

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Spectre micro-onde des molécules*
 H_2O^{16} , H_2O^{17} et H_2O^{18} . Note (*) de MM. GUY STEENBECKELIERS et JEAN
 BELLET, transmise par M. Alfred Kastler.

La transition $5_{2,3} \rightarrow 6_{1,6}$ de la molécule H_2O^{17} est mesurée à 13 535,51 MHz. Les transitions $2_{2,0} \rightarrow 3_{1,3}$ de H_2O^{17} et H_2O^{18} sont mesurées à 194 002,29 et 203 407,29 MHz. L'étude de la structure quadripolaire des deux transitions de la molécule H_2O^{17} permet de confirmer l'identification. L'utilisation simultanée des résultats infrarouges et de quelques mesures microondes permet de calculer les constantes moléculaires A, B et C pour H_2O^{17} et H_2O^{18} . La transition $3_{2,1} \rightarrow 4_{1,4}$ de la molécule H_2O^{16} , dans son état vibrationnel excité ν_2 est mesurée à 67 803,62 MHz.

Malgré l'importance du problème posé par le spectre microonde de la molécule d'eau, il n'a été jusqu'à présent possible que de mesurer dix transitions de rotation pure appartenant à la molécule H_2O^{16} dans son état fondamental de vibration [(¹) à (⁵)]. La difficulté réside naturellement dans la très faible densité du spectre et la localisation insuffisante des transitions. En ce qui concerne les substitutions isotopiques en O^{17} et O^{18} , seule était connue la transition $5_{2,3} \rightarrow 6_{1,6}$ de H_2O^{18} , récemment mesurée par F. Powell et D. Johnson (⁶). Utilisant au maximum les renseignements infrarouges actuellement disponibles, nous nous sommes efforcés de mesurer les transitions les plus accessibles.

Une étude récente, à haute résolution, du spectre infrarouge de H_2O^{18} permet le calcul des niveaux d'énergie de la molécule dans son état fondamental de vibration (⁷). La transition $2_{2,0} \rightarrow 3_{1,3}$ est ainsi localisée à $6,791 \text{ cm}^{-1}$, soit 203,6 GHz. Nous l'avons mesurée à 203 407,29 MHz et son identification ne présente aucune ambiguïté car, dans cette région spectrale, nous connaissons les autres transitions susceptibles d'appartenir à d'autres substitutions isotopiques.

A ce stade de l'expérience nous disposons pour les transitions $5_{2,3} \rightarrow 6_{1,6}$ et $2_{2,0} \rightarrow 3_{1,3}$ des mesures relatives à H_2O^{16} et H_2O^{18} (tableau I). P. Fraley et coll. (⁷) signalent une règle empirique, déduite des mesures infrarouges, permettant de localiser les transitions correspondantes de H_2O^{17} :

$$f_{0''} = 0,471 \times f_{0''} + 0,529 \times f_{0''}.$$

L'application de cette règle permet de localiser les deux transitions à 13 448 et 193 942 MHz. Partant de ces valeurs il nous a été possible d'observer les deux transitions dont les fréquences sont portées au tableau I. Dans le cas de H_2O^{17} le moment quadripolaire du noyau O^{17} , de spin $I = 5/2$, entraîne l'apparition d'une structure hyperfine dont l'étude théorique

TABLEAU I

· MHz	H ₂ O ¹⁶	H ₂ O ¹⁷ .	H ₂ O ¹⁸
Transitions :			
5 _{2,3} → 6 _{1,6}	22 235,08 (1)	13 535,51	5 625,15 (6)
2 _{2,0} → 3 _{1,3}	183 310,15 (2)	194 002,29	203 407,29
Constantes :			
A ^K	835 899,4	830 327,3	825 352
B ^K	435 152,3	435 149	435 162
C ^K	278 293,0	277 658	277 073

peut confirmer les identifications précédentes. Le calcul de cette structure est obtenu en utilisant les constantes diagonales du tenseur de couplage quadripolaire :

$$\chi_{aa} = -8,891 \text{ MHz}, \quad \chi_{bb} = -1,224 \text{ MHz}, \quad \chi_{cc} = 10,115 \text{ MHz},$$

déduites du travail de J. Verhoeven et coll. (8). Les intensités relatives des différentes composantes étant très différentes nous n'avons retenu dans le cas de la transition 2_{2,0} → 3_{1,3} que les dix composantes les plus intenses qui correspondent à F → F + 1 et F → F, et, dans le cas de 5_{2,3} → 6_{1,6} seulement les six composantes principales qui correspondent à F → F + 1 (en posant F = I + J). Le tableau II permet de comparer

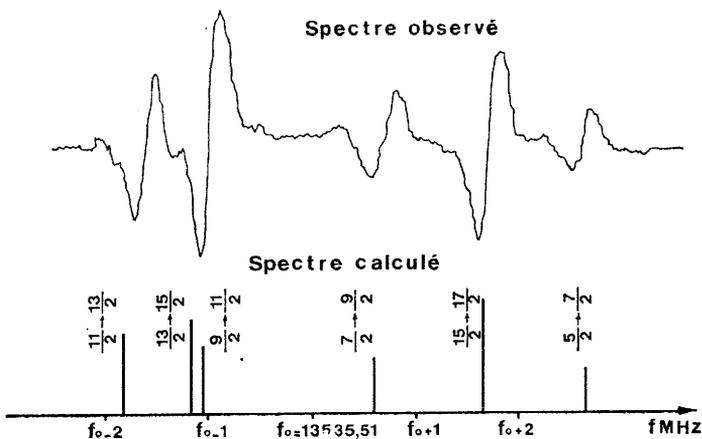
TABLEAU II

Transition 5 _{2,3} → 6 _{1,6} f ₀ = 13 535,51 MHz				Transition 2 _{2,0} → 3 _{1,3} f ₀ = 194 002,29 MHz			
F → F + 1	I _{relative}	f _c - f ₀ (MHz)	f _m - f ₀ (MHz)	F → F + 1 et F → F	I _{relative}	f _c - f ₀ (MHz)	f _m - f ₀ (MHz)
11/2 → 13/2	16,1	-1,71	-1,72	7/2 → 9/2	19,4	-2,53	} -2,35
13/2 → 15/2	19,4	-1,08	} -1,10	7/2 → 7/2	6,5	-2,53	
9/2 → 11/2	13,4	-0,99		5/2 → 7/2	12,2	-2,01	
7/2 → 9/2	11,0	0,56	0,51	5/2 → 5/2	6,6	-0,82	} -0,59
15/2 → 17/2	23,1	1,55	1,55	9/2 → 9/2	4,4	-0,53	
5/2 → 7/2	9,1	2,46	2,46	3/2 → 5/2	6,9	0,66	0,69
				9/2 → 11/2	28,6	1,80	} 1,84
				3/2 → 3/2	5,4	2,14	
				1/2 → 3/2	3,0	3,47	-
				1/2 → 1/2	3,7	4,62	-

les fréquences calculées aux fréquences mesurées; il permet également de déterminer les fréquences « centrales » f₀ portées dans le tableau I. La figure permet de comparer le spectre correspondant à 5_{2,3} → 6_{1,6} enregistré à l'aide d'un spectromètre à modulation Stark au spectre théorique. Dans le cas de la transition 2_{2,0} → 3_{1,3} mesurée en plus haute fréquence,

la largeur due à l'effet Doppler atteint déjà 0,55 MHz et gêne considérablement la résolution. Le faible rapport signal/bruit ne nous a pas permis d'observer les deux composantes $1/2 \rightarrow 3/2$ et $1/2 \rightarrow 1/2$ bien que celles-ci soient théoriquement résolues. Dans les deux cas l'identification est confirmée.

Ces premières informations correspondent à des fréquences accessibles en astrophysique et sont donc susceptibles d'apporter des renseignements en ce qui concerne la répartition stellaire des isotopes O^{16} , O^{17} et O^{18} .



Le calcul des constantes rotationnelles des molécules H_2O^{16} , H_2O^{17} et H_2O^{18} a été effectué à partir des données microondes et infrarouges suivant le schéma décrit précédemment pour H_2O^{16} (9). Pour H_2O^{18} et H_2O^{17} nous disposons chaque fois de deux transitions microondes et, en outre, pour H_2O^{18} , de 320 différences déduites de l'étude des états ν_1 , ν_3 et $2\nu_2$ par Fraley et coll. (7); de même, pour H_2O^{17} , nous connaissons 113 différences calculées à partir des spectres observés de ν_1 , ν_3 , $2\nu_2$ (7) et ν_2 (10). Nous avons pu déterminer 12 et 13 paramètres pour H_2O^{17} et H_2O^{18} respectivement. Toutefois, dans le cas de H_2O^{17} , le calcul n'a pu être stabilisé qu'en introduisant six équations de contrainte, de manière à limiter le domaine de variation des coefficients de distorsion. Les résultats sont donc très provisoires. Le tableau I reprend les résultats relatifs aux constantes d'ordre 0, qui sont les plus significatives.

De très récents spectres infrarouges permettent d'obtenir de façon précise les niveaux d'énergie de la molécule H_2O^{16} dans son état vibrationnel excité de plus faible énergie ν_2 . La transition $4_{1,4} \rightarrow 3_{2,1}$ est ainsi localisée à $67\,749 \pm 20$ MHz (11). Nous avons mesuré cette transition à 67 803,62 MHz. Son identification se trouve confirmée par l'analyse des satellites Stark et par le fait qu'aucune autre transition appartenant à H_2O^{16} n'est probable à ± 20 GHz.

La qualité de plus en plus grande des mesures infrarouges ainsi que les quelques mesures microondes déjà recueillies doivent nous permettre de poursuivre ce travail en plus haute fréquence et par là d'améliorer le calcul des constantes rotationnelles pour chacune des trois molécules H_2O^{16} , H_2O^{17} et H_2O^{18} .

(*) Séance du 13 septembre 1971.

- (1) S. GOLDEN, T. WENTINK JR, R. E. HILLGER et M. W. P. STRANDBERG, *Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 92.
(2) W. C. KING et W. GORDY, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 407.
(3) M. LICHTENSTEIN, V. E. DERR et J. J. GALLAGHER, *J. Mol. Spectr.*, 20, 1966, p. 391.
(4) D. STEPHENSON et R. G. STRAUCH, *J. Mol. Spectr.*, 35, 1970, p. 494.
(5) FR. DE LUCIA, P. NELMINGER, R. L. COOK et W. GORDY, *XXVIIth Symp. Mol. Str. and Spectr.*, Columbus, 1971.
(6) F. POWELL et D. JOHNSON, *Phys. Rev. Lett.*, 24, 1970, p. 637. — *REV. D'ASTR.*
(7) P. FRALEY, K. N. RAO et L. JONES, *J. Mol. Spectr.*, 29, 1969, p. 312.
(8) J. VERHOEVEN, A. DYMANUS et H. BLUYSSSEN, *J. Chem. Phys.*, 50, 1969, p. 3330.
(9) J. BELLET et G. STEENBECKELIERS, *Comptes rendus*, 271, série B, 1970, p. 1208.
(10) J. G. WILLIAMSON et K. N. RAO (à paraître).
(11) W. S. BENEDICT, Communication privée.

G. S. :

Centre de Physique nucléaire
et moléculaire,
Département Microondes,
Université Catholique de Louvain,
Parc d'Arenberg, Heverlé,
Belgique;

J. B. :

Laboratoire de Spectroscopie hertzienne,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,
U. E. R. de Physique,
Université de Lille I,
B. P. n° 36,
59-Villeneuve-d'Ascq,
Nord.