

TM-75428

N79-19114

1106
23/8

Article original

J. Optics (Paris), 1978, vol. 9, n° 5, pp. 311-318

LABORATOIRE DE PHYSIQUE MOLÉCULAIRE ET D'OPTIQUE ATMOSPHÉRIQUE, C.N.R.S. (*)

Bât. 221, Campus d'Orsay, F 91405 Orsay Cedex (France)

DÉTERMINATION DES INTENSITÉS DES RAIES DE VIBRATION-ROTATION A PARTIR DE SPECTRES D'ABSORPTION OBTENUS PAR SPECTROMÉTRIE DE FOURIER

J.-Y. MANDIN

MOTS CLÉS :

Infrarouge
Intensités de raies

KEY WORDS :

Infrared
Lines intensities

Determination of vibration-rotation lines intensities from absorption Fourier spectra

SUMMARY : We propose a method to determine line strengths from spectra obtained by Fourier Spectrometry : at first, we detail the manner to deduce, from the spectrum, the data necessary to calculate the line strengths ; next, we indicate how we have adapted the curve of growth method to deduce the line strengths from, either the equivalent widths, or the heights of the lines. Examples of application to lines of the $H_2^{16}O$ and $H_2^{18}O$ molecules are presented.

RÉSUMÉ : Nous proposons une méthode permettant la détermination des forces de raies à partir de spectres obtenus par Spectrométrie de Fourier : nous détaillons tout d'abord la façon d'extraire du spectre les données nécessaires au calcul des forces de raies ; nous indiquons ensuite comment nous avons adapté la méthode de la courbe de croissance pour déduire les forces de raies, soit des largeurs équivalentes, soit des hauteurs de raies. Des exemples d'application à des raies des molécules $H_2^{16}O$ et $H_2^{18}O$ sont présentés.

1. — INTRODUCTION

L'utilisation de la Spectrométrie par Transformée de Fourier [1] en vue de la détermination de forces de raies présente de nombreux avantages. La très haute résolution des spectres enregistrés [2] permet une étude fine des largeurs équivalentes et des hauteurs (ou profondeurs centrales) des raies. De plus, la digitalisation de ces spectres et l'existence d'une chaîne de programmes adaptée conduisent à l'exploitation rapide et précise des spectres, ce qui permet, pour chaque raie, de déterminer automatiquement sa position, sa largeur équivalente, sa hauteur, sa largeur à mi-hauteur, un paramètre de symétrie, etc. [3]. L'enregistrement de spectres en vue de la mesure d'intensités exige des précautions particulières, notamment les mesures précises de la température et de la pression du gaz absorbant, ainsi que de la distance, couramment appelée longueur de cuve, parcourue dans ce gaz par le rayonnement absorbé. Jusqu'à présent, ces

mesures n'avaient pas toujours été faites avec la précision souhaitable, le but primordial des expériences étant la détermination précise de nombres d'ondes. De plus, signalons qu'il existait quelques défauts plus particuliers à l'interféromètre utilisé, comme la présence éventuelle de cannelures dans le spectre [2], ou bien une restitution légèrement erronée de la courbe de réponse instrumentale globale ou fond continu : actuellement, ces défauts sont pratiquement éliminés [4]. Il n'en reste pas moins que parmi les spectres enregistrés essentiellement pour la mesure des positions des raies, certains sont susceptibles de fournir un nombre appréciable de forces de raies, avec une précision acceptable vis-à-vis de précisions obtenues quand on utilise d'autres instruments (spectromètres à réseau, lasers...) (**). Des mesures, effectuées à partir de tels spectres, ont permis d'obtenir avec succès les intensités de 60 raies des bandes chaudes $2 \nu_2 - \nu_2$, $\nu_1 - \nu_2$ et $\nu_3 - \nu_2$ de la

(**) Le premier essai concluant [5], qui nous a confirmé dans la possibilité de mesurer des intensités par Spectrométrie de Fourier, a porté sur quelques raies de la première harmonique de la molécule

molécule $H_2^{16}O$ (précision 15 %) [7], et de 90 raies des bandes $\nu_1 + \nu_2$ et $\nu_2 + \nu_3$ de la molécule $H_2^{18}O$ (précision 10 %) [8]. Nous avons donc jugé utile de présenter la logique de la méthode mise au point pour ces mesures (*), et de discuter quelques exemples d'application à des raies des molécules $H_2^{16}O$ et $H_2^{18}O$, exemples extraits des références [7, 8].

Cette méthode comprend deux étapes. Il s'agit tout d'abord d'extraire du spectre les quantités nécessaires (largeurs équivalentes ou hauteurs de raies) à la détermination des intensités, puis d'en déduire ces intensités. En plus, nous expliquons comment nous avons procédé pour rajuster la valeur du trajet optique (ou produit de la pression par la longueur de cuve), ainsi que la façon dont nous avons dû quelquefois corriger la position erronée du fond continu.

2. — QUELQUES RAPPELS

Les définitions des grandeurs qui caractérisent l'intensité et le profil d'une raie spectrale sont supposées connues (on pourra se reporter par exemple aux références [9-11] pour de plus amples détails). Rappelons simplement qu'on appelle largeur équivalente ou absorption intégrée W la « surface normalisée » de la raie. (Nous précisons « surface normalisée » puisqu'il est évident qu'il faut diviser la surface directement mesurée S par la « base » ou « fond moyen » T_{moy} de chaque raie, afin que le fond continu du spectre soit ramené à l'unité au voisinage de chaque raie : cf. figure 1.) W représente la fraction d'énergie absorbée; elle est indépendante de la fonction d'appareil et s'exprime par :

(1)

$$W = \int_0^{+\infty} A(\sigma) d\sigma = \int_0^{+\infty} \{1 - \exp[-K(\sigma)l]\} d\sigma$$

σ étant le nombre d'ondes en cm^{-1} ; l la longueur de cuve en cm ; et $K(\sigma)$ l'expression du profil de la raie. (Il s'agit du profil « vrai », ou coefficient d'absorption, à ne pas confondre avec l'absorption $A(\sigma)$, observée expérimentalement, et souvent appelée improprement profil.) Dans le domaine infrarouge, ce profil peut être, selon les conditions expérimentales :

soit une gaussienne, dans le cas où l'élargissement est dû uniquement à l'effet Doppler :

soit une lorentzienne, dans le cas où l'élargissement est causé de façon prédominante par les collisions entre molécules :

soit un profil de Voigt, c'est-à-dire le produit de convolution d'une gaussienne et d'une lorentzienne, pour les cas intermédiaires.

La hauteur de la raie, ou profondeur centrale $A(\sigma_0)$, est la valeur de l'absorption au centre σ_0 de la raie :

(*) Cette méthode n'est applicable qu'aux raies isolées. Lorsque les raies se recouvrent, il est nécessaire d'envisager une reconstitution du spectre observé à l'aide, par exemple, d'une méthode de moindres carrés non linéaire, méthode qui devrait permettre d'obtenir simultanément les positions, les intensités et les largeurs des différentes raies.

elle dépend de la fonction d'appareil f selon l'expression :

(2)

$$A(\sigma_0) = \int_0^{+\infty} \{1 - \exp[-K(\sigma')l]\} f(\sigma' - \sigma_0) d\sigma'$$

A partir des quantités W ou $A(\sigma_0)$, nous cherchons à obtenir le coefficient d'absorption intégré à la pression unité k_σ^P , encore appelé intensité ou force de raie, et défini par :

$$(3) \quad k_\sigma^P = \frac{1}{P} \int_0^{+\infty} K(\sigma) d\sigma$$

Si P est la pression du gaz absorbant en atm , k_σ^P est exprimé en $\text{cm}^{-2} \text{atm}^{-1}$. On utilise souvent aussi le coefficient d'absorption intégré à la densité de molécules unité k_σ^N défini par :

$$(4) \quad k_\sigma^N = \frac{1}{N} \int_0^{+\infty} K(\sigma) d\sigma$$

où N est la densité de molécules (en molécule cm^{-3}); k_σ^N est alors exprimé en $\text{cm}^{-1}/(\text{molécule cm}^{-2})$. La relation entre k_σ^P et k_σ^N est :

$$(5) \quad k_\sigma^P = 2,6868 \times 10^{19} (T_0/T) k_\sigma^N$$

avec $T_0 = 273,15 \text{ K}$.

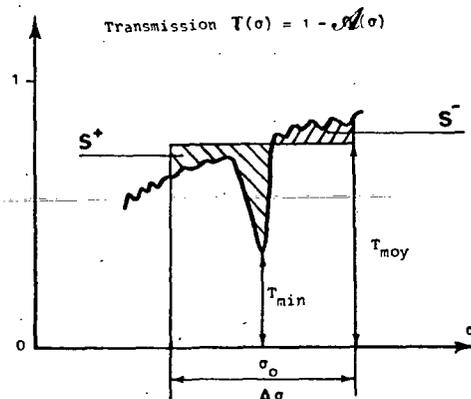


FIG. 1. — Définition des quantités calculées par le programme DERPTE de Delouis [3] :

$$\Sigma(\Delta\sigma) = S/T_{\text{moy}} = (S^+ - S^-)/T_{\text{moy}}$$

$$H(\Delta\sigma) = (T_{\text{moy}} - T_{\text{min}})/T_{\text{moy}}$$

3. — MESURE DES LARGEURS ÉQUIVALENTES ET DES HAUTEURS DE RAIES

Le programme dénommé DERPTE, mis au point par Delouis [3], calcule automatiquement, pour chaque raie détectée, les quantités Σ , H et T_{moy} définies et représentées très schématiquement sur la

figure 1 (*), et ceci pour autant de valeurs que l'on souhaite donner à l'étendue spectrale $\Delta\sigma$ symétrique autour de σ_0 . Les raies dont on désire mesurer les intensités dans un spectre donné ont pratiquement toujours des largeurs comparables. (Si ce n'est pas le cas, on peut distribuer ces raies en deux ou trois classes de raies de largeurs comparables.) Le calcul de Σ et de H , en fonction de $\Delta\sigma$, pour quelques raies typiques, permettra de choisir une valeur optimale $\Delta\sigma_{opt}$, que l'on fixera ensuite lors du traitement définitif et complet du spectre par le programme DERPTE. Largeurs équivalentes $W = \Sigma(\Delta\sigma_{opt})$, et hauteurs $A(\sigma_0) = H(\Delta\sigma_{opt})$, seront ainsi calculées automatiquement pour toutes les raies, ce qui dispense du long-travail de mesure « à la main », inévitable lorsque le spectre n'est pas digitalisé. Il va sans dire que la connaissance exacte de T_{moy} est indispensable pour déterminer des valeurs correctes de W et de $A(\sigma_0)$; la façon de corriger s'il y a lieu la position du fond continu est indiquée dans l'Appendice A. Nous ajouterons quelques remarques :

1° Il est raisonnable de dire que la valeur optimale de $\Delta\sigma$ est celle pour laquelle Σ et H se stabilisent, c'est-à-dire là où les pentes des courbes $\Sigma(\Delta\sigma)$ et $H(\Delta\sigma)$ sont presque horizontales. Les valeurs correspondantes de Σ et de H peuvent être considérées comme les valeurs les plus significatives pour W et $A(\sigma_0)$ respectivement. Les figures 2 à 5 donnent des exemples correspondant aux deux spectres de la molécule d'eau que nous avons ainsi traités [7, 8].

2° Dans le cas d'une raie enregistrée en profil de Voigt ou en profil lorentzien, des corrections à la valeur mesurée de W sont toujours indispensables à cause de l'élargissement important des raies. Pour l'un des spectres traités [8] la formule de correction la plus générale (Eq. (1) de la référence [12]) pouvait se réduire à l'Eq. (12) de la référence [6], compte tenu de la valeur de la pression.

3° On constate aussi que la surface Σ se stabilise moins bien et « diverge » plus vite lorsque $\Delta\sigma$ augmente si les raies ne sont plus enregistrées en profil gaussien. La détermination de la largeur équivalente est donc plus délicate. Ces inconvénients dus à l'élargissement des raies par collisions sont bien connus (voir la référence [6] par exemple).

4. — DÉTERMINATION DES INTENSITÉS A PARTIR DES LARGEURS ÉQUIVALENTES OU DES HAUTEURS DE RAIES

4.1. — Détermination des intensités à partir des largeurs équivalentes

La méthode couramment utilisée est celle de la courbe de croissance $X(A, \gamma)$ où X , A et γ sont des

(*) S est calculée par la méthode des trapèzes; l'emploi de la relation $S = S^+ - S^-$ est justifié car le fond continu, qui est une fonction très lentement variable vis-à-vis de la largeur des raies, peut toujours être considéré comme localement rectiligne dans le voisinage immédiat de chaque raie.

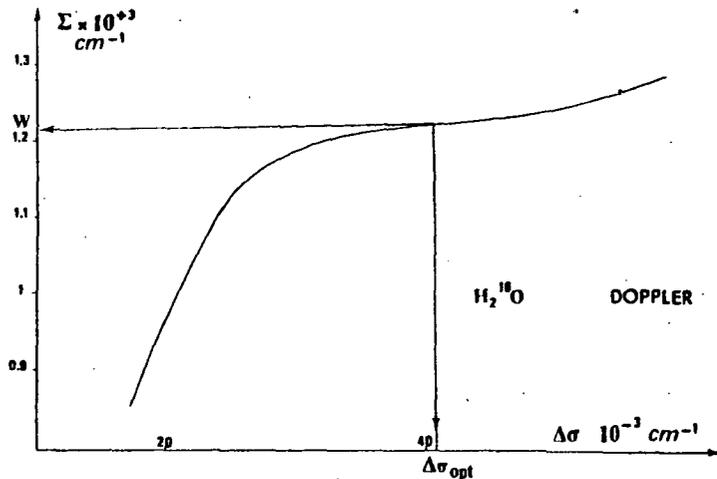


FIG. 2. — $\Sigma(\Delta\sigma)$ pour une raie typique de la molécule $H_2^{16}O$ (raie $5_{41} \leftarrow 4_{32}$) [7] (raie enregistrée en profil gaussien).

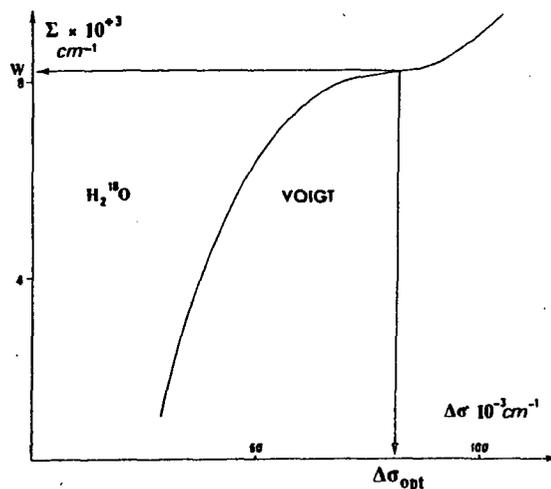


FIG. 3. — $\Sigma(\Delta\sigma)$ pour une raie typique de la molécule $H_2^{18}O$ (raie $3_{03} \leftarrow 2_{02}$) [8] (raie enregistrée en profil de Voigt).

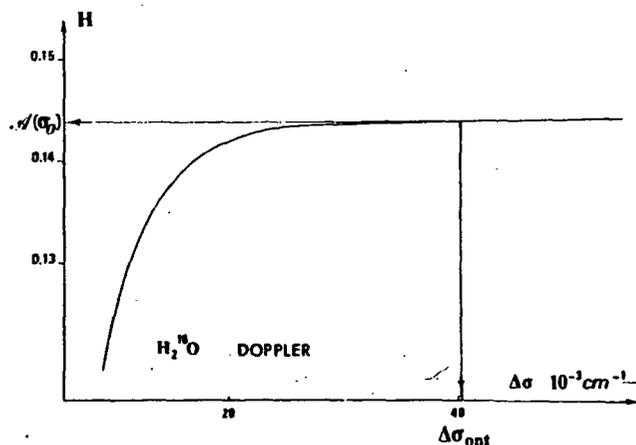


FIG. 4. — $H(\Delta\sigma)$ pour une raie typique de la molécule $H_2^{16}O$ (raie $5_{41} \leftarrow 4_{32}$) [7] (raie enregistrée en profil gaussien).

variables sans dimension définies comme suit [9-11] :

$$(6) \quad X = \frac{H}{\gamma_D} (\text{Log } 2)^{1/2}, \quad A = \frac{k_a^p P l}{\gamma_D} \left(\frac{\text{Log } 2}{\pi} \right)^{1/2}$$

$$y = \frac{\gamma_L}{\gamma_D} (\text{Log } 2)^{1/2}$$

(γ_D est la demi-largeur à mi-hauteur du profil dû à l'élargissement par effet Doppler, γ_L est la demi-largeur à mi-hauteur du profil dû à l'élargissement par collisions) (*), avec la relation :

$$(7) \quad X(A, y) = \int_{-\infty}^{+\infty} \{ 1 - \exp[-Ak(x, y)] \} dx$$

où $k(x, y)$ est le profil de Voigt « réduit » [13]. La littérature fournit une multitude d'expressions approchées des courbes de croissance selon la valeur du paramètre y et le domaine des valeurs de A considéré (les références [9, 14-23] en fournissent quelques exemples). De même, on dispose de nombreux algorithmes et expressions empiriques pour le calcul du profil de Voigt « réduit » $k(x, y)$ (les références [9, 13, 17, 22-27] en fournissent aussi quelques exemples).

La méthode de la courbe de croissance consiste à déterminer A à partir de X , qui est proportionnel à W extrait du spectre, et d'en déduire k_a^p connaissant le produit $P l$ (la façon de rajuster éventuellement le produit $P l$ est expliquée dans l'Appendice B). Pour calculer A en fonction de X , nous avons choisi la procédure suivante :

1° Échantillonner directement $X(A, y)$ en utilisant l'Eq. (7) :

y peut être obtenu aisément à partir de γ_D et de γ_L que l'on sait calculer [9-11] (**);

$k(x, y)$ est calculé à l'aide d'un programme [28] basé sur l'algorithme de Gautschi [29] plus rapide que celui d'Armstrong [13] habituellement utilisé ; les valeurs minimale et maximale de W pour les raies dont on désire mesurer les intensités fournissent les valeurs minimale et maximale de X ; les tables de Jansson et Korb [18] permettent alors de prévoir les valeurs limites correspondantes de A entre lesquelles $X(A, y)$ sera calculé (***) .

(*) Il est important de noter que les définitions de X , A , y , γ_D et γ_L varient assez notablement selon les auteurs [9-11, 13].

(**) Une mauvaise connaissance du coefficient d'élargissement par la pression peut induire une erreur sur γ_L et donc sur y : cette erreur était acceptable dans le cas du spectre concerné [8]. Rappelons ici que dans le cas d'un mélange d'espèces chimiques différentes, γ_L peut, avec une bonne approximation, être décomposée en une somme de termes proportionnels chacun à la pression partielle d'un des constituants responsables de l'élargissement des raies par collisions. Par contre, il faut signaler que l'intensité k_a^p reste, dans ce cas, définie à partir de la seule pression partielle P du gaz absorbant, comme l'indique l'Eq. (3).

(***) Dans les tables de Jansson et Korb, les courbes de croissance ne sont pas échantillonnées avec un pas suffisamment fin pour l'usage que nous désirons en faire (cf. 2°). Il est donc indispensable de recalculer $X(A, y)$ pour les valeurs de A et de y qui nous intéressent.

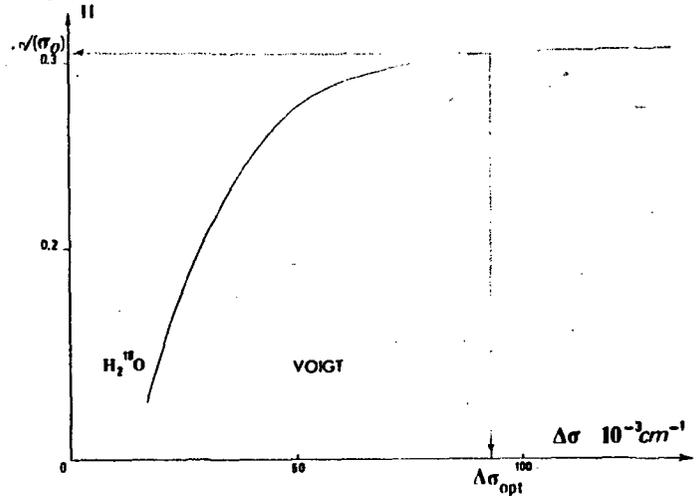


FIG. 5. — $H(\Delta\sigma)$ pour une raie typique de la molécule H_2^{16}O (raie $\lambda_{03} \leftarrow 2_{02}$) [8] (raie enregistrée en profil de Voigt).

2° Inverser la courbe de croissance pour une valeur donnée de y , par méthode de moindres carrés, en exprimant A sous la forme d'un polynôme en X , par exemple de degré 7. Le domaine des valeurs de A concerné étant généralement assez restreint, et les courbes de croissance étant des fonctions à variation très douce, un tel développement polynomial fournit une excellente approximation comme en témoignent les valeurs des écarts types indiquées dans les légendes des figures 6 et 7.

Une telle méthode dispense d'utiliser des développements approchés généralement compliqués, et dont le domaine de validité est limité, d'autant plus que les approximations proposées sont du type $X(A, y)$ alors que l'on a besoin de $A(X, y)$.

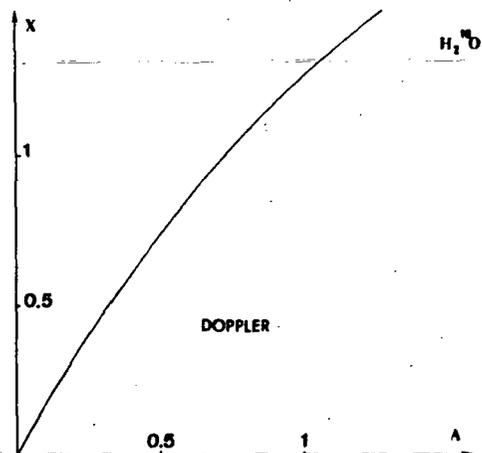


FIG. 6. — Courbe de croissance de la largeur équivalente, utilisée pour des raies de la molécule H_2^{16}O enregistrées en profil gaussien (y est nul) [7]. Cette partie de la courbe de croissance est approximée par le polynôme suivant, avec un écart type de $0,6 \times 10^{-6}$:

$$A(X) = -0,124\,612 \times 10^{-5} + 0,564\,249 X$$

$$+ 0,111\,915 X^2 + 0,302\,969 \times 10^{-1} X^3$$

$$+ 0,151\,109 \times 10^{-2} X^4 + 0,859\,888 \times 10^{-2} X^5$$

$$- 0,349\,204 \times 10^{-2} X^6 + 0,124\,032 \times 10^{-2} X^7$$

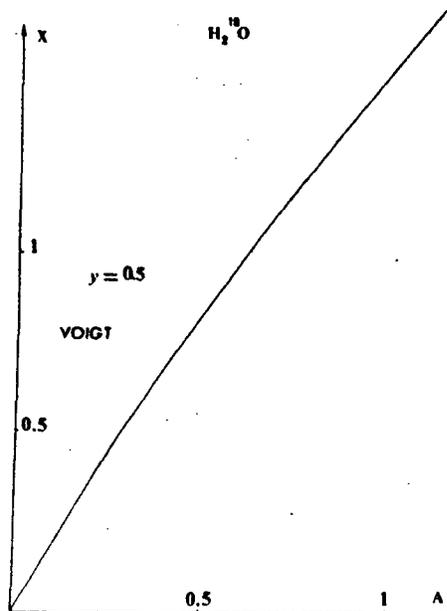


FIG. 7. — Courbe de croissance de la largeur équivalente, utilisée pour des raies de la molécule $H_2^{18}O$ enregistrées en profil de Voigt (y vaut 0.5) [8]. Cette partie de la courbe de croissance est approximée par le polynôme suivant, avec un écart type de 0.6×10^{-7} :

$$A(X) = 0.265\ 572\ 45 \times 10^{-8} + 0.566\ 855\ 11 X \\ + 0.597\ 150\ 17 \times 10^{-1} X^2 + 0.703\ 776\ 84 \times 10^{-2} X^3 \\ + 0.816\ 411\ 80 \times 10^{-3} X^4 + 0.783\ 854\ 63 \times 10^{-4} X^5 \\ + 0.113\ 353\ 60 \times 10^{-4} X^6 - 0.631\ 145\ 67 \times 10^{-6} X^7$$

4.2. — Détermination des intensités à partir des hauteurs des raies

On peut construire une pseudo-courbe de croissance $Y(A, \nu)$:

$$(8) \quad Y = \frac{t(\sigma_0)}{\bar{\nu}_D} (\text{Log } 2)^{1/2}$$

avec la relation approchée :

$$(9) \quad Y(A, \nu) \approx \int_{-x}^{+x} \{ 1 - \exp[-Ak(x, \nu)] \} \times \\ \times f(x\bar{\nu}_D/(\text{Log } 2)^{1/2}) dx$$

où $\bar{\nu}_D$ est la valeur moyenne de ν_D pour les raies concernées. La fonction d'appareil peut être exprimée analytiquement à partir de la fonction de pondération de l'interférogramme [3, 30, 31]. Il est alors possible de calculer $Y(A, \nu)$ (figure 8), et d'inverser cette pseudo-courbe de croissance, pour une valeur donnée de ν . La mesure de la hauteur de la raie $A(\sigma_0)$ nous permet alors, comme précédemment, d'en déduire A , puis k_p^0 . Cette méthode, n'utilisant qu'un seul point du profil des raies, est certainement moins significative que la méthode de la courbe de croissance. Elle est

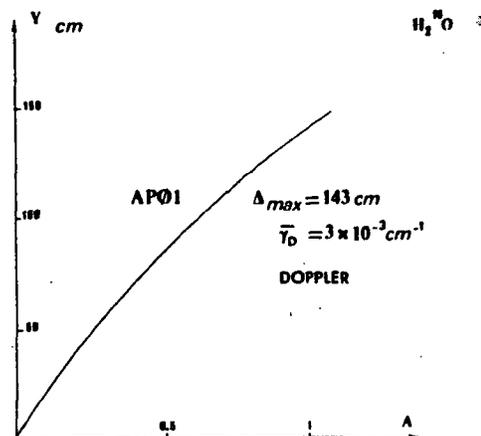


FIG. 8. — Pseudo-courbe de croissance $Y(A)$ utilisée pour des raies de la molécule $H_2^{18}O$ enregistrées en profil gaussien [7]. La fonction d'appareil est définie ici par une différence de marche maximale Δ_{max} de 143 cm et par le type de pondération « AP01 » de l'interférogramme [3]. La demi-largeur Doppler à mi-hauteur $\bar{\nu}_D$ vaut $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ en moyenne pour les raies concernées.

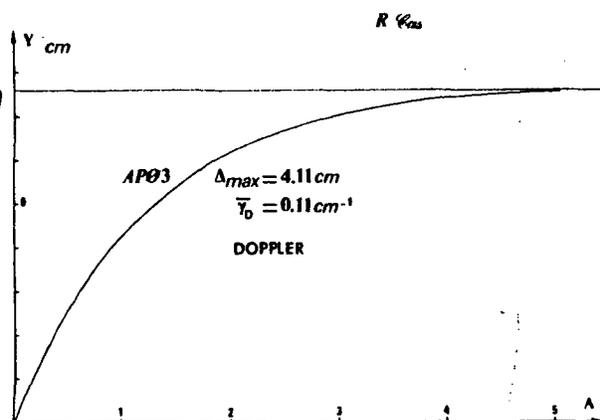


FIG. 9. — Pseudo-courbe de croissance $Y(A)$ utilisée pour déterminer la quantité de vapeur d'eau présente dans l'atmosphère de l'étoile froide variable R Cassiopee, les raies de cette molécule étant supposées de profil gaussien pur avec $\bar{\nu}_D$ de l'ordre de 0.11 cm^{-1} [32]. La fonction d'appareil est définie ici par une différence de marche maximale Δ_{max} d'environ 4 cm et par le type de pondération « AP03 » de l'interférogramme [3].

cependant très utile pour les toutes petites raies dont il est malaisé de mesurer correctement la surface [7] (*).

5. — EXEMPLES D'APPLICATION

Pour illustrer cette méthode, détaillons deux cas d'application.

(*) Un autre exemple d'utilisation d'une telle courbe $Y(A, \nu)$ est la détermination de la quantité de vapeur d'eau présente dans l'atmosphère de l'étoile R Cassiopee connaissant les intensités de certaines raies de cette molécule, supposées de profil gaussien pur [32], (figure 9).

5.1. — Exemple de la raie $5_{41} \leftarrow 4_{32}$ de la bande $2\nu_2 - \nu_2$ de H_2^{16}O [7]

1° Conditions d'absorption et profil de raie. — Le spectre a été enregistré à 296 K, à une pression P d'environ $0,6 \times 10^{-3}$ atm, et avec une longueur de cuve l d'environ 24 m. Dans ces conditions de pression, l'élargissement dû aux collisions est tout à fait négligeable devant l'élargissement dû à l'effet Doppler; nous sommes donc certain que toutes les raies ont un profil gaussien dont on peut calculer la demi-largeur à mi-hauteur : $\bar{\nu}_D = 3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

2° Détermination de W et de $\mathcal{A}(\sigma_0)$. — Les raies étudiées ont pratiquement toutes la même largeur (environ $6 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$). Le tracé des courbes $\Sigma(\Delta\sigma)$ et $H(\Delta\sigma)$ pour quelques raies typiques (figures 2 et 4) permet alors de choisir la valeur $40 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ pour $\Delta\sigma_{\text{opt}}$, soit à peu près 6,7 fois la largeur totale à mi-hauteur. Pour un profil gaussien, les corrections à apporter à la largeur équivalente mesurée dans de telles conditions sont négligeables [6].

3° Calcul des courbes de croissance. — La raie la plus intense parmi les raies étudiées (y compris les raies de la bande ν_2 ayant servi à la détermination du trajet optique : cf. 4°) conduit à une valeur maximale de 1,5 pour la variable X . Nous avons donc calculé la courbe de croissance $X(A, y = 0)$ pour A compris entre 0 et environ 1,3 [18]; puis nous l'avons inversée, ce qui donne le polynôme $A(X)$ reporté dans la légende de la figure 6. Nous avons aussi tabulé la pseudo-courbe de croissance $Y(A, y = 0)$ pour les mêmes valeurs de A (figure 8).

4° Détermination du trajet optique (cf. Appendice B). — La valeur du trajet optique (environ 1,44 cm atm) n'est pas connue avec suffisamment de précision pour être utilisée dans un calcul d'intensités. Un échantillonnage bien choisi d'une vingtaine de raies de la bande ν_2 , raies dont les intensités ont été mesurées par Toth et Farmer [33] ou calculées par Camy-Peyret et Flaud [34], nous permet alors de déterminer une valeur moyenne du trajet optique, soit $Pl = 1,449$ cm atm avec une incertitude d'environ 8%; ce résultat est compatible avec la valeur expérimentale approximative.

5° Exemple de la raie $5_{41} \leftarrow 4_{32}$. — Le tableau I rassemble les données extraites du spectre et concernant cette raie, ainsi que la série des résultats intermédiaires aboutissant à son intensité k_a^p . La valeur calculée par Flaud et Camy-Peyret [7] est en bon accord avec les valeurs mesurées.

5.2. — Exemple de la raie $3_{03} \leftarrow 2_{02}$ de la bande $\nu_2 + \nu_3$ de H_2^{18}O [8]

La démarche suivie est la même que précédemment mais les conditions de pression nous obligent à considérer cette fois-ci un profil de Voigt. En conséquence, des corrections aux largeurs équivalentes mesurées s'avèrent indispensables [6]. De plus, le trajet optique ne peut être atteint que par l'intermé-

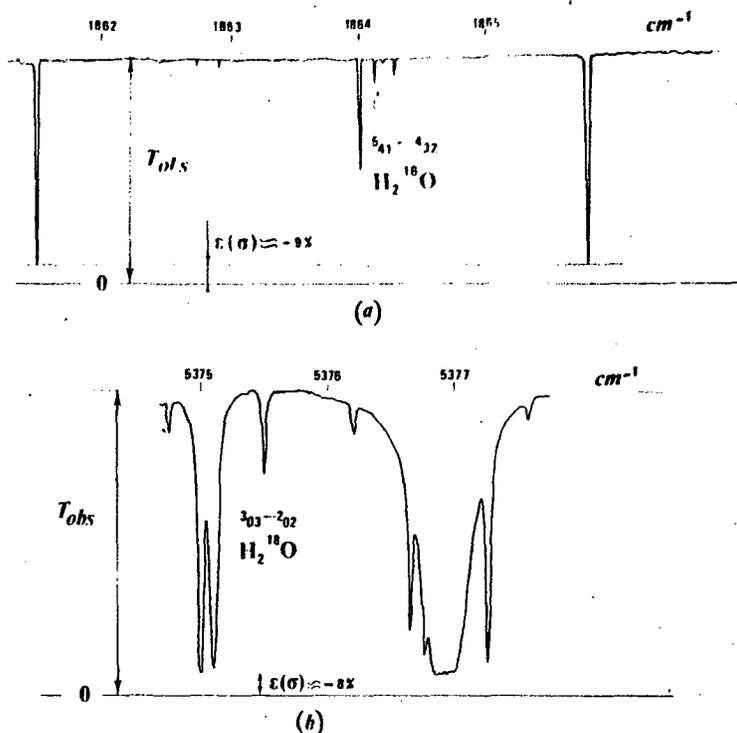


FIG. 10. — Exemples de déplacement du fond continu extraits du spectre de la Réf. [7] pour la partie (a) (raie $5_{41} \leftarrow 4_{32}$), et du spectre de la Réf. [8] pour la partie (b) (raie $3_{03} \leftarrow 2_{02}$). La correction se fait de la façon suivante :

$$T_{\text{corrigé}}(\sigma) = T_{\text{observé}}(\sigma) + \varepsilon(\sigma).$$

TABLEAU I

Données et résultats concernant la raie $5_{41} \leftarrow 4_{32}$ de la bande $2\nu_2 - \nu_2$ de H_2^{16}O [7]

σ_0	1 864,170 cm^{-1}
$W = \Sigma(\Delta\sigma \approx 40 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1})$ (*)	$1,211 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$
$\bar{\nu}_D$	$2,71 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$
X (Eq. (6))	0,372 1
$A(X, y = 0)$	0,227 2
k_a^p (à partir de $A(X)$: Eq. (6))	$0,904 5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$
$\mathcal{A}(\sigma_0) =$ $= H(\Delta\sigma \approx 40 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1})$ (*)	0,144
Y (Eq. (8))	44,2 cm
$A(Y, y = 0)$	0,226
k_a^p (à partir de $A(Y)$: Eq. (6))	$0,899 8 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$
k_a^p calculé (**)	$0,917 9 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$

(*) Valeur mesurée après correction locale du fond continu comme indiqué à l'Appendice A (cf. figure 10 : pour cette raie, $\varepsilon \approx -9\%$).

(**) Valeur calculée par Flaud et Camy-Peyret [7] selon la méthode qu'ils ont mise au point et exposée dans la référence [35].

TABLEAU II

Données et résultats concernant la raie $3_{03} - 2_{02}$ de la bande $\nu_2 + \nu_3$ de $H_2^{18}O$ [8]

Pression totale (valeur rajustée)	$1,77 \times 10^{-2}$ atm
Trajet optique de $H_2^{18}O$ (valeur rajustée à 4 % près)	$5,41 \times 10^{-2}$ cm atm
γ_L (*)	$5,3 \times 10^{-3}$ cm ⁻¹
γ_D	$8,8 \times 10^{-3}$ cm ⁻¹
γ (**)	0,5
σ_0	$5\,375,490$ cm ⁻¹
$H = \Sigma(\Delta\sigma \approx 85 \times 10^{-3}$ cm ⁻¹) (cf. figures 3-10)	$8,239 \times 10^{-3}$ cm ⁻¹
γ_D	$7,4 \times 10^{-3}$ cm ⁻¹
X (Eq. (6))	0,927 0
$A(X, y = 0.5)$ (cf. figure 7)	0,580 4
k_o^p non corrigé (à partir de $A(X)$: Eq. (6))	$0,169\,0$ cm ⁻² atm ⁻¹
k_o^p corrigé (**)	$0,209\,5$ cm ⁻² atm ⁻¹
k_o^p calculé (***)	$0,210\,1$ cm ⁻² atm ⁻¹
k_o^p mesuré par Toth <i>et al.</i> (***)	$0,208$ cm ⁻² atm ⁻¹

(*) Ces valeurs de γ_L et de γ ont été calculées en admettant pour le coefficient d'élargissement par la pression de $H_2^{18}O$ par la vapeur d'eau naturelle, la valeur moyenne $0,3$ cm⁻¹ atm⁻¹ [37]. Comme on s'écarte peu de la région linéaire de la courbe de croissance, γ n'est pas un paramètre très sensible ; une erreur maximale de 11 % sur la valeur de A est cependant possible, compte tenu du fait que y peut varier entre 0,4 et $0,6$ cm⁻¹ atm⁻¹ et que X peut atteindre 1,7.

(**) k_o^p corrigé = k_o^p non corrigé $\times 1,24$ (le coefficient 1,24 a été calculé à l'aide de l'Eq. (12) de la référence [6]).

(***) Les valeurs listées dans les références [8, 36] ont été divisées par le rapport isotopique 0,002 04 ; en effet, dans ces références les quantités k_o^p listées ont été obtenues en divisant le coefficient d'absorption intégré par la pression totale de la vapeur d'eau naturelle et non par la pression partielle de $H_2^{18}O$.

diaire des intensités de raies de $H_2^{16}O$, il faudra donc tenir compte de la proportion de $H_2^{18}O$ contenue dans la vapeur d'eau naturelle, soit 0,204 %, pour en déduire le trajet optique de $H_2^{18}O$ (cf. Appendice B). Le tableau II rassemble les principales données concernant le spectre et la raie prise comme exemple (pour ce spectre, nous n'avons pas mesuré les hauteurs de raies). Remarquons que les valeurs mesurée et calculée [8] de k_o^p sont en bon accord avec la valeur mesurée récemment par Toth *et al.* [36].

6. — CONCLUSION

La méthode que nous avons présentée permet donc de calculer les intensités des raies à partir, soit de leur largeur équivalente, soit de leur hauteur, quantités

déduites de spectres obtenus par Spectrométrie de Fourier. Cette méthode a prouvé son efficacité pour la mesure des intensités de 60 raies de la molécule $H_2^{16}O$, avec une précision de 15 % [7], et de 90 raies de la molécule $H_2^{18}O$, avec une précision de 10 % [8]. Rappelons toutefois que cette méthode n'est applicable qu'aux raies isolées, et que d'autres procédés peuvent être utilisés lorsque les raies se recouvrent [38-40].

* * *

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CONNES (J.), DELOUIS (H.), CONNES (P.), GUELACHVILI (G.), MAILLARD (J.-P.), MICHEL (G.). — *Nouv. Rev. d'Optique Appliquée*, 1970, 1, 3.
- [2] GUELACHVILI (G.). — *Thèse*, Orsay, 1973.
- [3] DELOUIS (H.). — *Thèse*, Orsay, 1973.
- [4] GUELACHVILI (G.). — *App. Opt.*, 1977, 16, 2097.
- [5] MANDIN (J.-Y.). — *Thèse 3^e cycle*, Paris, 1974.
- [6] KORB (C. L.), HUNT (R. H.), PLYLER (E. K.). — *J. Chem. Phys.*, 1968, 48, 4252.
- [7] FLAUD (J.-M.), CAMY-PEYRET (C.), MANDIN (J.-Y.), GUELACHVILI (G.). — *Molec. Phys.*, 1977, 34, 413.
- [8] CAMY-PEYRET (C.), FLAUD (J.-M.), MANDIN (J.-Y.), TOTH (R. A.). — « Line Positions and Intensities for the $\nu_1 + \nu_2$ and $\nu_2 + \nu_3$ Bands of $H_2^{18}O$ », article à paraître dans *J. Mol. Spectrosc.*
- [9] PENNER (S. S.). — *Quantitative Molecular Spectroscopy and Gas Emissivities*, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1959.
- [10] MITCHELL (A. C. G.), ZEMANSKY (M. W.). — *Resonance Radiation and excited Atoms*, The University Press, Cambridge, 1961.
- [11] CONDON (E. U.), SHORTLEY (G. H.). — *The Theory of Atomic Spectra*, The University Press, Cambridge, 1963.
- [12] TOTH (R. A.). — *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1973, 13, 1127.
- [13] ARMSTRONG (B. H.). — *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1967, 7, 61.
- [14] LADENBURG (R.), REICHE (F.). — *Ann. Phys.*, 1913, 42, 181.
- [15] LADENBURG (R.). — *Z. Phys.*, 1930, 65, 200.
- [16] STRUVE (O.), ELVEY (C. T.). — *Astrophys. J.*, 1934, 79, 409.
- [17] PENNER (S. S.), KAVANAGH (R. W.). — *J. Opt. Soc. Am.*, 1953, 43, 385.
- [18] JANSSON (P. A.), KORB (C. L.). — *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1968, 8, 1399.
- [19] YAMADA (H. Y.). — *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1968, 8, 1463.
- [20] HANSEN (C. F.), MCKENZIE (R. L.). — *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1971, 11, 349.
- [21] RODGERS (C. D.), WILLIAMS (A. P.). — *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1974, 14, 319.
- [22] SCOTT (N. A.). — *Thèse 3^e cycle*, Paris, 1969.
- [23] DANA (V.). — *Thèse 3^e cycle*, Paris, 1971.
- [24] PLASS (G. N.), FIVEL (D. J.). — *Astrophys. J.*, 1953, 117, 225.
- [25] YOUNG (C.). — *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1965, 5, 549.
- [26] WHITING (E. E.). — *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1968, 8, 1379.
- [27] OLIVERO (J. J.), LONGBOTHUM (R. L.). — *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1977, 17, 233.
- [28] MARUANI (J.), KORB (J.-P.). — *Communication privée* ; MARUANI (J.). — *J. Magn. Resonance*, 1972, 7, 207.
- [29] GAUTSCHI (W.). — *Com. ACM*, 1969, 12, 635.
- [30] CONNES (J.). — *J. Phys. Rad.*, 1958, 19, 197.