

SPECTRE ULTRA-HERTZIEN DE LA VAPEUR D'EAU (*)

par WALTER GORDY
(Department of Physics, Duke University
Durham, North Carolina)

Peut-être devrais-je m'excuser de parler de vapeur d'eau lors d'un colloque consacré à une discussion sur l'eau à l'intérieur des solides, mais je ne le ferai pas. Des informations sur la structure, acquises par l'étude de molécules isolées, peuvent nous aider à comprendre la nature de la liaison de l'eau dans les solides comme j'essaierai de le montrer plus tard au cours de cette discussion. Cependant, je me sens gêné du fait que nous autres, spectroscopistes en micro-ondes, n'ayons pas à cette date tardive tiré plus de renseignements de la vapeur d'eau. Notre échec provient en partie de ce que nous avons été devancés par les pionniers de l'infrarouge, qui semblent parfaitement à leur aise quand ils étudient l'eau et en partie de ce que le spectre de H_2O évite presque complètement la région ultra-hertziennne. Nous ne pouvons nous en plaindre. Il aurait été dommage que le monde scientifique eût eu à attendre le développement de la spectroscopie ultra-hertziennne pour se faire une idée de la structure de la molécule d'eau. Ce serait un désastre pour le radar ultra-hertzien et pour les communications ultra-hertziennes que le spectre de la vapeur d'eau soit riche en raies aux fréquences des micro-ondes. Il est aussi heureux qu'extraordinaire que l'eau n'ait que deux raies d'absorption dans tout le domaine ultra-hertzien, des longueurs d'onde de un millimètre à un mètre. Dans cette même région, on prévoit ⁽¹⁾ pour DOH 36 raies et pour D_2O 17 raies, dont beaucoup ont été mesurées. On peut s'attendre à ce que presque toute molécule rotateur asymétrique, choisie au hasard (et la plupart des molécules sont des rotateurs asymétriques) ait une quantité de raies de rotation éparpillées dans tout le spectre.

Dès 1933, MECKE et ses collaborateurs ⁽²⁾ ont été en mesure de donner une assignation convenable à certaines transitions dans le spectre de rotation-vibration de H_2O et à partir de là, d'obtenir des valeurs plausibles pour l'angle de liaison et la longueur de la liaison OH. De nombreuses études du spectre infrarouge de la vapeur d'eau ont été faites

depuis ; les plus complètes sont peut-être celles de PLYLER et SLEATOR ⁽³⁾, et de RANDALL, DENNISON, GINSBURG et WEBER ⁽⁴⁾. Les résultats de MECKE ne tenaient pas compte des distorsions centrifuges qui, comme DENNISON et DARLING ⁽⁵⁾ l'ont montré plus tard, ont une certaine importance même pour des états de rotation relativement bas. La détermination de la structure la plus sûre aujourd'hui est celle faite par HERZBERG ⁽⁶⁾, à partir des moments d'inertie, corrigée en ce qui concerne la distorsion centrifuge par DENNISON et DARLING. Les résultats de HERZBERG pour l'état de vibration fondamental sont :

$$r_0(OH) = 0,956_8 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \widehat{HOH} = 105^{\circ}3'$$

Bien qu'on ait maintenant mesuré avec une grande précision un certain nombre de fréquences en micro-ondes de l'eau sous ses différentes formes isotopiques (voir tableau I), ces résultats ne peuvent servir à donner une détermination de la structure plus précise que celle de HERZBERG pour les raisons suivantes : on ne dispose pas d'assez de données sur H_2O pour évaluer les constantes de distorsion centrifuge et les effets de vibration à 0° K à partir de spectres ultra-hertziens seulement. Les différences entre les distorsions centrifuges et les vibrations au point zéro de H_2O , HOD et D_2O , sont si grandes qu'on ne peut supposer que les dimensions structurelles sont les mêmes pour ces formes isotopiques, même lorsqu'il s'agit du même état de vibration et de rotation. Pour illustrer ceci, j'ai porté sur la figure 1 la longueur de la liaison en fonction de l'angle de la liaison pour H_2O et D_2O , déterminés pour la même transition de rotation $2_{2,0} \rightarrow 3_{1,3}$, mesurée dans le domaine ultra-hertzien (données du tableau I). Si l'on suppose que les dimensions sont les mêmes pour H_2O et D_2O dans cet état, on obtient pour la longueur de la liaison la valeur déraisonnable de 1,048 Å. Nous savons, par comparaison entre les constantes de force de liaison et de tension, que la distorsion principale doit se produire pour l'angle. Si nous supposons que les distances OH et OD sont toutes deux voisines de 0,97 Å (ce qui semble raisonnable d'après les résultats de l'infrarouge), les figures indiquent une différence d'environ $26'$ entre les angles HOH et

(*) Cette étude a été financée en tout ou en partie par « The United States Air Force », sous contrat n° AF18(600)-497.

TABLEAU I

Raies observées en micro-ondes de H₂O, D₂O et HOD

Transition	Position observée		Référence
	Long. d'onde en mm	Fréquence Mc/sec	
H ₂ O			
52,3 → 61,6.....	13,5	22.235,22	b
22,0 → 31,3.....	1,63	183.311,04	c
D ₂ O			
22,0 → 31,3.....	27,5	10.919,8	d
44,1 → 53,2.....	27,4	10.947,4	d
33,0 → 42,3.....	5,40	55.482,32	e
Quatorze autres raies prévues (a) n'ont pas encore été observées.			
HDO			
21,2 → 20,2.....	29,2	10.278,99	f
41,4 → 31,2.....	14,7	20.460,40	f
53,3 → 53,2.....	13,5	22.307,67	g
84,4 → 84,5.....	12,2	24.884,85	h
62,4 → 71,7.....	11,2	26.880,47	h
32,2 → 32,1.....	6,0	50.236,90	f
11,0 → 11,1.....	3,72	80.578,51	e

Vingt-huit autres raies de DOH qu'on a prévu (a) devant tomber entre 1 mm et 1 m n'ont pas encore été observées.

- (a) G. W. KING, R. M. HAINER et P. C. CROSS. — *Phys. Rev.* (1947), **71**, 433.
 (b) G. E. BECKER et S. H. AUTLER. — *Phys. Rev.* (1946), **70**, 300.
 C. H. TOWNES et R. F. MERRITT. — *Phys. Rev.* (1946), **70**, 558.
 (c) W. C. KING et W. GORDY. — Résultats inédits.
 (d) C. I. BEARD et D. R. BIANCO. — *J. Chem. Phys.* (1952), **20**, 1488.
 (e) J. COX et W. GORDY. — Résultats inédits.
 (f) M. W. P. STRANDBERG. — *J. Chem. Phys.* (1949), **17**, 901.
 (g) M. W. P. STRANDBERG, T. WENTINK, R. E. HILLGER, G. H. WANNIER et M. L. MURRAY. — *Phys. Rev.* (1948), **73**, 188.
 (h) C. K. JEN, D. R. BIANCO et J. T. MASSEY. — *J. Chem. Phys.* (1953), **21**, 520.

DOD pour cet état particulier. Bien plus, on obtient pour H₂O un angle plutôt grand, 105°53'.

On devrait pouvoir obtenir des solutions plus compatibles que celles de la figure 1 pour H₂O¹⁶, H₂O¹⁷, H₂O¹⁸ avec la même transition 2_{2,0} — 3_{1,3}. Comme l'oxygène se trouve près du centre de gravité, les différences entre les distorsions centrifuges des différentes espèces devraient être presque négligeables. Des études semblables sur H₂S³², H₂S³³ et H₂S³⁴ ont fourni des résultats très compatibles (?). Nous essayons en ce moment d'obtenir de l'eau avec une forte concentration de O¹⁷ et O¹⁸ pour effectuer ces mesures.

Au début de cet exposé, j'ai promis de montrer comment des renseignements sur la molécule d'eau isolée peuvent nous aider à comprendre la liaison de l'eau dans les solides. Les facteurs stériques qui dépendent de la forme et de la dimension de la molécule, aussi bien que les interactions électrostatiques ordinaires avec le moment dipolaire électrique de l'ensemble de la molécule sont évidemment

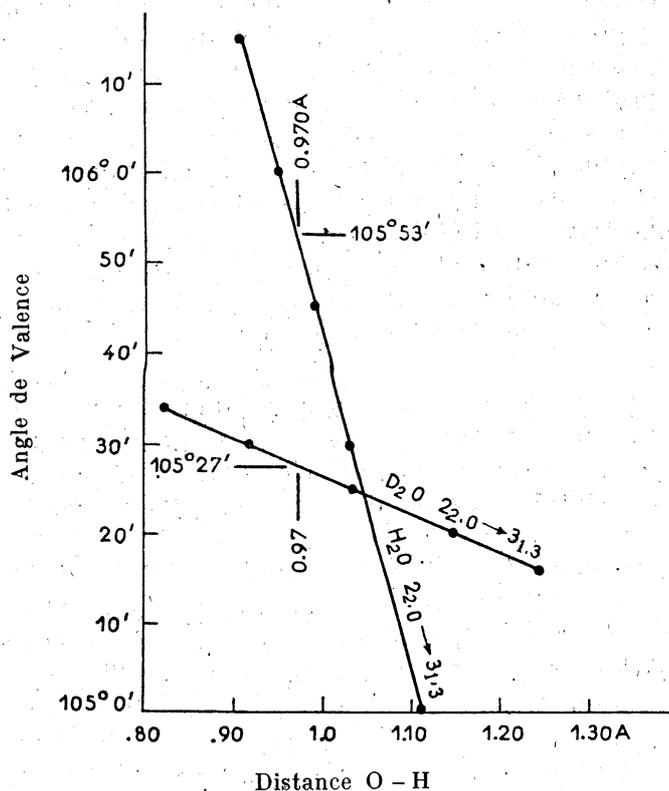


Fig. 1. — Relations entre angle de liaison et longueur de la liaison pour H₂O et D₂O déterminées par la transition de rotation ultra-hertzienne 2_{2,0} — 3_{1,3} sans correction pour la distorsion centrifuge.

importants, mais je n'en discuterai pas. Incidemment le moment dipolaire électrique de H₂O a été mesuré par effet STARK ultra-hertzien et trouvé⁽⁸⁾ égal à 1,94 ± 0,06 debye et celui de D₂O⁽⁹⁾ 1,87 ± 0,02 debye.

Je voudrais insister sur un facteur dont on ne reconnaît pas assez l'importance : la dépendance de la liaison hydrogène (ou pont) vis-à-vis de l'hybridation des orbitales des atomes liés par le pont. On a fait remarquer⁽¹⁰⁾ que le « mécanisme » de la liaison hydrogène semble être essentiellement l'interaction entre un dipôle XH et le moment électrique provenant d'une paire d'électrons dépareillée dans l'orbitale hybridée d'un autre atome. Une paire d'électrons, dans une orbitale non hybridée, ne donne naissance à aucune composante de dipôle atomique, à cause de la symétrie. La charge de l'extrémité négative d'un « moment d'hybridation » est beaucoup plus fortement concentrée dans l'espace

et peut donc être approchée de manière plus effective par le proton semi-libre que l'extrémité négative du dipôle ordinaire (celui qui provient du caractère ionique des liaisons chimiques). Le large écart, 15° , entre l'angle de liaison de H_2O et 90° , qui n'est expliqué qu'en partie par la répulsion des atomes H, indique qu'il y a une contribution s considérable (peut-être 18 %) aux orbitales de liaison de O. L'hybridation sp complémentaire des orbitales qui contiennent les électrons dépareillés en fait de bons « récepteurs de protons ». Le fait que les éléments de la deuxième colonne sont de moins bons récepteurs de protons que ceux de la première colonne peut être attribué en partie à l'augmentation de la taille des atomes (ce qui rend le nuage électronique moins dense), mais doit aussi être attribué en partie à la diminution de l'hybridation sp complémentaire des orbitales contenant les paires dépareillées. On a montré à partir de données sur le couplage quadrupolaire (¹⁰) que les orbitales de liaison de Cl et de Br sont presque de pures orbitales p . Des résultats plus récents concernant le couplage quadrupolaire de H_2S^{33} combinés aux renseignements sur la structure indiquent une contribution à peu près égale de s et d aux orbitales de liaison du soufre, mais une contribution s plus faible que dans les orbitales de liaison de l'oxygène dans H_2O . Puisque les orbitales d sont normalement vides dans les éléments de la deuxième colonne, aucune hybridation d complémentaire des orbitales qui contiennent la paire dépareillée n'est nécessaire. Ainsi donc, il paraît raisonnable d'attribuer en partie les faibles propriétés de récepteurs de proton des éléments de la deuxième colonne par

rapport à ceux de la première à la contre-hybridation diminuée des orbitales occupées par les paires d'électrons dépareillées. Les couplages quadrupolaires de O^{17} dans H_2O^{17} , quand on les obtiendra, devraient révéler le degré d'hybridation des orbitales O dans H_2O et devraient ainsi jeter plus de lumière sur l'important phénomène de la liaison hydrogène.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G. W. KING, R. H. HAINER et P. C. CROSS. — *Phys. Rev.* (1947), **71**, 433.
- (2) R. MECKE. — *Z. Physik* (1933), **81**, 313 ; W. BAUMANN et R. MECKE. — *Z. Physik* (1933), **81**, 445 ; R. FREUDENBERG et R. MECKE. — *Z. Physik* (1933), **81**, 465.
- (3) E. K. PLYLER et W. W. SLEATOR. — *Phys. Rev.* (1931), **37**, 1493.
- (4) H. M. RANDALL, D. M. DENNISON, N. GINSBURG et L. R. WEBER. — *Phys. Rev.* (1937), **52**, 160.
- (5) B. T. DARLING et D. M. DENNISON. — *Phys. Rev.* (1940), **57**, 128.
- (6) G. HERZBERG. — *Infrared and Raman Spectra*, D. Van Nostrand Co, New-York (1945), p. 489.
- (7) C. A. BURRUS et W. GORDY. — *Phys. Rev.* (sous presse).
- (8) S. GOLDEN, T. WENTINK, R. HILLGER et M. W. P. STRANDBERG. — *Phys. Rev.* (1948), **73**, 92.
- (9) C. I. BEARD et D. R. BIANCO. — *J. Chem. Phys.* (1952), **20**, 1488.
- (10) W. GORDY, W. V. SMITH et R. TRAMBARULO. — *Microwave Spectroscopy*, John Wiley and Sons, New-York (1953), ch. 7.