E-22	3.0	1.60E-22	-4.0
D	28	-3	3	29	-2	3	886.1505	4.42E-22	1.4	3.99E-22	9.8
	17	0	3	16	1	3	886.2576	5.61E-22	0.6	5.55E-22	1.1
	56	5	3	57	4	3	886.2669	3.46E-23	4.9	3.13E-23	9.5
	13	2	3	14	1	3	886.3015	4.41E-22	0.9	4.29E-22	2.8
D	42	4	1	43	3	2	886.3096	3.03E-22	1.5	3.05E-22	-0.8
	34	-1	3	33	-2	3	886.4202	3.20E-22	0.8	3.51E-22	-9.6
	19	0	3	18	1	3	887.1987	5.49E-22	0.5	5.74E-22	-4.5
	26	-3	3	27	-2	3	887.2338	3.97E-22	0.6	4.15E-22	-4.6
	36	-1	3	35	-2	3	887.3028	2.85E-22	0.7	3.16E-22	-10.8

	11	2	3	12	1	3	887.3407	3.52E-22	0.6	3.77E-22	-7.2
D	54	-2	1	53	3	2	887.372	1.29E-22	1.2	1.17E-22	9.4
	54	5	3	55	4	3	887.4273	3.74E-23	5.1	3.95E-23	-5.7
D	40	4	2	41	3	1	887.4322	3.55E-22	1.1	3.55E-22	-0.1
D	38	4	1	39	3	2	888.5493	4.62E-22	0.5	4.08E-22	11.6
	22	0	3	21	1	3	888.5977	5.27E-22	0.4	5.79E-22	-9.9
	39	-1	3	38	-2	3	888.6133	2.40E-22	0.7	2.63E-22	-9.7
	6	1	1	5	0	2	888.6512	6.87E-22	0.2	6.78E-22	1.4
	23	-3	3	24	-2	3	888.8479	4.46E-22	0.3	4.36E-22	2.4
	8	2	3	9	1	3	888.8882	2.77E-22	0.5	2.78E-22	-0.3
	41	-1	3	40	-2	3	889.478	3.03E-22	0.7	2.29E-22	24.3
	24	0	3	23	1	3	889.5219	5.70E-22	0.4	5.69E-22	0.1
	8	1	1	7	0	2	889.6254	8.59E-22	0.2	8.44E-22	1.7
D	36	4	2	37	3	1	889.6608	4.81E-22	0.6	4.63E-22	3.8
	50	5	3	51	4	3	889.7322	6.76E-23	1.6	6.09E-23	9.9
D	60	-2	1	59	3	2	889.7757	6.71E-23	2.3	5.78E-23	13.9
	44	-1	3	43	-2	3	890.7615	2.10E-22	1.6	1.82E-22	13.1
D	34	4	2	35	3	1	890.7667	5.08E-22	0.9	5.17E-22	-1.8
	57	2	3	57	1	3	890.8468	1.37E-22	1.0	1.07E-22	22.2
	48	5	3	49	4	3	890.8765	8.03E-23	1.6	7.43E-23	7.5
	27	0	3	26	1	3	890.8955	5.34E-22	0.5	5.37E-22	-0.6
	56	2	3	56	1	3	890.9368	1.54E-22	1.1	1.20E-22	22.0
	19	-3	3	20	-2	3	890.9796	4.47E-22	0.6	4.32E-22	3.4
	55	2	3	55	1	3	891.0252	1.54E-22	0.8	1.35E-22	12.3
	11	1	2	10	0	1	891.073	1.07E-21	0.2	1.05E-21	1.5
	54	2	3	54	1	3	891.112	1.46E-22	1.1	1.51E-22	-3.7
	18	-3	3	19	-2	3	891.5089	4.57E-22	0.5	4.24E-22	7.1
	49	2	3	49	1	3	891.522	2.36E-22	0.6	2.57E-22	-8.9
	12	1	1	11	0	2	891.5519	1.08E-21	0.2	1.11E-21	-2.9
	48	2	3	48	1	3	891.5992	2.70E-22	0.5	2.83E-22	-5.0
	46	-1	3	45	-2	3	891.6079	1.34E-22	1.1	1.54E-22	-15.1
	39	2	3	39	1	3	892.2227	5.95E-22	0.4	5.99E-22	-0.7
	30	0	3	29	1	3	892.2535	4.30E-22	0.6	4.89E-22	-13.8
	38	2	3	38	1	3	892.284	6.18E-22	0.4	6.42E-22	-3.8
	37	2	3	37	1	3	892.3438	6.36E-22	0.4	6.85E-22	-7.7
	36	2	3	36	1	3	892.402	7.38E-22	0.4	7.29E-22	1.3
D	31	4	2	32	3	1	892.415	5.28E-22	0.8	5.94E-22	-12.5
	48	-1	3	47	-2	3	892.447	1.56E-22	0.9	1.29E-22	17.4
	35	2	3	35	1	3	892.4586	7.35E-22	0.4	7.73E-22	-5.2
	14	1	1	13	0	2	892.5042	1.16E-21	0.3	1.21E-21	-4.0
	34	2	3	34	1	3	892.5136	8.14E-22	0.4	8.17E-22	-0.4
	16	-3	3	17	-2	3	892.563	3.55E-22	1.9	4.01E-22	-13.0
	33	2	3	33	1	3	892.5671	8.90E-22	0.8	8.61E-22	3.2
	45	5	3	46	4	3	892.5829	8.26E-23	1.7	9.78E-23	-18.4
	32	2	3	32	1	3	892.6189	8.70E-22	0.4	9.05E-22	-4.0
	22	2	3	22	1	3	893.0509	1.16E-21	0.4	1.21E-21	-4.7
	21	2	3	21	1	3	893.0854	1.08E-21	1.8	1.22E-21	-13.3
	15	-3	3	16	-2	3	893.0878	4.22E-22	4.5	3.85E-22	8.7
	20	2	3	20	1	3	893.1184	1.15E-21	0.3	1.23E-21	-6.7
	18	2	3	18	1	3	893.1796	1.11E-21	0.3	1.21E-21	-9.5
	17	2	3	17	1	3	893.2078	1.13E-21	0.4	1.20E-21	-6.2
	16	2	3	16	1	3	893.2345	1.15E-21	0.4	1.18E-21	-2.4
	15	2	3	15	1	3	893.2596	1.09E-21	0.4	1.15E-21	-5.4
	50	-1	3	49	-2	3	893.2786	1.11E-22	2.6	1.06E-22	4.1
	14	2	3	14	1	3	893.2831	1.03E-21	0.6	1.11E-21	-8.0
	13	2	3	13	1	3	893.3051	9.98E-22	0.5	1.07E-21	-7.2
	12	2	3	12	1	3	893.3255	9.61E-22	0.4	1.02E-21	-6.2
	11	2	3	11	1	3	893.3443	9.67E-22	0.4	9.64E-22	0.3
	10	2	3	10	1	3	893.3616	8.86E-22	0.4	9.01E-22	-1.7
	9	2	3	9	1	3	893.3773	8.34E-22	0.5	8.32E-22	0.2
	8	2	3	8	1	3	893.3914	7.62E-22	0.6	7.56E-22	0.7
	16	1	1	15	0	2	893.4491	1.26E-21	0.4	1.27E-21	-1.1
D	29	4	2	30	3	1	893.5068	6.38E-22	0.4	6.39E-22	-0.2
	33	0	3	32	1	3	893.5958	4.87E-22	0.4	4.32E-22	11.4
	14	-3	3	15	-2	3	893.6111	3.98E-22	0.5	3.66E-22	8.0
	51	-1	3	50	-2	3	893.6916	1.02E-22	0.7	9.64E-23	5.5
	43	5	3	44	4	3	893.7137	1.16E-22	0.6	1.16E-22	0.2
	17	1	2	16	0	1	893.9188	1.32E-21	0.1	1.30E-21	1.7
	34	0	3	33	1	3	894.0398	4.42E-22	0.5	4.11E-22	7.0
D	28	4	2	29	3	1	894.0506	6.58E-22	0.5	6.59E-22	-0.2

	52	-1	3	51	-2	3	894.1027	1.04E-22	0.8	8.70E-23	16.4
	13	-3	3	14	-2	3	894.1330	3.44E-22	0.5	3.45E-22	-0.2
	42	5	3	43	4	3	894.2770	1.15E-22	0.8	1.25E-22	-8.9
	18	1	1	17	0	2	894.3867	1.40E-21	0.2	1.31E-21	6.1
	35	0	3	34	1	3	894.4819	4.12E-22	0.4	3.90E-22	5.3
	53	-1	3	52	-2	3	894.5119	7.63E-23	1.2	7.83E-23	-2.6
D	27	4	1	28	3	2	894.5929	6.51E-22	0.4	6.77E-22	-3.9
	12	-3	3	13	-2	3	894.6533	2.88E-22	0.7	3.20E-22	-11.1
	41	5	3	42	4	3	894.8390	1.31E-22	0.9	1.35E-22	-3.2
	19	1	2	18	0	1	894.8526	1.40E-21	0.2	1.32E-21	5.4
	54	-1	3	53	-2	3	894.9192	9.35E-23	3.5	7.02E-23	24.9
	36	0	3	35	1	3	894.9223	3.83E-22	1.1	3.69E-22	3.6
	53	-6	3	54	-5	3	896.0390	4.51E-23	2.2	3.50E-23	22.5
	57	-1	3	56	-2	3	896.1297	5.06E-23	2.0	4.99E-23	1.4
	9	-3	3	10	-2	3	896.2053	2.31E-22	2.6	2.31E-22	-0.2
D	24	4	2	25	3	1	896.2112	7.21E-22	1.2	7.12E-22	1.3
	39	0	3	38	1	3	896.2327	3.25E-22	1.2	3.07E-22	5.6
	22	1	1	21	0	2	896.2394	1.42E-21	0.3	1.32E-21	7.4
	52	-6	3	53	-5	3	896.6158	5.10E-23	1.8	3.90E-23	23.6
	40	0	3	39	1	3	896.6659	2.68E-22	0.6	2.87E-22	-7.0
	23	1	2	22	0	1	896.6978	1.40E-21	0.2	1.30E-21	7.1
D	23	4	2	24	3	1	896.7478	7.23E-22	0.4	7.17E-22	0.9
	37	5	3	38	4	3	897.0729	1.82E-22	1.0	1.77E-22	2.7
	41	0	3	40	1	3	897.0973	2.53E-22	0.7	2.67E-22	-5.6
	24	1	1	23	0	2	897.1544	1.30E-21	0.2	1.28E-21	1.4
	51	-6	3	52	-5	3	897.1913	4.51E-23	2.2	4.33E-23	4.0
D	22	4	1	23	3	2	897.2828	7.02E-22	0.4	7.18E-22	-2.2
	8	2	3	7	1	3	897.3943	4.99E-22	0.4	5.25E-22	-5.1
	43	0	3	42	1	3	897.9546	2.65E-22	0.7	2.30E-22	13.4
	26	1	1	25	0	2	898.0619	1.21E-21	0.2	1.23E-21	-1.5
	35	5	3	36	4	3	898.1815	2.52E-22	0.7	1.99E-22	21.2
	62	-3	3	62	-2	3	898.1999	5.24E-23	1.9	5.21E-23	0.5
	61	-3	3	61	-2	3	898.2982	8.13E-23	1.2	5.96E-23	26.7
	49	-6	3	50	-5	3	898.3382	6.29E-23	2.1	5.30E-23	15.7
D	20	4	2	21	3	1	898.3487	6.78E-22	0.6	7.07E-22	-4.2
	10	2	3	9	1	3	898.3650	5.81E-22	0.5	5.90E-22	-1.6
	44	0	3	43	1	3	898.3806	2.10E-22	0.9	2.12E-22	-0.9
	60	-3	3	60	-2	3	898.3948	7.89E-23	1.3	6.79E-23	13.9
	59	-3	3	59	-2	3	898.4899	1.01E-22	0.9	7.72E-23	23.6
	27	1	2	26	0	1	898.5128	1.19E-21	0.2	1.20E-21	-0.5
	58	-3	3	58	-2	3	898.5833	1.09E-22	0.7	8.75E-23	19.7
	57	-3	3	57	-2	3	898.6751	1.31E-22	0.7	9.90E-23	24.5
	34	5	3	35	4	3	898.7338	1.93E-22	0.8	2.09E-22	-8.3
	45	0	3	44	1	3	898.8046	1.96E-22	0.7	1.95E-22	0.5
	11	2	3	10	1	3	898.8479	5.93E-22	0.4	6.19E-22	-4.4
	55	-3	3	55	-2	3	898.8539	1.70E-22	0.9	1.26E-22	26.2
D	19	4	1	20	3	2	898.8794	7.58E-22	0.5	6.94E-22	8.4
	48	-6	3	49	-5	3	898.9096	6.20E-23	1.5	5.84E-23	5.8
	54	-3	3	54	-2	3	898.9409	1.79E-22	0.6	1.41E-22	21.4
	28	1	1	27	0	2	898.9618	1.19E-21	0.2	1.16E-21	2.6
	51	-3	3	51	-2	3	899.1922	1.88E-22	0.6	1.95E-22	-3.9
	46	0	3	45	1	3	899.2268	1.49E-22	0.9	1.79E-22	-20.2
	33	5	3	34	4	3	899.2846	2.27E-22	0.9	2.19E-22	3.4
	12	2	3	11	1	3	899.3291	6.13E-22	0.3	6.44E-22	-5.1
	49	-3	3	49	-2	3	899.3517	2.40E-22	0.5	2.40E-22	0.1
	48	-3	3	48	-2	3	899.429	2.85E-22	0.5	2.64E-22	7.2
	47	-3	3	47	-2	3	899.5048	3.19E-22	0.5	2.91E-22	8.8
	43	-3	3	43	-2	3	899.7918	4.47E-22	0.4	4.14E-22	7.5
	13	2	3	12	1	3	899.8088	6.34E-22	0.4	6.66E-22	-5.1
	32	5	3	33	4	3	899.834	2.12E-22	0.9	2.29E-22	-8.1
	30	1	1	29	0	2	899.854	1.10E-21	0.3	1.08E-21	2.0
	42	-3	3	42	-2	3	899.8596	4.37E-22	0.7	4.48E-22	-2.6
	41	-3	3	41	-2	3	899.9258	4.84E-22	0.4	4.85E-22	-0.2
D	17	4	2	18	3	1	899.9363	6.94E-22	0.6	6.56E-22	5.5
	40	-3	3	40	-2	3	899.9904	5.15E-22	0.5	5.22E-22	-1.4
	46	-6	3	47	-5	3	900.0484	8.44E-23	2.3	7.02E-23	16.8
	39	-3	3	39	-2	3	900.0534	5.68E-22	0.6	5.61E-22	1.2
	48	0	3	47	1	3	900.0657	1.34E-22	1.4	1.49E-22	-11.6
	38	-3	3	38	-2	3	900.1148	6.45E-22	0.3	6.01E-22	6.8
	37	-3	3	37	-2	3	900.1746	6.73E-22	0.4	6.42E-22	4.6

	14	-3	3	14	-2	3	901.1144	1.12E-21	0.6	1.03E-21	7.7
	13	-3	3	13	-2	3	901.1363	9.54E-22	0.6	9.91E-22	-3.9
	12	-3	3	12	-2	3	901.1567	9.38E-22	0.6	9.42E-22	-0.4
	11	-3	3	11	-2	3	901.1755	8.10E-22	3.1	8.86E-22	-9.3
	33	1	2	32	0	1	901.1778	1.05E-21	2.5	9.43E-22	10.2
	10	-3	3	10	-2	3	901.1928	8.19E-22	0.7	8.23E-22	-0.4
	16	2	3	15	1	3	901.2378	9.17E-22	1.2	7.11E-22	22.5
	51	0	3	50	1	3	901.3100	1.35E-22	1.3	1.12E-22	17.3
	34	1	1	33	0	2	901.6151	8.97E-22	0.2	8.96E-22	0.1
	17	2	3	16	1	3	901.7109	7.05E-22	0.3	7.19E-22	-2.0
	52	0	3	51	1	3	901.7209	1.16E-22	0.8	1.01E-22	13.2
	43	-6	3	44	-5	3	901.7464	9.21E-23	0.8	9.04E-23	1.8
	28	5	3	29	4	3	902.0173	3.01E-22	0.7	2.62E-22	12.8
D	13	4	2	14	3	1	902.0325	5.47E-22	0.7	5.19E-22	5.1
	35	1	2	34	0	1	902.0505	8.34E-22	0.2	8.48E-22	-1.7
	53	0	3	52	1	3	902.1300	9.56E-23	0.9	9.06E-23	5.2
	18	2	3	17	1	3	902.1823	7.39E-22	0.3	7.24E-22	2.1
	36	1	1	35	0	2	902.4840	8.75E-22	0.2	8.00E-22	8.5
	54	0	3	53	1	3	902.5372	8.69E-23	1.0	8.13E-23	6.4
D	12	4	1	13	3	2	902.5528	4.85E-22	0.9	4.73E-22	2.4
	27	5	3	28	4	3	902.5596	2.75E-22	1.1	2.68E-22	2.4
	19	2	3	18	1	3	902.6521	7.63E-22	0.2	7.25E-22	5.0
	41	-6	3	42	-5	3	902.8716	1.05E-22	0.8	1.05E-22	-0.3
	37	1	2	36	0	1	902.9155	7.49E-22	0.2	7.53E-22	-0.5
	55	0	3	54	1	3	902.9424	8.34E-23	1.0	7.28E-23	12.7
D	55	7	2	56	6	1	902.9787	5.09E-23	2.1	4.20E-23	17.4
D	11	4	1	12	3	2	903.0716	3.85E-22	1.2	4.24E-22	-10.0
	26	5	3	27	4	3	903.1004	3.05E-22	0.7	2.73E-22	10.4
	20	2	3	19	1	3	903.1201	6.99E-22	0.3	7.23E-22	-3.4
	40	-6	3	41	-5	3	903.4321	1.49E-22	0.9	1.13E-22	24.1
	25	5	3	26	4	3	903.6398	2.75E-22	1.0	2.77E-22	-0.6
	57	0	3	56	1	3	903.7471	7.35E-23	2.3	5.78E-23	21.4
	39	1	2	38	0	1	903.7726	6.63E-22	0.5	6.60E-22	0.4
	39	-6	3	40	-5	3	903.9912	1.17E-22	0.8	1.21E-22	-3.4
	22	2	3	21	1	3	904.0512	6.99E-22	0.3	7.10E-22	-1.5
D	9	4	2	10	3	1	904.1047	2.62E-22	1.6	3.14E-22	-19.8
D	53	7	1	54	6	2	904.1361	5.19E-23	2.5	5.26E-23	-1.3
	58	0	3	57	1	3	904.1466	4.80E-23	1.9	5.13E-23	-6.9
	24	5	3	25	4	3	904.1778	2.68E-22	0.8	2.79E-22	-4.1
	40	1	1	39	0	2	904.1981	5.99E-22	0.3	6.16E-22	-2.8
	23	2	3	22	1	3	904.5143	6.99E-22	0.3	6.99E-22	0.0
	59	0	3	58	1	3	904.5441	5.82E-23	2.1	4.54E-23	22.0
	42	1	1	41	0	2	905.0432	5.05E-22	0.3	5.30E-22	-5.0
	22	5	3	23	4	3	905.2493	2.56E-22	1.3	2.78E-22	-8.7
	25	2	3	24	1	3	905.4353	6.59E-22	0.3	6.70E-22	-1.7
	43	1	2	42	0	1	905.4628	4.72E-22	0.4	4.90E-22	-3.7
D	68	4	1	68	3	2	905.4737	5.11E-23	3.0	3.96E-23	22.5
	44	1	1	43	0	2	905.8804	4.69E-22	0.5	4.51E-22	3.8
	26	2	3	25	1	3	905.8932	5.90E-22	0.8	6.53E-22	-10.6
	20	5	3	21	4	3	906.3150	2.98E-22	0.9	2.71E-22	9.2
	27	2	3	26	1	3	906.3495	7.32E-22	0.3	6.33E-22	13.5
D	59	4	2	59	3	1	906.3882	1.68E-22	0.9	1.38E-22	17.7
D	49	7	2	50	6	1	906.4350	1.03E-22	1.5	7.94E-23	22.9
D	56	4	1	56	3	2	906.6638	2.18E-22	1.1	2.00E-22	8.2
	11	-3	3	10	-2	3	906.6789	7.38E-22	0.4	6.85E-22	7.2
	46	1	1	45	0	2	906.7094	3.66E-22	0.5	3.79E-22	-3.6
D	55	4	1	55	3	2	906.7525	2.14E-22	1.1	2.25E-22	-5.2
	34	-6	3	35	-5	3	906.7659	1.42E-22	1.6	1.61E-22	-13.2
	28	2	3	27	1	3	906.8040	6.74E-22	0.4	6.12E-22	9.2
D	54	4	1	54	3	2	906.8395	2.87E-22	1.5	2.52E-22	12.0
	19	5	3	20	4	3	906.8456	2.96E-22	1.5	2.64E-22	10.8
D	51	4	1	51	3	2	907.0909	3.39E-22	0.6	3.50E-22	-3.4
	47	1	2	46	0	1	907.1209	3.61E-22	0.4	3.46E-22	4.1
	12	-3	3	11	-2	3	907.1601	7.31E-22	0.4	7.05E-22	3.5
D	50	4	1	50	3	2	907.1715	3.76E-22	0.7	3.89E-22	-3.4
D	49	4	1	49	3	2	907.2505	4.15E-22	0.9	4.30E-22	-3.6
	29	2	3	28	1	3	907.2568	5.92E-22	0.6	5.90E-22	0.4
D	48	4	1	48	3	2	907.3279	4.45E-22	0.6	4.74E-22	-6.6
	18	5	3	19	4	3	907.3748	2.66E-22	0.9	2.55E-22	4.0
D	47	4	1	47	3	2	907.4037	5.29E-22	0.5	5.22E-22	1.3

D	46	4	2	46	3	1	907.4778	5.81E-22	0.4	5.73E-22	1.5
	48	1	1	47	0	2	907.5304	3.14E-22	0.5	3.15E-22	-0.4
D	45	4	2	45	3	1	907.5504	6.36E-22	0.4	6.26E-22	1.5
D	47	7	2	48	6	1	907.5764	9.94E-23	1.4	9.59E-23	3.6
D	44	4	1	44	3	2	907.6214	6.92E-22	0.4	6.83E-22	1.3
	13	-3	3	12	-2	3	907.6397	7.00E-22	0.3	7.23E-22	-3.2
D	43	4	1	43	3	2	907.6908	7.20E-22	0.4	7.43E-22	-3.1
	30	2	3	29	1	3	907.7079	5.13E-22	0.4	5.66E-22	-10.3
D	42	4	1	42	3	2	907.7586	8.16E-22	0.3	8.05E-22	1.3
D	41	4	2	41	3	1	907.8248	8.26E-22	0.3	8.70E-22	-5.3
	34	2	3	33	1	3	909.4950	4.51E-22	0.8	4.65E-22	-3.1
	17	-3	3	16	-2	3	909.5418	8.27E-22	0.6	7.59E-22	8.2
	53	1	2	52	0	1	909.5468	1.99E-22	1.8	1.89E-22	4.9
	35	2	3	34	1	3	909.9373	4.33E-22	0.4	4.39E-22	-1.5
	54	1	1	53	0	2	909.9439	1.63E-22	0.8	1.69E-22	-4.0
	18	-3	3	17	-2	3	910.0132	7.66E-22	0.2	7.60E-22	0.8
	28	-6	3	29	-5	3	910.0491	2.26E-22	0.6	1.98E-22	12.3
	20	-3	3	19	-2	3	910.9509	7.16E-22	0.3	7.53E-22	-5.1
D	41	7	2	42	6	1	910.9678	1.76E-22	1.5	1.56E-22	11.3
	57	1	2	56	0	1	911.1227	1.32E-22	0.9	1.20E-22	9.3
	38	2	3	37	1	3	911.2540	3.60E-22	0.4	3.63E-22	-0.9
	21	-3	3	20	-2	3	911.4173	7.27E-22	0.3	7.45E-22	-2.4
	22	-3	3	21	-2	3	911.8820	7.25E-22	0.2	7.34E-22	-1.2
	59	1	2	58	0	1	911.8980	1.17E-22	0.7	9.36E-23	20.0
	60	1	1	59	0	2	912.2825	7.89E-23	1.4	8.25E-23	-4.6
	23	-3	3	22	-2	3	912.3450	7.19E-22	0.3	7.21E-22	-0.2
	41	2	3	40	1	3	912.5546	3.20E-22	0.6	2.92E-22	8.6
D	38	7	2	39	6	1	912.6449	1.94E-22	2.3	1.90E-22	2.0
	61	1	2	60	0	1	912.6649	8.82E-23	1.3	7.25E-23	17.8
	23	-6	3	24	-5	3	912.7457	2.02E-22	1.0	2.07E-22	-2.3
	24	-3	3	23	-2	3	912.8063	7.12E-22	0.3	7.05E-22	1.0
	62	1	1	61	0	2	913.0452	6.94E-23	1.3	6.35E-23	8.5
D	37	7	2	38	6	1	913.2011	2.14E-22	1.1	2.02E-22	5.8
	25	-3	3	24	-2	3	913.2660	7.32E-22	0.3	6.87E-22	6.1
	22	-6	3	23	-5	3	913.2807	2.15E-22	1.2	2.05E-22	4.9
	26	-3	3	25	-2	3	913.7239	7.18E-22	0.2	6.68E-22	7.0
D	36	7	1	37	6	2	913.7560	2.13E-22	0.9	2.13E-22	0.0
	21	-6	3	22	-5	3	913.8142	1.89E-22	1.0	2.01E-22	-6.4
	44	2	3	43	1	3	913.8391	2.42E-22	0.6	2.29E-22	5.4
	64	5	3	64	4	3	913.8617	3.73E-23	2.2	3.04E-23	18.6
	62	5	3	62	4	3	914.0633	3.93E-23	2.3	4.00E-23	-1.7
D	10	4	2	9	3	1	914.0947	1.41E-21	0.2	1.40E-21	1.0
	61	5	3	61	4	3	914.1617	5.59E-23	1.7	4.57E-23	18.2
	65	1	2	64	0	1	914.1730	5.08E-23	2.6	4.21E-23	17.2
	27	-3	3	26	-2	3	914.1801	6.49E-22	0.4	6.46E-22	0.4
	60	5	3	60	4	3	914.2584	6.58E-23	2.0	5.21E-23	20.8
	45	2	3	44	1	3	914.2636	1.82E-22	1.0	2.10E-22	-15.3
D	35	7	2	36	6	1	914.3094	2.28E-22	1.0	2.24E-22	1.7
	20	-6	3	21	-5	3	914.3462	2.18E-22	1.3	1.96E-22	10.0
	57	5	3	57	4	3	914.5389	9.05E-23	1.2	7.60E-23	16.0
	66	1	1	65	0	2	914.5447	4.10E-23	2.7	3.65E-23	11.0
D	11	4	1	10	3	2	914.5776	1.46E-21	0.2	1.43E-21	2.1
	56	5	3	56	4	3	914.6292	1.08E-22	1.4	8.57E-23	20.7
	28	-3	3	27	-2	3	914.6346	6.44E-22	0.4	6.24E-22	3.2
	46	2	3	45	1	3	914.6864	1.78E-22	0.7	1.92E-22	-7.8
	55	5	3	55	4	3	914.7179	1.04E-22	0.9	9.64E-23	7.3
	52	5	3	52	4	3	914.9741	1.58E-22	0.6	1.35E-22	14.6
D	12	4	1	11	3	2	915.0588	1.64E-21	0.2	1.46E-21	11.1
	29	-3	3	28	-2	3	915.0874	5.97E-22	0.4	6.00E-22	-0.4
	47	2	3	46	1	3	915.1073	1.70E-22	0.9	1.75E-22	-2.8
	50	5	3	50	4	3	915.1369	1.85E-22	0.8	1.67E-22	10.0
	49	5	3	49	4	3	915.2159	1.76E-22	0.9	1.84E-22	-4.7
	47	5	3	47	4	3	915.3691	2.19E-22	0.6	2.24E-22	-2.1
	18	-6	3	19	-5	3	915.4060	1.92E-22	1.7	1.82E-22	5.3
D	33	7	2	34	6	1	915.4122	2.29E-22	1.8	2.45E-22	-7.1
	46	5	3	46	4	3	915.4433	2.48E-22	0.5	2.45E-22	1.1
	45	5	3	45	4	3	915.5159	2.88E-22	0.6	2.68E-22	6.9
	48	2	3	47	1	3	915.5263	1.57E-22	1.2	1.59E-22	-1.2
	44	5	3	44	4	3	915.5868	2.95E-22	0.4	2.92E-22	0.9
	43	5	3	43	4	3	915.6562	3.32E-22	0.4	3.18E-22	4.3

	42	5	3	42	4	3	915.7240	4.04E-22	0.4	3.45E-22	14.7
	34	-3	3	33	-2	3	917.3252	4.44E-22	0.4	4.70E-22	-5.8
D	17	4	2	16	3	1	917.4403	1.47E-21	0.3	1.52E-21	-3.2
	35	-3	3	34	-2	3	917.7675	4.59E-22	0.4	4.43E-22	3.4
D	18	4	2	17	3	1	917.9117	1.45E-21	0.2	1.51E-21	-4.3
	6	5	3	5	4	3	920.1123	6.93E-22	0.3	6.52E-22	5.9
D	23	4	2	22	3	1	920.2434	1.39E-21	0.8	1.41E-21	-1.3
D	24	7	2	25	6	1	920.3040	2.77E-22	1.2	2.92E-22	-5.5
	41	-3	3	40	-2	3	920.3843	2.67E-22	0.8	2.94E-22	-10.0
	60	2	3	59	1	3	920.4103	5.22E-23	2.3	4.05E-23	22.3
D	24	4	2	23	3	1	920.7046	1.44E-21	0.3	1.37E-21	4.6
	42	-3	3	41	-2	3	920.8142	2.65E-22	1.0	2.71E-22	-2.4
D	23	7	2	24	6	1	920.8404	2.39E-22	1.5	2.89E-22	-21.1
D	25	4	1	24	3	2	921.1642	1.35E-21	0.2	1.34E-21	1.0
	62	2	3	61	1	3	921.1979	2.90E-23	3.1	3.11E-23	-7.2
	43	-3	3	42	-2	3	921.2422	2.97E-22	0.6	2.50E-22	15.8
D	26	4	2	25	3	1	921.6221	1.29E-21	0.2	1.29E-21	-0.4
	44	-3	3	43	-2	3	921.6685	2.17E-22	0.6	2.30E-22	-5.9
	10	5	3	9	4	3	922.0596	7.40E-22	0.3	6.94E-22	6.2
D	27	4	1	26	3	2	922.0783	1.25E-21	0.3	1.25E-21	-0.1
D	20	7	1	21	6	2	922.4407	2.61E-22	0.8	2.69E-22	-3.0
	46	-3	3	45	-2	3	922.5155	2.12E-22	0.7	1.92E-22	9.3
D	28	4	2	27	3	1	922.5327	1.24E-21	0.3	1.20E-21	2.9
	11	5	3	10	4	3	922.5424	6.94E-22	0.3	7.04E-22	-1.4
	57	-6	3	57	-5	3	922.5692	8.06E-23	0.9	6.21E-23	23.0
	56	-6	3	56	-5	3	922.6595	9.04E-23	0.8	7.00E-23	22.5
	53	-6	3	53	-5	3	922.9206	1.17E-22	0.6	9.88E-23	15.5
	47	-3	3	46	-2	3	922.9363	1.77E-22	0.6	1.75E-22	1.0
D	19	7	2	20	6	1	922.9712	3.03E-22	1.0	2.57E-22	15.0
D	29	4	2	28	3	1	922.9855	1.17E-21	0.3	1.16E-21	1.2
	52	-6	3	52	-5	3	923.0044	1.29E-22	0.6	1.10E-22	14.5
	12	5	3	11	4	3	923.0236	7.30E-22	0.3	7.12E-22	2.5
	51	-6	3	51	-5	3	923.0866	1.40E-22	0.5	1.23E-22	12.4
	48	-6	3	48	-5	3	923.3235	1.71E-22	0.7	1.66E-22	3.0
	48	-3	3	47	-2	3	923.3552	1.44E-22	0.8	1.59E-22	-10.5
	47	-6	3	47	-5	3	923.3993	1.77E-22	0.6	1.82E-22	-3.1
D	30	4	1	29	3	2	923.4365	1.12E-21	0.2	1.11E-21	1.2
	46	-6	3	46	-5	3	923.4735	1.87E-22	0.6	2.00E-22	-7.0
	45	-6	3	45	-5	3	923.5460	2.20E-22	0.6	2.19E-22	0.5
	33	8	3	34	7	3	923.5692	7.33E-23	1.1	8.50E-23	-16.0
	44	-6	3	44	-5	3	923.6170	2.30E-22	0.6	2.39E-22	-3.7
	42	-6	3	42	-5	3	923.7542	2.87E-22	0.5	2.81E-22	2.1
	49	-3	3	48	-2	3	923.7723	1.50E-22	0.7	1.44E-22	3.9
	41	-6	3	41	-5	3	923.8204	2.94E-22	0.4	3.04E-22	-3.3
	39	-6	3	39	-5	3	923.9480	3.39E-22	0.4	3.51E-22	-3.6
	14	5	3	13	4	3	923.9810	6.88E-22	0.2	7.22E-22	-4.9
D	38	-6	3	38	-5	3	924.0094	3.75E-22	0.4	3.76E-22	-0.3
D	17	7	2	18	6	1	924.0278	2.00E-22	1.2	2.28E-22	-14.1
	37	-6	3	37	-5	3	924.0692	4.07E-22	0.4	4.01E-22	1.4
	35	-6	3	35	-5	3	924.1841	4.02E-22	0.8	4.53E-22	-12.6
	50	-3	3	49	-2	3	924.1876	1.50E-22	1.5	1.30E-22	13.1
	34	-6	3	34	-5	3	924.2392	4.63E-22	0.5	4.78E-22	-3.3
	33	-6	3	33	-5	3	924.2926	5.55E-22	0.4	5.04E-22	9.3
D	32	4	2	31	3	1	924.3333	9.74E-22	0.4	1.00E-21	-3.0
	32	-6	3	32	-5	3	924.3445	5.45E-22	0.4	5.28E-22	3.0
	31	-6	3	31	-5	3	924.3948	4.93E-22	0.4	5.53E-22	-12.1
	30	-6	3	30	-5	3	924.4436	5.47E-22	0.4	5.76E-22	-5.3
	15	5	3	14	4	3	924.4573	6.90E-22	0.4	7.23E-22	-4.8
	29	-6	3	29	-5	3	924.4907	5.71E-22	0.4	5.98E-22	-4.7
	24	-6	3	24	-5	3	924.7028	5.90E-22	0.5	6.78E-22	-15.0
	23	-6	3	23	-5	3	924.7405	5.63E-22	0.6	6.87E-22	-22.0
	22	-6	3	22	-5	3	924.7766	7.04E-22	2.4	6.92E-22	1.7
D	33	4	1	32	3	2	924.7791	9.07E-22	2.7	9.51E-22	-4.9
	21	-6	3	21	-5	3	924.8111	5.92E-22	0.6	6.93E-22	-17.1
	20	-6	3	20	-5	3	924.8441	5.92E-22	0.6	6.91E-22	-16.7
	19	-6	3	19	-5	3	924.8754	6.64E-22	0.6	6.84E-22	-3.1
D	30	8	3	31	7	3	925.2124	8.89E-23	1.7	9.34E-23	-5.1
D	34	4	2	33	3	1	925.2232	8.96E-22	0.5	8.99E-22	-0.3
	17	5	3	16	4	3	925.4049	7.17E-22	0.4	7.19E-22	-0.3
	53	-3	3	52	-2	3	925.4221	9.21E-23	1.4	9.45E-23	-2.6



D	35	4	2	34	3	1	925.6655	8.36E-22	0.4	8.47E-22	-1.3
	54	-3	3	53	-2	3	925.8299	8.77E-23	1.5	8.45E-23	3.7
	18	5	3	17	4	3	925.8762	6.98E-22	0.4	7.14E-22	-2.2
D	36	4	2	35	3	1	926.1060	7.63E-22	0.3	7.96E-22	-4.3
	43	-9	3	44	-8	3	926.2187	3.93E-23	2.1	3.20E-23	18.5
	55	-3	3	54	-2	3	926.2358	6.96E-23	1.2	7.53E-23	-8.2
	19	5	3	18	4	3	926.3458	6.73E-22	0.3	7.06E-22	-4.9
D	37	4	2	36	3	1	926.5447	7.74E-22	0.2	7.45E-22	3.7
D	38	4	1	37	3	2	926.9817	6.82E-22	0.6	6.96E-22	-2.1
	57	-3	3	56	-2	3	927.0419	6.32E-23	2.4	5.93E-23	6.1
	21	5	3	20	4	3	927.2801	6.95E-22	0.5	6.84E-22	1.6
D	39	4	2	38	3	1	927.4169	6.49E-22	0.6	6.48E-22	0.1
	58	-3	3	57	-2	3	927.4421	5.14E-23	2.9	5.25E-23	-2.0
	22	5	3	21	4	3	927.7447	6.74E-22	0.3	6.70E-22	0.7
	59	-3	3	58	-2	3	927.8404	4.99E-23	2.2	4.63E-23	7.3
D	40	4	2	39	3	1	927.8503	5.96E-22	0.4	6.02E-22	-1.0
	40	-9	3	41	-8	3	927.9035	4.51E-23	2.0	3.94E-23	12.6
	25	8	3	26	7	3	927.9225	8.76E-23	1.0	9.83E-23	-12.3
	6	-6	3	5	-5	3	928.1419	6.53E-22	0.2	6.42E-22	1.7
	23	5	3	22	4	3	928.2077	6.94E-22	0.3	6.54E-22	5.8
D	41	4	2	40	3	1	928.2819	5.30E-22	0.4	5.58E-22	-5.2
	24	5	3	23	4	3	928.6689	6.29E-22	0.4	6.36E-22	-1.1
D	42	4	1	41	3	2	928.7118	5.30E-22	0.6	5.15E-22	2.9
	8	-6	3	7	-5	3	929.1187	6.47E-22	0.5	6.43E-22	0.6
	25	5	3	24	4	3	929.1285	6.23E-22	0.8	6.17E-22	1.0
D	43	4	1	42	3	2	929.1398	4.77E-22	0.8	4.74E-22	0.6
	22	8	3	23	7	3	929.5313	1.03E-22	1.3	9.37E-23	9.0
D	44	4	1	43	3	2	929.5660	4.62E-22	0.8	4.35E-22	5.8
	26	5	3	25	4	3	929.5863	5.92E-22	0.7	5.97E-22	-0.8
	9	-6	3	8	-5	3	929.6046	6.35E-22	0.4	6.47E-22	-1.9
D	64	7	1	64	6	2	929.9854	4.62E-23	5.5	3.87E-23	16.3
D	45	4	2	44	3	1	929.9903	4.52E-22	0.9	3.98E-22	11.9
	27	5	3	26	4	3	930.0424	5.94E-22	0.4	5.75E-22	3.2
D	62	7	1	62	6	2	930.1870	6.61E-23	2.4	5.09E-23	22.9
D	60	7	1	60	6	2	930.3821	7.98E-23	1.5	6.64E-23	16.8
D	46	4	2	45	3	1	930.4129	3.69E-22	0.5	3.64E-22	1.4
	28	5	3	27	4	3	930.4969	6.48E-22	0.3	5.53E-22	14.7
D	54	7	1	54	6	2	930.9284	1.64E-22	0.9	1.38E-22	16.1
	29	5	3	28	4	3	930.9496	6.09E-22	0.4	5.29E-22	13.1
D	53	7	1	53	6	2	931.0138	1.45E-22	1.2	1.54E-22	-6.1
	12	-6	3	11	-5	3	931.0529	6.54E-22	0.3	6.57E-22	-0.5
D	52	7	2	52	6	1	931.0976	1.80E-22	1.0	1.72E-22	4.6
	19	8	3	20	7	3	931.1269	6.87E-23	1.4	8.23E-23	-19.8
D	48	4	1	47	3	2	931.2525	2.95E-22	1.0	3.01E-22	-2.0
D	50	7	1	50	6	2	931.2604	2.09E-22	1.2	2.12E-22	-1.3
	30	5	3	29	4	3	931.4005	5.25E-22	0.5	5.06E-22	3.7
D	48	7	2	48	6	1	931.4167	2.64E-22	1.0	2.58E-22	2.2
D	47	7	2	47	6	1	931.4925	2.78E-22	0.8	2.84E-22	-2.1
	13	-6	3	12	-5	3	931.5323	6.23E-22	0.4	6.59E-22	-5.7
D	46	7	1	46	6	2	931.5667	2.92E-22	0.8	3.11E-22	-6.6
D	42	7	1	42	6	2	931.8473	4.24E-22	3.0	4.37E-22	-3.0
	31	5	3	30	4	3	931.8498	4.76E-22	2.0	4.82E-22	-1.2
D	41	7	2	41	6	1	931.9135	4.73E-22	0.6	4.72E-22	0.3
D	40	7	1	40	6	2	931.9781	4.82E-22	0.6	5.08E-22	-5.4
	14	-6	3	13	-5	3	932.0102	6.58E-22	0.4	6.58E-22	0.0
D	39	7	1	39	6	2	932.0411	5.27E-22	0.5	5.45E-22	-3.5
D	50	4	1	49	3	2	932.0847	2.71E-22	1.0	2.46E-22	9.3
D	38	7	2	38	6	1	932.1025	5.98E-22	0.6	5.84E-22	2.4
D	37	7	2	37	6	1	932.1623	6.29E-22	0.4	6.22E-22	1.1
D	36	7	1	36	6	2	932.2205	6.57E-22	0.3	6.62E-22	-0.7
D	35	7	2	35	6	1	932.2772	6.72E-22	0.4	7.01E-22	-4.3
	32	5	3	31	4	3	932.2973	4.28E-22	0.4	4.57E-22	-6.8
D	34	7	2	34	6	1	932.3322	7.30E-22	0.6	7.40E-22	-1.4
	32	-9	3	33	-8	3	932.335	5.91E-23	3.9	5.79E-23	2.0
D	33	7	2	33	6	1	932.3857	7.23E-22	0.4	7.79E-22	-7.8
D	32	7	1	32	6	2	932.4376	8.03E-22	0.4	8.17E-22	-1.8
D	29	7	2	28	6	1	947.0688	7.52E-22	0.3	7.65E-22	-1.7
	53	-9	3	53	-8	3	947.3822	4.71E-23	1.4	4.04E-23	14.3
	52	-9	3	52	-8	3	947.4659	5.56E-23	1.1	4.50E-23	19.0
D	30	7	2	29	6	1	947.5197	7.07E-22	0.3	7.28E-22	-3.0

---

	51	-9	3	51	-8	3	947.5481	4.78E-23	1.3	5.00E-23	-4.7
	50	-9	3	50	-8	3	947.6286	5.60E-23	1.1	5.55E-23	0.9
	49	-6	3	48	-5	3	947.6600	1.00E-22	0.7	1.04E-22	-4.2
	13	8	3	12	7	3	947.7772	4.79E-22	0.3	4.72E-22	1.4
	48	-9	3	48	-8	3	947.7848	7.29E-23	1.0	6.76E-23	7.3
	47	-9	3	47	-8	3	947.8606	7.57E-23	0.7	7.43E-23	1.9
	46	-9	3	46	-8	3	947.9347	9.06E-23	0.6	8.14E-23	10.2
D	31	7	2	30	6	1	947.9688	6.84E-22	0.2	6.91E-22	-1.1
	45	-9	3	45	-8	3	948.0072	8.84E-23	0.6	8.89E-23	-0.6
	40	-9	3	40	-8	3	948.3459	1.14E-22	0.5	1.32E-22	-15.9
	39	-9	3	39	-8	3	948.4088	1.31E-22	0.6	1.42E-22	-8.2
D	32	7	1	31	6	2	948.4162	6.44E-22	0.3	6.55E-22	-1.6
	38	-9	3	38	-8	3	948.4702	1.21E-22	0.5	1.52E-22	-25.2
	51	-6	3	50	-5	3	948.4883	8.12E-23	0.7	8.46E-23	-4.2
	37	-9	3	37	-8	3	948.5300	1.46E-22	0.8	1.61E-22	-10.6
	32	-9	3	32	-8	3	948.8051	2.03E-22	0.5	2.10E-22	-3.6
	31	-9	3	31	-8	3	948.8554	2.23E-22	0.8	2.19E-22	1.7
D	33	7	2	32	6	1	948.8618	6.00E-22	0.4	6.18E-22	-3.0
	52	-6	3	51	-5	3	948.8997	9.65E-23	0.9	7.59E-23	21.4
	30	-9	3	30	-8	3	948.9041	2.01E-22	0.8	2.28E-22	-13.3
	18	-9	3	18	-8	3	949.3654	2.00E-22	0.8	2.42E-22	-20.9
	31	11	3	32	10	3	949.4867	2.79E-23	6.5	2.19E-23	21.7
	17	8	3	16	7	3	949.6781	4.43E-22	0.3	4.48E-22	-1.1
	54	-6	3	53	-5	3	949.7167	7.74E-23	0.7	6.06E-23	21.7
D	35	7	2	34	6	1	949.7479	5.33E-22	0.3	5.46E-22	-2.5
	18	8	3	17	7	3	950.1492	4.22E-22	0.3	4.40E-22	-4.2
D	36	7	1	35	6	2	950.1882	4.95E-22	0.3	5.11E-22	-3.3
	19	8	3	18	7	3	950.6187	4.69E-22	0.5	4.30E-22	8.2
D	37	7	2	36	6	1	950.6268	4.67E-22	0.6	4.77E-22	-2.2
D	38	7	2	37	6	1	951.0636	4.24E-22	0.3	4.45E-22	-19.1
	20	8	3	19	7	3	951.0865	4.59E-22	0.2	4.20E-22	11.0

---

## ANNEXE B : Résultats sur les largeurs de raies

L'Annexe B regroupe les résultats sur les largeurs de raies obtenues pour toutes les transitions dans la bande  $\nu_6$  étudiées de l'iodure de méthyle dans la région de 824-951  $\text{cm}^{-1}$ . Une comparaison entre les largeurs mesurées et calculées est incluse dans la table qui suit.

*Position* : Fréquence de la raie en  $\text{cm}^{-1}$ .

$J'', K''$  : Nombres quantiques rotationnels de l'état supérieur.

$J', K'$  : Nombres quantiques rotationnels de l'état inférieur.

*Sym* : Symétrie  $A_1$ ,  $A_2$  et E.

$\gamma_{\text{self.mes}}$  : Coefficients mesurés d'auto-élargissement ( $\gamma_{\text{mea}}$  en  $\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ ) et leurs incertitudes.

$\gamma_{\text{self.emp}}$  : Coefficients calculés d'auto-élargissement ( $\gamma_{\text{calc}}$  en  $\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ ) en utilisant l'Eq. (3.18).

$\gamma_{\text{self.Pb}}$  : Coefficients calculés d'auto-élargissement ( $\gamma_{\text{calc}}$  en  $\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ ) en utilisant une trajectoire parabolique.

$\gamma_{\text{self.Ex}}$  : Coefficients calculés d'auto-élargissement ( $\gamma_{\text{calc}}$  en  $\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ ) en utilisant une trajectoire exacte.

% : Différences  $[(\gamma_{\text{mea}} - \gamma_{\text{calc}}) / \gamma_{\text{mea}}] \times 100$  entre les coefficients d'auto-élargissement mesurés et calculés.

**Table B. 1 - Coefficients d'auto-élargissement mesurés et calculés de  $\text{CH}_3\text{I}$  dans la bande  $\nu_6$ .**

<i>Position</i>	<i>Attribution</i>		<i>sym</i>			$\gamma_{\text{self.mes.}}$	$\gamma_{\text{self}}$ (emp)	%	$\gamma_{\text{self}}$ (Pb)	$\gamma_{\text{self}}$ (Ex)	%	%	
	$J''$	$K''$	<i>sym</i>	$J'$	$K'$								<i>sym</i>
824.42986	30	5	A2	31	6	A1	0.3148 ± 0.0080	0.3029	3.8	0.3387	0.3372	-7.6	-7.1
824.97498	29	5	A2	30	6	A1	0.3028 ± 0.0077	0.3103	-2.5	0.3466	0.3450	-14.5	-13.9
826.60141	26	5	A2	27	6	A1	0.3331 ± 0.0083	0.3276	1.7	0.3633	0.3611	-9.1	-8.4
831.92890	16	5	A2	17	6	A1	0.3401 ± 0.0087	0.3455	-1.6	0.3518	0.3497	-3.4	-2.8
831.92953	16	5	A2	17	6	A1	0.3365 ± 0.0092	0.3455	-2.7	0.3518	0.3497	-4.5	-3.9
832.23267	38	6	E	38	7	E	0.2434 ± 0.0094	0.2436	-0.1	0.2784	0.2807	-14.4	-15.3
832.40796	35	6	E	35	7	E	0.2398 ± 0.0087	0.2447	-2.0	-	-	-	-
832.45412	15	5	A2	16	6	A1	0.3265 ± 0.0086	0.3324	-1.8	0.3446	0.3425	-5.5	-4.9
832.46321	34	6	E	34	7	E	0.2727 ± 0.0111	0.2690	1.4	0.3315	0.3339	-21.6	-22.4
832.51681	33	6	E	33	7	E	0.2917 ± 0.0113	0.2844	2.5	0.3449	0.3470	-18.2	-19.0
832.56864	32	6	E	32	7	E	0.2773 ± 0.0096	0.2865	-3.3	-	-	-	-
832.66815	30	6	E	30	7	E	0.3101 ± 0.0103	0.3102	0.0	0.3756	0.3779	-21.1	-21.9
832.71522	29	6	E	29	7	E	0.3024 ± 0.0100	0.3120	-3.2	-	-	-	-
832.76112	28	6	E	28	7	E	0.3011 ± 0.0099	0.3128	-3.9	-	-	-	-
832.80503	27	6	E	27	7	E	0.3205 ± 0.0103	0.3240	-1.1	0.3944	0.3965	-23.1	-23.7
832.83632	28	4	E	29	5	E	0.3277 ± 0.0106	0.3160	3.6	0.3539	0.3522	-8.0	-7.5
832.84834	26	6	E	26	7	E	0.3191 ± 0.0104	0.3189	0.1	0.3987	0.4008	-24.9	-25.6
832.88841	25	6	E	25	7	E	0.3080 ± 0.0100	0.3212	-4.3	-	-	-	-
832.92774	24	6	E	24	7	E	0.3237 ± 0.0107	0.3272	-1.1	0.4046	0.4068	-25.0	-25.7
832.96548	23	6	E	23	7	E	0.3275 ± 0.0115	0.3255	0.6	0.4063	0.4088	-24.1	-24.8
832.97723	14	5	A2	15	6	A1	0.3253 ± 0.0086	0.3327	-2.3	0.3362	0.3343	-3.4	-2.8
833.03621	21	6	E	21	7	E	0.3383 ± 0.0115	0.3413	-0.9	0.4080	0.4112	-20.6	-21.5
833.05061	41	3	E	42	4	E	0.2389 ± 0.0100	0.2189	8.4	0.2214	0.2215	7.3	7.3
833.49902	13	5	A2	14	6	A1	0.3280 ± 0.0082	0.3282	-0.1	0.3270	0.3251	0.3	0.9
834.45872	25	4	E	26	5	E	0.3271 ± 0.0086	0.3311	-1.2	0.3675	0.3653	-12.4	-11.7
834.53863	11	5	A2	12	6	A1	0.3142 ± 0.0078	0.3066	2.4	0.3066	0.3048	2.4	3.0
835.05421	10	5	A2	11	6	A1	0.2880 ± 0.0073	0.2896	-0.6	0.2966	0.2947	-3.0	-2.3
835.53316	23	4	E	24	5	E	0.3486 ± 0.0091	0.3430	1.6	0.3713	0.3689	-6.5	-5.8
835.56946	9	5	A2	10	6	A1	0.2481 ± 0.0070	0.2650	-6.8	0.2877	0.2855	-16.0	-15.1
836.08351	8	5	A2	9	6	A1	0.2538 ± 0.0071	0.2649	-4.4	0.2803	0.2779	-10.4	-9.5
836.59866	7	5	A1	8	6	A2	0.2380 ± 0.0062	0.2415	-1.5	0.2742	0.2717	-15.2	-14.2
836.60160	21	4	E	22	5	E	0.3517 ± 0.0091	0.3540	-0.7	0.3714	0.3689	-5.6	-4.9
837.10794	6	5	A2	7	6	A1	0.2137 ± 0.0062	0.2197	-2.8	0.2670	0.2647	-24.9	-23.9

837.61722	5	5	A1	6	6	A2	0.1972 ± 0.0049	0.1888	4.3	0.2458	0.2443	-24.6	-23.9
837.66448	19	4	E	20	5	E	0.3526 ± 0.0091	0.3538	-0.3	0.3678	0.3655	-4.3	-3.7
838.19362	18	4	E	19	5	E	0.3591 ± 0.0093	0.3480	3.1	0.3645	0.3622	-1.5	-0.9
838.72151	17	4	E	18	5	E	0.3429 ± 0.0089	0.3379	1.5	0.3600	0.3578	-5.0	-4.3
839.21917	42	5	A2	42	6	A1	0.2106 ± 0.0061	0.2151	-2.1	0.2423	0.2443	-15.1	-16.0
839.24799	16	4	E	17	5	E	0.3579 ± 0.0101	0.3463	3.2	0.3544	0.3522	1.0	1.6
839.28559	41	5	A2	41	6	A1	0.2333 ± 0.0066	0.2258	3.2	0.2472	0.2490	-6.0	-6.7
839.35052	40	5	A2	40	6	A1	0.2273 ± 0.0058	0.2291	-0.8	0.2534	0.2551	-11.5	-12.2
839.39468	43	2	A1	44	3	A2	0.2122 ± 0.0055	0.2072	2.4	0.2140	0.2146	-0.8	-1.1
839.41373	39	5	A2	39	6	A1	0.2404 ± 0.0061	0.2387	0.7	0.2613	0.2630	-8.7	-9.4
839.47534	38	5	A1	38	6	A2	0.2506 ± 0.0064	0.2469	1.5	0.2714	0.2731	-8.3	-9.0
839.53536	37	5	A1	37	6	A2	0.2465 ± 0.0063	0.2510	-1.8	0.2833	0.2847	-14.9	-15.5
839.59377	36	5	A2	36	6	A1	0.2648 ± 0.0067	0.2585	2.4	0.2964	0.2981	-11.9	-12.6
839.68708	29	3	E	30	4	E	0.3092 ± 0.0094	0.3104	-0.4	0.3477	0.3461	-12.5	-11.9
839.81149	32	5	A2	32	6	A1	0.2909 ± 0.0076	0.2897	0.4	0.3497	0.3512	-20.2	-20.7
840.81695	13	4	E	14	5	E	0.3196 ± 0.0082	0.3329	-4.2	0.3306	0.3287	-3.4	-2.8
841.08126	40	2	A2	41	3	A1	0.2357 ± 0.0061	0.2279	3.3	0.2268	0.2267	3.8	3.8
841.31415	26	3	E	27	4	E	0.3333 ± 0.0097	0.3331	0.1	0.3648	0.3626	-9.5	-8.8
841.33888	12	4	E	13	5	E	0.3316 ± 0.0085	0.3205	3.3	0.3210	0.3191	3.2	3.8
841.64068	39	2	A2	40	3	A1	0.2484 ± 0.0062	0.2362	4.9	0.2336	0.2334	6.0	6.0
841.85362	25	3	E	26	4	E	0.3390 ± 0.0091	0.3357	1.0	0.3683	0.3661	-8.6	-8.0
842.19869	38	2	A2	39	3	A1	0.2492 ± 0.0064	0.2431	2.4	0.2425	0.2421	2.7	2.8
842.37398	10	4	E	11	5	E	0.2942 ± 0.0081	0.3003	-2.1	0.3015	0.2995	-2.5	-1.8
842.39164	24	3	E	25	4	E	0.3370 ± 0.0090	0.3418	-1.4	0.3708	0.3684	-10.0	-9.3
842.75530	37	2	A2	38	3	A1	0.2612 ± 0.0065	0.2536	2.9	0.2533	0.2526	3.0	3.3
842.88841	9	4	E	10	5	E	0.2592 ± 0.0091	0.2826	-9.0	0.2932	0.2910	-13.1	-12.3
843.40530	8	4	E	9	5	E	0.2876 ± 0.0097	0.2765	3.9	0.2869	0.2844	0.2	1.1
843.46305	22	3	E	23	4	E	0.3576 ± 0.0092	0.3505	2.0	0.3728	0.3703	-4.3	-3.6
843.86431	35	2	A2	36	3	A1	0.2800 ± 0.0070	0.2681	4.3	0.2791	0.2783	0.3	0.6
843.91661	7	4	E	8	5	E	0.2680 ± 0.0101	0.2593	3.2	0.2829	0.2802	-5.6	-4.6
844.41670	34	2	A2	35	3	A1	0.2785 ± 0.0071	0.2746	1.4	0.2931	0.2921	-5.2	-4.9
844.42601	6	4	E	7	5	E	0.2256 ± 0.0086	0.2414	-7.0	0.2809	0.2783	-24.5	-23.4
844.93585	5	4	E	6	5	E	0.2235 ± 0.0062	0.2170	2.9	0.2778	0.2758	-24.3	-23.4
844.96767	33	2	A2	34	3	A1	0.2873 ± 0.0072	0.2841	1.1	0.3066	0.3056	-6.7	-6.4
845.05952	19	3	E	20	4	E	0.3669 ± 0.0094	0.3557	3.1	0.3692	0.3669	-0.6	0.0
845.44322	4	4	E	5	5	E	0.1840 ± 0.0054	0.1933	-5.1	-	-	-	-
846.06536	31	2	A2	32	3	A1	0.3030 ± 0.0076	0.2965	2.1	0.3304	0.3292	-9.0	-8.6
846.11733	17	3	E	18	4	E	0.3558 ± 0.0091	0.3494	1.8	0.3619	0.3595	-1.7	-1.0
846.18316	47	4	E	47	5	E	0.1759 ± 0.0057	0.1817	-3.3	-	-	-	-
846.60568	41	4	E	41	5	E	0.2100 ± 0.0061	0.2267	-8.0	0.2408	0.2420	-14.7	-15.2
846.61206	30	2	A2	31	3	A1	0.3234 ± 0.0080	0.3140	2.9	0.3400	0.3386	-5.1	-4.7
846.67048	40	4	E	40	5	E	0.2348 ± 0.0061	0.2320	1.2	0.2470	0.2480	-5.2	-5.6
846.73378	39	4	E	39	5	E	0.2385 ± 0.0074	0.2405	-0.8	0.2548	0.2558	-6.8	-7.3
846.79519	38	4	E	38	5	E	0.2419 ± 0.0073	0.2496	-3.2	0.2648	0.2658	-9.5	-9.9
846.85509	37	4	E	37	5	E	0.2402 ± 0.0071	0.2547	-6.0	0.2767	0.2774	-15.2	-15.5
846.91367	36	4	E	36	5	E	0.2391 ± 0.0071	0.2624	-9.7	0.2897	0.2907	-21.2	-21.6
846.97052	35	4	E	35	5	E	0.2660 ± 0.0077	0.2626	1.3	0.3040	0.3046	-14.3	-14.5
847.02569	34	4	E	34	5	E	0.2728 ± 0.0073	0.2781	-1.9	0.3177	0.3187	-16.5	-16.8
847.07932	33	4	E	33	5	E	0.2740 ± 0.0073	0.2892	-5.5	0.3311	0.3318	-20.8	-21.1
847.13135	32	4	E	32	5	E	0.2959 ± 0.0078	0.2925	1.1	0.3431	0.3438	-16.0	-16.2
847.15733	29	2	A2	30	3	A1	0.3225 ± 0.0081	0.3104	3.8	0.3480	0.3465	-7.9	-7.4
847.16737	15	3	E	16	4	E	0.3467 ± 0.0102	0.3435	0.9	0.3498	0.3476	-0.9	-0.3
847.18179	31	4	E	31	5	E	0.3127 ± 0.0082	0.3074	1.7	0.3533	0.3540	-13.0	-13.2
847.23064	30	4	E	30	5	E	0.3123 ± 0.0081	0.3103	0.6	0.3620	0.3626	-15.9	-16.1
847.27790	29	4	E	29	5	E	0.3126 ± 0.0086	0.3160	-1.1	0.3693	0.3699	-18.1	-18.3
847.32355	28	4	E	28	5	E	0.3363 ± 0.0091	0.3211	4.5	0.3755	0.3760	-11.7	-11.8
847.36769	27	4	E	27	5	E	0.3366 ± 0.0091	0.3306	1.8	0.3807	0.3811	-13.1	-13.2
847.41018	26	4	E	26	5	E	0.3183 ± 0.0086	0.3311	-4.0	0.3849	0.3852	-20.9	-21.0
847.45109	25	4	E	25	5	E	0.3383 ± 0.0091	0.3362	0.6	0.3881	0.3883	-14.7	-14.8
847.49039	24	4	E	24	5	E	0.3420 ± 0.0097	0.3430	-0.3	0.3903	0.3906	-14.1	-14.2
847.52822	23	4	E	23	5	E	0.3333 ± 0.0091	0.3437	-3.1	0.3917	0.3921	-17.5	-17.6
847.70117	28	2	A2	29	3	A1	0.3272 ± 0.0082	0.3187	2.6	0.3549	0.3532	-8.5	-7.9
847.77345	15	4	E	15	5	E	0.3460 ± 0.0096	0.3380	2.3	0.3805	0.3838	-10.0	-10.9
847.79700	14	4	E	14	5	E	0.3390 ± 0.0095	0.3329	1.8	0.3776	0.3818	-11.4	-12.6
847.81843	13	4	E	13	5	E	0.3009 ± 0.0158	0.3205	-6.5	-	-	-	-
847.82026	13	4	E	13	5	E	0.3184 ± 0.0271	0.3205	-0.7	0.3752	0.3803	-17.8	-19.4
847.83846	12	4	E	12	5	E	0.2856 ± 0.0166	0.3133	-9.7	-	-	-	-
847.84068	12	4	E	12	5	E	0.3214 ± 0.0187	0.3133	2.5	0.3739	0.3800	-16.3	-18.2
847.87448	10	4	E	10	5	E	0.2839 ± 0.0106	0.2826	0.5	-	-	-	-
848.21232	13	3	E	14	4	E	0.3365 ± 0.0086	0.3367	-0.1	0.3335	0.3315	0.9	1.5
848.24357	27	2	A2	28	3	A1	0.3344 ± 0.0083	0.3266	2.3	0.3606	0.3587	-7.8	-7.3
848.62580	40	1	E	41	2	E	0.2384 ± 0.0064	0.2283	4.2	0.2268	0.2267	4.9	4.9
848.73253	12	3	E	13	4	E	0.3416 ± 0.0086	0.3264	4.4	0.3241	0.3222	5.1	5.7
848.78453	26	2	A2	27	3	A1	0.3433 ± 0.0085	0.3350	2.4	0.3653	0.3632	-6.4	-5.8
849.18526	39	1	E	40	2	E	0.2648 ± 0.0069	0.2375	10.3	0.2337	0.2334	11.7	11.9

849.25216	11	3	E	12	4	E	0.3133 ± 0.0079	0.3188	-1.8	0.3145	0.3125	-0.4	0.3
849.32404	25	2	A2	26	3	A1	0.3376 ± 0.0084	0.3392	-0.5	0.3689	0.3666	-9.3	-8.6
849.74332	38	1	E	39	2	E	0.2380 ± 0.0064	0.2440	-2.5	0.2425	0.2421	-1.9	-1.7
849.76837	10	3	E	11	4	E	0.2995 ± 0.0076	0.3090	-3.2	0.3053	0.3033	-1.9	-1.3
849.86210	24	2	A2	25	3	A1	0.3529 ± 0.0088	0.3462	1.9	0.3714	0.3690	-5.2	-4.6
850.28399	9	3	E	10	4	E	0.3029 ± 0.0078	0.2970	1.9	0.2974	0.2951	1.8	2.6
850.39871	23	2	A2	24	3	A1	0.3568 ± 0.0088	0.3535	0.9	0.3730	0.3705	-4.5	-3.8
850.79806	8	3	E	9	4	E	0.2749 ± 0.0088	0.2860	-4.0	0.2917	0.2891	-6.1	-5.2
850.85523	36	1	E	37	2	E	0.2784 ± 0.0073	0.2619	5.9	0.2657	0.2650	4.6	4.8
850.93385	22	2	A1	23	3	A2	0.3666 ± 0.0091	0.3558	2.9	0.3735	0.3711	-1.9	-1.2
851.31240	7	3	E	8	4	E	0.2953 ± 0.0098	0.2739	7.2	0.2889	0.2860	2.2	3.1
851.46754	21	2	A2	22	3	A1	0.3500 ± 0.0087	0.3556	-1.6	0.3733	0.3709	-6.7	-6.0
852.16322	24	5	A2	23	6	A1	0.3368 ± 0.0094	0.3354	0.4	0.3703	0.3678	-9.9	-9.2
852.33340	5	3	E	6	4	E	0.2434 ± 0.0071	0.2402	1.3	0.2927	0.2903	-20.3	-19.3
852.83900	4	3	E	5	4	E	0.2165 ± 0.0061	0.2259	-4.3	-	-	-	-
853.05949	18	2	A2	19	3	A1	0.3484 ± 0.0088	0.3489	-0.1	0.3673	0.3649	-5.4	-4.7
853.34767	3	3	E	4	4	E	0.2031 ± 0.0054	0.1935	4.7	-	-	-	-
853.58726	17	2	A2	18	3	A1	0.3532 ± 0.0088	0.3584	-1.5	0.3632	0.3609	-2.8	-2.2
854.06678	40	3	E	40	4	E	0.2463 ± 0.0063	0.2344	4.8	0.2411	0.2416	2.1	1.9
854.11394	16	2	A2	17	3	A1	0.3508 ± 0.0087	0.3475	0.9	0.3580	0.3557	-2.1	-1.4
854.12997	39	3	E	39	4	E	0.2455 ± 0.0062	0.2420	1.4	0.2489	0.2493	-1.4	-1.5
854.15701	30	1	E	31	2	E	0.3234 ± 0.0081	0.3160	2.3	0.3402	0.3388	-5.2	-4.8
854.19156	38	3	E	38	4	E	0.2350 ± 0.0060	0.2518	-7.1	0.2588	0.2593	-10.1	-10.3
854.25155	37	3	E	37	4	E	0.2594 ± 0.0065	0.2578	0.6	0.2706	0.2707	-4.3	-4.4
854.30994	36	3	E	36	4	E	0.2680 ± 0.0068	0.2656	0.9	0.2836	0.2840	-5.8	-6.0
854.36674	35	3	E	35	4	E	0.2651 ± 0.0067	0.2693	-1.6	0.2979	0.2978	-12.4	-12.3
854.42195	34	3	E	34	4	E	0.2762 ± 0.0071	0.2814	-1.9	0.3116	0.3119	-12.8	-12.9
854.47556	33	3	E	33	4	E	0.2964 ± 0.0076	0.2909	1.9	0.3250	0.3250	-9.6	-9.6
854.52759	32	3	E	32	4	E	0.3036 ± 0.0077	0.2948	2.9	0.3369	0.3370	-11.0	-11.0
854.57802	31	3	E	31	4	E	0.3107 ± 0.0079	0.3111	-0.1	0.3471	0.3472	-11.7	-11.7
854.62686	30	3	E	30	4	E	0.3178 ± 0.0082	0.3104	2.3	0.3558	0.3558	-12.0	-12.0
854.70232	29	1	E	30	2	E	0.3070 ± 0.0080	0.3104	-1.1	0.3483	0.3468	-13.5	-13.0
856.20384	12	2	A1	13	3	A2	0.3319 ± 0.0082	0.3309	0.3	0.3265	0.3245	1.6	2.2
856.24355	40	0	E	41	1	E	0.2326 ± 0.0068	0.2286	1.7	0.2268	0.2267	2.5	2.5
856.32962	26	1	E	27	2	E	0.3376 ± 0.0086	0.3364	0.4	0.3656	0.3635	-8.3	-7.7
856.72263	11	2	A1	12	3	A2	0.3199 ± 0.0079	0.3231	-1.0	0.3171	0.3151	0.9	1.5
856.80309	39	0	E	40	1	E	0.2202 ± 0.0060	0.2383	-8.2	0.2337	0.2335	-6.1	-6.0
856.84657	52	1	A1	53	0	A2	0.1502 ± 0.0043	0.1491	0.7	-	-	-	-
856.86916	25	1	E	26	2	E	0.3379 ± 0.0086	0.3418	-1.2	0.3693	0.3670	-9.3	-8.6
857.23957	10	2	A1	11	3	A2	0.3145 ± 0.0078	0.3158	-0.4	0.3081	0.3060	2.0	2.7
857.40725	24	1	E	25	2	E	0.3359 ± 0.0085	0.3493	-4.0	0.3718	0.3695	-10.7	-10.0
857.43248	51	1	A2	52	0	A1	0.1678 ± 0.0045	0.1676	0.1	0.2023	0.2043	-20.6	-21.8
857.75564	9	2	A1	10	3	A2	0.3056 ± 0.0075	0.3083	-0.9	0.3005	0.2981	1.7	2.5
858.01686	50	1	A1	51	0	A2	0.1665 ± 0.0046	0.1690	-1.5	0.2030	0.2050	-21.9	-23.1
858.26937	8	2	A1	9	3	A2	0.3097 ± 0.0078	0.2933	5.3	0.2951	0.2925	4.7	5.6
858.47329	36	0	E	37	1	E	0.2847 ± 0.0078	0.2629	7.7	0.2658	0.2650	6.6	6.9
858.47907	22	1	E	23	2	E	0.3436 ± 0.0089	0.3596	-4.7	0.3740	0.3716	-8.8	-8.1
858.59969	49	1	A2	50	0	A1	0.1723 ± 0.0048	0.1681	2.4	0.2039	0.2058	-18.3	-19.4
858.78192	7	2	A1	8	3	A2	0.3046 ± 0.0077	0.2853	6.3	0.2930	0.2901	3.8	4.8
859.01279	21	1	E	22	2	E	0.3570 ± 0.0091	0.3561	0.3	0.3739	0.3715	-4.7	-4.1
859.02720	35	0	E	36	1	E	0.2859 ± 0.0082	0.2709	5.2	0.2793	0.2785	2.3	2.6
859.18098	48	1	A1	49	0	A2	0.1781 ± 0.0047	0.1729	2.9	0.2049	0.2067	-15.0	-16.1
859.29290	6	2	A1	7	3	A2	0.2589 ± 0.0068	0.2729	-5.4	0.2949	0.2919	-13.9	-12.7
859.54504	20	1	E	21	2	E	0.3562 ± 0.0091	0.3530	0.9	0.3729	0.3705	-4.7	-4.0
859.57969	34	0	E	35	1	E	0.2801 ± 0.0073	0.2806	-0.2	0.2933	0.2923	-4.7	-4.4
859.80338	5	2	A1	6	3	A2	0.2424 ± 0.0072	0.2581	-6.5	0.3013	0.2986	-24.3	-23.2
860.57054	53	2	A2	53	3	A1	0.1460 ± 0.0038	0.1484	-1.6	-	-	-	-
860.59265	43	5	A2	42	6	A1	0.2079 ± 0.0065	0.2151	-3.5	0.2173	0.2175	-4.5	-4.6
860.60511	18	1	E	19	2	E	0.3504 ± 0.0088	0.3492	0.3	0.3681	0.3657	-5.1	-4.4
860.65469	52	2	A2	52	3	A1	0.1645 ± 0.0042	0.1645	0.0	-	-	-	-
860.68041	32	0	E	33	1	E	0.2919 ± 0.0075	0.2939	-0.7	0.3195	0.3183	-9.5	-9.0
860.97510	48	2	A2	48	3	A1	0.1766 ± 0.0045	0.1751	0.8	0.2112	0.2132	-19.6	-20.7
861.05116	47	2	A2	47	3	A1	0.1842 ± 0.0047	0.1839	0.2	0.2125	0.2144	-15.4	-16.4
861.12560	46	2	A2	46	3	A1	0.1900 ± 0.0048	0.1963	-3.3	0.2142	0.2158	-12.7	-13.6
861.13294	17	1	E	18	2	E	0.3633 ± 0.0091	0.3648	-0.4	0.3641	0.3618	-0.2	0.4
861.19842	45	2	A2	45	3	A1	0.1962 ± 0.0049	0.2035	-3.7	0.2161	0.2175	-10.1	-10.9
861.22863	31	0	E	32	1	E	0.3220 ± 0.0082	0.2985	7.3	0.3307	0.3295	-2.7	-2.3
861.26964	44	2	A2	44	3	A1	0.2021 ± 0.0050	0.2072	-2.5	0.2186	0.2197	-8.2	-8.7
861.33925	43	2	A2	43	3	A1	0.2156 ± 0.0054	0.2177	-1.0	0.2216	0.2224	-2.8	-3.2
861.40725	42	2	A2	42	3	A1	0.2153 ± 0.0054	0.2202	-2.3	0.2253	0.2258	-4.6	-4.9
861.47364	41	2	A2	41	3	A1	0.2244 ± 0.0056	0.2279	-1.6	0.2300	0.2303	-2.5	-2.6
861.49061	44	1	A1	45	0	A2	0.2165 ± 0.0055	0.2070	4.4	0.2114	0.2123	2.4	1.9
861.53844	40	2	A2	40	3	A1	0.2288 ± 0.0057	0.2362	-3.2	0.2360	0.2361	-3.1	-3.2
861.60163	39	2	A2	39	3	A1	0.2448 ± 0.0060	0.2431	0.7	0.2437	0.2437	0.4	0.4
861.66322	38	2	A2	38	3	A1	0.2542 ± 0.0063	0.2536	0.2	0.2536	0.2536	0.2	0.2

861.72321	37	2	A2	37	3	A1	0.2725 ± 0.0068	0.2602	4.5	0.2654	0.2650	2.6	2.8
861.77542	30	0	E	31	1	E	0.3261 ± 0.0087	0.3172	2.7	0.3403	0.3390	-4.4	-4.0
861.78160	36	2	A2	36	3	A1	0.2611 ± 0.0065	0.2681	-2.7	0.2783	0.2782	-6.6	-6.5
861.83840	35	2	A2	35	3	A1	0.2735 ± 0.0068	0.2746	-0.4	0.2926	0.2919	-7.0	-6.7
861.94721	33	2	A2	33	3	A1	0.2875 ± 0.0071	0.2923	-1.7	0.3196	0.3190	-11.2	-11.0
861.99923	32	2	A2	32	3	A1	0.2967 ± 0.0074	0.2965	0.1	0.3316	0.3310	-11.8	-11.6
862.04966	31	2	A2	31	3	A1	0.2926 ± 0.0072	0.3140	-7.3	0.3418	0.3412	-16.8	-16.6
862.09850	30	2	A2	30	3	A1	0.2913 ± 0.0072	0.3104	-6.6	0.3505	0.3498	-20.3	-20.1
862.14575	29	2	A2	29	3	A1	0.3030 ± 0.0075	0.3187	-5.2	0.3578	0.3570	-18.1	-17.8
862.19142	28	2	A2	28	3	A1	0.3212 ± 0.0080	0.3266	-1.7	0.3641	0.3631	-13.4	-13.0
862.23550	27	2	A2	27	3	A1	0.3240 ± 0.0080	0.3350	-3.4	0.3692	0.3681	-14.0	-13.6
862.39600	23	2	A2	23	3	A1	0.3452 ± 0.0086	0.3558	-3.1	0.3797	0.3783	-10.0	-9.6
862.43217	22	2	A2	22	3	A1	0.3516 ± 0.0088	0.3556	-1.1	0.3801	0.3787	-8.1	-7.7
862.46652	21	2	A2	21	3	A1	0.3532 ± 0.0088	0.3517	0.4	0.3797	0.3784	-7.5	-7.1
862.49950	20	2	A2	20	3	A1	0.3529 ± 0.0088	0.3572	-1.2	0.3786	0.3775	-7.3	-7.0
862.53110	19	2	A2	19	3	A1	0.3588 ± 0.0089	0.3489	2.8	0.3766	0.3756	-5.0	-4.7
862.56105	18	2	A2	18	3	A1	0.3550 ± 0.0089	0.3584	-1.0	0.3737	0.3728	-5.3	-5.0
862.58905	17	2	A2	17	3	A1	0.3516 ± 0.0088	0.3475	1.2	0.3700	0.3694	-5.2	-5.1
862.61605	16	2	A2	16	3	A1	0.3508 ± 0.0088	0.3474	1.0	0.3653	0.3649	-4.1	-4.0
862.63618	42	1	A1	43	0	A2	0.2344 ± 0.0077	0.2219	5.3	0.2173	0.2177	7.3	7.1
862.64100	15	2	A2	15	3	A1	0.3570 ± 0.0090	0.3457	3.2	0.3599	0.3598	-0.8	-0.8
862.66475	14	2	A2	14	3	A1	0.3443 ± 0.0087	0.3397	1.3	0.3539	0.3542	-2.8	-2.9
862.68614	13	2	A2	13	3	A1	0.3367 ± 0.0085	0.3309	1.7	0.3476	0.3484	-3.2	-3.5
862.70728	14	1	E	15	2	E	0.3367 ± 0.0084	0.3481	-3.4	0.3453	0.3432	-2.6	-1.9
862.72605	11	2	A2	11	3	A1	0.3273 ± 0.0083	0.3158	3.5	0.3362	0.3382	-2.7	-3.3
862.74425	10	2	A2	10	3	A1	0.3236 ± 0.0119	0.3083	4.7	0.3326	0.3352	-2.8	-3.6
862.75811	9	2	A2	9	3	A1	0.3012 ± 0.0096	0.2933	2.6	0.3317	0.3349	-10.1	-11.2
862.77208	8	2	A2	8	3	A1	0.2870 ± 0.0091	0.2853	0.6	0.3344	0.3383	-16.5	-17.9
862.86469	28	0	E	29	1	E	0.3287 ± 0.0082	0.3201	2.6	0.3553	0.3536	-8.1	-7.6
863.14712	16	3	E	15	4	E	0.3389 ± 0.0099	0.3423	-1.0	0.3501	0.3480	-3.3	-2.7
863.22900	13	1	E	14	2	E	0.3426 ± 0.0086	0.3419	0.2	0.3371	0.3350	1.6	2.2
863.61856	17	3	E	16	4	E	0.3328 ± 0.0095	0.3435	-3.2	0.3566	0.3545	-7.2	-6.5
863.74932	12	1	E	13	2	E	0.3469 ± 0.0087	0.3342	3.7	0.3281	0.3261	5.4	6.0
864.08990	18	3	E	17	4	E	0.3572 ± 0.0093	0.3470	2.9	0.3620	0.3597	-1.3	-0.7
864.34240	39	1	A2	40	0	A1	0.2339 ± 0.0059	0.2386	-2.0	0.2337	0.2335	0.1	0.2
864.48778	25	0	E	26	1	E	0.3475 ± 0.0088	0.3433	1.2	0.3695	0.3672	-6.3	-5.7
864.55956	19	3	E	18	4	E	0.3391 ± 0.0095	0.3494	-3.0	0.3661	0.3639	-8.0	-7.3
864.78551	10	1	E	11	2	E	0.3207 ± 0.0082	0.3207	0.0	0.3100	0.3079	3.3	4.0
865.02753	20	3	E	19	4	E	0.3604 ± 0.0099	0.3485	3.3	0.3693	0.3670	-2.5	-1.8
865.47206	37	1	A2	38	0	A1	0.2566 ± 0.0065	0.2558	0.3	0.2534	0.2528	1.2	1.5
865.49382	21	3	E	20	4	E	0.3403 ± 0.0099	0.3557	-4.5	0.3713	0.3690	-9.1	-8.4
865.56257	23	0	E	24	1	E	0.3619 ± 0.0093	0.3587	0.9	0.3737	0.3712	-3.3	-2.6
865.81530	8	1	E	9	2	E	0.2974 ± 0.0077	0.2986	-0.4	0.2974	0.2948	0.0	0.9
866.42132	23	3	E	22	4	E	0.3520 ± 0.0095	0.3549	-0.8	0.3727	0.3703	-5.9	-5.2
866.84082	6	1	E	7	2	E	0.2898 ± 0.0075	0.2828	2.4	0.2984	0.2953	-3.0	-1.9
867.15459	34	1	A1	35	0	A2	0.2906 ± 0.0073	0.2813	3.2	0.2933	0.2923	-0.9	-0.6
867.71223	33	1	A2	34	0	A1	0.3095 ± 0.0077	0.2875	7.1	0.3068	0.3059	0.9	1.2
868.22788	11	2	A2	10	3	A1	0.3301 ± 0.0092	0.3083	6.6	0.3092	0.3073	6.3	6.9
868.59689	47	1	E	47	2	E	0.1955 ± 0.0052	0.1846	5.6	0.2088	0.2105	-6.8	-7.7
868.67136	46	1	E	46	2	E	0.2328 ± 0.0061	0.2004	13.9	0.2104	0.2119	9.6	9.0
868.74421	45	1	E	45	2	E	0.2379 ± 0.0063	0.2055	13.6	0.2123	0.2135	10.8	10.3
868.82268	31	1	A2	32	0	A1	0.2858 ± 0.0072	0.2988	-4.5	0.3308	0.3295	-15.7	-15.3
868.88508	43	1	E	43	2	E	0.2302 ± 0.0058	0.2200	4.4	0.2177	0.2183	5.4	5.2
868.95310	42	1	E	42	2	E	0.2096 ± 0.0054	0.2212	-5.5	0.2213	0.2217	-5.6	-5.8
869.18898	13	2	A2	12	3	A1	0.3262 ± 0.0081	0.3231	1.0	0.3270	0.3252	-0.2	0.3
869.32753	36	1	E	36	2	E	0.2557 ± 0.0064	0.2698	-5.5	0.2741	0.2737	-7.2	-7.0
869.37548	30	1	A1	31	0	A2	0.3288 ± 0.0082	0.3176	3.4	0.3403	0.3390	-3.5	-3.1
869.38434	35	1	E	35	2	E	0.2834 ± 0.0072	0.2783	1.8	0.2884	0.2874	-1.8	-1.4
869.43955	34	1	E	34	2	E	0.2825 ± 0.0071	0.2860	-1.2	0.3020	0.3014	-6.9	-6.7
869.54519	32	1	E	32	2	E	0.2916 ± 0.0073	0.2978	-2.1	0.3273	0.3264	-12.2	-11.9
869.73739	28	1	E	28	2	E	0.3086 ± 0.0077	0.3283	-6.4	0.3599	0.3584	-16.6	-16.1
869.78148	27	1	E	27	2	E	0.3208 ± 0.0079	0.3364	-4.9	0.3650	0.3634	-13.8	-13.3
869.78148	27	1	E	27	2	E	0.3208 ± 0.0079	0.3364	-4.9	0.3650	0.3634	-13.8	-13.3
869.78148	27	1	E	27	2	E	0.3208 ± 0.0079	0.3364	-4.9	0.3650	0.3634	-13.8	-13.3
870.01273	21	1	E	21	2	E	0.3618 ± 0.0091	0.3530	2.4	0.3753	0.3733	-3.7	-3.2
870.07718	19	1	E	19	2	E	0.3316 ± 0.0082	0.3492	-5.3	0.3718	0.3700	-12.1	-11.6
870.13532	17	1	E	17	2	E	0.3279 ± 0.0082	0.3478	-6.1	0.3645	0.3629	-11.2	-10.7
870.61809	16	2	A2	15	3	A1	0.3582 ± 0.0089	0.3457	3.5	0.3517	0.3495	1.8	2.4
870.84818	13	0	E	14	1	E	0.3405 ± 0.0086	0.3431	-0.8	0.3378	0.3357	0.8	1.4
871.02414	27	1	A2	28	0	A1	0.3237 ± 0.0081	0.3297	-1.9	0.3611	0.3592	-11.6	-11.0
871.09112	17	2	A2	16	3	A1	0.3428 ± 0.0086	0.3474	-1.3	0.3580	0.3559	-4.4	-3.8
871.13985	41	2	E	42	1	E	0.2146 ± 0.0063	0.2217	-3.3	0.2215	0.2216	-3.2	-3.3
871.36863	12	0	E	13	1	E	0.3273 ± 0.0084	0.3362	-2.7	0.3290	0.3269	-0.5	0.1
871.39993	34	3	E	33	4	E	0.2849 ± 0.0088	0.2909	-2.1	0.3063	0.3053	-7.5	-7.2
871.56248	18	2	A1	17	3	A2	0.3526 ± 0.0088	0.3475	1.4	0.3632	0.3610	-3.0	-2.4
872.03217	19	2	A1	18	3	A2	0.3650 ± 0.0092	0.3584	1.8	0.3673	0.3650	-0.6	0.0

872.50018	20	2	A1	19	3	A2	0.3394 ± 0.0085	0.3489	-2.8	0.3702	0.3679	-9.1	-8.4
872.96650	21	2	A1	20	3	A2	0.3473 ± 0.0086	0.3572	-2.9	0.3722	0.3698	-7.2	-6.5
873.73915	22	1	A1	23	0	A2	0.3676 ± 0.0091	0.3626	1.4	0.3744	0.3719	-1.8	-1.2
873.89431	23	2	A2	22	3	A1	0.3475 ± 0.0086	0.3556	-2.3	0.3734	0.3710	-7.5	-6.8
873.92896	36	2	E	37	1	E	0.2524 ± 0.0064	0.2629	-4.2	0.2657	0.2650	-5.3	-5.0
873.94849	7	0	E	8	1	E	0.2964 ± 0.0074	0.2983	-0.6	0.2973	0.2944	-0.3	0.7
874.02589	40	3	E	39	4	E	0.2362 ± 0.0064	0.2420	-2.5	0.2335	0.2331	1.1	1.3
874.45867	6	0	E	7	1	E	0.2938 ± 0.0075	0.2887	1.7	0.3003	0.2973	-2.2	-1.2
875.27287	26	2	A2	25	3	A1	0.3454 ± 0.0086	0.3462	-0.2	0.3687	0.3665	-6.7	-6.1
875.72899	27	2	A2	26	3	A1	0.3030 ± 0.0084	0.3063	-1.1	0.3651	0.3630	-20.5	-19.8
876.13518	32	2	E	33	1	E	0.2930 ± 0.0086	0.2939	-0.3	0.3195	0.3183	-9.0	-8.6
876.13859	48	0	E	48	1	E	0.1693 ± 0.0061	0.1837	-8.5	0.2052	0.2071	-21.2	-22.3
876.18335	28	2	A2	27	3	A1	0.3381 ± 0.0087	0.3350	0.9	0.3604	0.3586	-6.6	-6.1
876.21480	47	0	E	47	1	E	0.1641 ± 0.0047	0.1851	12.8	-	-	-	-
876.28938	46	0	E	46	1	E	0.1867 ± 0.0053	0.2029	-8.7	0.2081	0.2096	-11.5	-12.3
878.16476	16	1	E	15	2	E	0.3360 ± 0.0086	0.3481	-3.6	0.3527	0.3505	-5.0	-4.3
878.31883	28	2	E	29	1	E	0.3280 ± 0.0087	0.3201	2.4	0.3552	0.3535	-8.3	-7.8
878.40920	42	3	E	43	2	E	0.2058 ± 0.0066	0.2200	-6.9	0.2174	0.2177	-5.6	-5.8
878.52144	13	1	A2	14	0	A1	0.3501 ± 0.0087	0.3436	1.9	0.3379	0.3359	3.5	4.1
878.63780	17	1	E	16	2	E	0.3488 ± 0.0091	0.3501	-0.4	0.3590	0.3568	-2.9	-2.3
879.10941	18	1	E	17	2	E	0.3564 ± 0.0091	0.3478	2.4	0.3640	0.3618	-2.1	-1.5
880.04711	20	1	E	19	2	E	0.3436 ± 0.0088	0.3492	-1.6	0.3709	0.3686	-7.9	-7.3
880.08514	10	1	A1	11	0	A2	0.3202 ± 0.0080	0.3246	-1.4	0.3113	0.3092	2.8	3.4
880.09110	39	3	E	40	2	E	0.2573 ± 0.0073	0.2375	7.7	0.2337	0.2335	9.2	9.2
880.19430	37	2	A2	36	3	A1	0.2703 ± 0.0068	0.2681	0.8	0.2654	0.2648	1.8	2.0
880.51344	21	1	E	20	2	E	0.3642 ± 0.0093	0.3582	1.6	0.3728	0.3704	-2.4	-1.7
880.60313	9	1	A2	10	0	A1	0.3387 ± 0.0084	0.3227	4.7	0.3040	0.3017	10.2	10.9
880.97808	22	1	E	21	2	E	0.3322 ± 0.0086	0.3530	-6.3	0.3737	0.3713	-12.5	-11.8
881.01619	23	2	E	24	1	E	0.3601 ± 0.0092	0.3587	0.4	0.3735	0.3711	-3.7	-3.1
881.06615	39	2	A2	38	3	A1	0.2608 ± 0.0066	0.2536	2.8	0.2422	0.2419	7.1	7.2
881.11869	8	1	A1	9	0	A2	0.2915 ± 0.0074	0.3028	-3.9	0.2991	0.2966	-2.6	-1.7
881.45273	7	0	E	6	1	E	0.2800 ± 0.0076	0.2787	0.5	0.3008	0.2980	-7.4	-6.4
881.63297	7	1	A2	8	0	A1	0.2928 ± 0.0073	0.2999	-2.4	0.2977	0.2949	-1.7	-0.7
881.94063	8	0	E	7	1	E	0.2925 ± 0.0079	0.2887	1.3	0.2976	0.2949	-1.7	-0.8
882.14547	6	1	A1	7	0	A2	0.2926 ± 0.0073	0.2907	0.6	0.3009	0.2981	-2.8	-1.9
882.42755	9	0	E	8	1	E	0.3034 ± 0.0079	0.2983	1.7	0.2990	0.2965	1.5	2.3
882.65617	5	1	A2	6	0	A1	0.2955 ± 0.0074	0.2813	4.8	0.3099	0.3073	-4.9	-4.0
882.91145	10	0	E	9	1	E	0.2939 ± 0.0080	0.3018	-2.7	0.3039	0.3016	-3.4	-2.6
883.27583	27	1	E	26	2	E	0.3450 ± 0.0088	0.3418	0.9	0.3654	0.3633	-5.9	-5.3
883.39449	11	0	E	10	1	E	0.3041 ± 0.0078	0.3211	-5.6	0.3112	0.3091	-2.3	-1.6
883.41737	33	3	E	34	2	E	0.2899 ± 0.0076	0.2860	1.3	0.3066	0.3057	-5.8	-5.5
883.47905	47	4	A2	48	3	A1	0.1687 ± 0.0043	0.1751	-3.8	0.2061	0.2077	-22.2	-23.1
883.85594	51	1	A1	51	0	A2	0.1771 ± 0.0045	0.1690	4.6	0.2025	0.2043	-14.3	-15.4
883.87594	12	0	E	11	1	E	0.3285 ± 0.0083	0.3236	1.5	0.3199	0.3179	2.6	3.2
883.92678	50	1	A2	50	0	A1	0.1646 ± 0.0041	0.1681	-2.1	0.2033	0.2050	-23.5	-24.5
883.96684	32	3	E	33	2	E	0.2915 ± 0.0075	0.2933	-0.6	0.3193	0.3181	-9.5	-9.1
883.99619	49	1	A1	49	0	A2	0.1719 ± 0.0043	0.1729	-0.6	0.2042	0.2062	-18.8	-20.0
884.04789	46	4	A2	47	3	A1	0.1855 ± 0.0050	0.1839	0.9	0.2075	0.2089	-11.9	-12.6
884.06066	46	2	A2	45	3	A1	0.2101 ± 0.0058	0.2035	3.1	0.2092	0.2104	0.4	-0.1
884.38287	43	1	A1	43	0	A2	0.2052 ± 0.0051	0.2219	-8.1	0.2153	0.2159	-4.9	-5.2
885.97626	33	1	E	32	2	E	0.2854 ± 0.0075	0.2978	-4.3	0.3193	0.3182	-11.9	-11.5
886.14433	51	2	A2	50	3	A1	0.1802 ± 0.0062	0.1680	6.8	0.2030	0.2050	-12.7	-13.8
886.30959	42	4	A2	43	3	A1	0.2190 ± 0.0060	0.2177	0.6	0.2174	0.2177	0.7	0.6
887.23378	26	3	E	27	2	E	0.3279 ± 0.0085	0.3364	-2.6	0.3654	0.3633	-11.4	-10.8
887.30280	36	1	E	35	2	E	0.2541 ± 0.0067	0.2783	-9.5	0.2790	0.2782	-9.8	-9.5
887.43220	40	4	A2	41	3	A1	0.2321 ± 0.0061	0.2279	1.8	0.2269	0.2267	2.2	2.3
888.37301	9	2	E	10	1	E	0.3120 ± 0.0081	0.3211	-2.9	0.3034	0.3013	2.8	3.4
888.59768	22	0	E	21	1	E	0.3355 ± 0.0084	0.3538	-5.5	0.3740	0.3716	-11.5	-10.8
888.61333	39	1	E	38	2	E	0.2334 ± 0.0061	0.2548	-9.2	0.2422	0.2419	-3.8	-3.6
888.65105	6	1	A1	5	0	A2	0.2894 ± 0.0072	0.2839	1.9	0.3090	0.3063	-6.8	-5.8
888.84786	23	3	E	24	2	E	0.3487 ± 0.0087	0.3568	-2.3	0.3731	0.3707	-7.0	-6.3
888.88717	8	2	E	9	1	E	0.2967 ± 0.0076	0.3018	-1.7	0.2986	0.2962	-0.6	0.2
889.13906	7	1	A2	6	0	A1	0.2818 ± 0.0070	0.2813	0.2	0.3002	0.2972	-6.5	-5.5
889.47803	41	1	E	40	2	E	0.2470 ± 0.0064	0.2375	3.8	0.2266	0.2265	8.3	8.3
889.52191	24	0	E	23	1	E	0.3607 ± 0.0091	0.3618	-0.3	0.3734	0.3710	-3.5	-2.9
889.62475	8	1	A1	7	0	A2	0.2950 ± 0.0073	0.2907	1.5	0.2972	0.2943	-0.7	0.2
889.66080	36	4	A2	37	3	A1	0.2757 ± 0.0070	0.2602	5.6	0.2656	0.2649	3.7	3.9
890.10925	9	1	A2	8	0	A1	0.2865 ± 0.0071	0.2999	-4.7	0.2986	0.2960	-4.2	-3.3
890.59188	10	1	A1	9	0	A2	0.2976 ± 0.0074	0.3028	-1.7	0.3036	0.3013	-2.0	-1.2
890.76147	44	1	E	43	2	E	0.2420 ± 0.0069	0.2200	9.1	0.2139	0.2146	11.6	11.3
890.76672	34	4	A2	35	3	A1	0.2879 ± 0.0072	0.2746	4.6	0.2930	0.2920	-1.8	-1.4
890.89546	27	0	E	26	1	E	0.3455 ± 0.0088	0.3433	0.6	0.3655	0.3635	-5.8	-5.2
891.07296	11	1	A2	10	0	A1	0.3171 ± 0.0078	0.3227	-1.8	0.3110	0.3089	1.9	2.6
891.52199	49	2	E	49	1	E	0.1615 ± 0.0042	0.1727	-6.9	-	-	-	-
891.55185	12	1	A1	11	0	A2	0.3145 ± 0.0077	0.3246	-3.2	0.3197	0.3177	-1.7	-1.0

891.60793	46	1	E	45	2	E	0.1785 ± 0.0051	0.2055	15.1	0.2092	0.2104	-17.2	-17.9
892.22270	39	2	E	39	1	E	0.2430 ± 0.0061	0.2444	-0.6	0.2396	0.2393	1.4	1.5
892.25350	30	0	E	29	1	E	0.3012 ± 0.0077	0.3201	-6.3	0.3482	0.3467	-15.6	-15.1
892.34381	37	2	E	37	1	E	0.2422 ± 0.0061	0.2629	-8.5	0.2612	0.2605	-7.8	-7.6
892.40199	36	2	E	36	1	E	0.2581 ± 0.0065	0.2709	-5.0	0.2741	0.2737	-6.2	-6.0
892.41503	31	4	A2	32	3	A1	0.2807 ± 0.0072	0.2965	-5.6	0.3303	0.3290	-17.7	-17.2
892.45859	35	2	E	35	1	E	0.2654 ± 0.0066	0.2806	-5.7	0.2884	0.2874	-8.7	-8.3
892.50416	14	1	A1	13	0	A2	0.3370 ± 0.0084	0.3368	0.1	0.3377	0.3357	-0.2	0.4
892.51362	34	2	E	34	1	E	0.2786 ± 0.0070	0.2871	-3.1	0.3020	0.3014	-8.4	-8.2
892.61892	32	2	E	32	1	E	0.2885 ± 0.0072	0.2985	-3.5	0.3273	0.3264	-13.4	-13.1
893.05085	22	2	E	22	1	E	0.3320 ± 0.0083	0.3564	-7.3	0.3757	0.3737	-13.2	-12.6
893.20780	17	2	E	17	1	E	0.3355 ± 0.0084	0.3481	-3.8	0.3645	0.3629	-8.6	-8.2
893.23448	16	2	E	16	1	E	0.3389 ± 0.0085	0.3518	-3.8	0.3592	0.3577	-6.0	-5.5
893.44910	16	1	A1	15	0	A2	0.3526 ± 0.0088	0.3500	0.7	0.3531	0.3509	-0.1	0.5
893.50681	29	4	A2	30	3	A1	0.3224 ± 0.0080	0.3104	3.7	0.3478	0.3463	-7.9	-7.4
893.59584	33	0	E	32	1	E	0.3151 ± 0.0079	0.2985	5.3	0.3194	0.3182	-1.4	-1.0
893.91880	17	1	A2	16	0	A1	0.3616 ± 0.0089	0.3524	2.5	0.3594	0.3571	0.6	1.2
894.03977	34	0	E	33	1	E	0.2866 ± 0.0073	0.2939	-2.5	0.3066	0.3057	-7.0	-6.7
894.05057	28	4	A2	29	3	A1	0.3258 ± 0.0081	0.3187	2.2	0.3546	0.3529	-8.8	-8.3
894.13223	13	3	E	14	2	E	0.3240 ± 0.0082	0.3419	-5.5	0.3361	0.3342	-3.7	-3.1
894.59288	27	4	A2	28	3	A1	0.3280 ± 0.0082	0.3266	0.4	0.3603	0.3584	-9.8	-9.3
894.65243	12	3	E	13	2	E	0.3198 ± 0.0082	0.3342	-4.5	0.3272	0.3253	-2.3	-1.7
894.92231	36	0	E	35	1	E	0.3002 ± 0.0078	0.2806	6.5	0.2791	0.2783	7.0	7.3
895.17107	11	3	E	12	2	E	0.3054 ± 0.0078	0.3262	-6.8	0.3180	0.3161	-4.1	-3.5
896.21120	24	4	A2	25	3	A1	0.3536 ± 0.0090	0.3462	2.1	0.3710	0.3686	-4.9	-4.2
896.23273	39	0	E	38	1	E	0.2600 ± 0.0071	0.2556	1.7	0.2422	0.2419	6.8	7.0
896.23935	22	1	A1	21	0	A2	0.3726 ± 0.0092	0.3540	5.0	0.3739	0.3715	-0.3	0.3
896.69783	23	1	A2	22	0	A1	0.3786 ± 0.0093	0.3565	5.8	0.3741	0.3717	1.2	1.8
896.90683	7	2	E	6	1	E	0.2716 ± 0.0088	0.2787	-2.6	0.2983	0.2952	-9.8	-8.7
897.07293	37	5	E	38	4	E	0.2567 ± 0.0074	0.2518	1.9	0.2533	0.2525	1.3	1.6
897.09732	41	0	E	40	1	E	0.2308 ± 0.0062	0.2383	-3.2	0.2266	0.2265	1.8	1.9
897.15442	24	1	A1	23	0	A2	0.3695 ± 0.0091	0.3626	1.9	0.3734	0.3710	-1.1	-0.4
897.39302	8	2	E	7	1	E	0.2808 ± 0.0070	0.2887	-2.8	0.2956	0.2927	-5.3	-4.2
897.87943	9	2	E	8	1	E	0.3045 ± 0.0076	0.2983	2.0	0.2973	0.2947	2.4	3.2
898.06191	26	1	A1	25	0	A2	0.3444 ± 0.0085	0.3518	-2.1	0.3692	0.3670	-7.2	-6.6
898.18156	35	5	E	36	4	E	0.2678 ± 0.0071	0.2656	0.8	0.2790	0.2781	-4.2	-3.8
898.36413	10	2	E	9	1	E	0.3021 ± 0.0076	0.3018	0.1	0.3024	0.3001	-0.1	0.7
898.38056	44	0	E	43	1	E	0.2148 ± 0.0059	0.2214	-3.1	0.2139	0.2146	0.4	0.1
898.51279	27	1	A2	26	0	A1	0.3409 ± 0.0084	0.3438	-0.9	0.3655	0.3635	-7.2	-6.6
898.73376	34	5	E	35	4	E	0.2541 ± 0.0069	0.2693	-6.0	0.2929	0.2917	-15.3	-14.8
898.80463	45	0	E	44	1	E	0.2136 ± 0.0057	0.2115	1.0	0.2113	0.2123	1.1	0.6
898.84831	11	2	E	10	1	E	0.3016 ± 0.0076	0.3211	-6.5	0.3099	0.3078	-2.8	-2.1
898.96177	28	1	A1	27	0	A2	0.3478 ± 0.0086	0.3375	3.0	0.3608	0.3589	-3.7	-3.2
899.19219	51	3	E	51	2	E	0.1502 ± 0.0040	0.1602	-6.7	-	-	-	-
899.27274	50	3	E	50	2	E	0.1629 ± 0.0042	0.1680	-3.1	-	-	-	-
899.32855	12	2	E	11	1	E	0.3140 ± 0.0078	0.3236	-3.1	0.3187	0.3167	-1.5	-0.9
899.35170	49	3	E	49	2	E	0.1743 ± 0.0045	0.1722	1.2	0.2100	0.2122	-20.5	-21.7
899.42905	48	3	E	48	2	E	0.1947 ± 0.0050	0.1805	7.3	0.2112	0.2132	-8.5	-9.5
899.50480	47	3	E	47	2	E	0.2075 ± 0.0053	0.1846	11.0	0.2125	0.2144	-2.4	-3.3
899.79183	43	3	E	43	2	E	0.2285 ± 0.0057	0.2200	3.7	0.2216	0.2224	3.0	2.7
899.83396	32	5	E	33	4	E	0.2929 ± 0.0080	0.2909	0.7	0.3189	0.3176	-8.9	-8.4
899.85395	30	1	A1	29	0	A2	0.3169 ± 0.0078	0.3203	-1.1	0.3482	0.3467	-9.9	-9.4
899.85960	42	3	E	42	2	E	0.2113 ± 0.0054	0.2212	-4.7	0.2253	0.2258	-6.6	-6.9
899.92578	41	3	E	41	2	E	0.2299 ± 0.0058	0.2283	0.7	0.2300	0.2303	0.0	-0.2
899.93574	17	4	A2	18	3	A1	0.3750 ± 0.0094	0.3584	4.4	0.3622	0.3599	3.4	4.0
899.99036	40	3	E	40	2	E	0.2307 ± 0.0058	0.2375	-2.9	0.2359	0.2361	-2.3	-2.3
900.05336	39	3	E	39	2	E	0.2490 ± 0.0063	0.2440	2.0	0.2437	0.2437	2.1	2.1
900.06572	48	0	E	47	1	E	0.1716 ± 0.0053	0.1851	-7.9	0.2060	0.2077	-20.0	-21.0
900.11477	38	3	E	38	2	E	0.2660 ± 0.0067	0.2548	4.2	0.2536	0.2536	4.7	4.7
900.17460	37	3	E	37	2	E	0.2692 ± 0.0067	0.2619	2.7	0.2654	0.2650	1.4	1.6
901.17774	33	1	A2	32	0	A1	0.3024 ± 0.0082	0.2988	1.2	0.3194	0.3182	-5.6	-5.2
901.61512	34	1	A1	33	0	A2	0.2946 ± 0.0073	0.2941	0.2	0.3066	0.3056	-4.1	-3.7
901.71089	17	2	E	16	1	E	0.3576 ± 0.0089	0.3518	1.6	0.3588	0.3566	-0.3	0.3
902.01731	28	5	E	29	4	E	0.3351 ± 0.0088	0.3176	5.2	0.3542	0.3523	-5.7	-5.1
902.03136	13	4	A2	14	3	A1	0.3533 ± 0.0092	0.3397	3.8	0.3342	0.3323	5.4	5.9
902.05054	35	1	A2	34	0	A1	0.2832 ± 0.0070	0.2875	-1.5	0.2931	0.2921	-3.5	-3.1
902.48400	36	1	A1	35	0	A2	0.2882 ± 0.0071	0.2813	2.4	0.2790	0.2783	3.2	3.4
902.55144	12	4	A2	13	3	A1	0.3309 ± 0.0084	0.3309	0.0	0.3251	0.3233	1.8	2.3
902.55958	27	5	E	28	4	E	0.3208 ± 0.0085	0.3242	-1.1	0.3598	0.3578	-12.2	-11.5
902.91549	37	1	A2	36	0	A1	0.2741 ± 0.0068	0.2713	1.0	0.2654	0.2648	3.2	3.4
903.06995	11	4	A2	12	3	A1	0.3485 ± 0.0089	0.3231	7.3	0.3158	0.3140	9.4	9.9
903.12011	20	2	E	19	1	E	0.3554 ± 0.0088	0.3493	1.7	0.3708	0.3685	-4.3	-3.7
903.34501	38	1	A1	37	0	A2	0.2445 ± 0.0061	0.2633	-7.7	0.2531	0.2525	-3.5	-3.3
903.58651	21	2	E	20	1	E	0.3602 ± 0.0092	0.3589	0.4	0.3727	0.3703	-3.5	-2.8
903.75805	5	3	E	4	2	E	0.2690 ± 0.0071	0.2639	1.9	0.3116	0.3100	-15.8	-15.2



903.77255	39	1	A2	38	0	A1	0.2570 ± 0.0065	0.2558	0.5	0.2422	0.2419	5.8	5.9
904.05123	22	2	E	21	1	E	0.3519 ± 0.0087	0.3538	-0.5	0.3736	0.3712	-6.2	-5.5
904.24973	6	3	E	5	2	E	0.2599 ± 0.0074	0.2694	-3.7	0.3012	0.2985	-15.9	-14.9
904.51427	23	2	E	22	1	E	0.3523 ± 0.0087	0.3564	-1.2	0.3738	0.3714	-6.1	-5.4
904.62168	41	1	A2	40	0	A1	0.2336 ± 0.0058	0.2386	-2.1	0.2266	0.2265	3.0	3.0
904.73690	7	3	E	6	2	E	0.2677 ± 0.0076	0.2710	-1.2	0.2948	0.2918	-10.1	-9.0
905.04325	42	1	A1	41	0	A2	0.2175 ± 0.0054	0.2286	-5.1	0.2213	0.2215	-1.7	-1.8
905.22444	8	3	E	7	2	E	0.2781 ± 0.0076	0.2828	-1.7	0.2929	0.2900	-5.3	-4.3
905.43527	25	2	E	24	1	E	0.3524 ± 0.0088	0.3587	-1.8	0.3715	0.3692	-5.4	-4.8
905.46281	43	1	A2	42	0	A1	0.2155 ± 0.0054	0.2219	-3.0	0.2172	0.2176	-0.8	-1.0
905.71197	9	3	E	8	2	E	0.2951 ± 0.0074	0.2934	0.6	0.2950	0.2924	0.0	0.9
905.88037	44	1	A1	43	0	A2	0.2228 ± 0.0057	0.2219	0.4	0.2139	0.2146	4.0	3.7
905.89322	26	2	E	25	1	E	0.3322 ± 0.0084	0.3512	-5.7	0.3690	0.3668	-11.1	-10.4
906.67863	11	3	E	10	2	E	0.3351 ± 0.0084	0.3163	5.6	0.3080	0.3059	8.1	8.7
906.70942	46	1	A1	45	0	A2	0.1992 ± 0.0051	0.2070	-3.9	0.2091	0.2104	-5.0	-5.6
906.76595	34	6	E	35	5	E	0.2561 ± 0.0083	0.2626	-2.5	0.2927	0.2915	-14.3	-13.8
907.09093	51	4	A2	51	3	A1	0.1537 ± 0.0039	0.1492	2.9	-	-	-	-
907.12091	47	1	A2	46	0	A1	0.2057 ± 0.0052	0.2037	1.0	0.2074	0.2089	-0.8	-1.6
907.15929	12	3	E	11	2	E	0.3373 ± 0.0084	0.3207	4.9	0.3170	0.3150	6.0	6.6
907.17152	50	4	A2	50	3	A1	0.1609 ± 0.0041	0.1680	-4.4	-	-	-	-
907.25050	49	4	A2	49	3	A1	0.1665 ± 0.0043	0.1713	-2.9	-	-	-	-
907.25682	29	2	E	28	1	E	0.3319 ± 0.0084	0.3294	0.8	0.3549	0.3532	-6.9	-6.4
907.32788	48	4	A2	48	3	A1	0.1713 ± 0.0043	0.1751	-2.2	-	-	-	-
907.37407	18	5	E	19	4	E	0.3389 ± 0.0091	0.3485	-2.8	0.3648	0.3625	-7.6	-7.0
907.40366	47	4	A2	47	3	A1	0.1861 ± 0.0047	0.1839	1.2	0.2172	0.2193	-16.7	-17.8
907.47784	46	4	A2	46	3	A1	0.1933 ± 0.0048	0.1963	-1.6	0.2189	0.2208	-13.2	-14.2
907.53036	48	1	A1	47	0	A2	0.1915 ± 0.0049	0.1852	3.3	0.2060	0.2077	-7.6	-8.5
907.55042	45	4	A2	45	3	A1	0.1988 ± 0.0049	0.2035	-2.4	0.2209	0.2226	-11.1	-12.0
907.62140	44	4	A2	44	3	A1	0.2058 ± 0.0051	0.2072	-0.7	0.2234	0.2249	-8.6	-9.3
907.63929	13	3	E	12	2	E	0.3214 ± 0.0080	0.3262	-1.5	0.3264	0.3244	-1.6	-0.9
907.69079	43	4	A2	43	3	A1	0.2052 ± 0.0051	0.2177	-6.1	0.2265	0.2277	-10.4	-11.0
907.70792	30	2	E	29	1	E	0.2997 ± 0.0075	0.3201	-6.8	0.3480	0.3466	-16.1	-15.6
907.75858	42	4	A2	42	3	A1	0.2249 ± 0.0056	0.2202	2.1	0.2303	0.2312	-2.4	-2.8
907.82477	41	4	A2	41	3	A1	0.2158 ± 0.0053	0.2279	-5.6	0.2350	0.2357	-8.9	-9.2
909.49495	34	2	E	33	1	E	0.3118 ± 0.0082	0.2939	5.7	0.3065	0.3056	1.7	2.0
909.54684	53	1	A2	52	0	A1	0.1674 ± 0.0052	0.1676	-0.1	0.2016	0.2036	-20.4	-21.6
909.93734	35	2	E	34	1	E	0.2739 ± 0.0068	0.2871	-4.8	0.2930	0.2921	-7.0	-6.6
909.94394	54	1	A1	53	0	A2	0.1498 ± 0.0040	0.1491	0.5	-	-	-	-
910.01280	18	3	E	17	2	E	0.3589 ± 0.0089	0.3478	3.1	0.3630	0.3607	-1.1	-0.5
910.95093	20	3	E	19	2	E	0.3457 ± 0.0086	0.3492	-1.0	0.3701	0.3678	-7.1	-6.4
911.25395	38	2	E	37	1	E	0.2532 ± 0.0064	0.2629	-3.8	0.2531	0.2524	0.0	0.3
911.41731	21	3	E	20	2	E	0.3582 ± 0.0089	0.3582	0.0	0.3721	0.3697	-3.9	-3.2
911.68927	39	2	E	38	1	E	0.2607 ± 0.0068	0.2716	-4.1	0.2422	0.2418	7.1	7.2
911.88200	22	3	E	21	2	E	0.3506 ± 0.0087	0.3530	-0.7	0.3731	0.3707	-6.4	-5.7
912.14568	6	4	A1	5	3	A2	0.2499 ± 0.0065	0.2513	-0.6	0.2926	0.2902	-17.1	-16.1
912.34501	23	3	E	22	2	E	0.3675 ± 0.0092	0.3561	3.1	0.3733	0.3709	-1.6	-0.9
912.63732	7	4	A2	6	3	A1	0.2668 ± 0.0070	0.2581	3.3	0.2893	0.2865	-8.4	-7.4
912.64489	38	7	A2	39	6	A1	0.2494 ± 0.0076	0.2387	4.3	0.2426	0.2418	2.7	3.0
912.80633	24	3	E	23	2	E	0.3670 ± 0.0092	0.3596	2.0	0.3727	0.3703	-1.6	-0.9
913.12373	8	4	A2	7	3	A1	0.2743 ± 0.0071	0.2729	0.5	0.2888	0.2860	-5.3	-4.3
913.26595	25	3	E	24	2	E	0.3579 ± 0.0089	0.3568	0.3	0.3711	0.3688	-3.7	-3.0
913.60866	9	4	A1	8	3	A2	0.2736 ± 0.0071	0.2853	-4.3	0.2916	0.2890	-6.6	-5.6
913.72387	26	3	E	25	2	E	0.3688 ± 0.0091	0.3493	5.3	0.3686	0.3664	0.1	0.7
913.75601	36	7	A2	37	6	A1	0.2458 ± 0.0064	0.2510	-2.1	0.2655	0.2643	-8.0	-7.5
913.83907	44	2	E	43	1	E	0.2262 ± 0.0058	0.2214	2.1	0.2139	0.2146	5.4	5.1
914.09387	10	4	A1	9	3	A2	0.3054 ± 0.0075	0.2933	4.0	0.2974	0.2950	2.6	3.4
914.18007	27	3	E	26	2	E	0.3401 ± 0.0085	0.3418	-0.5	0.3650	0.3629	-7.3	-6.7
914.30947	35	7	E	36	6	E	0.3390 ± 0.0085	0.3364	0.8	0.3280	0.2776	3.2	18.1
914.57642	11	4	A2	10	3	A1	0.3129 ± 0.0077	0.3083	1.5	0.3052	0.3032	2.5	3.1
914.68636	46	2	E	45	1	E	0.1925 ± 0.0052	0.2067	-7.4	0.2091	0.2104	-8.6	-9.3
915.05779	12	4	A2	11	3	A1	0.3152 ± 0.0078	0.3158	-0.2	0.3144	0.3125	0.3	0.9
915.08734	29	3	E	28	2	E	0.3330 ± 0.0084	0.3283	1.4	0.3547	0.3529	-6.5	-6.0
915.10727	47	2	E	46	1	E	0.1963 ± 0.0055	0.2029	-3.4	0.2074	0.2089	-5.7	-6.4
915.21593	49	5	E	49	4	E	0.1642 ± 0.0045	0.1700	-3.5	-	-	-	-
915.36910	47	5	E	47	4	E	0.1797 ± 0.0047	0.1830	-1.8	0.2225	0.2249	-23.8	-25.2
915.44328	46	5	E	46	4	E	0.1953 ± 0.0050	0.1906	2.4	0.2243	0.2266	-14.8	-16.0
915.51586	45	5	E	45	4	E	0.2078 ± 0.0053	0.2008	3.4	0.2264	0.2285	-9.0	-10.0
915.52635	48	2	E	47	1	E	0.1937 ± 0.0056	0.1851	4.4	0.2059	0.2077	-6.3	-7.2
915.53824	13	4	A2	12	3	A1	0.3282 ± 0.0081	0.3231	1.6	0.3241	0.3221	1.2	1.9
915.53839	30	3	E	29	2	E	0.3275 ± 0.0081	0.3196	2.4	0.3478	0.3463	-6.2	-5.7
915.58685	44	5	E	44	4	E	0.2007 ± 0.0051	0.2035	-1.4	0.2290	0.2309	-14.1	-15.0
915.65623	43	5	E	43	4	E	0.2213 ± 0.0056	0.2145	3.1	0.2321	0.2338	-4.9	-5.6
915.72402	42	5	E	42	4	E	0.2395 ± 0.0060	0.2189	8.6	0.2360	0.2374	1.5	0.9
916.01581	14	4	A2	13	3	A1	0.3351 ± 0.0082	0.3309	1.3	0.3334	0.3314	0.5	1.1
917.43978	17	4	A2	16	3	A1	0.3484 ± 0.0086	0.3474	0.3	0.3563	0.3541	-2.3	-1.6

917.76754	35	3	E	34	2	E	0.2940 ± 0.0074	0.2860	2.7	0.2929	0.2919	0.4	0.7
917.91119	18	4	A2	17	3	A1	0.3485 ± 0.0086	0.3475	0.3	0.3617	0.3594	-3.8	-3.1
918.38093	19	4	A2	18	3	A1	0.3527 ± 0.0087	0.3584	-1.6	0.3659	0.3636	-3.7	-3.1
918.84890	20	4	A2	19	3	A1	0.3607 ± 0.0089	0.3489	3.3	0.3691	0.3667	-2.3	-1.7
919.22647	26	7	A2	27	6	A1	0.3206 ± 0.0085	0.3276	-2.2	0.3627	0.3603	-13.1	-12.4
919.31536	21	4	A2	20	3	A1	0.3671 ± 0.0091	0.3572	2.7	0.3712	0.3688	-1.1	-0.5
919.62033	5	5	E	4	4	E	0.1876 ± 0.0049	0.1935	-3.1	-	-	-	-
919.78005	22	4	A2	21	3	A1	0.3614 ± 0.0089	0.3517	2.7	0.3723	0.3699	-3.0	-2.4
920.11093	6	5	E	5	4	E	0.2446 ± 0.0061	0.2259	7.6	0.2776	0.2758	-13.5	-12.8
920.24335	23	4	A2	22	3	A1	0.3689 ± 0.0092	0.3556	3.6	0.3726	0.3701	-1.0	-0.3
920.38430	41	3	E	40	2	E	0.2212 ± 0.0059	0.2375	-7.4	0.2266	0.2264	-2.4	-2.4
920.60126	7	5	E	6	4	E	0.2317 ± 0.0075	0.2402	-3.7	0.2808	0.2782	-21.2	-20.1
920.81416	42	3	E	41	2	E	0.2333 ± 0.0065	0.2283	2.1	0.2213	0.2214	5.1	5.1
921.16422	25	4	A2	24	3	A1	0.3572 ± 0.0088	0.3535	1.0	0.3706	0.3682	-3.8	-3.1
921.57410	9	5	E	8	4	E	0.2513 ± 0.0070	0.2739	-9.0	0.2868	0.2843	-14.1	-13.1
921.62211	26	4	A2	25	3	A1	0.3466 ± 0.0085	0.3462	0.1	0.3681	0.3658	-6.2	-5.5
921.66848	44	3	E	43	2	E	0.2012 ± 0.0053	0.2200	-9.3	0.2139	0.2145	-6.3	-6.6
922.05817	10	5	E	9	4	E	0.2957 ± 0.0073	0.2860	3.3	0.2932	0.2909	0.8	1.6
922.07828	27	4	A2	26	3	A1	0.3434 ± 0.0085	0.3392	1.2	0.3645	0.3624	-6.1	-5.5
922.51552	46	3	E	45	2	E	0.2174 ± 0.0057	0.2055	5.5	0.2091	0.2103	3.8	3.3
922.53274	28	4	A2	27	3	A1	0.3451 ± 0.0085	0.3350	2.9	0.3599	0.3580	-4.3	-3.7
922.54155	11	5	E	10	4	E	0.3000 ± 0.0074	0.2970	1.0	0.3015	0.2994	-0.5	0.2
922.93629	47	3	E	46	2	E	0.1967 ± 0.0052	0.2004	-1.9	0.2074	0.2088	-5.4	-6.2
922.98548	29	4	A2	28	3	A1	0.3362 ± 0.0083	0.3266	2.9	0.3543	0.3525	-5.4	-4.8
923.02247	12	5	E	11	4	E	0.3183 ± 0.0079	0.3090	2.9	0.3110	0.3091	2.3	2.9
923.35524	48	3	E	47	2	E	0.1697 ± 0.0046	0.1846	-8.8	0.2059	0.2076	-21.3	-22.3
923.39931	47	6	E	47	5	E	0.1829 ± 0.0048	0.1817	0.7	-	-	-	-
923.43650	30	4	A2	29	3	A1	0.3217 ± 0.0079	0.3187	0.9	0.3475	0.3459	-8.0	-7.5
923.47349	46	6	E	46	5	E	0.1798 ± 0.0047	0.1832	-1.9	-	-	-	-
923.49902	18	7	A2	19	6	A1	0.3406 ± 0.0094	0.3474	-2.0	0.3606	0.3583	-5.9	-5.2
923.50244	13	5	E	12	4	E	0.3418 ± 0.0095	0.3188	6.7	0.3209	0.3190	6.1	6.7
923.54606	45	6	E	45	5	E	0.1935 ± 0.0050	0.1973	-2.0	0.2324	0.2350	-20.1	-21.4
923.61704	44	6	E	44	5	E	0.2009 ± 0.0052	0.1986	1.1	0.2351	0.2375	-17.0	-18.2
923.75420	42	6	E	42	5	E	0.2170 ± 0.0055	0.2172	-0.1	0.2423	0.2443	-11.7	-12.6
923.77233	49	3	E	48	2	E	0.1893 ± 0.0051	0.1805	4.6	0.2048	0.2066	-8.2	-9.1
923.82039	41	6	E	41	5	E	0.2225 ± 0.0056	0.2267	-1.9	0.2472	0.2490	-11.1	-11.9
923.88578	31	4	A2	30	3	A1	0.2965 ± 0.0073	0.3104	-4.7	0.3395	0.3380	-14.5	-14.0
923.94799	39	6	E	39	5	E	0.2299 ± 0.0058	0.2405	-4.6	0.2613	0.2630	-13.7	-14.4
923.98017	14	5	E	13	4	E	0.3202 ± 0.0079	0.3264	-1.9	0.3305	0.3286	-3.2	-2.6
924.00940	38	6	E	38	5	E	0.2493 ± 0.0063	0.2496	-0.1	0.2714	0.2731	-8.9	-9.5
924.06923	37	6	E	37	5	E	0.2593 ± 0.0065	0.2547	1.8	0.2833	0.2847	-9.3	-9.8
924.23917	34	6	E	34	5	E	0.2703 ± 0.0068	0.2781	-2.9	0.3244	0.3261	-20.0	-20.6
924.33332	32	4	A2	31	3	A1	0.3025 ± 0.0075	0.3140	-3.8	0.3300	0.3287	-9.1	-8.7
924.34454	32	6	E	32	5	E	0.2922 ± 0.0073	0.2925	-0.1	0.3497	0.3512	-19.7	-20.2
924.49073	29	6	E	29	5	E	0.3092 ± 0.0077	0.3160	-2.2	0.3760	0.3774	-21.6	-22.1
924.77912	33	4	A2	32	3	A1	0.2893 ± 0.0076	0.2965	-2.5	0.3189	0.3176	-10.2	-9.8
925.22316	34	4	A2	33	3	A1	0.2969 ± 0.0074	0.2923	1.5	0.3063	0.3052	-3.2	-2.8
925.66545	35	4	A2	34	3	A1	0.2861 ± 0.0071	0.2841	0.7	0.2928	0.2917	-2.3	-2.0
925.87564	18	5	E	17	4	E	0.3308 ± 0.0083	0.3470	-4.9	0.3599	0.3577	-8.8	-8.1
926.10598	36	4	A2	35	3	A1	0.2676 ± 0.0066	0.2746	-2.6	0.2788	0.2779	-4.2	-3.8
926.34581	19	5	E	18	4	E	0.3407 ± 0.0085	0.3494	-2.6	0.3643	0.3620	-6.9	-6.3
926.54473	37	4	A2	36	3	A1	0.2770 ± 0.0068	0.2681	3.2	0.2653	0.2646	4.2	4.5
926.81336	20	5	E	19	4	E	0.3539 ± 0.0088	0.3485	1.5	0.3677	0.3653	-3.9	-3.2
926.98172	38	4	A2	37	3	A1	0.2571 ± 0.0065	0.2602	-1.2	0.2530	0.2523	1.6	1.9
927.41692	39	4	A2	38	3	A1	0.2540 ± 0.0064	0.2536	0.2	0.2422	0.2417	4.6	4.8
927.85033	40	4	A2	39	3	A1	0.2451 ± 0.0061	0.2431	0.8	0.2334	0.2330	4.8	4.9
928.14157	6	6	E	5	5	E	0.1987 ± 0.0049	0.1933	2.7	0.2453	0.2443	-23.5	-22.9
928.28195	41	4	A2	40	3	A1	0.2282 ± 0.0057	0.2362	-3.5	0.2266	0.2264	0.7	0.8
928.66861	24	5	E	23	4	E	0.3443 ± 0.0087	0.3505	-1.8	0.3711	0.3687	-7.8	-7.1
928.71176	42	4	A2	41	3	A1	0.2300 ± 0.0058	0.2279	0.9	0.2213	0.2213	3.8	3.8
929.11717	8	6	E	7	5	E	0.2574 ± 0.0065	0.2414	6.2	0.2741	0.2716	-6.5	-5.5
929.13977	43	4	A2	42	3	A1	0.2315 ± 0.0059	0.2202	4.9	0.2172	0.2175	6.2	6.0
929.56597	44	4	A2	43	3	A1	0.2290 ± 0.0059	0.2177	4.9	0.2139	0.2145	6.6	6.3
929.58632	26	5	E	25	4	E	0.3521 ± 0.0091	0.3418	2.9	0.3674	0.3650	-4.3	-3.7
929.60313	9	6	E	8	5	E	0.2617 ± 0.0066	0.2593	0.9	0.2802	0.2778	-7.1	-6.2
930.41290	46	4	A2	45	3	A1	0.2010 ± 0.0051	0.2035	-1.2	0.2091	0.2103	-4.0	-4.6
931.01388	53	7	A2	53	6	A1	0.1469 ± 0.0041	0.1463	0.4	-	-	-	-
931.05169	12	6	E	11	5	E	0.2968 ± 0.0074	0.3003	-1.2	0.3066	0.3047	-3.3	-2.7
931.25250	48	4	A2	47	3	A1	0.1870 ± 0.0049	0.1839	1.7	0.2060	0.2076	-10.2	-11.0
931.26043	50	7	A2	50	6	A1	0.1671 ± 0.0045	0.1678	-0.4	-	-	-	-
931.40054	30	5	E	29	4	E	0.3229 ± 0.0082	0.3176	1.6	0.3470	0.3454	-7.5	-7.0
931.49253	47	7	A2	47	6	A1	0.1816 ± 0.0047	0.1801	0.8	-	-	-	-
931.53130	13	6	E	12	5	E	0.3014 ± 0.0075	0.3133	-3.9	0.3169	0.3150	-5.1	-4.5
931.84735	42	7	A2	42	6	A1	0.2050 ± 0.0057	0.2151	-4.9	0.2490	0.2516	-21.5	-22.7
931.84978	31	5	E	30	4	E	0.3205 ± 0.0085	0.3104	3.2	0.3391	0.3376	-5.8	-5.3

931.91353	41	7	A2	41	6	A1	0.2313 ± 0.0058	0.2258	2.4	0.2540	0.2564	-9.8	-10.9
931.97811	40	7	A2	40	6	A1	0.2216 ± 0.0056	0.2291	-3.4	0.2603	0.2626	-17.5	-18.5
932.04110	39	7	A2	39	6	A1	0.2337 ± 0.0059	0.2387	-2.1	0.2683	0.2706	-14.8	-15.8
932.08471	50	4	A2	49	3	A1	0.1867 ± 0.0049	0.1713	8.2	0.2038	0.2057	-9.2	-10.2
932.10251	38	7	A2	38	6	A1	0.2513 ± 0.0063	0.2469	1.8	0.2784	0.2807	-10.8	-11.7
932.16232	37	7	A2	37	6	A1	0.2590 ± 0.0064	0.2510	3.1	0.2904	0.2924	-12.1	-12.9
932.22054	36	7	A2	36	6	A1	0.2555 ± 0.0063	0.2585	-1.2	0.3034	0.3059	-18.7	-19.7
932.27718	35	7	A2	35	6	A1	0.2604 ± 0.0065	0.2544	2.3	0.3178	0.3197	-22.0	-22.8
932.29728	32	5	E	31	4	E	0.2927 ± 0.0074	0.3111	-6.3	0.3297	0.3283	-12.6	-12.2
932.33223	34	7	A2	34	6	A1	0.2728 ± 0.0068	0.2739	-0.4	0.3315	0.3339	-21.5	-22.4
932.43758	32	7	A2	32	6	A1	0.2972 ± 0.0074	0.2897	2.5	0.3568	0.3590	-20.1	-20.8
933.43319	17	6	E	16	5	E	0.3487 ± 0.0086	0.3385	2.9	0.3517	0.3495	-0.9	-0.2
933.90452	18	6	E	17	5	E	0.3531 ± 0.0088	0.3463	1.9	0.3577	0.3554	-1.3	-0.7
935.30843	21	6	E	20	5	E	0.3516 ± 0.0087	0.3538	-0.6	0.3683	0.3659	-4.7	-4.1
935.77304	22	6	E	21	5	E	0.3518 ± 0.0087	0.3475	1.2	0.3698	0.3673	-5.1	-4.4
936.23604	23	6	E	22	5	E	0.3553 ± 0.0089	0.3540	0.4	0.3704	0.3679	-4.2	-3.5
936.72387	7	7	A2	6	6	A1	0.1804 ± 0.0044	0.1888	-4.7	-	-	-	-
937.21116	8	7	A2	7	6	A1	0.2285 ± 0.0056	0.2197	3.9	0.2603	0.2582	-13.9	-13.0
937.52934	44	5	E	43	4	E	0.2070 ± 0.0053	0.2145	-3.6	0.2139	0.2144	-3.3	-3.6
937.61452	26	6	E	25	5	E	0.3369 ± 0.0084	0.3362	0.2	0.3665	0.3641	-8.8	-8.1
937.61480	26	6	E	25	5	E	0.3409 ± 0.0084	0.3362	1.4	0.3665	0.3641	-7.5	-6.8
937.69615	9	7	A2	8	6	A1	0.2389 ± 0.0059	0.2415	-1.1	0.2709	0.2687	-13.4	-12.5
937.69782	9	7	A1	8	6	A2	0.2377 ± 0.0059	0.2415	-1.6	0.2709	0.2687	-14.0	-13.0
938.18018	10	7	A2	9	6	A1	0.2603 ± 0.0064	0.2649	-1.8	0.2803	0.2782	-7.7	-6.9
938.66429	11	7	A2	10	6	A1	0.2833 ± 0.0070	0.2650	6.5	0.2902	0.2883	-2.4	-1.8
939.14374	12	7	A2	11	6	A1	0.2937 ± 0.0072	0.2896	1.4	0.3009	0.2991	-2.5	-1.8
939.62470	13	7	A2	12	6	A1	0.3085 ± 0.0076	0.3066	0.6	0.3118	0.3100	-1.1	-0.5
940.10111	14	7	A2	13	6	A1	0.3144 ± 0.0077	0.3133	0.3	0.3224	0.3205	-2.5	-1.9
940.57734	15	7	A2	14	6	A1	0.3310 ± 0.0082	0.3282	0.8	0.3322	0.3302	-0.4	0.2
941.52500	17	7	A2	16	6	A1	0.3349 ± 0.0082	0.3324	0.7	0.3486	0.3464	-4.1	-3.4
941.99608	18	7	A2	17	6	A1	0.3466 ± 0.0085	0.3455	0.3	0.3549	0.3526	-2.4	-1.7
942.93357	20	7	A2	19	6	A1	0.3427 ± 0.0084	0.3474	-1.4	0.3638	0.3614	-6.2	-5.5
943.39981	21	7	A2	20	6	A1	0.3562 ± 0.0088	0.3515	1.3	0.3665	0.3640	-2.9	-2.2
944.32721	23	7	A2	22	6	A1	0.3553 ± 0.0088	0.3528	0.7	0.3689	0.3663	-3.8	-3.1
944.78836	24	7	A2	23	6	A1	0.3390 ± 0.0084	0.3354	1.1	0.3688	0.3662	-8.8	-8.0
945.13067	43	6	E	42	5	E	0.2225 ± 0.0057	0.2172	2.4	0.2173	0.2173	2.3	2.3
945.24782	25	7	A2	24	6	A1	0.3364 ± 0.0083	0.3358	0.2	0.3676	0.3650	-9.3	-8.5
945.24816	25	7	A1	24	6	A2	0.3358 ± 0.0083	0.3358	0.0	0.3676	0.3650	-9.5	-8.7
945.70558	26	7	A2	25	6	A1	0.3360 ± 0.0083	0.3293	2.0	0.3654	0.3629	-8.7	-8.0
946.16162	27	7	A2	26	6	A1	0.3348 ± 0.0082	0.3255	2.8	0.3622	0.3598	-8.2	-7.5
946.61601	28	7	A2	27	6	A1	0.3296 ± 0.0081	0.3276	0.6	0.3578	0.3556	-8.6	-7.9
947.06885	29	7	A2	28	6	A1	0.3225 ± 0.0080	0.3173	1.6	0.3524	0.3504	-9.3	-8.7
947.51970	30	7	A2	29	6	A1	0.3151 ± 0.0078	0.3142	0.3	0.3459	0.3440	-9.8	-9.2
947.96883	31	7	A2	30	6	A1	0.3118 ± 0.0077	0.3103	0.5	0.3381	0.3363	-8.4	-7.9
948.41621	32	7	A2	31	6	A1	0.3004 ± 0.0074	0.3029	-0.8	0.3289	0.3272	-9.5	-8.9
948.86185	33	7	A2	32	6	A1	0.2929 ± 0.0072	0.2897	1.1	0.3180	0.3163	-8.6	-8.0
949.74788	35	7	A2	34	6	A1	0.2798 ± 0.0069	0.2739	2.1	0.2923	0.2908	-4.5	-3.9
950.18825	36	7	A2	35	6	A1	0.2657 ± 0.0066	0.2544	4.3	0.2785	0.2772	-4.8	-4.3
950.62685	37	7	A2	36	6	A1	0.2667 ± 0.0066	0.2585	3.1	0.2651	0.2639	0.6	1.0
951.06367	38	7	A2	37	6	A1	0.2507 ± 0.0062	0.2510	-0.1	0.2529	0.2518	-0.9	-0.4

La **Table B.2** représente les résultats des coefficients d'élargissements par N<sub>2</sub> de la bande ν<sub>6</sub> de CH<sub>3</sub>I avec :

*Position* : Fréquence de la raie en cm<sup>-1</sup>.

*J'', K''* : Nombres quantiques rotationnels de l'état supérieur.

*J', K'* : Nombres quantiques rotationnels de l'état inférieur.

*Sym* : Symétrie A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> et E.

$\gamma_{N_2,mes}$  : Coefficients d'élargissement mesurés par N<sub>2</sub> (en cm<sup>-1</sup>atm<sup>-1</sup>) et leurs incertitudes.

$\gamma_{N_2,emp}$  : Coefficients d'élargissement calculés par N<sub>2</sub> (en cm<sup>-1</sup>atm<sup>-1</sup>) en utilisant l'Eq. (3.18).

$\gamma_{N_2,Pb}$  : Coefficients d'élargissement calculés par N<sub>2</sub> (en cm<sup>-1</sup>atm<sup>-1</sup>) en utilisant une trajectoire parabolique.

$\gamma_{N_2,Ex}$  : Coefficients d'élargissement calculés par N<sub>2</sub> (en cm<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>) en utilisant une trajectoire exacte.

% : Différences  $[(\gamma_{mea}-\gamma_{calc})/\gamma_{mea}]\times 100$  entre les coefficients d'élargissement mesurés et calculés par N<sub>2</sub>.

**Table B. 2 - Coefficients d'élargissement par N<sub>2</sub> de CH<sub>3</sub>I dans la bande ν<sub>6</sub>.**

<i>Position</i>	<i>J''</i>	<i>K''</i>	<i>Attribution</i>			$\gamma_{N_2,mes.}$	$\gamma_{N_2}$ (emp)	%	$\gamma_{N_2}$ (Pb)	$\gamma_{N_2}$ (Ex)	%	%	
			<i>sym</i>	<i>J'</i>	<i>K'</i>								<i>sym</i>
824.42986	30	5	A2	31	6	A1	0.1002 ± 0.0026	0.0916	8.6	0.1026	0.0983	-2.4	1.9
833.49902	13	5	A2	14	6	A1	0.1152 ± 0.0030	0.1127	2.2	0.1162	0.1143	-0.9	0.8
834.53863	11	5	A2	12	6	A1	0.1190 ± 0.0029	0.1188	0.2	0.1168	0.1156	1.8	2.9
835.05421	10	5	A2	11	6	A1	0.1064 ± 0.0028	0.1101	-3.5	0.1168	0.1164	-9.8	-9.4
835.56946	9	5	A2	10	6	A1	0.1164 ± 0.0033	0.1148	1.4	0.1163	0.1165	0.1	-0.1
836.08351	8	5	A2	9	6	A1	0.1147 ± 0.0030	0.1115	2.8	0.1153	0.1161	-0.5	-1.2
836.59866	7	5	A1	8	6	A2	0.1187 ± 0.0031	0.1095	7.8	0.1132	0.1147	4.6	3.4
837.10794	6	5	A2	7	6	A1	0.1074 ± 0.0028	0.1084	-0.9	0.1089	0.1113	-1.4	-3.6
837.61722	5	5	A1	6	6	A2	0.0913 ± 0.0024	0.0980	-7.3	0.0966	0.0988	-5.8	-8.2
838.72151	17	4	E	18	5	E	0.1021 ± 0.0027	0.0986	3.4	0.1136	0.1098	-11.3	-7.5
839.24799	16	4	E	17	5	E	0.1234 ± 0.0037	0.1221	1.1	0.1145	0.1110	7.2	10.0
839.35052	40	5	A2	40	6	A1	0.0900 ± 0.0026	0.0865	3.9	0.0979	0.0925	-8.8	-2.8
839.39468	43	2	A1	44	3	A2	0.0882 ± 0.0025	0.0917	-4.0	0.0966	0.0904	-9.5	-2.5
839.41373	39	5	A2	39	6	A1	0.0873 ± 0.0022	0.0879	-0.7	0.0983	0.0930	-12.6	-6.5
839.47534	38	5	A1	38	6	A2	0.0860 ± 0.0028	0.0851	1.0	0.1026	0.0979	-19.3	-13.8
839.53536	37	5	A1	37	6	A2	0.0905 ± 0.0024	0.0962	-6.3	0.0992	0.0941	-9.6	-4.0
839.81149	32	5	A2	32	6	A1	0.0815 ± 0.0024	0.0812	0.4	0.1017	0.0972	-24.8	-19.3
840.81695	13	4	E	14	5	E	0.1091 ± 0.0031	0.1149	-5.3	0.1168	0.1144	-7.1	-4.9
841.08126	40	2	A2	41	3	A1	0.0853 ± 0.0027	0.0926	-8.6	0.0978	0.0920	-14.7	-7.9
841.31415	26	3	E	27	4	E	0.1019 ± 0.0034	0.1078	-5.8	0.1055	0.1009	-3.5	1.0
841.64068	39	2	A2	40	3	A1	0.0985 ± 0.0029	0.1015	-3.0	0.1034	0.0985	-5.0	0.0
841.85362	25	3	E	26	4	E	0.1096 ± 0.0028	0.1049	4.3	0.1063	0.1017	3.0	7.2
842.19869	38	2	A2	39	3	A1	0.1042 ± 0.0030	0.0979	6.0	0.0986	0.0931	5.4	10.7
842.37398	10	4	E	11	5	E	0.1162 ± 0.0033	0.1147	1.3	0.1182	0.1172	-1.7	-0.9
842.39164	24	3	E	25	4	E	0.1132 ± 0.0033	0.1080	4.6	0.1072	0.1024	5.3	9.5
842.75530	37	2	A2	38	3	A1	0.0962 ± 0.0025	0.1019	-5.9	0.0990	0.0937	-2.9	2.6
842.88841	9	4	E	10	5	E	0.1165 ± 0.0034	0.1190	-2.1	0.1182	0.1176	-1.5	-0.9
843.86431	35	2	A2	36	3	A1	0.0958 ± 0.0024	0.0909	5.1	0.1000	0.0948	-4.4	1.0
843.91661	7	4	E	8	5	E	0.1207 ± 0.0032	0.1168	3.2	0.1170	0.1176	3.1	2.6
844.42601	6	4	E	7	5	E	0.1105 ± 0.0040	0.1154	-4.4	0.1152	0.1164	-4.3	-5.3
844.93585	5	4	E	6	5	E	0.1243 ± 0.0036	0.1118	10.1	0.1112	0.1134	10.5	8.8
844.96767	33	2	A2	34	3	A1	0.1012 ± 0.0027	0.1036	-2.4	0.1010	0.0960	0.2	5.1
845.05952	19	3	E	20	4	E	0.1207 ± 0.0032	0.1129	6.5	0.1118	0.1073	7.4	11.1
845.44322	4	4	E	5	5	E	0.0844 ± 0.0029	0.0853	-1.1	0.0997	0.1020	-18.1	-20.9
846.06536	31	2	A2	32	3	A1	0.1103 ± 0.0029	0.1075	2.5	0.1021	0.0973	7.4	11.8
846.11733	17	3	E	18	4	E	0.1115 ± 0.0032	0.1124	-0.8	0.1137	0.1095	-2.0	1.8
846.61206	30	2	A2	31	3	A1	0.1165 ± 0.0039	0.1059	9.1	0.1027	0.0979	11.8	16.0
846.67048	40	4	E	40	5	E	0.0906 ± 0.0028	0.0926	-2.2	0.0979	0.0924	-8.1	-2.0
847.13135	32	4	E	32	5	E	0.0798 ± 0.0024	0.0919	-15.2	0.1017	0.0971	-27.4	-21.7
847.16737	15	3	E	16	4	E	0.1100 ± 0.0030	0.1071	2.6	0.1156	0.1120	-5.1	-1.8

847.18179	31	4	E	31	5	E	0.1012 ± 0.0028	0.0975	3.7	0.1023	0.0977	-1.1	3.5
847.23064	30	4	E	30	5	E	0.0723 ± 0.0019	0.0717	0.9	0.1029	0.0984	-42.3	-36.1
847.27790	29	4	E	29	5	E	0.0872 ± 0.0029	0.0966	-10.8	0.1036	0.0991	-18.8	-13.6
847.32355	28	4	E	28	5	E	0.1052 ± 0.0034	0.1038	1.3	0.1005	0.0955	4.5	9.2
847.70117	28	2	A2	29	3	A1	0.1024 ± 0.0044	0.1040	-1.6	0.1041	0.0993	-1.7	3.0
848.21232	13	3	E	14	4	E	0.1071 ± 0.0029	0.1166	-8.9	0.1173	0.1144	-9.5	-6.8
848.24357	27	2	A2	28	3	A1	0.1043 ± 0.0026	0.1070	-2.6	0.1048	0.0999	-0.5	4.2
848.62580	40	1	E	41	2	E	0.0912 ± 0.0026	0.0931	-2.1	0.0978	0.0920	-7.2	-0.9
848.73253	12	3	E	13	4	E	0.1161 ± 0.0031	0.1138	2.0	0.1180	0.1155	-1.6	0.5
848.78453	26	2	A2	27	3	A1	0.1080 ± 0.0026	0.1086	-0.6	0.1055	0.1008	2.3	6.7
849.18526	39	1	E	40	2	E	0.1128 ± 0.0037	0.1043	7.5	0.0982	0.0926	12.9	17.9
849.25216	11	3	E	12	4	E	0.1225 ± 0.0032	0.1200	2.0	0.1187	0.1164	3.1	5.0
849.32404	25	2	A2	26	3	A1	0.1056 ± 0.0042	0.1054	0.2	0.1064	0.1015	-0.8	3.9
849.74332	38	1	E	39	2	E	0.1100 ± 0.0033	0.0997	9.4	0.0986	0.0931	10.4	15.4
849.76837	10	3	E	11	4	E	0.1106 ± 0.0028	0.1185	-7.1	0.1192	0.1176	-7.8	-6.3
849.86210	24	2	A2	25	3	A1	0.1101 ± 0.0029	0.1100	0.1	0.1072	0.1022	2.6	7.2
850.28399	9	3	E	10	4	E	0.1204 ± 0.0035	0.1225	-1.7	0.1195	0.1183	0.7	1.7
850.79806	8	3	E	9	4	E	0.1180 ± 0.0031	0.1207	-2.3	0.1197	0.1189	-1.4	-0.8
850.93385	22	2	A1	23	3	A2	0.1021 ± 0.0027	0.1097	-7.4	0.1090	0.1040	-6.8	-1.9
851.31240	7	3	E	8	4	E	0.1227 ± 0.0033	0.1228	-0.1	0.1195	0.1191	2.6	2.9
851.46754	21	2	A2	22	3	A1	0.1138 ± 0.0031	0.1124	1.2	0.1099	0.1051	3.4	7.6
852.33340	5	3	E	6	4	E	0.1144 ± 0.0033	0.1231	-7.6	0.1175	0.1183	-2.7	-3.4
852.83900	4	3	E	5	4	E	0.0945 ± 0.0029	0.1040	-10.	0.1139	0.1155	-20.5	-22.2
853.58726	17	2	A2	18	3	A1	0.1126 ± 0.0030	0.1232	-9.4	0.1139	0.1092	-1.2	3.0
854.06678	40	3	E	40	4	E	0.0936 ± 0.0027	0.0976	-4.3	0.0979	0.0923	-4.6	1.4
854.12997	39	3	E	39	4	E	0.1094 ± 0.0027	0.0953	12.9	0.1064	0.1013	2.7	7.4
854.15701	30	1	E	31	2	E	0.1034 ± 0.0026	0.1086	-5.0	0.1027	0.0978	0.7	5.4
854.19156	38	3	E	38	4	E	0.0916 ± 0.0027	0.0976	-6.6	0.0988	0.0934	-7.9	-2.0
854.25155	37	3	E	37	4	E	0.0977 ± 0.0030	0.0968	0.9	0.0992	0.0940	-1.5	3.8
854.36674	35	3	E	35	4	E	0.0992 ± 0.0023	0.0979	1.3	0.0990	0.0936	0.2	5.6
854.42195	34	3	E	34	4	E	0.1005 ± 0.0034	0.1023	-1.8	0.0970	0.0910	3.5	9.5
854.52759	32	3	E	32	4	E	0.1059 ± 0.0033	0.1007	4.9	0.1018	0.0970	3.9	8.4
854.57802	31	3	E	31	4	E	0.0941 ± 0.0028	0.1022	-8.6	0.1023	0.0976	-8.7	-3.7
854.70232	29	1	E	30	2	E	0.0985 ± 0.0027	0.0967	1.8	0.0982	0.0926	0.3	6.0
856.20384	12	2	A1	13	3	A2	0.1196 ± 0.0029	0.1154	3.5	0.1185	0.1154	0.9	3.5
856.32962	26	1	E	27	2	E	0.0993 ± 0.0026	0.1092	-10.0	0.1056	0.1006	-6.3	-1.3
856.72263	11	2	A1	12	3	A2	0.1278 ± 0.0031	0.1204	5.8	0.1192	0.1165	6.7	8.8
857.23957	10	2	A1	11	3	A2	0.1349 ± 0.0036	0.1214	10.0	0.1199	0.1179	11.1	12.6
857.40725	24	1	E	25	2	E	0.1010 ± 0.0025	0.1114	-10.3	0.1072	0.1021	-6.1	-1.1
857.75564	9	2	A1	10	3	A2	0.1194 ± 0.0031	0.1252	-4.9	0.1204	0.1187	-0.8	0.6
858.26937	8	2	A1	9	3	A2	0.1200 ± 0.0029	0.1239	-3.3	0.1208	0.1195	-0.7	0.4
858.59969	49	1	A2	50	0	A1	0.0884 ± 0.0028	0.0846	4.3	0.0946	0.0876	-7.0	0.9
858.78192	7	2	A1	8	3	A2	0.1238 ± 0.0033	0.1275	-3.0	0.1211	0.1199	2.2	3.2
859.01279	21	1	E	22	2	E	0.1139 ± 0.0028	0.1128	1.0	0.1100	0.1048	3.4	8.0
859.18098	48	1	A1	49	0	A2	0.0901 ± 0.0034	0.0911	-1.1	0.0949	0.0880	-5.3	2.3
859.54504	20	1	E	21	2	E	0.1116 ± 0.0027	0.1062	4.8	0.1109	0.1058	0.6	5.2
859.57969	34	0	E	35	1	E	0.1074 ± 0.0033	0.1030	4.1	0.1005	0.0954	6.4	11.2
859.80338	5	2	A1	6	3	A2	0.1398 ± 0.0036	0.1319	5.7	0.1209	0.1204	13.5	13.9
860.68041	32	0	E	33	1	E	0.1016 ± 0.0025	0.0992	2.4	0.1016	0.0966	0.0	4.9
860.97510	48	2	A2	48	3	A1	0.1015 ± 0.0026	0.0963	5.1	0.1041	0.0994	-2.6	2.1
861.05116	47	2	A2	47	3	A1	0.0878 ± 0.0025	0.0921	-4.9	0.0954	0.0887	-8.7	-1.0
861.13294	17	1	E	18	2	E	0.1298 ± 0.0037	0.1309	-0.8	0.1140	0.1090	12.2	16.0
861.22863	31	0	E	32	1	E	0.1164 ± 0.0029	0.1153	0.9	0.1021	0.0972	12.3	16.5
861.26964	44	2	A2	44	3	A1	0.0840 ± 0.0022	0.0917	-9.2	0.0964	0.0902	-14.8	-7.4
861.40725	42	2	A2	42	3	A1	0.0947 ± 0.0023	0.0918	3.1	0.0990	0.0935	-4.5	1.3
861.47364	41	2	A2	41	3	A1	0.0939 ± 0.0023	0.0926	1.4	0.0995	0.0942	-6.0	-0.3
861.60163	39	2	A2	39	3	A1	0.0901 ± 0.0034	0.0979	-8.7	0.0984	0.0928	-9.2	-3.0
861.66322	38	2	A2	38	3	A1	0.1093 ± 0.0036	0.1019	6.8	0.0988	0.0933	9.6	14.6
861.72321	37	2	A2	37	3	A1	0.1012 ± 0.0032	0.0970	4.2	0.0992	0.0939	2.0	7.2
861.78160	36	2	A2	36	3	A1	0.0839 ± 0.0021	0.0909	-8.3	0.0997	0.0945	-18.8	-12.6
861.83840	35	2	A2	35	3	A1	0.0966 ± 0.0030	0.1002	-3.7	0.1002	0.0951	-3.7	1.6
861.94721	33	2	A2	33	3	A1	0.0967 ± 0.0026	0.0951	1.7	0.1012	0.0963	-4.7	0.4
861.99923	32	2	A2	32	3	A1	0.1024 ± 0.0025	0.1075	-5.0	0.1018	0.0969	0.6	5.4
862.09850	30	2	A2	30	3	A1	0.0930 ± 0.0026	0.0907	2.5	0.1030	0.0982	-10.8	-5.6
862.14575	29	2	A2	29	3	A1	0.1210 ± 0.0033	0.1040	14.0	0.1036	0.0989	14.4	18.3
863.22900	13	1	E	14	2	E	0.1303 ± 0.0039	0.1189	8.7	0.1178	0.1142	9.6	12.4
863.74932	12	1	E	13	2	E	0.1211 ± 0.0039	0.1166	3.7	0.1187	0.1154	2.0	4.7
864.08990	18	3	E	17	4	E	0.1357 ± 0.0039	0.1298	4.3	0.1138	0.1095	16.1	19.3
864.34240	39	1	A2	40	0	A1	0.1130 ± 0.0030	0.1065	5.8	0.0982	0.0926	13.1	18.1
864.48778	25	0	E	26	1	E	0.1094 ± 0.0026	0.1060	3.1	0.0983	0.0928	10.1	15.2
864.55956	19	3	E	18	4	E	0.1020 ± 0.0025	0.1124	-10.2	0.1126	0.1083	-10.4	-6.2
864.78551	10	1	E	11	2	E	0.1364 ± 0.0054	0.1235	9.5	0.1203	0.1180	11.8	13.5
865.47206	37	1	A2	38	0	A1	0.1052 ± 0.0034	0.1075	-2.2	0.0991	0.0936	5.8	11.0
865.49382	21	3	E	20	4	E	0.1119 ± 0.0028	0.1129	-0.9	0.1056	0.1008	5.6	9.9
865.81530	8	1	E	9	2	E	0.1275 ± 0.0035	0.1262	1.0	0.1215	0.1197	4.7	6.1

867.15459	34	1	A1	35	0	A2	0.1030 ± 0.0027	0.1033	-0.3	0.1005	0.0954	2.4	7.4
868.59689	47	1	E	47	2	E	0.0970 ± 0.0026	0.0930	4.1	0.0954	0.0887	1.6	8.6
868.67136	46	1	E	46	2	E	0.1125 ± 0.0031	0.1059	5.9	0.1180	0.1153	-4.9	-2.5
868.95310	42	1	E	42	2	E	0.0882 ± 0.0027	0.0926	-5.0	0.1005	0.0957	-13.9	-8.5
870.84818	13	0	E	14	1	E	0.1256 ± 0.0035	0.1195	4.9	0.1179	0.1141	6.1	9.2
871.09112	17	2	A2	16	3	A1	0.1106 ± 0.0027	0.1130	-2.2	0.1147	0.1105	-3.7	0.1
871.36863	12	0	E	13	1	E	0.1156 ± 0.0033	0.1172	-1.4	0.1188	0.1153	-2.8	0.3
871.39993	34	3	E	33	4	E	0.0922 ± 0.0024	0.0915	0.8	0.1009	0.0960	-9.4	-4.1
872.50018	20	2	A1	19	3	A2	0.1122 ± 0.0027	0.1125	-0.3	0.1117	0.1069	0.4	4.7
873.73915	22	1	A1	23	0	A2	0.1092 ± 0.0027	0.1145	-4.9	0.1091	0.1037	0.1	5.0
873.89431	23	2	A2	22	3	A1	0.1142 ± 0.0030	0.1124	1.6	0.1088	0.1041	4.7	8.8
873.92896	36	2	E	37	1	E	0.0939 ± 0.0025	0.0973	-3.6	0.1112	0.1138	-18.4	-21.2
873.94849	7	0	E	8	1	E	0.1333 ± 0.0037	0.1328	0.4	0.1225	0.1205	8.1	9.6
874.02589	40	3	E	39	4	E	0.0928 ± 0.0026	0.0953	-2.7	0.0981	0.0925	-5.7	0.3
874.45867	6	0	E	7	1	E	0.1254 ± 0.0037	0.1307	-4.2	0.1230	0.1208	1.9	3.7
875.27287	26	2	A2	25	3	A1	0.1097 ± 0.0027	0.1100	-0.3	0.1062	0.1013	3.2	7.7
875.72899	27	2	A2	26	3	A1	0.1189 ± 0.0036	0.1272	-7.0	0.1054	0.1006	11.4	15.4
876.18335	28	2	A2	27	3	A1	0.1234 ± 0.0033	0.1086	12.0	0.1047	0.0999	15.2	19.0
876.21480	47	0	E	47	1	E	0.0836 ± 0.0027	0.0936	-12.0	0.0954	0.0887	-14.1	-6.1
876.28938	46	0	E	46	1	E	0.1130 ± 0.0033	0.1078	4.6	0.1062	0.1015	6.0	10.2
878.31883	28	2	E	29	1	E	0.1019 ± 0.0026	0.1077	-5.7	0.1041	0.0992	-2.2	2.6
878.40920	42	3	E	43	2	E	0.0895 ± 0.0026	0.1036	-15.8	0.0970	0.0909	-8.4	-1.6
878.52144	13	1	A2	14	0	A1	0.1101 ± 0.0029	0.1197	-8.7	0.1185	0.1154	-7.6	-4.8
878.63780	17	1	E	16	2	E	0.1140 ± 0.0028	0.1173	-2.9	0.1148	0.1103	-0.7	3.2
879.10941	18	1	E	17	2	E	0.1457 ± 0.0043	0.1399	4.0	0.1138	0.1089	21.9	25.3
880.08514	10	1	A1	11	0	A2	0.1278 ± 0.0031	0.1251	2.1	0.1205	0.1180	5.7	7.7
880.19430	37	2	A2	36	3	A1	0.0963 ± 0.0023	0.0909	5.6	0.0994	0.0941	-3.2	2.3
880.51344	21	1	E	20	2	E	0.1137 ± 0.0031	0.1151	-1.2	0.1108	0.1056	2.6	7.1
880.97808	22	1	E	21	2	E	0.1006 ± 0.0030	0.1062	-5.6	0.1098	0.1048	-9.1	-4.2
881.06615	39	2	A2	38	3	A1	0.1073 ± 0.0027	0.1019	5.0	0.0985	0.0930	8.2	13.3
881.11869	8	1	A1	9	0	A2	0.1297 ± 0.0032	0.1280	1.3	0.1219	0.1199	6.0	7.6
881.45273	7	0	E	6	1	E	0.1417 ± 0.0049	0.1420	-0.2	0.1230	0.1216	13.2	14.2
882.42755	9	0	E	8	1	E	0.1422 ± 0.0037	0.1328	6.6	0.1218	0.1200	14.3	15.6
883.27583	27	1	E	26	2	E	0.1050 ± 0.0027	0.1058	-0.8	0.1054	0.1005	-0.4	4.3
883.39449	11	0	E	10	1	E	0.1362 ± 0.0045	0.1284	5.7	0.1204	0.1180	11.6	13.4
883.47905	47	4	A2	48	3	A1	0.0877 ± 0.0027	0.0963	-9.8	0.0952	0.0886	-8.6	-1.0
883.85594	51	1	A1	51	0	A2	0.1016 ± 0.0029	0.1001	1.5	0.1062	0.1013	-4.5	0.3
883.92678	50	1	A2	50	0	A1	0.0842 ± 0.0029	0.0846	-0.5	0.0944	0.0875	-12.1	-3.9
883.96684	32	3	E	33	2	E	0.0932 ± 0.0026	0.0977	-4.8	0.1016	0.0966	-9.0	-3.6
883.99619	49	1	A1	49	0	A2	0.0881 ± 0.0025	0.0911	-3.4	0.0947	0.0878	-7.5	0.3
884.04789	46	4	A2	47	3	A1	0.0835 ± 0.0029	0.0921	-10.3	0.0956	0.0890	-14.5	-6.6
884.06066	46	2	A2	45	3	A1	0.1031 ± 0.0035	0.0993	3.7	0.0959	0.0895	7.0	13.2
885.97626	33	1	E	32	2	E	0.1140 ± 0.0028	0.1124	1.4	0.1015	0.0965	11.0	15.4
886.30959	42	4	A2	43	3	A1	0.1005 ± 0.0030	0.1004	0.1	0.0999	0.0947	0.6	5.8
887.23378	26	3	E	27	2	E	0.1119 ± 0.0029	0.1092	2.4	0.1107	0.1061	1.1	5.2
887.30280	36	1	E	35	2	E	0.1005 ± 0.0030	0.1019	-1.4	0.1007	0.0957	-0.2	4.8
887.43220	40	4	A2	41	3	A1	0.0883 ± 0.0022	0.0926	-4.9	0.0978	0.0920	-10.8	-4.2
888.37301	9	2	E	10	1	E	0.1442 ± 0.0039	0.1284	11.0	0.1210	0.1189	16.1	17.5
888.59768	22	0	E	21	1	E	0.1047 ± 0.0032	0.1097	-4.8	0.1098	0.1047	-4.9	0.0
888.61333	39	1	E	38	2	E	0.1004 ± 0.0031	0.1050	-4.6	0.0985	0.0930	1.9	7.4
888.88717	8	2	E	9	1	E	0.1378 ± 0.0035	0.1276	7.4	0.1215	0.1198	11.8	13.1
889.47803	41	1	E	40	2	E	0.0983 ± 0.0026	0.1043	-6.1	0.0977	0.0920	0.6	6.4
889.62475	8	1	A1	7	0	A2	0.1393 ± 0.0037	0.1314	5.7	0.1224	0.1206	12.1	13.4
889.66080	36	4	A2	37	3	A1	0.1008 ± 0.0028	0.0970	3.8	0.0995	0.0943	1.3	6.4
890.59188	10	1	A1	9	0	A2	0.1242 ± 0.0033	0.1280	-3.1	0.1211	0.1192	2.5	4.0
890.76672	34	4	A2	35	3	A1	0.1052 ± 0.0029	0.1002	4.8	0.1043	0.0998	0.9	5.1
890.89546	27	0	E	26	1	E	0.1086 ± 0.0026	0.1060	2.4	0.1054	0.1004	2.9	7.6
891.07296	11	1	A2	10	0	A1	0.1254 ± 0.0031	0.1287	-2.6	0.1204	0.1180	4.0	5.9
891.52199	49	2	E	49	1	E	0.0976 ± 0.0026	0.0904	7.4	0.0947	0.0878	3.0	10.0
891.55185	12	1	A1	11	0	A2	0.1220 ± 0.0030	0.1251	-2.5	0.1196	0.1169	2.0	4.2
892.25350	30	0	E	29	1	E	0.1017 ± 0.0030	0.1077	-5.9	0.0999	0.0952	1.8	6.4
893.91880	17	1	A2	16	0	A1	0.1198 ± 0.0031	0.1206	-0.7	0.1181	0.1155	1.4	3.6
894.03977	34	0	E	33	1	E	0.1022 ± 0.0028	0.0992	2.9	0.1009	0.0958	1.3	6.3
894.05057	28	4	A2	29	3	A1	0.1015 ± 0.0027	0.1040	-2.5	0.0977	0.0919	3.7	9.5
894.13223	13	3	E	14	2	E	0.1204 ± 0.0030	0.1189	1.2	0.1177	0.1143	2.2	5.1
894.59288	27	4	A2	28	3	A1	0.1011 ± 0.0027	0.1070	-5.8	0.1048	0.1001	-3.7	1.0
894.65243	12	3	E	13	2	E	0.1101 ± 0.0027	0.1166	-5.9	0.1180	0.1141	-7.2	-3.6
894.92231	36	0	E	35	1	E	0.1069 ± 0.0029	0.1030	3.6	0.0999	0.0947	6.5	11.4
895.17107	11	3	E	12	2	E	0.1195 ± 0.0033	0.1207	-1.0	0.1192	0.1165	0.3	2.5
896.21120	24	4	A2	25	3	A1	0.1265 ± 0.0043	0.1100	13.0	0.1072	0.1026	15.3	18.9
896.23935	22	1	A1	21	0	A2	0.1203 ± 0.0034	0.1108	7.9	0.1098	0.1047	8.7	13.0
896.69783	23	1	A2	22	0	A1	0.1138 ± 0.0028	0.1131	0.6	0.1089	0.1037	4.3	8.9
896.90683	7	2	E	6	1	E	0.1449 ± 0.0039	0.1420	2.0	0.1224	0.1213	15.5	16.3
897.07293	37	5	E	38	4	E	0.0972 ± 0.0027	0.0976	-0.4	0.0990	0.0938	-1.9	3.5
897.09732	41	0	E	40	1	E	0.1015 ± 0.0029	0.1059	-4.3	0.0977	0.0919	3.7	9.5

897.15442	24	1	A1	23	0	A2	0.1196 ± 0.0032	0.1145	4.3	0.1080	0.1027	9.7	14.1
897.39302	8	2	E	7	1	E	0.1273 ± 0.0033	0.1307	-2.7	0.1220	0.1205	4.2	5.3
898.18156	35	5	E	36	4	E	0.0849 ± 0.0024	0.0867	-2.1	0.1000	0.0950	-17.8	-11.9
898.36413	10	2	E	9	1	E	0.1208 ± 0.0032	0.1276	-5.6	0.1209	0.1191	-0.1	1.4
898.38056	44	0	E	43	1	E	0.1068 ± 0.0034	0.1055	1.2	0.0966	0.0903	9.6	15.4
898.51279	27	1	A2	26	0	A1	0.1021 ± 0.0025	0.1061	-3.9	0.1054	0.1004	-3.2	1.7
898.73376	34	5	E	35	4	E	0.0897 ± 0.0024	0.0979	-9.1	0.1005	0.0956	-12.0	-6.6
898.80463	45	0	E	44	1	E	0.1096 ± 0.0036	0.1047	4.5	0.0962	0.0899	12.2	18.0
898.84831	11	2	E	10	1	E	0.1269 ± 0.0032	0.1284	-1.2	0.1202	0.1180	5.3	7.0
899.19219	51	3	E	51	2	E	0.0908 ± 0.0024	0.0935	-3.0	0.0941	0.0870	-3.6	4.1
899.27274	50	3	E	50	2	E	0.0767 ± 0.0024	0.0828	-8.0	0.0944	0.0875	-23.1	-14.1
899.32855	12	2	E	11	1	E	0.1255 ± 0.0031	0.1247	0.6	0.1194	0.1169	4.9	6.9
899.35170	49	3	E	49	2	E	0.0877 ± 0.0027	0.0882	-0.6	0.0947	0.0879	-8.0	-0.2
899.42905	48	3	E	48	2	E	0.1002 ± 0.0026	0.0971	3.1	0.0951	0.0883	5.1	11.9
899.50480	47	3	E	47	2	E	0.1010 ± 0.0026	0.0930	7.9	0.1003	0.0957	0.7	5.2
899.79183	43	3	E	43	2	E	0.1069 ± 0.0032	0.1036	3.1	0.0968	0.0907	9.4	15.2
899.92578	41	3	E	41	2	E	0.0993 ± 0.0029	0.0931	6.2	0.0976	0.0917	1.7	7.7
899.93574	17	4	A2	18	3	A1	0.1357 ± 0.0044	0.1232	9.2	0.1136	0.1095	16.3	19.3
899.99036	40	3	E	40	2	E	0.1059 ± 0.0031	0.1043	1.5	0.0980	0.0923	7.5	12.8
900.05336	39	3	E	39	2	E	0.1029 ± 0.0033	0.0997	3.1	0.1061	0.1020	-3.1	0.9
901.71089	17	2	E	16	1	E	0.1253 ± 0.0038	0.1198	4.4	0.1148	0.1103	8.4	12.0
902.01731	28	5	E	29	4	E	0.0950 ± 0.0028	0.1007	-6.0	0.1041	0.0996	-9.6	-4.8
902.03136	13	4	A2	14	3	A1	0.1169 ± 0.0035	0.1179	-0.9	0.1174	0.1144	-0.4	2.1
902.48400	36	1	A1	35	0	A2	0.1035 ± 0.0025	0.1033	0.2	0.0999	0.0947	3.5	8.5
902.55144	12	4	A2	13	3	A1	0.1198 ± 0.0031	0.1154	3.7	0.1148	0.1103	4.2	7.9
902.91549	37	1	A2	36	0	A1	0.0950 ± 0.0026	0.0964	-1.5	0.0994	0.0941	-4.6	0.9
903.12011	20	2	E	19	1	E	0.1166 ± 0.0031	0.1183	-1.5	0.1118	0.1069	4.1	8.3
903.34501	38	1	A1	37	0	A2	0.0947 ± 0.0024	0.0973	-2.7	0.0990	0.0935	-4.5	1.3
903.58651	21	2	E	20	1	E	0.1110 ± 0.0028	0.1157	-4.2	0.1108	0.1055	0.2	5.0
903.75805	5	3	E	4	2	E	0.1481 ± 0.0038	0.1428	3.6	0.1198	0.1204	19.1	18.7
903.77255	39	1	A2	38	0	A1	0.1100 ± 0.0031	0.1075	2.3	0.0985	0.0930	10.5	15.5
904.05123	22	2	E	21	1	E	0.1020 ± 0.0025	0.1097	-7.5	0.1098	0.1047	-7.6	-2.6
904.24973	6	3	E	5	2	E	0.1308 ± 0.0035	0.1289	1.5	0.1208	0.1209	7.6	7.6
904.51427	23	2	E	22	1	E	0.1061 ± 0.0026	0.1130	-6.5	0.1089	0.1038	-2.6	2.2
904.62168	41	1	A2	40	0	A1	0.1015 ± 0.0024	0.1065	-4.9	0.0959	0.0895	5.5	11.8
905.22444	8	3	E	7	2	E	0.1366 ± 0.0034	0.1288	5.7	0.1210	0.1201	11.4	12.1
905.71197	9	3	E	8	2	E	0.1391 ± 0.0035	0.1308	6.0	0.1208	0.1196	13.2	14.0
906.67863	11	3	E	10	2	E	0.1226 ± 0.0036	0.1272	-3.8	0.1198	0.1179	2.3	3.8
906.70942	46	1	A1	45	0	A2	0.1009 ± 0.0026	0.1014	-0.5	0.0959	0.0894	5.0	11.4
906.76595	34	6	E	35	5	E	0.0882 ± 0.0026	0.0948	-7.5	0.0972	0.0912	-10.2	-3.4
907.09093	51	4	A2	51	3	A1	0.0865 ± 0.0025	0.0853	1.4	0.0944	0.0875	-9.1	-1.1
907.12091	47	1	A2	46	0	A1	0.1086 ± 0.0028	0.1084	0.2	0.0955	0.0890	12.1	18.0
907.15929	12	3	E	11	2	E	0.1173 ± 0.0038	0.1235	-5.3	0.1191	0.1168	-1.5	0.4
907.17152	50	4	A2	50	3	A1	0.0832 ± 0.0020	0.0805	3.2	0.0944	0.0875	-13.4	-5.2
907.25050	49	4	A2	49	3	A1	0.0791 ± 0.0021	0.0844	-6.7	0.0947	0.0879	-19.7	-11.1
907.32788	48	4	A2	48	3	A1	0.1017 ± 0.0026	0.0963	5.3	0.1033	0.0983	-1.6	3.3
907.37407	18	5	E	19	4	E	0.1084 ± 0.0044	0.1075	0.8	0.1127	0.1088	-4.0	-0.4
907.40366	47	4	A2	47	3	A1	0.0988 ± 0.0027	0.0921	6.8	0.0954	0.0888	3.4	10.1
909.93734	35	2	E	34	1	E	0.1043 ± 0.0031	0.1051	-0.8	0.1045	0.1005	-0.2	3.6
910.01280	18	3	E	17	2	E	0.1300 ± 0.0034	0.1399	-7.6	0.1137	0.1093	12.5	15.9
910.95093	20	3	E	19	2	E	0.1184 ± 0.0029	0.1161	1.9	0.1181	0.1172	0.3	1.0
911.25395	38	2	E	37	1	E	0.0947 ± 0.0025	0.0973	-2.7	0.0971	0.0912	-2.5	3.7
911.41731	21	3	E	20	2	E	0.1193 ± 0.0032	0.1151	3.5	0.1107	0.1059	7.2	11.2
911.68927	39	2	E	38	1	E	0.1042 ± 0.0031	0.0979	6.0	0.0985	0.0930	5.5	10.7
911.88200	22	3	E	21	2	E	0.1095 ± 0.0026	0.1062	3.0	0.1136	0.1146	-3.7	-4.7
912.14568	6	4	A1	5	3	A2	0.1190 ± 0.0032	0.1185	0.4	0.1174	0.1187	1.3	0.3
912.34501	23	3	E	22	2	E	0.1156 ± 0.0040	0.1128	2.4	0.1088	0.1041	5.9	9.9
912.63732	7	4	A2	6	3	A1	0.1266 ± 0.0035	0.1185	6.4	0.1189	0.1195	6.1	5.6
912.80633	24	3	E	23	2	E	0.1171 ± 0.0030	0.1124	4.0	0.1148	0.1132	2.0	3.3
913.12373	8	4	A2	7	3	A1	0.1180 ± 0.0030	0.1256	-6.4	0.1195	0.1192	-1.3	-1.0
913.60866	9	4	A1	8	3	A2	0.1116 ± 0.0028	0.1275	-14.2	0.1196	0.1191	-7.2	-6.7
913.72387	26	3	E	25	2	E	0.1016 ± 0.0027	0.1114	-9.6	0.1053	0.1014	-3.6	0.2
913.75601	36	7	A2	37	6	A1	0.1011 ± 0.0027	0.0962	4.8	0.0995	0.0946	1.6	6.4
913.83907	44	2	E	43	1	E	0.1090 ± 0.0031	0.1055	3.2	0.1079	0.1034	1.0	5.1
914.09387	10	4	A1	9	3	A2	0.1267 ± 0.0030	0.1239	2.2	0.1195	0.1185	5.7	6.5
914.18007	27	3	E	26	2	E	0.1014 ± 0.0026	0.1058	-4.3	0.1054	0.1006	-3.9	0.8
914.30947	35	7	E	27	2	E	0.1017 ± 0.0028	0.1092	-7.4	0.0951	0.0883	6.5	13.2
914.57642	11	4	A2	10	3	A1	0.1320 ± 0.0037	0.1252	5.2	0.1191	0.1177	9.8	10.8
914.68636	46	2	E	45	1	E	0.1013 ± 0.0033	0.1012	0.1	0.0959	0.0895	5.3	11.6
915.05779	12	4	A2	11	3	A1	0.1119 ± 0.0030	0.1214	-8.5	0.1186	0.1167	-6.0	-4.3
915.08734	29	3	E	28	2	E	0.1124 ± 0.0031	0.1080	3.9	0.1040	0.0991	7.5	11.8
915.10727	47	2	E	46	1	E	0.1027 ± 0.0026	0.1078	-5.0	0.1113	0.1132	-8.4	-10.2
915.21593	49	5	E	49	4	E	0.0819 ± 0.0020	0.0792	3.3	0.0947	0.0879	-15.6	-7.3
915.36910	47	5	E	47	4	E	0.0914 ± 0.0035	0.0907	0.8	0.0954	0.0888	-4.4	2.8
915.44328	46	5	E	46	4	E	0.1024 ± 0.0030	0.0984	3.9	0.0957	0.0893	6.5	12.8

915.52635	48	2	E	47	1	E	0.1040 ± 0.0031	0.0936	10.0	0.0952	0.0885	8.5	14.9
915.53824	13	4	A2	12	3	A1	0.1125 ± 0.0031	0.1204	-7.0	0.0957	0.0892	14.9	20.7
915.58685	44	5	E	44	4	E	0.0863 ± 0.0023	0.0804	6.8	0.0971	0.0913	-12.5	-5.8
915.65623	43	5	E	43	4	E	0.0967 ± 0.0029	0.0958	0.9	0.0968	0.0908	-0.1	6.1
915.72402	42	5	E	42	4	E	0.0983 ± 0.0028	0.0907	7.7	0.0971	0.0913	1.2	7.1
916.01581	14	4	A2	13	3	A1	0.1136 ± 0.0027	0.1154	-1.6	0.1172	0.1142	-3.2	-0.5
917.43978	17	4	A2	16	3	A1	0.1112 ± 0.0031	0.1130	-1.6	0.1146	0.1107	-3.1	0.4
917.76754	35	3	E	34	2	E	0.1080 ± 0.0029	0.1045	3.2	0.1004	0.0953	7.0	11.8
918.38093	19	4	A2	18	3	A1	0.1276 ± 0.0033	0.1232	3.4	0.1126	0.1083	11.8	15.1
919.62033	5	5	E	4	4	E	0.0777 ± 0.0021	0.0739	4.9	0.0997	0.1024	-28.3	-31.8
920.11093	6	5	E	5	4	E	0.0939 ± 0.0025	0.1040	-10.8	0.0975	0.0917	-3.8	2.3
920.24335	23	4	A2	22	3	A1	0.1116 ± 0.0035	0.1124	-0.7	0.1088	0.1042	2.5	6.6
920.38430	41	3	E	40	2	E	0.1112 ± 0.0030	0.1043	6.2	0.0977	0.0920	12.1	17.3
920.60126	7	5	E	6	4	E	0.1168 ± 0.0032	0.1231	-5.4	0.1152	0.1169	1.4	-0.1
921.57410	9	5	E	8	4	E	0.1148 ± 0.0028	0.1228	-7.0	0.1179	0.1180	-2.7	-2.8
921.62211	26	4	A2	25	3	A1	0.1130 ± 0.0027	0.1100	2.7	0.0957	0.0892	15.3	21.1
921.66848	44	3	E	43	2	E	0.1023 ± 0.0030	0.1036	-1.3	0.0966	0.0904	5.6	11.6
922.51552	46	3	E	45	2	E	0.1015 ± 0.0032	0.1005	1.0	0.0950	0.0883	6.4	13.0
922.53274	28	4	A2	27	3	A1	0.1160 ± 0.0028	0.1086	6.4	0.1047	0.1000	9.7	13.8
922.54155	11	5	E	10	4	E	0.1184 ± 0.0031	0.1225	-3.5	0.1117	0.1069	5.7	9.7
922.93629	47	3	E	46	2	E	0.0974 ± 0.0032	0.1059	-8.7	0.0973	0.0915	0.1	6.1
922.98548	29	4	A2	28	3	A1	0.1097 ± 0.0026	0.1070	2.5	0.1128	0.1103	-2.8	-0.5
923.02247	12	5	E	11	4	E	0.1099 ± 0.0030	0.1185	-7.8	0.1178	0.1164	-7.2	-5.9
923.35524	48	3	E	47	2	E	0.0855 ± 0.0028	0.0930	-8.8	0.0952	0.0885	-11.3	-3.5
923.43650	30	4	A2	29	3	A1	0.1138 ± 0.0029	0.1040	8.6	0.1087	0.1048	4.5	7.9
923.47349	46	6	E	46	5	E	0.0906 ± 0.0024	0.0928	-2.4	0.0957	0.0893	-5.6	1.4
923.50244	13	5	E	12	4	E	0.1152 ± 0.0030	0.1200	-4.2	0.1174	0.1152	-1.9	0.0
923.54606	45	6	E	45	5	E	0.0957 ± 0.0027	0.0956	0.1	0.0960	0.0898	-0.3	6.2
923.75420	42	6	E	42	5	E	0.0863 ± 0.0026	0.0893	-3.5	0.0964	0.0903	-11.7	-4.6
923.77233	49	3	E	48	2	E	0.0923 ± 0.0029	0.0971	-5.2	0.0949	0.0881	-2.8	4.6
923.82039	41	6	E	41	5	E	0.0924 ± 0.0028	0.0911	1.4	0.0975	0.0919	-5.5	0.5
923.88578	31	4	A2	30	3	A1	0.0860 ± 0.0024	0.0907	-5.5	0.0987	0.0935	-14.8	-8.7
923.94799	39	6	E	39	5	E	0.0872 ± 0.0029	0.0919	-5.4	0.0983	0.0930	-12.7	-6.7
923.98017	14	5	E	13	4	E	0.1083 ± 0.0027	0.1138	-5.1	0.1167	0.1143	-7.8	-5.5
924.06923	37	6	E	37	5	E	0.0979 ± 0.0027	0.0965	1.4	0.1061	0.1022	-8.4	-4.4
924.23917	34	6	E	34	5	E	0.0979 ± 0.0027	0.1006	-2.8	0.1007	0.0959	-2.9	2.0
925.66545	35	4	A2	34	3	A1	0.1053 ± 0.0027	0.1036	1.6	0.1004	0.0954	4.7	9.4
926.10598	36	4	A2	35	3	A1	0.0975 ± 0.0028	0.1002	-2.8	0.0999	0.0948	-2.5	2.8
926.34581	19	5	E	18	4	E	0.1150 ± 0.0031	0.1124	2.3	0.1125	0.1086	2.2	5.6
926.98172	38	4	A2	37	3	A1	0.0992 ± 0.0028	0.0970	2.2	0.1002	0.0951	-1.0	4.1
927.41692	39	4	A2	38	3	A1	0.1046 ± 0.0029	0.1019	2.6	0.0985	0.0931	5.8	11.0
927.85033	40	4	A2	39	3	A1	0.0949 ± 0.0025	0.0979	-3.2	0.0981	0.0925	-3.4	2.5
928.14157	6	6	E	5	5	E	0.0953 ± 0.0025	0.0853	10.5	0.0966	0.0992	-1.4	-4.1
928.28195	41	4	A2	40	3	A1	0.0986 ± 0.0025	0.1015	-2.9	0.0977	0.0920	0.9	6.7
928.66861	24	5	E	23	4	E	0.1090 ± 0.0026	0.1059	2.8	0.0966	0.0903	11.4	17.2
928.71176	42	4	A2	41	3	A1	0.0974 ± 0.0024	0.0926	4.9	0.0955	0.0890	2.0	8.6
929.11717	8	6	E	7	5	E	0.1179 ± 0.0031	0.1154	2.1	0.1131	0.1148	4.1	2.6
929.13977	43	4	A2	42	3	A1	0.0903 ± 0.0024	0.0918	-1.7	0.0969	0.0909	-7.3	-0.7
929.56597	44	4	A2	43	3	A1	0.1108 ± 0.0029	0.1004	9.4	0.0966	0.0904	12.8	18.4
929.58632	26	5	E	25	4	E	0.1104 ± 0.0032	0.1080	2.2	0.1062	0.1017	3.8	7.9
929.60313	9	6	E	8	5	E	0.1200 ± 0.0031	0.1168	2.7	0.1152	0.1162	4.0	3.2
930.41290	46	4	A2	45	3	A1	0.0948 ± 0.0025	0.0993	-4.7	0.1032	0.0990	-8.9	-4.4
931.05169	12	6	E	11	5	E	0.1126 ± 0.0029	0.1147	-1.9	0.1168	0.1159	-3.7	-2.9
931.40054	30	5	E	29	4	E	0.1014 ± 0.0028	0.1007	0.7	0.1032	0.0987	-1.8	2.7
931.49253	47	7	A2	47	6	A1	0.0876 ± 0.0022	0.0869	0.8	0.0954	0.0889	-8.9	-1.5
931.53130	13	6	E	12	5	E	0.1145 ± 0.0028	0.1195	-4.4	0.1165	0.1149	-1.7	-0.3
935.30843	21	6	E	20	5	E	0.1092 ± 0.0030	0.1113	-1.9	0.1105	0.1068	-1.2	2.2
936.23604	23	6	E	22	5	E	0.1138 ± 0.0028	0.1112	2.3	0.1033	0.0985	9.2	13.4
936.72387	7	7	A2	6	6	A1	0.1019 ± 0.0027	0.0980	3.8	0.1089	0.1117	-6.9	-9.6
937.21116	8	7	A2	7	6	A1	0.1122 ± 0.0027	0.1084	3.4	0.1068	0.1095	4.8	2.4
937.52934	44	5	E	43	4	E	0.0917 ± 0.0025	0.0958	-4.5	0.0966	0.0904	-5.3	1.4
937.61452	26	6	E	25	5	E	0.1029 ± 0.0025	0.1054	-2.4	0.0984	0.0928	4.4	9.8
937.69615	9	7	A2	8	6	A1	0.1027 ± 0.0027	0.1095	-6.6	0.0955	0.0890	7.0	13.3
938.18018	10	7	A2	9	6	A1	0.1095 ± 0.0029	0.1115	-1.8	0.1098	0.1049	-0.3	4.2
938.66429	11	7	A2	10	6	A1	0.1182 ± 0.0028	0.1148	2.9	0.1148	0.1151	2.9	2.6
939.14374	12	7	A2	11	6	A1	0.1197 ± 0.0030	0.1101	8.0	0.1153	0.1151	3.7	3.8
939.62470	13	7	A2	12	6	A1	0.1219 ± 0.0034	0.1188	2.5	0.1154	0.1144	5.3	6.2
940.57734	15	7	A2	14	6	A1	0.1171 ± 0.0033	0.1127	3.8	0.1079	0.1029	7.9	12.1
941.99608	18	7	A2	17	6	A1	0.1097 ± 0.0028	0.1128	-2.8	0.1039	0.0992	5.3	9.6
943.39981	21	7	A2	20	6	A1	0.1075 ± 0.0026	0.1092	-1.6	0.1103	0.1071	-2.6	0.4
944.32721	23	7	A2	22	6	A1	0.1076 ± 0.0029	0.1103	-2.5	0.1086	0.1051	-0.9	2.3
945.13067	43	6	E	42	5	E	0.0875 ± 0.0025	0.0893	-2.1	0.0969	0.0911	-10.7	-4.1
945.70558	26	7	A2	25	6	A1	0.0979 ± 0.0026	0.1022	-4.4	0.0992	0.0941	-1.3	3.9
946.16162	27	7	A2	26	6	A1	0.1016 ± 0.0027	0.1033	-1.7	0.1052	0.1014	-3.5	0.2
946.61601	28	7	A2	27	6	A1	0.1043 ± 0.0025	0.1055	-1.2	0.1004	0.0953	3.7	8.6



---

947.51970	30	7	A2	29	6	A1	$0.0948 \pm 0.0025$	0.0914	3.6	0.0959	0.0895	-1.2	5.6
948.41621	32	7	A2	31	6	A1	$0.0820 \pm 0.0023$	0.0916	-11.7	0.1019	0.0976	-24.3	-19.0
948.86185	33	7	A2	32	6	A1	$0.0874 \pm 0.0025$	0.0812	7.1	0.1014	0.0969	-16.0	-10.9
949.74788	35	7	A2	34	6	A1	$0.1010 \pm 0.0025$	0.0985	2.5	0.0954	0.0887	5.5	12.2
950.18825	36	7	A2	35	6	A1	$0.0989 \pm 0.0030$	0.0910	8.0	0.0998	0.0951	-0.9	3.8
951.06367	38	7	A2	37	6	A1	$0.0932 \pm 0.0026$	0.0962	-3.2	0.0989	0.0939	-6.1	-0.8

---

La **Table B.3** ci-dessous représente les résultats des coefficients d'élargissements par O<sub>2</sub> de la bande  $\nu_6$  de CH<sub>3</sub>I avec :

*Position* : Fréquence de la raie en cm<sup>-1</sup>.

*J'', K''* : Nombres quantiques rotationnels de l'état supérieur.

*J', K'* : Nombres quantiques rotationnels de l'état inférieur.

*Sym* : Symétrie A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> et E.

$\gamma_{O_2,mes.}$  : Coefficients d'élargissement mesurés par O<sub>2</sub> (en cm<sup>-1</sup>atm<sup>-1</sup>) et leurs incertitudes.

$\gamma_{O_2,emp}$  : Coefficients d'élargissement calculés par O<sub>2</sub> (en cm<sup>-1</sup>atm<sup>-1</sup>) en utilisant l'Eq. (3.18).

$\gamma_{O_2,Pb}$  : Coefficients d'élargissement calculés par O<sub>2</sub> (en cm<sup>-1</sup>atm<sup>-1</sup>) en utilisant une trajectoire parabolique.

$\gamma_{O_2,Ex}$  : Coefficients d'élargissement calculés par O<sub>2</sub> (en cm<sup>-1</sup>atm<sup>-1</sup>) en utilisant une trajectoire exacte.

% : Différences  $[(\gamma_{mea}-\gamma_{calc})/\gamma_{mea}]\times 100$  entre les coefficients d'élargissement mesurés et calculés par O<sub>2</sub>.

**Table B. 3 - Coefficients d'élargissement O<sub>2</sub> expérimentales et théoriques de CH<sub>3</sub>I dans la bande  $\nu_6$ .**

<i>Position</i>	<i>J''</i>	<i>K''</i>	<i>Attribution</i>			$\gamma_{O_2,mes.}$	$\gamma_{O_2}$	% (emp)	$\gamma_{O_2}$	$\gamma_{O_2}$	% (Pb)	% (Ex)	
			<i>sym</i>	<i>J'</i>	<i>K'</i>								<i>sym</i>
824.42986	30	5	A2	31	6	A1	0.0897 ± 0.0025	0.0857	4.5	0.0895	0.0874	0.2	2.6
833.49902	13	5	A2	14	6	A1	0.0918 ± 0.0027	0.0949	-3.4	0.0986	0.0966	-7.4	-5.2
835.05421	10	5	A2	11	6	A1	0.0869 ± 0.0028	0.0907	-4.4	0.0994	0.0975	-14.4	-12.2
835.56946	9	5	A2	10	6	A1	0.0910 ± 0.0031	0.0968	-6.4	0.0992	0.0975	-9.0	-7.1
836.08351	8	5	A2	9	6	A1	0.0999 ± 0.0029	0.1013	-1.4	0.0987	0.0971	1.2	2.8
836.59866	7	5	A1	8	6	A2	0.1018 ± 0.0029	0.0944	7.3	0.0976	0.0960	4.1	5.7
837.10794	6	5	A2	7	6	A1	0.0962 ± 0.0027	0.0955	0.7	0.0951	0.0937	1.1	2.6
837.61722	5	5	A1	6	6	A2	0.0856 ± 0.0022	0.0849	0.8	0.0863	0.0836	-0.8	2.3
838.72151	17	4	E	18	5	E	0.0961 ± 0.0024	0.0906	5.7	0.0968	0.0943	-0.7	1.9
839.24799	16	4	E	17	5	E	0.1028 ± 0.0029	0.1002	2.5	0.0974	0.0947	5.3	7.9
839.35052	40	5	A2	40	6	A1	0.0782 ± 0.0025	0.0799	-2.2	0.0861	0.0834	-10.1	-6.6
839.39468	43	2	A1	44	3	A2	0.0849 ± 0.0021	0.0854	-0.6	0.0851	0.0821	-0.2	3.3
839.53536	37	5	A1	37	6	A2	0.0805 ± 0.0019	0.0781	3.0	0.0871	0.0846	-8.2	-5.1
839.81149	32	5	A2	32	6	A1	0.0838 ± 0.0025	0.0820	2.1	0.0889	0.0867	-6.1	-3.5
840.81695	13	4	E	14	5	E	0.0974 ± 0.0029	0.0955	2.0	0.0991	0.0965	-1.7	0.9
841.08126	40	2	A2	41	3	A1	0.0862 ± 0.0022	0.0876	-1.6	0.0860	0.0832	0.2	3.5
841.31415	26	3	E	27	4	E	0.0854 ± 0.0024	0.0900	-5.4	0.0914	0.0891	-7.0	-4.3
842.19869	38	2	A2	39	3	A1	0.0913 ± 0.0024	0.0969	-6.1	0.0867	0.0841	5.0	7.9
842.37398	10	4	E	11	5	E	0.0988 ± 0.0029	0.0947	4.1	0.1003	0.0978	-1.5	1.0
842.39164	24	3	E	25	4	E	0.0972 ± 0.0025	0.0966	0.6	0.0925	0.0900	4.8	7.4
842.75530	37	2	A2	38	3	A1	0.0822 ± 0.0021	0.0854	-3.9	0.0870	0.0845	-5.8	-2.8
843.86431	35	2	A2	36	3	A1	0.0814 ± 0.0021	0.0846	-3.9	0.0877	0.0853	-7.7	-4.8
843.91661	7	4	E	8	5	E	0.0975 ± 0.0028	0.1006	-3.2	0.0999	0.0980	-2.5	-0.5
845.44322	4	4	E	5	5	E	0.0833 ± 0.0026	0.0862	-3.5	0.0890	0.0863	-6.8	-3.6
846.06536	31	2	A2	32	3	A1	0.0929 ± 0.0023	0.0920	1.0	0.0892	0.0870	4.0	6.4
846.11733	17	3	E	18	4	E	0.0909 ± 0.0025	0.0941	-3.5	0.0969	0.0940	-6.6	-3.4
846.61206	30	2	A2	31	3	A1	0.1097 ± 0.0029	0.1086	1.0	0.0896	0.0874	18.3	20.3
847.13135	32	4	E	32	5	E	0.0834 ± 0.0026	0.0861	-3.2	0.0889	0.0867	-6.6	-4.0
847.16737	15	3	E	16	4	E	0.0937 ± 0.0033	0.0940	-0.3	0.0982	0.0953	-4.8	-1.7
847.18179	31	4	E	31	5	E	0.0923 ± 0.0031	0.0950	-2.9	0.0893	0.0871	3.3	5.6
847.32355	28	4	E	28	5	E	0.0868 ± 0.0025	0.0865	0.3	0.0906	0.0884	-4.4	-1.8
847.70117	28	2	A2	29	3	A1	0.0843 ± 0.0024	0.0833	1.2	0.0905	0.0883	-7.4	-4.7
848.21232	13	3	E	14	4	E	0.0945 ± 0.0023	0.0960	-1.6	0.0995	0.0967	-5.3	-2.3
848.24357	27	2	A2	28	3	A1	0.0944 ± 0.0026	0.0921	2.4	0.0910	0.0887	3.6	6.0
848.73253	12	3	E	13	4	E	0.0954 ± 0.0023	0.0978	-2.5	0.1000	0.0975	-4.8	-2.2
848.78453	26	2	A2	27	3	A1	0.0884 ± 0.0022	0.0913	-3.3	0.0914	0.0892	-3.4	-0.9
849.25216	11	3	E	12	4	E	0.1010 ± 0.0025	0.0970	4.0	0.1005	0.0980	0.5	3.0
849.32404	25	2	A2	26	3	A1	0.0931 ± 0.0023	0.0897	3.7	0.0920	0.0896	1.2	3.8
849.74332	38	1	E	39	2	E	0.0969 ± 0.0026	0.1007	-3.9	0.0867	0.0841	10.5	13.2
849.76837	10	3	E	11	4	E	0.0945 ± 0.0024	0.0980	-3.7	0.1009	0.0983	-6.8	-4.0

850.28399	9	3	E	10	4	E	0.0991 ± 0.0029	0.1009	-1.8	0.1012	0.0990	-2.1	0.1
850.79806	8	3	E	9	4	E	0.1050 ± 0.0030	0.1034	1.5	0.1014	0.0993	3.4	5.4
850.93385	22	2	A1	23	3	A2	0.0971 ± 0.0025	0.0949	2.3	0.0937	0.0911	3.5	6.2
851.31240	7	3	E	8	4	E	0.1037 ± 0.0027	0.1056	-1.8	0.1015	0.0993	2.1	4.2
851.46754	21	2	A2	22	3	A1	0.0983 ± 0.0026	0.1005	-2.2	0.0943	0.0916	4.1	6.8
852.33340	5	3	E	6	4	E	0.1030 ± 0.0035	0.1015	1.5	0.1004	0.0984	2.5	4.5
852.83900	4	3	E	5	4	E	0.1026 ± 0.0034	0.0947	7.7	0.0984	0.0963	4.1	6.1
853.58726	17	2	A2	18	3	A1	0.1044 ± 0.0032	0.0968	7.3	0.0971	0.0940	7.0	10.0
854.06678	40	3	E	40	4	E	0.0859 ± 0.0024	0.0808	5.9	0.0862	0.0834	-0.3	2.9
854.12997	39	3	E	39	4	E	0.0933 ± 0.0026	0.0916	1.8	0.0865	0.0838	7.3	10.2
854.19156	38	3	E	38	4	E	0.0871 ± 0.0033	0.0851	2.3	0.0868	0.0843	0.3	3.2
854.25155	37	3	E	37	4	E	0.0806 ± 0.0025	0.0819	-1.6	0.0872	0.0846	-8.2	-5.0
854.36674	35	3	E	35	4	E	0.0825 ± 0.0026	0.0843	-2.2	0.0879	0.0855	-6.5	-3.6
854.42195	34	3	E	34	4	E	0.0834 ± 0.0034	0.0909	-9.0	0.0882	0.0859	-5.8	-3.0
854.52759	32	3	E	32	4	E	0.0908 ± 0.0029	0.0894	1.5	0.0890	0.0867	2.0	4.5
856.20384	12	2	A1	13	3	A2	0.0979 ± 0.0027	0.1010	-3.2	0.1003	0.0974	-2.5	0.5
856.32962	26	1	E	27	2	E	0.0882 ± 0.0024	0.0923	-4.6	0.0915	0.0892	-3.7	-1.1
857.23957	10	2	A1	11	3	A2	0.1010 ± 0.0030	0.1005	0.5	0.1014	0.0986	-0.4	2.4
857.75564	9	2	A1	10	3	A2	0.1030 ± 0.0031	0.1023	0.7	0.1018	0.0996	1.2	3.3
858.26937	8	2	A1	9	3	A2	0.1046 ± 0.0037	0.1042	0.4	0.1022	0.0999	2.3	4.5
858.78192	7	2	A1	8	3	A2	0.1088 ± 0.0028	0.1095	-0.6	0.1025	0.1001	5.8	8.0
859.01279	21	1	E	22	2	E	0.1051 ± 0.0030	0.1022	2.8	0.0944	0.0916	10.2	12.8
859.18098	48	1	A1	49	0	A2	0.0785 ± 0.0022	0.0765	2.5	0.0837	0.0802	-6.6	-2.2
859.54504	20	1	E	21	2	E	0.0946 ± 0.0025	0.0972	-2.7	0.0951	0.0922	-0.5	2.5
859.80338	5	2	A1	6	3	A2	0.1160 ± 0.0030	0.1074	7.4	0.1026	0.1001	11.6	13.7
860.68041	32	0	E	33	1	E	0.0831 ± 0.0023	0.0856	-3.0	0.0888	0.0866	-6.9	-4.2
860.97510	48	2	A2	48	3	A1	0.0716 ± 0.0022	0.0746	-4.2	0.0838	0.0804	-17.0	-12.3
861.05116	47	2	A2	47	3	A1	0.0775 ± 0.0023	0.0794	-2.5	0.0841	0.0808	-8.5	-4.3
861.22863	31	0	E	32	1	E	0.0980 ± 0.0027	0.0949	3.2	0.0892	0.0870	9.0	11.2
861.40725	42	2	A2	42	3	A1	0.0837 ± 0.0024	0.0806	3.7	0.0856	0.0827	-2.3	1.2
861.83840	35	2	A2	35	3	A1	0.0928 ± 0.0033	0.0900	3.0	0.0879	0.0855	5.3	7.9
861.94721	33	2	A2	33	3	A1	0.0907 ± 0.0029	0.0849	6.4	0.0886	0.0863	2.3	4.9
861.99923	32	2	A2	32	3	A1	0.0891 ± 0.0025	0.0920	-3.3	0.0890	0.0867	0.1	2.7
862.14575	29	2	A2	29	3	A1	0.0828 ± 0.0026	0.0833	-0.6	0.0902	0.0880	-8.9	-6.3
864.08990	18	3	E	17	4	E	0.1017 ± 0.0027	0.1004	1.3	0.0969	0.0942	4.7	7.4
864.34240	39	1	A2	40	0	A1	0.0827 ± 0.0020	0.0815	1.5	0.0864	0.0837	-4.5	-1.2
864.48778	25	0	E	26	1	E	0.0891 ± 0.0022	0.0900	-1.0	0.0920	0.0896	-3.3	-0.6
864.55956	19	3	E	18	4	E	0.0867 ± 0.0026	0.0941	-8.5	0.0962	0.0933	-11.0	-7.6
865.47206	37	1	A2	38	0	A1	0.0863 ± 0.0025	0.0858	0.6	0.0870	0.0845	-0.8	2.1
865.81530	8	1	E	9	2	E	0.1027 ± 0.0034	0.1047	-1.9	0.1027	0.1002	0.0	2.4
868.59689	47	1	E	47	2	E	0.0780 ± 0.0029	0.0803	-2.9	0.0841	0.0808	-7.8	-3.6
868.95310	42	1	E	42	2	E	0.0818 ± 0.0023	0.0831	-1.6	0.0856	0.0827	-4.6	-1.1
870.84818	13	0	E	14	1	E	0.1016 ± 0.0028	0.0968	4.7	0.0999	0.0968	1.7	4.7
871.09112	17	2	A2	16	3	A1	0.0936 ± 0.0022	0.0963	-2.9	0.0977	0.0948	-4.4	-1.3
871.36863	12	0	E	13	1	E	0.1030 ± 0.0029	0.1047	-1.7	0.1006	0.0978	2.3	5.0
871.39993	34	3	E	33	4	E	0.0810 ± 0.0027	0.0843	-4.1	0.0884	0.0860	-9.1	-6.2
872.50018	20	2	A1	19	3	A2	0.0953 ± 0.0023	0.0962	-0.9	0.0957	0.0926	-0.4	2.8
873.73915	22	1	A1	23	0	A2	0.0945 ± 0.0024	0.0981	-3.8	0.0938	0.0911	0.7	3.6
873.89431	23	2	A2	22	3	A1	0.0992 ± 0.0026	0.1005	-1.3	0.0937	0.0910	5.5	8.3
873.94849	7	0	E	8	1	E	0.1166 ± 0.0031	0.1140	2.2	0.1034	0.1007	11.3	13.6
874.02589	40	3	E	39	4	E	0.0949 ± 0.0027	0.0916	3.5	0.0863	0.0836	9.1	11.9
874.45867	6	0	E	7	1	E	0.1058 ± 0.0035	0.1101	-4.1	0.1039	0.1012	1.8	4.3
875.72899	27	2	A2	26	3	A1	0.0857 ± 0.0024	0.0897	-4.7	0.0914	0.0890	-6.7	-3.9
878.31883	28	2	E	29	1	E	0.0841 ± 0.0024	0.0860	-2.3	0.0905	0.0883	-7.6	-5.0
878.52144	13	1	A2	14	0	A1	0.0940 ± 0.0024	0.0969	-3.1	0.0999	0.0968	-6.3	-3.0
878.63780	17	1	E	16	2	E	0.0938 ± 0.0024	0.0979	-4.4	0.0978	0.0948	-4.3	-1.1
879.10941	18	1	E	17	2	E	0.1042 ± 0.0028	0.1007	3.4	0.0971	0.0940	6.8	9.8
880.08514	10	1	A1	11	0	A2	0.1057 ± 0.0043	0.1038	1.8	0.1018	0.0990	3.7	6.3
880.19430	37	2	A2	36	3	A1	0.0837 ± 0.0021	0.0846	-1.1	0.0874	0.0848	-4.4	-1.3
880.51344	21	1	E	20	2	E	0.0983 ± 0.0026	0.0994	-1.1	0.0950	0.0921	3.4	6.3
880.97808	22	1	E	21	2	E	0.0957 ± 0.0031	0.0972	-1.6	0.0944	0.0915	1.4	4.4
881.06615	39	2	A2	38	3	A1	0.0850 ± 0.0021	0.0854	-0.5	0.0867	0.0840	-2.0	1.2
881.11869	8	1	A1	9	0	A2	0.1096 ± 0.0036	0.1051	4.1	0.1029	0.1003	6.1	8.5
881.45273	7	0	E	6	1	E	0.1127 ± 0.0032	0.1140	-1.2	0.1039	0.1015	7.8	9.9
882.42755	9	0	E	8	1	E	0.1076 ± 0.0028	0.1140	-5.9	0.1029	0.1004	4.4	6.7
883.27583	27	1	E	26	2	E	0.0880 ± 0.0024	0.0899	-2.2	0.0915	0.0890	-4.0	-1.1
883.39449	11	0	E	10	1	E	0.1029 ± 0.0035	0.1040	-1.1	0.1018	0.0991	1.1	3.7
883.96684	32	3	E	33	2	E	0.0865 ± 0.0024	0.0853	1.4	0.0888	0.0866	-2.7	-0.1
883.99619	49	1	A1	49	0	A2	0.0749 ± 0.0021	0.0765	-2.1	0.0835	0.0800	-11.5	-6.8
884.04789	46	4	A2	47	3	A1	0.0767 ± 0.0024	0.0794	-3.5	0.0842	0.0810	-9.8	-5.6
884.06066	46	2	A2	45	3	A1	0.0859 ± 0.0022	0.0869	-1.2	0.0845	0.0812	1.6	5.5
885.97626	33	1	E	32	2	E	0.0921 ± 0.0025	0.0938	-1.8	0.0888	0.0865	3.6	6.1
887.23378	26	3	E	27	2	E	0.0954 ± 0.0025	0.0923	3.2	0.0915	0.0892	4.1	6.5
887.43220	40	4	A2	41	3	A1	0.0845 ± 0.0020	0.0876	-3.7	0.0860	0.0832	-1.8	1.5
888.59768	22	0	E	21	1	E	0.0989 ± 0.0029	0.1023	-3.4	0.0944	0.0915	4.6	7.5

888.61333	39	1	E	38	2	E	0.0847 ± 0.0023	0.0856	-1.1	0.0867	0.0841	-2.4	0.7
888.88717	8	2	E	9	1	E	0.1106 ± 0.0032	0.1050	5.1	0.1027	0.1002	7.1	9.4
889.47803	41	1	E	40	2	E	0.0787 ± 0.0020	0.0813	-3.3	0.0860	0.0832	-9.3	-5.7
889.62475	8	1	A1	7	0	A2	0.1167 ± 0.0033	0.1105	5.3	0.1034	0.1009	11.4	13.5
889.66080	36	4	A2	37	3	A1	0.0848 ± 0.0023	0.0832	1.9	0.0874	0.0849	-3.1	-0.1
890.59188	10	1	A1	9	0	A2	0.0966 ± 0.0027	0.1051	-8.8	0.1024	0.0999	-6.0	-3.4
890.76672	34	4	A2	35	3	A1	0.0886 ± 0.0027	0.0900	-1.6	0.0881	0.0857	0.6	3.3
890.89546	27	0	E	26	1	E	0.0887 ± 0.0025	0.0900	-1.5	0.0915	0.0890	-3.2	-0.3
891.07296	11	1	A2	10	0	A1	0.1036 ± 0.0025	0.1042	-0.6	0.1018	0.0991	1.7	4.3
891.52199	49	2	E	49	1	E	0.0767 ± 0.0023	0.0757	1.3	0.0835	0.0800	-8.9	-4.3
891.55185	12	1	A1	11	0	A2	0.1019 ± 0.0025	0.1038	-1.9	0.1012	0.0983	0.7	3.5
892.25350	30	0	E	29	1	E	0.0877 ± 0.0029	0.0860	1.9	0.0901	0.0877	-2.7	0.0
893.91880	17	1	A2	16	0	A1	0.1013 ± 0.0025	0.0993	2.0	0.0978	0.0948	3.5	6.4
894.03977	34	0	E	33	1	E	0.0845 ± 0.0023	0.0856	-1.3	0.0884	0.0860	-4.6	-1.8
894.13223	13	3	E	14	2	E	0.0916 ± 0.0026	0.0967	-5.6	0.0997	0.0971	-8.8	-6.0
894.59288	27	4	A2	28	3	A1	0.0885 ± 0.0022	0.0921	-4.1	0.0909	0.0887	-2.7	-0.2
894.65243	12	3	E	13	2	E	0.1006 ± 0.0031	0.1033	-2.7	0.1003	0.0977	0.3	2.9
894.92231	36	0	E	35	1	E	0.0979 ± 0.0027	0.0966	1.3	0.0877	0.0852	10.4	13.0
896.21120	24	4	A2	25	3	A1	0.0951 ± 0.0026	0.0983	-3.4	0.0925	0.0900	2.7	5.4
896.23935	22	1	A1	21	0	A2	0.1066 ± 0.0033	0.1040	2.4	0.0944	0.0915	11.4	14.2
896.69783	23	1	A2	22	0	A1	0.1029 ± 0.0033	0.1035	-0.6	0.0937	0.0910	8.9	11.6
896.90683	7	2	E	6	1	E	0.1143 ± 0.0031	0.1140	0.3	0.1035	0.1012	9.4	11.5
897.07293	37	5	E	38	4	E	0.0831 ± 0.0023	0.0851	-2.4	0.0870	0.0845	-4.7	-1.7
897.09732	41	0	E	40	1	E	0.0873 ± 0.0025	0.0815	6.6	0.0860	0.0832	1.5	4.7
897.15442	24	1	A1	23	0	A2	0.0979 ± 0.0025	0.0981	-0.2	0.0931	0.0905	4.9	7.6
898.18156	35	5	E	36	4	E	0.0858 ± 0.0029	0.0835	2.7	0.0877	0.0853	-2.2	0.6
898.36413	10	2	E	9	1	E	0.1010 ± 0.0033	0.1050	-4.0	0.1022	0.0997	-1.2	1.3
898.51279	27	1	A2	26	0	A1	0.0911 ± 0.0024	0.0901	1.1	0.0915	0.0890	-0.4	2.3
898.73376	34	5	E	35	4	E	0.0810 ± 0.0023	0.0843	-4.1	0.0880	0.0857	-8.6	-5.8
898.80463	45	0	E	44	1	E	0.0884 ± 0.0026	0.0882	0.2	0.0848	0.0817	4.1	7.6
898.84831	11	2	E	10	1	E	0.1005 ± 0.0027	0.1040	-3.5	0.1017	0.0993	-1.2	1.2
899.32855	12	2	E	11	1	E	0.1017 ± 0.0027	0.1035	-1.8	0.1011	0.0985	0.6	3.1
899.35170	49	3	E	49	2	E	0.0716 ± 0.0022	0.0735	-2.7	0.0835	0.0800	-16.6	-11.7
899.42905	48	3	E	48	2	E	0.0898 ± 0.0023	0.0922	-2.7	0.0838	0.0804	6.7	10.5
899.50480	47	3	E	47	2	E	0.0836 ± 0.0026	0.0803	3.9	0.0841	0.0808	-0.6	3.3
899.79183	43	3	E	43	2	E	0.0889 ± 0.0027	0.0897	-0.9	0.0853	0.0823	4.0	7.4
899.92578	41	3	E	41	2	E	0.0932 ± 0.0028	0.0897	3.8	0.0859	0.0830	7.8	10.9
899.93574	17	4	A2	18	3	A1	0.0994 ± 0.0033	0.0968	2.6	0.0969	0.0940	2.5	5.4
899.99036	40	3	E	40	2	E	0.0805 ± 0.0026	0.0813	-1.0	0.0862	0.0834	-7.1	-3.6
900.05336	39	3	E	39	2	E	0.1066 ± 0.0034	0.1007	5.5	0.0865	0.0838	18.9	21.4
902.01731	28	5	E	29	4	E	0.0806 ± 0.0019	0.0809	-0.4	0.0904	0.0883	-12.2	-9.6
902.03136	13	4	A2	14	3	A1	0.1003 ± 0.0031	0.0964	3.9	0.0995	0.0967	0.8	3.6
902.55144	12	4	A2	13	3	A1	0.1087 ± 0.0028	0.1010	7.1	0.1000	0.0975	8.0	10.3
902.91549	37	1	A2	36	0	A1	0.0876 ± 0.0024	0.0858	2.1	0.0874	0.0848	0.2	3.2
903.12011	20	2	E	19	1	E	0.1010 ± 0.0026	0.1011	-0.1	0.0957	0.0926	5.2	8.3
903.34501	38	1	A1	37	0	A2	0.0832 ± 0.0020	0.0849	-2.0	0.0870	0.0844	-4.6	-1.4
903.58651	21	2	E	20	1	E	0.0981 ± 0.0025	0.0998	-1.7	0.0950	0.0921	3.2	6.1
904.24973	6	3	E	5	2	E	0.1067 ± 0.0031	0.1061	0.6	0.1025	0.1004	3.9	5.9
904.62168	41	1	A2	40	0	A1	0.0778 ± 0.0020	0.0815	-4.8	0.0860	0.0832	-10.5	-6.9
905.22444	8	3	E	7	2	E	0.1076 ± 0.0027	0.1088	-1.1	0.1025	0.1005	4.7	6.6
905.71197	9	3	E	8	2	E	0.1207 ± 0.0030	0.1123	7.0	0.1022	0.0999	15.3	17.2
906.67863	11	3	E	10	2	E	0.1097 ± 0.0027	0.1033	5.8	0.1014	0.0990	7.6	9.8
906.76595	34	6	E	35	5	E	0.0797 ± 0.0027	0.0769	3.5	0.0880	0.0857	-10.4	-7.5
907.12091	47	1	A2	46	0	A1	0.0919 ± 0.0031	0.0893	2.8	0.0842	0.0810	8.4	11.9
907.15929	12	3	E	11	2	E	0.1041 ± 0.0026	0.1024	1.6	0.1009	0.0982	3.1	5.7
907.32788	48	4	A2	48	3	A1	0.0777 ± 0.0023	0.0746	4.0	0.0838	0.0804	-7.9	-3.5
907.37407	18	5	E	19	4	E	0.0923 ± 0.0024	0.0919	0.4	0.0961	0.0933	-4.1	-1.1
907.40366	47	4	A2	47	3	A1	0.0832 ± 0.0025	0.0794	4.6	0.0841	0.0808	-1.1	2.9
909.93734	35	2	E	34	1	E	0.0921 ± 0.0023	0.0942	-2.3	0.0881	0.0857	4.3	6.9
910.01280	18	3	E	17	2	E	0.0954 ± 0.0026	0.1007	-5.6	0.0970	0.0939	-1.7	1.6
910.95093	20	3	E	19	2	E	0.0999 ± 0.0025	0.0993	0.6	0.0956	0.0926	4.3	7.3
911.25395	38	2	E	37	1	E	0.0874 ± 0.0025	0.0848	3.0	0.0870	0.0844	0.5	3.4
911.41731	21	3	E	20	2	E	0.1037 ± 0.0025	0.0994	4.1	0.0950	0.0921	8.4	11.2
911.68927	39	2	E	38	1	E	0.0844 ± 0.0026	0.0857	-1.5	0.0867	0.0841	-2.7	0.4
911.88200	22	3	E	21	2	E	0.1020 ± 0.0026	0.0972	4.7	0.0943	0.0915	7.5	10.3
912.14568	6	4	A1	5	3	A2	0.0960 ± 0.0026	0.1013	-5.5	0.1004	0.0986	-4.6	-2.7
912.34501	23	3	E	22	2	E	0.1100 ± 0.0030	0.1022	7.1	0.0937	0.0910	14.8	17.3
912.63732	7	4	A2	6	3	A1	0.1050 ± 0.0027	0.1074	-2.3	0.1012	0.0994	3.6	5.3
912.80633	24	3	E	23	2	E	0.1004 ± 0.0024	0.0967	3.7	0.0931	0.0905	7.3	9.9
913.12373	8	4	A2	7	3	A1	0.1051 ± 0.0025	0.1067	-1.5	0.1015	0.0996	3.4	5.2
913.60866	9	4	A1	8	3	A2	0.1127 ± 0.0030	0.1095	2.8	0.1014	0.0994	10.0	11.8
913.72387	26	3	E	25	2	E	0.1010 ± 0.0026	0.0994	1.6	0.0919	0.0894	9.0	11.5
913.75601	36	7	A2	37	6	A1	0.0765 ± 0.0028	0.0781	-2.1	0.0873	0.0849	-14.1	-11.0
913.83907	44	2	E	43	1	E	0.0912 ± 0.0030	0.0907	0.5	0.0851	0.0820	6.7	10.1
914.09387	10	4	A1	9	3	A2	0.1082 ± 0.0026	0.1042	3.7	0.1012	0.0991	6.5	8.4

914.18007	27	3	E	26	2	E	0.0936 ± 0.0026	0.0899	4.0	0.0914	0.0890	2.4	4.9
914.57642	11	4	A2	10	3	A1	0.1075 ± 0.0026	0.1023	4.8	0.1009	0.0987	6.1	8.2
914.68636	46	2	E	45	1	E	0.0929 ± 0.0024	0.0913	1.7	0.0845	0.0812	9.0	12.6
915.05779	12	4	A2	11	3	A1	0.1014 ± 0.0025	0.1005	0.9	0.1005	0.0978	0.9	3.6
915.08734	29	3	E	28	2	E	0.0948 ± 0.0025	0.0938	1.1	0.0905	0.0881	4.5	7.1
915.10727	47	2	E	46	1	E	0.0887 ± 0.0025	0.0887	0.0	0.0842	0.0810	5.1	8.7
915.21593	49	5	E	49	4	E	0.0648 ± 0.0016	0.0644	0.6	0.0835	0.0800	-28.8	-23.5
915.36910	47	5	E	47	4	E	0.0771 ± 0.0026	0.0780	-1.2	0.0841	0.0808	-9.1	-4.8
915.44328	46	5	E	46	4	E	0.0748 ± 0.0020	0.0793	-6.0	0.0843	0.0812	-12.7	-8.6
915.52635	48	2	E	47	1	E	0.0811 ± 0.0034	0.0809	0.2	0.0839	0.0806	-3.5	0.6
915.53824	13	4	A2	12	3	A1	0.0960 ± 0.0026	0.0980	-2.1	0.1000	0.0974	-4.2	-1.5
915.58685	44	5	E	44	4	E	0.0832 ± 0.0021	0.0829	0.4	0.0849	0.0819	-2.0	1.6
917.43978	17	4	A2	16	3	A1	0.1019 ± 0.0025	0.0963	5.5	0.0976	0.0947	4.2	7.1
917.76754	35	3	E	34	2	E	0.0994 ± 0.0027	0.0935	5.9	0.0881	0.0857	11.4	13.8
918.38093	19	4	A2	18	3	A1	0.0938 ± 0.0022	0.0968	-3.2	0.0962	0.0933	-2.6	0.5
920.11093	6	5	E	5	4	E	0.0948 ± 0.0028	0.0947	0.1	0.0966	0.0952	-1.9	-0.4
920.24335	23	4	A2	22	3	A1	0.0922 ± 0.0022	0.1005	-9.0	0.0936	0.0909	-1.5	1.4
920.38430	41	3	E	40	2	E	0.0780 ± 0.0025	0.0813	-4.2	0.0860	0.0832	-10.3	-6.7
920.60126	7	5	E	6	4	E	0.0934 ± 0.0025	0.1015	-8.7	0.0989	0.0974	-5.9	-4.3
921.57410	9	5	E	8	4	E	0.1022 ± 0.0032	0.1056	-3.3	0.1003	0.0985	1.9	3.6
921.62211	26	4	A2	25	3	A1	0.0975 ± 0.0023	0.0983	-0.8	0.0919	0.0894	5.7	8.3
922.51552	46	3	E	45	2	E	0.0910 ± 0.0038	0.0896	1.5	0.0845	0.0812	7.1	10.8
922.53274	28	4	A2	27	3	A1	0.0989 ± 0.0024	0.0913	7.7	0.0909	0.0886	8.1	10.4
922.54155	11	5	E	10	4	E	0.1004 ± 0.0023	0.1009	-0.5	0.1003	0.0983	0.1	2.1
922.93629	47	3	E	46	2	E	0.0855 ± 0.0029	0.0868	-1.5	0.0842	0.0810	1.5	5.3
922.98548	29	4	A2	28	3	A1	0.0920 ± 0.0027	0.0921	-0.1	0.0904	0.0881	1.7	4.2
923.02247	12	5	E	11	4	E	0.0952 ± 0.0029	0.0980	-2.9	0.1000	0.0975	-5.0	-2.4
923.47349	46	6	E	46	5	E	0.0767 ± 0.0023	0.0736	4.0	0.0843	0.0811	-9.9	-5.7
923.50244	13	5	E	12	4	E	0.0967 ± 0.0026	0.0970	-0.3	0.0996	0.0971	-3.0	-0.4
923.54606	45	6	E	45	5	E	0.0794 ± 0.0023	0.0781	1.6	0.0846	0.0814	-6.5	-2.5
923.75420	42	6	E	42	5	E	0.0724 ± 0.0021	0.0728	-0.6	0.0855	0.0827	-18.1	-14.2
923.77233	49	3	E	48	2	E	0.0946 ± 0.0036	0.0922	2.5	0.0836	0.0802	11.6	15.2
923.82039	41	6	E	41	5	E	0.0820 ± 0.0028	0.0809	1.3	0.0858	0.0830	-4.6	-1.2
923.94799	39	6	E	39	5	E	0.0834 ± 0.0024	0.0849	-1.8	0.0865	0.0838	-3.7	-0.5
923.98017	14	5	E	13	4	E	0.0982 ± 0.0029	0.0978	0.4	0.0991	0.0966	-0.9	1.6
924.06923	37	6	E	37	5	E	0.0810 ± 0.0021	0.0802	1.0	0.0871	0.0846	-7.5	-4.4
924.23917	34	6	E	34	5	E	0.0927 ± 0.0024	0.0888	4.2	0.0882	0.0859	4.9	7.3
925.66545	35	4	A2	34	3	A1	0.0921 ± 0.0023	0.0924	-0.3	0.0880	0.0856	4.5	7.1
926.10598	36	4	A2	35	3	A1	0.0894 ± 0.0022	0.0900	-0.7	0.0877	0.0852	1.9	4.7
926.34581	19	5	E	18	4	E	0.0921 ± 0.0024	0.0941	-2.2	0.0961	0.0932	-4.3	-1.2
926.98172	38	4	A2	37	3	A1	0.0831 ± 0.0021	0.0832	-0.1	0.0870	0.0844	-4.7	-1.6
927.41692	39	4	A2	38	3	A1	0.0893 ± 0.0028	0.0854	4.4	0.0867	0.0840	2.9	5.9
928.14157	6	6	E	5	5	E	0.0857 ± 0.0021	0.0862	-0.6	0.0864	0.0839	-0.8	2.1
928.66861	24	5	E	23	4	E	0.0903 ± 0.0022	0.0925	-2.4	0.0929	0.0904	-2.9	-0.1
928.71176	42	4	A2	41	3	A1	0.0876 ± 0.0022	0.0876	0.0	0.0857	0.0828	2.2	5.5
929.11717	8	6	E	7	5	E	0.1009 ± 0.0027	0.1001	0.8	0.0976	0.0962	3.3	4.7
929.13977	43	4	A2	42	3	A1	0.0793 ± 0.0022	0.0806	-1.6	0.0854	0.0824	-7.7	-3.9
929.56597	44	4	A2	43	3	A1	0.0884 ± 0.0021	0.0880	0.5	0.0851	0.0820	3.7	7.2
929.58632	26	5	E	25	4	E	0.1004 ± 0.0028	0.0966	3.8	0.0918	0.0894	8.6	11.0
929.60313	9	6	E	8	5	E	0.0954 ± 0.0026	0.1006	-5.5	0.0987	0.0971	-3.5	-1.8
930.41290	46	4	A2	45	3	A1	0.0836 ± 0.0021	0.0869	-3.9	0.0845	0.0812	-1.1	2.9
931.05169	12	6	E	11	5	E	0.0995 ± 0.0024	0.0947	4.8	0.0993	0.0970	0.2	2.5
931.49253	47	7	A2	47	6	A1	0.0746 ± 0.0021	0.0741	0.7	0.0840	0.0808	-12.6	-8.3
931.53130	13	6	E	12	5	E	0.0941 ± 0.0023	0.0957	-1.7	0.0990	0.0967	-5.2	-2.8
935.30843	21	6	E	20	5	E	0.0922 ± 0.0023	0.0964	-4.6	0.0946	0.0921	-2.6	0.1
936.23604	23	6	E	22	5	E	0.0946 ± 0.0025	0.0950	-0.4	0.0934	0.0909	1.3	3.9
936.72387	7	7	A2	6	6	A1	0.0856 ± 0.0023	0.0849	0.8	0.0838	0.0812	2.1	5.1
937.21116	8	7	A2	7	6	A1	0.0948 ± 0.0023	0.0955	-0.7	0.0937	0.0926	1.2	2.3
937.52934	44	5	E	43	4	E	0.0855 ± 0.0023	0.0856	-0.1	0.0851	0.0820	0.5	4.1
937.61452	26	6	E	25	5	E	0.0919 ± 0.0023	0.0945	-2.8	0.0918	0.0894	0.1	2.7
937.69615	9	7	A2	8	6	A1	0.0938 ± 0.0023	0.0944	-0.6	0.0963	0.0950	-2.7	-1.3
938.18018	10	7	A2	9	6	A1	0.1010 ± 0.0026	0.1013	-0.3	0.0975	0.0961	3.5	4.9
938.66429	11	7	A2	10	6	A1	0.1028 ± 0.0026	0.0968	5.8	0.0981	0.0965	4.6	6.1
940.57734	15	7	A2	14	6	A1	0.0968 ± 0.0029	0.0949	2.0	0.0977	0.0956	-0.9	1.2
941.99608	18	7	A2	17	6	A1	0.0977 ± 0.0024	0.0999	-2.3	0.0962	0.0936	1.5	4.2
943.39981	21	7	A2	20	6	A1	0.0975 ± 0.0024	0.0949	2.7	0.0945	0.0919	3.1	5.7
944.32721	23	7	A2	22	6	A1	0.0933 ± 0.0022	0.0913	2.1	0.0933	0.0909	0.0	2.6
945.70558	26	7	A2	25	6	A1	0.0927 ± 0.0023	0.0920	0.8	0.0917	0.0894	1.1	3.6
946.16162	27	7	A2	26	6	A1	0.0886 ± 0.0023	0.0886	0.0	0.0912	0.0890	-2.9	-0.5
946.61601	28	7	A2	27	6	A1	0.0870 ± 0.0022	0.0860	1.1	0.0907	0.0885	-4.3	-1.7
948.41621	32	7	A2	31	6	A1	0.0833 ± 0.0026	0.0857	-2.9	0.0890	0.0868	-6.8	-4.2
949.74788	35	7	A2	34	6	A1	0.0865 ± 0.0023	0.0864	0.1	0.0879	0.0856	-1.6	1.0
951.06367	38	7	A2	37	6	A1	0.0770 ± 0.0022	0.0781	-1.4	0.0869	0.0843	-12.9	-9.5

La **Table B.4** ci-dessous représente les résultats des coefficients d'élargissements par Air de la bande  $\nu_6$  de  $\text{CH}_3\text{I}$  avec :

*Position* : Fréquence de la raie en  $\text{cm}^{-1}$ .

$J'', K''$  : Nombres quantiques rotationnels de l'état supérieur.

$J', K'$  : Nombres quantiques rotationnels de l'état inférieur.

*Sym* : Symétrie  $A_1, A_2$  et  $E$ .

$\gamma_{\text{Air.mes.}}$  : Coefficients d'élargissement mesurés par l'air (en  $\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ ) et leurs incertitudes.

$\gamma_{\text{Air.emp}}$  : Coefficients d'élargissement calculés par l'air (en  $\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ ) en utilisant l'Eq. (3.18).

$\gamma_{\text{Air.Pb}}$  : Coefficients d'élargissement calculés par l'air (en  $\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ ) en utilisant une trajectoire parabolique.

$\gamma_{\text{Air.Ex}}$  : Coefficients d'élargissement calculés par l'air (en  $\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ ) en utilisant une trajectoire exacte.

% : Différences  $[(\gamma_{\text{mea}} - \gamma_{\text{calc}}) / \gamma_{\text{mea}}] \times 100$  entre les coefficients d'élargissement mesurés et calculés par l'air.

**Table B. 4** - Coefficients d'élargissement collisionnel perturbé par Air atmosphérique expérimental et théorique de  $\text{CH}_3\text{I}$  dans la bande  $\nu_6$ .

<i>Position</i>	$J''$	$K''$	<i>Attribution</i>			$\gamma_{\text{Air.mes.}}$	$\gamma_{\text{Air}}(\text{emp})$	% (emp)	$\gamma_{\text{Air}}(\text{Pb})$	$\gamma_{\text{Air}}(\text{Ex})$	% (Pb)	% (Ex)	
			<i>sym</i>	$J'$	$K'$								<i>sym</i>
824.42986	30	5	A2	31	6	A1	0.0980 ± 0.0036	0.0904	7.8	0.1037	0.0951	-5.1	3.0
833.49902	13	5	A2	14	6	A1	0.1103 ± 0.0040	0.1090	1.2	0.1168	0.1096	-5.2	0.6
835.05421	10	5	A2	11	6	A1	0.1023 ± 0.0040	0.1060	-3.6	0.1174	0.1113	-14.4	-8.8
835.56946	9	5	A2	10	6	A1	0.1111 ± 0.0045	0.1110	0.1	0.1170	0.1114	-5.3	-0.3
836.08351	8	5	A2	9	6	A1	0.1116 ± 0.0042	0.1094	2.0	0.1160	0.1110	-3.9	0.5
836.59866	7	5	A1	8	6	A2	0.1152 ± 0.0042	0.1063	7.7	0.1140	0.1097	1.0	4.8
837.10794	6	5	A2	7	6	A1	0.1050 ± 0.0039	0.1057	-0.7	0.1100	0.1065	-4.8	-1.4
837.61722	5	5	A1	6	6	A2	0.0901 ± 0.0033	0.0952	-5.7	0.0980	0.0946	-8.8	-5.0
838.72151	17	4	E	18	5	E	0.1008 ± 0.0036	0.0969	3.9	0.1143	0.1055	-13.1	-4.7
839.24799	16	4	E	17	5	E	0.1191 ± 0.0047	0.1175	1.3	0.1151	0.1066	3.4	10.5
839.35052	40	5	A2	40	6	A1	0.0875 ± 0.0036	0.0851	2.7	0.0991	0.0897	-13.1	-2.5
839.39468	43	2	A1	44	3	A2	0.0875 ± 0.0033	0.0904	-3.3	0.0977	0.0879	-10.9	-0.5
839.53536	37	5	A1	37	6	A2	0.0884 ± 0.0031	0.0924	-4.5	0.1003	0.0912	-13.1	-3.2
839.81149	32	5	A2	32	6	A1	0.0820 ± 0.0035	0.0814	0.7	0.0990	0.0950	-21.5	-16.6
840.81695	13	4	E	14	5	E	0.1066 ± 0.0042	0.1108	-3.9	0.1174	0.1096	-9.8	-2.8
841.08126	40	2	A2	41	3	A1	0.0855 ± 0.0035	0.0916	-7.1	0.0990	0.0893	-15.8	-4.4
841.31415	26	3	E	27	4	E	0.0984 ± 0.0042	0.1041	-5.8	0.1065	0.0976	-7.7	0.8
842.19869	38	2	A2	39	3	A1	0.1015 ± 0.0038	0.0977	3.7	0.0997	0.0903	2.5	11.0
842.37398	10	4	E	11	5	E	0.1125 ± 0.0044	0.1105	1.8	0.1188	0.1120	-4.9	0.4
842.39164	24	3	E	25	4	E	0.1098 ± 0.0041	0.1056	3.8	0.1081	0.0989	1.6	9.9
842.75530	37	2	A2	38	3	A1	0.0933 ± 0.0033	0.0984	-5.5	0.1002	0.0909	-7.2	2.6
843.86431	35	2	A2	36	3	A1	0.0928 ± 0.0032	0.0896	3.4	0.1011	0.0919	-8.8	1.0
843.91661	7	4	E	8	5	E	0.1158 ± 0.0043	0.1134	2.1	0.1178	0.1124	-1.0	2.9
845.44322	4	4	E	5	5	E	0.0842 ± 0.0039	0.0855	-1.5	0.1011	0.0977	-20.0	-16.0
846.06536	31	2	A2	32	3	A1	0.1066 ± 0.0037	0.1042	2.3	0.1032	0.0943	3.4	11.5
846.11733	17	3	E	18	4	E	0.1072 ± 0.0041	0.1086	-1.3	0.1144	0.1052	-6.3	1.9
846.61206	30	2	A2	31	3	A1	0.1151 ± 0.0049	0.1065	7.5	0.1037	0.0948	10.5	17.6
847.13135	32	4	E	32	5	E	0.0806 ± 0.0035	0.0907	12.5	0.0990	0.0949	-22.8	-17.7
847.16737	15	3	E	16	4	E	0.1066 ± 0.0045	0.1043	2.2	0.1162	0.1075	-8.8	-0.8
847.18179	31	4	E	31	5	E	0.0993 ± 0.0042	0.0970	2.3	0.1034	0.0946	-3.7	4.7
847.32355	28	4	E	28	5	E	0.1013 ± 0.0042	0.1002	1.1	0.1053	0.0965	-3.7	4.7
847.70117	28	2	A2	29	3	A1	0.0986 ± 0.0050	0.0997	-1.1	0.1050	0.0960	-6.5	2.6
848.21232	13	3	E	14	4	E	0.1045 ± 0.0037	0.1123	-7.5	0.1179	0.1097	-12.0	-5.0
848.24357	27	2	A2	28	3	A1	0.1022 ± 0.0037	0.1039	-1.7	0.1058	0.0967	-2.7	5.4
848.73253	12	3	E	13	4	E	0.1118 ± 0.0039	0.1104	1.3	0.1186	0.1106	-5.5	1.1
848.78453	26	2	A2	27	3	A1	0.1039 ± 0.0034	0.1050	-1.1	0.1065	0.0974	-2.0	6.3
849.25216	11	3	E	12	4	E	0.1180 ± 0.0041	0.1152	2.4	0.1192	0.1114	-0.8	5.6
849.32404	25	2	A2	26	3	A1	0.1030 ± 0.0048	0.1021	0.9	0.1072	0.0981	-3.9	4.8

849.74332	38	1	E	39	2	E	0.1072 ± 0.0042	0.0999	6.8	0.0997	0.0903	7.6	15.8
849.76837	10	3	E	11	4	E	0.1072 ± 0.0037	0.1142	-6.5	0.1197	0.1125	-11.0	-4.9
850.28399	9	3	E	10	4	E	0.1159 ± 0.0045	0.1180	-1.8	0.1201	0.1131	-3.5	2.4
850.79806	8	3	E	9	4	E	0.1153 ± 0.0043	0.1171	-1.6	0.1202	0.1137	-4.1	1.4
850.93385	22	2	A1	23	3	A2	0.1011 ± 0.0037	0.1066	-5.4	0.1098	0.1003	-7.8	0.8
851.31240	7	3	E	8	4	E	0.1187 ± 0.0043	0.1192	-0.4	0.1201	0.1138	-1.1	4.1
851.46754	21	2	A2	22	3	A1	0.1105 ± 0.0040	0.1099	0.5	0.1107	0.1013	0.5	8.3
852.33340	5	3	E	6	4	E	0.1120 ± 0.0048	0.1186	-5.9	0.1182	0.1129	-5.4	-0.8
852.83900	4	3	E	5	4	E	0.0962 ± 0.0045	0.1020	-6.0	0.1106	0.1115	-15.0	-15.9
853.58726	17	2	A2	18	3	A1	0.1109 ± 0.0044	0.1177	-6.1	0.1146	0.1050	-2.8	5.3
854.06678	40	3	E	40	4	E	0.0920 ± 0.0036	0.0941	-2.3	0.0991	0.0896	-7.6	2.6
854.12997	39	3	E	39	4	E	0.1060 ± 0.0037	0.0945	10.8	0.0995	0.0901	6.6	15.0
854.19156	38	3	E	38	4	E	0.0907 ± 0.0043	0.0950	-4.7	0.0999	0.0906	-9.2	0.1
854.25155	37	3	E	37	4	E	0.0941 ± 0.0039	0.0937	0.4	0.1004	0.0912	-6.3	3.1
854.36674	35	3	E	35	4	E	0.0957 ± 0.0035	0.0950	0.7	0.1013	0.0922	-5.5	3.7
854.42195	34	3	E	34	4	E	0.0969 ± 0.0048	0.0999	-3.1	0.1018	0.0928	-4.2	4.2
854.52759	32	3	E	32	4	E	0.1027 ± 0.0044	0.0983	4.3	0.1028	0.0940	0.7	8.5
856.20384	12	2	A1	13	3	A2	0.1150 ± 0.0040	0.1124	2.3	0.1190	0.1106	-3.5	3.8
856.32962	26	1	E	27	2	E	0.0970 ± 0.0035	0.1057	-9.0	0.1065	0.0973	-9.3	-0.3
857.23957	10	2	A1	11	3	A2	0.1278 ± 0.0047	0.1170	8.5	0.1204	0.1128	6.1	11.7
857.75564	9	2	A1	10	3	A2	0.1160 ± 0.0044	0.1204	-3.8	0.1209	0.1137	-3.4	2.0
858.26937	8	2	A1	9	3	A2	0.1168 ± 0.0047	0.1198	-2.6	0.1214	0.1143	-3.6	2.1
858.78192	7	2	A1	8	3	A2	0.1207 ± 0.0043	0.1237	-2.5	0.1216	0.1146	-0.2	5.1
859.01279	21	1	E	22	2	E	0.1121 ± 0.0041	0.1106	1.3	0.1108	0.1011	1.9	9.8
859.18098	48	1	A1	49	0	A2	0.0877 ± 0.0040	0.0880	-0.3	0.0961	0.0856	-9.5	2.4
859.54504	20	1	E	21	2	E	0.1080 ± 0.0037	0.1043	3.4	0.1117	0.1020	-2.8	5.6
859.80338	5	2	A1	6	3	A2	0.1348 ± 0.0047	0.1268	5.9	0.1215	0.1150	10.2	14.7
860.68041	32	0	E	33	1	E	0.0977 ± 0.0034	0.0963	1.4	0.1026	0.0936	-4.4	4.2
860.97510	48	2	A2	48	3	A1	0.0952 ± 0.0034	0.0917	3.7	0.0962	0.0859	-0.8	9.8
861.05116	47	2	A2	47	3	A1	0.0856 ± 0.0034	0.0894	-4.4	0.0965	0.0863	-12.1	-0.8
861.22863	31	0	E	32	1	E	0.1125 ± 0.0040	0.1110	1.3	0.1032	0.0942	8.4	16.3
861.40725	42	2	A2	42	3	A1	0.0924 ± 0.0033	0.0894	3.2	0.0983	0.0885	-6.1	4.2
861.83840	35	2	A2	35	3	A1	0.0958 ± 0.0045	0.0981	-2.4	0.1013	0.0922	-5.4	3.8
861.94721	33	2	A2	33	3	A1	0.0954 ± 0.0039	0.0930	2.5	0.1023	0.0933	-6.9	2.2
861.99923	32	2	A2	32	3	A1	0.0996 ± 0.0035	0.1042	-4.6	0.1028	0.0939	-2.4	5.7
862.14575	29	2	A2	29	3	A1	0.1130 ± 0.0042	0.0997	11.8	0.1047	0.0957	8.0	15.3
864.08990	18	3	E	17	4	E	0.1286 ± 0.0047	0.1236	3.9	0.1143	0.1053	11.4	18.1
864.34240	39	1	A2	40	0	A1	0.1066 ± 0.0036	0.1013	5.0	0.0994	0.0899	7.1	15.7
864.48778	25	0	E	26	1	E	0.1051 ± 0.0034	0.1026	2.4	0.1073	0.0980	-1.8	6.8
864.55956	19	3	E	18	4	E	0.0988 ± 0.0036	0.1086	-9.9	0.1133	0.1041	-14.4	-5.4
865.47206	37	1	A2	38	0	A1	0.1012 ± 0.0042	0.1029	-1.7	0.1002	0.0908	1.2	10.3
865.81530	8	1	E	9	2	E	0.1223 ± 0.0049	0.1217	0.5	0.1221	0.1146	0.2	6.3
868.59689	47	1	E	47	2	E	0.0930 ± 0.0039	0.0903	2.9	0.0966	0.0863	-3.2	7.2
868.95310	42	1	E	42	2	E	0.0869 ± 0.0035	0.0906	-4.3	0.0983	0.0885	-12.8	-1.8
870.84818	13	0	E	14	1	E	0.1206 ± 0.0045	0.1147	4.9	0.1185	0.1094	2.2	9.3
871.09112	17	2	A2	16	3	A1	0.1070 ± 0.0035	0.1095	-2.3	0.1154	0.1062	-7.5	0.7
871.36863	12	0	E	13	1	E	0.1130 ± 0.0044	0.1146	-1.4	0.1194	0.1106	-5.3	2.1
871.39993	34	3	E	33	4	E	0.0898 ± 0.0036	0.0900	-0.2	0.1020	0.0930	-13.6	-3.6
872.50018	20	2	A1	19	3	A2	0.1087 ± 0.0035	0.1091	-0.4	0.1125	0.1029	-3.0	5.3
873.73915	22	1	A1	23	0	A2	0.1061 ± 0.0036	0.1111	-4.7	0.1099	0.1001	-2.7	5.7
873.89431	23	2	A2	22	3	A1	0.1111 ± 0.0040	0.1099	1.1	0.1097	0.1004	1.9	9.6
873.94849	7	0	E	8	1	E	0.1298 ± 0.0048	0.1289	0.7	0.1230	0.1152	5.2	11.2
874.02589	40	3	E	39	4	E	0.0932 ± 0.0037	0.0945	-1.4	0.0993	0.0898	-6.2	3.6
874.45867	6	0	E	7	1	E	0.1213 ± 0.0051	0.1264	-4.2	0.1236	0.1156	-1.4	4.7
875.72899	27	2	A2	26	3	A1	0.1119 ± 0.0043	0.1193	-6.6	0.1064	0.0972	5.3	13.1
878.31883	28	2	E	29	1	E	0.0982 ± 0.0035	0.1031	-5.0	0.1051	0.0960	-6.9	2.2
878.52144	13	1	A2	14	0	A1	0.1067 ± 0.0038	0.1149	-7.7	0.1185	0.1094	-10.6	-2.5
878.63780	17	1	E	16	2	E	0.1098 ± 0.0037	0.1132	-3.1	0.1155	0.1060	-4.7	3.5
979.10941	18	1	E	17	2	E	0.1370 ± 0.0051	0.1317	3.9	0.1103	0.1058	19.5	22.8
880.08514	10	1	A1	11	0	A2	0.1232 ± 0.0053	0.1206	2.1	0.1210	0.1130	1.8	8.3
880.19430	37	2	A2	36	3	A1	0.0937 ± 0.0031	0.0896	4.4	0.1006	0.0913	-6.7	2.6
880.51344	21	1	E	20	2	E	0.1105 ± 0.0040	0.1118	-1.2	0.1116	0.1018	-0.5	7.9
880.97808	22	1	E	21	2	E	0.0996 ± 0.0043	0.1043	-4.7	0.1107	0.1011	-10.4	-1.5
881.06615	39	2	A2	38	3	A1	0.1026 ± 0.0034	0.0984	4.1	0.0997	0.0903	3.5	12.0
881.11869	8	1	A1	9	0	A2	0.1255 ± 0.0048	0.1232	1.8	0.1224	0.1147	2.8	8.6
881.45273	7	0	E	6	1	E	0.1356 ± 0.0059	0.1361	-0.4	0.1235	0.1163	9.3	14.2
882.42755	9	0	E	8	1	E	0.1349 ± 0.0046	0.1289	4.4	0.1223	0.1149	9.6	14.8
883.27583	27	1	E	26	2	E	0.1014 ± 0.0036	0.1025	-1.1	0.1064	0.0971	-4.5	4.2
883.39449	11	0	E	10	1	E	0.1292 ± 0.0057	0.1233	4.6	0.1209	0.1130	7.1	12.5
883.96684	32	3	E	33	2	E	0.0918 ± 0.0035	0.0951	-3.6	0.1026	0.0936	-11.1	-2.0
883.99619	49	1	A1	49	0	A2	0.0853 ± 0.0033	0.0880	-3.2	0.0959	0.0854	-11.4	-0.1
884.04789	46	4	A2	47	3	A1	0.0821 ± 0.0038	0.0894	-8.9	0.0968	0.0865	-16.9	-5.4
884.06066	46	2	A2	45	3	A1	0.0995 ± 0.0041	0.0967	2.8	0.0971	0.0869	2.5	12.7
885.97626	33	1	E	32	2	E	0.1094 ± 0.0038	0.1085	0.8	0.1025	0.0935	6.8	14.5
887.23378	26	3	E	27	2	E	0.1084 ± 0.0038	0.1057	2.5	0.1065	0.0974	2.2	10.1

887.43220	40	4	A2	41	3	A1	0.0875 ± 0.0030	0.0916	-4.7	0.0990	0.0894	-13.1	-2.2
888.59768	22	0	E	21	1	E	0.1035 ± 0.0043	0.1081	-4.4	0.1107	0.1010	-6.3	2.4
888.61333	39	1	E	38	2	E	0.0971 ± 0.0039	0.1009	-3.9	0.0997	0.0903	-2.0	7.0
888.88717	8	2	E	9	1	E	0.1321 ± 0.0047	0.1229	7.0	0.1221	0.1146	7.6	13.2
889.47803	41	1	E	40	2	E	0.0942 ± 0.0033	0.0995	-5.6	0.0989	0.0893	-4.0	5.2
889.62475	8	1	A1	7	0	A2	0.1346 ± 0.0050	0.1270	5.6	0.1229	0.1154	9.4	14.3
889.66080	36	4	A2	37	3	A1	0.0974 ± 0.0036	0.0941	3.4	0.1007	0.0915	-2.7	6.1
890.59188	10	1	A1	9	0	A2	0.1184 ± 0.0043	0.1232	-4.1	0.1217	0.1140	-2.2	3.7
890.76672	34	4	A2	35	3	A1	0.1017 ± 0.0040	0.0981	3.5	0.1016	0.0926	0.7	8.9
890.89546	27	0	E	26	1	E	0.1044 ± 0.0036	0.1026	1.7	0.1064	0.0971	-1.5	7.0
891.07296	11	1	A2	10	0	A1	0.1208 ± 0.0040	0.1236	-2.3	0.1209	0.1130	0.7	6.5
891.52199	49	2	E	49	1	E	0.0932 ± 0.0035	0.0873	6.3	0.0959	0.0854	-1.9	8.4
891.55185	12	1	A1	11	0	A2	0.1178 ± 0.0039	0.1206	-2.4	0.1202	0.1119	-1.9	5.0
892.25350	30	0	E	29	1	E	0.0988 ± 0.0042	0.1031	-4.4	0.1043	0.0952	-5.3	3.6
893.91880	17	1	A2	16	0	A1	0.1159 ± 0.0040	0.1161	-0.2	0.1155	0.1060	0.8	8.5
894.03977	34	0	E	33	1	E	0.0985 ± 0.0036	0.0963	2.2	0.1021	0.0929	-3.6	5.7
894.13223	13	3	E	14	2	E	0.1144 ± 0.0040	0.1142	0.2	0.1183	0.1097	-3.1	4.1
894.59288	27	4	A2	28	3	A1	0.0985 ± 0.0035	0.1039	-5.5	0.1058	0.0968	-6.6	1.7
894.65243	12	3	E	13	2	E	0.1081 ± 0.0041	0.1138	-5.3	0.1190	0.1107	-10.1	-2.4
894.92231	36	0	E	35	1	E	0.1050 ± 0.0040	0.1017	3.1	0.1011	0.0918	3.8	12.6
896.21120	24	4	A2	25	3	A1	0.1199 ± 0.0050	0.1075	10.3	0.1081	0.0990	9.9	17.4
896.23935	22	1	A1	21	0	A2	0.1174 ± 0.0047	0.1094	6.8	0.1107	0.1010	6.3	14.0
896.69783	23	1	A2	22	0	A1	0.1115 ± 0.0043	0.1111	0.4	0.1097	0.1001	2.2	10.2
896.90683	7	2	E	6	1	E	0.1385 ± 0.0050	0.1361	1.7	0.1229	0.1160	11.9	16.2
897.07293	37	5	E	38	4	E	0.0942 ± 0.0035	0.0950	-0.8	0.1002	0.0910	-6.2	3.4
897.09732	41	0	E	40	1	E	0.0985 ± 0.0038	0.1008	-2.3	0.0989	0.0893	0.5	9.3
897.15442	24	1	A1	23	0	A2	0.1150 ± 0.0041	0.1111	3.4	0.1088	0.0992	6.1	13.7
898.18156	35	5	E	36	4	E	0.0851 ± 0.0038	0.0860	-1.1	0.1011	0.0921	-18.7	-8.2
898.36413	10	2	E	9	1	E	0.1166 ± 0.0046	0.1229	-5.4	0.1214	0.1139	-3.8	2.3
898.51279	27	1	A2	26	0	A1	0.0998 ± 0.0035	0.1027	-2.9	0.1064	0.0971	-6.2	2.7
898.73376	34	5	E	35	4	E	0.0879 ± 0.0033	0.0950	-8.1	0.1016	0.0927	-14.9	-5.5
898.80463	45	0	E	44	1	E	0.1051 ± 0.0044	0.1012	3.7	0.0974	0.0874	7.7	16.8
898.84831	11	2	E	10	1	E	0.1214 ± 0.0042	0.1233	-1.6	0.1207	0.1130	1.2	6.9
899.32855	12	2	E	11	1	E	0.1205 ± 0.0041	0.1202	0.2	0.1200	0.1120	0.4	7.1
899.35170	49	3	E	49	2	E	0.0843 ± 0.0035	0.0851	-0.9	0.0959	0.0854	-12.7	-1.3
899.42905	48	3	E	48	2	E	0.0980 ± 0.0035	0.0961	1.9	0.0962	0.0859	2.0	12.3
899.50480	47	3	E	47	2	E	0.0973 ± 0.0037	0.0903	7.2	0.0966	0.0863	1.3	11.3
899.79183	43	3	E	43	2	E	0.1031 ± 0.0042	0.1007	2.3	0.0979	0.0881	5.9	14.5
899.92578	41	3	E	41	2	E	0.0980 ± 0.0040	0.0924	5.7	0.0987	0.0890	0.0	9.2
899.93574	17	4	A2	18	3	A1	0.1281 ± 0.0055	0.1177	8.1	0.1144	0.1053	11.0	17.8
899.99036	40	3	E	40	2	E	0.1006 ± 0.0040	0.0995	1.1	0.0991	0.0896	1.6	10.9
900.05336	39	3	E	39	2	E	0.1037 ± 0.0047	0.0999	3.7	0.0995	0.0900	4.5	13.2
902.01731	28	5	E	29	4	E	0.0920 ± 0.0034	0.0965	-4.9	0.1050	0.0963	-14.1	-4.7
902.03136	13	4	A2	14	3	A1	0.1134 ± 0.0047	0.1134	0.0	0.1179	0.1097	-3.2	3.3
902.55144	12	4	A2	13	3	A1	0.1175 ± 0.0042	0.1124	4.3	0.1186	0.1107	-0.4	5.8
902.91549	37	1	A2	36	0	A1	0.0934 ± 0.0035	0.0942	-0.9	0.1006	0.0913	-7.1	2.2
903.12011	20	2	E	19	1	E	0.1133 ± 0.0040	0.1147	-1.2	0.1125	0.1029	1.1	9.2
903.34501	38	1	A1	37	0	A2	0.0923 ± 0.0031	0.0947	-2.6	0.1001	0.0907	-8.3	1.7
903.58651	21	2	E	20	1	E	0.1083 ± 0.0038	0.1124	-3.8	0.1116	0.1017	-2.5	6.1
904.24973	6	3	E	5	2	E	0.1257 ± 0.0047	0.1241	1.3	0.1215	0.1154	3.7	8.2
904.62168	41	1	A2	40	0	A1	0.0965 ± 0.0031	0.1013	-5.0	0.0989	0.0893	-1.6	7.5
905.22444	8	3	E	7	2	E	0.1305 ± 0.0043	0.1246	4.5	0.1216	0.1149	7.3	12.0
905.71197	9	3	E	8	2	E	0.1352 ± 0.0046	0.1269	6.1	0.1213	0.1144	10.5	15.4
906.67863	11	3	E	10	2	E	0.1199 ± 0.0045	0.1222	-1.9	0.1204	0.1128	-0.1	5.9
906.76595	34	6	E	35	5	E	0.0864 ± 0.0037	0.0910	-5.3	0.1016	0.0927	-16.9	-7.3
907.12091	47	1	A2	46	0	A1	0.1051 ± 0.0042	0.1044	0.7	0.0967	0.0865	8.7	17.7
907.15929	12	3	E	11	2	E	0.1145 ± 0.0046	0.1191	-4.0	0.1197	0.1119	-3.9	2.3
907.32788	48	4	A2	48	3	A1	0.0967 ± 0.0035	0.0917	5.2	0.0962	0.0859	0.7	11.2
907.37407	18	5	E	19	4	E	0.1050 ± 0.0050	0.1042	0.8	0.1134	0.1046	-7.6	0.4
907.40366	47	4	A2	47	3	A1	0.0955 ± 0.0037	0.0894	6.4	0.0966	0.0863	-0.5	9.6
909.93734	35	2	E	34	1	E	0.1017 ± 0.0039	0.1028	-1.1	0.1015	0.0924	0.7	9.1
910.01280	18	3	E	17	2	E	0.1227 ± 0.0043	0.1317	-7.3	0.1144	0.1051	7.1	14.3
910.95093	20	3	E	19	2	E	0.1145 ± 0.0038	0.1126	1.7	0.1125	0.1029	2.2	10.1
911.25395	38	2	E	37	1	E	0.0932 ± 0.0035	0.0947	-1.6	0.1001	0.0908	-7.3	2.6
911.41731	21	3	E	20	2	E	0.1160 ± 0.0041	0.1118	3.6	0.1115	0.1020	4.3	12.1
911.68927	39	2	E	38	1	E	0.1000 ± 0.0040	0.0953	4.7	0.0997	0.0903	1.0	9.7
911.88200	22	3	E	21	2	E	0.1079 ± 0.0037	0.1043	3.3	0.1106	0.1011	-1.9	6.3
912.14568	6	4	A1	5	3	A2	0.1142 ± 0.0041	0.1149	-0.6	0.1182	0.1134	-3.3	0.7
912.34501	23	3	E	22	2	E	0.1144 ± 0.0050	0.1106	3.3	0.1097	0.1004	4.7	12.2
912.63732	7	4	A2	6	3	A1	0.1221 ± 0.0044	0.1162	4.8	0.1195	0.1141	2.5	6.6
912.80633	24	3	E	23	2	E	0.1136 ± 0.0038	0.1091	4.0	0.1088	0.0994	4.9	12.5
913.12373	8	4	A2	7	3	A1	0.1153 ± 0.0039	0.1216	-5.5	0.1201	0.1140	-4.1	1.1
913.60866	9	4	A1	8	3	A2	0.1118 ± 0.0041	0.1237	10.6	0.1202	0.1139	-7.3	-1.9
913.72387	26	3	E	25	2	E	0.1015 ± 0.0037	0.1089	-7.3	0.1071	0.0979	-5.4	3.5
913.75601	36	7	A2	37	6	A1	0.0959 ± 0.0039	0.0924	3.6	0.1006	0.0917	-4.3	4.4



913.83907	44	2	E	43	1	E	0.1053 ± 0.0043	0.1024	2.8	0.0977	0.0878	7.9	16.6
914.09387	10	4	A1	9	3	A2	0.1228 ± 0.0040	0.1198	2.4	0.1201	0.1133	2.3	7.7
914.18007	27	3	E	26	2	E	0.0998 ± 0.0037	0.1025	-2.7	0.1064	0.0972	-6.2	2.6
914.57642	11	4	A2	10	3	A1	0.1269 ± 0.0045	0.1204	5.1	0.1197	0.1126	6.2	11.3
914.68636	46	2	E	45	1	E	0.0995 ± 0.0041	0.0991	0.4	0.0971	0.0869	2.5	12.7
915.05779	12	4	A2	11	3	A1	0.1097 ± 0.0039	0.1170	-6.7	0.1191	0.1116	-8.5	-1.7
915.08734	29	3	E	28	2	E	0.1087 ± 0.0040	0.1050	3.4	0.1050	0.0958	3.4	11.9
915.10727	47	2	E	46	1	E	0.0998 ± 0.0036	0.1038	-4.0	0.0967	0.0865	3.8	13.3
915.21593	49	5	E	49	4	E	0.0783 ± 0.0026	0.0761	2.8	0.0923	0.0862	-17.9	-10.1
915.36910	47	5	E	47	4	E	0.0884 ± 0.0044	0.0880	0.5	0.0965	0.0863	-8.6	2.4
915.44328	46	5	E	46	4	E	0.0966 ± 0.0036	0.0944	2.3	0.0969	0.0868	0.6	10.1
915.52635	48	2	E	47	1	E	0.0992 ± 0.0046	0.0909	8.4	0.0964	0.0860	3.2	13.3
915.53824	13	4	A2	12	3	A1	0.1090 ± 0.0040	0.1157	-6.1	0.1186	0.1105	-8.3	-1.4
915.58685	44	5	E	44	4	E	0.0856 ± 0.0031	0.0809	5.5	0.0975	0.0877	-13.3	-2.5
917.43978	17	4	A2	16	3	A1	0.1092 ± 0.0040	0.1095	-0.3	0.1152	0.1064	-5.3	2.6
917.76754	35	3	E	34	2	E	0.1062 ± 0.0040	0.1022	3.8	0.1015	0.0924	4.9	13.0
918.38093	19	4	A2	18	3	A1	0.1205 ± 0.0040	0.1177	2.3	0.1133	0.1041	6.2	13.6
920.11093	6	5	E	5	4	E	0.0941 ± 0.0038	0.1020	-8.4	0.1122	0.1087	-19.0	-15.5
920.24335	23	4	A2	22	3	A1	0.1075 ± 0.0041	0.1099	-2.2	0.1096	0.1005	-1.4	6.5
920.38430	41	3	E	40	2	E	0.1042 ± 0.0039	0.0995	4.5	0.0989	0.0893	6.0	14.3
920.60126	7	5	E	6	4	E	0.1119 ± 0.0041	0.1186	-6.0	0.1160	0.1117	-3.7	0.2
921.57410	9	5	E	8	4	E	0.1122 ± 0.0043	0.1192	-6.2	0.1185	0.1128	-5.2	-0.5
921.62211	26	4	A2	25	3	A1	0.1097 ± 0.0035	0.1075	2.0	0.1071	0.0980	2.5	10.7
922.51552	46	3	E	45	2	E	0.0993 ± 0.0050	0.0982	1.1	0.0971	0.0869	2.3	12.5
922.53274	28	4	A2	27	3	A1	0.1124 ± 0.0037	0.1050	6.6	0.1057	0.0967	6.6	14.0
922.54155	11	5	E	10	4	E	0.1146 ± 0.0039	0.1180	-3.0	0.1188	0.1121	-3.0	2.2
922.93629	47	3	E	46	2	E	0.0949 ± 0.0043	0.1019	-7.4	0.0967	0.0865	-1.2	8.9
922.98548	29	4	A2	28	3	A1	0.1060 ± 0.0037	0.1039	2.0	0.1049	0.0960	1.9	9.4
923.02247	12	5	E	11	4	E	0.1068 ± 0.0042	0.1142	-6.9	0.1185	0.1113	-10.5	-4.2
923.47349	46	6	E	46	5	E	0.0877 ± 0.0033	0.0888	-1.3	0.0969	0.0868	-9.5	1.0
923.50244	13	5	E	12	4	E	0.1113 ± 0.0040	0.1152	-3.5	0.1180	0.1104	-6.0	0.8
923.54606	45	6	E	45	5	E	0.0923 ± 0.0035	0.0919	0.4	0.0972	0.0872	-5.1	5.5
923.75420	42	6	E	42	5	E	0.0834 ± 0.0033	0.0858	-2.9	0.0983	0.0887	-17.5	-6.4
923.77233	49	3	E	48	2	E	0.0928 ± 0.0046	0.0961	-3.6	0.0960	0.0856	-3.4	7.8
923.82039	41	6	E	41	5	E	0.0902 ± 0.0040	0.0890	1.3	0.0987	0.0892	-8.6	1.1
923.94799	39	6	E	39	5	E	0.0864 ± 0.0038	0.0904	-4.6	0.0995	0.0902	-14.6	-4.4
923.98017	14	5	E	13	4	E	0.1062 ± 0.0040	0.1104	-4.0	0.1173	0.1096	-10.2	-3.2
924.06923	37	6	E	37	5	E	0.0944 ± 0.0034	0.0931	1.4	0.1004	0.0912	-5.9	3.4
924.23917	34	6	E	34	5	E	0.0968 ± 0.0036	0.0981	-1.3	0.1018	0.0929	-4.3	4.0
925.66545	35	4	A2	34	3	A1	0.1025 ± 0.0035	0.1012	1.3	0.1015	0.0925	1.5	9.8
926.10598	36	4	A2	35	3	A1	0.0958 ± 0.0036	0.0981	-2.4	0.1011	0.0919	-5.4	4.1
926.34581	19	5	E	18	4	E	0.1102 ± 0.0039	0.1086	1.5	0.1132	0.1043	-2.5	5.4
926.98172	38	4	A2	37	3	A1	0.0958 ± 0.0035	0.0941	1.8	0.1001	0.0908	-4.4	5.2
927.41692	39	4	A2	38	3	A1	0.1014 ± 0.0040	0.0984	3.0	0.0997	0.0903	2.4	10.9
928.14157	6	6	E	5	5	E	0.0933 ± 0.0033	0.0855	8.4	0.0980	0.0950	-5.0	-1.8
928.66861	24	5	E	23	4	E	0.1051 ± 0.0034	0.1031	1.9	0.1087	0.0998	-2.8	5.0
928.71176	42	4	A2	41	3	A1	0.0953 ± 0.0033	0.0916	3.9	0.0985	0.0888	-2.8	6.8
929.11717	8	6	E	7	5	E	0.1143 ± 0.0041	0.1122	1.8	0.1140	0.1098	0.3	3.9
929.13977	43	4	A2	42	3	A1	0.0880 ± 0.0033	0.0894	-1.6	0.0981	0.0883	-11.4	-0.3
929.56597	44	4	A2	43	3	A1	0.1061 ± 0.0036	0.0978	7.8	0.0977	0.0878	8.6	17.2
929.58632	26	5	E	25	4	E	0.1083 ± 0.0043	0.1056	2.5	0.1070	0.0982	1.2	9.3
929.60313	9	6	E	8	5	E	0.1148 ± 0.0040	0.1134	1.2	0.1160	0.1111	-1.0	3.2
930.41290	46	4	A2	45	3	A1	0.0924 ± 0.0033	0.0967	-4.7	0.0971	0.0870	-5.0	5.8
931.05169	12	6	E	11	5	E	0.1098 ± 0.0038	0.1105	-0.6	0.1174	0.1109	-6.6	-1.0
931.49253	47	7	A2	47	6	A1	0.0849 ± 0.0030	0.0842	0.8	0.0965	0.0864	-13.1	-1.8
931.53130	13	6	E	12	5	E	0.1102 ± 0.0036	0.1145	-3.9	0.1172	0.1100	-6.2	0.2
935.30843	21	6	E	20	5	E	0.1056 ± 0.0038	0.1082	-2.5	0.1113	0.1027	-5.1	2.7
936.23604	23	6	E	22	5	E	0.1098 ± 0.0038	0.1078	1.8	0.1095	0.1009	0.7	8.1
936.72387	7	7	A2	6	6	A1	0.0985 ± 0.0035	0.0952	3.4	0.0952	0.0919	3.6	6.7
937.21116	8	7	A2	7	6	A1	0.1085 ± 0.0035	0.1057	2.6	0.1080	0.1048	0.5	3.4
937.52934	44	5	E	43	4	E	0.0904 ± 0.0034	0.0937	-3.7	0.0977	0.0878	-7.3	2.9
937.61452	26	6	E	25	5	E	0.1006 ± 0.0034	0.1031	-2.5	0.1070	0.0984	-6.4	2.2
937.69615	9	7	A2	8	6	A1	0.1008 ± 0.0035	0.1063	-5.5	0.1123	0.1083	-11.1	-7.4
938.18018	10	7	A2	9	6	A1	0.1077 ± 0.0039	0.1094	-1.6	0.1144	0.1096	-5.8	-1.8
938.66429	11	7	A2	10	6	A1	0.1150 ± 0.0038	0.1110	3.5	0.1155	0.1101	0.0	4.3
940.57734	15	7	A2	14	6	A1	0.1128 ± 0.0044	0.1090	3.4	0.1155	0.1084	-2.0	3.9
941.99608	18	7	A1	17	6	A1	0.1072 ± 0.0037	0.1101	-2.7	0.1135	0.1058	-5.4	1.3
943.39981	21	7	A2	20	6	A1	0.1054 ± 0.0035	0.1062	-0.8	0.1111	0.1029	-5.3	2.4
944.32721	23	7	A2	22	6	A1	0.1046 ± 0.0036	0.1063	-1.6	0.1093	0.1012	-4.2	3.3
945.70558	26	7	A2	25	6	A1	0.0968 ± 0.0035	0.1001	-3.4	0.1069	0.0986	-9.5	-1.9
946.16162	27	7	A2	26	6	A1	0.0989 ± 0.0035	0.1002	-1.3	0.1062	0.0978	-7.2	1.1
946.61601	28	7	A2	27	6	A1	0.1007 ± 0.0033	0.1014	-0.7	0.1055	0.0971	-4.3	3.6
948.41621	32	7	A2	31	6	A1	0.0823 ± 0.0035	0.0904	-9.8	0.0992	0.0953	-20.5	-15.8
949.74788	35	7	A2	34	6	A1	0.0980 ± 0.0034	0.0960	2.0	0.1014	0.0927	-3.1	5.4
951.06367	38	7	A2	37	6	A1	0.0898 ± 0.0034	0.0924	-2.9	0.1000	0.0910	-11.4	-1.3

## ANNEXE C : Résultats sur les déplacements de raies

La **Table C** représente les résultats des coefficients de déplacement induit par les pressions N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et Air de la bande  $\nu_6$  de CH<sub>3</sub>I avec :

Position : Fréquence de la raie en cm<sup>-1</sup>.

$J'', K''$  : Nombres quantiques rotationnels de l'état supérieur.

$J', K'$  : Nombres quantiques rotationnels de l'état inférieur.

*Sym* : Symétrie A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> et E.

$\delta^0_{N_2}$  : Coefficients de déplacement induit par la pression de N<sub>2</sub> (en cm<sup>-1</sup>atm<sup>-1</sup>) et leurs incertitudes.

$\delta^0_{O_2}$  : Coefficients de déplacement induit par la pression de O<sub>2</sub> (en cm<sup>-1</sup>atm<sup>-1</sup>) et leurs incertitudes.

$\delta^0_{Air}$  : Coefficients de déplacement induit par la pression de l'air (en cm<sup>-1</sup>atm<sup>-1</sup>) et leurs incertitudes.

**Table C** - Coefficients mesurés de déplacement induit par la pression de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et Air de CH<sub>3</sub>I dans la bande  $\nu_6$ .

Position	Attribution						$\delta^0_{N_2}$	$\delta^0_{O_2}$	$\delta^0_{Air}$
	$J''$	$K''$	<i>sym</i>	$J'$	$K'$	<i>sym</i>			
841.31415	26	3	E	27	0	E	-0.0025 ± 0.0001	-0.0106 ± 0.0018	-0.0042 ± 0.0003
842.19869	38	2	A2	39	2	A1	-0.0062 ± 0.0005	-0.0020 ± 0.0004	-0.0053 ± 0.0004
842.37398	10	4	E	11	1	E	-0.0691 ± 0.0028	-0.0221 ± 0.0022	-0.0592 ± 0.0022
842.75530	37	2	A2	38	3	A1	-0.0014 ± 0.0001	-0.0121 ± 0.0014	-0.0037 ± 0.0001
845.44322	4	4	E	5	3	E	-0.0039 ± 0.0003	-0.0123 ± 0.0008	-0.0056 ± 0.0003
846.06536	31	2	A2	32	6	A1	-0.0020 ± 0.0005	-0.0025 ± 0.0003	-0.0021 ± 0.0004
846.11733	17	3	E	18	0	E	-0.0040 ± 0.0012	-0.0143 ± 0.0009	-0.0061 ± 0.0011
846.61206	30	2	A2	31	3	A1	-0.0021 ± 0.0003	-0.0149 ± 0.0011	-0.0048 ± 0.0002
847.13135	32	4	E	32	2	E	--	-0.0136 ± 0.0026	--
847.18179	31	4	E	31	4	E	-0.0104 ± 0.0020	-0.0061 ± 0.0008	-0.0095 ± 0.0020
847.70117	28	2	A2	29	6	A1	--	-0.0226 ± 0.0029	--
848.24357	27	2	A2	28	3	A1	-0.0052 ± 0.0007	-0.0026 ± 0.0004	-0.0047 ± 0.0006
848.78453	26	2	A2	27	5	A1	-0.0022 ± 0.0001	-0.0051 ± 0.0004	-0.0028 ± 0.0001
849.76837	10	3	E	11	0	E	-0.0034 ± 0.0007	-0.0042 ± 0.0009	-0.0036 ± 0.0007
850.93385	22	2	A1	23	1	A2	-0.0058 ± 0.0002	-0.0051 ± 0.0003	-0.0057 ± 0.0001
851.31240	7	3	E	8	0	E	-0.0107 ± 0.0008	-0.0060 ± 0.0029	-0.0097 ± 0.0007
852.33340	5	3	E	6	3	E	-0.0050 ± 0.0009	-0.0042 ± 0.0013	-0.0048 ± 0.0008
853.58726	17	2	A2	18	3	A1	-0.0098 ± 0.0006	-0.0107 ± 0.0023	-0.0100 ± 0.0005
854.06678	40	3	E	40	3	E	-0.0088 ± 0.0004	-0.0108 ± 0.0016	-0.0092 ± 0.0003
854.19156	38	3	E	38	3	E	-0.0081 ± 0.0005	-0.0061 ± 0.0007	-0.0077 ± 0.0004
859.54504	20	1	E	21	3	E	-0.0161 ± 0.0005	-0.0037 ± 0.0003	-0.0135 ± 0.0003
859.80338	5	2	A1	6	0	A2	-0.0033 ± 0.0001	-0.0239 ± 0.0039	-0.0076 ± 0.0001
860.68041	32	0	E	33	4	E	-0.0101 ± 0.0003	-0.0183 ± 0.0009	-0.0118 ± 0.0002
860.97510	48	2	A2	48	5	A1	-0.0038 ± 0.0001	-0.0067 ± 0.0006	-0.0044 ± 0.0001
861.22863	31	0	E	32	6	E	-0.0124 ± 0.0016	-0.0204 ± 0.0021	-0.0141 ± 0.0016
861.99923	32	2	A2	32	0	A1	-0.0077 ± 0.0004	-0.0037 ± 0.0005	-0.0069 ± 0.0004
864.48778	25	0	E	26	3	E	-0.0035 ± 0.0002	-0.0022 ± 0.0003	-0.0032 ± 0.0002
864.55956	19	3	E	18	3	E	-0.0027 ± 0.0010	-0.0062 ± 0.0014	-0.0035 ± 0.0010
865.47206	37	1	A2	38	6	A1	-0.0079 ± 0.0002	-0.0160 ± 0.0013	-0.0096 ± 0.0001
865.81530	8	1	E	9	0	E	-0.0037 ± 0.0003	-0.0104 ± 0.0004	-0.0051 ± 0.0003
870.84818	13	0	E	14	2	E	-0.0061 ± 0.0002	-0.0043 ± 0.0002	-0.0057 ± 0.0002
871.36863	12	0	E	13	2	E	-0.0148 ± 0.0004	-0.0164 ± 0.0015	-0.0152 ± 0.0002
871.39993	34	3	E	33	3	E	-0.0117 ± 0.0014	-0.0335 ± 0.0040	-0.0163 ± 0.0013
872.50018	20	2	A1	19	4	A2	-0.0037 ± 0.0007	-0.0030 ± 0.0003	-0.0036 ± 0.0007
873.73915	22	1	A1	23	6	A2	-0.0036 ± 0.0001	-0.0032 ± 0.0002	-0.0035 ± 0.0001
873.89431	23	2	A2	22	2	A1	-0.0126 ± 0.0003	-0.0131 ± 0.0023	-0.0127 ± 0.0001
873.94849	7	0	E	8	3	E	-0.0386 ± 0.0015	-0.0459 ± 0.0053	-0.0401 ± 0.0012

874.02589	40	3	E	39	2	E	-0.0040 ± 0.0001	-0.0021 ± 0.0004	-0.0036 ± 0.0001
874.45867	6	0	E	7	1	E	-0.0574 ± 0.0018	-0.0299 ± 0.0010	-0.0516 ± 0.0012
878.31883	28	2	E	29	2	E	-0.0250 ± 0.0009	-0.0329 ± 0.0013	-0.0267 ± 0.0006
878.52144	13	1	A2	14	2	A1	-0.0024 ± 0.0006	-0.0023 ± 0.0001	-0.0023 ± 0.0006
878.63780	17	1	E	16	4	E	--	-0.0050 ± 0.0008	--
880.19430	37	2	A2	36	4	A1	-0.0059 ± 0.0002	-0.0067 ± 0.0015	-0.0060 ± 0.0002
880.97808	22	1	E	21	4	E	--	-0.0214 ± 0.0017	--
881.06615	39	2	A2	38	2	A1	-0.0117 ± 0.0005	-0.0106 ± 0.0012	-0.0115 ± 0.0004
881.11869	8	1	A1	9	1	A2	-0.0033 ± 0.0004	-0.0074 ± 0.0008	-0.0042 ± 0.0004
883.39449	11	0	E	10	2	E	--	-0.0291 ± 0.0023	--
883.99619	49	1	A1	49	3	A2	-0.0031 ± 0.0001	-0.0029 ± 0.0003	-0.0032 ± 0.0002
884.06066	46	2	A2	45	2	A1	-0.0071 ± 0.0002	-0.0128 ± 0.0007	-0.0083 ± 0.0001
885.97626	33	1	E	32	4	E	-0.0278 ± 0.0007	-0.0032 ± 0.0002	-0.0226 ± 0.0002
888.59768	22	0	E	21	3	E	-0.0247 ± 0.0030	-0.0101 ± 0.0015	-0.0216 ± 0.0030
888.65333	39	1	E	38	2	E	-0.0030 ± 0.0005	-0.0044 ± 0.0005	-0.0033 ± 0.0005
888.88717	8	2	E	9	3	E	-0.0137 ± 0.0011	-0.0040 ± 0.0008	-0.0117 ± 0.0011
889.62475	8	1	A1	7	3	A2	-0.0350 ± 0.0008	-0.0137 ± 0.0011	-0.0306 ± 0.0003
889.66080	36	4	A2	37	3	A1	-0.0278 ± 0.0011	-0.0251 ± 0.0021	-0.0272 ± 0.0009
890.59188	10	1	A1	9	1	A2	-0.0095 ± 0.0003	-0.0161 ± 0.0008	-0.0109 ± 0.0002
890.76672	34	4	A2	35	3	A1	-0.0041 ± 0.0007	-0.0067 ± 0.0003	-0.0046 ± 0.0007
890.89546	27	0	E	26	3	E	-0.0106 ± 0.0006	-0.0183 ± 0.0005	-0.0122 ± 0.0005
891.52199	49	2	E	49	3	E	-0.0503 ± 0.0018	-0.0307 ± 0.0021	-0.0462 ± 0.0014
891.55185	12	1	A1	11	4	A2	--	-0.0022 ± 0.0003	--
892.25350	30	0	E	29	2	E	-0.0111 ± 0.0018	-0.0114 ± 0.0014	-0.0112 ± 0.0018
893.91880	17	1	A2	16	1	A1	-0.0056 ± 0.0001	-0.0069 ± 0.0003	-0.0059 ± 0.0004
894.13223	13	3	E	14	4	E	-0.0265 ± 0.0007	-0.0284 ± 0.0016	-0.0268 ± 0.0005
894.65243	12	3	E	13	4	E	-0.0090 ± 0.0003	-0.0072 ± 0.0010	-0.0086 ± 0.0002
896.21120	24	4	A2	25	5	A1	-0.0630 ± 0.0046	-0.0206 ± 0.0014	-0.0541 ± 0.0044
896.23935	22	1	A1	21	1	A2	-0.0249 ± 0.0013	-0.0269 ± 0.0009	-0.0253 ± 0.0012
896.69783	23	1	A2	22	4	A1	--	-0.0114 ± 0.0007	--
897.07293	37	5	E	38	3	E	-0.0080 ± 0.0011	-0.0029 ± 0.0004	-0.0069 ± 0.0011
897.09732	41	0	E	40	3	E	-0.0089 ± 0.0007	-0.0062 ± 0.0008	-0.0083 ± 0.0007
898.51279	27	1	A2	26	3	A1	-0.0053 ± 0.0001	-0.0011 ± 0.0002	-0.0044 ± 0.0005
898.84831	11	2	E	10	2	E	-0.0543 ± 0.0100	-0.0074 ± 0.0013	-0.0444 ± 0.0099
899.35170	49	3	E	49	0	E	--	-0.0059 ± 0.0012	--
899.40862	48	3	E	48	2	E	--	-0.0045 ± 0.0009	--
899.50480	47	3	E	47	2	E	-0.0249 ± 0.0007	-0.0014 ± 0.0001	-0.0200 ± 0.0004
899.92578	41	3	E	41	2	E	-0.0114 ± 0.0005	-0.0155 ± 0.0025	-0.0123 ± 0.0005
899.93574	17	4	A2	18	1	A1	-0.0322 ± 0.0010	-0.0428 ± 0.0038	-0.0344 ± 0.0006
902.01731	28	5	E	29	4	E	-0.0025 ± 0.0004	-0.0043 ± 0.0007	-0.0029 ± 0.0004
902.55144	12	4	A2	13	0	A1	-0.0090 ± 0.0002	-0.0049 ± 0.0003	-0.0081 ± 0.0001
902.91549	37	1	A2	36	1	A1	-0.0050 ± 0.0005	-0.0028 ± 0.0001	-0.0046 ± 0.0005
903.12011	20	2	E	19	6	E	--	-0.0175 ± 0.0014	--
903.34501	38	1	A1	37	6	A2	-0.0018 ± 0.0001	-0.0019 ± 0.0001	-0.0018 ± 0.0001
903.58651	21	2	E	20	2	E	-0.0091 ± 0.0004	-0.0059 ± 0.0005	-0.0085 ± 0.0003
904.24973	6	3	E	5	1	E	-0.0238 ± 0.0017	-0.0033 ± 0.0002	-0.0195 ± 0.0016
905.71197	9	3	E	8	2	E	-0.0022 ± 0.0001	-0.0041 ± 0.0006	-0.0026 ± 0.0001
906.67863	11	3	E	10	4	E	-0.0459 ± 0.0013	-0.0374 ± 0.0011	-0.0441 ± 0.0007
906.76595	34	6	E	35	3	E	--	-0.0369 ± 0.0029	--
907.15929	12	3	E	11	3	E	-0.0412 ± 0.0014	-0.0346 ± 0.0027	-0.0398 ± 0.0011
907.32788	48	4	A2	48	3	A1	-0.0188 ± 0.0005	-0.0376 ± 0.0010	-0.0228 ± 0.0003
907.40366	47	4	A2	47	4	A1	-0.0276 ± 0.0010	-0.0107 ± 0.0015	-0.0240 ± 0.0008
909.93734	35	2	E	34	5	E	-0.0168 ± 0.0011	-0.0015 ± 0.0002	-0.0136 ± 0.0010
911.68927	39	2	E	38	1	E	-0.0028 ± 0.0001	-0.0078 ± 0.0004	-0.0038 ± 0.0001
911.88200	22	3	E	21	0	E	-0.0050 ± 0.0002	-0.0069 ± 0.0006	-0.0054 ± 0.0002
912.14568	6	4	A1	5	4	A2	-0.0021 ± 0.0000	-0.0426 ± 0.0028	-0.0106 ± 0.0000
912.34501	23	3	E	22	3	E	-0.0035 ± 0.0005	-0.0021 ± 0.0003	-0.0032 ± 0.0004
912.80633	24	3	E	23	5	E	-0.0057 ± 0.0002	-0.0041 ± 0.0003	-0.0054 ± 0.0002
913.12373	8	4	A2	7	3	A1	-0.0025 ± 0.0001	-0.0054 ± 0.0003	-0.0031 ± 0.0001
913.60866	9	4	A1	8	3	A2	-0.0024 ± 0.0001	-0.0017 ± 0.0001	-0.0023 ± 0.0001
913.72387	26	3	E	25	5	E	-0.0052 ± 0.0002	-0.0039 ± 0.0008	-0.0049 ± 0.0002
913.75601	36	7	A2	37	0	A1	-0.0143 ± 0.0008	-0.0031 ± 0.0003	-0.0120 ± 0.0008
914.09387	10	4	A1	9	3	A2	-0.0016 ± 0.0000	-0.0026 ± 0.0002	-0.0018 ± 0.0000
914.18007	27	3	E	26	4	E	-0.0056 ± 0.0001	-0.0068 ± 0.0003	-0.0059 ± 0.0001
914.63448	46	2	E	45	3	E	-0.0039 ± 0.0001	-0.0051 ± 0.0004	-0.0042 ± 0.0001
915.05779	12	4	A2	11	2	A1	-0.0062 ± 0.0004	-0.0027 ± 0.0004	-0.0055 ± 0.0003
915.08734	29	3	E	28	0	E	-0.0069 ± 0.0010	-0.0043 ± 0.0007	-0.0064 ± 0.0010
915.53824	13	4	A2	12	0	A1	-0.0204 ± 0.0004	-0.0139 ± 0.0022	-0.0190 ± 0.0001
915.58685	44	5	E	44	1	E	-0.0154 ± 0.0004	-0.0035 ± 0.0004	-0.0129 ± 0.0002
917.76754	35	3	E	34	1	E	-0.0134 ± 0.0004	-0.0088 ± 0.0004	-0.0124 ± 0.0003
920.11093	6	5	E	5	1	E	-0.0016 ± 0.0002	-0.0074 ± 0.0004	-0.0028 ± 0.0002
921.62211	26	4	A2	25	1	A1	-0.0077 ± 0.0002	-0.0034 ± 0.0003	-0.0068 ± 0.0002
922.53274	28	4	A2	27	1	A1	-0.0041 ± 0.0001	-0.0057 ± 0.0006	-0.0044 ± 0.0000
922.93629	47	3	E	46	3	E	-0.0275 ± 0.0009	-0.0071 ± 0.0007	-0.0232 ± 0.0006
922.98548	29	4	A2	28	2	A1	-0.0068 ± 0.0002	-0.0051 ± 0.0002	-0.0064 ± 0.0002

---

923.02247	12	5	E	11	5	E	-0.0073 ± 0.0002	-0.0058 ± 0.0002	-0.0070 ± 0.0002
923.75420	42	6	E	42	3	E	--	-0.0029 ± 0.0006	--
923.77233	49	3	E	48	2	E	-0.0131 ± 0.0005	-0.0239 ± 0.0023	-0.0154 ± 0.0004
923.82039	41	6	E	41	6	E	-0.0116 ± 0.0005	-0.0022 ± 0.0003	-0.0096 ± 0.0004
923.98017	14	5	E	13	3	E	-0.0262 ± 0.0011	-0.0117 ± 0.0021	-0.0231 ± 0.0010
925.66545	35	4	A2	34	3	A1	-0.0188 ± 0.0023	-0.0045 ± 0.0002	-0.0158 ± 0.0023
926.10598	36	4	A2	35	0	A1	-0.0074 ± 0.0007	-0.0025 ± 0.0006	-0.0064 ± 0.0007
926.98172	38	4	A2	37	2	A1	--	-0.0022 ± 0.0002	--
927.41692	39	4	A2	38	1	A1	-0.0063 ± 0.0004	-0.0019 ± 0.0002	-0.0054 ± 0.0004
928.66861	24	5	E	23	1	E	-0.0330 ± 0.0013	-0.0046 ± 0.0007	-0.0270 ± 0.0010
928.71176	42	4	A2	41	1	A1	-0.0058 ± 0.0005	-0.0030 ± 0.0002	-0.0052 ± 0.0005
929.60313	9	6	E	8	1	E	-0.0408 ± 0.0011	-0.0499 ± 0.0013	-0.0427 ± 0.0005
930.41290	46	4	A2	45	4	A1	-0.0109 ± 0.0002	-0.0055 ± 0.0008	-0.0097 ± 0.0002
931.53130	13	6	E	12	2	E	--	-0.0113 ± 0.0018	--
936.72387	7	7	A2	6	5	A1	-0.0044 ± 0.0002	-0.0085 ± 0.0002	-0.0053 ± 0.0002
938.18018	10	7	A2	9	2	A1	-0.0199 ± 0.0013	-0.0019 ± 0.0001	-0.0161 ± 0.0012
940.57734	15	7	A2	14	3	A1	--	-0.0029 ± 0.0001	--
944.32721	23	7	A2	22	3	A1	-0.0052 ± 0.0001	-0.0036 ± 0.0002	-0.0049 ± 0.0000
946.16162	27	7	A2	26	3	A1	-0.0044 ± 0.0002	-0.0022 ± 0.0004	-0.0039 ± 0.0002
948.41621	32	7	A2	31	1	A1	--	-0.0239 ± 0.0024	--
951.06367	38	7	A2	37	5	A1	-0.0072 ± 0.0002	-0.0080 ± 0.0006	-0.0074 ± 0.0001

---

**Résumé** : L'objectif de cette thèse, était de mesurer les paramètres spectroscopiques (intensité, coefficients d'élargissement et de déplacement) des transitions d'absorption ro-vibrationnelles de la bande perpendiculaire  $\nu_6$  de la molécule  $\text{CH}_3\text{I}$ . Les spectres ont été enregistrés dans la région spectrale comprise entre 500 et 1450  $\text{cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectromètre à haute résolution par transformée de Fourier Bruker IFS125 du LISA à Créteil. Une technique d'ajustement multi spectre a été utilisée pour ajuster une série de sept spectres à des pressions allant de 3,40 à 28,70 hPa de la molécule de  $\text{CH}_3\text{I}$  afin de déterminer environ 840 paramètres d'intensité et 608 coefficients d'auto-élargissement. Les coefficients d'élargissement collisionnel par  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$  ainsi que les coefficients de déplacements de raies ont été extraits à partir d'une série de quatorze spectres à des pressions allant de 0.30 à 3.70 hPa pour le gaz actif et de 20 à 300 hPa pour les gaz perturbateurs en utilisant la méthode d'ajustement mono spectre.

Les intensités de raies mesurées ont été utilisées pour calculer le carré du moment de transition de chaque raie. L'analyse de ces moments nous a permis de déduire un ensemble cohérent de paramètres d'intensité de raies, telle que l'intensité de bande et les paramètres d'interaction. Les résultats ont été comparés aux intensités de bande existantes mesurées à base résolution ou calculées par des méthodes *ab initio*.

Les dépendances rotationnelles des coefficients d'élargissement ont été clairement observées et modélisées à l'aide d'une loi polynomiale empirique. Les précisions moyennes ont été estimées à environ 3% pour les intensités de raies et à 3 à 4% pour les coefficients d'élargissement. Un calcul théorique a été effectué dans le cadre du modèle semi-classique ATC en tenant compte des améliorations de Robert et Bonamy, a permis d'interpréter les mesures des coefficients d'élargissements collisionnels obtenus dans ce travail.

On a également obtenu des valeurs précises des paramètres de déplacement qui n'ont montré aucune dépendance rotationnelle.

**Abstract**: The aim of this work, is to perform the first systematic measurements of line intensities, pressure broadening coefficients and pressure shift coefficients for ro-vibrational absorption transitions of the  $\nu_6$  perpendicular band of the  $\text{CH}_3\text{I}$  molecule. The spectra were recorded in the spectral region between 500 and 1450  $\text{cm}^{-1}$  using the Fourier transform spectrometer located at the LISA facility in Créteil. A multi fitting technique was used to fit a series of seven spectra at pressures of  $\text{CH}_3\text{I}$  ranging from 3.40 to 28.70 hPa. We obtained about 840 line intensities and 608 self-broadening coefficients. Also, we have measured 346 and 263 collisional broadening coefficients, respectively by  $\text{N}_2$  and  $\text{O}_2$  from a series of fourteen spectra at pressures ranging from 0.30 to 3.70 hPa for the active gas and from 20 to 300 hPa for the perturbed gases. From these spectra, we have also, determined 133 and 117 shift coefficients induced by the  $\text{N}_2$  and by  $\text{O}_2$  gazes respectively using the same fitting procedure.

The measured line intensities were used to calculate, of each line, the transition dipole moments squared. Analysis of these moments allows us to derive a consistent set of line intensity parameters, such as band intensity and interaction parameters. The results were compared to existing band intensities measured at low resolution or calculated by *ab initio* methods.

The rotational dependences of the broadening coefficients were clearly observed and modeled using an empirical polynomial law. The mean accuracies of the measurements were estimated to be about 3% for the line intensities and 3 to 4% for the broadenings.

A theoretical calculations with a semi-classical ATC model, and taking into account Robert and Bonamy's improvements were performed to interpret the measured broadening coefficients. Accurate values of shift coefficient have been retrieved illustrating no rotational dependence.

**Mots clés** :  $\text{CH}_3\text{I}$ , bande  $\nu_6$ , Spectroscopie à transformée de Fourier, intensité, coefficient d'élargissement, coefficient de déplacement, moment de transition, intensité de bande, dépendance rotationnelle, Formalisme de Robert et Bonamy.

**Keywords** : Methyl iodide,  $\nu_6$  band, Fourier Transform Spectroscopy, line intensity, broadening coefficient, shift coefficient, transition dipole moment; rotational dependence, band intensity, Robert and Bonamy formalism.