

SPECTRONOMIE. — *La bande  $\nu_2$  des espèces isotopiques  $H_2^{17}O$  et  $H_2^{18}O$ . Note (\*) de Claude Camy-Peyret, Jean-Marie Flaud et Nicole Papineau, présentée par Alfred Kastler.*

L'étude d'un spectre de la vapeur d'eau enregistré entre 1 800 et 2 200  $cm^{-1}$  sur un spectromètre à transformée de Fourier a permis de déterminer des nombres d'ondes précis pour les raies des espèces isotopiques  $H_2^{17}O$  et  $H_2^{18}O$  présentes en abondances naturelles dans la vapeur d'eau. En combinant ces résultats avec des résultats déjà publiés, il a été possible d'améliorer la connaissance des constantes rotationnelles de l'état vibrationnel (010) pour les deux isotopes et les centres de bande

$$\nu_2(H_2^{17}O) = 1\,591,325\,5 \pm 0,004\,5\,cm^{-1}$$

et

$$\nu_2(H_2^{18}O) = 1\,588,278\,9 \pm 0,005\,4\,cm^{-1}$$

ont été déterminés. De plus le spectre complet de la bande  $\nu_2$  de  $H_2^{17}O$  et  $H_2^{18}O$  a été calculé.

*A natural water vapor Fourier transform spectrum between 1,800 and 2,200  $cm^{-1}$  has been analyzed leading to the determination of precise wavenumbers of  $\nu_2$  lines of the isotopic species  $H_2^{17}O$  and  $H_2^{18}O$ . Combining these results with those available in the literature it has been possible to improve the rotational constants of the (010) vibrational state of  $H_2^{17}O$  and  $H_2^{18}O$  and the band centers have been deduced to be:*

$$\nu_2(H_2^{17}O) = 1\,591,325\,5 \pm 0,004\,5\,cm^{-1}$$

and

$$\nu_2(H_2^{18}O) = 1\,588,278\,9 \pm 0,005\,4\,cm^{-1}$$

*Moreover the whole spectrum of the  $\nu_2$  band of the two isotopes has been computed.*

Lorsqu'on s'intéresse aux spectres à haute résolution de la vapeur d'eau, les raies de vibration-rotation des espèces isotopiques  $H_2^{17}O$  et  $H_2^{18}O$  présentes en abondances naturelles de 0,000 37 et 0,002 04 apparaissent avec des intensités comparables aux raies faibles de l'isotope principal  $H_2^{16}O$ . Ainsi lorsqu'on étudie l'atmosphère terrestre, il est nécessaire de bien connaître les spectres de ces deux isotopes si l'on cherche à détecter d'autres constituants mineurs.

Malheureusement très peu d'études de laboratoire à haute résolution de  $H_2^{17}O$  et  $H_2^{18}O$  ont été effectuées dans la région de 1 000-2 000  $cm^{-1}$ . Une étude récente par spectroscopie Stark de quelques raies de  $H_2^{17}O$  et  $H_2^{18}O$  en coïncidence avec des raies du laser à CO est cependant à mentionner [1].

Nous avons analysé des spectres de la vapeur d'eau enregistrés entre 1 800 et 2 200  $cm^{-1}$  sur un spectromètre à transformée de Fourier (résolution  $\simeq 0,005\,cm^{-1}$ ) et déjà utilisés pour l'étude des positions [2], intensités [3] et largeurs [4] des raies de  $H_2^{16}O$ . Les raies des espèces isotopiques  $H_2^{17}O$  et  $H_2^{18}O$  ont été systématiquement recherchées et leurs positions obtenues avec précision. En combinant ces résultats avec ceux obtenus après une analyse critique des spectres à moyenne résolution ([5], [6]), il a été possible de déterminer un ensemble cohérent de niveaux rotationnels expérimentaux appartenant aux états vibrationnels (010) de  $H_2^{17}O$  et  $H_2^{18}O$ . Pour cela, nous avons ajouté aux niveaux rotationnels de l'état fondamental (000) obtenus par ailleurs ([6], [11]), les nombres d'ondes des transitions observées. Une pondération par l'inverse du carré de la précision expérimentale (0,001  $cm^{-1}$  pour le spectre TF et 0,010  $cm^{-1}$  pour le spectre à moyenne résolution [6]) a été utilisée.

Les états vibrationnels (000) et (010) étant des états isolés (non résonnants), il est possible de reproduire leurs niveaux rotationnels à l'aide de l'hamiltonien proposé par Watson [7] qui s'écrit :

$$(1) \quad H_{\text{eff}} = E_r + H_{\text{red}}^r,$$

$$\begin{aligned}
 (2) \quad H_{\text{red}}^v = & \left[ A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v) \right] J_z^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v) J^2 + \frac{1}{2}(B^v - C^v) J_{xy}^2 \\
 & - \Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^2 J^2 - \Delta_J^v (J^2)^2 - \delta_K^v \{ J_z^2, J_{xy}^2 \} - 2 \delta_J^v J_{xy}^2 J^2 \\
 & + H_K^v J_z^6 + H_{KJ}^v J_z^4 J^2 + H_{JK}^v J_z^2 (J^2)^2 + H_J^v (J^2)^3 \\
 & + h_K^v \{ J_z^4, J_{xy}^2 \} + h_{KJ}^v \{ J_z^2, J_{xy}^2 \} J^2 + 2 h_J^v J_{xy}^2 (J^2)^2 \\
 & + L_K^v J_z^8 + L_{KKJ}^v J_z^6 J^2 + L_{KJ}^v J_z^4 (J^2)^2 + L_{JJK}^v J_z^2 (J^2)^3 + L_J^v (J^2)^4 \\
 & + l_K^v \{ J_z^6, J_{xy}^2 \} + l_{KJ}^v \{ J_z^4, J_{xy}^2 \} J^2 + l_{JK}^v \{ J_z^2, J_{xy}^2 \} (J^2)^2 + 2 l_J^v (J^2)^3 \\
 & + P_K^v J_z^{10} + p_K^v \{ J_z^8, J_{xy}^2 \} + Q_K^v J_z^{12}
 \end{aligned}$$

avec

$$J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2 \quad \text{et} \quad \{ A, B \} = AB + BA$$

$E_v$  représente l'énergie vibrationnelle de l'état noté  $v$  avec la correspondance  $v=0$  pour (000) et  $v=1$  pour (010).

Les constantes rotationnelles de l'état fondamental (000) des deux isotopes ont été obtenues par une méthode de moindres carrés non linéaire en utilisant les données micro-ondes publiées dans la référence [8] pour  $H_2^{17}O$  et dans la référence [9] pour  $H_2^{18}O$ , les données du spectre de rotation pure dans l'infrarouge lointain [10] et les données déduites du spectre infrarouge de  $H_2^{17}O$  et  $H_2^{18}O$  dans la région de  $2,7 \mu m$  [11]. Les niveaux

TABLEAU I

Constantes rotationnelles de l'état (000) de  $H_2^{17}O$  et  $H_2^{18}O$ 

	$H_2^{17}O$	$H_2^{18}O$
$A^v$ .....	$27,695\,220_{00} \pm 0,000\,075$	$27,531\,110_{50} \pm 0,000\,081$
$B^v$ .....	$14,521\,875_{64} \pm 0,000\,036$	$14,522\,047_{22} \pm 0,000\,042$
$C^v$ .....	$9,256\,840_{16} \pm 0,000\,013$	$9,238\,056_{98} \pm 0,000\,015$
$\Delta^v$ .....	$(0,320\,133_{75} \pm 0,000\,095) \cdot 10^{-1}$	$(0,316\,331_{28} \pm 0,000\,076) \cdot 10^{-1}$
$\Delta_{JK}^v$ .....	$(-0,571\,99_{81} \pm 0,000\,53) \cdot 10^{-2}$	$(-0,568\,57_{36} \pm 0,000\,50) \cdot 10^{-2}$
$\Delta_J^v$ .....	$(0,125\,34_{54} \pm 0,000\,12) \cdot 10^{-2}$	$(0,125\,33_{79} \pm 0,000\,14) \cdot 10^{-2}$
$\delta_K^v$ .....	$(0,128\,85_{48} \pm 0,000\,60) \cdot 10^{-2}$	$(0,126\,36_{20} \pm 0,000\,51) \cdot 10^{-2}$
$\delta_J^v$ .....	$(0,508\,40_{85} \pm 0,000\,51) \cdot 10^{-3}$	$(0,509\,37_{45} \pm 0,000\,54) \cdot 10^{-3}$
$H_K^v$ .....	$(0,120\,40_{10} \pm 0,000\,28) \cdot 10^{-3}$	$(0,118\,04_{75} \pm 0,000\,26) \cdot 10^{-3}$
$H_{KJ}^v$ .....	$(-0,163\,2_{38} \pm 0,001\,5) \cdot 10^{-4}$	$(-0,156\,1_{11} \pm 0,001\,7) \cdot 10^{-4}$
$H_{JK}^v$ .....	$(-0,137\,8_{06} \pm 0,005\,3) \cdot 10^{-5}$	$(-0,152\,0_{97} \pm 0,005\,2) \cdot 10^{-5}$
$H_J^v$ .....	$(0,536_{45} \pm 0,012) \cdot 10^{-6}$	$(0,536_{38} \pm 0,014) \cdot 10^{-6}$
$h_K^v$ .....	$(0,313\,2_{88} \pm 0,002\,9) \cdot 10^{-4}$	$(0,284\,8_{75} \pm 0,002\,5) \cdot 10^{-4}$
$h_{JK}^v$ .....	$(-0,739_{55} \pm 0,038) \cdot 10^{-6}$	$(-0,549_{07} \pm 0,036) \cdot 10^{-6}$
$h_J^v$ .....	$(0,272\,8_{08} \pm 0,005\,8) \cdot 10^{-6}$	$(0,272\,0_{36} \pm 0,006\,3) \cdot 10^{-6}$
$L_K^v$ .....	$(-0,688\,2_{58} \pm 0,004\,2) \cdot 10^{-6}$	$(-0,630\,5_{15} \pm 0,002\,3) \cdot 10^{-6}$
$L_{KKJ}^v$ .....	$(0,243\,1_{84} \pm 0,003\,6) \cdot 10^{-6}$	$(0,170\,3_{47} \pm 0,003\,8) \cdot 10^{-6}$
$L_{KJ}^v$ .....	$(-0,694_{69} \pm 0,015) \cdot 10^{-7}$	$(-0,445_{40} \pm 0,015) \cdot 10^{-7}$
$L_J^v$ .....	$(-0,275_{87} \pm 0,040) \cdot 10^{-9}$	$(-0,237_{30} \pm 0,047) \cdot 10^{-9}$
$l_K^v$ .....	$(-0,287\,0_{42} \pm 0,004\,1) \cdot 10^{-6}$	$(-0,225\,4_{71} \pm 0,004\,9) \cdot 10^{-6}$
$l_{KJ}^v$ .....	$(-0,77_{57} \pm 0,15) \cdot 10^{-8}$	$(-0,32_{19} \pm 0,14) \cdot 10^{-8}$
$l_J^v$ .....	$(-0,153_{33} \pm 0,021) \cdot 10^{-9}$	$(-0,132_{42} \pm 0,024) \cdot 10^{-9}$
$P_K^v$ .....	$(0,203\,0_{61} \pm 0,004\,8) \cdot 10^{-8}$	$(0,198\,2_{70} \pm 0,002\,6) \cdot 10^{-8}$
$p_K^v$ .....	$(0,461_{30} \pm 0,025) \cdot 10^{-9}$	$(0,415_{72} \pm 0,027) \cdot 10^{-9}$
$Q_K^v$ .....	$(-0,396_{36} \pm 0,022) \cdot 10^{-11}$	$(-0,379_{68} \pm 0,012) \cdot 10^{-11}$
	$\sigma = 0,002\,5 \text{ cm}^{-1}$ pour 184 niveaux	$\sigma = 0,002\,6 \text{ cm}^{-1}$ pour 188 niveaux

expérimentaux sont bien reproduits par le modèle puisque l'écart-type pour les niveaux déterminés à partir des données infrarouges est de  $0,0025 \text{ cm}^{-1}$  et l'écart-type pour les transitions micro-ondes d'environ 4 MHz.

Les énergies vibrationnelles et les constantes rotationnelles de l'état (010) de  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  et  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  ont été déterminées de la même façon à partir des niveaux expérimentaux obtenus dans ce travail par l'analyse des raies de la bande  $\nu_2$  de chaque isotope.

Le tableau I rassemble les constantes rotationnelles de l'état fondamental de  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  et  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  avec leurs intervalles de confiance à 95 %. Il est satisfaisant de remarquer que ces constantes ont des valeurs comparables à celles de  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  ([12], [13]). En particulier, on peut noter que la constante  $B_0$  dont la valeur à l'équilibre n'est pas affectée par la substitution isotopique de l'oxygène ne présente que de très faibles variations d'un isotope à l'autre.

TABLEAU II  
Constantes rotationnelles de l'état (010) de  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  et  $\text{H}_2^{18}\text{O}$

	$\text{H}_2^{17}\text{O}$	$\text{H}_2^{18}\text{O}$
$E_v$ .....	1 591,325 <sub>5</sub> $\pm 0,004$ 5	1 588,278 <sub>9</sub> $\pm 0,005$ 4
$A^v$ .....	30,919 5 <sub>0</sub> $\pm 0,002$ 5	30,731 1 <sub>8</sub> $\pm 0,001$ 6
$B^v$ .....	14,685 79 <sub>7</sub> $\pm 0,000$ 35	14,684 45 <sub>3</sub> $\pm 0,000$ 33
$C^v$ .....	9,109 18 <sub>5</sub> $\pm 0,000$ 20	9,090 99 <sub>3</sub> $\pm 0,000$ 21
$\Delta_K^E$ .....	( 0,572 7 <sub>9</sub> $\pm 0,003$ 3 ). $10^{-1}$	( 0,565 0 <sub>3</sub> $\pm 0,001$ 5 ). $10^{-1}$
$\Delta_{JK}^E$ .....	( -0,754 3 <sub>5</sub> $\pm 0,005$ 7 ). $10^{-2}$	( -0,747 6 <sub>2</sub> $\pm 0,003$ 0 ). $10^{-2}$
$\Delta_J^E$ .....	( 0,138 94 <sub>7</sub> $\pm 0,000$ 76 ). $10^{-2}$	( 0,138 82 <sub>4</sub> $\pm 0,000$ 80 ). $10^{-2}$
$\delta_K^E$ .....	( 0,363 9 <sub>4</sub> $\pm 0,004$ 8 ). $10^{-2}$	( 0,363 4 <sub>2</sub> $\pm 0,004$ 8 ). $10^{-2}$
$\delta_J^E$ .....	( 0,578 0 <sub>9</sub> $\pm 0,004$ 8 ). $10^{-3}$	( 0,578 4 <sub>7</sub> $\pm 0,004$ 7 ). $10^{-3}$
$H_K^E$ .....	( 0,370 <sub>0</sub> $\pm 0,015$ ). $10^{-3}$	( 0,367 0 <sub>5</sub> $\pm 0,004$ 8 ). $10^{-3}$
$H_K^J$ .....	( -0,431 <sub>6</sub> $\pm 0,020$ ). $10^{-4}$	( -0,465 <sub>0</sub> $\pm 0,014$ ). $10^{-4}$
$H_{JK}^E$ .....	( 0,341 <sub>0</sub> $\pm 0,062$ ). $10^{-5}$	( 0,480 <sub>4</sub> $\pm 0,046$ ). $10^{-5}$
$H_J^E$ .....	( 0,545 <sub>8</sub> $\pm 0,043$ ). $10^{-6}$	( 0,562 <sub>6</sub> $\pm 0,051$ ). $10^{-6}$
$h_K^E$ .....	( 0,794 <sub>9</sub> $\pm 0,049$ ). $10^{-4}$	( 0,776 <sub>7</sub> $\pm 0,022$ ). $10^{-4}$
$h_{JK}^E$ .....		( 0,102 <sub>1</sub> $\pm 0,041$ ). $10^{-5}$
$h_J^E$ .....	( 0,283 <sub>3</sub> $\pm 0,027$ ). $10^{-6}$	( 0,282 <sub>9</sub> $\pm 0,026$ ). $10^{-6}$
$L_K^E$ .....	( -0,244 <sub>7</sub> $\pm 0,021$ ). $10^{-5}$	( -0,244 5 <sub>1</sub> $\pm 0,005$ 0 ). $10^{-5}$
$l_K^E$ .....	( -0,288 <sub>7</sub> $\pm 0,075$ ). $10^{-6}$	( -0,193 <sub>5</sub> $\pm 0,042$ ). $10^{-6}$
$P_K^E$ .....	0,105 94. $10^{-7}$ (°)	0,105 94. $10^{-7}$ (°)
	$\sigma = 0,006 \text{ cm}^{-1}$ pour 77 niveaux	$\sigma = 0,006 \text{ cm}^{-1}$ pour 111 niveaux

(°) Valeur fixée à celle de l'état (010) de  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  [12].

Nous présentons dans le tableau II les énergies vibrationnelles et les constantes rotationnelles de l'état (010) de  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  et  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  avec leurs intervalles de confiance à 95 %. La comparaison des tableaux I et II montre clairement les variations notables des constantes rotationnelles lorsqu'on passe de l'état (000) à l'état (010). Ces variations s'expliquent par le mouvement de grande amplitude des atomes d'hydrogène dans le mouvement de déformation angulaire. La grande distorsion centrifuge qui en résulte se traduit par l'existence d'opérateurs en  $J_z^{2n}$  de degré élevé dans le développement de l'hamiltonien rotationnel.

La diagonalisation de la matrice hamiltonienne, outre les niveaux d'énergie, fournit les fonctions d'onde qui leur sont associées. Nous avons calculé le spectre complet des bandes  $\nu_2$  de  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  et  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  en prenant entre ces fonctions d'onde les éléments de matrice de l'opérateur moment de transition déterminé pour la molécule  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  [12]. Le tableau III

TABLEAU III

Spectre calculé de la bande  $\nu_2$  de  $H_2^{17}O$  et  $H_2^{18}O$  entre  $1834$  et  $1840\text{ cm}^{-1}$ 

$\sigma(\text{cm}^{-1})$	Intensité <sup>(a)</sup>	$E(\text{cm}^{-1})$	$J'K'_aK'_c$	$JK_aK_c$	Isotope
1834,014	$0,311 \cdot 10^{-24}$	1247,206	8 6 2	8 5 3	181
1834,333	$0,682 \cdot 10^{-24}$	880,114	6 6 0	6 5 1	181
1834,370	$0,205 \cdot 10^{-23}$	880,077	6 6 1	6 5 2	181
1834,518	$0,168 \cdot 10^{-23}$	1051,205	7 6 1	7 5 2	181
1834,665	$0,642 \cdot 10^{-23}$	1288,268	11 1 10	10 2 9	181
1834,704	$0,158 \cdot 10^{-21}$	282,307	4 4 1	3 3 0	181
1834,719	$0,154 \cdot 10^{-24}$	1709,542	10 6 5	10 5 6	181
1834,728	$0,560 \cdot 10^{-24}$	1050,991	7 6 2	7 5 3	181
1834,746	$0,138 \cdot 10^{-24}$	1466,019	9 6 4	9 5 5	181
1834,828	$0,933 \cdot 10^{-24}$	1246,370	8 6 3	8 5 4	181
1834,938	$0,527 \cdot 10^{-22}$	282,094	4 4 0	3 3 1	181
1835,768	$0,214 \cdot 10^{-23}$	1287,734	11 2 10	10 1 9	181
1835,891	$0,164 \cdot 10^{-23}$	1211,195	10 2 8	9 3 7	181
1837,644	$0,740 \cdot 10^{-25}$	1472,686	9 6 3	9 5 4	171
1838,187	$0,116 \cdot 10^{-23}$	1290,799	11 1 10	10 2 9	171
1838,475	$0,225 \cdot 10^{-22}$	780,453	8 3 6	7 2 5	181
1838,867	$0,295 \cdot 10^{-24}$	1213,561	10 2 8	9 3 7	171
1839,168	$0,288 \cdot 10^{-22}$	283,769	4 4 1	3 3 0	171
1839,293	$0,555 \cdot 10^{-25}$	1251,292	8 6 2	8 5 3	171
1839,361	$0,386 \cdot 10^{-24}$	1290,227	11 2 10	10 1 9	171
1839,395	$0,959 \cdot 10^{-23}$	283,562	4 4 0	3 3 1	171
1839,512	$0,122 \cdot 10^{-24}$	884,114	6 6 0	6 5 1	171
1839,548	$0,365 \cdot 10^{-24}$	884,078	6 6 1	6 5 2	171
1839,735	$0,300 \cdot 10^{-24}$	1055,256	7 6 1	7 5 2	171
1839,932	$0,999 \cdot 10^{-25}$	1055,056	7 6 2	7 5 3	171

(<sup>a</sup>) L'intensité est donnée en  $\text{cm}^{-1}/(\text{molécule} \times \text{cm}^{-2})$  à 296 K pour des abondances isotopiques naturelles. Le seuil d'intensité minimale est égal à  $0,5 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^{-1}/(\text{molécule} \times \text{cm}^{-2})$ .

(<sup>b</sup>) On a utilisé la notation 181 pour  $H_2^{18}O$  et 171 pour  $H_2^{17}O$ .

présente un extrait de la liste des raies calculées qui est à la disposition des lecteurs qui en feront la demande; dans cette liste les intensités des raies de vibration-rotation ont été pondérées par les abondances isotopiques.

Ces résultats sont d'un grand intérêt puisque combinés aux résultats que nous avons obtenus pour la bande  $\nu_2$  [12] et les bandes chaudes  $2\nu_2 - \nu_2$ ,  $\nu_1 - \nu_2$  et  $\nu_3 - \nu_2$  [14] de  $H_2^{16}O$ , ils permettront un meilleur calcul des transmissions atmosphériques dans la bande à  $6,3\text{ }\mu\text{m}$  de la vapeur d'eau.

(\*) Remise le 23 juin 1980.

- [1] JOHNS et McKELLAR, *Can. J. Phys.*, 56, 1978, p. 737.
- [2] C. CAMY-PEYRET, J.-M. FLAUD, J.-P. MAILLARD et G. GUELACHVILI, *Mol. Phys.*, 33, 1977, p. 1641.
- [3] J.-M. FLAUD, C. CAMY-PEYRET, J.-Y. MANDIN et G. GUELACHVILI, *Mol. Phys.*, 34, 1977, p. 43.
- [4] J.-Y. MANDIN, J.-M. FLAUD, C. CAMY-PEYRET et G. GUELACHVILI, *J.Q.S.R.T.*, 23, 1980, p. 351.
- [5] J. G. WILLIAMSON, K. NARAHARI RAO et L. H. JONES, *J. Mol. Spectrosc.*, 40, 1971, p. 372.
- [6] J. G. WILLIAMSON, *Ph. D. Dissertation*, Ohio State University, Columbus, Ohio, 1971.
- [7] J. K. G. WATSON, *J. Chem. Phys.*, 46, 1967, p. 1935.
- [8] F. C. DE LUCIA et P. HELMINGER, *J. Mol. Spectrosc.*, 56, 1975, p. 138.
- [9] F. C. DE LUCIA, P. HELMINGER, R. L. COOK et W. GORDY, *Phys. Rev.*, A6, 1972, p. 1324.
- [10] J. KAUPPINEN et E. KYRÖ, *J. Mol. Spectrosc.* (sous presse).
- [11] R. A. TOTH, C. CAMY-PEYRET et J.-M. FLAUD, *J. Mol. Spectrosc.* (à paraître).
- [12] C. CAMY-PEYRET et J.-M. FLAUD, *Mol. Phys.*, 32, 1976, p. 523.
- [13] P. HELMINGER et F. C. DE LUCIA, *J. Mol. Spectrosc.*, 70, 1978, p. 263.
- [14] J.-M. FLAUD, C. CAMY-PEYRET, J.-Y. MANDIN et G. GUELACHVILI, *Mol. Phys.*, 34, 1977, p. 413.