

50376  
1994  
53

ciogen 20/10/990

50376  
1994  
53

N° D'ORDRE: 1235

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES  
DE LILLE

pour obtenir le grade de

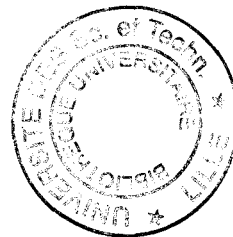
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en

LASERS, MOLECULES, RAYONNEMENT ATMOSPHERIQUE

par

**Michel CORDONNIER**



**Etude de molécules réactives par spectroscopie  
millimétrique: les structures pontées de  $\text{Si}_2\text{H}_2$  et  $\text{C}_2\text{H}_3^+$**

Soutenue le 6 janvier 1994 devant la Commission d'Examen

M. B.	MACKÉ	Professeur, Université de Lille I	Président
M. T.	OKA	Professeur, Université de Chicago	Rapporteur
M. J.M.	FLAUD	Directeur de Recherche CNRS, Université de Paris XI	Rapporteur
M. P.	ENCRENAZ	Professeur, Université de Paris VI	Examineur
M. P.	ROSMUS	Professeur, Université de Marne la Vallée	Examineur
M. G.	JOURNEL	Professeur, Université de Lille I	Examineur
M. M.	BOGEY	Directeur de Recherche CNRS, Université de Lille I	Directeur de Thèse

*Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, unité associée au CNRS (U.A. 249) dirigée par le Professeur P. GLORIEUX, et jusqu'en 1991 par le Professeur B. MACKE qui me fait l'honneur de présider ce jury. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma plus profonde gratitude pour leur accueil.*

*Je remercie Monsieur le Professeur T. OKA et Monsieur J.M. FLAUD, Directeur de Recherche au CNRS, qui me font l'honneur de juger ce travail, ainsi que Messieurs les Professeurs P. ROSMUS, P. ENCRENAZ et G. JOURNEL qui ont bien voulu se joindre au jury.*

*J'exprime ma plus sincère reconnaissance à Monsieur M. BOGEY, Directeur de Recherche au CNRS, qui a dirigé ce travail, à C. DEMUYNCK, J.L. DESTOMBES, H. BOLVIN, B. LEMOINE pour leur appui constant et la confiance qu'ils m'ont témoignée. Ce fut un grand honneur, et une chance inestimable pour moi d'être accueilli au sein de leur équipe dont l'ambiance chaleureuse, le dynamisme, et l'enthousiasme communicatifs ont joué un grand rôle dans l'aboutissement de cette thèse.*

*J'adresse également mes remerciements à Messieurs les Professeurs J. DEMAISON, D. BOUCHER, F. ROHART et J.M. ROBBE pour leurs précieux conseils et leur aide amicale. Je tiens à remercier Monsieur le Professeur J. GALICA, de l'Institut de Physique Moléculaire à Poznan (Pologne), pour sa participation aux travaux expérimentaux et à la mise au point des techniques de traitement numérique des spectres.*

*Sans l'assistance de Messieurs J.M. LAPAUW, A. LÉCLUSE, D. LÉSAGE, de l'ensemble du personnel des ateliers d'électronique et de mécanique, les développements techniques présentés dans ce mémoire n'auraient pu être réalisés. Qu'ils soient ici remerciés pour leur sympathique collaboration.*

*J'adresse mes remerciements à Monsieur J.C. GUILLEMIN, Directeur de Recherche à l'Université de Rennes, pour la synthèse des composés inorganiques indispensables à l'aboutissement des travaux portant sur  $\text{Si}_2\text{H}_2$ .*

*J'ai eu la chance et le plaisir de travailler en compagnie de V. LEMAIRE, J.F. HENNINGOT, D. PETITPREZ, A. WALTERS, L. PACCOU, I. BACHIR, A. BABAY, S. BAILLEUX, F. REYNAUD, et S. TRANCHART. Qu'ils trouvent ici l'expression de mon amical souvenir.*

*Mes remerciements vont également à l'ensemble du personnel technique et administratif du laboratoire et de l'U.F.R. de Physique grâce auquel ce travail s'est déroulé dans les meilleures conditions.*

## *Table des matières*

I. Introduction.....	1
II. Le spectromètre millimétrique et submillimétrique.....	5
II.A. La technique de synthèse des molécules instables .....	7
II.B. Le dispositif expérimental: Le spectromètre.....	10
II.B.1. Structure générale du spectromètre .....	10
II.B.1.a) Les sources hyperfréquences .....	10
II.B.1.b) La cellule de synthèse et d'absorption .....	13
II.B.1.c) Le détecteur .....	15
II.B.2. Le principe de fonctionnement et les développements du spectromètre.....	17
II.B.2.a) La stabilisation et le balayage en fréquence des sources .....	17
II.B.2.a.1) Cas d'un klystron et d'une diode Gunn .....	17
II.B.2.a.2) Cas d'un carcinotron .....	18
II.B.2.b) La chaîne de détection.....	20
II.B.2.c) Conception et optimisation de la ligne optique.....	20
II.B.2.c.1) Les éléments focalisants et leur fabrication.....	20
II.B.2.c.2) Le couplage source-cellule .....	23
II.B.2.c.3) Le couplage cellule-détecteur .....	26
II.B.2.c.4) La cellule.....	27
II.B.2.c.5) La réduction des ondes stationnaires.....	28
II.B.2.c.6) Les résultats .....	32
II.B.3. Le principe de fonctionnement et les développements informatiques du spectromètre.....	33
II.B.3.a) L'acquisition des spectres, et la recherche de raies.....	33
II.B.3.a.1) L'acquisition et l'archivage des spectres .....	33
II.B.3.a.2) La recherche de raies par examen visuel des spectres.....	35
II.B.3.a.3) Le traitement des spectres par corrélation.....	37
II.B.3.b) La mesure de fréquences de raies.....	43
II.B.3.b.1) Le moyennage numérique des profils de raie.....	43
II.B.3.b.2) Techniques de mesure de fréquence .....	46
II.B.4. Les caractéristiques et les performances du spectromètre.....	52
III. Les traitements numériques des spectres .....	55
III.A. Traitement des spectres par corrélation.....	58
III.A.1. Objectif .....	58
III.A.2. Le principe .....	61
III.A.3. La mise en oeuvre .....	65
III.A.3.a) Amélioration du rapport signal sur fond continu .....	65
III.A.3.b) Recherche de raies de très faible intensité.....	66

III.B. La séparation de raies par ajustement .....	69
III.B.1. Objectif .....	69
III.B.2. Le principe.....	71
III.B.3. La mise en oeuvre .....	71
III.B.4. Un premier test: analyse d'un profil de raie de $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ .....	76
III.B.5. Application au cas d'une molécule stable: Déconvolution d'un spectre de $\text{CF}_3\text{CN}$ .....	82
III.B.6. Analyse des résultats.....	94
III.B.6.a) Technique de séparation de raies .....	94
III.B.6.b) Précision des mesures de fréquence .....	96
III.B.7. Application au cas d'une molécule instable: Analyse du spectre de l'ion $\text{ArH}_3^+$ .....	97
III.B.8. Perspectives .....	101
IV. Résultats spectroscopiques.....	103
IV.A. Etude de $\text{Si}_2\text{H}_2$ .....	105
IV.A.1. Intérêt et travaux antérieurs .....	107
IV.A.2. L'étude au laboratoire de $\text{Si}_2\text{H}_2$ .....	114
IV.A.2.a) La forme doublement pontée de $\text{Si}_2\text{H}_2$ .....	114
IV.A.2.a.1) L'identification .....	114
IV.A.2.a.2) Analyse des spectres.....	115
IV.A.2.a.3) Conditions expérimentales .....	119
IV.A.2.a.4) Calculs de structure.....	120
IV.A.2.b) La forme simplement pontée de $\text{Si}_2\text{H}_2$ .....	124
IV.A.2.b.1) L'identification.....	124
IV.A.2.b.2) Conditions expérimentales.....	131
IV.A.2.b.3) Analyse des spectres .....	132
IV.A.2.b.4) Calcul de structure .....	132
IV.A.3. Travaux annexes et perspectives .....	137
IV.A.3.a) Recherche de $\text{SiH}_3$ .....	137
IV.A.3.b) Recherche de $\text{Si}_2\text{H}$ .....	138
IV.A.3.c) Recherche de $\text{Ge}_2\text{H}_2$ .....	139
IV.A.3.d) Recherche de $\text{Si}_2\text{F}_2$ .....	140
IV.A.3.e) Perspectives .....	140
IV.A.3.f) Comparaison avec les dépôts obtenus par CVD .....	141
IV.B. Etude de $\text{C}_2\text{H}_3^+$ .....	145
IV.B.1. Intérêt et travaux antérieurs.....	147
IV.B.2. L'étude au laboratoire de $\text{C}_2\text{H}_3^+$ .....	151
IV.B.2.a) L'identification .....	151

IV.B.2.b) Conditions expérimentales de l'étude de $C_2H_3^+$ .....	152
IV.B.2.c) Analyse des spectres .....	153
IV.B.2.d) Etude du mouvement de rotation interne .....	157
IV.B.2.e) Structure de $C_2H_3^+$ et travaux annexes .....	165
IV.B.3. Les modèles astrophysiques.....	166
IV.C. Etude de $ArF^+$ .....	169
IV.C.1. Intérêt et travaux antérieurs.....	171
IV.C.2. L'étude au laboratoire de $ArF^+$ .....	172
IV.C.2.a) L'identification .....	172
IV.C.2.b) Conditions expérimentales .....	174
IV.C.2.c) Analyse des spectres .....	175
IV.C.2.d) Structure de $ArF^+$ .....	175
IV.C.3. Travaux annexes.....	176
V. CONCLUSION.....	179
VI. ANNEXE A .....	183
VII. ANNEXE B.....	197
VIII. ANNEXE C .....	203
IX. ANNEXE D .....	217

## Liste des figures

### 1. Dispositif expérimental

Figure 1:	Structure d'un plasma créé par une décharge électrique .....	7
Figure 2:	Dispositif expérimental (Klystron) .....	11
Figure 3:	Dispositif expérimental (Carcinotron) .....	12
Figure 4:	Cellule d'absorption et de synthèse .....	14
Figure 5:	Agencement du spectromètre (Klystron ou diode Gunn).....	21
Figure 6:	Agencement du spectromètre (Carcinotron).....	22
Figure 7:	Principe du télescope .....	24
Figure 8:	Influence du type de fenêtre sur les ondes stationnaires.....	29
Figure 9:	Influence du type de fenêtre sur les ondes stationnaires. <i>Analyse spectrale des signaux</i> .....	31

### 2. Algorithmes des programmes de contrôle du spectromètre

#### a. Acquisition des spectres

Figure 10:	Programme d'acquisition des spectres .....	38
Figure 11:	Procédure de balayage et d'enregistrement des spectres.....	39
Figure 12:	Procédure d'examen des spectres.....	40
Figure 13:	Fonctions de la procédure d'examen des spectres .....	41
Figure 14:	Procédure de traitement par corrélation, de soustraction & moyennage .....	42

#### b. Mesure de fréquence

Figure 15:	Programme de mesure de fréquences de raies .....	48
Figure 16:	Procédure de balayage et d'enregistrement des raies.....	49
Figure 17:	Procédure de moyennage numérique.....	50
Figure 18:	Procédure de calcul de fréquences de raies .....	51

### 3. Traitement des spectres

#### a. Corrélation

Figure 19:	Spectre de Si <sub>2</sub> H <sub>2</sub> simplement ponté avant traitement par corrélation .....	59
Figure 20:	Procédure de traitement par corrélation.....	63
Figure 21:	Spectre de Si <sub>2</sub> H <sub>2</sub> simplement ponté après traitement ( $\beta=1,0$ ).....	64
Figure 22:	Spectre de Si <sub>2</sub> H <sub>2</sub> simplement ponté après traitement ( $\beta=1,5$ ).....	64
Figure 23:	Recherche de raies de faible intensité à l'aide du traitement numérique par corrélation.....	67

#### b. Séparation de raies

Figure 24:	Recouvrement de deux profils de Voigt doublement dérivés .....	69
Figure 25:	Effets de la dérivation des profils sur la résolution en fréquence.....	70
Figure 26:	Procédure de séparation de raies .....	75
Figure 27:	Ajustement d'un profil de raie de OCS .....	77
Figure 28:	Auto élargissement de <sup>16</sup> O <sup>12</sup> C <sup>34</sup> S à 189830,3 MHz (J: 15→16).....	80
Figure 29:	Spectres de CF <sub>3</sub> CN : J: 35→36 (9.10 <sup>-3</sup> & 3.10 <sup>-1</sup> mb) .....	83
Figure 30:	Analyse du spectre de CF <sub>3</sub> CN (3.10 <sup>-1</sup> mb, 6 raies extraites) .....	85
Figure 31:	Analyse du spectre de CF <sub>3</sub> CN (3.10 <sup>-1</sup> mb, 8 raies extraites) .....	85
Figure 32:	Auto élargissement de CF <sub>3</sub> CN à 212 GHz (J: 35→36) .....	88

Figure 33:	Analyse du spectre de $\text{CF}_3\text{CN}$ ( $9.10^{-3}$ mb, 8 raies extraites) .....	89
Figure 34:	Analyse du spectre de $\text{CF}_3\text{CN}$ ( $9.10^{-3}$ mb, 13 raies extraites).....	89
Figure 35:	Résidus d'ajustement exprimés en % de l'intensité de la composante K=3 .....	90
Figure 36:	Extraction des composantes K= 0, 1 de $\text{CF}_3\text{CN}$ ( $\nu_4= 1$ , J: 35→36).....	92
Figure 37:	Extraction des composantes K= 0, 1, 2 de $\text{CF}_3\text{CN}$ ( $\nu_4= 1$ , J: 36→37).....	199
Figure 38:	Extraction des composantes K= 0, 1 de $\text{CF}_3\text{CN}$ ( $\nu= 0$ , J: 35→36).....	95
Figure 39:	Etude du dédoublement de $\text{ArD}_3^+$ .....	98
Figure 40:	Evolution du dédoublement $\Delta F$ de $\text{ArD}_3^+$ en fonction de J .....	99

#### 4. Etude de $\text{Si}_2\text{H}_2$

Figure 41:	Structure des principaux isomères de $\text{Si}_2\text{H}_2$ .....	110
Figure 42:	Répartition énergétique des principaux isomères de $\text{Si}_2\text{H}_2$ .....	110

#### Etude de $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$ doublement ponté

Figure 43:	Spectre typique de la forme doublement pontée de $\text{Si}_2\text{H}_2$ .....	120
Figure 44:	Structure $r_s$ de $^{28}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$ .....	121

#### Etude de $\text{Si}(\text{H})\text{SiH}$ simplement ponté

Figure 45:	Diagrammes des raies observées lors de la recherche de $\text{SiH}_3$ .....	125
Figure 46:	Spectre typique de la forme simplement pontée de $\text{Si}_2\text{H}_2$ .....	131
Figure 47:	Structure $r_0$ de $^{28}\text{Si}(\text{H})^{28}\text{SiH}$ .....	134

#### Etude de spectres infrarouges

Figure 48:	Comparaison d'un spectre infrarouge de dépôts obtenu en cellule et par CVD .....	142
------------	---	-----

#### 5. Etude de $\text{C}_2\text{H}_3^+$

Figure 49:	Structures de $\text{C}_2\text{H}_3^+$ .....	147
Figure 50:	Modélisation du processus de permutation des atomes d'hydrogène de $\text{C}_2\text{H}_3^+$ .....	149
Figure 51:	Barrière d'énergie de passage entre la forme classique et non classique de $\text{C}_2\text{H}_3^+$ .....	149
Figure 52:	Spectre de $\text{C}_2\text{H}_3^+$ .....	153
Figure 53:	Dédoublement de la transition $1_{0,1} \rightarrow 1_{1,1}$ .....	159
Figure 54:	Dédoublement de la transition $3_{0,3} \rightarrow 3_{1,2}$ .....	159
Figure 55:	Dédoublement (supposé) de la transition $5_{0,5} \rightarrow 5_{1,4}$ .....	161
Figure 56:	Structure $r_e$ théorique de $\text{C}_2\text{H}_3^+$ .....	166

#### 5. Etude de $\text{ArF}^+$

Figure 57:	Spectre typique de $\text{ArF}^+$ .....	175
Figure 58:	Structure $r_e$ de $\text{ArF}^+$ .....	176

## Liste des tables

### 1. Traitement des spectres

#### Séparation de raies

Table 1:	Fréquences expérimentales des raies d'absorption de $\text{CF}_3\text{CN}$ obtenues après analyse des spectres de la transition J: $35 \rightarrow 36$ ..... 86
Table 2:	Écarts de fréquence et rapports d'intensité entre raies extraites du spectre de $\text{CF}_3\text{CN}$ à $9.10^{-3}$ mb ..... 199
Table 3:	Écarts de fréquence et rapports d'intensité entre raies extraites du spectre de $\text{CF}_3\text{CN}$ à $3.10^{-1}$ mb ..... 93
Table 4:	Fréquences expérimentales des raies de $\text{CF}_3\text{CN}$ obtenues après analyse du spectre de la transition J: $36 \rightarrow 37$ de $\text{CF}_3\text{CN}$ dans l'état $v_4=1$ ..... 93

### 2. Etude de $\text{Si}_2\text{H}_2$

#### a. Etude de $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$ doublement ponté

Table 5:	Fréquences de transition expérimentales de $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$ doublement ponté et écarts $\Delta f=f_m-f_c$ ..... 185
Table 6:	Fréquences de transition expérimentales de $^{29}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$ doublement ponté et écarts $\Delta f=f_m-f_c$ ..... 187
Table 7:	Fréquences de transition expérimentales de $^{30}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$ doublement ponté et écarts $\Delta f=f_m-f_c$ ..... 187
Table 8:	Constantes moléculaires expérimentales de différentes substitutions isotopiques de $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$ doublement ponté..... 122
Table 9:	Constantes moléculaires théoriques de $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$ et $\text{Si}(\text{D}_2)\text{Si}$ doublement pontés ..... 123
Table 10:	Fréquences de transition expérimentales de $\text{Si}(\text{D}_2)\text{Si}$ doublement ponté et écarts $\Delta f=f_m-f_c$ ..... 188
Table 11:	Structure $r_s$ par substitution de $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$ doublement ponté Comparaison avec les structures théoriques $r_e$ ..... 123

#### b. Etude de $\text{Si}(\text{H})\text{SiH}$ simplement ponté

Table 12:	Fréquences de transition expérimentales de $\text{Si}(\text{H})\text{SiH}$ simplement ponté et écarts $\Delta f=f_m-f_c$ ..... 190
Table 13:	Constantes moléculaires expérimentales de $\text{Si}(\text{H})\text{SiH}$ et $\text{Si}(\text{D})\text{SiD}$ simplement ponté..... 135
Table 14:	Fréquences de transition expérimentales de $\text{Si}(\text{D})\text{SiD}$ simplement ponté et écarts $\Delta f=f_m-f_c$ ..... 193
Table 15:	Constantes moléculaires théoriques de $\text{Si}(\text{H})\text{SiH}$ et $\text{Si}(\text{D})\text{SiD}$ simplement ponté..... 136
Table 16:	Structure expérimentale et théorique de $\text{Si}(\text{H})\text{SiH}$ simplement ponté ..... 136

### 4. Etude de $\text{C}_2\text{H}_3^+$

Table 17:	Fréquences de transition expérimentales de $\text{C}_2\text{H}_3^+$ et écarts $\Delta f=f_m-f_c$ ..... 195
Table 18:	Constantes moléculaires expérimentales et théoriques de $\text{C}_2\text{H}_3^+$ ..... 167
Table 19:	Récapitulatif de l'analyse du dédoublement de $\text{C}_2\text{H}_3^+$ ..... 164
Table 20:	Comparaison des dédoublements théoriques et expérimentaux ..... 164



Table 21:	Structure $r_e$ théorique de $C_2H_3^+$ .....	168
Table 22:	Constantes moléculaires théoriques de $C_2H_3^+$ et $C_2D_3^+$ .....	168
Table 23:	Prévision des fréquences de transition non observées de $C_2H_3^+$ .....	195

#### 5. Etude de $ArF^+$

Table 24:	Fréquences de transition expérimentales de $ArF^+$ et écarts $\Delta f=f_m-f_c$ .....	196
Table 25:	Constantes moléculaires, structure expérimentale et théorique de $ArF^+$ .....	177

# I. Introduction

Les molécules très réactives telles que les ions moléculaires ou les radicaux libres posent de nombreux problèmes de synthèse et ne peuvent généralement être obtenus qu'en faible concentration. De ce fait, leur identification en spectroscopie de rotation requiert impérativement l'utilisation de spectromètres possédant une très grande sensibilité.

L'augmentation continue de la complexité des espèces chimiques recherchées conduit à des difficultés expérimentales de plus en plus fortes. Elle nécessite un perfectionnement permanent des techniques d'identification au laboratoire en parallèle avec celui des équipements de recherche.

La premier chapitre de ce mémoire présente le développement d'un spectromètre millimétrique et submillimétrique conçu pour la détection d'espèces instables [BOG86, DES88]. L'amélioration de ses performances a été obtenue par:

- > L'optimisation de la propagation des ondes millimétriques le long du trajet optique.
- > L'informatisation du spectromètre.

Cette dernière phase a abouti au pilotage automatique des sources hyperfréquences et à l'enregistrement numérique des spectres. Ce nouveau mode de fonctionnement a ouvert l'accès aux traitements numériques des signaux, et a naturellement conduit à envisager leur utilisation en vue d'accroître les performances du spectromètre.

Le deuxième chapitre présente le résultat de ces investigations. Ces dernières ont débouché sur la caractérisation et l'utilisation de deux techniques développées spécifiquement pour l'analyse des spectres expérimentaux. La première permet la détection de raies masquées par les bruits aléatoires ou la ligne de base d'un spectre grâce à un traitement par corrélation. La seconde assure la séparation de raies proches rendues difficilement discernables du fait de leur recouvrement à l'aide d'un ajustement par moindres carrés de leurs profils. Ces deux procédés ont fait l'objet de nombreux tests sur des spectres expérimentaux permettant de juger leurs performances.

Le troisième chapitre regroupe les travaux spectroscopiques ayant bénéficié de l'ensemble des améliorations décrites précédemment. Ils concernent l'identification de plusieurs isomères et isotopomères de  $\text{Si}_2\text{H}_2$ , l'observation du spectre de l'acétylène protoné  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  et enfin la détection de  $\text{ArF}^+$ .

Les premières études s'inscrivent directement dans le prolongement des investigations expérimentales ayant mené à la détection de la forme doublement pontée du disilyne  $\text{Si}_2\text{H}_2$  au laboratoire en 1990 [BOG91]. Cet isomère se caractérise par une structure originale d'un intérêt certain en chimie quantique. La détermination précise des paramètres définissant cette

structure nécessite la détection des formes isotopiques substituées en silicium et en hydrogène de  $\text{Si}_2\text{H}_2$ . Or, jusqu'à présent seuls les spectres des formes isotopiques  $^{28}\text{SiH}_2$ ,  $^{29}\text{SiH}_2$  et  $^{30}\text{SiH}_2$  avaient pu être observés au laboratoire. Afin de compléter cette étude, nous avons entrepris avec succès la détection de  $\text{Si}_2\text{D}_2$ .

Suite à ce travail, les activités de recherche se sont orientées vers l'identification d'autres molécules présentant un intérêt analogue à celui de  $\text{Si}_2\text{H}_2$ , et en particulier vers  $\text{SiH}_3$ . Après de nombreuses tentatives infructueuses, l'analyse des spectres a finalement abouti à la découverte d'un deuxième isomère de  $\text{Si}_2\text{H}_2$  caractérisé par une structure simplement pontée. Cette molécule a également fait l'objet d'une étude détaillée au laboratoire, avec en particulier la détection de sa substitution isotopique di-deutérée. La recherche de molécules possédant des structures théoriques comparables à celles du disilyle, telles que  $\text{Ge}_2\text{H}_2$  et  $\text{Si}_2\text{F}_2$ , a également été entreprise.

Dans un second temps, nous avons entrepris l'étude de l'acétylène protoné  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  qui, d'après certains modèles astrophysiques, est supposé jouer un rôle important dans la chimie du carbone dans le milieu interstellaire. A partir de travaux antérieurs obtenus dans l'infrarouge par Crofton et col. [CRO86], nous sommes parvenus à identifier la forme non classique (pontée) de cet ion. Il nous a été ainsi possible d'observer ou de calculer les fréquences de transitions d'intérêt astrophysique susceptibles de permettre sa détection dans certaines enveloppes circumstellaires et nuages moléculaires carbonés. Malheureusement, toutes les tentatives des astrophysiciens se sont révélées être des échecs. Néanmoins, il leur a ainsi été possible de fixer une limite supérieure à l'abondance de  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ , et de réviser les modèles afin de rendre compte de cette moindre concentration.

Outre ses implications en astrophysique,  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  présente un intérêt particulier en chimie quantique. En effet, cette molécule possède une barrière de potentiel s'opposant à la rotation des 3 atomes d'hydrogène autour de  $\text{C}_2$ . La possibilité de franchissement de cette barrière par effet tunnel doit conduire au dédoublement de certaines raies de son spectre. Grâce aux techniques de traitement numérique, il nous a été possible de mettre en évidence et de mesurer l'écart en fréquence de plusieurs de ces doublets. Ces résultats ont pu être confrontés au modèle théorique d'Escibano et col. [ESC88].

Enfin, dans un dernier temps, les recherches se sont portées sur les ions moléculaires fluorés. Elles se sont concrétisées par l'identification de  $\text{ArF}^+$  qui est l'une des espèces chimiques susceptible d'intervenir dans le fonctionnement des lasers à excimères émettant dans l'ultraviolet.

## II. Le spectromètre millimétrique et submillimétrique



## II.A. La technique de synthèse des molécules instables

L'étude de radicaux libres ou d'espèces ioniques nécessite des techniques de synthèse particulières. En effet, leur forte réactivité induit des temps de vie particulièrement courts qui excluent toute possibilité d'étude en cellule fermée. D'autre part, le transport de ces molécules d'un réacteur de synthèse situé à l'extérieur de la cavité d'absorption du spectromètre n'est pas envisageable. Leur production doit donc être réalisée de façon continue au sein même de la cellule d'absorption de manière à entretenir une population de molécules suffisamment importante pour permettre leur détection.

Le procédé utilisé dans nos études consiste à créer un plasma par décharge électrique dans un mélange gazeux. Un potentiel élevé est appliqué entre deux électrodes situées aux extrémités d'un tube de verre contenant les gaz sous basse pression. Il accélère les électrons, et ceux-ci provoquent par collisions l'excitation, et/ou l'ionisation, et/ou la dissociation des atomes et des molécules présents dans la cellule. Cette décharge engendre ainsi la synthèse d'ions, de radicaux, ... Ces espèces très instables et fortement réactives se recombinent rapidement, ou se dissocient à nouveau sous l'action continue de la décharge, élargissant encore la variété chimique du milieu.

Dans ce plasma, les paires électrons-ions subissent un cycle de création - annihilation continu à l'origine de l'émission de photons qui donne sa luminescence à la décharge. Son aspect visuel est ainsi caractérisé par une structure lumineuse particulière. L'espace séparant les électrodes est divisé en deux zones favorables à la synthèse de molécules instables (figure 1): Côté anode, une partie très lumineuse appelée "colonne positive" occupe la plus grande partie de la cellule. Côté cathode, la "lueur négative", zone peu lumineuse et étroite, est séparée de la précédente par une région sombre, et se situe au voisinage de l'électrode.

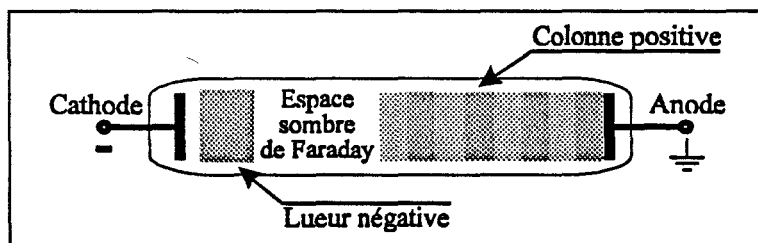


Figure 1: Structure d'un plasma créé par décharge électrique

Ces parties se différencient principalement par leur densité électronique particulièrement élevée dans la lueur négative, et plus faible dans la colonne positive [BRI55]. Inversement, on note la présence d'un faible champ électrique dans cette dernière, contrairement à la lueur négative où il est quasiment nul.

Le plasma étant globalement neutre, la densité d'espèces ioniques sera maximale dans la

lueur négative. Cette partie de la décharge présente donc un intérêt particulier dans l'étude d'ions [SAY81, GUD82]. Néanmoins, compte tenu de son faible volume, le nombre total d'espèces chargées reste conditionné par la densité, bien moindre, de la colonne positive.

Un champ magnétique axial peut être utilisé afin d'accroître la longueur de la lueur négative [DEL83]. Les électrons, notamment ceux issus d'ionisations et diffusés de façon omnidirectionnelle, voient leurs trajectoires s'enrouler autour des lignes de champ, et dans le sens du potentiel électrique. Ce confinement réduit la diffusion ambipolaire des espèces chargées, et donc les recombinaisons sur les parois de la cellule. La densité d'électrons et d'ions dans les parties du plasma soumises au champ peut être ainsi augmentée de façon notable.

L'effet du champ magnétique sur la lueur négative est visible. Il se traduit par l'extension de cette région, initialement concentrée à proximité de la cathode, à l'ensemble de la partie entourée par le solénoïde.

Expérimentalement, on constate généralement que l'étude d'espèces instables neutres est plus favorable dans la colonne positive de la décharge. Elle ne nécessite donc pas l'utilisation du champ magnétique. Néanmoins, celui-ci peut être utilisé afin de mettre en évidence le caractère paramagnétique ou diamagnétique des raies d'absorption d'espèces neutres.

Inversement, l'observation d'ions est nettement plus difficile, voire impossible sans extension de la lueur négative. Dans ce cas, le champ magnétique conditionne fortement l'observation de ces espèces chargées, et se révèle donc d'une grande utilité. En revanche, sa présence rend pratiquement impossible l'observation d'ions paramagnétiques. En effet, l'action de ce champ magnétique intense sur les spectres de ces molécules complique notablement leur analyse et compromet leur identification.

Outre la grande simplicité de leur mise en oeuvre, le principal atout des décharges réside dans la grande diversité des espèces instables qui y sont créées. Ceci explique leur emploi de plus en plus courant dans ce type d'étude depuis les premiers travaux qui ont fait appel à cette technique de synthèse [LOW55]. Néanmoins, plusieurs inconvénients peuvent devenir de sérieuses entraves pour l'aboutissement des travaux expérimentaux.

Tout d'abord, les processus physico-chimiques régissant un tel milieu diffèrent fortement de ceux mis en jeu dans les réactions chimiques usuelles. La forte réactivité des ions et des radicaux libres diversifie et complexifie notablement les mécanismes réactionnels. Ainsi, la synthèse d'une espèce donnée peut être l'aboutissement d'une longue chaîne de réactions sous-jacentes. L'analyse d'un tel système constitue un problème ardu. En l'occurrence, il s'avère particulièrement difficile de prévoir quelles seront les conditions les plus aptes à engendrer la



synthèse d'une espèce chimique donnée. De plus, la chimie du plasma peut présenter une sensibilité parfois extrême aux paramètres physiques le caractérisant. La nature des gaz introduits, leurs pressions partielles, leur température, la tension et le courant de la décharge, voire même la conformation de la cellule ou la disposition des électrodes sont autant de paramètres présentant fréquemment une forte corrélation avec sa composition.

Ensuite, la non sélectivité de la synthèse peut rendre difficile l'identification d'une espèce inconnue car au spectre de la molécule recherchée s'ajoute celui de l'ensemble des molécules, connues ou non, également présentes dans la cellule. L'analyse des spectres devient alors complexe, en particulier dans les cas où la densité de raies rend difficile leur différenciation.

Enfin, les décharges luminescentes constituent des sources intenses de bruit. En effet, le champ induit par le mouvement des particules chargées peut correspondre à toutes les fréquences avec une égale probabilité et sans aucune cohérence de phase. Ce bruit provient principalement de la colonne positive, et ses caractéristiques spectrales sont liées à la température cinétique des électrons, et donc à l'énergie d'ionisation des atomes ou molécules du plasma. Il peut atteindre une intensité suffisante pour perturber l'ensemble de la chaîne électronique de mesure. Ici encore, le bruit intrinsèque des décharges constitue une caractéristique dépendante de la chimie du plasma, et donc de l'ensemble des paramètres le caractérisant.

Ce contexte explique l'intérêt de la synthèse d'espèces instables en décharge, mais présente également les difficultés que son utilisation pose. Dans la pratique, l'optimisation de la synthèse se fait de façon semi empirique. Cette démarche est basée sur l'expérience acquise et sur les analogies rencontrées avec les études antérieures.

Ceci s'applique en particulier aux études présentées dans ce rapport, et nous reviendrons sur ce point par la suite.

## II.B. Le dispositif expérimental: Le spectromètre

Parallèlement aux études de spectroscopie présentées dans ce mémoire, le spectromètre a fait l'objet de nombreuses modifications dans le but d'améliorer ses performances.

### Ces travaux ont porté essentiellement sur:

- L'amélioration de la configuration matérielle du spectromètre.
- L'informatisation du spectromètre.
- L'utilisation de traitements numériques comme aide à la détection de raies.

Bien que le principe de base de fonctionnement du spectromètre reste inchangé, ces transformations ont fortement modifié sa structure antérieure [BOG86, DES88]. Nous détaillons ici l'ensemble des améliorations qui ont été apportées, ainsi que les nouvelles possibilités offertes par cette nouvelle configuration.

### II.B.1. Structure générale du spectromètre

Le spectromètre millimétrique et submillimétrique se compose de:

- La source d'ondes hyperfréquences.
- La cellule de synthèse et d'interaction molécules - rayonnement.
- Le détecteur.

Il possède deux configurations permettant respectivement l'utilisation de klystrons ou de diodes Gunn, et celle de carcinotrons. Les diagrammes des dispositifs expérimentaux correspondants sont présentés aux figures 2 et 3 (p. 11, 12).

#### II.B.1.a) Les sources hyperfréquences

Les générateurs hyperfréquences utilisés au laboratoire sont:

⇨ Des klystrons reflex (Varian) / des diodes Gunn (Millitech) couvrant la gamme 50-80 GHz.

Puissance typique: 200 mW / 50 mW.

⇨ Deux carcinotrons (Thomson CSF) couvrant respectivement la gamme 340-405 et 405-470 GHz.

Puissance typique: 20 mW.

Ces sources délivrent un rayonnement cohérent, monochromatique, polarisé linéairement, et gaussien. Les klystrons et les diodes Gunn sont utilisés pour la génération d'harmoniques par un multiplicateur commercial (Custom Microwave) équipé de diodes Schottky (Farran). Les fréquences exploitables sont comprises entre 150 et 500 GHz, mais la puissance émise décroît rapidement avec la fréquence (environ -10 à -20 dB par rang

Figure 2

Dispositif expérimental  
(Klystron et diode Gunn)

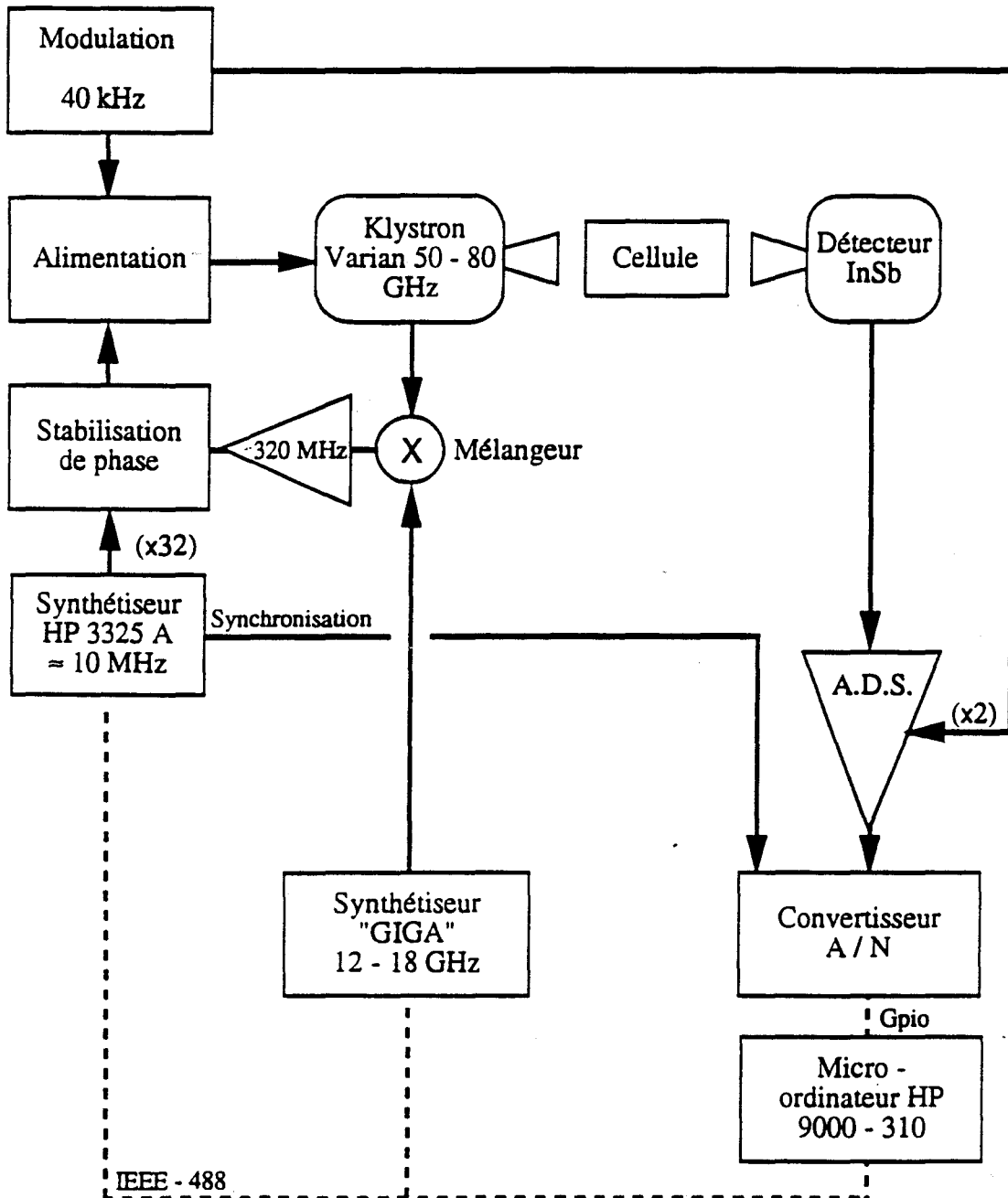
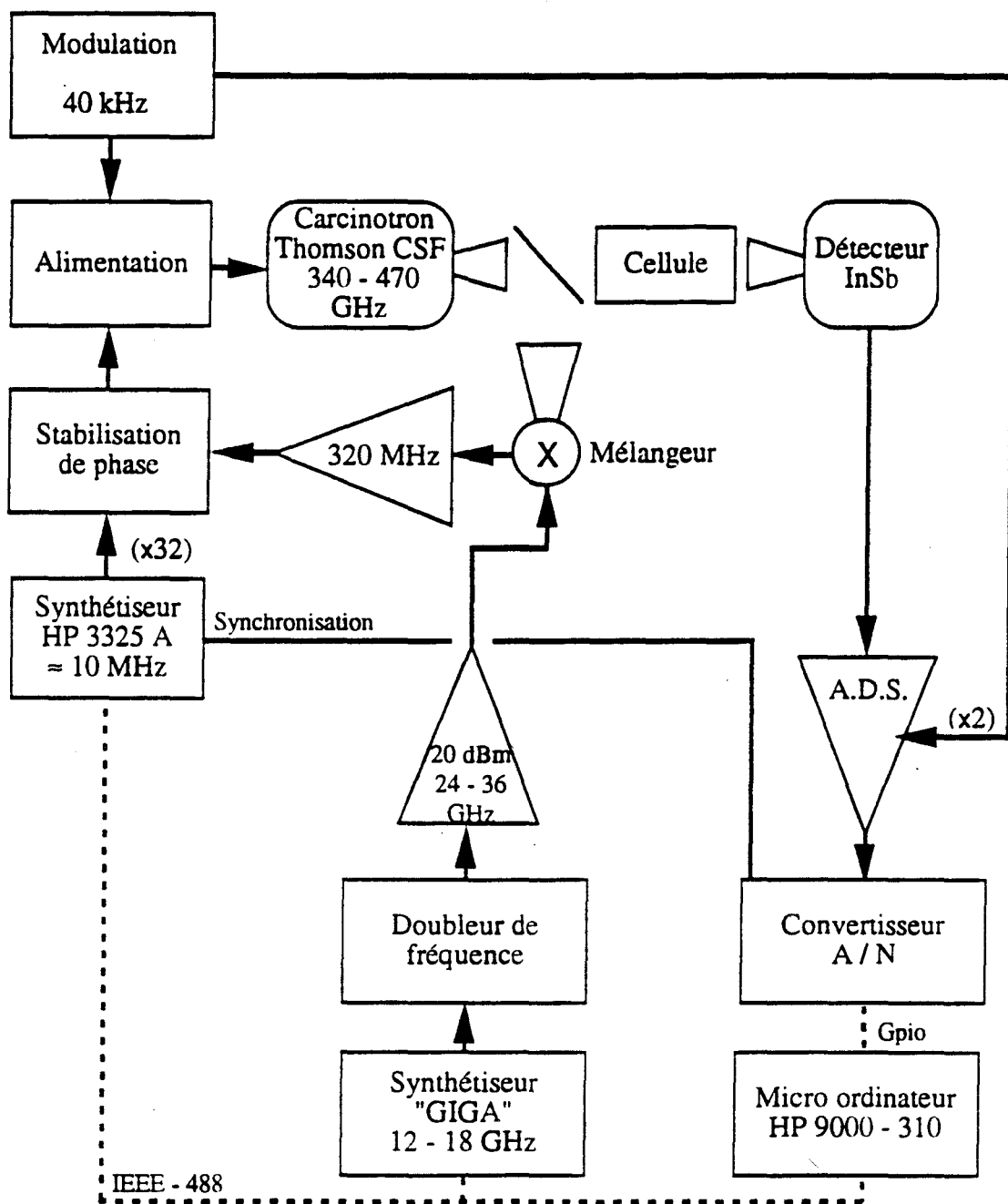


Figure 3

**Dispositif expérimental  
(Carcinotron)**



d'harmonique). Les concentrations en espèces instables pouvant être obtenues en laboratoire étant généralement faibles, la sensibilité est souvent insuffisante dans les hautes fréquences.

Dans ce cas, l'enregistrement des spectres situés au-delà de 350 GHz est réalisé à l'aide des carcinotrons qui délivrent une puissance nettement supérieure dans cette gamme de fréquence.

### II.B.1.b) La cellule de synthèse et d'absorption

La cellule du spectromètre est constituée par un tube de verre Pyrex d'une longueur de 2,75 mètres et d'un diamètre de 5 centimètres. Ses deux extrémités sont équipées par des fenêtres de Téflon inclinées à l'angle de Brewster qui assurent son étanchéité (figure 4, p. 14). Elle comporte deux électrodes annulaires métalliques situées à ses extrémités et sur lesquelles est appliquée la haute tension.

L'introduction des gaz se fait par dérivation dans une conduite relativement large permettant l'homogénéisation thermique et chimique du mélange. Ce dernier transite alors par un tube vers la cellule. Les pressions partielles sont ajustées au moyen de vannes à aiguilles. Dans le cas de l'emploi de gaz susceptibles de réagir spontanément entre eux (ex.:  $\text{SiH}_4 + \text{O}_2$ ), une seconde entrée de gaz, indépendante de celle citée précédemment, peut être utilisée.

En spectroscopie millimétrique, les transitions observées s'effectuent principalement entre des niveaux rotationnels de faible énergie, et généralement dans des états électroniques et vibrationnels fondamentaux. Un abaissement de la température permet d'augmenter la population de ces niveaux, et donc l'intensité des raies d'absorption observées. Dans notre dispositif expérimental, ce refroidissement est obtenu en faisant circuler de l'azote liquide dans une enveloppe de verre entourant la cellule. Cette technique permet d'atteindre une température proche de 77K. En présence d'une décharge cette valeur augmente légèrement. Les mesures effectuées en cellule indiquent qu'elle se situe aux environs de 130K dans des conditions expérimentales typiques.

La température influence également fortement la chimie du plasma. En effet, les taux de réactions et la nature des processus qui s'y déroulent dépendent directement de ce paramètre. Son ajustement permet de favoriser la synthèse d'une molécule donnée, au même titre que le courant de décharge, la pression et la nature des gaz. Celui-ci peut être obtenu de façon approximative par le contrôle du remplissage de la double paroi. Dans la pratique, le refroidissement de la cellule se révèle particulièrement efficace, et même indispensable dans la plupart des travaux ayant mené à l'identification d'espèces instables. De plus, il réduit l'élargissement Doppler des raies, ce qui accroît la résolution du spectromètre.

# Cellule d'absorption et de synthèse

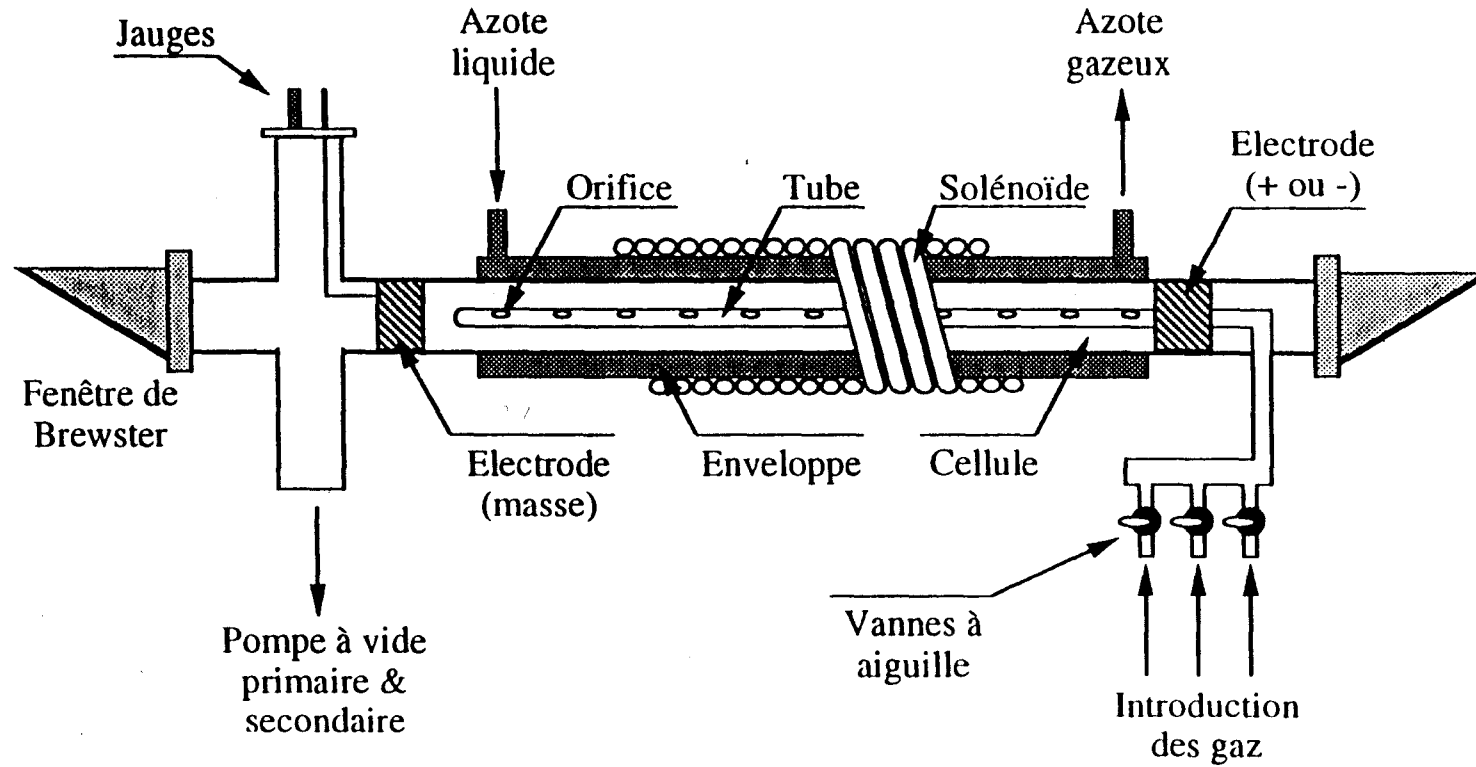


Figure 4

Néanmoins, son utilisation présente l'inconvénient de piéger les gaz condensables dès leur injection dans la cellule. Aussi, dans de tels cas, leur introduction s'effectue par l'intermédiaire d'un tube de verre d'une longueur de 2 mètres et d'un diamètre de 5 millimètres placé sur l'axe de la cellule. Celui-ci est percé de nombreux orifices sur l'ensemble de sa longueur, par lesquels les gaz s'échappent. L'échauffement de ce tube par le plasma évite l'obstruction de ces ouvertures par condensation.

L'action de la décharge sur les espèces chimiques conduit à des processus chimiques irréversibles, en particulier à la destruction des molécules initialement introduites dans la cellule. Ces dernières se trouvent rapidement remplacées par l'ensemble des produits de dissociation ou de recombinaison engendrés parallèlement à la synthèse de la molécule étudiée. Pour entretenir les processus chimiques de production, il s'avère nécessaire de compenser cette consommation, et cette pollution des gaz de départ par leur renouvellement permanent. Cette fonction est assurée par un groupe de pompage placé en bout de cellule.

Il est constitué d'une pompe primaire à palettes (débit  $30 \text{ m}^3/\text{h}$ ) montée en série avec une pompe secondaire à diffusion d'huile (débit  $900 \text{ l/s}$ ). L'ensemble possède une pression limite expérimentale en cellule de l'ordre de  $10^{-5} \text{ mbar}$ .

Les pressions expérimentales sont comprises entre  $5 \cdot 10^{-3}$  et  $10^{-1} \text{ mbar}$ . Au-dessus de cette limite, l'élargissement collisionnel devient important et diminue fortement le pouvoir de résolution du spectromètre. En dehors de cet intervalle, l'allumage et la stabilité des décharges deviennent critiques.

Le solénoïde servant à l'extension magnétique de la lueur négative du plasma est constitué par un enroulement de 6 couches de fil émaillé de 1,4 mm de diamètre sur une longueur de 2 m. L'intensité du champ peut atteindre environ 200 gauss, ce qui se traduit par une amélioration du rapport S/B d'un facteur pouvant être supérieur à 10 lors de l'étude d'ions.

### II.B.1.c) Le détecteur

La détection du signal à la sortie de la cellule d'absorption est assurée par un détecteur bolométrique construit par QMC Instruments. Il est équipé d'un cristal d'InSb refroidi à la température de l'hélium liquide (4,2 K). Le rayonnement incident est couplé au cristal par un cône de Wintson.

Ses caractéristiques sont:

NEP (optique / électrique)(-3 dB):	$9,0 \cdot 10^{-13}$	$\text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$	/	$3,3 \cdot 10^{-13}$	$\text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$
Bande passante (élect.)	:	5 Hz	→	1 MHz	
Réponse	:	8,6		$\text{kV} \cdot \text{W}^{-1}$	
Divergence max. du faisceau incident (cône de Wintson)	:	$\approx 8$		degrés	



## II.B.2. Le principe de fonctionnement et les développements du spectromètre

### II.B.2.a) La stabilisation et le balayage en fréquence des sources

#### II.B.2.a.1) Cas d'un klystron et d'une diode Gunn

La stabilisation de ces sources millimétriques est obtenue par verrouillage de phase entre leur fréquence fondamentale  $F_S$  et l'harmonique  $N$  d'une source servant de référence (figure 2, p. 11). Cette dernière est un synthétiseur 12-18 GHz (GIGA Instruments), lui même asservi à un étalon d'une excellente précision et stabilité ( $10^{-12}$ ) assurant l'étalonnage de sa fréquence  $F_G$ .

Le battement, c'est à dire l'écart entre la fréquence de la source et la fréquence désirée ( $F_S - N.F_G$ ), est généré par mélange de fréquence au niveau d'un mélangeur à diode (Hitachi) montée en guide d'onde en dérivation sur la sortie de la source millimétrique.

Le signal de contre-réaction de la boucle d'asservissement est constitué par l'écart de fréquence existant entre le battement ( $F_S - N.F_G$ ) fourni par le mélangeur, et un second signal de référence à 320 MHz. Ce dernier est obtenu par multiplication de la fréquence  $F_{HP}$  fixée à 10 MHz d'un synthétiseur HP 3325A (Hewlett Packard)

La fréquence de l'harmonique  $N_S^1$  générée par la source stabilisée est donc donnée par:

$$F = N_S ( N F_G + 32 F_{HP} )$$

$F$  peut théoriquement être parfaitement définie en ajustant uniquement la valeur de  $F_G$ , mais, dans la pratique, la faible résolution  $\Delta F_G = 10$  kHz du synthétiseur GIGA écarte cette possibilité. Ainsi, pour une fréquence typique  $F = 250$  GHz ( $F_S \approx 64$  GHz), cette valeur correspond à un incrément minimal  $\Delta F = 160$  kHz, insuffisant pour permettre l'obtention d'une fréquence quelconque avec précision. Un balayage fin permettant la résolution précise des profils de raies peut en revanche être obtenu à partir du second synthétiseur, dont la résolution maximale de  $\Delta F_{HP} = 1$  Hz pour  $F_{HP} = 10$  MHz, soit théoriquement  $\Delta F = 130$  Hz pour  $F = 250$  GHz, est bien meilleure. Cette valeur est très inférieure à la largeur spectrale des sources hyperfréquences utilisées, et sera suffisante dans tous les cas.

En revanche, la bande passante d'environ 20 MHz (-3 dB) de l'amplificateur sélectif utilisé en sortie de mélangeur, impose à  $F_{HP}$  de rester dans le domaine 9,7 - 10,3 MHz. L'excursion maximale au niveau de l'émission de la source hyperfréquences est de ce fait limitée à  $\Delta F = 80$  MHz pour  $F = 250$  GHz.

Aussi, les spectres dont l'excursion est supérieure à cette limite devront être enregistrés

---

<sup>1</sup> En génération d'harmonique uniquement, sinon  $N_S=1$ .

par blocs successifs, dont la fréquence centrale est définie par le synthétiseur GIGA, et le balayage assuré par le synthétiseur HP.

### II.B.2.a.2) Cas d'un carcinotron

La fréquence fondamentale d'émission de cette source est trop élevée pour permettre l'utilisation du mélangeur en guide décrit précédemment. Ici, le mélange est réalisé au niveau d'une diode placée dans une monture à guides croisés (Custom Microwave).

Une fraction de l'onde produite par le carcinotron est prélevée grâce à une lame semi réfléchissante interposée à la sortie du cornet émetteur, et à  $45^\circ$  de la direction d'incidence (figure 3, p. 12). L'onde est alors refocalisée par une lentille de Téflon, puis dirigée vers le mélangeur par un cornet. Le passage en guide du signal de référence issu du synthétiseur GIGA est, quant à lui, réalisé à la sortie d'un amplificateur-doubleur (Millitech) dont le gain atteint 20 dBm dans la bande 20-40 GHz.

Initialement, la séparatrice était constituée d'une plaquette d'epoxy. Son utilisation présentait deux inconvénients:

- Tout d'abord, ce matériau diélectrique provoquait des pertes de puissance importantes par transmission, aux interfaces, et par interférences entre faces.
- Ensuite, il était impossible d'ajuster le rapport entre la puissance transmise ( $P_T$ ) vers le détecteur et celle réfléchi ( $P_R$ ) vers le mélangeur.

Ces contraintes conduisaient à des situations où la puissance dirigée vers le détecteur était insuffisante alors que le mélangeur atteignait la saturation, ou inversement, à un battement trop faible au niveau du mélangeur pour permettre la stabilisation de la source, alors qu'un atténuateur devait être utilisé afin d'éviter l'éblouissement du détecteur. Le passage de l'un de ces cas à l'autre pouvait être observé au gré des variations de la puissance émise par le carcinotron, de la transmission/réflexion de la séparatrice, et de la qualité du couplage au niveau du mélangeur.

Nous avons résolu ces problèmes en remplaçant la lame semi réfléchissante d'epoxy par un polariseur à grille.

Ce dernier est constitué par un réseau de fils parallèles et équidistants situés dans un même plan. L'interaction de ce composant avec une onde électromagnétique est décrite par de nombreux auteurs [MAC46, MAR43, WAI54]. Leurs travaux montrent principalement que, moyennant un choix judicieux des paramètres du réseau, tout rayonnement incident polarisé suivant l'axe  $\vec{u}_{//}$  des fils métalliques sera totalement réfléchi, et qu'inversement, si sa direction de polarisation est perpendiculaire à  $\vec{u}_{//}$ , il sera intégralement transmis.

Ce polariseur est placé sur une monture permettant son alignement, mais aussi sa rotation perpendiculairement au plan des fils métalliques. Ce degré de liberté permet de modifier l'angle  $\theta$  entre  $\vec{u}_{//}$  et la direction du champ électrique  $\vec{E}$ . On peut ainsi modifier l'intensité des composantes  $\vec{E}_{u_{//}}$  et  $\vec{E}_{u_{\perp}}$  dans le repère  $(\vec{u}_{//}, \vec{u}_{\perp})$  (appartenant au plan du réseau). Ainsi, lorsque  $\theta$  varie de 0 à  $\pi/2$ , le rapport  $P_R/P_T$  évolue de  $\infty$  à 0.

Cette grille a été réalisée au laboratoire à l'aide de la technique proposée par Shapiro et Bloemhof [SHA90]. Elle comporte 80 fils/cm de tungstène recouverts d'or d'un diamètre de 25  $\mu\text{m}$  disposés sur un cadre de profil carré de 10 cm de coté. Ses caractéristiques représentent la limite technique (imposée par les contraintes mécaniques) pouvant être atteinte par l'équipement utilisé pour la fabrication d'une grille de ce type. Elles restent inférieures aux 120 fils/cm requis pour l'obtention d'une performance optimale dans la gamme de fréquence 300-500 GHz [MIL93]. Ceci se traduit par une sélectivité moins élevée du polariseur. Ainsi,  $P_T/P_R \neq 0$  lorsque  $\theta = 0$ ,  $P_R/P_T \neq 0$  lorsque  $\theta = \pi/2$ . La qualité de la grille est cependant suffisante pour que les pertes de puissances soient faibles ( $P_T + P_R$  reste constant, et proche de la puissance incidente).

Dans le cadre de notre application, cette diminution est peu gênante, car la répartition optimale de la puissance est obtenue pour  $P_R/P_T \approx 1$ . Cette valeur reste aisément accessible et ajustable dans un intervalle suffisant. Nous avons pu constater expérimentalement que les pertes de puissance induites tant en transmission qu'en réflexion (estimées à quelques %) sont très inférieures à celles engendrées par une lame d'epoxy, et de plus évoluent peu avec la fréquence. La grille remplace donc avantageusement une séparatrice diélectrique, et sa fabrication représente une alternative intéressante à son achat dont le coût élevé s'accorde mal avec ce type d'utilisation.

Grâce à cette nouvelle configuration, nous bénéficions d'une ressource de puissance importante qui se traduit par un confort d'utilisation accru, en particulier en bouts de gamme où la puissance émise par les sources hyperfréquences décroît rapidement. Le rapport signal/bruit des spectres et la qualité de la stabilisation sont dans ce cas nettement améliorés. Par ailleurs, la puissance délivrée par les carnotrons près de leur seuil d'oscillation est devenue suffisante dans la plupart des cas. Leur usure s'en trouve limitée, ce qui constitue un avantage appréciable compte tenu de la durée de vie limitée et du coût de fonctionnement élevé de ce type de source.

En dehors du mélangeur, le principe et l'équipement de stabilisation restent identiques à ceux des klystrons et des diodes Gunn. Toutefois, compte tenu de l'utilisation d'un doubleur de fréquence, le synthétiseur GIGA devra être considéré comme une source de gamme 24-36 GHz.

### II.B.2.b) La chaîne de détection

La chaîne de détection du spectromètre fait appel à la modulation de fréquence avec démodulation à fréquence double. La fréquence de modulation est fixée à 45 kHz qui est proche de la valeur maximale acceptée par l'amplificateur à détection synchrone dans ce mode de fonctionnement. La modulation de l'émission des sources hyperfréquences est générée à partir de leur alimentation électrique, au niveau de la tension réflecteur des klystrons, du courant des diodes Gunn, ou encore de la tension de ligne des carcinotrons.

Comme le montre les figures 2 et 3 (p. 11, 12), la modulation est appliquée en dehors de la boucle de stabilisation. Cette disposition a dû être adoptée suite à l'impossibilité d'obtenir une profondeur de modulation suffisante à partir des synthétiseurs HP et GIGA. Elle nécessite un ajustement précis des filtres de la boucle de stabilisation afin de ne pas altérer le signal de modulation qui est inclus dans le signal de battement, tout en conservant un niveau de bruit minimum. Ce réglage n'est cependant pas critique dans la pratique.

La réponse du détecteur est démodulée à 90 kHz puis échantillonnée par un système d'acquisition à micro-processeur. Les données sont transmises sous forme numérique à l'ordinateur de contrôle en vue de leur stockage et de leur traitement ultérieur. Notons que la détection à fréquence double provoque la double dérivation du signal d'absorption.

### II.B.2.c) Conception et optimisation de la ligne optique

#### II.B.2.c.1) Les éléments focalisants et leur fabrication

Initialement, le couplage entre la cellule, la source, et le détecteur était assuré par deux lentilles de Téflon. Or, ce matériau induit des pertes importantes par transmission, aux interfaces, et par interférences entre les faces des lentilles. Ces atténuations, liées aux caractéristiques diélectriques du Téflon, ne peuvent pas être minimisées de façon simple et, de plus, dépendent de la longueur d'onde du rayonnement incident.

De plus, comme nous le verrons par la suite, à l'image des fenêtres de la cellule, ces deux lentilles réfléchissent une partie du rayonnement incident. Leurs faces disposées en vis à vis de part et d'autre du spectromètre constituent un résonateur de type Perot-Fabry. La puissance transmise au détecteur sera donc modulée par les interférences créées dans ce dernier, portant ainsi préjudice à la sensibilité du spectromètre.

Ces problèmes peuvent être résolus en remplaçant les lentilles par des miroirs hors d'axe (figures 5 et 6, p. 21, 22). Ces derniers présentent l'avantage de garantir un très bon coefficient de réflexion variant peu dans un large domaine de longueur d'onde. Ils éliminent toute possibilité de retour inverse de l'onde par réflexion aux interfaces. Enfin, la longueur

# Agencement du spectromètre

*Klystron ou diode Gunn*

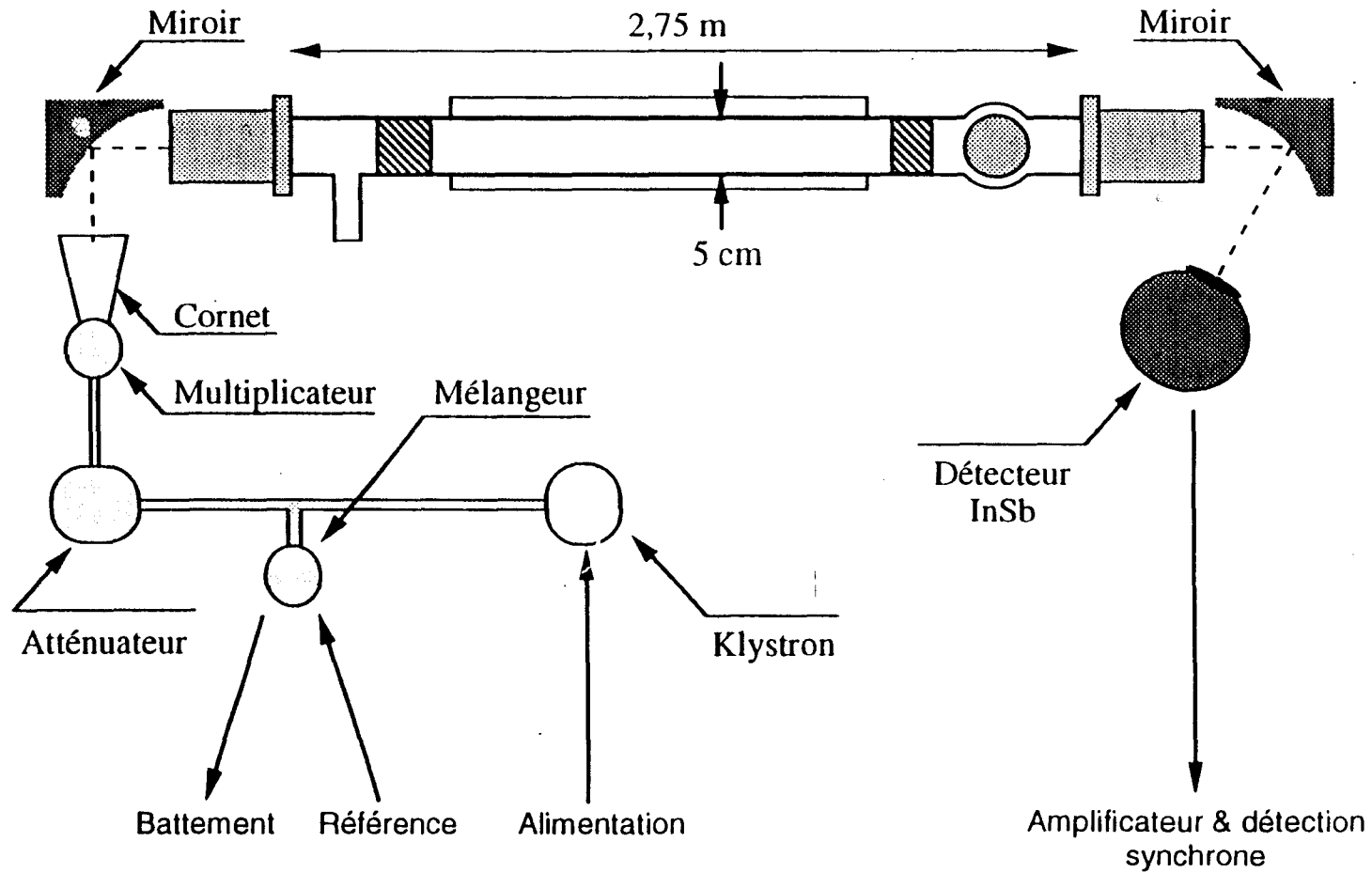


Figure 5

# Agencement du spectromètre

*Carcinotron*

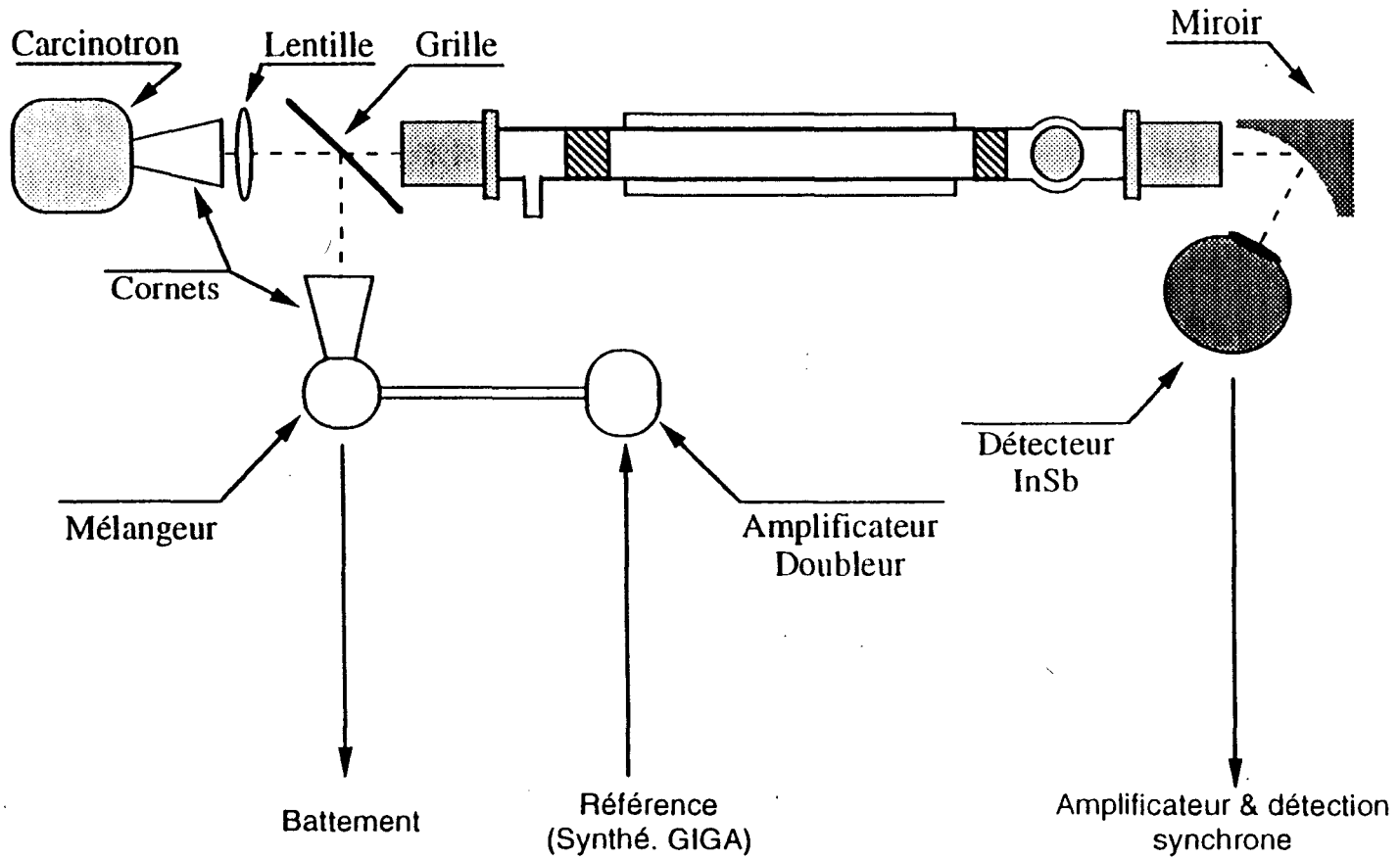


Figure 6

d'onde minimale d'utilisation ne dépend que de la qualité de la coupe de leur profil, et de leur état de surface.

La réalisation soignée du profil de tels miroirs nécessite l'emploi d'un tour numérique. Compte tenu des tolérances relativement larges dans le domaine des longueurs d'ondes millimétriques, nous avons choisi de fabriquer nous même ces miroirs à l'aide d'une technique permettant l'utilisation d'un tour conventionnel. Cette méthode a été initialement décrite par Erickson [ERI79], puis récemment revue et améliorée par Boucher et col. [BOU92]. Le dispositif de coupe et les caractéristiques pouvant être atteintes sont largement décrits par ces auteurs. Notons que dans ce procédé de fabrication, l'excentricité du profil des miroirs impose la valeur de l'angle de renvoi. Un miroir parabolique aura ainsi nécessairement un angle  $\phi$  de hors d'axe de  $90^\circ$ , alors qu'un miroir possédant  $\phi = 0$  sera nécessairement sphérique.

Trois miroirs paraboliques de  $90^\circ$  de hors d'axe, dont deux de 150 mm et un de 200 mm de distance focale, ainsi que deux miroirs elliptiques de 150 mm de focale équivalente dont l'angle hors d'axe est de  $70^\circ$  ont été réalisés. Le contrôle de leurs performances a été effectué au moyen d'un laser, et en lumière solaire. Au cours de ces tests, et au cours des expérimentations leurs performances se sont révélées être sensiblement équivalentes, et suffisantes pour permettre leur utilisation à des fréquences inférieures à 500 GHz.

Ces miroirs ont été fixés sur des montures à trois degrés de liberté permettant un ajustement précis de leur position. Nous avons pu constater que leur alignement se révèle beaucoup plus fin et facile que celui des lentilles que nous utilisions auparavant.

#### II.B.2.c.2) Le couplage source-cellule

Le tube de la cellule d'absorption peut être considéré comme un guide d'onde diélectrique circulaire dont le diamètre a été fixé à 5 cm. Le couplage entre l'onde incidente et ce guide est optimal lorsque le rayon de ceinture  $\omega_0$  du faisceau gaussien est placé à l'entrée du guide avec une valeur donnée par:

$$\omega_0 = (0,04 \ln q + 0,806) d \quad [\text{BEL89}]$$

avec pour un guide en verre d'indice 2,5:  $q = 0,08 L \frac{\lambda^2}{d^3}$

$\lambda$  représente la longueur d'onde  
 $L$  représente la longueur du guide  
 $d$  représente le diamètre du guide

Dans le cas présent et pour des fréquences expérimentales comprises entre 150 et 500 GHz, on trouve:

$$2,6 \text{ cm} \leq \omega_0 \leq 3,0 \text{ cm} \quad \text{soit:} \quad \frac{\omega_0}{d} = 0,56 \pm 0,04$$

Il est donc nécessaire d'adapter le rayon du faisceau gaussien provenant du cornet émetteur de la source hyperfréquences à la valeur moyenne de  $\omega_0$ . Ceci est en général facilement réalisé au moyen d'un montage de type télescope [GOL82] d'éléments focalisant  $l_1$  et  $l_2$  (figure 7).

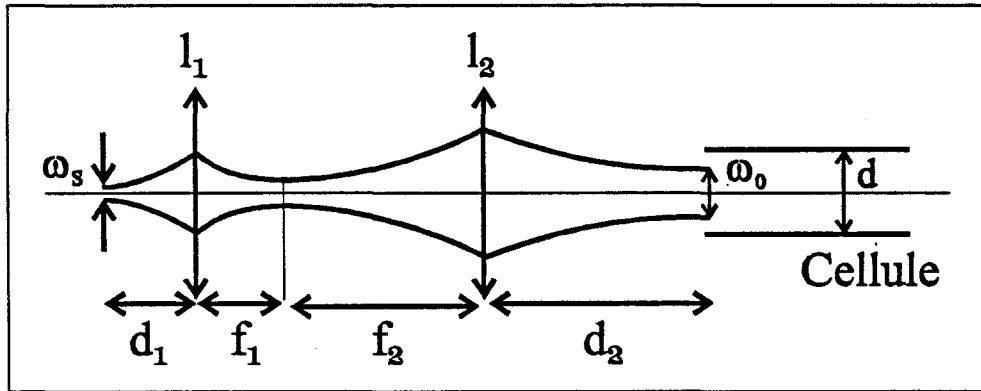


Figure 7: Principe du télescope

On a alors:  $\frac{\omega_0}{\omega_s} = \frac{f_2}{f_1}$  et  $d_2 = f_2$  quelle que soit la longueur d'onde.

Cependant, cette possibilité a du être écartée dans notre cas pour plusieurs raisons:

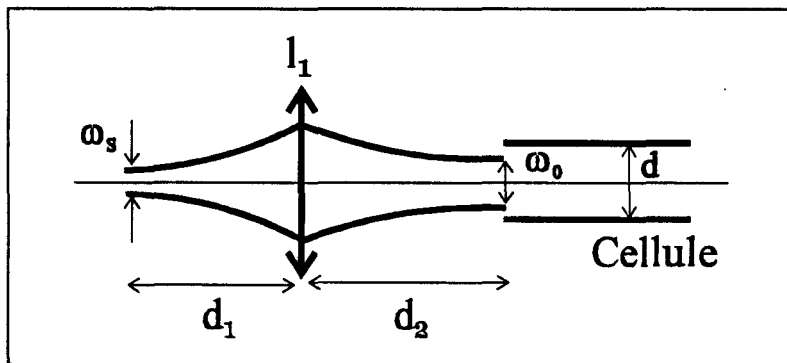
Tout d'abord, l'onde dirigée vers la cellule provient d'un cornet. Or, dans le domaine des ondes millimétriques, la position et le rayon de ceinture du faisceau peuvent varier de façon très significative avec la fréquence [GOL82]. L'emploi d'un télescope nécessiterait un repositionnement continu du cornet, et d'autre part, ne garantirait pas l'obtention d'un rayon de ceinture constant à l'entrée de la cellule.

Ensuite, l'agrandissement requis pour passer d'un rayon d'environ  $\omega_s \approx 5 \text{ mm}$  à la sortie du cornet à l'optimum de l'ordre de  $\omega_0 \approx 2,8 \text{ cm}$ , cité précédemment, est voisin de 6. Le rapport des rayons  $\omega_s / \omega_0$  égal au rapport des distances focales  $f_1 / f_2$  des deux éléments focalisant  $l_1$  et  $l_2$  constituant le télescope, atteint une valeur importante. La longueur du cornet utilisé, fixe une limite inférieure à  $d_1$  et donc à la distance focale  $f_1$  (dans le cas d'un miroir, il faut veiller à ce que le cornet n'occulte pas le faisceau réfléchi). La divergence importante des faisceaux nécessiterait un miroir secondaire ( $l_2$ ) de plus de 50 cm de focale, et d'un diamètre minimum de 20 cm. Ceci conduirait à un encombrement excessif du montage, et à des alignements nécessitant une grande précision. D'autre part, la méthode de fabrication décrite par Boucher et col. [BOU92] ne permet pas la réalisation de miroirs de cette ouverture.



Notons que le fait d'utiliser un cornet plus court réduit les distances focales et la taille du rayon de ceinture du faisceau gaussien, mais augmente la divergence et l'agrandissement, et repose finalement un problème identique.

Nous avons finalement abandonné ce concept, et choisi de nous limiter à un montage à un seul miroir qui assurera un couplage équivalent tout en simplifiant le montage (figure 5, p. 21). Ses caractéristiques ont été définies par simulation numérique et par divers tests expérimentaux de façon à approcher au mieux le couplage idéal pour une longueur d'onde moyenne d'utilisation.



Si l'on veut adapter le rayon de ceinture  $\omega_s$  à  $\omega_0$  alors il faut [TAR81]:

$$d_1 = f \pm \frac{\omega_s}{\omega_0} (f^2 - f_c^2)^{1/2} \quad d_2 = f \pm \frac{\omega_0}{\omega_s} (f^2 - f_c^2)^{1/2}$$

$$\text{où: } f_c = \frac{\pi \omega_0 \omega_s}{\lambda} \quad \text{et: } f_c > 0$$

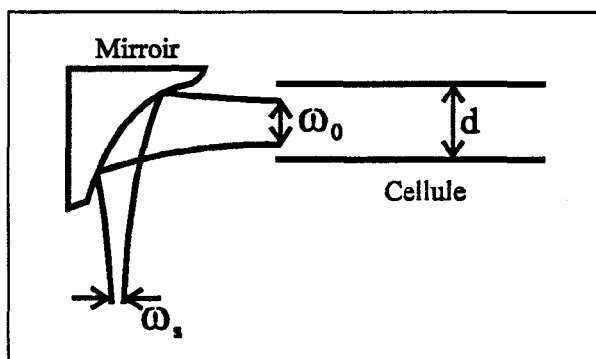
Nous avons tenu compte:

- Des variations du couplage liées à l'évolution de la position et de la taille des rayons de ceinture des faisceaux au niveau du cornet émetteur et de l'entrée de la cellule en fonction de la fréquence, du type de cornet et de miroir.
- Des limites techniques de fabrication des miroirs, et de l'évolution de leurs caractéristiques optiques en fonction de leurs paramètres géométriques.
- Des contraintes d'encombrement et de positionnement du cornet et du miroir.

Ce dernier point se révèle particulièrement contraignant lors de l'utilisation d'un carcinotron. En effet, la présence du polariseur et de son support augmente nettement la distance source-cellule. Ceci conduit à une dégradation du couplage source-cellule, et à une augmentation de l'ouverture du miroir au delà des limites de fabrication.

Il s'avère donc nécessaire de concevoir un nouveau support, et un miroir adapté à cette

configuration. Ces éléments n'ont pu être réalisés jusqu'à présent, ce qui explique la présence d'une lentille à la sortie du cornet émetteur des carcinotrons (figure 6, p. 22). Néanmoins, ce point devrait être résolu prochainement.



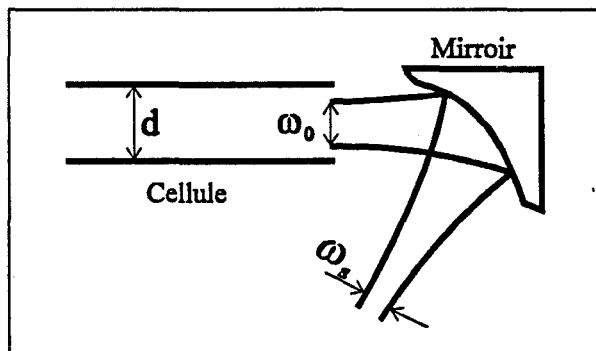
Dans le cas des klystrons et des diodes Gunn, le miroir possède une focale de 150 mm et un angle de hors d'axe de 90° de hors d'axe. Sa surface utile est d'environ 4,5 cm \* 5,5 cm.

### II.B.2.c.3) Le couplage cellule-détecteur

L'onde guidée par la cellule émerge avec un rayon  $\omega_0$ . Ce faisceau est focalisé par un second miroir dans le cône de Wintson du bolomètre de paramètre  $F_T$ . Un couplage correct nécessite uniquement d'obtenir un angle de convergence  $\theta$  vérifiant la relation:

$$\theta < \arcsin\left(\frac{1}{2F_T}\right) \quad \text{avec: } F_T = 3$$

Le choix des caractéristiques du miroir a été réalisé d'une façon analogue au cas précédent. Il possède une focale de 150 mm et un angle de hors d'axe de 70°, qui vérifie la relation précédente.



Le choix d'un angle de hors d'axe inférieur à 90° permet de diminuer le diamètre de la projection du faisceau incident sur la surface du miroir dont l'ouverture est limitée par la technique de fabrication. Sa surface utile est d'environ 4,5 cm \* 5,5 cm.

#### II.B.2.c.4) La cellule

La version antérieure de la cellule du spectromètre comportait des variations de diamètre au niveau des fenêtres et de la dérivation de pompage pouvant être préjudiciables à la propagation du faisceau.

Afin d'éviter les pertes liées à ces modifications du guide, l'ensemble de la cellule a été amené à un diamètre constant de 5 cm sur la totalité de sa longueur (figure 4, p. 14). Le choix de ce diamètre et de celui des dérivations de pompage et d'introduction des gaz résulte d'un compromis permettant:

- de limiter le diamètre  $d$  de la projection de l'onde guidée sur les miroirs de focalisation.

Pour obtenir des pertes faibles par occultation finie du faisceau incident par les miroirs d'ouverture  $D$ , il faut avoir:  $d < D/2$  [GOL82]. Or, la qualité des miroirs décroît rapidement lorsque leur diamètre augmente. L'écart entre le profil théorique et réel obtenu par la méthode de fabrication exposée précédemment évolue en  $r^4$ , où  $r$  représente la distance au centre du miroir [BOU92].

D'autre part, les caractéristiques techniques de la tête de fraisage et du tour disponibles pour la fabrication des miroirs limitent leur ouverture  $D$  à environ 8 cm.

- de ne nécessiter qu'un faible agrandissement du rayon de ceinture du faisceau gaussien, et donc d'améliorer la qualité du couplage source-cellule sans télescope.
- d'obtenir un pompage efficace des gaz.
- d'obtenir une propagation optimale dans la cellule, notamment de limiter les variations de couplage issues des dérivations.
- de garantir une résistance mécanique suffisante de la double enveloppe de refroidissement à l'azote liquide.
- de maintenir une place suffisante pour l'installation de la canne d'introduction des gaz dans la cellule.

### II.B.2.c.5) La réduction des ondes stationnaires

Initialement, la cellule d'absorption du spectromètre était équipée de fenêtres de Téflon montées perpendiculairement à son axe. Cette disposition simplifiait leur montage, et garantissait une bonne étanchéité mais, en revanche, engendrait un taux d'ondes stationnaires important, néfaste à la sensibilité du spectromètre.

En effet, les fenêtres représentent deux plans semi réfléchissants parallèles placés de part et d'autre du guide d'onde que constitue la cellule. Cette configuration est équivalente à un interféromètre du type Perot-Fabry. Aussi, même en l'absence d'absorption moléculaire, les spectres présentent une composante additionnelle décrivant le profil d'Airy caractéristique de la cavité résonnante. L'existence de cette ligne de base présente plusieurs inconvénients:

Tout d'abord, l'amplitude de ces oscillations limite la sensibilité utilisable à une valeur permettant d'éviter un dépassement de gamme du système d'échantillonnage. Si l'intensité de ce signal indésirable devient grande par rapport à celle des raies recherchées, la dynamique de la chaîne de détection peut devenir insuffisante pour résoudre leurs profils.

Ensuite, les raies de faible intensité peuvent se trouver masquées dans les fortes pentes des figures d'interférence, et ainsi, échapper à la détection. Enfin, les ondes stationnaires engendrées dans la cellule entraînent une variation de la puissance reçue sur le détecteur en fonction de la fréquence qui peut conduire à une distorsion des profils de raies (amplitude croissante ou décroissante). Comme nous le verrons ces variations peuvent être préjudiciables aux performances des traitements numériques des spectres dont le principe repose sur l'étude des profils de raie.

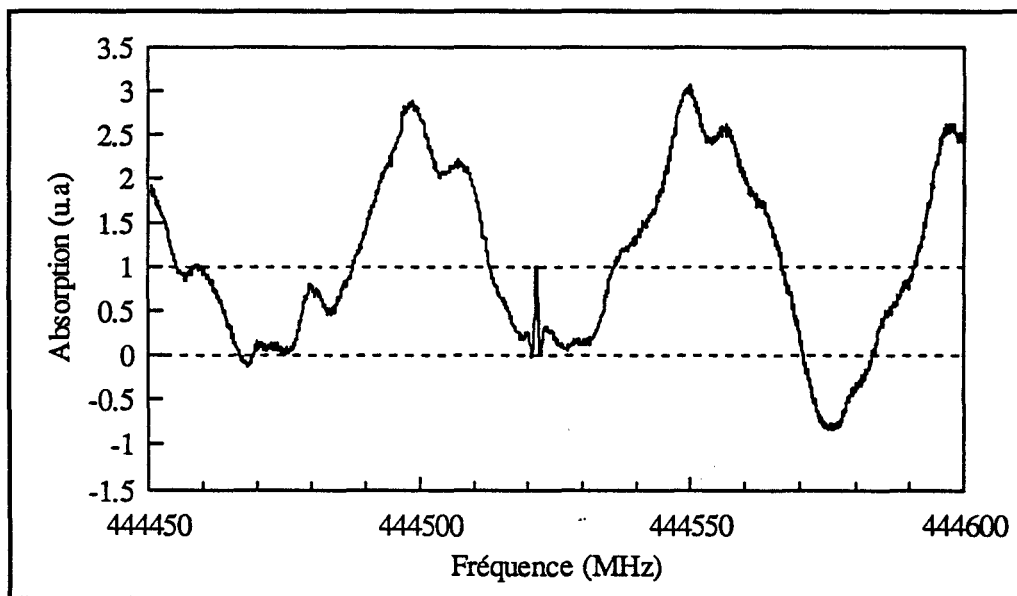
Pour limiter l'influence de ce phénomène, la cellule a été équipée de nouvelles fenêtres placées à l'incidence de Brewster (figure 4, p. 14). Elles permettent d'éviter la réflexion directe des ondes entre les extrémités de la cellule, et assurent également une transmission optimale du faisceau polarisé linéairement issu des sources hyperfréquences. L'indice du Téflon vaut environ 1,3 et varie peu dans le domaine des ondes millimétriques. Les fenêtres sont placées sous l'angle d'incidence de Brewster correspondant d'environ  $55^\circ$ , sur une monture réalisée en Leucoflex afin d'éviter tout risque d'amorçage de la décharge. Leur maintien est assuré par une bride métallique, et l'étanchéité par de la graisse à vide. L'épaisseur des fenêtres est fixée à 3 mm. Cette valeur permet d'obtenir une faible atténuation par transmission tout en assurant une résistance mécanique au vide satisfaisante. Aucune modification du vide limite en cellule n'a été constatée lors de leur installation.

L'influence de la position des fenêtres sur les ondes stationnaires a pu être mise en évidence en comparant plusieurs spectres identiques enregistrés successivement avec des fenêtres conventionnelles ou avec celles de Brewster. L'introduction d'un gaz de

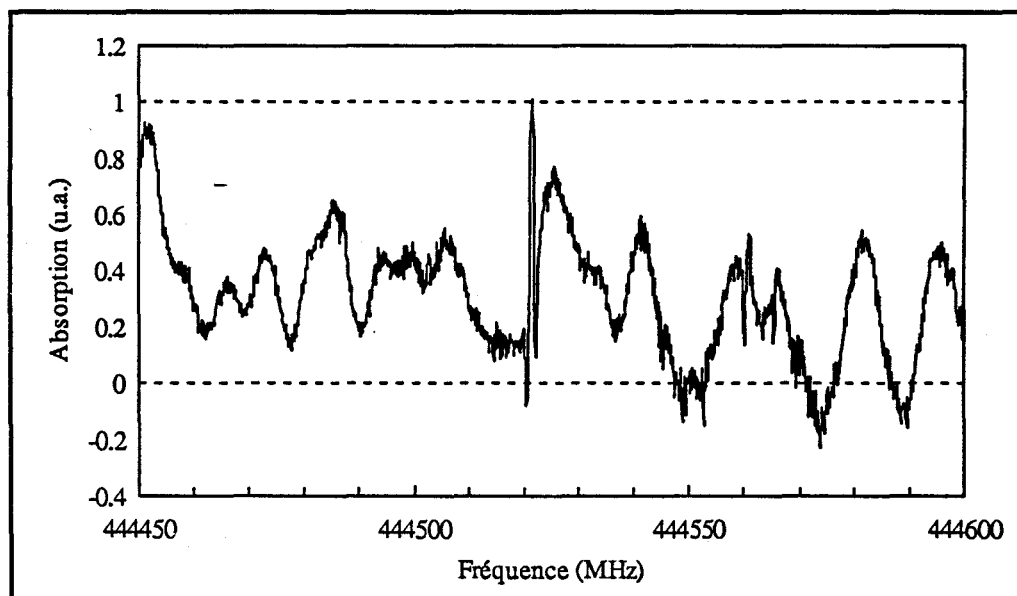
Figure 8

**Influence du type de fenêtre sur les ondes stationnaires**

Fenêtres conventionnelles



Fenêtres de Brewster



référence (OCS) sous une pression fixe permet d'obtenir une raie étalon servant à la calibration en intensité des spectres. Deux de ces enregistrements sont présentés dans la figure 8 (p. 29). Leur examen met en évidence une modification de la période des oscillations de la ligne de base ainsi qu'une nette diminution de leur amplitude.

L'analyse spectrale de ces signaux permet d'obtenir une interprétation plus fine de l'effet de la modification des fenêtres sur la ligne de base. Les spectres des deux enregistrements précédents sont présentés dans la figure 9 (p. 31).

Dans le cas de fenêtres conventionnelles, on constate essentiellement la présence d'un pic intense associé à une longueur de cavité d'environ 3 m, sensiblement égale à la longueur séparant les fenêtres de la cellule (2,75 m). L'origine de cette composante peut donc être attribuée aux réflexions directes entre les fenêtres dans le résonateur Perot-Fabry décrit précédemment. Sa forte intensité montre clairement l'importance de la perturbation des spectres pouvant être engendrée par ces ondes stationnaires.

Le deuxième spectre, enregistré avec des fenêtres de Brewster, montre effectivement sa disparition et confirme cette interprétation. On note toutefois l'apparition d'un nouveau pic, moins intense ( $\approx 1/3$  du précédent), associé à une longueur de cavité d'environ 8 m. Cet allongement du résonateur correspond à l'apparition d'un nouveau trajet optique indirect traversant les fenêtres perpendiculairement. Compte tenu de l'inclinaison des fenêtres, l'onde ne peut se propager que par l'intermédiaire de réflexions multiples sur les parois de la cellule. On constate effectivement qu'une longueur de cavité de 8 m correspond approximativement à un angle d'incidence sur le paroi de  $68^\circ$ . Cette valeur, très comparable à l'incidence de Brewster des fenêtres de Téflon, corrobore cette analyse.

Dans l'exemple précédent, l'amélioration du rapport "signal sur ondes stationnaires" obtenu est d'un facteur trois environ. Plusieurs séries de mesures comparatives complémentaires ont montré que ce dernier était toujours compris entre deux et quatre environ (ce rapport variant entre autres en fonction de la fréquence).

Lors des expérimentations réalisées après l'installation des nouvelles fenêtres, nous avons effectivement constaté que le gain d'amplification utilisé pour l'acquisition numérique des spectres était augmenté d'un facteur supérieur à deux. D'autre part, l'amplitude des ondes stationnaires s'est avérée plus régulière qu'auparavant. L'enregistrement de spectres de grande excursion peut de ce fait être obtenu sans nécessiter de modification du gain des amplificateurs, ou de recentrage de la ligne de base en cours d'acquisition, tout en conservant une sensibilité optimale. Ceci évite la présence de discontinuité dans le spectre ce qui est une condition essentielle lorsque les spectres sont destinés à être traités numériquement.

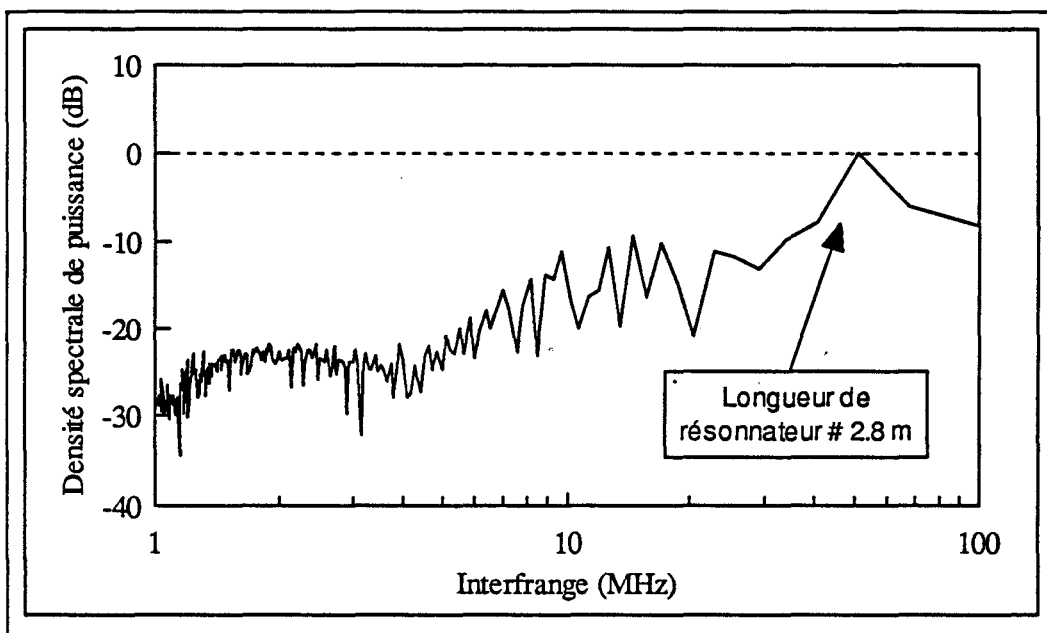
En fait, quelle que soit la configuration adoptée, les réflexions entre fenêtres par l'intermédiaire des parois de la cellule restent possibles. En effet, la fraction réfléchie de

Figure 9

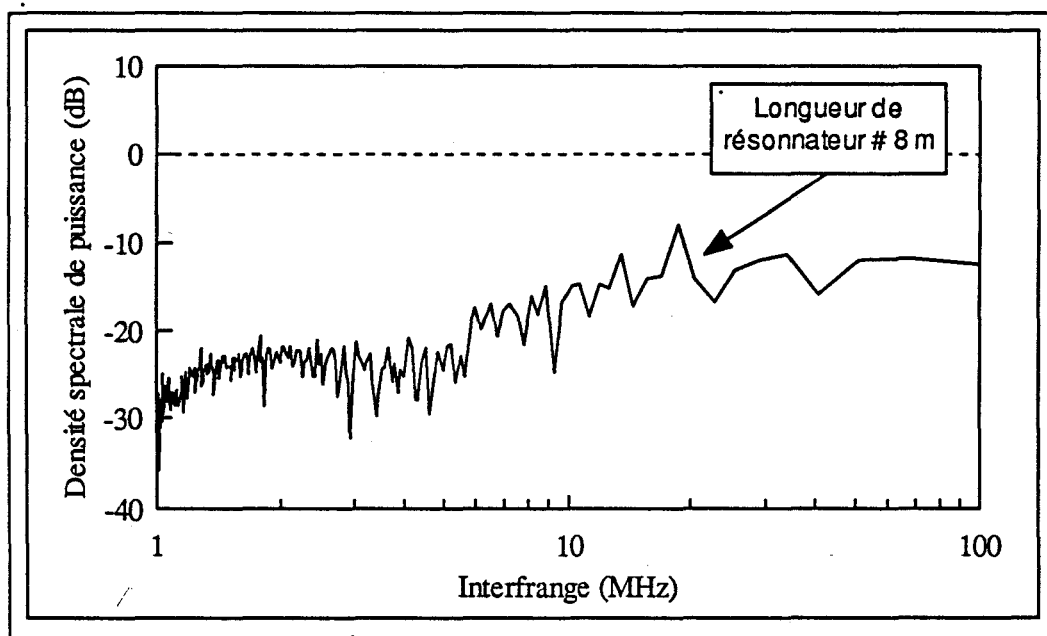
## Influence du type de fenêtre sur les ondes stationnaires

### Analyse spectrale des signaux

#### Fenêtres conventionnelles



#### Fenêtres de Brewster



l'onde incidente sur la fenêtre située en sortie de cellule sera inévitablement renvoyée par réflexions multiples en direction de la fenêtre d'entrée.

De plus, d'autres phénomènes sont également à l'origine d'ondes stationnaires. Ainsi, tout couple d'éléments placé sur le trajet optique du faisceau, et possédant un pouvoir réfléchissant suffisant, peut constituer un résonateur qui provoquera leur apparition. Les cornets émetteur et récepteur constituent l'un d'entre eux, et sont facilement identifiables par les modifications partielles des oscillations de la ligne de base que leur translation provoque. Contrairement au cas des fenêtres, la minimisation de leur influence est difficile à obtenir.

Ces constatations montrent que l'élimination totale des ondes stationnaires est très complexe voire impossible à obtenir dans la pratique. Néanmoins, elles peuvent être très fortement diminuées par un choix judicieux du dispositif expérimental.

Ainsi, dans notre cas, compte tenu des atténuations liées aux nombreuses réflexions nécessaires pour que le faisceau transite d'une extrémité à l'autre de la cellule, l'amplitude des ondes stationnaires issues d'un trajet optique indirect entre les fenêtres est, comme on a pu le constater, très inférieure à celle observée lors d'un renvoi direct. Par ailleurs, la contribution d'autres sources de perturbation de la ligne de base reste minime dans la plupart des cas.

Notons que en dehors de la réduction du taux d'ondes stationnaires, ces nouvelles fenêtres ont permis une réduction appréciable des pertes par transmission. En effet, dans l'ancienne configuration l'introduction des gaz se faisait par l'intermédiaire de la fenêtre d'entrée de la cellule. Ceci imposait une épaisseur de 15 mm au lieu des 3 mm actuels. Il en est de même pour la fenêtre de sortie de cellule dont l'épaisseur était de 10 mm.

#### II.B.2.c.6) Les résultats

Plusieurs séries de tests comparatifs entre l'ancienne et la nouvelle configuration du spectromètre ont été menées. Elles ont permis de mettre en évidence un gain en puissance compris entre 1,5 et 3,5 dB au niveau du détecteur lors de l'utilisation des miroirs, et des fenêtres de Brewster.

Ces valeurs sont toutefois très approximatives. En effet, ces tests nécessitent des démontages partiels de la cellule et de nombreux réalignements de la source, du détecteur, et des miroirs ou lentilles. De plus, le niveau de bruit de la source hyperfréquence, le taux d'ondes stationnaires, la puissance de la source, etc. peuvent varier d'un test à un autre alors que les conditions expérimentales sont identiques. Il est donc très difficile de mener des tests rigoureux sans un équipement spécialisé (watt-mètre par exemple) dont nous ne disposons pas. Toutefois, le gain obtenu est indiscutable, et a pu être estimé à plus de 2 dB en moyenne.



### II.B.3. Le principe de fonctionnement et les développements informatiques du spectromètre

Dans la nouvelle version du dispositif expérimental, la commande du spectromètre est assurée par un micro ordinateur. Deux programmes de base assurent son fonctionnement. Ils permettent respectivement:

- L'acquisition des spectres et la recherche de raies.
- La mesure des fréquences des raies détectées.

Nous allons exposer succinctement les caractéristiques de chacun de ces programmes, et les nouvelles possibilités offertes par leur utilisation.

#### II.B.3.a) L'acquisition des spectres, et la recherche de raies

L'algorithme de ce programme est présenté à la figure 10 (p. 38). Il assure trois fonctions:

- L'acquisition et l'archivage des spectres.
- La recherche de raies par examen visuel des spectres.
- Le traitement des spectres par corrélation.

##### II.B.3.a.1) L'acquisition et l'archivage des spectres

Le fonctionnement du spectromètre est entièrement géré par un micro ordinateur Hewlett Packard 9000-310. Ce calculateur assure (figure 10, p. 38):

##### ➤ Le pilotage des sources millimétriques:

Comme nous l'avons vu précédemment, l'émission de la source hyperfréquence est stabilisée à une fréquence définie par deux synthétiseurs. Leur programmation permet son contrôle direct à partir du micro ordinateur. Le pilotage à distance se fait par l'intermédiaire d'un bus de données IEEE.

##### ➤ L'acquisition numérique des signaux détectés:

L'enregistrement numérique est assuré par un système d'acquisition construit autour d'un micro processeur (Intel 8085) et d'un convertisseur analogique/numérique 8 bits. Le micro ordinateur communique avec ce périphérique par l'intermédiaire d'un bus GPIO, et assure une partie de sa programmation à distance.

A partir des caractéristiques du spectre fournies par l'utilisateur (fréquence, excursion, résolution, vitesse d'acquisition), le micro ordinateur détermine les rangs d'harmoniques et les fréquences correspondants (figure 10, p. 38). Ces données sont communiquées à une procédure assurant le balayage de la fréquence par incrémentation alternée des fréquences des synthétiseurs, et échantillonnage simultané du signal d'absorption (figure 11, p. 39).

Les fréquences, et les rangs d'harmoniques optima sont calculés automatiquement par l'ordinateur à partir de la valeur de l'excursion totale et de la fréquence initiale fournies par l'utilisateur. Notons que ce calcul prend en compte la résolution des synthétiseurs afin d'obtenir une précision maximale sur la fréquence de la source, et d'éviter toute discontinuité entre blocs.

Le temps requis pour un changement de fréquence  $F_{HP}$  par programmation directe est de l'ordre de 50 ms. Compte tenu de la résolution en fréquence typique de 10 points/MHz adoptée lors de la recherche de raies, il y correspond une vitesse de balayage typique d'environ 2 MHz par seconde.

Il est à signaler que le synthétiseur HP autorise un changement de fréquence à phase constante. Cette caractéristique est primordiale car, compte tenu du principe de stabilisation utilisé, toute discontinuité de phase au niveau des signaux de référence se propage dans l'ensemble de la boucle de stabilisation. Dans ce cas, une mesure correcte d'absorption ne pourrait être réalisée avant un retour complet à l'équilibre de la boucle d'asservissement. Ce délai ( $\approx 1$  sec.) engendrerait des temps d'enregistrement excessifs, incompatibles avec une recherche systématique de raies.

Ce saut de phase ne peut par contre être évité lors de la reprogrammation des synthétiseurs entre chaque bloc. Le processus d'acquisition comporte donc une pause de 2 secondes qui permet d'en éliminer les effets. Cependant, cette réinitialisation est suffisamment rapide pour que la boucle de stabilisation en fréquence reste verrouillée, et ne nécessite pas l'intervention de l'utilisateur. D'autre part, l'excursion du synthétiseur HP est suffisante ( $\leq 80$  MHz) pour que le nombre de blocs soit restreint et ne dégrade pas excessivement la vitesse d'acquisition des spectres.

Comme nous l'avons vu, lors d'un balayage, la compensation de l'écart croissant entre la fréquence initiale de la source et la référence est assurée par un signal de correction envoyé vers son alimentation. Or, cette tension ne peut dépasser certaines limites techniques, et nécessite dans le cas contraire une correction directement au niveau des sources hyperfréquences.

Pour un klystron ou une diode Gunn, cette intervention nécessite l'ajustement manuel de leur cavité résonnante par l'utilisateur. Mais, l'automatisation de cette opération serait très complexe, et n'a pas été réalisée. L'attente entre chaque bloc d'acquisition permet à

l'expérimentateur de réaliser ce réglage sans perturber la mesure.

Dans le cas d'un carcinotron, dont la fréquence est totalement ajustable électriquement, il est théoriquement possible de s'affranchir de ce problème. Il suffit pour cela de disposer d'une commande numérique de son alimentation. Malheureusement, l'alimentation dont nous disposons n'offre pas cette possibilité, et nous a contraints à opérer manuellement.

Dans la pratique, l'excursion réalisable sans rattrapage manuel est importante, et l'intervention de l'expérimentateur reste peu fréquente (typiquement moins d'un bloc sur deux). Ainsi, ce point ne porte pas préjudice au confort d'utilisation du système informatique.

Durant le balayage en fréquence, le délai d'attente entre chaque point est mis à profit par le système d'acquisition pour procéder à un moyennage de 64 mesures du signal détecté [DEM90]. Les données sont ainsi transmises avec une résolution (théorique) de 14 bits à l'ordinateur. Ce moyennage permet d'augmenter la résolution en intensité des spectres bruyants.

L'utilisateur dispose de deux mémoires dans lesquelles peut être indifféremment stocké un spectre durant le processus d'acquisition. Celles-ci sont en relation directe avec les mémoires de masse permettant l'archivage ou la lecture des enregistrements.

Le contenu de ces mémoires peut être visualisé et/ou comparé à l'aide d'une procédure graphique développée spécialement à cet effet (figure 12, p. 40).

### II.B.3.a.2) La recherche de raies par examen visuel des spectres

Le panneau de contrôle et les principales fonctions dont dispose l'expérimentateur pour l'examen des spectres sont présentés à la figure 13 (p. 41). Il se compose:

- d'une fenêtre supérieure représentant l'ensemble du spectre, et indiquant la position d'une zone de sélection à explorer. Celle-ci est délimitée par deux pointeurs. Sa position et sa largeur sont ajustables.
- D'une fenêtre inférieure visualisant l'extrait du spectre précédemment désigné (zoom). Cette fenêtre possède également un pointeur mobile indiquant la fréquence correspondant à sa position.
- D'une ligne d'information précisant entre autres la fréquence correspondant à la position du pointeur précédent.
- D'une barre de menus et sous menus multiples de contrôle du déplacement des différents pointeurs d'exploration du spectre, et d'accès à diverses fonctions complémentaires.

Cette procédure permet un examen rapide et précis des spectres. Néanmoins, dans de nombreux cas, une analyse directe est insuffisante.

Les spectres possédant un faible rapport signal sur bruit comportent souvent des figures locales dont le profil correspond accidentellement à une raie d'absorption. Les raies parasites peuvent être exclues par moyennage numérique, mais cette opération est longue. Ceci est particulièrement gênant lorsque le coût des produits chimiques utilisés est élevé, ou lorsque ces derniers ne sont disponibles qu'en quantité limitée. D'autre part, si ces "fausses raies" sont nombreuses, elles ne peuvent être toutes repérées, et de vraies absorptions d'intensité comparable peuvent échapper à la détection.

Il est possible de différencier les raies d'absorption réelles du bruit en comparant deux spectres enregistrés successivement dans la même gamme de fréquence. En effet, il existe une faible probabilité que les "fausses raies" issues du bruit se situent précisément à la même fréquence dans deux enregistrements différents.

Cette opération qui n'est pas simple à réaliser lorsque les spectres sont enregistrés analogiquement sur un traceur ne pose aucun problème pour le système actuel. En effet, grâce à l'excellente reproductibilité des enregistrements numériques, l'expérimentateur peut mener une étude très fine de la reproductibilité des positions et des formes des profils d'absorption en confrontant les spectres.

Lorsque deux spectres sont visualisés à l'écran chacune des fenêtres précitées est dédoublée et affichée en même temps à l'écran. Un menu étendu autorise le contrôle simultané ou séparé des pointeurs propres à chaque spectre. Il permet une comparaison immédiate par examen directe de deux zones distinctes (ces dernières peuvent appartenir au même spectre) (figure 13, p. 41)

Cette fonction peut être également mise à profit pour d'autres applications. Elle peut être utilisée pour la comparaison d'intensités, d'écart, etc. à différentes fréquences. L'influence d'un paramètre physique peut également être clairement mise en évidence (dédoublés par champ magnétique, comportements différents de composantes, etc.).

Dans ce programme l'utilisateur a la possibilité de soustraire ou d'ajouter le contenu des mémoires (figure 14, p. 42).

L'intérêt de la soustraction est de permettre d'éliminer d'un spectre toute composante non influencée par un paramètre physique dont l'expérimentateur a fait varier la valeur entre l'enregistrement des deux spectres. Il peut s'agir de la commutation de la décharge, du champ magnétique, d'un changement de la pression d'un gaz, etc. On peut alors respectivement: Eliminer les ondes stationnaires, extraire les raies sensibles au champ magnétique, détecter les

absorptions affectées par l'absence ou l'ajout d'un gaz, etc.

Dans le cas d'une commutation de la décharge, les spectres à soustraire doivent être échantillonnés dans un temps aussi court que possible. En effet, l'échauffement du plasma influence fortement l'équilibre thermique de la cellule, et par conséquent ses déformations mécaniques. Lors de l'extinction de la décharge, ces dernières peuvent provoquer une modification progressive des ondes stationnaires, et donc une modification de la ligne de base qui ne peut alors être soustraite convenablement. Pour limiter ces effets, un lissage préalable des spectres à soustraire est réalisé (figure 14, p. 42).

Evidemment, cette technique n'est réellement utile que si l'amplitude des ondes stationnaires est nettement plus importante que le bruit et les signaux d'absorption des spectres. En effet, le rapport signal sur bruit (aléatoire) n'est amélioré que d'un rapport  $\sqrt{2}$  lors de cette opération.

L'addition équivaut à un moyennage et permet d'obtenir une légère amélioration du rapport signal sur bruit des spectres. Cette opération peut être réitérée à plusieurs reprises pour permettre de faire ressortir davantage les raies de faible amplitude sur une grande gamme de fréquence. Mais, bien entendu, le temps nécessaire à un balayage d'une excursion importante restreint dans la pratique le nombre de spectres moyennés à une valeur assez faible.

---

La performance de ce système d'analyse des spectres a pu être prouvée tout au long des travaux qui ont suivi sa conception. Ainsi, dans chacune des études expérimentales présentées dans ce mémoire ( $\text{ArF}^+$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ ), ou menées par la suite ( $\text{H}_2\text{SiO}$ ) [BAI94], aucune raie visuellement décelable dans les spectres enregistrés n'a échappé à la détection lors de leur examen au moyen de la procédure que nous venons de décrire.

### II.B.3.a.3) Le traitement des spectres par corrélation

Ce programme intègre enfin une procédure d'aide à la recherche de raies de faible intensité par corrélation. Nous détaillerons davantage cette technique dans le chapitre consacré aux traitements numériques des spectres.

Signalons seulement que son intégration au sein du programme d'acquisition et de visualisation donne la possibilité de traiter les enregistrements dès la fin de leur acquisition, et permet immédiatement l'examen ou la comparaison des spectres traités.

Figure 10

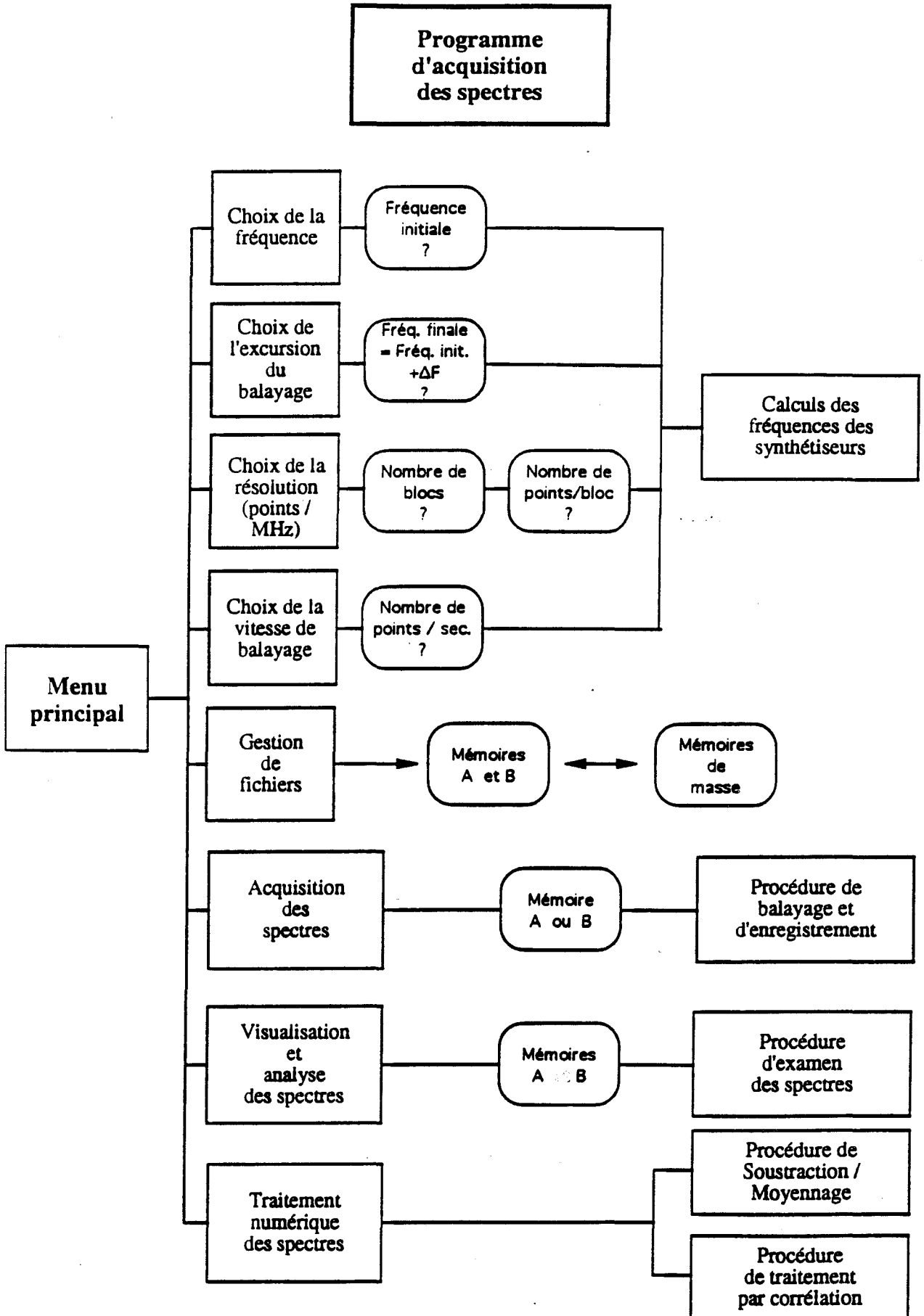


Figure 11

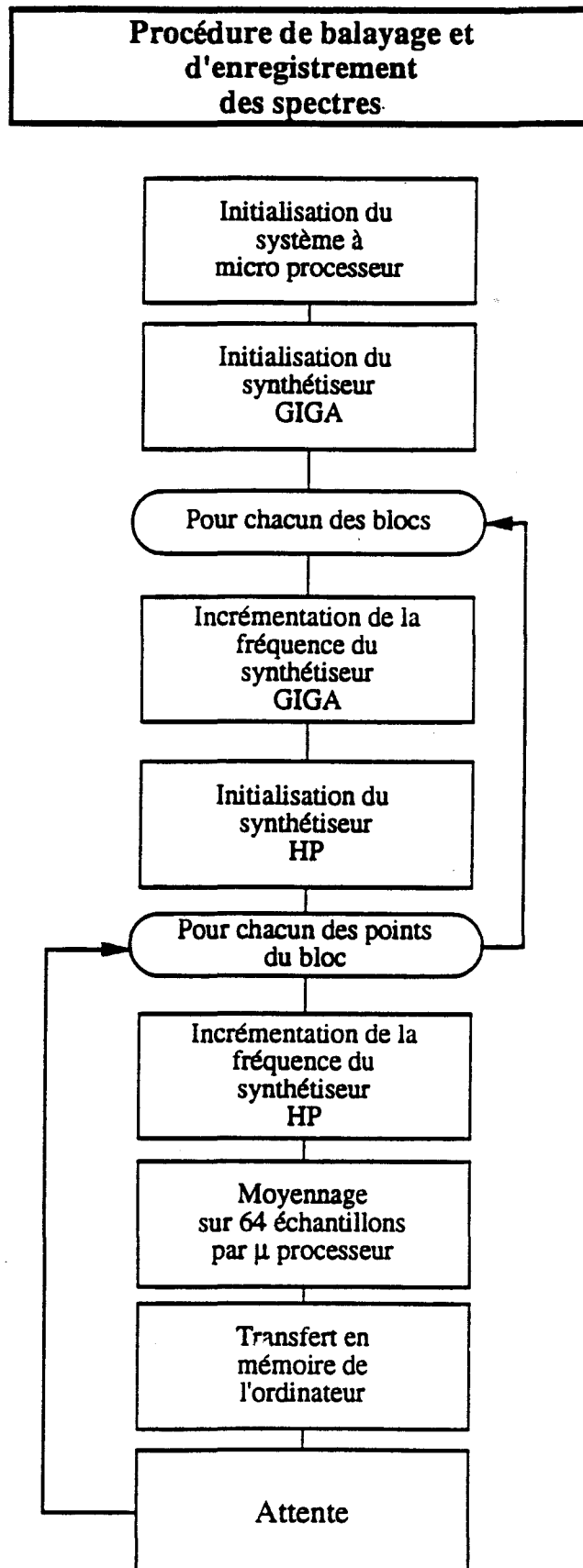


Figure 12

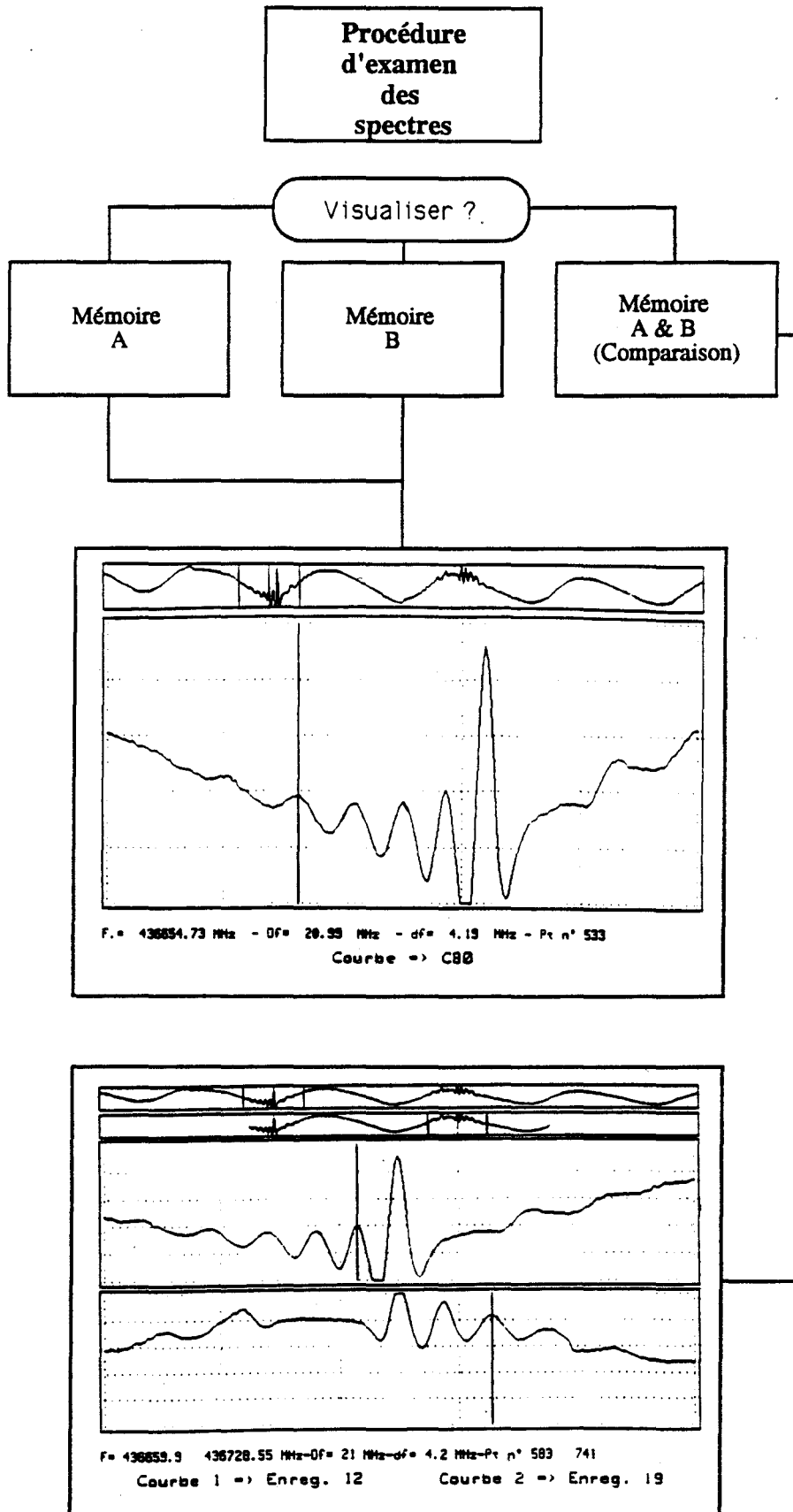
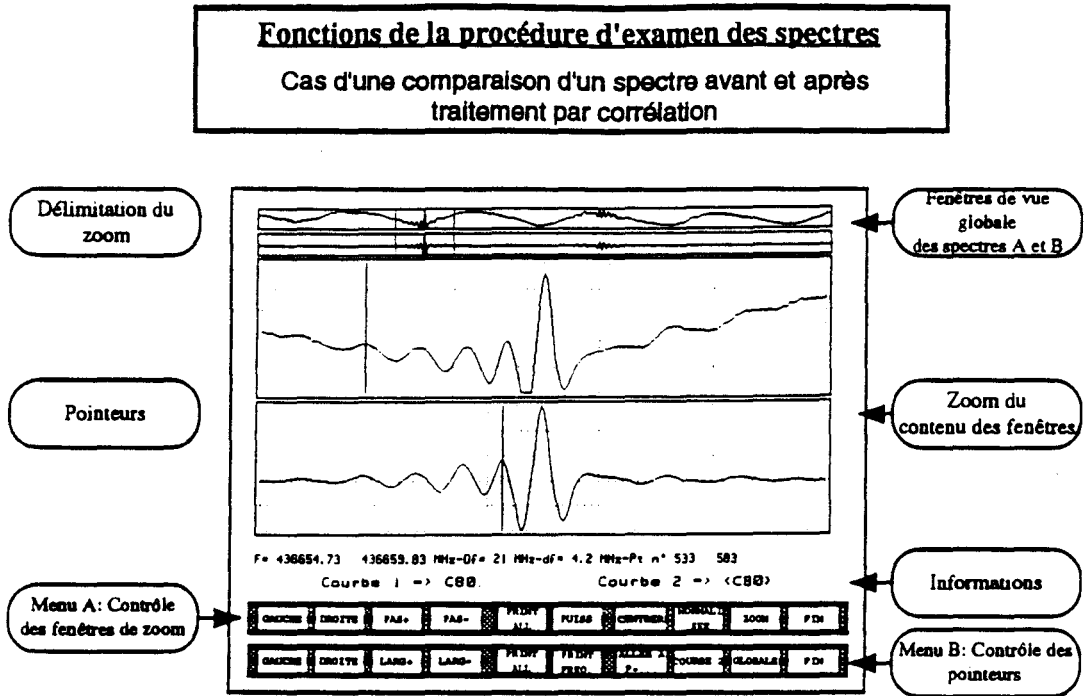
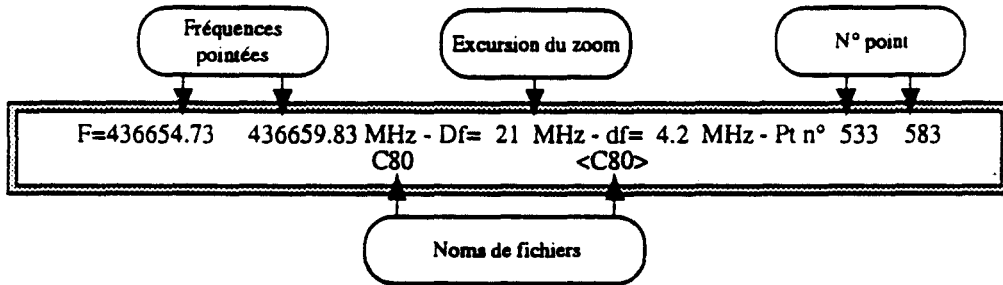




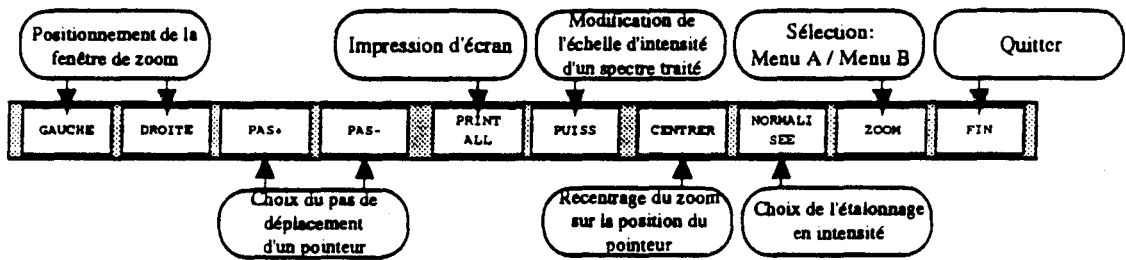
Figure 13



**Ligne d'information sur les spectres visualisés**



**Menu A : Barre de contrôle du positionnement des fenêtres de zoom**



**Menu B : Barre de contrôle du positionnement des pointeurs**

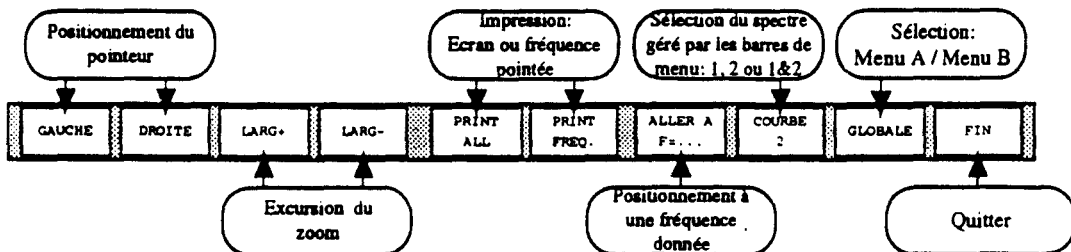
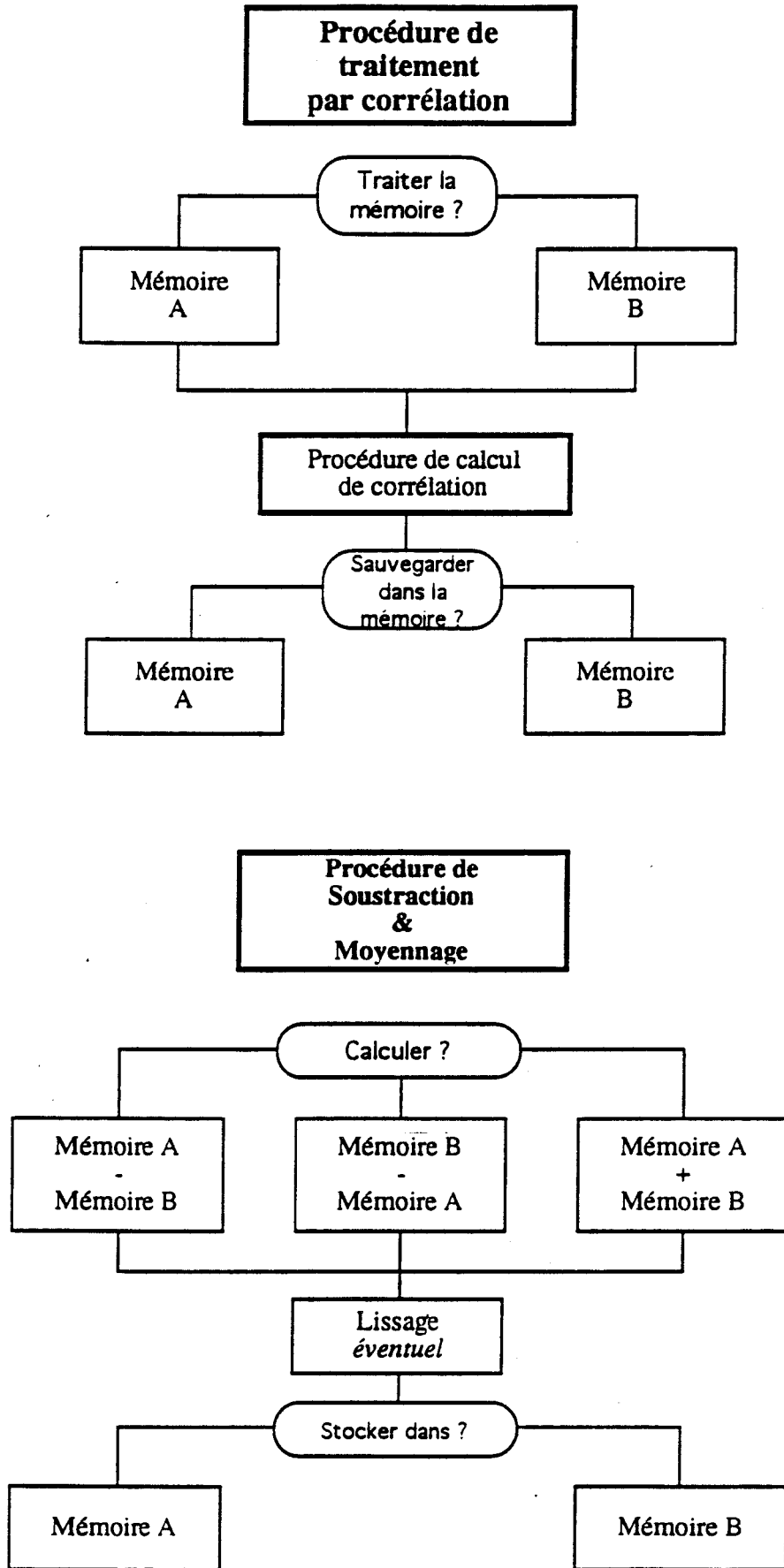


Figure 14



### II.B.3.b) La mesure de fréquences de raies

L'algorithme du programme utilisé à cet effet est présenté à la figure 15 (p. 48). Il assure deux fonctions:

- Le moyennage numérique des profils de raie.
- La mesure de leur fréquence centrale.

Le contrôle du programme s'effectue à partir d'un menu principal donnant accès à ses diverses fonctions (figure 15, p. 48).

#### II.B.3.b.1) Le moyennage numérique des profils de raie

La détermination de la position d'une raie d'absorption à partir de l'étude de son profil nécessite:

- ❖ Une bonne précision sur l'échelle de fréquence du spectre.
- ❖ L'obtention d'un rapport signal sur bruit suffisant pour permettre la détermination précise de la fréquence d'absorption à partir de l'analyse de son profil.

Ces deux exigences ne sont généralement pas satisfaites par les spectres obtenus au moyen du programme que nous avons décrit précédemment, car:

- Comme tout système de mesure, le spectromètre possède un temps de réponse caractérisant le délai qui s'écoule entre la sélection d'une fréquence et la détection effective de l'absorption correspondante. Lors des balayages en fréquence, ce délai engendre un traînage de la chaîne de détection par rapport à la fréquence, et donc inévitablement la surestimation de cette dernière. Cet écart varie en fonction de nombreux paramètres, tels que la vitesse de balayage, les constantes de temps des divers filtres utilisés dans la boucle de stabilisation, de détection, etc. Une compensation directe de ce phénomène ne peut donc être obtenue de façon simple et précise.
- Les raies de molécules instables ont souvent une intensité faible, et donc un rapport signal sur bruit médiocre. Celui-ci est certes suffisant pour permettre d'aboutir à l'identification des espèces inconnues à partir de la détection des composantes les plus intenses. Mais, par contre, il reste souvent insuffisant pour accéder à une mesure précise des fréquences des raies faibles, requises pour l'obtention de constantes moléculaires précises.

Deux techniques sont utilisées pour résoudre ces problèmes, et répondre aux exigences énoncées précédemment.

➤ Le moyennage numérique du bruit aléatoire des spectres.

➤ Le balayage des spectres alterné en fréquence.

De même qu'un balayage en fréquence croissante engendre une sur estimation de la fréquence, un balayage en fréquence décroissante produira une sous estimation équivalente. Dans ces deux cas, une même raie verra sa position se déplacer symétriquement de part et d'autre de sa fréquence réelle.

De ce fait, la moyenne des deux fréquences correspondant aux deux sens de balayage permettra de retrouver la fréquence vraie de la raie observée, et donc de compenser les effets du traînage de fréquence.

L'algorithme du programme correspondant est présenté à la figure 16 (p. 49). Ici encore, le pilotage des sources hyperfréquences est totalement pris en charge par le micro ordinateur. Celui-ci assure la programmation des synthétiseurs à partir des paramètres fournis par l'utilisateur.

Un moyennage numérique n'est efficace que s'il porte sur un nombre important de balayages. Il n'est par conséquent envisageable que dans les cas où l'acquisition des signaux est très rapide. Or, nous avons vu précédemment que la vitesse maximale accessible par programmation pas à pas des synthétiseurs est limitée à 20 points par seconde, ce qui est nettement insuffisant.

Pour dépasser cette limite, il est nécessaire d'avoir recours aux fonctions de balayage internes du synthétiseur HP. Dans ce cas, l'excursion autour de la position centrale d'une raie en vue de la mesure de sa fréquence reste inférieure à  $\pm 5$  MHz, et peut être aisément atteinte à partir de ce seul synthétiseur.

Contrairement au cas précédent, ce mode de fonctionnement se caractérise par un balayage continu de la fréquence, et non par son incrémentation par pas. L'obtention de spectres possédant un étalonnage correct en fréquence nécessite donc une synchronisation parfaite entre le convertisseur analogique/numérique et le synthétiseur. Cette fonction est assurée par un programme implanté en mémoire morte du système à micro processeur (figure 17, p. 50).

Ce périphérique permet de réaliser un premier moyennage "interne" au niveau de deux mémoires, de 1000 points chacune, correspondant respectivement au balayage en fréquence croissante ( $\mu P \text{ mem} \rightarrow$ ) et décroissante ( $\mu P \text{ mem} \leftarrow$ ). Celui-ci est obtenu par sommation sur 16 bits des données (ce qui limite le nombre d'acquisition pré-programmé par le micro ordinateur à 256) (figure 17, p. 50).

Le temps d'excursion est compris entre 40 ms et 1 s. Plus la vitesse de balayage est élevée, plus le moyennage est rapide. Par contre, pour limiter les effets de traînage de la chaîne

de stabilisation, les constantes de temps de filtrage précédant l'échantillonnage doivent être plus faibles, et donc, donnent lieu à un rapport signal sur bruit moindre. Le temps d'excursion est le plus souvent fixé à la valeur de 500 ms, qui représente un bon compromis entre temps d'acquisition et rapport signal sur bruit des signaux à accumuler.

En fin d'acquisition le contenu des mémoires est transféré vers le micro ordinateur (figure 17, p. 50). Celui-ci assure le moyennage final à partir de l'ensemble des acquisitions (*blocs*) successives réalisées comme précédemment par le système d'acquisition à micro processeur. Dans ce cas, les zones de stockages des données (*MEM*→ et *MEM*←) n'imposent pas de limite au nombre de signaux moyennés préalablement défini par l'expérimentateur.

A chaque transfert de données, les contenus des mémoires (*μP mem* et *MEM*) sont visualisés graphiquement sur écran, ce qui permet à l'opérateur de contrôler le bon déroulement des opérations. Lorsque le processus d'acquisition des spectres est terminé, il est possible d'effectuer une sauvegarde sur support magnétique des données pour archivage en vue de leur traitement ultérieur.

Ce processus de moyennage est complété par un mode de fonctionnement conçu spécialement pour la mesure de la fréquence de raies d'espèces paramagnétiques.

Dans ce mode, le champ magnétique (d'extension de la lueur négative) est utilisé pour "éliminer" la raie du spectre balayé, afin d'obtenir uniquement le fond continu du spectre (ondes stationnaires) qui pourra ensuite être soustrait du signal obtenu en l'absence de champ. Le moyennage au niveau de l'ordinateur consiste alors en une alternance de sommations et de soustractions des spectres pré-moyennés par le système d'acquisition respectivement en l'absence et en présence de champ magnétique (figure 16, p. 49). Ici encore l'ensemble du processus (programmation des périphériques, commutation du champ, ...) est totalement pris en charge par le programme informatique.

Comme nous l'avons vu précédemment, la modification progressive des ondes stationnaires au sein de la cellule requiert un échantillonnage des spectres dans un temps aussi court que possible. De nombreux moyennages rapides sont donc préférables à un cycle d'acquisition unique.

L'acquisition par soustraction de ligne de base peut également faire appel à la commutation de la décharge électrique. Toutefois, comme nous l'avons signalé auparavant, la modification progressive des ondes stationnaires au sein de la cellule est beaucoup plus forte dans ce cas (variations de température importantes). Cette évolution peut alors devenir trop rapide pour permettre le fonctionnement correct du procédé. De ce fait, son utilisation est plus marginale.

Dans la pratique, ces techniques de moyennage avec soustraction des raies sont très

performantes, et plus particulièrement en ce qui concerne les molécules paramagnétiques. Evidemment dans ce cas, une modulation Zeeman donnerait assurément de meilleurs résultats, et offrirait la possibilité d'éliminer la ligne de base et les raies non paramagnétiques dès l'acquisition des spectres. Ce procédé de détection "sélectif" n'a malheureusement pas pu être mis en oeuvre jusqu'à présent. En effet, dans la configuration actuelle du spectromètre, le bobinage du solénoïde est placé autour d'un cylindre métallique entourant la cellule. Cette disposition avait été initialement adoptée afin de rendre la cellule amovible, et de garantir une résistance mécanique du support suffisante face aux contraintes thermiques importantes engendrées par le refroidissement à l'azote liquide. Or, la présence de cette pièce métallique engendre une auto inductance importante du solénoïde et des pertes par induction empêchant une modulation rapide du champ (< 100 Hz).

Notons qu'il est prévu de remédier à ce problème lors des futures modifications du spectromètre.

La modulation de la décharge est par contre possible, et a pu être utilisée avec succès lors de la récente étude de  $H_2SiO$  [BAI94]. Cette technique nécessite toutefois des conditions expérimentales particulières permettant d'éviter l'extinction intempestive de la décharge. Ces dernières sont généralement assez critiques, et ne correspondent pas nécessairement à celles requises pour la synthèse d'une molécule particulière. Son utilisation ne peut donc être généralisée, et reste peu courante.

### II.B.3.b.2) Techniques de mesure de fréquence

Le calcul de fréquence se fait en deux étapes, successivement pour le balayage obtenu en fréquence croissante et décroissante (Figure 18, p. 51):

#### ① Compensation de ligne de base.

Un ajustement par moindre carré sur un polynôme de degré inférieur à trois est réalisé, puis est soustrait du spectre original. Cette opération permet de compenser en partie le déplacement du centre de la raie, et les déformations de son profil.

#### ② Calcul de la fréquence de la raie.

Deux méthodes de mesure sont disponibles:

##### *1. Méthode de la médiane.*

La fréquence centrale de la raie est représentée par la moyenne des fréquences des points correspondants aux fractions 1/2, 3/4, 7/8, 15/16 de l'amplitude du signal. /

Ce principe de mesure présuppose que le profil de raie possède un excellent rapport signal sur bruit. Dans le cas contraire, l'utilisateur peut préalablement

procéder à un lissage à pas variable à l'aide d'une procédure intégrée au programme de mesure de fréquence [ENK76].

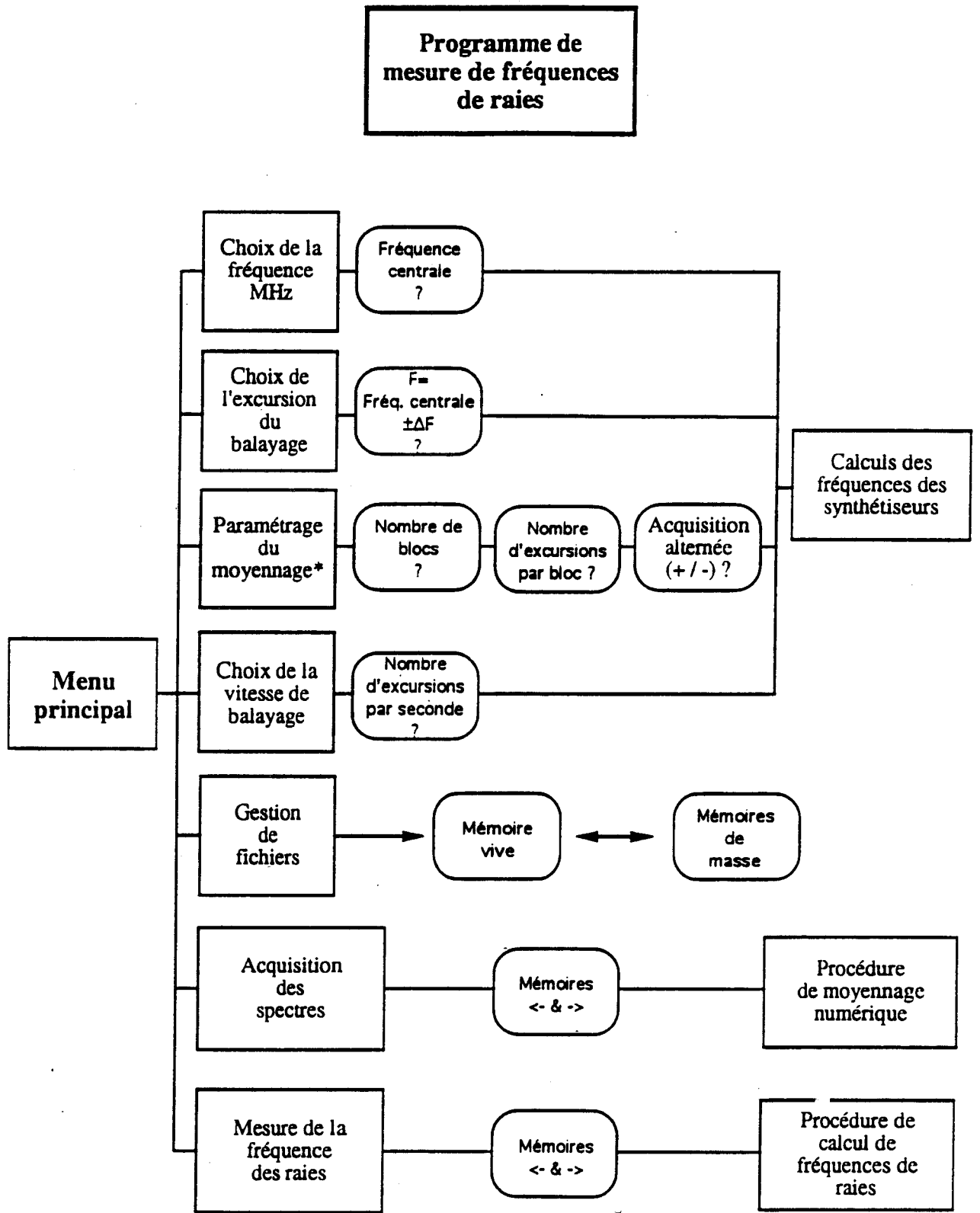
## *2. Méthode du barycentre.*

Dans ce cas, la fréquence centrale de la raie est calculée à partir de la position du barycentre de son profil. Cette technique très simple se révèle très performante, présente l'avantage de ne nécessiter aucun lissage, et est donc très rapide. C'est pourquoi nous y avons le plus souvent recours lors des expérimentations.

Afin d'être en mesure de traiter les spectres comportant plusieurs raies, ou encore ceux susceptibles d'aboutir à des erreurs de pointage des raies, le pointage des profils d'absorption n'a pas été automatisé. Il reste sous le contrôle de l'utilisateur par l'intermédiaire d'une interface graphique permettant de vérifier le bon déroulement du processus. Pour chacune des étapes menant à une mesure (compensation de ligne de base, lissage, mesure), l'expérimentateur dispose de deux pointeurs mobiles permettant de sélectionner la partie du spectre à traiter.

En fin de traitement, la fréquence finale de la raie représente la moyenne des valeurs obtenues respectivement pour les excursions en fréquence croissante et décroissante (figure 17, p. 50).

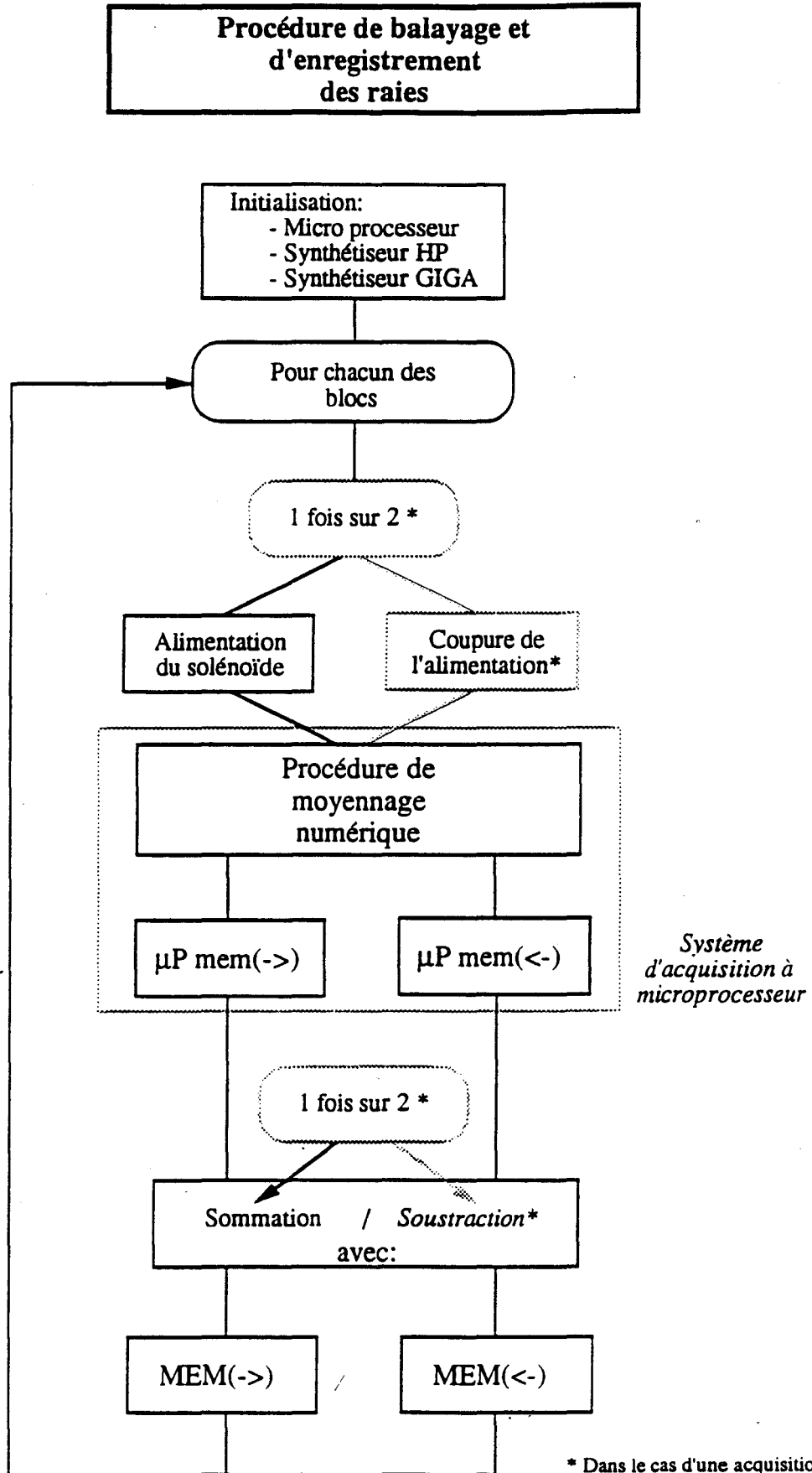
Figure 15



\* Sur 1000 canaux



Figure 16



\* Dans le cas d'une acquisition alternée avec / sans champ magnétique (Voir texte)

Figure 17

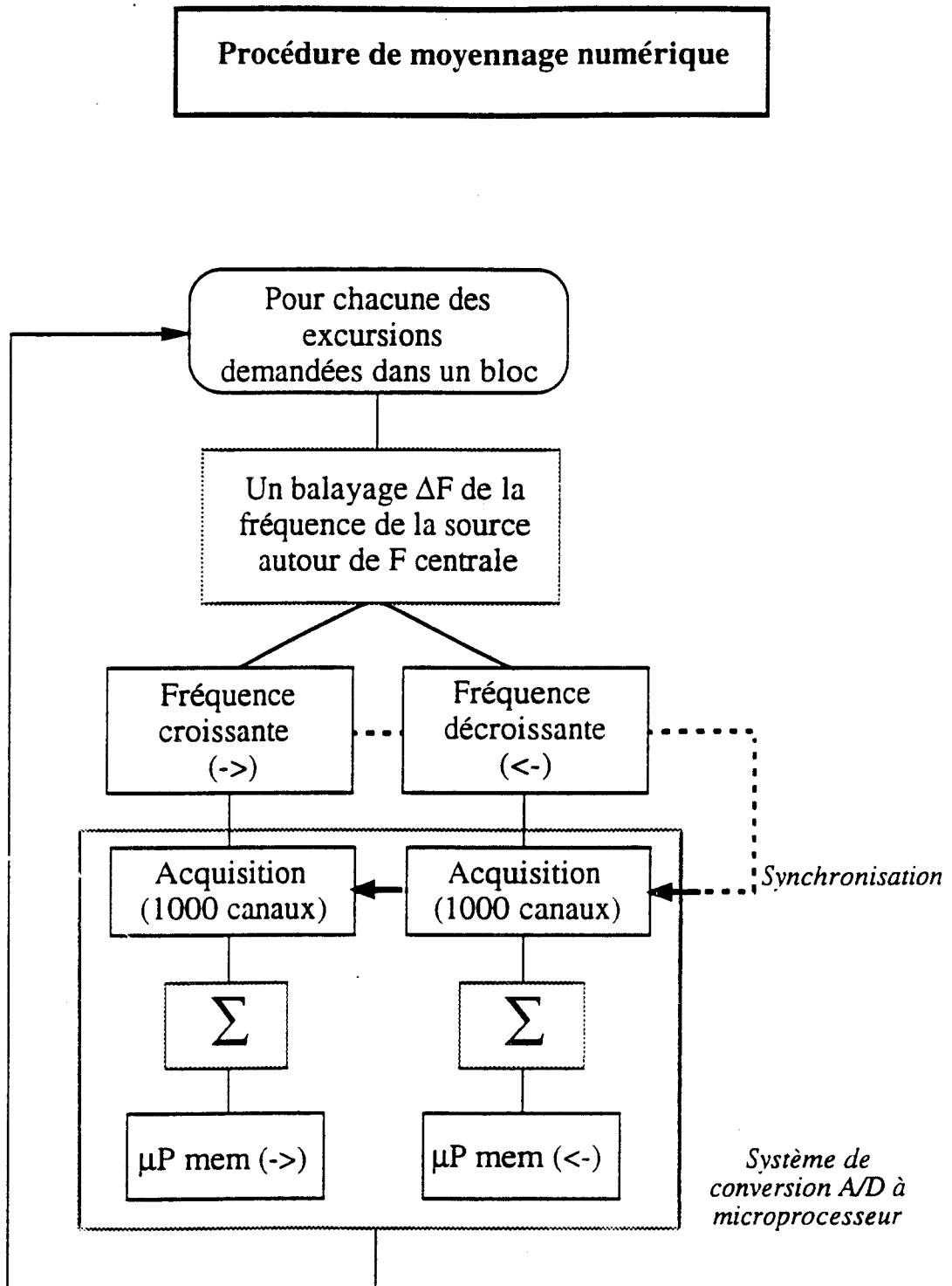
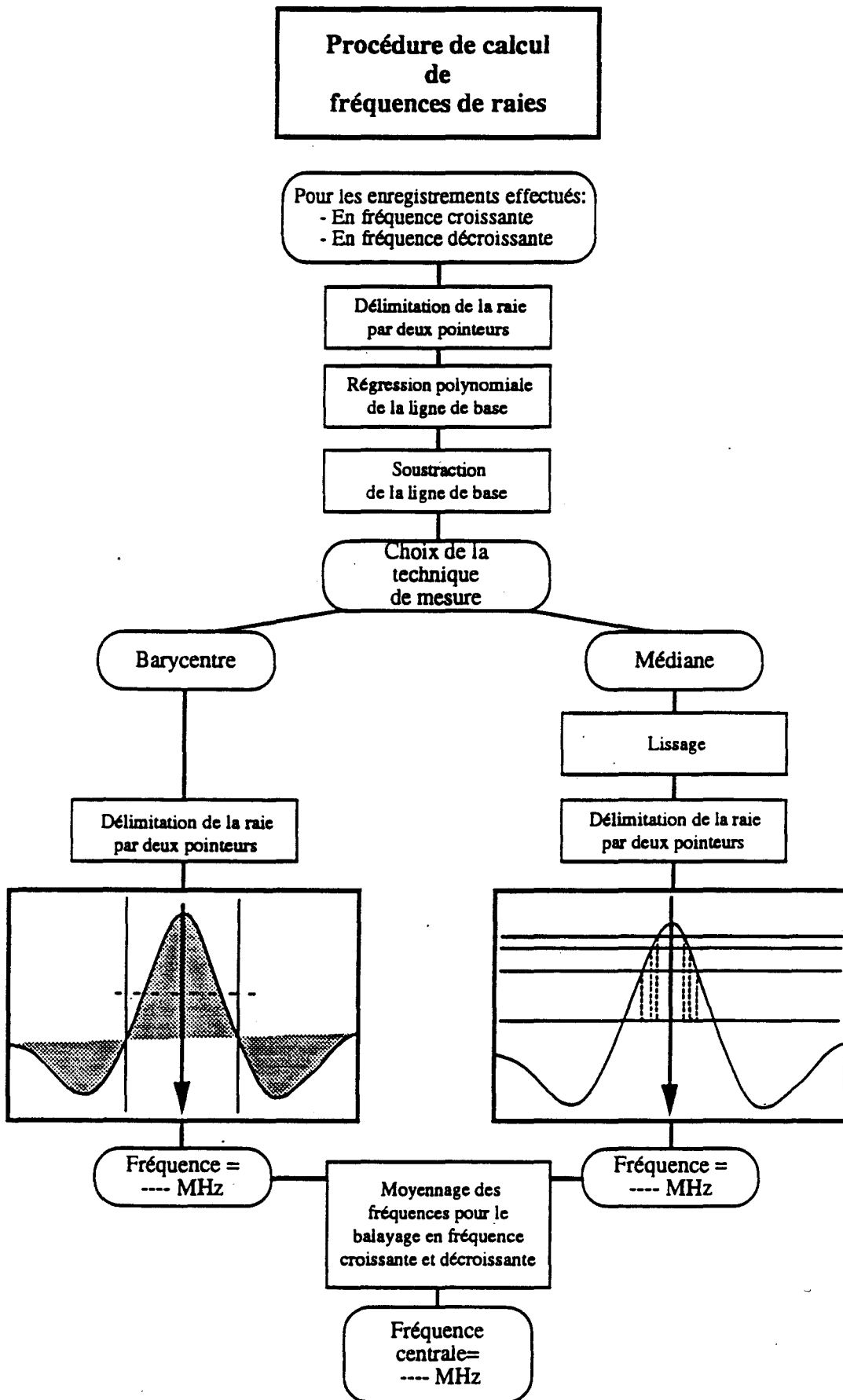


Figure 18



#### **II.B.4. Les caractéristiques et les performances du spectromètre**

Les performances de la chaîne de stabilisation et de détection sont difficilement quantifiables. En effet, on constate expérimentalement que celles-ci dépendent fortement de la qualité spectrale de la source utilisée, qui elle-même évolue avec la fréquence et, de plus, varie sensiblement d'un klystron, d'une diode Gunn, ou d'un carcinotron à l'autre.

D'autre part, ainsi que nous l'avons signalé, la décharge électrique constitue dans notre cas une source de bruit intense à l'origine d'une perturbation constante tant pour la détection que pour la stabilisation. Son intensité présente une forte sensibilité aux conditions expérimentales, et peut évoluer notablement de façon quasi imprévisible.

Enfin, la concentration obtenue en espèces instables est difficilement mesurable et peut varier de façon importante d'une molécule à une autre, et donc donner lieu à des spectres présentant des rapports signal sur bruit très divers.

Ce contexte explique qu'il soit difficile de déterminer la sensibilité ou la précision des mesures de fréquence du spectromètre dans ces conditions. D'autre part, évaluer ces paramètres à partir de l'observation d'une espèce chimique stable ne serait pas représentatif des situations expérimentales usuelles, puisque l'étude de molécules instables constitue l'utilisation exclusive du dispositif expérimental.

Nous avons donc choisi d'établir un simple récapitulatif des caractéristiques du spectromètre. Néanmoins, une évaluation qualitative de ses performances pourra être obtenue à partir des exemples de spectres qui seront présentés dans chacun des chapitres exposant les travaux spectroscopiques.

## Récapitulatif des caractéristiques techniques du spectromètre

### ◇ Cellule de synthèse et d'absorption

#### > Tube de Pyrex:

Longueur: 3 m

Diamètre: 5 cm

#### > Introduction de gaz par canne centrale.

Longueur: 2 m

Diamètre: 5 mm

#### > Synthèse par décharge électrique:

$V < \pm 10$  kV

$I < 500$  mA

#### > Extension de la lueur négative / discrimination des raies par champ magnétique:

$B < 300$  Gauss

#### > Refroidissement à l'azote liquide.

$T \approx -130$  °C avec décharge

### ◇ Type de sources millimétriques

Klystrons, diodes Gunn, carcinotrons, (...)

### ◇ Gamme de fréquence

> 150 → 500 GHz par génération d'harmoniques: klystrons, diodes Gunn.

> 330 → 470 GHz : deux carcinotrons Thomson-CSF.

### ◇ Stabilisation des sources

Stabilisation de phase entre le mode fondamental de la source et une harmonique d'un synthétiseur 12-18 GHz (\*2 en cas de l'utilisation d'un amplificateur doubleur).

### ◇ Excursion de fréquence

> Balayage: < 500 kHz → 1 GHz (pas de limite théorique)

> Mesure: < 1 kHz → 10 MHz

### ◇ Composants quasi-optiques

> Miroirs de renvoi paraboliques et ellipsoïdaux de 150 mm de focale.

> Polariseur à grille utilisé comme séparatrice.

> Fenêtres de Téflon à l'incidence de Brewster.

### ◇ Détection

> Détecteur bolométrique InSb QMC Instruments refroidi à l'hélium liquide.

> Détection synchrone à fréquence double de la modulation (90 kHz).

- ◇ Précision de mesure de fréquence
  - Balayage: (Dans les conditions typiques d'acquisition)
    - < 400 kHz
    - < 200 kHz avec compensation approximative du temps de traînage
  - Mesure:
    - $\sigma \approx 35$  kHz (en moyenne)
  
- ◇ Sensibilité
  - <  $5 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>-1</sup> à 360 GHz (mesuré sur la transition J: 29→30 (10<sup>0</sup>1) de OCS)
  
- ◇ Techniques d'acquisition numérique
  - Balayage: Moyennage (64 à fréquence fixe avec convertisseur A/N 8 bits).
  - Mesure: Moyennage numérique sur 1000 points (Convertisseur A/N 8 bits).
  
- ◇ Techniques de traitement numérique des spectres:
  - Balayage: Traitement par corrélation, séparation de raies par régression.
  - Mesure: Traitement par barycentre, médiane, ou par régression.

### III. Les traitements numériques des spectres





L'informatisation du spectromètre facilite l'exploitation et la gestion des spectres. Mais surtout, la numérisation de ces spectres donne accès aux nombreuses possibilités offertes par les techniques de traitement numérique de signaux. Aussi, suite aux développements matériels décrits précédemment, il nous est apparu intéressant de savoir quels bénéfices pouvaient être tirés de ces méthodes pour l'identification d'espèces inconnues.

Lors de cette première étude, nos travaux se sont orientés vers l'amélioration de deux caractéristiques essentielles des spectres millimétriques.

Ils concernent:

- ⇒ L'extraction de raies de faible intensité au moyen d'un traitement par corrélation.
- ⇒ La séparation de raies dont les profils se superposent à l'aide d'ajustements par moindres carrés.

## III.A. Traitement des spectres par corrélation

### III.A.1. Objectif

L'examen d'un spectre millimétrique ( $\text{Si}_2\text{H}_2$  simplement ponté) permet de distinguer (figure 19, p. 59):

- ① Le bruit (aléatoire).
- ② La ligne de base.
- ③ Les raies d'absorption.

Parmi ces trois composantes (①,②,③.<sup>1</sup>) seules les raies d'absorption représentent "l'information utile", et les deux autres constituent des signaux indésirables s'y ajoutant.

Les effets néfastes du bruit sur les spectres sont bien connus, et les problèmes liés aux oscillations de la ligne de base ont, pour leur part, été évoqués précédemment. Leur conséquence commune est le risque de non détection des raies de faible intensité, qui peut compromettre l'identification d'une espèce recherchée.

Trois démarches peuvent être adoptées pour tenter de résoudre ces problèmes:

⇨ Eliminer l'origine la perturbations:

- ① : Dans notre cas, les bruits aléatoires proviennent du bruit intrinsèque de l'équipement électronique (sources, détecteur, multiplicateur, ...) et surtout de la décharge électrique. Leur influence peut être réduite par un choix judicieux de conditions expérimentales, mais ne peut toutefois être totalement éradiquée.
- ② : Cette possibilité a été envisagée précédemment. La modification partielle de la cellule d'absorption a permis de réduire l'intensité des ondes stationnaires, mais l'étude montre qu'une élimination totale des causes physiques qui les engendrent est complexe.

⇨ Utiliser une technique de détection limitant ou réduisant l'influence de:

- ① : L'utilisation d'une détection synchrone permet une diminution efficace du bruit aléatoire. D'autres procédés, tels que la détection superhétérodyne, sont plus performants mais sont trop complexes et coûteux pour notre application.
- ① & ② : La modulation de la décharge, Zeeman, Stark, ... suppriment l'influence des ondes stationnaires sur le signal détecté, et permettent ainsi l'observation exclusive des raies d'absorption. Ces techniques sont efficaces, mais nécessitent souvent des conditions expérimentales particulières (type de gaz, pressions, ...), et/ou des

---

<sup>1</sup> Cette notation sera adoptée par la suite pour désigner chacune de ces composantes.

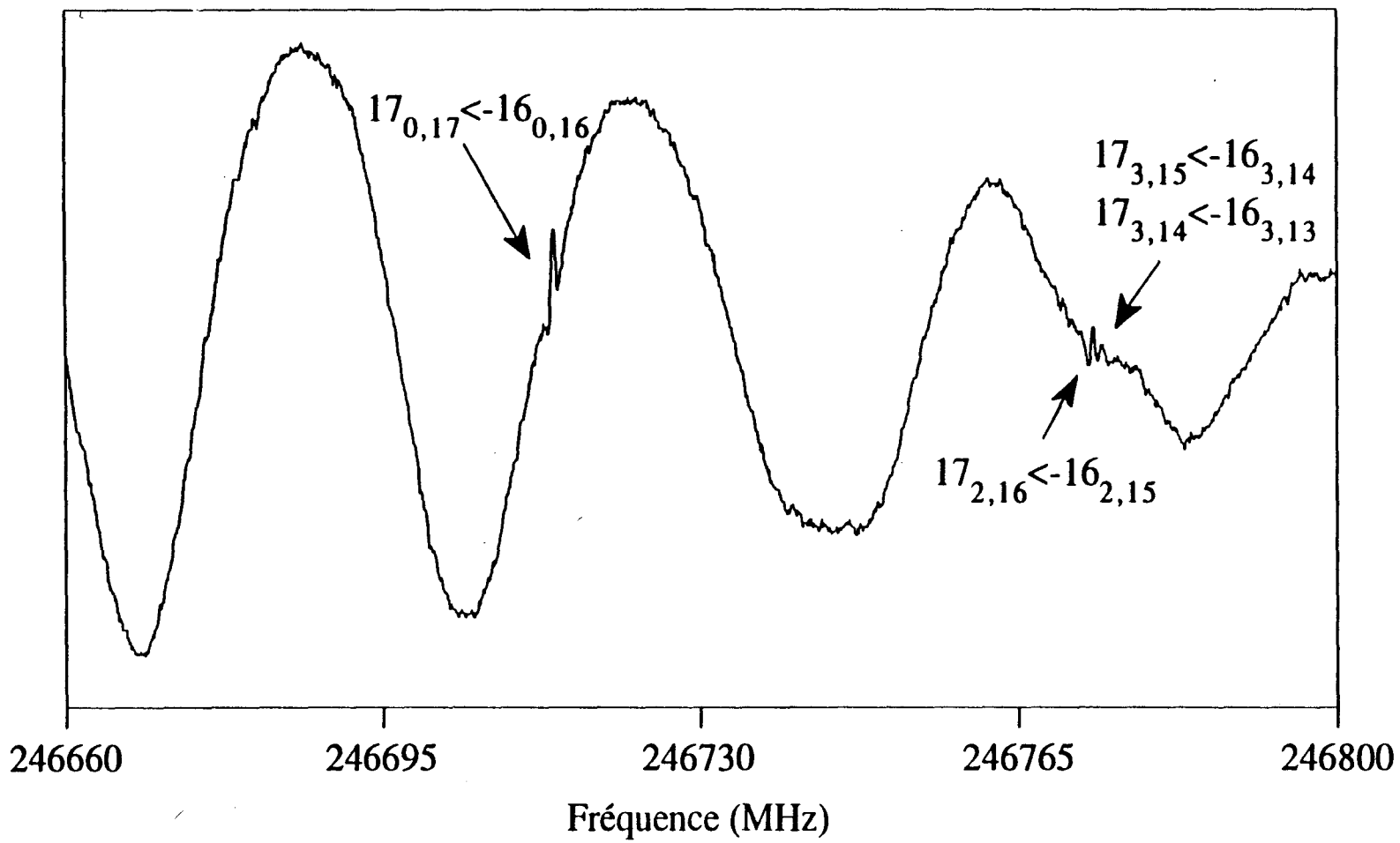


Figure 19

Spectre de  $\text{Si}_2\text{H}_2$  simplement ponté avant traitement par corrélation

propriétés quantiques de la molécule (paramagnétisme) qui restreignent leur utilisation.

Lorsque ces deux possibilités ont été explorées, il n'est plus possible d'obtenir une amélioration des spectres avant leur acquisition. On voit que si le bruit aléatoire peut être assez efficacement limité, l'influence des ondes stationnaires ne peut en revanche être éliminée dans la majorité des cas. Dès lors, l'unique alternative consiste à :

⇒ Traiter les spectres après acquisition.

Deux de ces techniques ont été exposées. Elles concernent :

- ① Le moyennage des bruits aléatoires. On montre que le rapport signal sur bruit croît en  $\sqrt{n}$ , où  $n$  représente le nombre d'accumulations réalisées. De ce fait, un gain appréciable nécessite des valeurs de  $n$  importantes, ou des constantes de temps de filtrage élevées.
- ② La soustraction de la ligne de base par commutation de champ, de décharge, ...

Ces techniques sont performantes mais ne permettent généralement pas une élimination complète des perturbations.

En effet, le moyennage numérique n'est efficace que dans le cas d'un grand nombre d'échantillons et est incompatible avec l'obtention de spectres de grande excursion dans un temps d'acquisition réduit. Comme nous l'avons vu précédemment, seul un moyennage rapide sur 64 échantillons et à fréquence fixe peut être utilisé lors de l'enregistrement des spectres sans dégrader la vitesse de balayage du spectromètre.

D'autre part, la soustraction de la ligne de base peut ne pas être complète. Comme nous l'avons vu, les ondes stationnaires peuvent varier lors d'une modification de l'équilibre thermique de la cellule suivant l'extinction de la décharge. D'autre part, seuls les spectres de molécules paramagnétiques peuvent en effet être extraits par commutation de champ magnétique.

Nous avons donc entrepris d'étudier d'autres possibilités complémentaires pour l'analyse de ces spectres.

Les ondes stationnaires peuvent en fait être considérées comme un bruit phasé de basse fréquence. Théoriquement, son élimination peut être très simplement obtenue au moyen d'un filtre passe-haut. De même, le bruit aléatoire situé en haute fréquence peut également être supprimé des spectres au moyen d'un filtre passe-bas.

L'emploi d'un filtre passe-bande semble donc permettre d'atteindre le but recherché. Cette simplicité apparente explique que l'on tente souvent d'utiliser ce moyen pour résoudre les

problèmes assez courants liés à la présence d'une ligne de base et/ou de bruit.

En fait, son utilisation pose problème, car ce traitement agit indifféremment sur la distribution spectrale du bruit et sur celle des raies d'absorption. Aussi, on constate que si la bande passante du filtre est étroite le bruit est effectivement éliminé mais les raies sont déformées, et inversement qu'une large bande passante entraîne moins de déformation des profils d'absorption mais ne permet pas une suppression efficace du bruit.

Dans les deux cas, les raies de faible intensité restent "noyées" dans le bruit ou sont distordues. Elles restent donc difficilement décelables. De plus, l'utilisation d'un tel filtre est délicate car la fréquence des oscillations des ondes stationnaires variant d'un spectre à l'autre, un ajustement précis des fréquences de coupure serait nécessaire à chaque traitement.

Ce contexte montre que contrairement à ce que l'on pourrait croire, l'extraction des raies faibles est plus complexe qu'il n'y parait, et ne peut être obtenue avec les traitements "standards" des signaux. Pour atteindre notre but, nous avons dû faire appel à une technique plus évoluée et plus sélective décrite par Molmstadt et col. [MOL84]. Elle peut être aisément mise en oeuvre grâce au traitement numérique des signaux que l'informatisation du spectromètre autorise.

### **III.A.2. Le principe**

Cette méthode repose sur le calcul de la corrélation  $C(v)$  entre le signal  $S(v)$  à traiter et un profil  $R(v)$  de référence. Comme Molmstadt et col. [MOL84] l'indiquent, le choix de la forme du profil de référence  $R(v)$  conditionne l'action de cette opération sur  $S(v)$ , et également la qualité du résultat obtenu.

En l'occurrence, ce traitement peut être utilisé en vue d'extraire d'autres composantes (aléatoires ou non) contenues dans  $S(v)$ , un signal dont la forme "ressemble" à un profil prédéfini. En ce qui nous concerne, les spectres représentent les signaux à traiter, et les profils de raie l'information à extraire.

Lorsqu'il s'agit de retrouver un signal de courte durée, qui se répète dans le signal de départ  $C(v)$ , on constate que le signal à extraire lui-même constitue une bonne référence [MOL84]. Ainsi, dans notre cas  $R(v)$  doit représenter le profil expérimental d'absorption attendu. L'emploi de la démodulation à fréquence double nécessiterait donc une forme de Voigt doublement dérivée comme référence. En fait, la définition de  $R(v)$  n'est pas critique et une forme gaussienne doublement dérivée constitue une approximation simple et suffisamment précise de la forme de raie. Ce choix présente en outre l'avantage de n'introduire qu'un seul paramètre d'élargissement.

La valeur de ce paramètre est calculée à partir de l'écart de fréquence typique entre les

minimums des profils de(s) raie(s) intense(s) observées par l'expérimentateur dans les spectres après démodulation à fréquence double (figure 19, p. 59).

Si  $S(\nu)$  et  $R(\nu)$  représentent respectivement le spectre et la référence, leur corrélation s'écrit:

$$C(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\xi) R(\nu+\xi) d\xi \quad \Leftrightarrow \quad C(\zeta) = S(\zeta) \mathcal{R}^*(\zeta) \quad [\text{PRE86}]$$

où  $C(\zeta)$ ,  $S(\zeta)$ ,  $\mathcal{R}(\zeta)$  représentent les transformées de Fourier (TF) de  $C(\nu)$ ,  $S(\nu)$  et  $R(\nu)$  (\* = Élément conjugué)

Les signaux étant réels, la corrélation  $C(\nu)$  peut être calculée très simplement et uniquement à l'aide de transformées de Fourier par l'expression:

$$C(\nu) = \text{TF}^{-1} ( S(\zeta) \mathcal{R}(-\zeta) )$$

La procédure de traitement repose sur cette technique de calcul; son algorithme est présenté à la figure 20 (p. 63).

Les calculs de transformées de Fourier sont réalisés grâce à des procédures standards utilisant la transformation de Fourier rapide (Fast Fourier Transform) [PRE86]. Elles permettent un calcul simultané des FFT du spectre et de la référence. Comme pour tout calcul de FFT, le nombre de points de  $S(\nu)$  et  $R(\nu)$  est étendu à  $2^n$  (n entier).

Le calcul de la corrélation par FFT présuppose que les signaux sont périodiques, c'est à dire qu'ils ne présentent pas de discontinuité entre le premier et le dernier point de l'enregistrement. Ceci est généralement faux pour le spectre expérimental  $S(\nu)$ . Avant traitement, il est donc nécessaire de procéder à un lissage préalable vers une valeur commune du début et de la fin des données (figure 20, p. 63).

Enfin, avant de calculer la transformée inverse du produit des deux FFT précédentes qui donnera le résultat final, il est possible d'utiliser un filtre passe bande afin d'éliminer une partie du bruit résiduel en haute et basse fréquence.

Ce traitement ne conserve pas le profil de Voigt des raies, mais le transforme en la corrélation de leur forme expérimentale et de  $R(\nu)$ . L'emploi d'un profil de référence gaussien présente l'avantage de permettre de conserver l'allure visuelle caractéristique des raies au niveau des spectres traités. Ceci facilite notablement leur pointage par l'expérimentateur. Notons que, ainsi que nous l'avons signalé, la référence  $R(\nu)$  peut être choisie de façons très diverses. Plusieurs tests comparatifs avec de nombreux profils  $R(\nu)$  différents ont été réalisés.

Figure 20

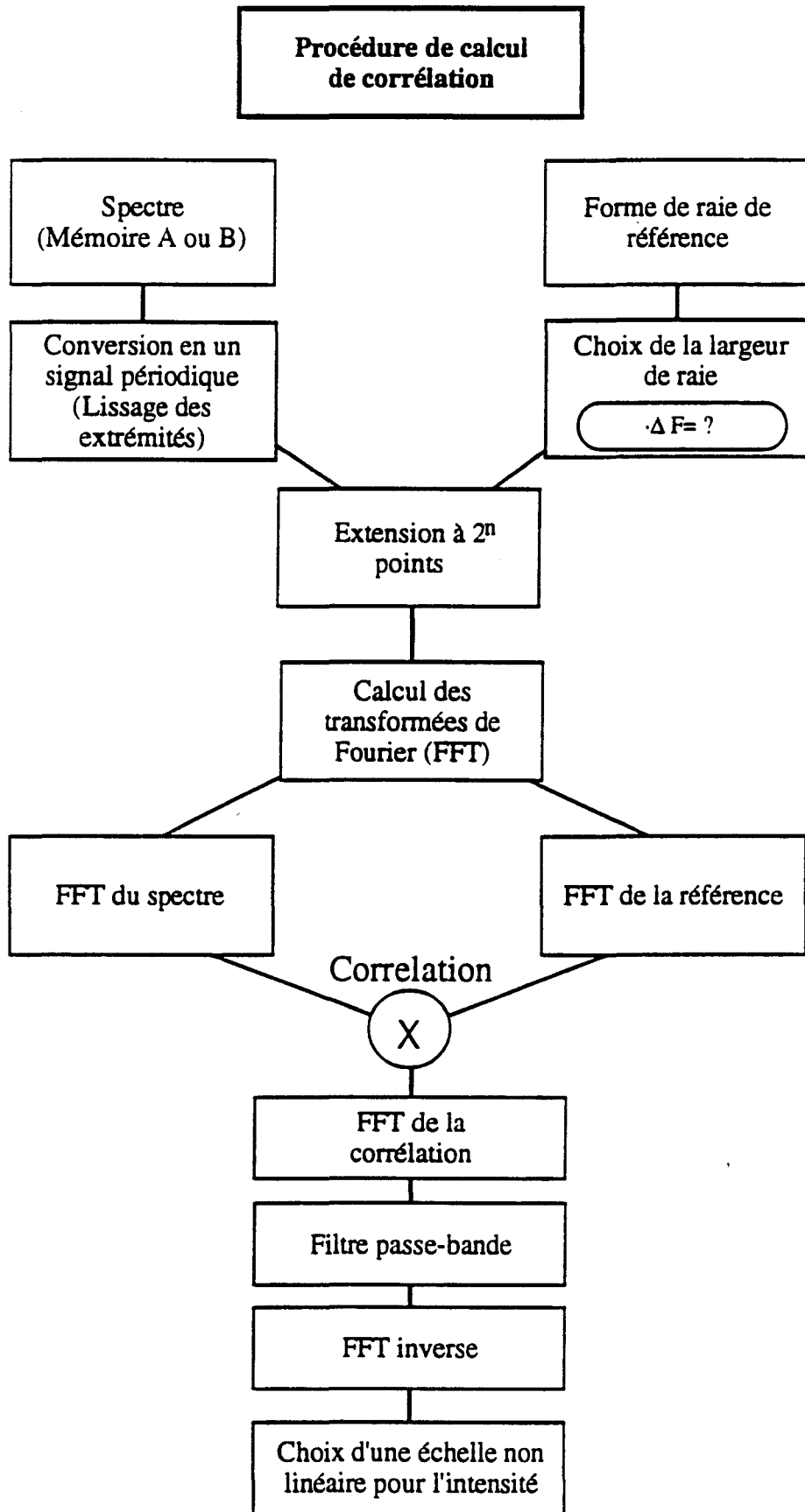


Figure 21

Spectre de  $\text{Si}_2\text{H}_2$  simplement ponté après traitement ( $\beta=1.0$ )

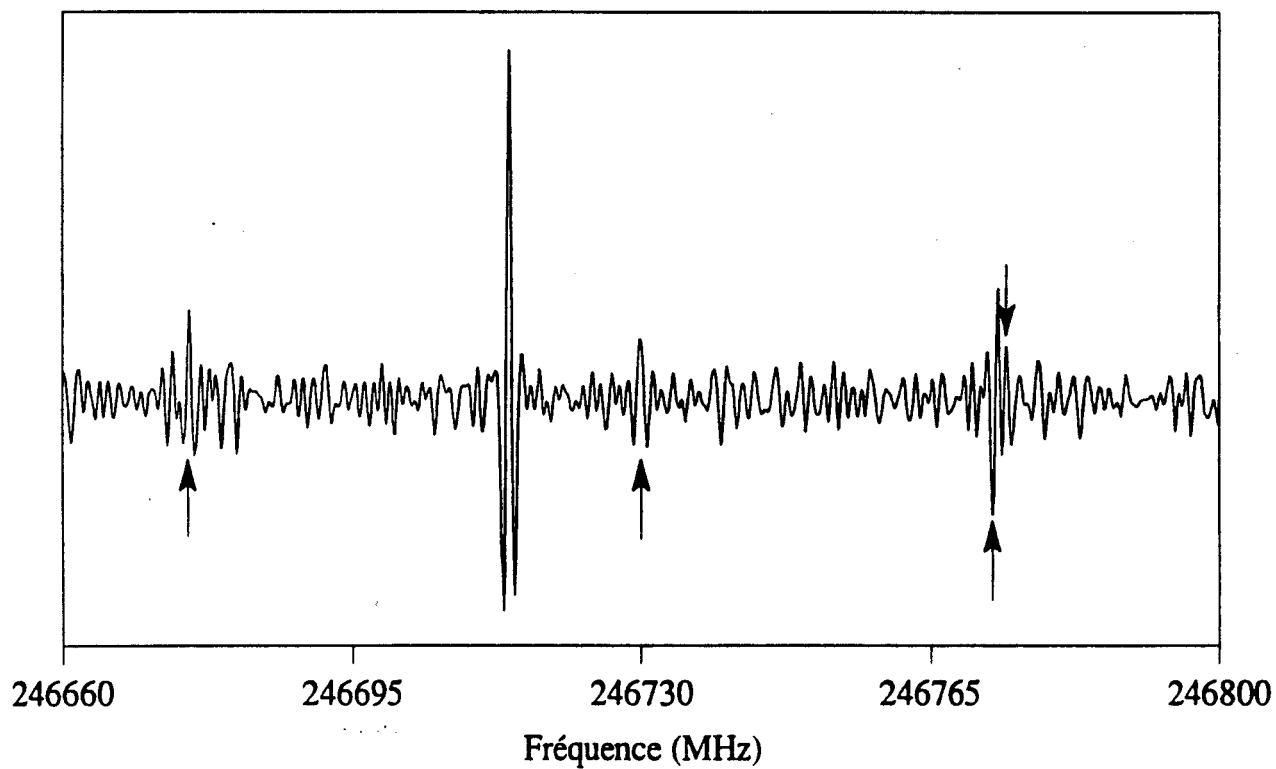
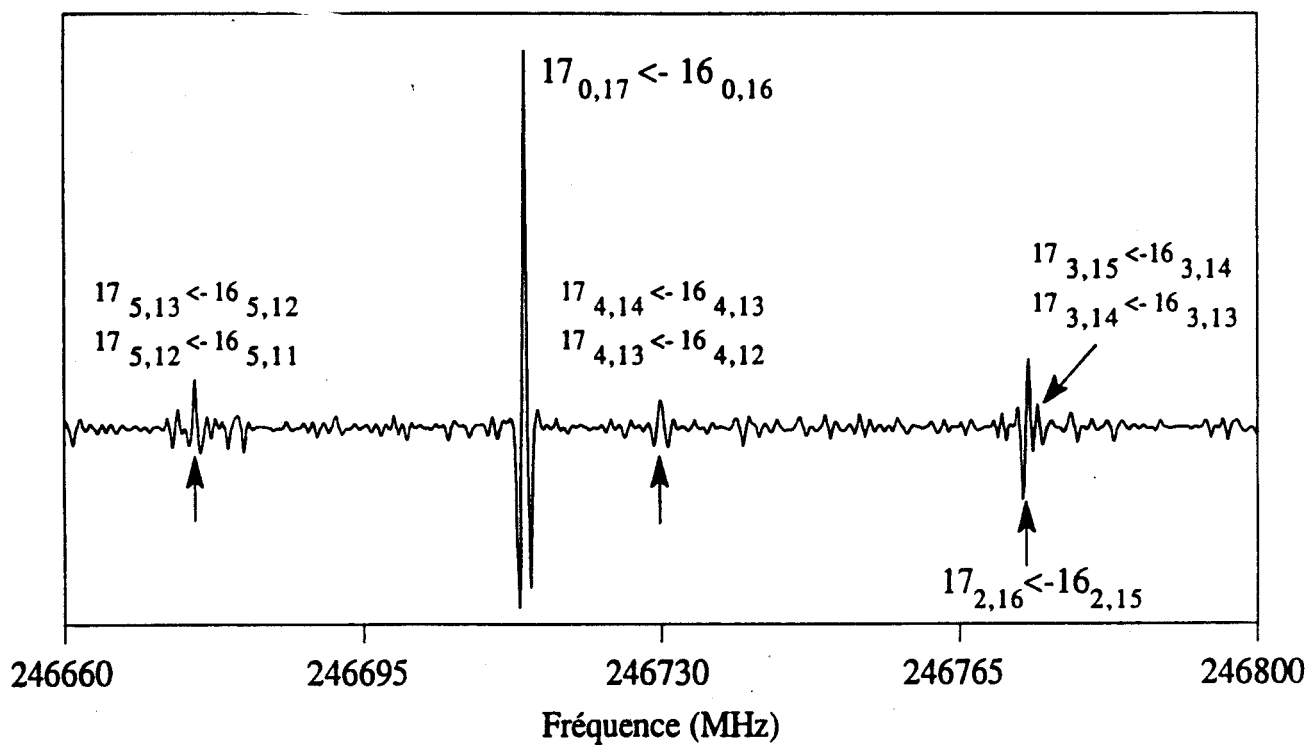


Figure 22

Spectre de  $\text{Si}_2\text{H}_2$  simplement ponté après traitement ( $\beta=1.5$ )





Ces essais ont permis de constater que, conformément aux observations de Molmstadt et col. [MOL84], une référence proche du profil expérimental donne les meilleurs résultats.

### III.A.3. La mise en oeuvre

#### III.A.3.a) Amélioration du rapport signal sur fond continu

La figure 19 (p. 59) présente un des spectres de la molécule de  $\text{Si}_2\text{H}_2$  simplement pontée. Ce spectre se caractérise par une ligne de base présentant des oscillations de grande amplitude (il fut enregistré avant les modifications de la cellule portant sur la réduction des ondes stationnaires). Deux groupes de raies identifiés et repérés d'une flèche peuvent être distingués.

Nous avons appliqué le traitement par corrélation en utilisant la raie  $K=3$  la plus intense comme modèle d'élargissement pour la définition de la référence  $R(\nu)$ . La figure 21 (p. 64) présente le spectre traité.

Comme on peut le constater les deux groupes de raies précédents ont été effectivement extraits, les ondes stationnaires totalement éliminées, et le signal sur bruit a été amélioré. On observe d'autre part la présence de deux nouveaux pics dont les emplacements sont marqués d'une flèche.

Toutefois, comme nous pouvons le constater sur la figure 21 (p. 64), tout bruit présentant accidentellement une forme voisine du profil de référence est également extrait. Cet effet est normal puisque le traitement n'est pas en mesure de différencier une raie réelle d'une raie accidentelle. Néanmoins, il peut nuire à la recherche visuelle des raies. En effet, le spectre traité comporte une ligne de base donnant l'illusion d'un fond continu de raies, qui rend mal aisé la différenciation des absorptions les plus faibles.

Pour résoudre ce problème, il est possible d'augmenter le contraste entre les raies extraites et le fond bruité en adoptant une échelle non linéaire pour la représentation de l'intensité de l'absorption (figure 20, p. 63).

Nous avons choisi pour cela la relation:

$$C_{\beta}(\nu) = C(\nu)^{\beta} \quad \text{avec: } 1 \leq \beta \leq 3$$

Le choix de cette formule permet de conserver l'apparence visuelle typique des raies d'absorption pour des valeurs de  $\beta$  faibles ( $\leq 3$ ), et facilite l'analyse du spectre par l'expérimentateur. Evidemment, l'intensité relative des raies n'est pas préservée, mais cet inconvénient reste mineur puisque ce traitement est avant tout destiné au pointage des raies.

Le spectre de la figure 21 (p. 64) correspondait à une valeur  $\beta = 1$  (échelle linéaire). Une nouvelle représentation obtenue avec  $\beta = 1,5$  est présentée à la figure 22 (p. 64). On peut constater que les raies additionnelles sont à présent clairement visibles.

Les prévisions du spectre de  $\text{Si}_2\text{H}_2$  simplement ponté dans cette gamme de fréquence correspondent précisément avec la position des raies figurant dans ce spectre. Leur identification est indiquée à la figure 22 (p. 64). Elles prouvent indiscutablement l'efficacité du traitement.

La sélectivité du traitement est suffisante pour éliminer les profils présentant une largeur nettement différente de celle sélectionnée (environ  $> 2$  fois). Elle reste toutefois insuffisante pour permettre une différenciation de la nature des espèces détectées (ions-radicaux par exemple) à partir d'une différence minimale de leur élargissement.

Le contrôle du "contraste" par l'intermédiaire du paramètre  $\beta$  est réalisé sur le résultat de la corrélation  $C(v)$ , et sa modification ne nécessite donc pas un nouveau traitement complet. Aussi, le paramètre a été rendu accessible au sein des procédures de visualisation des spectres. L'utilisateur peut obtenir de cette façon un ajustement précis du "contraste" désiré en fonction du rapport signal sur bruit du spectre étudié.

Evidemment, ce changement d'échelle n'apporte aucune amélioration réelle du spectre et, en fait, toute raie dont l'intensité est comparable ou inférieure à celle du fond continu y reste noyée. Aussi, la recherche directe de telles raies reste difficile car le nombre de profils parasites est trop important.

### III.A.3.b) Recherche de raies de très faible intensité

Une analyse plus poussée des spectres traités peut être menée grâce à la possibilité de comparaison de spectres offerte par la procédure de visualisation décrite précédemment.

La figure 23 (p. 67) expose un exemple de recherche de raies de très faible intensité par cette méthode.

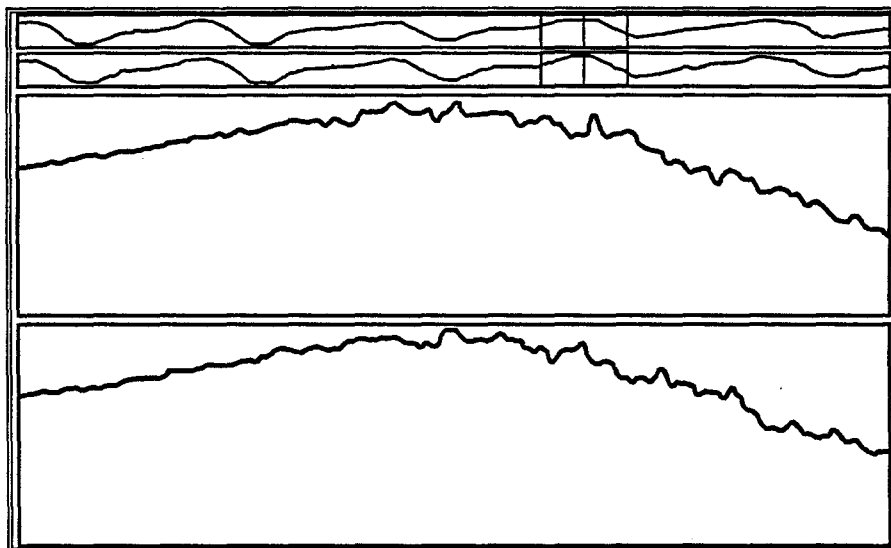
#### L'analyse comporte trois étapes:

- ◇ Recherche visuelle des raies les plus intenses avec possibilité d'une comparaison de plusieurs spectres enregistrés successivement.
- ◇ Traitement des spectres et recherche de coïncidences. Acquisition d'un nouvel enregistrement si nécessaire pour confirmation.
- ◇ Moyennage numérique autour de la fréquence présumée des raies.

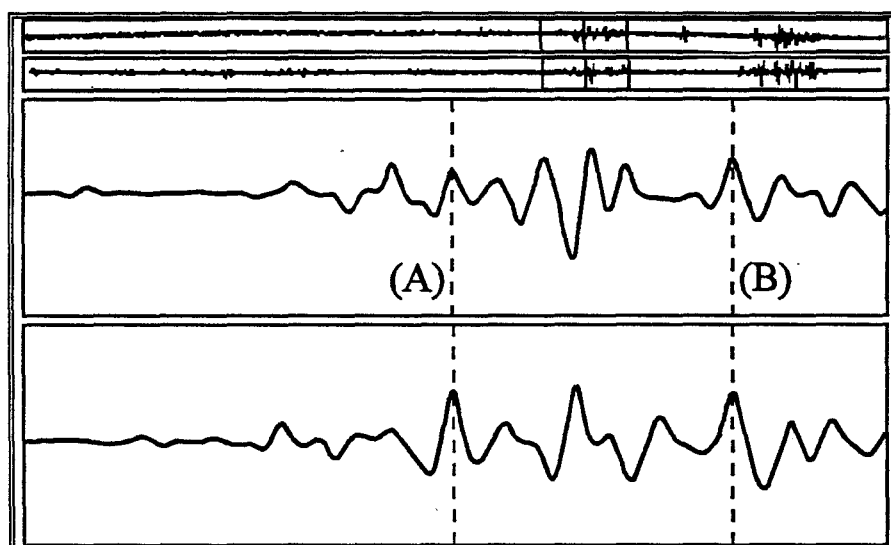
Figure 23

Recherche de raies de très faible intensité à l'aide du traitement numérique par corrélation

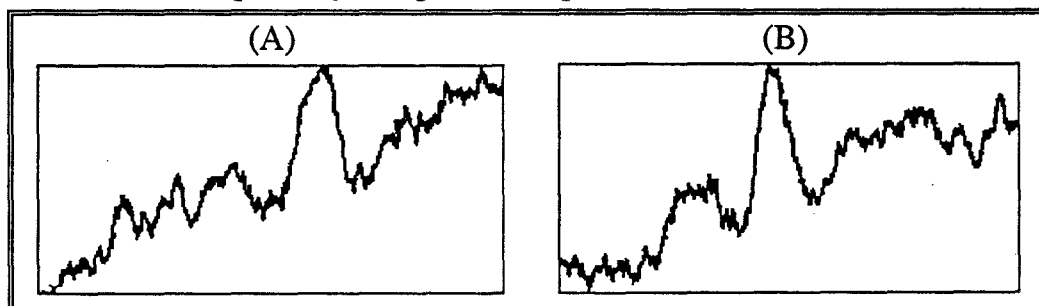
① ⇨ Comparaison directe des spectres



② ⇨ Comparaison après traitement: Mise en évidence de coïncidences



③ ⇨ Confirmation par moyennage numérique



Les spectres correspondant à chaque phase sont présentés à la figure 23 (p. 67).

Comme on peut le constater, l'examen direct ou la confrontation de deux spectres ne permet pas la mise en évidence de raies. Par contre, après traitement, on remarque l'existence de deux coïncidences, dont les formes ressemblent à un profil d'absorption. Finalement, un moyennage centré sur chacune de ces deux fréquences fait clairement apparaître ces raies, et prouve l'efficacité de ce traitement.

Evidemment, cette technique de comparaison avec traitement numérique n'est pas infaillible, et il est possible qu'un profil accidentel se retrouve plusieurs fois à la même fréquence. Les essais que nous avons réalisés présentent un taux de réussite d'environ 50 %. En effet, outre la possibilité de retrouver des raies parasites précisément à la même fréquence, une raie d'absorption peut parfois être masquée par une oscillation de la ligne de base qui compense en partie son profil.

Les performances atteintes par ce procédé de corrélation dépendent fortement du type de bruit présent dans les spectres. En particulier, elles peuvent être dégradées par tout signal parasite présentant une ressemblance avec le profil de référence  $R(v)$ . Cette situation est généralement rencontrée lorsque le bruit possède une densité spectrale importante pour des périodes du même ordre de grandeur que l'écart entre minimums du profil des raies. Dans ce cas, l'extraction du signal devient très critique.

Lors des études menées au laboratoire, seule la comparaison directe des spectres est systématiquement utilisée. En effet, l'application de la procédure précédente pour chaque spectre prendrait trop de temps. Aussi, son utilisation principale vise à la recherche de raies de très faible intensité dont la position est connue, mais avec une précision insuffisante pour permettre leur moyennage immédiat.

On constate toutefois dans la pratique que la majorité des raies présentes dans un spectre sont décelées dès la phase de comparaison sans traitement.

## III.B. La séparation de raies par ajustement

### III.B.1. Objectif

Lorsque plusieurs raies sont proches les unes des autres, leurs profils s'additionnent, et donnent lieu à un profil d'absorption total différent d'un profil de Voigt (figure 24). Ce chevauchement a pour effet de déplacer la position apparente du sommet des raies et/ou, s'il est important, d'empêcher leur différenciation.

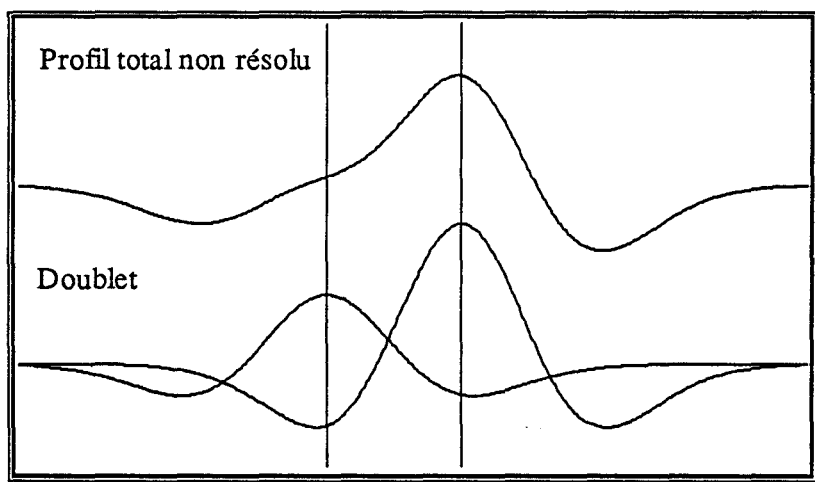


Figure 24: Recouvrement de deux profils de Voigt doublement dérivés

Or en règle générale, la fréquence d'une transition est évaluée à partir de la position du sommet du profil de raie correspondant. Par conséquent, ces mesures seront erronées dans le premier cas, et leur évaluation sera impossible dans le second. Ces situations sont illustrées respectivement par la raie de faible et de forte intensité de la figure 24.

Ce type de problème se présente généralement lorsque:

- Les calculs théoriques prévoient l'existence de plusieurs raies très proches, mais les écarts en fréquence sont trop faibles pour qu'il soit possible de les différencier.
- La figure d'absorption observée est visiblement constituée de plusieurs composantes non identifiées, et leur recouvrement est trop important pour permettre de les distinguer.

De telles situations aboutissent souvent à l'exclusion de telles raies lors du calcul des paramètres moléculaires. Or, si l'origine de ces composantes voisines réside dans l'existence d'un phénomène quantique particulier (dédoublément l, structure hyperfine, mouvements internes, etc.), il devient impossible d'en mesurer précisément les effets, et donc de déterminer la valeur des constantes moléculaires qui s'y rapportent.

La résolution des raies dépend essentiellement du rapport entre la largeur

caractéristique de leurs profils et leurs écarts en fréquence. Elle sera d'autant plus grande que l'élargissement des raies sera faible.

Comme nous l'avons signalé antérieurement, les conditions expérimentales adoptées tiennent compte de la nécessité d'optimiser ce paramètre. Ainsi, la détection à la fréquence double de la modulation qui provoque la dérivation des signaux d'absorption permet une augmentation significative de la résolution en fréquence (figure 25).

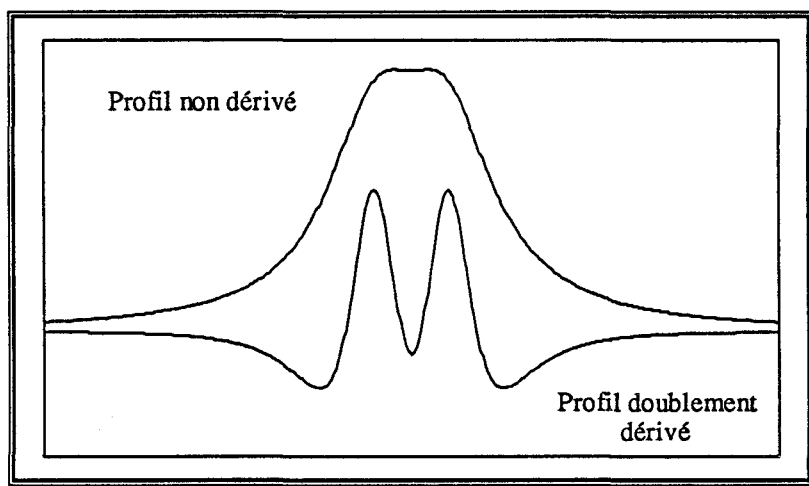


Figure 25: Effet de la dérivation des profils sur la résolution en fréquence

D'autre part, l'élargissement homogène et inhomogène qui dépendent directement de la température et la pression du gaz absorbant sont minimisés par un abaissement de ces paramètres (l'élargissement collisionnel sur la paroi de la cellule est négligeable). La cellule est ainsi refroidie à la température de l'azote liquide, et la pression en cellule choisie proche du seuil d'allumage des décharges.

Cette approche se heurte toutefois à des barrières physiques et techniques difficilement franchissables. En particulier, l'obtention d'une température inférieure à celle de l'azote liquide serait excessivement coûteuse, délicate à mettre en oeuvre, et pas nécessairement compatible avec la synthèse de molécules instables. D'autre part, la pression des gaz ne peut être abaissée en dessous du seuil précité sous peine de rendre impossible le maintien des décharges.

Aussi, dans notre cas, il n'existe pas d'autre solution technique simple permettant une amélioration de la résolution. Par conséquent, une meilleure séparation des raies ne peut être obtenue qu'au niveau des spectres, c'est à dire par traitement du signal.

La méthode que nous présentons repose sur l'ajustement non linéaires par régressions des profils de raies. L'informatisation récente du spectromètre nous a permis de la mettre en oeuvre, et de tester ses performances.

### **III.B.2. Le principe**

Dans un spectre, chaque raie possède un profil caractéristique de Voigt. Celui-ci est défini par quatre paramètres: Son intensité, sa fréquence centrale, son coefficient d'élargissement Doppler, et son coefficient d'élargissement collisionnel.

Chercher à décomposer un profil constitué de plusieurs raies qui se chevauchent, équivaut donc à essayer de déterminer chacun des quatre paramètres d'un nombre fini de composantes, dont la somme présente un écart minimum avec le spectre expérimental.

En d'autres termes, il s'agit de trouver les valeurs d'un ensemble de variables de façon à minimiser l'écart entre deux fonctions, l'une théorique et l'autre expérimentale. Ceci constitue un problème classique de minimisation, qui en principe, peut être facilement résolu par des techniques de régression.

Nous avons donc entrepris d'étudier les possibilités d'utilisation de cette méthode en vue de la séparation de raies, d'en définir les conditions d'utilisation, les performances, ainsi que les limites.

### **III.B.3. La mise en oeuvre**

La fonction de Voigt, qui constitue notre profil de référence, ne comporte pas d'expression littérale exacte. Son évaluation est obtenue à l'aide de tables [JAN68] ou, depuis le développement des ordinateurs, grâce à des formules d'approximation plus ou moins complexes suivant le niveau de précision désiré [WHI68, PUE81<sup>a/b</sup>, HUM82]. Ces expressions sont généralement destinées à être utilisées pour l'étude des profils de raies. Elles permettent un calcul aisé des paramètres d'élargissement Doppler et collisionnel qui apparaissent explicitement dans leur expression. Pourtant, leur utilisation au sein d'une procédure de régression pose deux problèmes dans le cadre de notre utilisation.

Tout d'abord, les expressions de ces fonctions ne sont pas simples. Elles font généralement intervenir plusieurs calculs de variables intermédiaires, et/ou des fonctions mathématiques dont le temps d'évaluation est important. Or, les algorithmes de régression sont basés sur des techniques de calculs itératifs et procèdent donc à une utilisation extrêmement intensive de la fonction théorique à ajuster. De ce fait, les temps de calcul peuvent devenir exagérément longs, en particulier lorsqu'il s'agit d'un ajustement portant sur un ensemble de raies d'absorption, comme dans le cas présent.

D'autre part, ainsi que nous l'avons vu lors de la description du montage expérimental, les raies détectées par le spectromètre possèdent un profil doublement dérivé. Ces dérivations

compliquent encore l'expression à ajuster et renforcent le constat précédent.

La relative complexité des formules d'approximation découle en partie de la nécessité de reproduire précisément les effets des élargissements homogène et inhomogène. Or, l'étude des profils d'absorption ne constitue pas notre objectif, et seules les intensités et les positions des raies sont à déterminer avec précision. La valeur des paramètres d'élargissement ne présentent donc pas d'intérêt particulier, et constitue plutôt des contraintes supplémentaires. En fait, toute expression mathématique constituant une bonne approximation de la forme de Voigt peut être utilisée dans notre cas, même si l'intensité et la fréquence des raies deviennent les seules variables directement déterminables.

Les formes de raies sont définies par des lois statistiques: le profil Gaussien qui représente les effets des élargissements inhomogènes est défini par une distribution normale, et le profil de Lorentz qui représente ceux des élargissements homogènes est défini par une distribution de Cauchy [EAD71]. La forme de Voigt constitue quant à elle une "forme intermédiaire", également d'origine purement statistique, pouvant évoluer continûment de l'une à l'autre<sup>2</sup> en fonction des variations des paramètres physiques. La représentation d'un profil de Voigt peut être approchée par une autre loi statistique qui possède un comportement semblable. Il s'agit de la distribution de Student [EAD71] qui s'exprime sous la forme :

$$S(t, N) = \frac{\Gamma\left(\frac{N+1}{2}\right)}{\sqrt{\pi N} \Gamma\left(\frac{N}{2}\right)} \cdot \frac{1}{\left[1 + \frac{t^2}{N}\right]^{(N+1)/2}}$$

où: N entier positif, t réel.

Ce profil possède la propriété d'évoluer progressivement d'une loi de Cauchy pour N=1 à une loi normale pour N → ∞.

Si l'on effectue une renormalisation de l'intensité centrale du profil à une valeur I<sub>C</sub>, et celle de la largeur à mi-hauteur à α, l'expression devient:

$$S(v, v_C, \alpha, \beta) = \frac{I_C}{\left[1 + 4 \left(\frac{v - v_C}{\alpha}\right)^2 (2^{(1/\beta)} - 1)\right]^\beta}$$

<sup>2</sup> En première approximation, puisque les effets de l'élargissement inhomogène restent toujours présents. Mais, ils peuvent être négligés lorsque l'élargissement homogène devient très important.



$\nu$  représente la fréquence.

$I_C$  représente l'absorption à la fréquence centrale de la raie.

$\nu_C$  la fréquence centrale.

$\alpha$  la largeur à mi-hauteur du profil.

$\beta$  est ici converti en un réel ne possédant pas de signification physique particulière. Sa valeur varie entre 1 pour une forme Lorentzienne et l'infini pour une forme gaussienne. En fait, on peut considérer que pour une valeur supérieur à 20,  $S(\nu, \nu_C, \alpha, \beta)$  représente quasiment une gaussienne pure. Pour des valeurs intermédiaires, cette fonction constitue une bonne approximation de la forme de Voigt.

L'expression de sa dérivée seconde, que nous utiliserons, s'écrit très simplement:

$$S''(\nu, \nu_C, \alpha'', \beta'') = I''_C F(\nu, \nu_C, \alpha'')^{(-\beta'')} (2 \beta'' \frac{F(\nu, \nu_C, \alpha'') - 1}{F(\nu, \nu_C, \alpha'')} - 1)$$

$$\text{où: } F(\nu, \nu_C, \alpha'') = \alpha'' (\nu - \nu_C)^2 + 1$$

Avec:

$$I''_C = 4 I_C \beta \frac{2^{(1/\beta)} - 1}{\alpha}$$

$$\alpha'' = \frac{4 (2^{(1/\beta)} - 1)}{\alpha}$$

$$\beta'' = \beta + 1$$

Où encore:

$$I_C = \frac{I''_C}{2 \alpha'' (\beta'' - 1)}$$

$$\alpha = 2 \sqrt{\frac{2^{(1/(\beta'' - 1))} - 1}{\alpha''}}$$

$$\beta = \beta'' - 1$$

La ligne de base du spectre est, quant à elle, représentée par un polynôme P.

$$P(\nu, \partial_0, \dots, \partial_n) = \sum_{i=0}^n \partial_i \nu^i$$

L'ensemble d'un spectre dont l'absorption est de la forme  $S(\nu)$  et qui comporte N raies sera donc modélisé par l'expression:

$$S(v, \partial_{0 \rightarrow n}, \alpha''_{1 \rightarrow N}, \beta''_{1 \rightarrow N}) = P(v, \partial_0, \dots, \partial_n) + \sum_{n=1}^N Q''(v, (v_C)_n, \alpha''_n, \beta''_n)$$

Lors des calculs réalisés pour les études d'élargissement d'une raie, on constate parfois qu'une corrélation existe entre les deux variables d'élargissement. Dans ce cas, on fixe généralement l'élargissement Doppler à sa valeur théorique aisément calculable à partir de la masse moléculaire et de la température du gaz absorbant. Ceci permet de réduire le nombre de paramètres à déterminer et, donc, d'augmenter la rapidité et la précision des calculs.

Dans notre cas, cette technique ne peut s'appliquer facilement. En effet, il est difficile d'obtenir une valeur précise de la température rotationnelle des molécules dans des conditions de synthèse hors équilibre (pompage, décharge, refroidissement à l'azote liquide, ...). D'autre part, nous pouvons être amenés à traiter des raies de molécules non identifiées pour lesquelles la valeur de l'élargissement Doppler est inconnu.

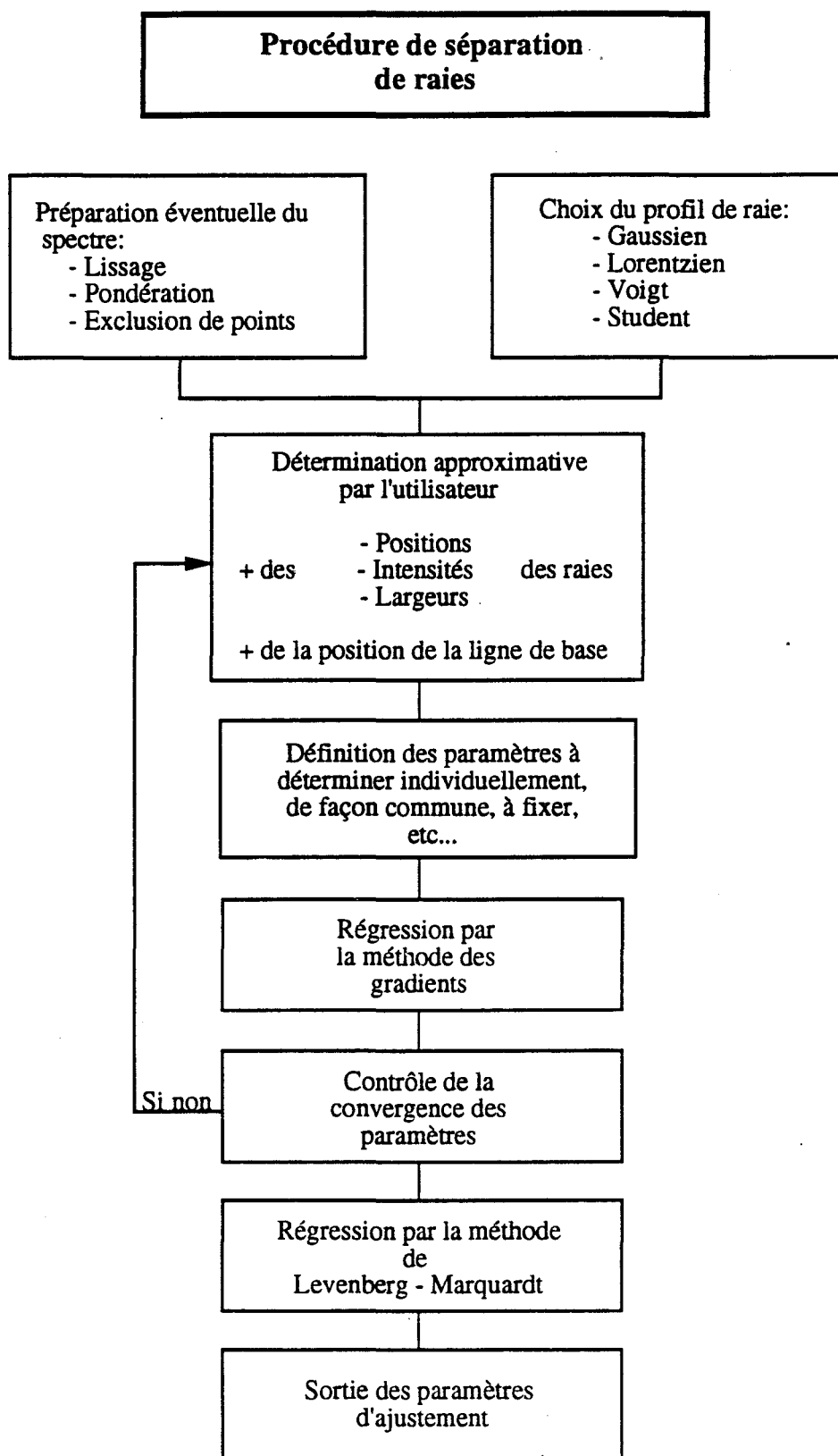
Aussi, le fait que les paramètres d'élargissement n'apparaissent pas directement dans l'expression précédente n'est pas gênant dans le cadre de notre application. De plus, une évaluation de l'élargissement d'une raie peut se faire aisément à partir du paramètre  $\alpha$  qui exprime directement la largeur d'une raie à mi-hauteur.

L'algorithme du programme d'ajustement utilisé est présenté à la figure 26 (p. 75). Il est basé sur une procédure conventionnelle de régression non linéaire de "Levenberg-Marquardt" [PRE86]. Cette méthode permet d'obtenir une excellente détermination des paramètres recherchés, et constitue une référence dans le domaine des régressions non linéaires. Néanmoins, elle présente l'inconvénient de poser des problèmes de convergence loin des solutions. C'est pourquoi, la valeur approximative des variables est préalablement déterminée à l'aide d'une procédure de régression par gradients [PRE86] dont la convergence est plus rapide.

Avant calcul, les spectres dont le rapport signal sur bruit est médiocre peuvent nécessiter un lissage afin de faciliter leur analyse. Il est également possible d'exclure les points aberrants ou encore d'imposer une pondération sur les points [PRE86].

L'ensemble des algorithmes et des fonctions que nous présentons dans cette étude sont regroupés au sein d'un logiciel commercial distribué par Jandel Scientific [JAN], qui permet une mise en oeuvre aisée de cette technique d'ajustement.

Figure 26



### III.B.4. Un premier test: analyse d'un profil de raie de $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$

Les avantages de la technique de modulation de fréquence avec détection en seconde harmonique ne se limitent pas à une sensibilité et une résolution accrue. Plusieurs auteurs ont également mis en évidence l'intérêt de son utilisation pour l'étude d'élargissement de raie dans le domaine millimétrique [DEV88, CAZ90]. En l'occurrence, Cazzoli et Dore ont montré que pour ce type d'application quelques précautions expérimentales doivent être prises [CAZ90]. Leur étude théorique indique l'importance jouée par la fréquence de modulation  $\omega_m$  et la profondeur de modulation  $\omega_p$  sur les signaux obtenus. Ainsi, lorsque  $\omega_m$  et  $\omega_p$  restent faibles, l'amplitude du signal détecté en  $n^{\text{ième}}$  harmonique est, comme nous l'avons signalé précédemment, proportionnelle à sa dérivée  $n^{\text{ième}}$  par rapport à la fréquence. Dans le cas contraire, les profils des raies peuvent être déformés [DEV88, CAZ90].

Dans les études menées au laboratoire en vue de l'identification de nouvelles espèces, la sensibilité du spectromètre est primordiale, mais les profils des raies importent peu. Aussi, les paramètres  $\omega_p$  et  $\omega_m$  sont choisis de façon empirique uniquement en vue d'obtenir une sensibilité maximale. Expérimentalement, on constate que la valeur de  $\omega_p$  correspondante se situe juste en dessous de la limite à partir de laquelle la déformation par élargissement du sommet des raies peut être décelée visuellement. Au delà, la sensibilité évolue peu, et l'étalement des profils diminue fortement le pouvoir de résolution du spectromètre. De même, la fréquence de 45 kHz adoptée pour  $\omega_m$  correspond aux conditions optimales de fonctionnement de l'amplificateur à détection synchrone, et du détecteur.

Par contre, l'emploi d'une technique de séparation basée sur l'analyse du profil de raie présuppose que ces derniers puissent être modélisés simplement. Or, une compensation des effets de la chaîne de détection sur les signaux d'absorption, qui entraînerait des temps de calcul excessifs et serait délicate à mettre en oeuvre, n'est pas envisageable. Aussi, dans le cas présent, l'exploitation des spectres ne peut être envisagée que si les profils correspondent précisément à une forme de Voigt doublement dérivée.

Il s'est donc avéré nécessaire de définir dans quelle mesure ces deux aspects contradictoires pouvaient être combinés, c'est à dire de savoir:

- ⇨ Si notre dispositif expérimental est en mesure de nous fournir des signaux exploitables.
- ⇨ Si les conditions nécessaires à leur obtention sont compatibles avec celles utilisées pour la détection de molécules instables.

Pour cela, nous avons choisi d'étudier l'auto-élargissement par pression d'une raie de OCS ayant fait l'objet de mesures réalisées par Cazzoli et Dore dans des conditions

expérimentales très voisines des nôtres [CAZ90].

Lors de ces tests, le paramètre  $\omega_p$  défini précédemment a été légèrement diminué (environ 20%) afin de limiter au maximum la distorsion des raies tout en conservant une sensibilité proche de celle usuellement atteinte. Nous avons pris soin, par ailleurs, d'ajuster les constantes de temps des divers filtres de la chaîne de mesure à des valeurs adaptées au temps de réponse de la chaîne de détection du spectromètre et à la vitesse de balayage de la source.

Les mesures ont été effectuées sur la transition J: 15→16 de l'isotopomère  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$  située à 189830,3 MHz. Les spectres ont été acquis à l'aide d'un klystron en génération d'harmonique de rang 3. Les balayages correspondaient à une excursion comprise entre 2 et 30 MHz respectivement pour les plus basses et les plus hautes pressions. Les enregistrements ont été échantillonnés en fréquence croissante sur 1000 ou 500 points (excursions inférieures à 20 MHz) au rythme de 300 ms par point, alors que la constante de temps de la détection synchrone était fixée à 100 ms. Les pressions ont été mesurées à l'aide d'une jauge de précision à capteur capacitif (Datametrics Inc.), et la température par un thermocouple. La figure 27 présente l'un des profils analysés. Il correspond à une pression de  $9 \cdot 10^{-3}$  mb.

Quelles que soient les pressions utilisées, les ajustements réalisés à l'aide de la forme doublement dérivée de  $S(\nu, \nu_C, \alpha, \beta)$  sur les profils observés se sont révélés être excellents.

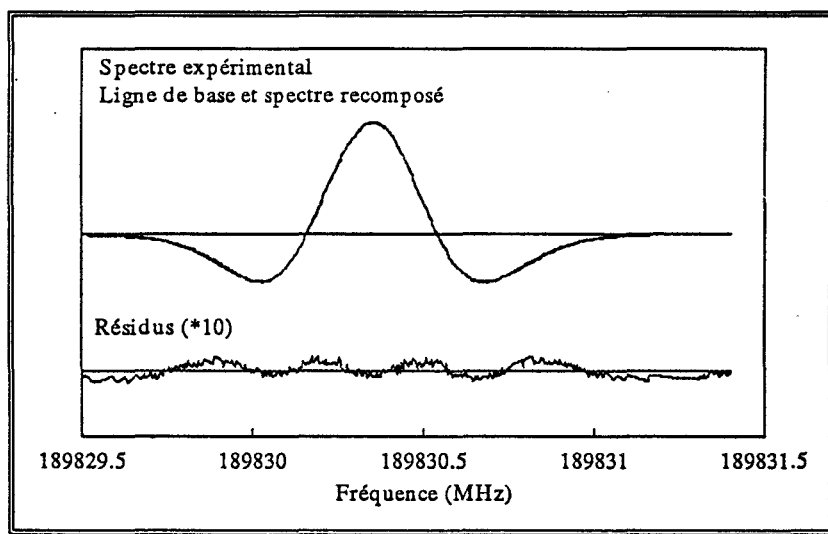


Figure 27: Ajustement d'un profil de raie de OCS

Les résidus observés sont toujours inférieurs à 3% de l'amplitude de la raie. Cette figure montre de plus que leur répartition est tout à fait semblable à celle obtenue par De Vreede [DEV88].

Ce bon accord permet de justifier l'emploi du profil  $S(\nu, \nu_C, \alpha, \beta)$ , mais néanmoins n'est pas en mesure d'expliquer s'il provient de la flexibilité de la forme empirique utilisée, ou

de la réelle capacité de celle-ci à rendre compte des effets des élargissements homogènes et inhomogènes.

Pour répondre à cette interrogation, il était nécessaire d'avoir accès aux paramètres d'élargissement des raies. Pour les obtenir, nous avons choisi de procéder à un nouvel ajustement des profils de Student doublement dérivés  $S''(v, v_C, \alpha, \beta)$ , obtenus pour chacune des raies traitées précédemment, par une formule d'approximation du profil de Voigt  $\mathcal{V}$ . Celui-ci dépend explicitement des paramètres  $\gamma_D$  et  $\gamma_L$ .

Pour cela, nous avons utilisé l'approximation définie par Puerta et Martin à partir de 4 fonctions Lorentziennes généralisées [PUE81b]. Les expressions renormalisées de  $\mathcal{V}$  s'écrivent respectivement pour le profil non dérivé  $V(v, v_C, \gamma_D, \gamma_L)$  et doublement dérivé  $V''(v, v_C, \gamma_D, \gamma_L)$  sous la forme:

$$\begin{aligned}
 V(v, v_C, \gamma_D, \gamma_L) &= I_C \frac{\mathcal{V}(v, v_C, \gamma_D, \gamma_L)}{\mathcal{V}(v_C, v_C, \gamma_D, \gamma_L)} \\
 V''(v, v_C, \gamma_D, \gamma_L) &= I''_C \frac{\mathcal{V}''(v, v_C, \gamma_D, \gamma_L)}{\mathcal{V}''(v_C, v_C, \gamma_D, \gamma_L)}
 \end{aligned}$$

Où:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{V}(v_C, v_C, \gamma_D, \gamma_L) &= \sum_{i=1}^4 \left( \frac{\alpha_i A_i + \beta_i B_i}{C_i} \right) \\
 \mathcal{V}''(v_C, v_C, \gamma_D, \gamma_L) &= \sum_{i=1}^4 \left( \frac{4 A_i^2 (\alpha_i A_i + \beta_i B_i)}{C_i^3} - \frac{3 \alpha_i A_i + \beta_i B_i}{C_i^2} \right)
 \end{aligned}$$

Et:

$A_i = A_0 \chi_i$	$B_i = B_0 \delta_i$	$C_i = A_i^2 + B_i^2$	
$A_0 = K (v - v_C)$	$B_0 = K \gamma_C$	$K = \frac{\sqrt{\ln 2}}{\gamma_D}$	
$\alpha_1 = -\alpha_3 = +0,0210$	$\beta_1 = \beta_3 = -0,3085$	$\chi_1 = -\chi_3 = +1,2359$	$\delta_1 = \delta_3 = -1,2150$
$\alpha_2 = -\alpha_4 = -1,1858$	$\beta_2 = \beta_4 = +0,5906$	$\chi_2 = -\chi_4 = +0,3786$	$\delta_2 = \delta_4 = -1,3509$

$\nu$	représente la fréquence.
$\nu_C$	représente la fréquence centrale de la raie.
$I_C$	représente l'absorption à la fréquence centrale de la raie non dérivée.
$I''_C$	représente l'absorption à la fréquence centrale de la raie doublement dérivée.
	$\left( I''_C = \frac{2 K^2 \mathcal{V}''(\nu_C, \nu_C, \gamma_D, \gamma_L)}{\mathcal{V}(\nu_C, \nu_C, \gamma_D, \gamma_L)} I_C \right)$
$\gamma_D$	représente le paramètre d'élargissement Doppler (demi-largeur à mi-hauteur).
$\gamma_L$	représente le paramètre d'élargissement collisionnel.

L'extrême simplicité de cette expression et de ses dérivées<sup>3</sup> successives la rend particulièrement adaptée aux techniques d'ajustement numérique.

D'autre part, cette expression  $\mathcal{V}(\nu)$  de la forme de Voigt se caractérise par une excellente qualité d'approximation. Ainsi, l'erreur absolue  $\Delta_a$  reste inférieure à  $1,5 \cdot 10^{-3}$ . Si  $\gamma_C/\gamma_D > 1,7$  alors  $\Delta_a < 10^{-4}$ . Enfin, pour  $\gamma_C/\gamma_D > 5$ , on a  $\Delta_a < 10^{-5}$  [PUE81b]. De même, l'erreur  $\Delta_r$  relative à une intensité  $I_C$  unité reste inférieure à 2 ‰.

Les résultats de cette étude sont présentés à la figure 28 (p. 80). Ils mettent en évidence l'évolution linéaire de l'élargissement collisionnel avec une ordonnée à l'origine quasiment nulle conformément à la théorie. La pente de 6,7 MHz/Torr est en bon accord avec la valeur de 6,5 MHz/Torr déterminée par Cazzoli et Dore [CAZ90]. Notons que lors de ces calculs, la valeur de l'élargissement Doppler a du être fixée à sa valeur théorique pour les raisons énoncées antérieurement.

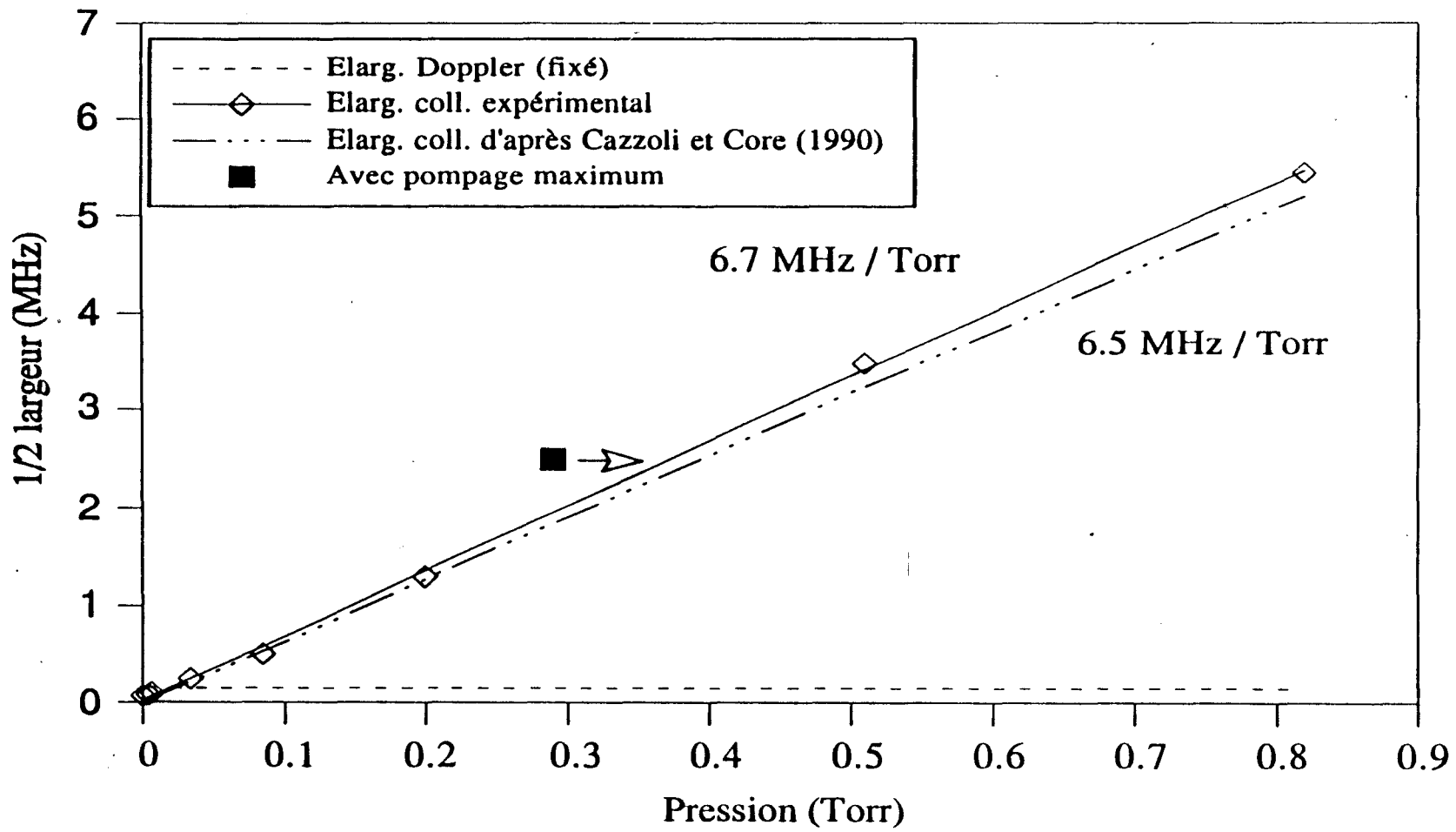
La remontée en pression relativement rapide de la cellule, nous a obligé à maintenir un léger pompage durant les acquisitions des spectres, ce qui présente l'inconvénient de fausser légèrement les mesures de pressions. En effet, l'emplacement de la jauge en bout de cellule, c'est à dire près du point de pompage, conduit à une sous estimation de la pression. Cet effet a pu être mis en évidence par la mesure d'un élargissement avec pompage maximum (figure 28, p. 80). Ce constat semble en mesure d'expliquer la légère surestimation de la pente obtenue.

#### Ces résultats démontrent:

- ➔ La capacité du spectromètre à fournir des signaux de bonne qualité et exploitables, dans des conditions expérimentales proches de celles permettant l'obtention d'une sensibilité optimale.

---

<sup>3</sup> L'algorithme de Levenberg-Marquardt nécessite le calcul de la dérivée première de l'expression à ajuster [PRE86].



Auto élargissement de  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$  à 189830,3 MHz (J: 15→16)

Figure 28



→ L'adaptation de la forme empirique utilisée pour l'approximation des profils expérimentaux. Malgré le double ajustement réalisé, celle-ci nous a permis de mesurer avec une bonne précision l'auto élargissement par pression de OCS.

Notons que lors de cette étude, nous avons pu constater, comme l'a fait De Vreede et col. [DEV88], une augmentation d'environ 80 kHz/Torr de la fréquence centrale des raies en fonction de la pression. L'effet d'asymétrie décrit par ces auteurs n'a, en revanche, pu être mis clairement en évidence.

L'ensemble de ces résultats nous permettent de conclure que suite aux récents développements expérimentaux réalisés, et bien qu'ils n'aient pas été destinés à cet effet, le spectromètre millimétrique possède intrinsèquement toutes les caractéristiques qu'une étude de profil de raie requiert. Dès lors, la séparation de raies voisines non résolues peut être envisagée.

### III.B.5. Application au cas d'une molécule stable: Déconvolution d'un spectre de $\text{CF}_3\text{CN}$

Le choix d'une molécule permettant de tester les performances de la technique de séparation de raies s'est tout d'abord orienté vers une espèce dont le spectre est simple et facilement observable. Pour pouvoir tester le "pouvoir de séparation" entre composantes il aurait été souhaitable de disposer de spectres présentant plusieurs groupes de raies d'intensités comparables, dont les écarts varient progressivement jusqu'à leur recouvrement total. La sélection d'une telle molécule n'est pas simple, et nous avons finalement choisi d'étudier le cas de composantes voisines dont l'élargissement en fonction de la pression conduit à un recouvrement croissant.

Les composantes caractérisées par  $0 \leq K_a \leq 5$  de la transition J: 36→37 de  $\text{CF}_3\text{CN}$  conviennent bien pour ce test. Comme le montre le spectre obtenu à 300K (figure 29, p. 83), ces composantes sont proches mais néanmoins résolues à  $9 \cdot 10^{-3}$  mb. En augmentant la pression en cellule, elles s'influencent mutuellement de façon croissante, et à  $3 \cdot 10^{-1}$  mb la figure 29 (p. 83) montre que les raies caractérisées par  $K \leq 2$  se confondent totalement. On note également la présence de raies non identifiées, mais suffisamment faibles et isolées pour ne pas influencer de façon notable les composantes citées précédemment.

Cette molécule a déjà fait l'objet de nombreux travaux [SHE52, THO57, KAS83, DEM94] qui nous permettent de connaître avec précision ce spectre.

Les spectres utilisés couvrent la gamme de fréquence 212008 → 212024 MHz, et ont été enregistrés dans des conditions expérimentales similaires à celles utilisées pour l'obtention des spectres de OCS. Les spectres ont été échantillonnés en fréquence croissante sur 1000 points au rythme de 300 ms par point. A la pression de  $9 \cdot 10^{-3}$  mb, la constante de temps de la détection synchrone était de 300 ms, alors qu'elle était fixée à 100 ms à  $3 \cdot 10^{-1}$  mb. Ceci explique la légère différence du rapport S/B présentée par ces spectres.

Un premier test consiste à tenter d'isoler chacune des 6 raies du spectre mesuré à  $3 \cdot 10^{-1}$  mb (en particulier les composantes  $K \leq 2$ ), et de retrouver leur position et leur intensité facilement déterminable à  $9 \cdot 10^{-3}$  mb.

Le calcul complet nécessiterait la détermination de chacun des quatre paramètres caractérisant ces 6 raies, soit 24 au total (sans compter ceux correspondant à la ligne de base). On se rend compte que même si l'enregistrement est obtenu avec une très grande résolution, ce nombre est trop important, et entraîne un temps d'évaluation excessif. En fait, il est judicieux de tenir compte du fait que les raies à ajuster correspondent à une même molécule, et présentent donc un élargissement comparable. Les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  (ou  $\alpha''$  et  $\beta''$ ) de

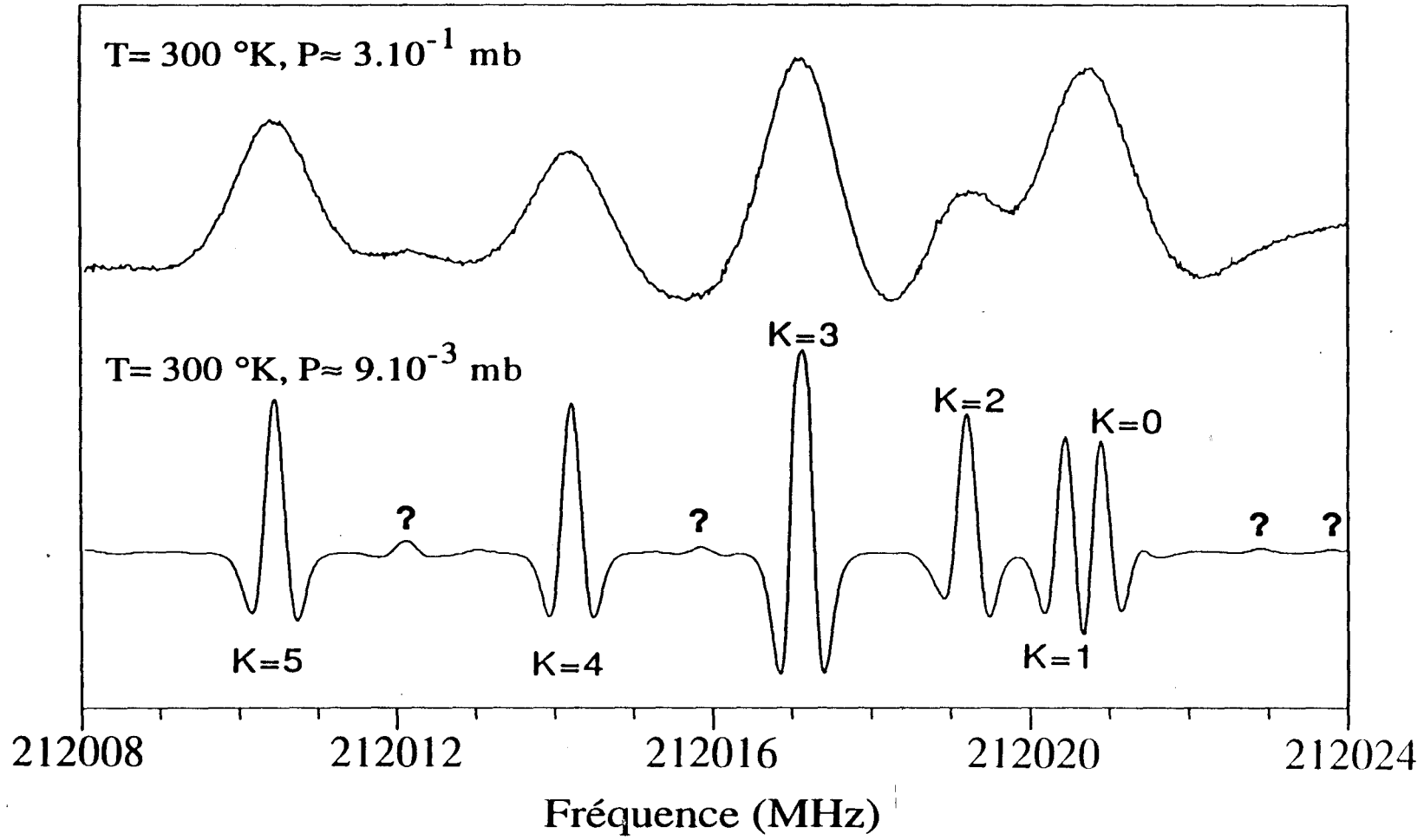
Spectres de  $\text{CF}_3\text{CN}$  ( $J: 35 \rightarrow 36$ )

Figure 29

l'ensemble des raies peuvent donc être fixés à une valeur commune, ce qui réduit le nombre de paramètres à déterminer à 16, le degré du polynôme représentant la ligne de base ayant été fixé à 2.

Les temps nécessaires pour mener à bien un calcul de ce genre varient notablement en fonction du nombre de paramètres à ajuster, de l'écart entre raies, de leur élargissement, de leur intensité relative, de la valeur initiale des paramètres, etc. Il est donc difficile d'en donner un ordre de grandeur représentatif. Signalons seulement que dans ce cas précis, la détermination des paramètres réalisée à l'aide d'un micro ordinateur PC 486 DX 33, au niveau de précision maximum, a nécessité 3 minutes à partir d'un placement approximatif des raies à ajuster.

Le résultat de cet ajustement est présenté à la figure 30 (p. 85). Deux constats peuvent être faits:

- Tout d'abord, la position des raies caractérisées par  $K_a \leq 2$  est effectivement retrouvée. Les fréquences et les intensités sont en bon accord avec celles calculées théoriquement.
- Ensuite, on remarque que les spectres expérimentaux et recomposés par ajustement sont en bon accord. On constate toutefois une légère déviation en deux endroits marqués d'une flèche à la figure 30 (p. 85). La comparaison avec la figure 29 (p. 83) permet de s'apercevoir que ces positions correspondent approximativement à celles des raies de faible intensité dont la présence avait été signalée précédemment.

Un nouvel ajustement réalisé en introduisant deux raies supplémentaires (8 au total) permet effectivement d'éliminer ces écarts et d'aboutir à un excellent accord sur l'ensemble du spectre (figure 31, p. 85). Ceci confirme la grande qualité de l'ajustement réalisé, et démontre sa capacité à rendre compte des effets physiques étudiés.

L'ensemble des fréquences mesurées sont regroupées dans la table 1 (p. 86). Dans cette dernière figurent également les fréquences théoriques des transitions observées [DEM94].

En admettant la validité de ces observations, nous devrions être en mesure d'obtenir une qualité d'ajustement du spectre de  $\text{CF}_3\text{CN}$  entre 212008 et 212024 MHz comparable au précédent pour toute pression inférieure ou égale à  $3 \cdot 10^{-1}$  mb (Recouvrements inférieurs ou égaux aux précédents). Pour le vérifier nous avons procédé à l'analyse de nombreux spectres pour des pressions comprises entre  $10^{-3}$  et  $3 \cdot 10^{-1}$  mb. Ces tests nous ont également permis d'étudier l'évolution du paramètre d'élargissement  $\gamma_L$  en fonction de la pression comme cela a été fait pour OCS ( $\gamma_D$  fixé à sa valeur théorique).

# Analyse des spectres de $\text{CF}_3\text{CN}$

Figure 30

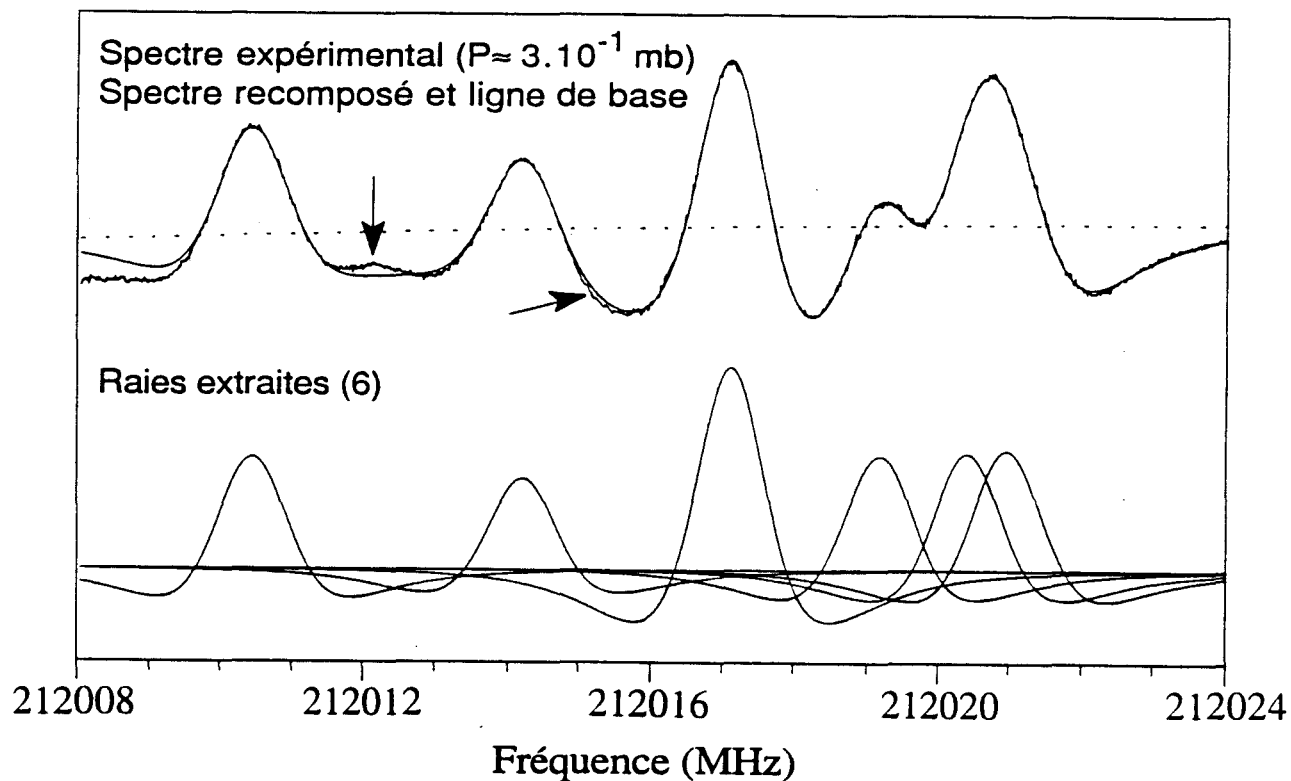


Figure 31

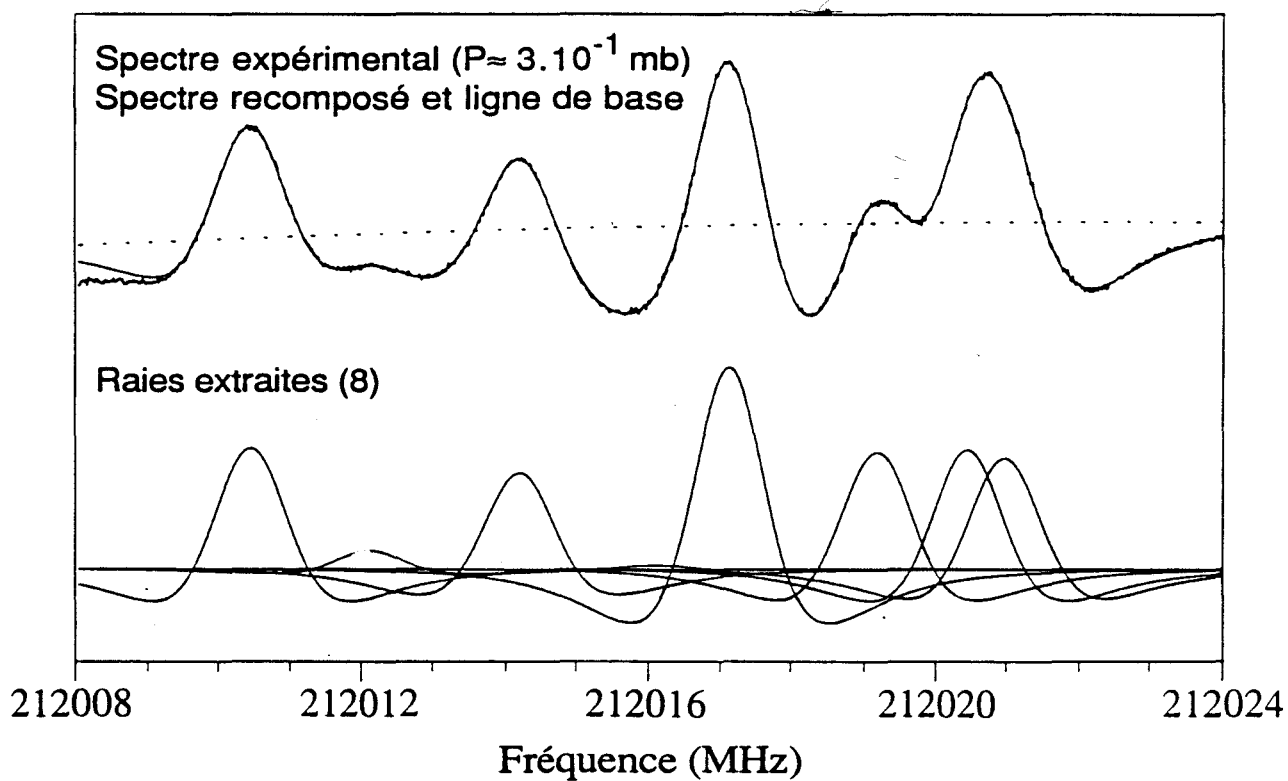


Table 1 : Fréquences expérimentales des raies d'absorption de CF<sub>3</sub>CN obtenues après analyse des spectres.

Etat vib.	J	K	Fréquence calculée (MHz)	Fréquence mesurée (MHz)	Fréquence mesurée (MHz)
				9.10 <sup>-3</sup> mb	3.10 <sup>-1</sup> mb
v=0	35	0	212020,866 <sup>a</sup>	212020,887(21) <sup>b</sup>	212020,980(114)
	35	1	212020,449	212020,467(18)	212020,461(12)
	35	2	212019,198	212019,214(16)	212019,184(-14)
	35	3	212017,113	212017,132(19)	212017,134(21)
	35	4	212014,195	212014,214(19)	212014,198(3)
	35	5	212010,442	212010,462(20)	212010,454(12)
			<i>Ecart moyen :</i>	18 kHz <sup>c</sup>	
v <sub>4</sub> =1 <sup>f</sup>	35	0	212024,110 <sup>d</sup>	212024,005(-105) <sup>b</sup>	- <sup>e</sup>
	35	-1	212023,784	212023,790(6)	-
	35	2	212022,804	212022,872(68)	-
	35	3	212021,172	212021,326(154)	-
	35	4	212018,887	212018,960(73)	-
	35	5	212015,949	212015,857(-92)	212016,088
	35	6	212012,359	212012,150(-209)	212012,118
	35	7	212008,115	212008,100(-15)	-
	35	8	212003,219	212003,340(121)	-
?					
?	?	?	-	212010,302	-

<sup>a</sup> A partir des constantes déterminées par Demaison et col. [DEM94].

<sup>b</sup> Ecart F<sub>m</sub>-F<sub>c</sub> en kHz.

<sup>c</sup> Spectre échantillonné lors d'un balayage en fréquence croissante.

Résolution en fréquence des spectres = 17 kHz (écart entre deux points).

<sup>d</sup> A partir d'un ajustement des fréquences expérimentales à 9.10<sup>-3</sup> mb.

<sup>e</sup> En dessous de la limite de résolution.

<sup>f</sup> Supposé.

La figure 32 (p. 88) représente l'auto élargissement de  $\text{CF}_3\text{CN}$  déduit de ces mesures d'un façon analogue au cas de  $\text{OCS}$ . Elle met en évidence l'évolution linéaire du paramètre d'élargissement homogène, et confirme comme pour  $\text{OCS}$  la déconvolution correcte des raies. Lors de cette étude, les mesures de pression ont été réalisées à l'aide de la jauge habituellement utilisée au cours des travaux portant sur les molécules instables. L'étalonnage imprécis de ce capteur semble permettre d'expliquer la valeur non nulle de l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue. De même, sa pente doit être considérée comme une valeur approximative.

Néanmoins, aucune étude similaire n'ayant, à notre connaissance, été menée dans ce domaine de fréquence, il nous était impossible de confronter nos mesures à d'autres résultats expérimentaux. Par conséquent, une excellente précision sur la valeur des pressions mesurées n'était pas indispensable.

Ajoutés au bon accord général entre spectres expérimentaux et calculés quelles que soient les pressions, ces résultats prouvent une fois encore la qualité de l'analyse des spectres de  $\text{CF}_3\text{CN}$ .

Néanmoins quelques anomalies mineures ont pu être constatées. Ainsi, comme le montre la figure 33 (p. 89), l'examen attentif des ajustements réalisés aux plus basses pressions met en évidence l'existence de légères déviations entre spectre expérimental et spectre recomposé, à l'image de ce qui avait pu être observé sur le spectre mesuré à  $3.10^{-1}$  mb. Les positions de ces écarts sont désignées par des flèches. On remarque en particulier que pour les composantes  $K=2$  et  $5$ , ces emplacements traduisent en fait la légère asymétrie de leurs profils.

On peut suggérer, une fois encore, que l'origine de ce phénomène réside dans l'existence de raies additionnelles non résolues. Nous avons donc effectué une nouvelle régression en introduisant dans le calcul une raie supplémentaire au niveau de chacune des "anomalies" observées (soit 13 raies au total). Les fréquences obtenues sont présentées dans la table 1 (p. 86).

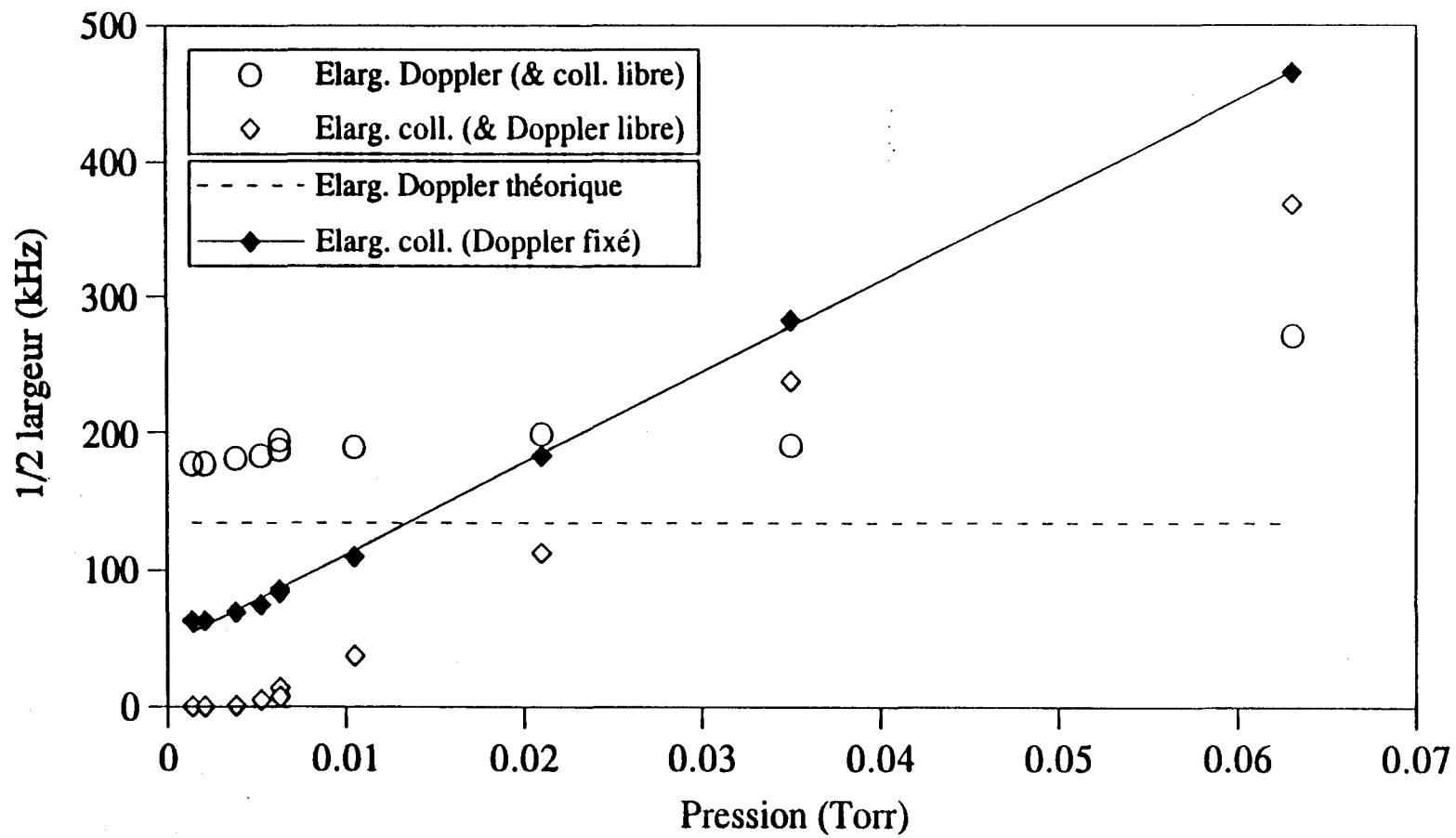
Comme le montre le graphe de la figure 34 (p. 89), cet ajout permet effectivement d'obtenir un excellent accord (les résidus de la figure 35 (p. 90) ne dépassent pas 3% de l'intensité de la composante  $K=3$ ). Toutefois, compte tenu de la faible intensité de ces raies, il est légitime de douter de leur réelle existence. On peut en effet être amené à penser que toute légère asymétrie d'un profil de raie, qu'elle provienne ou non d'une absorption moléculaire additionnelle, puisse être compensée par l'ajout d'une raie dans la procédure d'ajustement.

La molécule de  $\text{CF}_3\text{CN}$  appartient au groupe des toupies symétriques, et ses fréquences d'absorption sont donc calculables par la relation approchée:

$$v_{(J, K \rightarrow J+1, K)} = 2 B (J+1) - 2 D_{JK} K^2 (J+1) - 4 D_J (J+1)^3$$

Auto élargissement de  $\text{CF}_3\text{CN}$  à 212 GHz (J: 35 $\rightarrow$ 36)

Figure 32





# Analyse des spectres de $\text{CF}_3\text{CN}$

Figure 33

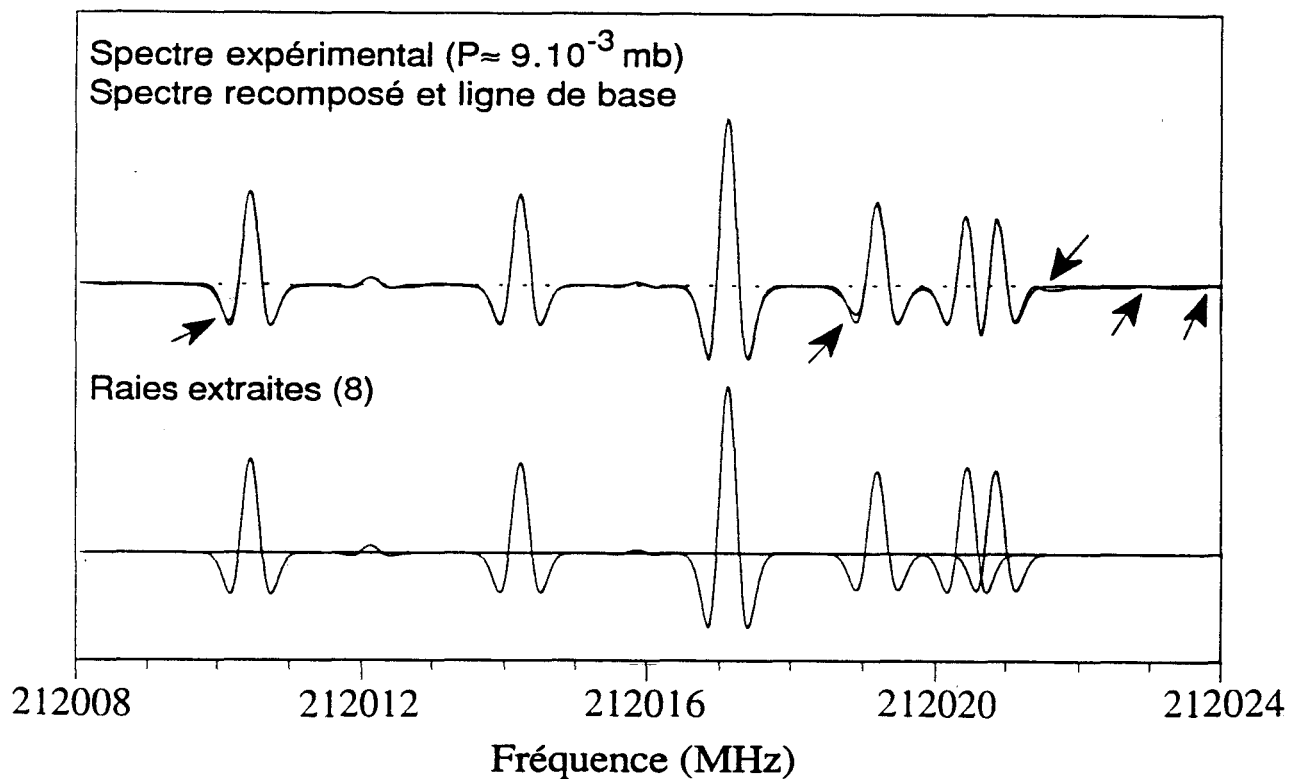


Figure 34

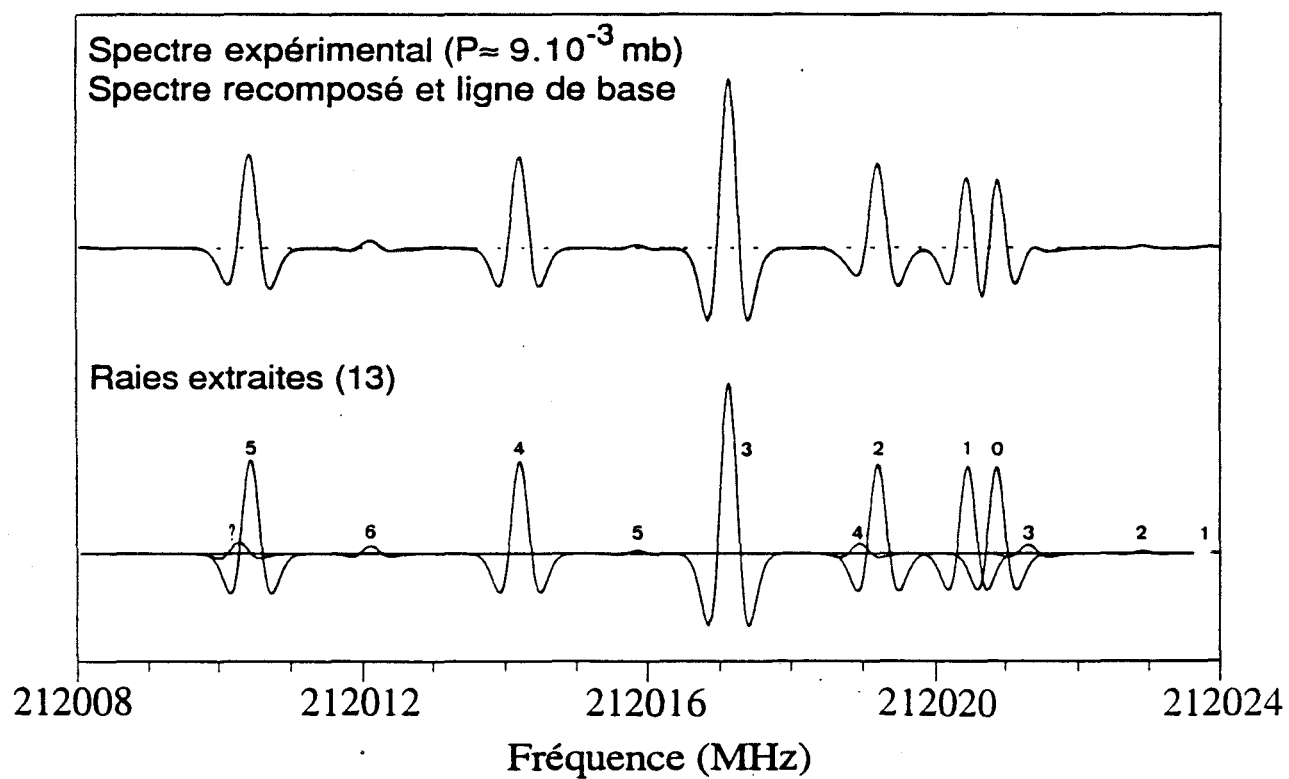
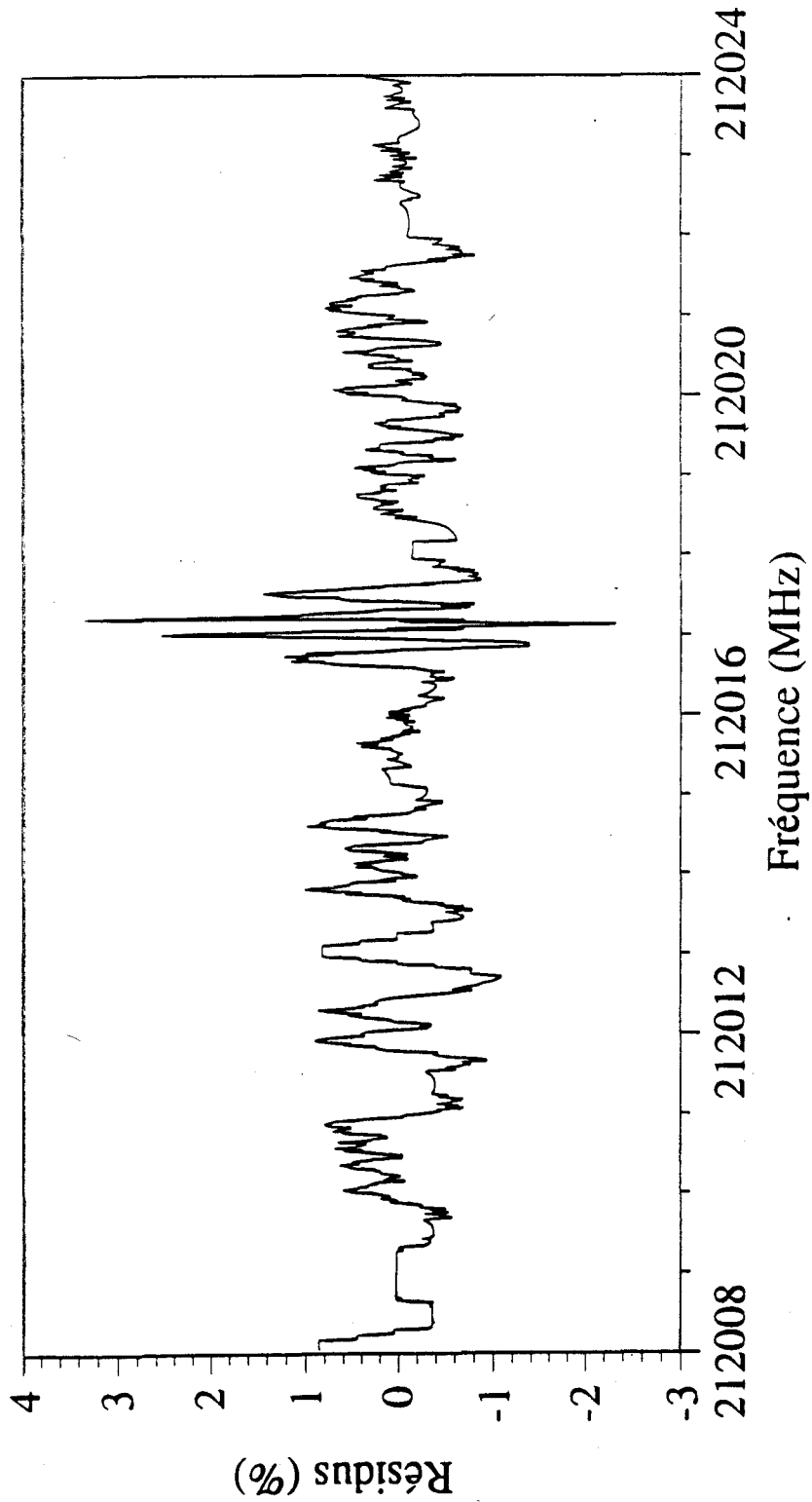


Figure 35

Résidus d'ajustement du spectre de  $\text{CF}_3\text{CN}$  (figure 34, p. 89)  
exprimés en % de l'intensité de la composante K=3



où:  $B$ ,  $D_{JK}$ ,  $D_J$  représentent les constantes moléculaires usuelles de rotation et de distorsion centrifuge.

L'écart en fréquence entre deux raies d'une branche R suit ainsi une loi linéaire du type:

$$V_{(J, K+1 \rightarrow J+1, K+1)} - V_{(J, K \rightarrow J+1, K)} = -2 D_{JK} (J+1) (2 K+1)$$

Cette évolution croissante et linéaire est aisément décelable visuellement à l'examen de la position des raies de  $CF_3CN$  dans les spectres précédents.

L'examen attentif de la position des raies non identifiées de faible intensité permet de faire une constatation similaire pour 6 d'entre elles (la raie à 212010,302 MHz est exclue). On constate de surcroît que la valeur de la pente correspondante présente une similarité frappante avec la constante  $-2.D_{JK}$  de l'état de vibration fondamental. Cette forte ressemblance nous a amené à penser que ces composantes pouvaient également faire partie du spectre de cette même molécule. Son origine pourrait alors être soit une forme isotopique de  $CF_3CN$ , ou encore un état vibrationnel excité. Compte tenu de l'intensité relative des deux spectres, et de leur position voisine en fréquence, la seconde possibilité semble la plus probable. Dans ce cas, il s'agirait vraisemblablement également des transitions  $J: 35 \rightarrow 36$  de  $CF_3CN$ .

Partant de cette hypothèse, nous avons calculé les constantes moléculaires  $B$  et  $D_{JK}$  correspondantes en identifiant les valeurs de  $K$  associées afin d'obtenir un accord optimal avec les observations (table 1, p. 86). A partir de ces constantes, nous avons pu prévoir la fréquence d'autres transitions ( $K < 2$  et  $K > 6$ ) qui ont effectivement été observées par la suite. En particulier, les transitions  $K \leq 1$  ne sont pas résolues, et ont pu être extraites du spectre à l'aide de la technique de séparation (figure 36, p. 92).

Notons qu'il nous a été également possible d'effectuer des mesures comparables pour la transition  $J: 36 \rightarrow 37$ . En particulier, l'analyse du spectre pour  $K < 1$  a pu être reproduite (figure 37, p. 199 et table 2, p. 199 (annexe B)). Dans les deux cas, 6 raies sont nécessaires pour reproduire le profil d'absorption expérimental, et leurs positions relatives sensiblement les mêmes aux figures 36 et 37 (p. 92 et 199) (les raies marquées d'un "?" existent donc, et appartiennent sans doute également au spectre de  $CF_3CN$ ).

Ces résultats confirment l'origine commune des transitions additionnelles observées. Grâce à l'ensemble des mesures réalisées sur la transition  $J: 35 \rightarrow 36$  avec  $0 \leq K \leq 8$  dans cette étude succincte, nous avons pu déterminer les constantes moléculaires approchées.

Elles sont tout à fait comparables à celle obtenues par Brown et col. [BRO88] pour l'état fondamental de vibration de  $CF_3CN$ :

	Cette étude	[BRO88]
B (MHz)	2945,56	2945,53
D <sub>JK</sub> (kHz)	4,53	5,83
D <sub>J</sub> (kHz)	0,31*	0,308

\*Fixé à la valeur de l'état  $v=0$

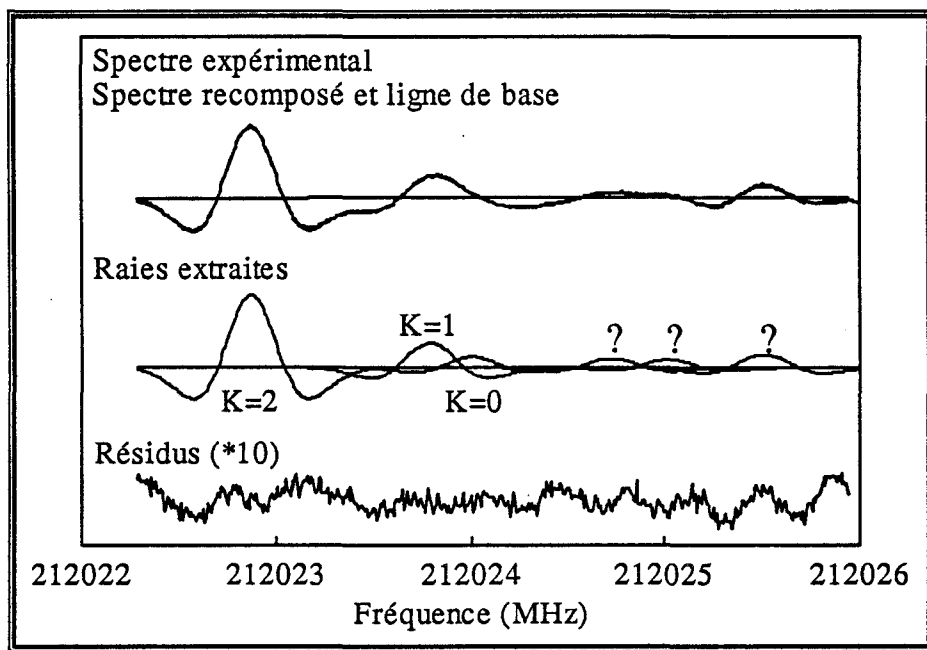


Figure 36: Extraction des composantes  $K=0, 1$  de  $\text{CF}_3\text{CN}$  ( $v_4=1, J: 35 \rightarrow 36$ )

L'écart très faible entre B et B' élimine la possibilité de l'observation d'une forme isotopique substituée de  $\text{CF}_3\text{CN}$ . La valeur de ces constantes et les rapports d'intensité observés avec l'état fondamental sont plus vraisemblablement attribuables à l'état de vibration  $v_4=1$  (nous ne pouvons toutefois être catégoriques sur ce point compte tenu des données limitées dont nous disposons).

Cette attribution permet peut être d'expliquer les écarts plus importants que dans le cas de l'état fondamental observés entre les fréquences de transition expérimentales et calculées (table 1, p. 86). En effet, à l'image de l'état  $v_4=1$  de  $\text{CH}_3\text{CN}$  étudié par Cosleou et col. [COS91],  $\text{CF}_3\text{CN}$  peut posséder des états vibrationnels perturbés. Toutefois, si une telle interaction existe, elle est nettement plus faible que celle observée dans le cas de  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Cette identification permet de conclure avec certitude à l'existence de l'ensemble des raies extraites des spectres de  $\text{CF}_3\text{CN}$ , et prouve donc indiscutablement la performance de la technique de séparation de raies employée. En l'occurrence, cette étude constitue un bon

exemple de la possibilité de son utilisation pour l'identification de molécules stables.

Il est à signaler que la faible intensité des raies de l'état  $v_4=1$  (tables 3 et 4) explique qu'il devienne impossible de les extraire des spectres correspondants aux plus hautes pressions, exception faite des composantes  $K=5$  et  $6$  qui sont les plus éloignées des raies de l'état  $v=0$ .

Table 3 : Ecarts de fréquence et rapports d'intensité entre raies extraites du spectre de  $CF_3CN$  à  $9.10^{-3}$  mb.

Transition ① J: 35 → 36		Transition ② J: 35 → 36		Rapport d'intensité ② / ① (%)	Ecart en fréquence ② - ① (kHz)
Etat vib.	K	Etat vib.	K		
$v_4$	1	$v_4$	0	43	215
$v_4$	2	$v_4$	1	34	918
$v_0$	0	$v_4$	3	10	439
$v_0$	2	$v_4$	4	11	-254
$v_0$	5	?	?	12	-160

Table 4 : Ecarts de fréquence et rapports d'intensité entre raies extraites du spectre de  $CF_3CN$  à  $3.10^{-1}$  mb.

Transition ① J: 35 → 36		Transition ② J: 35 → 36		Rapport d'intensité ② / ① (%)	Ecart minimum ② - ① (MHz)
Etat vib.	K	Etat vib.	K		
$v_4$	5	$v_0$	<K>	3	1,2
$v_4$	6	$v_0$	<K>	7	1,9

<K> = Moyenne des intensités des raies  $K=3, 4, 5$  de l'état de vibration fondamental  $v_0$ .

### III.B.6. Analyse des résultats

#### III.B.6.a) Technique de séparation de raies

L'exemple du traitement du spectre de  $\text{CF}_3\text{CN}$  permet de mettre en évidence les performances pouvant être atteintes par cette technique de séparation de raies. Pourtant, il n'est pas totalement représentatif du type de situation généralement rencontré en spectroscopie.

Nous avons volontairement choisi de prendre en compte des enregistrements comportant de nombreuses raies avec des recouvrements très divers. Ainsi, à  $3 \cdot 10^{-1}$  mb, si les composantes  $K=0, 1, \text{ et } 2$  de l'état  $v=0$  présentent un chevauchement important, celui des composantes  $K=3, 4, \text{ et } 5$  est nettement plus faible, et ces dernières conservent une forme de raie reconnaissable. La même remarque peut être faite a fortiori sur le spectre enregistré à plus basse pression ( $9 \cdot 10^{-3}$  mb) où les composantes  $K=3$  et  $4$  de l'état  $v=0$  ne présentent plus de chevauchement et sont parfaitement résolues.

Or, comme nous l'avons vu, la détermination des paramètres d'élargissement des raies de  $\text{CF}_3\text{CN}$  a été faite de façon simultanée pour l'ensemble des composantes observées. Ceci permet de penser que les raies intenses et bien résolues, telle que la composante  $K=3$ , jouent un rôle prédominant pour la détermination des paramètres d'élargissement des raies, et constituent en fait une référence qui facilite l'extraction des raies masquées de faible intensité.

Cet effet peut effectivement être mis en évidence lorsque l'on tente de séparer les composantes  $K=2, K=1$  et  $K=0$  de l'état  $v=0$  indépendamment du reste du spectre obtenu à  $3 \cdot 10^{-1}$  mb. Dans ce cas, on constate bien qu'une raie unique ne permet pas de rendre compte de la légère asymétrie de ces profils mais que, par contre, la précision sur les valeurs d'intensité, de position, et particulièrement sur celles des paramètres  $\alpha''$  et  $\beta''$  devient très médiocre. Cet effet provient essentiellement de la forte corrélation existant entre ces derniers lorsque les composantes à séparer sont très proches.

Pour résoudre ce problème, il est nécessaire de diminuer le nombre de paramètres à ajuster et pour cela de déterminer préalablement, puis de fixer, l'un des (lès) paramètres  $\alpha''$  et  $\beta''$  à sa (leurs) valeur(s) expérimentale(s). Pour obtenir ces dernières, il suffit de procéder comme nous l'avons fait involontairement lors des ajustements précédents, en se servant d'une raie intense et bien résolue comme modèle pour le calcul d'élargissement des profils de raie.

La figure 38 présente l'un des cas traités par cette méthode. Il s'agit d'un spectre mesuré à  $9 \cdot 10^{-2}$  mb incluant les composantes  $K=0$  et  $1$  de l'état  $v=0$  et  $K=3$  de l'état  $v_4=1$  (voir figure 34, p. 89).

Dans ce cas, nous avons choisi la raie  $K=3$  de l'état  $v=0$  comme référence et déterminé les paramètres d'élargissement correspondants. Afin de limiter au maximum l'influence des raies voisines, seule la partie située entre les minima de son profil a été utilisée pour la détermination des constantes  $\alpha''$  et  $\beta''$ .

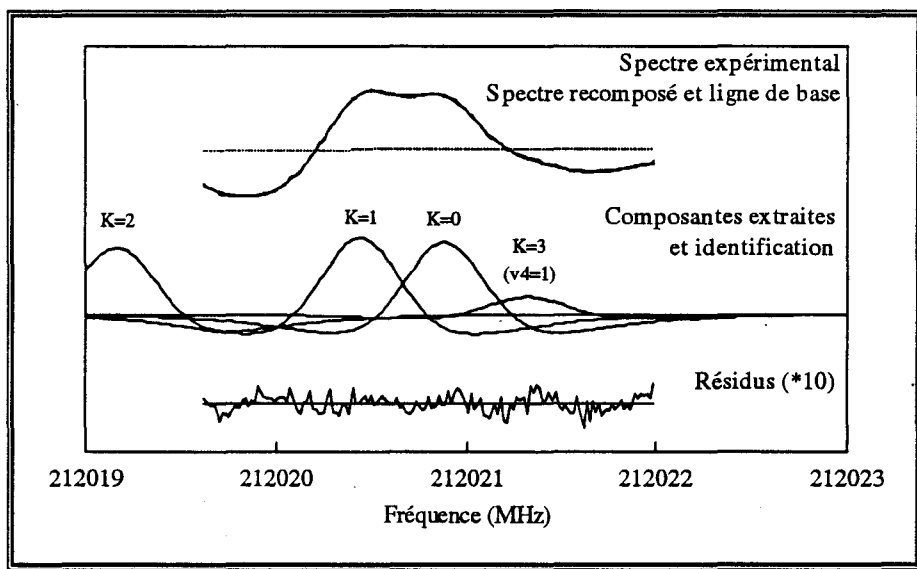


Figure 38: Extraction des composantes  $K=0, 1$  de  $\text{CF}_3\text{CN}$  ( $v=0, J: 35 \rightarrow 36$ )

Lors des tentatives d'ajustement, nous avons pu constater qu'une raie unique ou un doublet ne sont pas en mesure de rendre compte du spectre expérimental avec une bonne précision, et qu'au minimum un triplet permet d'obtenir un accord acceptable. On constate toutefois que même dans ce cas une divergence croissante apparaît en dessous de 212020 MHz. D'autre part, la ligne de base adopte une position anormale. L'examen visuel du spectre montre clairement que ces effets proviennent de l'influence de la raie voisine  $K=2$ . Aussi, une quatrième composante doit être ajoutée vers 212019,5 MHz afin de rendre compte de sa perturbation. Comme, on le voit sur la figure 38, l'accord devient alors excellent, tant pour la position que pour l'intensité des raies extraites.

Notons que lors de cet ajustement, nous avons fait abstraction des résultats obtenus précédemment, et nous nous sommes placés dans l'hypothèse d'une situation expérimentale typique, où le nombre et l'intensité des raies à extraire sont inconnus. Les quatre composantes ont été initialement définies avec des positions approximatives estimées visuellement, et une intensité commune sensiblement égale à la moitié de l'intensité d'absorption maximale observée leur a été attribuée.

Nous avons appliqué cette même technique à chacun des groupes de raies présentant un recouvrement pour l'ensemble des spectres inclus dans cette étude. Des résultats similaires ont été obtenus avec, dans la majorité des cas, une précision sur les fréquences et les intensités

tout à fait comparable à celle présentée dans les tables 1 et 2 (p. 86, 199). L'analyse directe de ces enregistrements, c'est à dire sans référence d'élargissement, donne lieu à des résultats dont la qualité est inférieure, et beaucoup plus aléatoire. Cela s'applique en particulier au cas de l'extraction des composantes de faible intensité de l'état  $v_4=1$ .

On peut ainsi conclure à l'utilité de ce procédé qui permet d'augmenter notablement le pouvoir de résolution de la technique de séparation de raies. Son emploi est particulièrement adapté aux cas de composantes à extraire proches et/ou présentant un faible rapport signal sur bruit.

### III.B.6.b) Précision des mesures de fréquence

A  $9.10^{-3}$  mb, on constate que l'accord entre la valeur des fréquences de transitions calculées et celles que nous avons obtenues est excellent pour les raies intenses de l'état fondamental  $v=0$  (table 1, p. 86). On remarque toutefois que l'écart moyen entre fréquence calculée et mesurée est toujours positif; sa valeur moyenne vaut 18 kHz. Cette légère surestimation provient du temps de réponse résiduel de la chaîne de détection (traînage) engendré par le balayage de la source en fréquence croissante. Si l'on compense cet écart, on constate que l'erreur ne dépasse pas 5 kHz. Cette précision est excellente compte tenu du fait que la résolution entre points des enregistrements est de 17 kHz! Elle est en particulier bien inférieure à celle obtenue sur ce même spectre par les techniques citées jusqu'à présent ( $\leq 20$  kHz).

A  $3.10^{-1}$  mb, la superposition des raies est nettement plus forte, ce qui explique la précision plus faible obtenue sur les fréquences des raies.

Ces résultats montrent que la mesure de fréquences des raies peut être effectuée avantageusement au moyen d'un ajustement numérique. Les techniques dites de la médiane ou du barycentre ont certes l'avantage d'être simples, rapides, et donc adaptées aux micro-ordinateurs dotés d'une vitesse de calcul modeste. Elles ne présentent toutefois aucune spécificité relative au signal traité. Ces méthodes d'analyse présupposent en effet uniquement l'existence d'une signal présentant un maximum, mais la forme du signal n'est absolument pas prise en compte. Aussi, aucune pondération n'est effectuée, et ne peut par conséquent corriger l'influence d'éventuels points aberrants. Enfin, les mesures ne font intervenir qu'une partie du profil des raies, et excluent par conséquent un pourcentage important des points décrivant celui-ci. Actuellement, la rapidité des micro-ordinateurs est devenue suffisante pour qu'un ajustement numérique puisse être réalisé en quelques secondes. L'emploi d'un algorithme basé sur cette technique semble donc plus adapté, et est à envisager.



### III.B.7. Application au cas d'une molécule instable: Analyse du spectre de l'ion $\text{ArH}_3^+$

L'ensemble des résultats présentés jusqu'à présent portent exclusivement sur des molécules stables de moment dipolaire élevé. Dans ce cas, le contrôle des conditions expérimentales est facile et permet d'assurer la stabilité temporelle des signaux d'absorption. De plus la forte intensité de ces derniers garantit un rapport signal sur bruit excellent.

Ces caractéristiques étaient nécessaires pour nous permettre d'estimer précisément les potentialités de la technique de séparation de raies. Elles présentent par contre l'inconvénient d'être fort éloignées de celles généralement rencontrées lors de l'étude de molécules instables. Comme nous l'avons vu, la synthèse et l'étude d'espèces fortement réactives se font dans des conditions beaucoup moins favorables, et les spectres possèdent généralement un rapport signal sur bruit assez faible. Ensuite, la conservation de l'intensité des signaux d'absorption dans le temps est incertaine compte tenu des fluctuations des conditions physico-chimiques de synthèse beaucoup plus probables dans ce cas. Or, une évolution rapide de ces dernières lors de l'acquisition des spectres est susceptible de provoquer une déformation des profils de raie qui pourraient alors ne plus être ajustés convenablement. De même, un bruit trop important peut compromettre l'analyse correcte des signaux d'absorption.

Pour ces raisons, il était nécessaire de déterminer dans quelle mesure ces contraintes supplémentaires pouvaient affecter la technique de séparation de raies décrite précédemment. Pour répondre à ces interrogations, nous avons choisi d'étudier le spectre de l'ion moléculaire  $\text{ArH}_3^+$  observé pour la première fois au laboratoire par Bogey et col. [BOG87]. La structure de cet ion permet une éventuelle permutation par effet tunnel de ses atomes d'hydrogène. Ce degré de liberté se traduit par un dédoublement de certaines raies d'absorption ("splitting") qui a pu être mis en évidence expérimentalement pour les transitions les plus intenses de  $\text{ArH}_3^+$  et de plusieurs de ses substitutions isotopiques [BOL88].

Bogey et col. sont parvenus à résoudre le dédoublement des transitions  $10_{0,10} \rightarrow 11_{0,11}$  et  $11_{0,11} \rightarrow 12_{0,12}$  de  $\text{ArD}_3^+$  [BOG87]. Les fréquences et les intensités relatives des deux composantes de leur profil d'absorption ont pu être estimées en abaissant au maximum les pressions des gaz et le taux de modulation de la fréquence des sources.

Nous avons choisi de reprendre ces mesures et de les étendre à toutes les transitions du type  $J_{0,J} \rightarrow J+1_{0,J+1}$  comprises dans les domaines de fréquence des sources hyperfréquences où la puissance est suffisante pour permettre ces observations. Contrairement au cas précédent, les spectres ont été enregistrés dans des conditions expérimentales voisines de celles couramment adoptées lors de la recherche de molécules instables (tout en tenant compte des précautions nécessaires concernant la modulation énoncées antérieurement). Dans ces cas,

les dédoublements restent décelables visuellement, mais difficilement mesurables.

La figure 39 présente deux des spectres enregistrés et le résultat de leur analyse. L'intensité modeste des signaux d'absorption nous a conduit à adopter des constantes de temps d'acquisition comprises entre 0,3 et 1 seconde avec une résolution de 30 à 150 points/MHz.

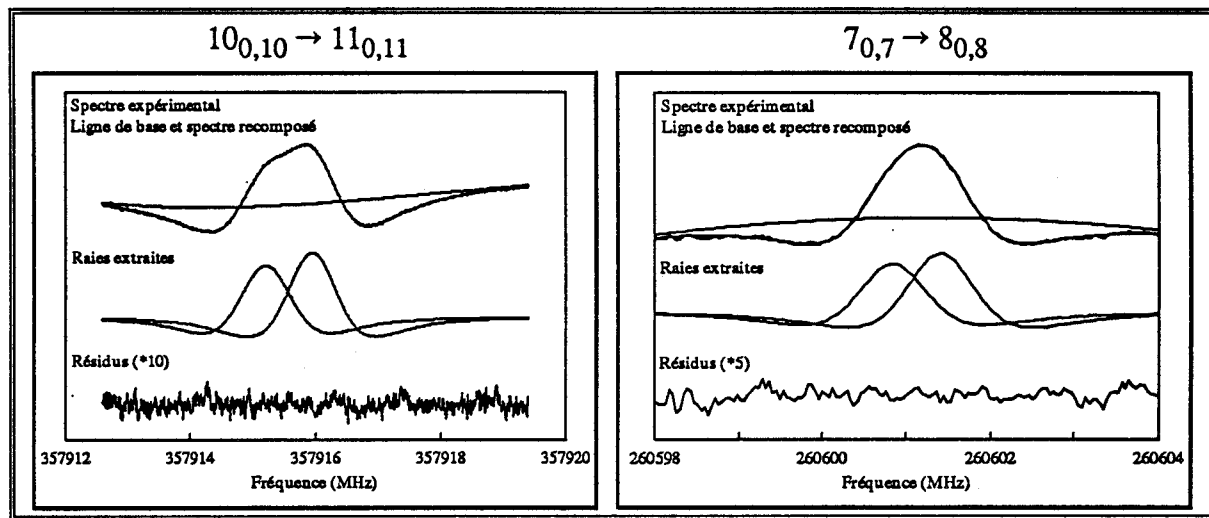


Figure 39: Etude du dédoublement de  $\text{ArD}_3^+$

On constate un accord excellent entre les spectres expérimentaux et recomposés, comparable à celui observé pour OCS et  $\text{CF}_3\text{CN}$ . Ce tableau récapitulatif donne les fréquences, les écarts de fréquence, et les rapports d'intensité  $\eta = I_E / I_A$  des composantes A et E:

Transition $J_{K_a, K_c} \rightarrow J'_{K'_a, K'_c}$	Fréquence $\nu_E$ (MHz)	Fréquence $\nu_A$ (MHz)	Rapp. d'int. $\eta = I_E / I_A$	Ecart $\Delta F$ (kHz) <sup>a</sup>
$7_{0,7} \rightarrow 8_{0,8}$	260600,837	260601,400	0,822	563
$10_{0,10} \rightarrow 11_{0,11}$	357915,207	357915,935	0,801 [0,8] <sup>b</sup>	728 [700] <sup>b</sup>
$11_{0,11} \rightarrow 12_{0,12}$	390271,630	390272,418	0,807 [0,8] <sup>b</sup>	788 [800] <sup>b</sup>
$12_{0,12} \rightarrow 13_{0,13}$	422580,373	422581,216	0,780	843
$13_{0,13} \rightarrow 14_{0,14}$	454837,299	454838,207	0,809	908

<sup>a</sup> La largeur à mi-hauteur  $\alpha$  des profils non dérivés des raies extraites est d'environ 2,2 MHz

<sup>b</sup> D'après [BOG87]

Ces mesures mettent en évidence l'évolution linéaire des écarts  $\Delta F$  des composantes en fonction du nombre quantique  $J$  pour les transitions  $J_{0,J} \rightarrow J+1_{0,J+1}$  (figure 40). Pour les observations précédentes, on a:

$$\Delta F \text{ (kHz)} = 160,5 + 57,12 J \pm 5 \quad \eta = 0,80 \pm 0,03$$

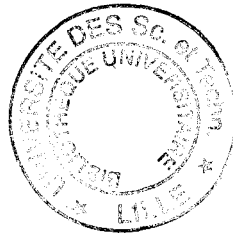
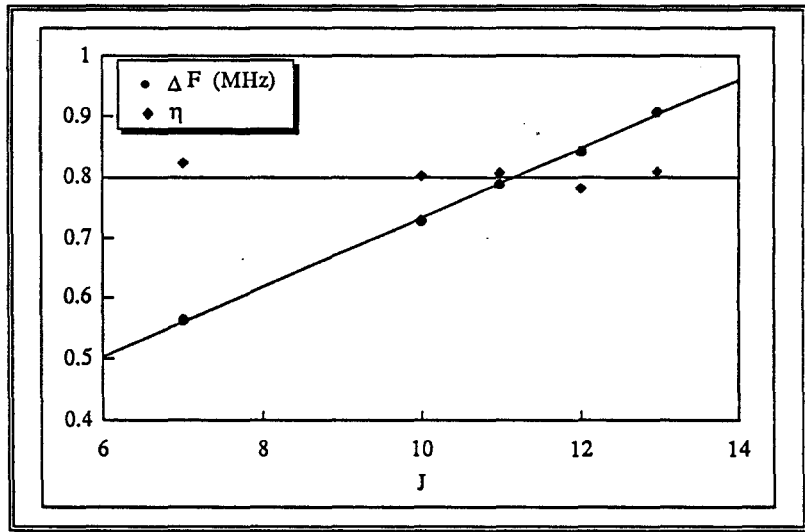


Figure 40: Evolution du dédoublement  $\Delta F$  de  $\text{ArD}_3^+$  en fonction de  $J$

Malheureusement, aucune étude théorique dans ce domaine n'a été menée, et ne peut par conséquent être confrontée à ces résultats expérimentaux. Néanmoins, la bonne concordance entre  $\Delta F$  et la droite de régression ( $\pm 5$  kHz) laisse peu de doute sur l'exactitude de ces mesures, et sur leur bonne précision. D'autre part, le rapport d'intensité  $\eta$  est en excellent accord avec sa valeur théorique 0,8 [BOG87].

Ces mesures se sont révélées être très reproductibles d'un enregistrement à un autre. On note ainsi que, malgré les vitesses de balayage assez faibles adoptées pour l'enregistrement de ces spectres, aucune évolution importante de la ligne de base ou de l'intensité des raies d'absorption n'est décelable.

En théorie, l'acquisition des spectres à traiter peut être réalisée indifféremment avec le programme de recherche de raie ou de mesure de fréquence par moyennage. Toutefois, l'utilisation de ce dernier pose problème dans la pratique.

Tout d'abord, dans ce mode de fonctionnement le spectromètre réalise des excursions rapides autour de la fréquence centrale du signal observé. Par conséquent, l'effet des temps de traînage de la chaîne de détection peut être important et affecter les profils. Pour éviter ces effets néfastes, il est nécessaire d'opérer un choix très judicieux et souvent délicat des constantes de temps des divers filtres de la chaîne de mesure. Malheureusement, le choix de faibles constantes de temps engendre une dégradation du rapport signal sur bruit des spectres, qui diminue elle même l'efficacité du moyennage.

Ensuite, certains de ces filtres, notamment au niveau de la boucle de stabilisation ont des caractéristiques (et donc des effets) difficilement mesurables, dont la modification peut perturber le bon fonctionnement du spectromètre.

Enfin, ce programme est conçu exclusivement pour l'enregistrement de spectres de faible

excursion, et par conséquent, n'est pas utilisable lorsque les signaux à analyser s'étendent sur une gamme de fréquence importante (cas de  $\text{CF}_3\text{CN}$ ).

Pour ces raisons, nous utilisons le programme de recherche de raie. Dans ce cas, l'élimination du bruit est obtenu par le choix d'une constante de temps élevée au niveau de la détection synchrone (0,1 à 3 secondes typiquement). Les effets des temps de réaction de l'ensemble de la chaîne de détection (déformation et décalage de fréquence), qui sont tous inférieurs à ces valeurs, sont évités par l'adoption d'un temps d'incrémentation de fréquence convenable.

Evidemment, la durée d'enregistrement des spectres devient alors assez importante. On peut donc redouter une évolution lente des signaux d'absorption durant la période d'acquisition, due à la modification de conditions expérimentales, en particulier dans le cas de molécules instables. L'analyse des profils de raie de  $\text{ArD}_3^+$  démontre que ceux-ci sont mineurs et n'affectent pas les profils de raie de façon significative. Ces résultats justifient donc ce mode d'acquisition qui a été utilisé pour l'ensemble des spectres présentés jusqu'à présent.

Une tentative de séparation des composantes des transitions  $10_{2,8} \rightarrow 11_{2,9}$  et  $10_{2,9} \rightarrow 11_{2,10}$ , pour lesquelles un dédoublement semblable est attendu, a été entreprise mais n'a pas abouti. Toutefois, la très faible intensité de ces raies réduisait fortement le rapport signal sur bruit des enregistrements et par conséquent la résolution en fréquence. Nous pouvons toutefois estimer que l'écart entre composantes est soit supérieur à 10 MHz, soit inférieur à 700 kHz.

Notons que la valeur plus élevée des écarts minimums résolus dans cette étude par rapport au cas précédent de  $\text{CF}_3\text{CN}$  provient d'une largeur nettement plus importante des profils d'absorption. En effet, s'agissant d'une espèce ionique très réactive, le temps de parcours moyen des molécules est nettement inférieur à celui d'une molécule stable. Par conséquent, l'élargissement collisionnel devient prépondérant; on a ainsi observé  $\alpha_L/\alpha_D \approx 5$ . D'autre part, la pression totale en cellule correspondant à l'intensité maximale des raies de  $\text{ArD}_3^+$  est élevée ( $\approx 10^{-1}$  mb). Elle contribue également à l'élargissement par pression des profils non dérivés qui possédaient une largeur à mi-hauteur  $\alpha$  voisine de 2,2 MHz.

L'ensemble de ces résultats met en évidence le bon fonctionnement de la technique de séparation de raies dans le cas de molécules instables comme dans le cas de molécules stables, et constitue un exemple d'application pour l'étude d'un mouvement de rotation interne.

### III.B.8. Perspectives

La technique de séparation de signaux que nous venons de décrire est tout à fait générale dans son principe. Elle est déjà appliquée dans de nombreux domaines de recherche et en particulier en spectroscopie. Son utilisation nécessite uniquement que les profils de raies soient peu affectés par le système de mesure utilisé pour leur détection.

D'une façon générale, il est nécessaire de disposer d'un spectromètre possédant:

- Une bonne linéarité de la sensibilité du dispositif de détection (variations lentes par rapport à la largeur des raies).
- Une bonne résolution en fréquence et en intensité (utilisation de profils doublement dérivés).

Nous avons été ainsi amenés à nous interroger sur les possibilités de son utilisation pour l'analyse de spectres obtenus récemment au laboratoire par détection optogalvanique. Quelques tests ont été réalisés sur des raies de  $\text{NH}_2$  et de l'oxygène atomique observées dans le proche infrarouge. Les profils de raies non dérivés (sans modulation de fréquence) ont été modélisés par l'approximation de Martin et Puerta [PUE81<sup>b</sup>]. Comme nous l'avons vu, son expression, particulièrement simple, permet des calculs très rapides.

L'accord obtenu lors de ces tests s'est révélé excellent, reproductible et prometteur quant aux possibilités d'utilisation de cette technique dans ce domaine. En particulier, ces mesures d'élargissement nous ont permis d'évaluer la température cinétique des gaz dans la décharge.

L'ensemble de cette étude donne un aperçu de l'aide à la détection que peut apporter une analyse par ajustement numérique. Dans notre cas, son utilisation est (actuellement) destinée exclusivement à la séparation des profils d'absorption.

Néanmoins, un procédé du même type a déjà été employé par Brown et col. [BRO85] pour la recherche de raies de faible intensité masquées par un niveau de bruit important. Ces auteurs sont parvenus à mettre en évidence son utilité pour confirmer la détection de plusieurs transitions de  $\text{H}^{15}\text{NC}$  dans des spectres astrophysiques bruyants.

Dans notre cas, les temps de calcul engendrés par ce type d'étude limitent son utilisation à des spectres de faible excursion, ou à des cas pour lesquels les fréquences des raies recherchées sont connues avec une bonne précision.



## IV. Résultats spectroscopiques





## IV.A. Etude de Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>



#### IV.A.1. Intérêt et travaux antérieurs

Depuis la fabrication des premières cellules photovoltaïques et la conception des circuits intégrés, les dépôts de silicium et de germanium amorphes hydrogénés (a-Si:H et a-Ge:H) ont acquis une grande importance technique et économique dans le domaine de la micro-électronique [CAR89]. Ainsi, de nombreuses recherches sont entreprises dans le but d'améliorer les performances de ces composants, et de développer de nouvelles applications [MAT87].

Les dépôts a-Si:H peuvent être obtenus au moyen de techniques très diverses. Les plus répandues sont la CVD ("Chemical Vapor Deposition"), la ECVD ("Enhanced Chemical Vapor Deposition") ou encore la PECVD ("Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition"). Tous ces procédés consistent à recouvrir un substrat des produits de décomposition d'un gaz constitué d'espèces contenant du silicium et de l'hydrogène. Il s'agit le plus souvent du silane ( $\text{SiH}_4$ ), du disilane ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ), mais aussi parfois du tétrafluorure de silicium ( $\text{SiF}_4$ ), ou encore d'autres composés tels que  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiHCl}_3$ , ... combinés ou non à de l'hydrogène. Leur dissociation est notamment obtenue par pyrolyse, par décharge électrique, par décharge radiofréquence ("DC / RF glow discharge", "RF / Cathodic sputtering", ...).

D'une façon analogue, les couches minces a-Ge:H peuvent être réalisées par ces mêmes techniques à partir du germane  $\text{GeH}_4$ , du tétrafluorure de germane  $\text{GeF}_4$  (+ $\text{H}_2$ ), etc.

Enfin, le silicium et le germanium peuvent être combinés en vue de l'obtention de dépôts a-SiGe:H possédant un gap étroit permettant, en particulier, la conception de cellules photovoltaïques dotées d'un facteur de conversion élevé [MAC85]. On peut utiliser pour cela  $\text{SiGeH}_6$ , ou un mélange des gaz précités.

Ce contexte explique l'intérêt grandissant porté à la modélisation théorique de l'ensemble des processus physico-chimiques liés à la décomposition du silane et du germane, et à la déposition de leurs produits de dissociation [JAS87]. Malheureusement, dans la pratique, les études de ce type se révèlent être d'une grande complexité. En effet, à l'image de notre technique de synthèse par décharge électrique ("glow discharge"), les procédés de CVD constituent des systèmes dynamiques, hors équilibre, basés sur des réactions chimiques interdépendantes entre des espèces instables et très réactives. La situation peut devenir plus critique encore lorsque plusieurs gaz sont employés simultanément, notamment en vue de l'obtention de dépôts dopés (bore, phosphore, arsenic, ...).

Cette difficulté freine l'avancée des approches théoriques dans ce domaine, et explique, qu'en dépit de l'importance de la CVD, la caractérisation ou l'amélioration de ses performances fassent fréquemment appel à une démarche phénoménologique. Celle-ci rend généralement

compte de l'évolution des caractéristiques des films en fonction des conditions expérimentales employées. On peut ainsi répertorier les propriétés infrarouges, optiques, électroniques, ... des semi-conducteurs en fonction de la température du substrat, des gaz, de leur pression, ... [MAC85, DE90].

De fait, peu de données fondamentales sont actuellement disponibles dans ce domaine. Or, dans la pratique, cette approche empirique présente l'inconvénient de ne permettre qu'une modélisation rudimentaire (parfois contradictoire) des mécanismes de déposition, et donc de n'autoriser qu'une prévision approximative des caractéristiques des films réalisés. En fait, seule une compréhension fine et précise des principes microscopiques de la CVD peut permettre d'atteindre des performances optimales et contrôlées. Pour cela, il est capital de parvenir à identifier les mécanismes réactionnels pertinents pour la croissance de dépôts, et surtout de connaître leur influence sur les propriétés macroscopiques de ces derniers.

La qualité des calculs théoriques *ab initio* actuels permet d'aborder ce type de problème, et de nombreux groupes de recherches s'investissent dans cette tâche. Coltrin et col. ont ainsi proposé un modèle thermochimique comportant plus de vingt réactions pour la modélisation de la croissance de film a-Si:H dans un mélange de silane et d'hydrogène [COL86]. Cette étude prévoit la participation de nombreux radicaux du type  $\text{Si}_x\text{H}_y$  ( $x \leq 2$ ), dont  $\text{Si}_2\text{H}_2$ , dans les processus de déposition. Plus généralement, on constate que cette molécule apparaît dans de nombreux travaux dans ce domaine [HO86, ROB86].

L'élaboration de schémas réactionnels de ce genre repose principalement sur le calcul des énergies de formation des différentes espèces chimiques introduites dans le modèle, ainsi que sur les vitesses de réaction entre ces dernières. Pour cela, il est nécessaire de parvenir à identifier chacun des trajets chimiques suivis par le système pour mener à la synthèse ou à la dissociation des molécules. Ceci signifie que la connaissance des énergies de formation absolues des formes les plus stables ne suffit pas. Ce type d'étude nécessite également la prise en compte des différents isomères d'une même molécule, et également des états de transition.

Ainsi, l'intérêt des théoriciens spécialistes des calculs *ab initio* de structures et d'énergie s'est progressivement porté sur l'étude des isomères de molécules susceptibles d'intervenir en CVD, et plus particulièrement sur les espèces silicées. Ces travaux très diversifiés ont notamment porté sur  $\text{Si}_2\text{H}_n$  [HO86, CUR91],  $\text{SiH}_3$  [ROB83],  $\text{Si}_2\text{H}$  [SAX90],  $\text{Ge}_2\text{H}_2$  [GRE90],  $\text{Si}_2\text{F}_2$  [HO90, COL94], .... et donc sur  $\text{Si}_2\text{H}_2$ .

---

Les premières investigations théoriques portant sur cette molécule furent menées par Wirsam [WIR72], et Blustin [BLU76]. Par analogie avec l'équivalent carboné  $\text{C}_2\text{H}_2$ , ces auteurs ont calculé la structure de  $\text{Si}_2\text{H}_2$  dans une configuration linéaire, et l'ont présenté

comme étant la configuration la plus stable de  $\text{Si}_2\text{H}_2$ .

Ces travaux furent rapidement mis en défaut, en particulier par Snyder et col. [SNY82] qui identifièrent cinq isomères de  $\text{Si}_2\text{H}_2$ , dont le moins stable est représenté par la forme linéaire I, et le plus stable par la forme disilavinylidène IX (figure 41, p. 110). Néanmoins, une réévaluation de cette répartition énergétique par Lischka et Köhler [LIS83] montra que la forme XI doublement pontée représentait en fait l'isomère le plus stable de cette molécule. Ce résultat remarquable fut confirmé, puis complété par la découverte de nouveaux isomères et le calcul de leurs modes de vibration par Binkley [BIN84].

Par la suite, de nombreux travaux additionnels permirent une amélioration significative de l'évaluation des écarts énergétiques entre ces différents isomères [KAL84, CLA86]. En particulier, ils autorisèrent l'étude du réarrangement des structures stables par l'intermédiaire des formes de transition. C'est ainsi que Koseki et Gordon purent mettre en évidence l'existence de la forme simplement pontée (VIII) comme état de transition [KOS89].

L'une des études les plus complètes de  $\text{Si}_2\text{H}_2$  a été réalisée par Colegrove et Schaefer [COL90] qui, de plus, ont présenté une rétrospective de la plupart des travaux antérieurs particulièrement nombreux et controversés portant sur cette molécule. L'analyse de ces investigations, leur a permis d'identifier la cause principale des difficultés rencontrées lors des nombreuses tentatives de calcul des structures et/ou de la stabilité relative des différents isomères de cette molécule. Conformément aux observations antérieures de Lischka et Köhler [LIS83] lors de leur découverte du minimum énergétique de la forme doublement pontée XI (figure 41, p. 110), ils purent mettre en évidence l'importance capitale du choix d'une base étendue d'orbitales atomiques (OA), et surtout de la prise en compte de la corrélation par des calculs d'interaction de configuration ("CI") pour une convergence correcte des calculs théoriques.

En tenant compte de cette nécessité, Colegrove et Schaefer sont parvenus à montrer que la forme simplement pontée, jusqu'alors présentée comme un état de transition au niveau SCF avec une base DZP, devenait un minimum d'énergie avec une base TZ2P. De même, bien que ce même résultat puisse être obtenu au niveau CISD pour l'une ou l'autre des bases précédentes, seule la base TZ2P permet une estimation précise des structures et de la répartition énergétique des différents isomères [COL90]. La figure 41 (p. 110) présente les structures calculées par Colegrove et Schaefer pour 11 isomères de  $\text{Si}_2\text{H}_2$  au niveau CISD/TZ2P. Ils comprennent les états de transitions VII et X respectivement entre les formes IX  $\rightarrow$  VIII et VIII  $\rightarrow$  XI.

L'examen de ces structures permet de s'apercevoir de la nature très différente des liaisons chimiques issues du silicium et du carbone. La plus flagrante est l'absence d'une liaison

Figure 41: Structure des principaux isomères de  $\text{Si}_2\text{H}_2$  d'après [COL90], [GRE92a].

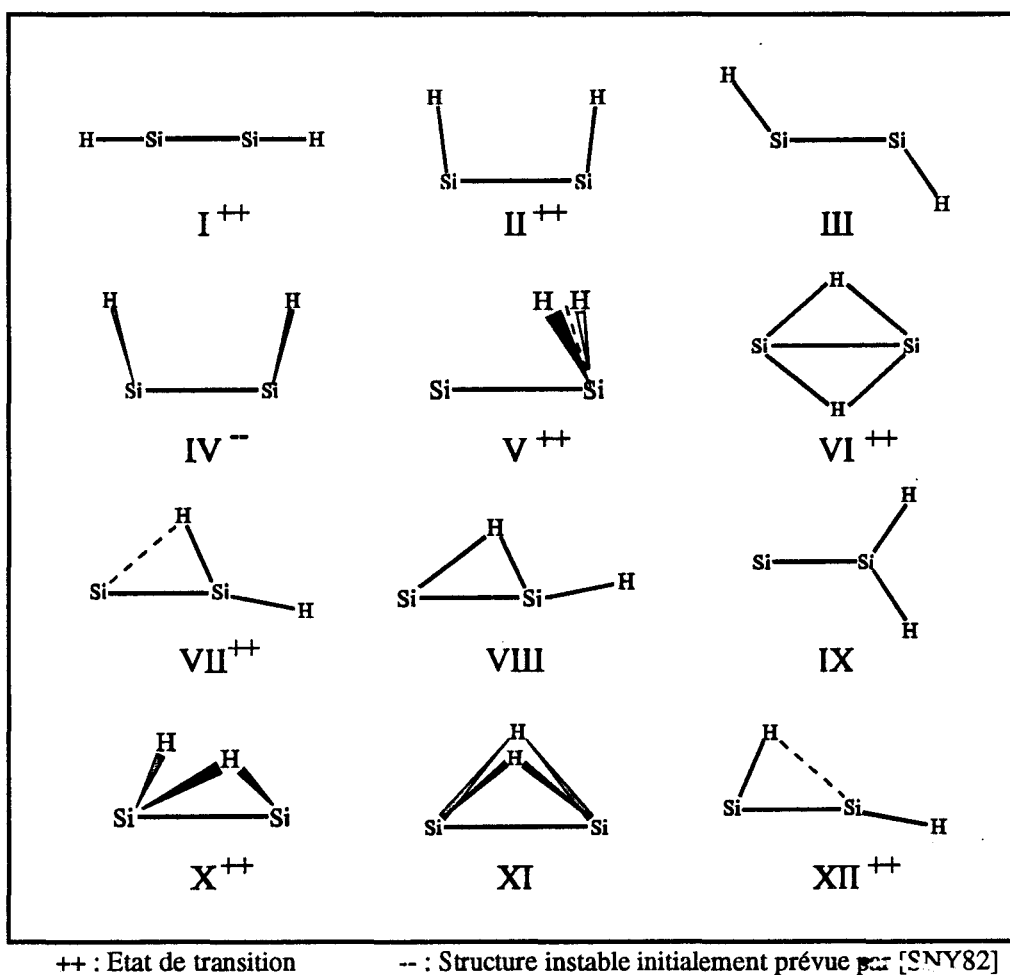
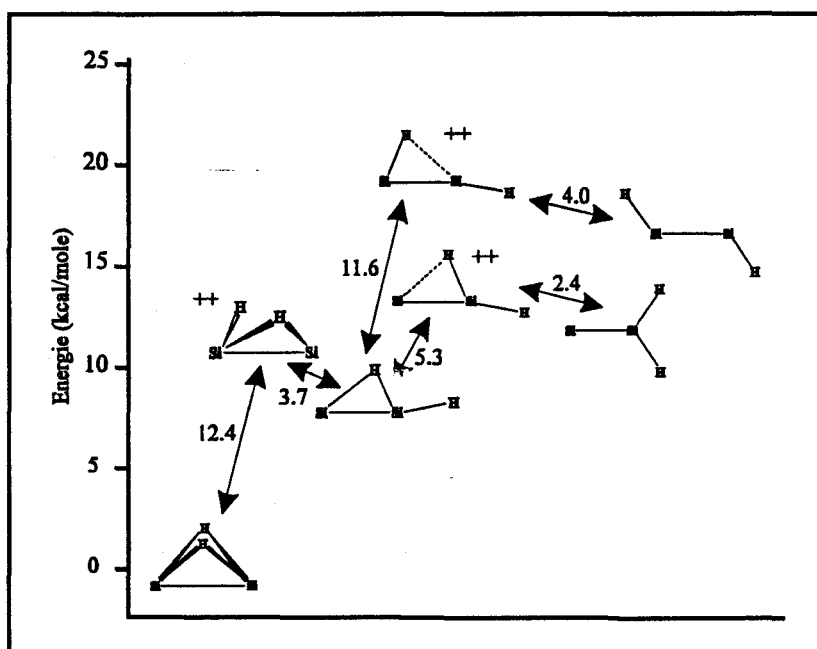


Figure 42: Répartition énergétique des principaux isomères de  $\text{Si}_2\text{H}_2$  d'après [GRE92a].

(++ = Etat de transition)



triple  $\text{Si}\equiv\text{Si}$  ou d'une structure linéaire pour l'isomère le plus stable de  $\text{Si}_2\text{H}_2$  contrairement au cas de la forme carbonée équivalente  $\text{C}_2\text{H}_2$ , ou plus généralement de nombreux hydrocarbures.

Ce contraste est assez frappant dans le sens où le carbone et le silicium sont deux atomes du même groupe (IV). Leurs orbitales de valence directement impliquées dans l'établissement des liaisons chimiques sont donc du même type, et devraient donner lieu à un comportement chimique voisin. Or, la figure 41 (p. 110) prouve qu'en réalité le silicium ne donne pas lieu à des liaisons triples pourtant très courantes pour le carbone. Par contre, cet élément semble favorable à la création de liaisons pontées qui sont très singulières pour les molécules carbonées ( $\text{C}_2\text{H}_3^+$  est l'une des rares exceptions).

L'une des hypothèses avancées pour expliquer ce contraste repose sur les différences entre les structures électroniques de coeur du carbone et du silicium [KUT84].

Ainsi, le carbone est un élément du premier rang de la classification périodique, il possède une structure électronique  $1s^2 2s^2 2p^2$ . La couche  $1s(\text{C})$  représente le coeur de l'atome, et  $2s 2p(\text{C})$  les couches de valence. Par ailleurs, le silicium se caractérise par une configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ , dont les orbitales de coeur sont représentées par  $1s 2s 2p(\text{Si})$ .

L'extension totalement symétrique de l'orbitale de coeur  $1s(\text{C})$ , favorise l'hybridation s-p des couches de valence  $2s 2p(\text{C})$  et privilégie la création d'une liaison triple ( $2\sigma^2 1\pi^4$ )  $\text{C}\equiv\text{C}$  et de liaisons simples  $\sigma^2$  avec les atomes d'hydrogène.

Au contraire, les orbitales  $2p(\text{Si})$  ne donnent pas aux orbitales de coeur du silicium une symétrie comparable. D'autre part, les calculs ab initio montrent que l'orbitale de valence  $3s(\text{Si})$  de cet atome est plus "contractée" que l'orbitale  $2s(\text{C})$ , c'est à dire plus difficilement excitable. De ce fait, bien que les orbitales  $3p(\text{Si})$  restent favorables à une hybridation, les études théoriques tendent à montrer que les couches  $3s(\text{Si})$  s'opposent à la création d'une liaison  $\sigma$ , et engendrent préférentiellement une paire d'électrons non appariés.

Koseki et Gordon [KOS89] ont schématisé de façon simple l'établissement des liaisons dans la forme doublement pontée XI la plus stable de  $\text{Si}_2\text{H}_2$  en utilisant la représentation d'orbitales moléculaires localisées. Dans ce modèle, les orbitales  $3s^2$  ne donnent lieu à aucune hybridation, et seuls les électrons  $3p^2$  sont impliqués dans les liaisons. Les électrons  $3p_z$  de chacun des atomes de silicium participent à la création d'une liaison  $\sigma$  le long de l'axe Si-Si. Le deuxième électron de la couche  $3p$  ( $3p_x$  par exemple) d'un des atomes de silicium se combine à l'orbitale  $1s$  d'un atome d'hydrogène et à l'orbitale vide  $3p_x$  du second atome de silicium pour former une liaison  $\pi$  à trois centres et deux électrons Si-H-Si ( $3c/2e$ ). Une seconde liaison pontée Si-H-Si ( $3c/2e$ ) peut être créée de façon équivalente à partir des orbitales  $3p_y-1s-3p_y$  des atomes de silicium et d'hydrogène.

Dans ce modèle, la liaison Si-Si est formée d'une liaison  $\sigma$  et de deux liaisons  $\pi$  ( $3c/2e$ ) approximativement équivalentes à deux demi-liaisons. Si-Si peut donc être considérée comme une double liaison, et on constate effectivement que sa longueur, égale à 2,216 Å (isomère XI), est bien voisine de la valeur caractéristique de cette dernière.

Selon Koseki et Gordon [KOS89], l'établissement d'une liaison pontée de ce type permet une meilleure stabilisation des liaisons  $\pi$  par l'intermédiaire du recouvrement de l'orbitale de l'atome d'hydrogène. Cette interprétation permet effectivement de retrouver qualitativement et approximativement le classement énergétique des structures de quelques isomères de  $\text{Si}_2\text{H}_2$  [COL86].

On constate ainsi que la structure de la forme XI permet un recouvrement maximum des deux orbitales orthogonales  $p_x$  et  $p_y$  par l'intermédiaire des orbitales  $1s$  des atomes d'hydrogène situés dans leur plan, c'est à dire à environ  $90^\circ$ . On peut effectivement constater que l'angle  $\text{H}(\text{Si}_2)\text{H}$  est proche de cette valeur (figure 41, p. 110).

Inversement, la forme linéaire  $\text{H-Si-Si-H}$  représente la configuration où l'intersection des orbitales  $1s(\text{H})-3p(\text{Si})$  est la moins forte, et est donc en principe la moins apte à permettre cette stabilisation. Les calculs de Colegrove et Schaefer [COL90] montrent effectivement (comme de nombreux travaux antérieurs) que cet isomère est le moins stable. Ces observations s'étendent aux formes non pontées II et IX qui figurent parmi les plus hautes en énergie (figure 42, p. 110).

Bien que simpliste, cette représentation permet d'appréhender l'origine des différences entre les structures de  $\text{C}_2\text{H}_2$  et  $\text{Si}_2\text{H}_2$ . Elle justifie l'absence d'un équivalent carboné de l'isomère XI doublement ponté de  $\text{Si}_2\text{H}_2$  ou inversement d'un équivalent silicé de la forme linéaire de l'acétylène en tant que structure la plus stable.

Notons que l'électronégativité assez différentes du carbone et du silicium (2,5 et 1,8 (Pauling)) ne peuvent que renforcer les différences de comportement chimique de ces éléments. Enfin, l'obtention de géométries (stables) pontées du même type pour  $\text{Si}_2\text{H}_4$  [TRI90] et d'autres espèces silicées hydrogénées ( $\text{Si}_2\text{H}_3^+$  [CUR91]), inexistantes pour leurs équivalents carbonés, généralise ces constatations. Evidemment, ce modèle est très qualitatif, et seuls des calculs *ab initio* poussés sont à même de donner une interprétation fine de la nature des liaisons et de leur origine.

Nous avons brièvement exposé les multiples investigations à des niveaux de théorie élevés qui ont été nécessaires pour atteindre une analyse détaillée des différents isomères de  $\text{Si}_2\text{H}_2$ . Toutefois, malgré ce grand intérêt des théoriciens pour cette molécule et l'étude très complète de Colegrove et Schaefer [COL90], aucune détection expérimentale ne permettait de valider ces travaux.



Finalement, en 1991, puis 1992, les recherches menées au laboratoire en vue de l'identification des molécules instables présentes dans un plasma de silane ont permis de découvrir fortuitement les isomères doublement (IX) et simplement pontés (VIII) de  $\text{Si}_2\text{H}_2$  qui sont les formes les plus stables.

Ces identifications ont encouragé Grev et Schaefer [GRE92<sup>a</sup>] à entreprendre de nouveaux calculs sur plusieurs isomères de cette molécule à un degré de théorie supérieur à tous les précédents (CCSD(T)). Leurs prévisions se sont révélées être en bon accord avec les résultats expérimentaux. Ces auteurs ont également recalculé la répartition énergétique des principaux isomères de  $\text{Si}_2\text{H}_2$ . La forme simplement pontée (VIII) se situe 8,7 kcal/mole au dessus de la forme doublement pontée (IX), tandis que ces deux états sont séparés par une barrière de 3,7 kcal/mole, dont le sommet correspond à la forme de transition X (figure 42, p. 110). De même, Hühn et col. [HUH93] ont calculé les fréquences de vibration de la forme doublement pontée permettant l'observation de son spectre infrarouge.

Nous présentons ici les travaux qui ont permis d'aboutir à l'identification au laboratoire de ces deux isomères et les données spectroscopiques déduites des observations.

## IV.A.2. L'étude au laboratoire de Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

### IV.A.2.a) La forme doublement pontée de Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

#### IV.A.2.a.1) L'identification

L'identification de la forme doublement pontée Si(H<sub>2</sub>)Si a été réalisée au laboratoire par Bogey et col. [BOG91] dans un plasma de silane (SiH<sub>4</sub>) et d'argon. Elle fut obtenue par la détection "accidentelle" d'une branche Q de type  $\mu_c$ . Les caractéristiques des spectres (statistique de spin) couplées aux tests du comportement chimique des raies observées, et aux nombreux résultats théoriques ont rapidement abouti à l'identification de l'isomère doublement ponté de Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> [BOG91].

Cette analyse a été par la suite confirmée sans ambiguïté par l'observation des isotopomères <sup>28</sup>Si(H<sub>2</sub>)<sup>28</sup>Si, <sup>29</sup>Si(H<sub>2</sub>)<sup>28</sup>Si, et <sup>30</sup>Si(H<sub>2</sub>)<sup>28</sup>Si. Les tables 5, 6 et 7 (p. 185, 187, 187) présentent l'ensemble des mesures de fréquences réalisées. Les constantes moléculaires correspondantes ont été calculées à partir de la réduction A du Hamiltonien de Watson [WAT77]. Leurs valeurs sont regroupées dans la table 8 (p. 122). Elles sont en excellent accord avec les constantes expérimentales calculées par Grev et Schaefer [GRE92<sup>a</sup>], Hühn et col. [HUH93], et Csaszar [BOG94] à de très hauts niveaux de théorie (table 9, p. 123).

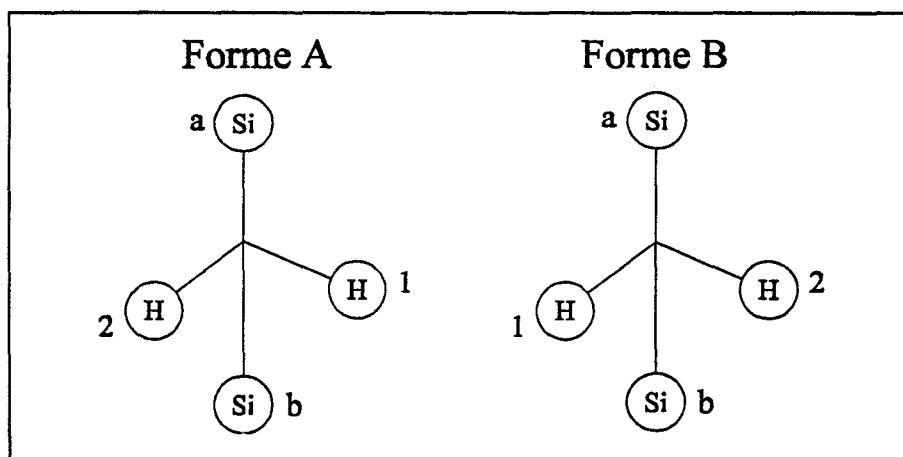
Le calcul de la structure par substitution  $r_s$  de Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> nécessitait également l'identification de la forme isotopique <sup>28</sup>Si(D<sub>2</sub>)<sup>28</sup>Si qui n'avait pu être obtenue jusqu'alors. Par conséquent, seule la structure  $r_0$  évaluée directement à partir des moments d'inertie des différentes substitutions isotopiques en <sup>28</sup>Si, <sup>29</sup>Si et <sup>30</sup>Si était calculable. Cette dernière ne permettait toutefois pas une comparaison directe avec les structures à l'équilibre  $r_e$  prévues théoriquement [COL90, GRE92<sup>a</sup>, HUH93].

Nous avons donc entrepris la recherche de l'isotopomère Si<sub>2</sub>D<sub>2</sub> en vue de compléter cette étude. Ces travaux nécessitaient le remplacement du silane SiH<sub>4</sub> par sa forme deutérée SiD<sub>4</sub>. Compte tenu du coût élevé de ce dernier, sa synthèse a été réalisée en laboratoire à l'Université de Rennes (voir annexe B p. 200).

Les constantes rotationnelles approchées de Si<sub>2</sub>D<sub>2</sub> ont été déduites de la structure  $r_0$  [BOG91]. La précision des mesures antérieures a permis une identification rapide des signaux d'absorption recherchés. Les fréquences des raies observées sont indiquées dans la table 10 (p. 188). La table 8 (p. 122) présente les constantes moléculaires obtenues de façon analogue au cas précédent (réduction A du Hamiltonien de Watson), qui comme celles de Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> sont en bon accord avec les calculs ab initio (table 9, p. 123).

#### IV.A.2.a.2) Analyse des spectres

Le groupe Complet de Permutation-Inversion Nucléaire  $G_8^{(CPIN)}$  de  $Si_2H_2$  est constitué des 8 opérations  $\{E, (12), (ab), (12)(ab), E^*, (12)^*, (ab)^*, (12)(ab)^*\}$  où a,b et 1,2 désignent respectivement les atomes de silicium et d'hydrogène, et \* l'inversion. La structure "papillon" de  $Si_2H_2$  donne à cette molécule deux configurations A et B non superposables:



Le passage d'une forme à l'autre s'effectue par un mouvement d'inversion par effet tunnel.

#### ⇨ Cas de $^{28}SiH_2$

Le groupe  $G_8$  est isomorphe au groupe  $D_{2h}$  qui est le groupe de symétrie de  $Si_2H_2$  dans la configuration plane (lorsque la molécule traverse la barrière de potentiel séparant les formes A et B).

Les configurations d'équilibre A et B ont pour groupe ponctuel  $C_{2v}$ , sous-groupe de  $D_{2h}$ , qui représente le groupe de symétrie de  $Si_2H_2$  en l'absence du mouvement d'inversion.

La table de corrélation inverse entre  $C_{2v}$  et  $D_{2h}$  s'écrit:

$C_{2v}$	$D_{2h}$
$A_1$	$A_g \oplus B_{3u}$
$A_2$	$A_u \oplus B_{3g}$
$B_1$	$B_{1g} \oplus B_{2u}$
$B_2$	$B_{1u} \oplus B_{2g}$

Les représentations  $\Gamma_R$  engendrées par les différentes fonctions d'onde rotationnelles s'écrivent dans  $C_{2v}$ <sup>1</sup>:

$K_a$	$K_c$	$\Gamma_R$
e	e	$A_1$
e	o	$B_1$
o	e	$A_2$
o	o	$B_2$

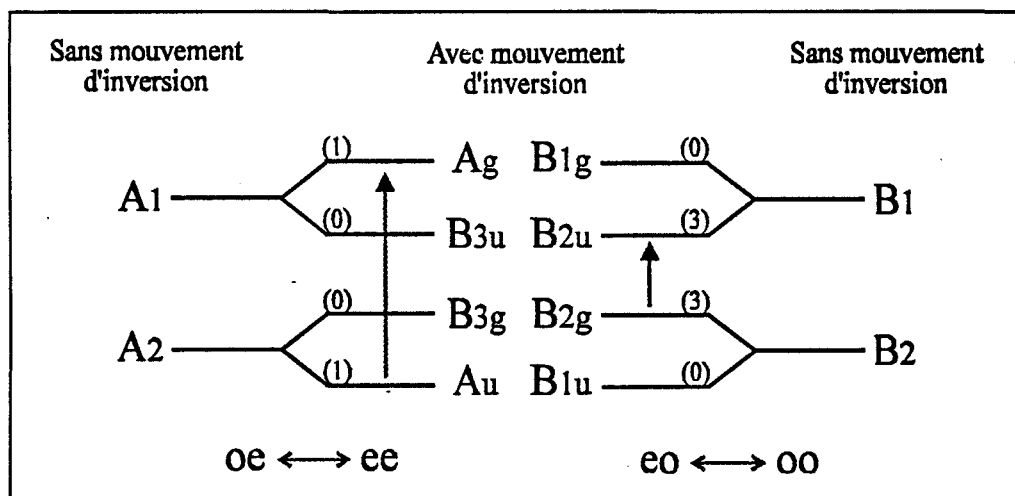
Les fonctions d'onde de spin nucléaire engendrent pour leur part la représentation:

$$\Gamma_S = 3 A_g \oplus B_{2u} \text{ du groupe } \mathcal{D}_{2h}$$

Enfin, les propriétés de symétrie de cette forme isotopique imposent à la fonction d'onde totale  $\Gamma_T$  de  $^{28}\text{Si}_2\text{H}_2$  de se transformer sous l'action des opérations de symétrie comme l'une des deux représentations irréductibles:

$$\Gamma_T = B_{2g} \text{ ou } B_{2u}$$

On en déduit simplement le diagramme indiquant le poids statistique des niveaux rotationnels (en parenthèses), et les règles de sélection:



<sup>1</sup> Afin de simplifier les notations, nous adopterons la notation e ("even") pour pair et o ("odd") pour impair.

⇨ Cas de  $^{28}\text{SiD}_2$

Les fonctions d'onde rotationnelles de cet isotopomère possèdent les mêmes propriétés de symétrie que  $^{28}\text{Si}_2\text{H}_2$ .

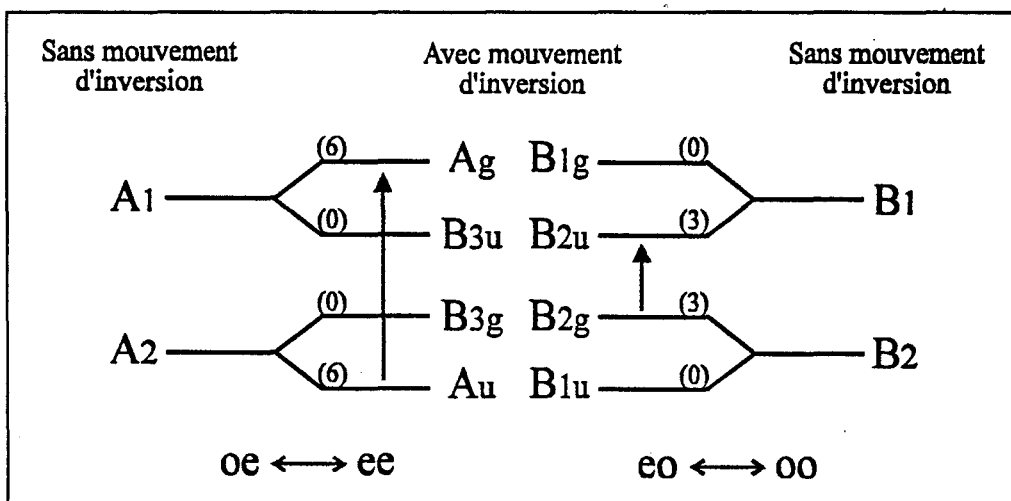
Les fonctions d'onde de spin nucléaire engendrent la représentation:

$$\Gamma_S = 6 A_g \oplus 3 B_{2u} \text{ dans } \mathcal{D}_{2h}$$

D'autre part, les propriétés de symétrie de cette forme isotopique imposent à la fonction d'onde totale de  $^{28}\text{SiD}_2$  de se transformer sous l'action des opérations de symétrie comme l'une des deux représentations irréductibles:

$$\Gamma_T = \Gamma_S \otimes \Gamma_R = A_g \text{ ou } A_u$$

On en déduit le diagramme indiquant le poids statistique des niveaux rotationnels (entre parenthèses), et les possibilités de transitions:



⇨ Cas de  $^{29}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$  et  $^{30}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$

Ces isotopomères possèdent un groupe CPIN noté  $\mathcal{G}_4$  constitué des opérations  $\{E, (12), E^*, (12)^*\}$  isomorphe à  $C_{2v}$ . En l'absence de mouvement d'inversion, le sous-groupe de symétrie  $C_S$  des formes A et B est constitué des opérations  $\{E, (12)^*\}$ .

La table de corrélation inverse de  $C_S$  vers  $C_{2v}$  s'écrit:

$C_S$	$C_{2v}$
A	$A_1 \oplus B_1$
B	$A_2 \oplus B_2$

Les représentations  $\Gamma_R$  engendrées par les différentes fonctions d'onde rotationnelles dans  $C_S$  sont:

$K_a$	$K_c$	$\Gamma_R$
e	e	A
e	o	A
o	e	B
o	o	B

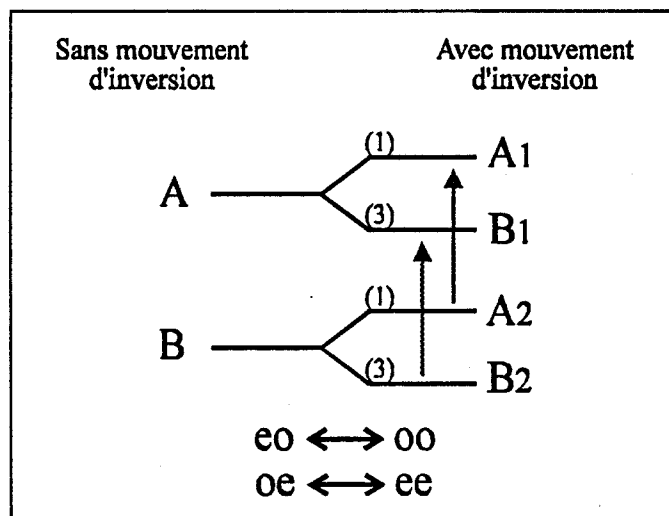
Les fonctions de spin nucléaire engendrent la représentation:

$$\Gamma_S = 3 A_1 \oplus B_2 \text{ dans } C_{2v}$$

D'autre part, la fonction d'onde totale de  $^{29}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$  et  $^{30}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$  se comporte comme l'une des deux représentations irréductibles:

$$\Gamma_T = \Gamma_S \otimes \Gamma_R = B_1 \text{ ou } B_2$$

On en déduit le diagramme indiquant le poids statistique des niveaux rotationnels (en utilisant les deux tables de corrélation citées précédemment), et les possibilités de transitions:



## ➔ Récapitulatif

Les règles de sélection des transitions  $J_{K_a, K_c} \rightarrow J'_{K'_a, K'_c}$  et le poids statistique des composantes des doublets (a:b) issus de l'inversion sont résumés dans ce tableau:

Rapport d'intensité	$^{28}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$	$^{29}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$ $^{30}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$	$^{28}\text{Si}(\text{D}_2)^{28}\text{Si}$
$\frac{eo \leftrightarrow oo}{oe \leftrightarrow ee}$	$\frac{3:0}{1:0}$	$\frac{3:1}{3:1}$	$\frac{3:0}{6:0}$

a : b indique les poids statistiques des composantes a et b des doublets issus du mouvement d'inversion de la molécule

On constate que seules les espèces  $^{29}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$  et  $^{30}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$  donnent lieu à un dédoublement des transitions rotationnelles avec un rapport d'intensité 1/3.

L'importance de ce dédoublement est déterminé par la hauteur de la barrière énergétique à franchir pour permettre le mouvement d'inversion entre les formes A et B. La forme plane de la molécule de symétrie  $C_{2v}$  représente le sommet énergétique de cette barrière. Les calculs de Grev et Schaefer [GRE92<sup>a</sup>] fixent la valeur de cette dernière à 10,8 kcal/mole ( $3780 \text{ cm}^{-1}$ ). Des calculs récents de Csaszar [BOG94] conduisent à une valeur de  $3940 \pm 250 \text{ cm}^{-1}$ .

Cette valeur est suffisamment faible pour induire un dédoublement des transitions rotationnelles. Celui-ci n'a pu être mis en évidence expérimentalement, ce qui n'est pas surprenant compte tenu de la faible intensité du spectre observé pour une abondance naturelle des isotopes  $^{29}\text{Si}$  et  $^{30}\text{Si}$ . L'utilisation de silane enrichi isotopiquement pourrait éventuellement permettre une investigation plus poussée de ce problème, mais son coût particulièrement élevé écarte cette possibilité. Néanmoins, le bon ajustement des raies observées avec le Hamiltonien de Watson tend à montrer que ce dédoublement doit être très faible.

### IV.A.2.a.3) Conditions expérimentales

L'intensité maximale des signaux d'absorption a été obtenue dans les conditions expérimentales suivantes:

#### Pressions partielles des gaz

Ar	:	$2,5 \cdot 10^{-2}$	mb
$\text{SiH}_4 / \text{SiD}_4$	:	$4,0 \cdot 10^{-2}$	mb

### Caractéristiques de décharge

Décharge positive en régime "anormal" (forte tension et faible courant)

Tension : 3-4 kV

Intensité : 20 mA

### Refroidissement à l'azote liquide

Température comprise entre 100 et 150 K

### Spectre typique

Moment dipolaire:  $\mu \approx 0,45$  D [COL92]

Transition:

$12_{1,12} \rightarrow 12_{2,10}$  à 452979,619 MHz

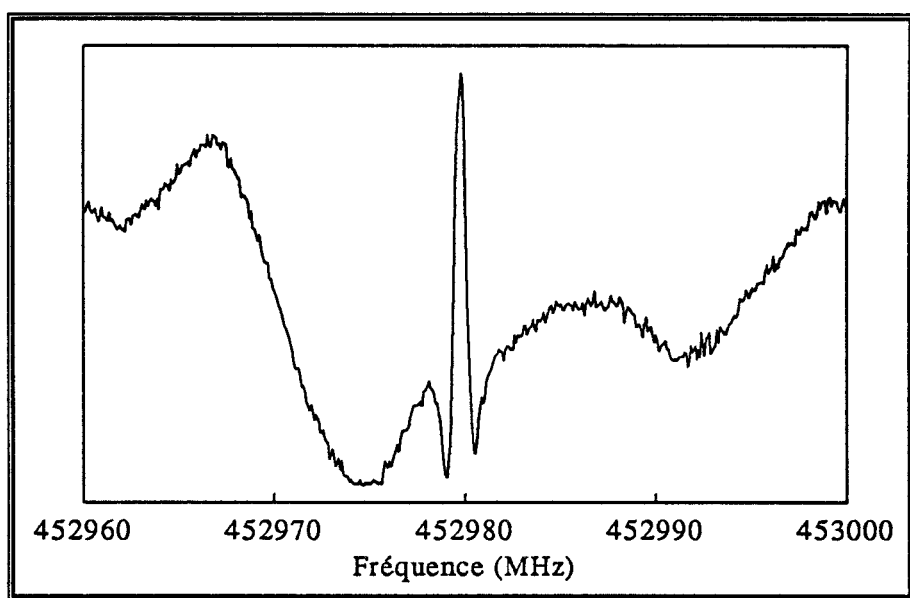


Figure 43: Spectre typique de la forme doublement pontée de  $\text{Si}_2\text{H}_2$

#### IV.A.2.a.4) Calculs de structure

Le calcul d'une structure moléculaire peut être effectué précisément par la méthode de substitution proposée par Kraitchman [KRA53]. Cette technique permet de déduire la position d'un atome par rapport au centre de masse de la molécule à partir des variations des moments d'inertie provoquées par son remplacement par un isotope.

L'observation des 4 isotopomères  $^{28}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$  et  $^{28}\text{Si}(\text{D}_2)^{28}\text{Si}$  permet l'utilisation de cette technique. Les paramètres obtenus sont indiqués et comparés aux principaux résultats des calculs ab initio dans la table 11 (p. 123) et sur la figure 44.



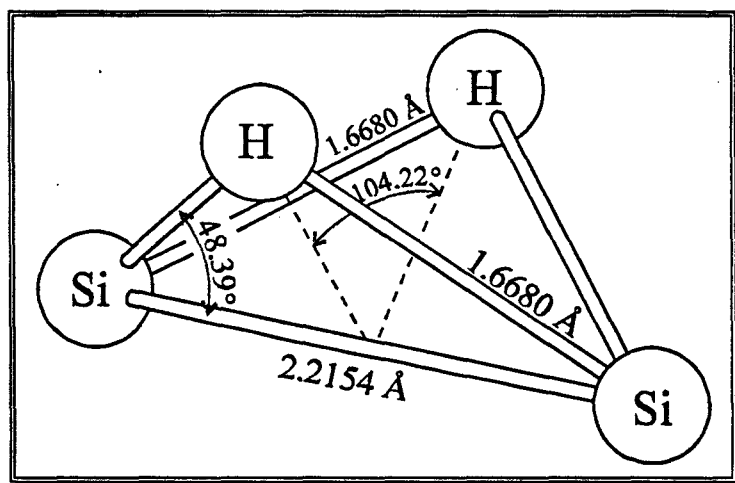


Figure 44: Structure  $r_s$  de  $^{28}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$

L'examen de la table 9 (p. 123) montre que les calculs réalisés au niveau CISD par Colegrove et Schaefer [COL90] sont les plus aptes à rendre compte de la structure déduite des constantes moléculaires rotationnelles expérimentales, bien que les calculs de Grev et Schaefer [GRE92<sup>a</sup>] correspondent à un niveau de théorie supérieur pour une même base. En l'occurrence, on s'aperçoit que les calculs au niveau CCSD(T) surestiment systématiquement les longueurs de liaisons (table 11, p. 123).

En fait, on constate généralement que pour les molécules "classiques" et pour une base donnée, l'augmentation du niveau de calcul conduit à une augmentation des longueurs de liaison. Inversement, l'extension des bases de calcul à un même niveau de théorie tend à provoquer leur diminution.

L'utilisation de la méthode CCSD(T) par Grev et Schaefer permet d'obtenir une excellente précision sur les énergies relatives des isomères de  $\text{Si}_2\text{H}_2$ , les hauteurs de barrières énergétiques, et leurs énergies de formation absolues. On constate en effet dans la pratique que cette méthode donne une estimation très proche du "Full CI" pour ces paramètres, en particulier pour les molécules "exotiques" posant des difficultés de calculs théoriques. De plus, les travaux de Colegrove et Schaefer [COL90] ont clairement montré l'importance de l'excitation électronique pour une évaluation correcte de la répartition énergétique des différents isomères de  $\text{Si}_2\text{H}_2$ .

Dans ce cas précis, il s'avère en fait que les prévisions des paramètres de structure au niveau CISD de Colegrove et Schaefer [COL90] sont plus proches des valeurs expérimentales que celles de Grev et Schaefer au niveau CCSD(T) [GRE92<sup>a</sup>]. Cette observation prouve qu'en dépit des problèmes rencontrés lors des calculs théoriques portant sur  $\text{Si}_2\text{H}_2$ , les structures très particulières de cette molécule se comportent, vis à vis des calculs ab initio, comme les structures "classiques" d'une molécule stable (en l'absence d'effets inhabituels).

Table 8 : Constantes moléculaires expérimentales de différentes substitutions isotopiques de Si(H<sub>2</sub>)Si doublement ponté.

		<sup>28</sup> Si(H <sub>2</sub> ) <sup>28</sup> Si	<sup>29</sup> Si(H <sub>2</sub> ) <sup>28</sup> Si	<sup>30</sup> Si(H <sub>2</sub> ) <sup>28</sup> Si	Si(D <sub>2</sub> )Si
A	(MHz)	157198,8668(76)	157160,5850(91)	157124,909(23)	80575,1920(80)
B	(MHz)	7281,32647(75)	7157,9385(30)	7042,8327(34)	7180,27825(75)
C	(MHz)	7199,73396(72)	7079,1439(30)	6966,6029(35)	7014,32780(76)
Δ <sub>J</sub>	(kHz)	5,69768(84)	5,5162(38)	5,3468(48)	5,1716(11)
Δ <sub>JK</sub>	(kHz)	-61,704(17)	-61,829(43)	-61,79(13)	-1,897(21)
Δ <sub>K</sub>	(kHz)	8844,6(23)	8844,6 <sup>(a)</sup>	8844,6 <sup>(a)</sup>	2251,58(79)
δ <sub>J</sub>	(kHz)	-0,004247(26)	-0,004247 <sup>(a)</sup>	-0,004247 <sup>(a)</sup>	0,00429(15)
δ <sub>K</sub>	(kHz)	62,57(28)	62,57 <sup>(a)</sup>	62,57 <sup>(a)</sup>	52,40(11)
Φ <sub>JK</sub> <sup>(b)</sup>	(Hz)	0,607(81)	0,607 <sup>(a)</sup>	0,607 <sup>(a)</sup>	0,281(19)
Φ <sub>KJ</sub> <sup>(b)</sup>	(Hz)	-62,1(30)	-62,1 <sup>(a)</sup>	-62,1 <sup>(a)</sup>	-17,7(11)
Φ <sub>K</sub> <sup>(b)</sup>	(kHz)	1,04(17)	1,04 <sup>(a)</sup>	1,04 <sup>(a)</sup>	0,226(19)
σ	(kHz)	21	54	61	19

(a) Ces paramètres ont été fixé à la valeur obtenue pour <sup>28</sup>Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

(b) Les coefficients sextiques de distorsion centrifuge autres que Φ<sub>JK</sub>, Φ<sub>KJ</sub> and Φ<sub>K</sub> n'ont pu être déterminés et ont été fixés à zéro.

Table 9 : Constantes moléculaires théoriques de Si(H<sub>2</sub>)Si et Si(D<sub>2</sub>)Si doublement pontés.

		<sup>28</sup> Si(H <sub>2</sub> ) <sup>28</sup> Si			<sup>28</sup> Si(D <sub>2</sub> ) <sup>28</sup> Si
		Csaszar [BOG94]	Hühn et col. [HUH93]	Grev et Schaefer [GRE92 <sup>a</sup> ]	Csaszar [BOG94]
		CISD/TZ2P	BD/TZ2Pf	CCSD(T)/ANO	CISD/TZ2P
A	(MHz)	163535,76	163588	159602	82874,73
B	(MHz)	7249,37	7364	7192	7139,14
C	(MHz)	7169,28	7275	7112	6978,09
ΔJ	(kHz)	5,1352	4,8782	5,420	4,6872
ΔJK	(kHz)	-52,041	-32,432	-65,13	3,804
ΔK	(kHz)	9220,46	8134,8	8980	2306,60
δJ	(kHz)	0,002589	0,01434	-0,002132	0,01298
δK	(kHz)	47,77	43,36	52,32	42,21
Φ <sub>J</sub>	(Hz)	0,0006	-	-	0,0005
Φ <sub>JK</sub>	(Hz)	0,3858	-	-	0,197
Φ <sub>KJ</sub>	(Hz)	-54,31	-	-	-16,13
Φ <sub>K</sub>	(Hz)	1365,6	-	-	178,83
Φ <sub>J</sub>	(Hz)	0,0000	-	-	-
Φ <sub>JK</sub>	(Hz)	0,1831	-	-	0,1410
Φ <sub>K</sub>	(Hz)	15,98	-	-	6,452

Table 11 : Structure r<sub>s</sub> par substitution de Si(H<sub>2</sub>)Si doublement ponté. Comparaison avec les structures théoriques r<sub>e</sub>.

	Si-Si (Å)	Si-H (Å)	<HSiSiH (°)
Cette étude (r <sub>s</sub> )	2,2154	1,6680	104,22
D'après [BOG91] (r <sub>0</sub> )	2,2079	1,6839	103,18
Colegrove et Schaefer [COL90] CISD/TZ2P	2,216	1,668	104,0
Grev et Schaefer [GRE92 <sup>a</sup> ] CCSD(T)/ANO	2,222	1,681	106,5
Hühn et col. [HUH93] BD/TZ2P+f	2,1966	1,6654	104,15
Csaszar [BOG94] CISD/TZ2P	2,214	1,667	103,6

## IV.A.2.b) La forme simplement pontée de Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

### IV.A.2.b.1) L'identification

Suite à la détection de l'isomère doublement ponté de Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> nous avons entrepris la recherche de SiH<sub>3</sub>. Malheureusement, toutes les tentatives ont échoué quelles que soient les gammes de fréquence explorées.

Néanmoins, au cours de ces travaux, il nous a été possible de répertorier un ensemble de raies appartenant à une molécule de courte durée de vie, et qui forment une figure spectrale caractéristique dans les gammes de fréquence 216-220 et 288-293 GHz (figure 45, p. 125). La comparaison de ces deux graphes met en évidence le profil propre à une branche R de type  $\mu_a$  d'une toupie faiblement asymétrique. Leur forte ressemblance suggère en outre leur origine commune.

Si  $\mathcal{B}_x$ ,  $\mathcal{B}_y$ ,  $\mathcal{B}_z$  désignent les constantes rotationnelles, et  $J_{K_x, K_y}$  les niveaux rotationnels, la raie centrale la plus intense peut être identifiée comme une transition du type:  $J_{0,J} \rightarrow J+1_{0,J+1}$ .

Dans le cas d'une toupie faiblement asymétrique on a [GOR84]:

$$F(J_{0,J} \rightarrow J+1_{0,J+1}) \approx (\mathcal{B}_x + \mathcal{B}_y) \cdot (J + 1)$$

On en déduit:

$$(\mathcal{B}_x + \mathcal{B}_y) \cdot (J+1) \approx 290 \text{ GHz} \quad \text{et} \quad (\mathcal{B}_x + \mathcal{B}_y) \cdot (J'+1) \approx 218 \text{ GHz}$$

soit:

$$\frac{(J+1)}{(J'+1)} \approx \frac{4}{3}$$

Ce qui implique:

$$J = 4p - 1; \quad J' = 3p - 1; \quad \mathcal{B}_x + \mathcal{B}_y \approx \frac{72.5}{p} \text{ GHz}$$

(p entier positif non nul)

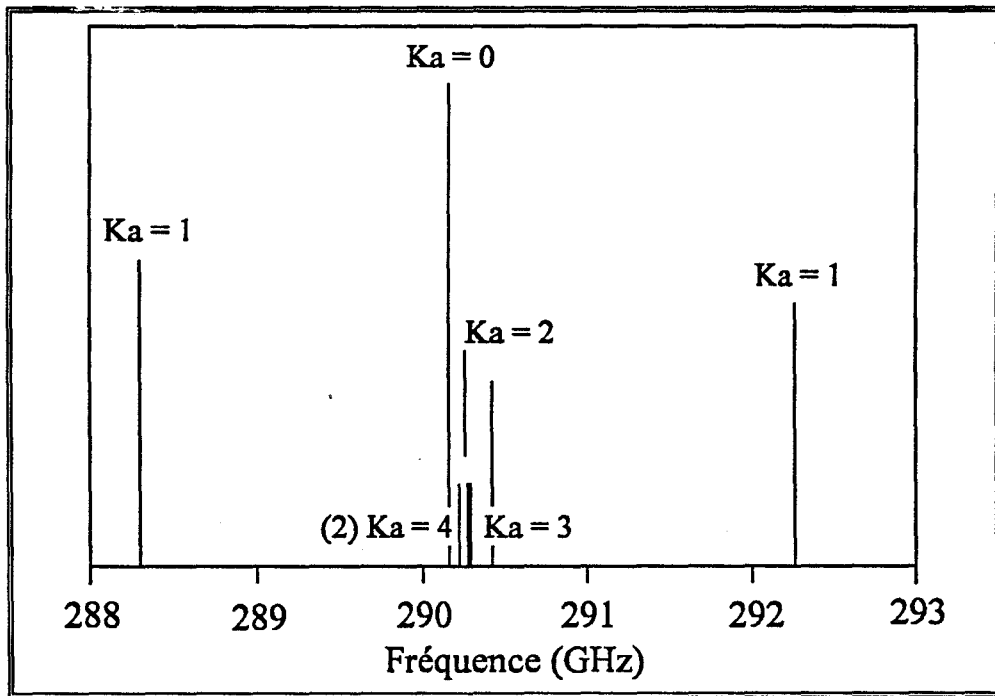
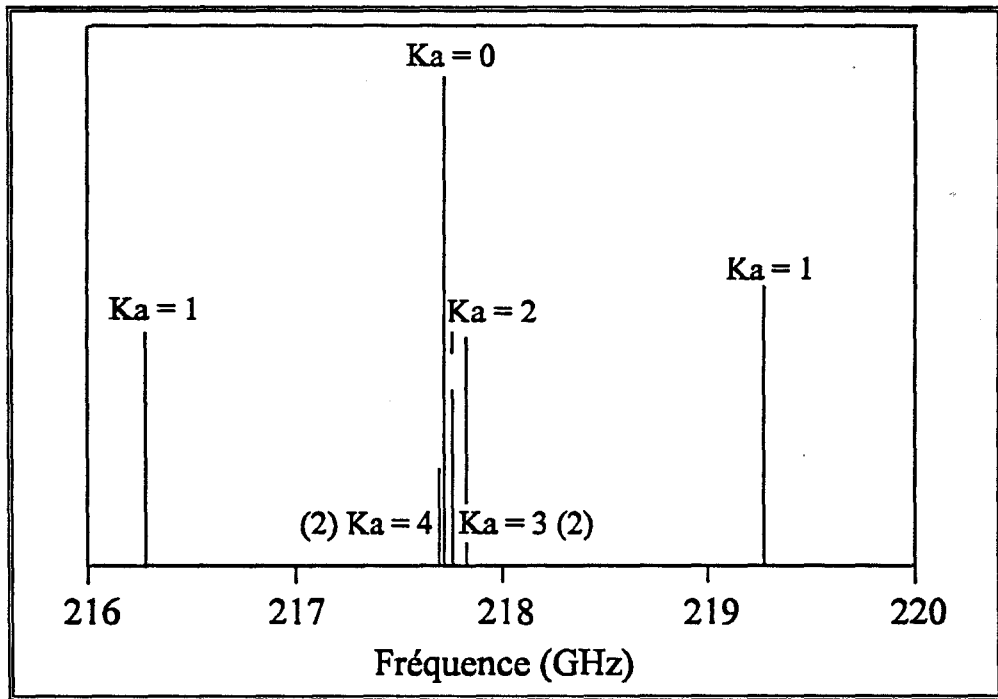
Chacune des valeurs successives de p a été testée: p = 1, 2, 3, 4 puis 5. Pour chacune de ces possibilités, le calcul de  $\mathcal{B}_x + \mathcal{B}_y$  permet de prévoir la fréquence d'autres transitions qui peuvent être recherchées expérimentalement pour confirmer ou non l'hypothèse avancée. Ces tests se sont révélés être tous négatifs pour les valeurs de p comprises entre 1 et 4.

Pour p=5 on obtient:

$$J = 19; \quad J' = 14; \quad \mathcal{B}_x + \mathcal{B}_y \approx 14,51 \text{ GHz}$$

Figure 45

Diagrammes des raies observées lors de la recherche de  $\text{SiH}_3$



On en déduit alors les fréquences des transitions entre niveaux rotationnels  $J_{0,J} \rightarrow J_{0,J+1}$ :

$$F(14_{0,14} \rightarrow 15_{0,15}) \approx 217,5 \text{ GHz} \quad F(15_{0,15} \rightarrow 16_{0,16}) \approx 232,0 \text{ GHz}$$

$$F(16_{0,16} \rightarrow 17_{0,17}) \approx 246,5 \text{ GHz} \quad F(17_{0,17} \rightarrow 18_{0,18}) \approx 261,0 \text{ GHz}$$

$$F(18_{0,18} \rightarrow 19_{0,19}) \approx 275,5 \text{ GHz} \quad F(19_{0,19} \rightarrow 20_{0,20}) \approx 290,0 \text{ GHz}$$

Un nouveau balayage en fréquence, nous a effectivement permis de retrouver le motif caractéristique d'une transition de type  $\mu_a$  centré sur:

$$F(18_{0,18} \rightarrow 19_{0,19}) \approx 275686,3 \text{ MHz}$$

puis par la suite:  $F(16_{0,16} \rightarrow 17_{0,17}) \approx 246713,7 \text{ MHz}$

et finalement sur chacune des transitions prévues.

Ces résultats confirment l'exactitude de notre analyse, mais néanmoins ne permettent pas une détermination sans ambiguïté de la valeur de  $p$  et donc de  $\mathcal{B}_x + \mathcal{B}_y$ . En effet, toute valeur de  $p$  multiple de 5 permet d'aboutir aux mêmes prévisions de fréquences. Toutefois, dans ce cas, d'autres transitions additionnelles situées entre les précédentes devraient pouvoir être observées.

Un balayage attentif entre 261 et 290 GHz a été entrepris, mais n'a pas permis de découvrir de nouvelles raies dans ce domaine de fréquence. Toute incertitude sur la valeur de  $p$ , et donc sur celle de  $J$  était levée.

Connaissant les valeurs de  $J$ , l'attribution des valeurs de  $K_x$  et de  $K_y$  des transitions a été faite en tenant compte de l'intensité et de l'écart en fréquence décroissant des doublets  $J_{K_x} \rightarrow J+1_{K_x}$  lorsque  $K_x$  croît (figure 45, p. 125).

Le dédoublement relativement faible des composantes  $K_x = 1$  pour  $J: 14 \rightarrow 15$  et  $19 \rightarrow 20$ , et l'absence d'anomalie majeure dans la figure d'absorption permet de s'attendre à la faible asymétrie de la molécule étudiée.

Pour une molécule faiblement asymétrique si:

$$\Delta f_{K_a} = |f(J_{K_x}, J-K_x \rightarrow J+1_{K_x}, J+1-K_x) - f(J_{K_x}, J+1-K_x \rightarrow J+1_{K_x}, J+2-K_x)|$$

représente le dédoublement entre des composantes  $K_a$  dû à l'asymétrie de la molécule, on montre que [GOR84]:

$$\left\| \Delta f_1 \approx | (2 \mathcal{B}_z - \mathcal{B}_x - \mathcal{B}_y) (J+1) b | \right.$$

$$\Delta f_2 \approx | (2 \mathcal{B}_z - \mathcal{B}_x - \mathcal{B}_y) \frac{b^2}{4} (J(J^2 + 3J + 2)) |$$

$$\text{avec: } b = \frac{\mathcal{B}_y - \mathcal{B}_x}{2 \mathcal{B}_z - \mathcal{B}_x - \mathcal{B}_y}$$

On en déduit:

$$\begin{aligned} \mathcal{B}_x &\approx \frac{1}{2} \left( (\mathcal{B}_x + \mathcal{B}_y) + \frac{\Delta f_1}{J+1} \right) \\ \mathcal{B}_y &\approx \frac{1}{2} \left( (\mathcal{B}_x + \mathcal{B}_y) - \frac{\Delta f_1}{J+1} \right) \\ \mathcal{B}_z &\approx \frac{(\mathcal{B}_x + \mathcal{B}_y)}{2} + \frac{J(J^2 + 3J + 2) \Delta f_1^2}{8(J+1)^2 \Delta f_2} \end{aligned}$$

Or, notre identification du spectre conduit à:

$$\begin{aligned} F(19_{1,18} \rightarrow 20_{1,19}) &\approx 292270,689 \text{ MHz} \\ F(19_{1,19} \rightarrow 20_{1,20}) &\approx 288283,198 \text{ MHz} \quad \text{soit } \Delta f_1 = 3987 \text{ MHz} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F(19_{2,17} \rightarrow 20_{2,18}) &\approx 290427,157 \text{ MHz} \\ F(19_{2,18} \rightarrow 20_{2,19}) &\approx 290271,955 \text{ MHz} \quad \text{soit } \Delta f_2 = 155,2 \text{ MHz} \end{aligned}$$

Puisque nous savons que:  $\mathcal{B}_x + \mathcal{B}_y \approx 14,51 \text{ GHz}$ , et que:  $J = 19$ , on déduit finalement:

$$A = \mathcal{B}_z \approx 262675 \text{ MHz} \quad B = \mathcal{B}_x \approx 7355 \text{ MHz} \quad C = \mathcal{B}_y \approx 7155 \text{ MHz}$$

Le paramètre d'asymétrie  $\kappa \approx -0,9984$  confirme qu'il s'agit d'une toupie faiblement asymétrique, proche d'une toupie allongée ( $B \approx C$ ).

Grâce à cette analyse préliminaire, l'ensemble du spectre de l'espèce observée a pu être prédit puis analysé avec précision. Les fréquences et les identifications des raies observées sont répertoriées dans la table 12 (p. 190).

Par un ajustement par moindres carrés de ces données utilisant la réduction S du Hamiltonien de Watson [WAT77], l'ensemble des constantes moléculaires de l'espèce inconnue a pu être déterminé avec précision. Leurs valeurs sont indiquées dans la table 13 (p. 135).

Bien que l'analyse complète du spectre observé ait pu être réalisée, la composition chimique de la molécule correspondante demeurait inconnue. Pour parvenir à une

identification, nous avons analysé les propriétés spectrales des signaux d'absorption, et entrepris l'étude de leur dépendance en fonction de la composition chimique du plasma.

Ainsi, en ce qui concerne:

#### ⇨ Les tests de chimie

Nous avons observé:

- Une très courte durée de vie.  
Il s'agit d'une molécule instable. Sa synthèse en lueur négative donne lieu à des raies de très faible intensité qui n'évoluent pas en fonction du champ magnétique. Il est peu probable qu'il s'agisse d'un ion.
- Les raies ne présentent pas de dédoublement par effet Zeeman.  
Il s'agit d'une molécule neutre à couche fermée.
- La disparition des raies d'absorption lors du remplacement du silane  $\text{Si}_2\text{H}_2$  par sa forme deutérée  $\text{Si}_2\text{D}_2$ .  
Cette caractéristique indique que la molécule étudiée contient des atomes d'hydrogène.
- La persistance des raies lors du remplacement du silane par du disilane ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ).  
Bien que les raies soient moins intenses, cette particularité suggère fortement que le silicium entre dans la composition de l'espèce inconnue.
- Le comportement des raies a été observé en présence ou en l'absence de différents gaz ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , air, ...).  
Ils n'ont pas permis de mettre en évidence la nécessité de la présence d'éléments autres que le silicium et l'hydrogène pour aboutir à la synthèse de l'espèce inconnue.

↪ La molécule la plus simple pouvant être envisagée est:  $\text{Si}_x\text{H}_y$ .

#### ⇨ Les caractéristiques spectrales

- On a  $B_x > B_y > B_z$  et  $B \approx C$  : La molécule est une toupie allongée faiblement asymétrique [GOR84].
- On constate que:  $\frac{1}{A} \approx \frac{1}{C} - \frac{1}{B}$  ( $\Leftrightarrow I_c \approx I_a + I_b$  où  $I_a$ ,  $I_b$ ,  $I_c$  représentent les moments principaux d'inertie).  
Le défaut d'inertie  $\Delta \approx -0,011 \text{ uma.Å}^2$  est très faible: cette relation est caractéristique d'une molécule plane.



➤ Aucun effet Zeeman n'a pu être mis en évidence: Il s'agit d'une espèce à couche fermée.

➤ Aucune statistique de spin n'a pu être mise en évidence.

Si la molécule contient plus d'un atome d'hydrogène, ils ne peuvent être permutés par l'intermédiaire d'une opération de symétrie de la molécule.

Les atomes  $^{28}\text{Si}$  possèdent pour leur part un spin nul et ne peuvent donner lieu à une statistique de spin.

➔ La molécule est plane, à couche fermée, et les atomes d'hydrogène ne peuvent s'échanger par symétrie.

⇒ **Enfin:**

➤ Les constantes moléculaires B et C ont des valeurs très proches de celles de  $\text{Si}_2\text{H}_2$  doublement ponté: B = 7281,3 MHz, C = 7199,7 MHz [BOG91] ce qui laisse penser que la molécule contient deux atomes de silicium.

➤ La constante A élevée indique que peu d'atomes d'hydrogène se trouvent en dehors de l'axe Si-Si de la molécule.

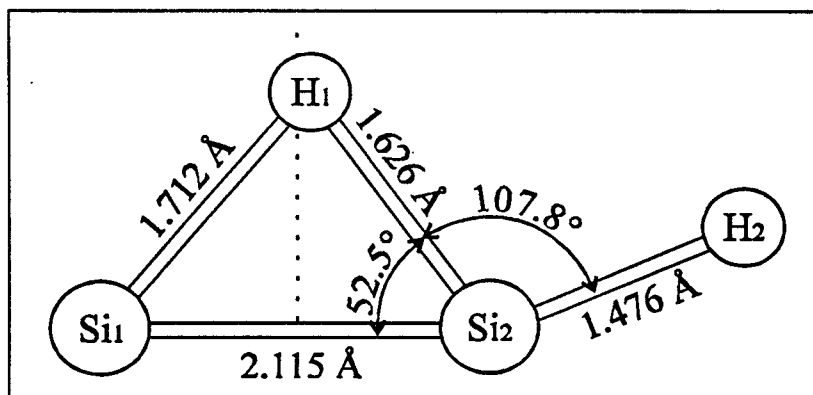
Sa valeur est supérieure à celle de  $\text{Si}_2\text{H}_2$  doublement ponté qui vaut 157198,9 MHz [BOG91]. La molécule possède vraisemblablement un, voire deux atomes d'hydrogène. Dans ce dernier cas, leur distance moyenne à l'axe de symétrie Si-Si de la molécule est inférieure à celle de  $\text{Si}_2\text{H}_2$  doublement ponté.

➤ La molécule inconnue possède un comportement chimique tout à fait semblable à celui de la forme  $\text{Si}_2\text{H}_2$  doublement ponté [BOG91].

➔ *La molécule la plus simple pouvant être envisagée est un isomère plan de  $\text{Si}_2\text{H}_2$  ne possédant pas de symétrie permettant la permutation des atomes d'hydrogène.*

Comme nous l'avons vu, Colegrove, Grev et Schaefer [COL90, GRE92<sup>a</sup>] ont mené une étude approfondie de la structure des isomères de  $\text{Si}_2\text{H}_2$ . Parmi les formes thermodynamiquement les plus stables, seules deux d'entre elles possèdent un moment dipolaire non nul pouvant donner lieu à un spectre rotationnel: la forme simplement pontée  $\text{Si}(\text{H})\text{SiH}$ , dénommée "bridged-2" par Colegrove et Schaefer [COL90] puis "monobridged" par Grev et Schaefer [GRE92<sup>a</sup>], et la forme "disilavinylidene"  $\text{SiSiH}_2$ . Cette dernière possède une symétrie  $C_{2v}$ , rendant les deux atomes d'hydrogène équivalents, et peut par conséquent être exclue.

Ainsi, le seul isomère susceptible de répondre aux conditions énoncées précédemment est la forme simplement pontée de  $\text{Si}_2\text{H}_2$  [COL90]:



A cette structure théorique correspond:

$A \approx 273438 \text{ MHz}$	$B \approx 7348 \text{ MHz}$	$C \approx 7156 \text{ MHz}$
--------------------------------	------------------------------	------------------------------

Ces valeurs sont particulièrement proches de celles de l'espèce chimique observée, et tendent à montrer que le spectre de cet isomère est effectivement celui que nous avons identifié. Toutefois, malgré ce bon accord, aucune identification définitive ne peut être avancée, car ces constantes rotationnelles ne suffisent pas à définir totalement une structure moléculaire comportant quatre atomes. Seule l'observation d'une forme isotopique de la forme simplement pontée serait en mesure de confirmer l'identification.

A partir de la structure proposée par Colegrove et Schaefer, nous avons pu prédire les constantes moléculaires de la substitution isotopique en deutérium de la forme simplement pontée de  $\text{Si}_2\text{H}_2$ , puis prévoir son spectre. Nous avons alors effectivement été en mesure d'observer des raies au voisinage des fréquences prévues, l'allure générale du spectre étant identique à celle de  $\text{Si}(\text{H})\text{SiH}$ . L'ensemble des mesures réalisées est présenté dans la table 14 (p. 193). Les constantes moléculaires correspondantes ont été obtenues d'une façon identique au cas de la forme hydrogénée. Leurs valeurs sont indiquées dans la table 13 (p. 135).

Notons que les écarts types  $\sigma$  de 19 et 10 kHz respectivement pour  $\text{Si}_2\text{H}_2$  et  $\text{Si}_2\text{D}_2$  prouve l'adaptation du modèle théorique employé, et aussi la qualité des mesures du spectromètre.

Cette observation justifie l'ensemble de l'analyse du spectre observé, et confirme avec certitude la détection de la forme simplement pontée de  $\text{Si}_2\text{H}_2$ . Cette identification, qui constitue la première observation d'une molécule de ce type, et qui confirme la validité des travaux de Colegrove et Schaefer [COL90], a donné lieu à deux nouvelles études théoriques détaillées de la forme simplement pontée de  $\text{Si}_2\text{H}_2$  par Grev et Schaefer [GRE92<sup>a</sup>].

#### IV.A.2.b.2) Conditions expérimentales

L'intensité maximale des signaux d'absorption a été obtenue dans les conditions expérimentales suivantes:

##### Pressions partielles des gaz

Ar :  $2,5 \cdot 10^{-2}$  mb  
SiH<sub>4</sub> / SiD<sub>4</sub> :  $4,0 \cdot 10^{-2}$  mb

##### Caractéristiques de décharge

Décharge positive en régime "anormal" (forte tension et faible courant)

Tension : 3-4 kV

Intensité : 20 mA

##### Refroidissement à l'azote liquide

Température comprise entre 100 et 150 K

##### Spectre typique

Moment dipolaire:  $\mu_a \approx 0,848$  D  $\mu_b \approx 0,055$  D  $\mu_{\text{Total}} \approx 0,850$  [GRE92<sup>a</sup>]

##### Transitions:

$14_{4,10} \rightarrow 15_{4,11}$  à 217719,788 MHz.  
 $14_{0,14} \rightarrow 15_{0,15}$  à 217725,549 MHz.

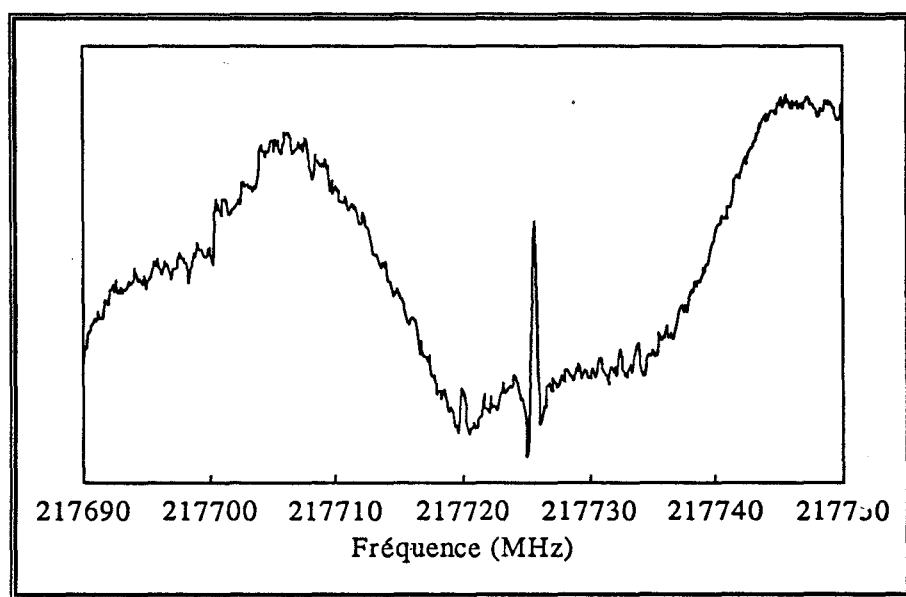


Figure 46: Spectre typique de la forme simplement pontée de Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

#### IV.A.2.b.3) Analyse des spectres

La forme simplement pontée de Si(H)SiH ne comporte pas d'élément de symétrie autre que l'identité, et ne donne donc lieu à aucune statistique de spin.

Par contre, cet isomère possède un moment dipolaire  $\vec{\mu}$  situé dans le plan de la molécule, mais dont la direction n'est confondue avec aucun de ses axes principaux d'inertie. Il se décompose donc en deux composantes  $\vec{\mu}_a$ ,  $\vec{\mu}_b$  engendrant deux spectres caractéristiques, dont seul le premier a été observé expérimentalement.

L'étude de Grev et Schaefer [GRE92<sup>a</sup>] prévoient une valeur de moment dipolaire:

$\mu_a \approx 0,848 \text{ D}$	$\mu_b \approx 0,055 \text{ D}$	$\mu_{\text{Total}} \approx 0,850 \text{ D}$
---------------------------------	---------------------------------	--

La faible valeur de  $\mu_b$  explique que nous n'ayons pas été en mesure d'observer le spectre associé à cette composante. En effet, l'intensité relative des deux spectres est approximativement égale à  $(\mu_a/\mu_b)^2$  soit environ 240. Ce facteur place l'intensité des raies correspondant à  $\mu_b$  bien en dessous de la sensibilité limite du spectromètre et élimine toute possibilité de détection.

Lors des expérimentations, aucune figure spectrale autre que celles des formes simplement et doublement pontées n'a pu être mise en évidence. Or, la détection de Si(H)SiH permet de s'interroger sur l'éventuelle possibilité d'observation du troisième isomère le plus stable SiSiH<sub>2</sub> (disilavinylidène). Les travaux de Grev et col. [GRE92<sup>a</sup>] permettent de répondre à cette interrogation.

En effet, le moment dipolaire théorique de la forme SiSiH<sub>2</sub> calculé par ces auteurs est égale à  $\mu_a \approx 0,102 \text{ D}$ . Cette valeur permet de prévoir une intensité maximale d'absorption environ 70 fois plus faible que celle de Si(H)SiH. Ce facteur constitue en outre une limite inférieure puisque la différence des énergies de formation de ces deux isomères n'est pas prise en compte. L'observation de signaux d'absorption aussi faibles ne peut être réalisée pour l'instant au laboratoire, et exclue la mise en évidence de l'éventuelle existence de cette structure dans l'état actuel du spectromètre.

#### IV.A.2.b.4) Calcul de structure

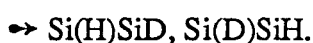
Dans le cas de la forme simplement pontée de Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, une détermination de structure  $r_e$  par la méthode de substitution [KRA53] similaire à celle de la forme doublement pontée nécessiterait au moins l'observation des spectres des formes isotopiquement substituées: Si(H)SiD, Si(D)SiH, <sup>28</sup>Si(H)<sup>29</sup>SiH, <sup>29</sup>Si(H)<sup>28</sup>SiH.

Or, bien que la forme Si(H)SiH possède un moment dipolaire supérieur à celui de la

forme  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$ , son énergie relative plus élevée [GRE92<sup>a</sup>] est à l'origine d'une intensité globale du spectre inférieure. La valeur relativement faible des signaux observés n'a pas permis l'identification des isotopomères équivalents à ceux de la forme doublement pontée. Ainsi, en ce qui concerne:



Le coût élevé du silane isotopiquement enrichi en  $^{29}\text{Si}$  (ou  $^{30}\text{Si}$ ) nous oblige à rechercher les formes isotopiques correspondantes en abondance naturelle, qui ne dépasse pas 4,7 % (ou 3%). L'intensité du spectre initialement peu élevée de  $\text{Si}(\text{H})\text{SiH}$  devient alors nettement insuffisante pour autoriser une détection de ces isotopomères.



Plusieurs tentatives d'identification ont été entreprises avec un mélange  $\text{Ar} + \text{SiH}_4 + \text{SiD}_4$ , mais toutes se sont traduites par des échecs. La quantité limitée de silane deutéré disponible a en outre abrégé ces travaux (ces remarques s'appliquent également au cas de la forme doublement pontée de  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$ ).

Certaines observations faites lors des expérimentations portant sur la forme doublement pontée de  $\text{Si}_2\text{H}_2$  semblent permettre de déterminer l'une des causes de la non observation de ces isotopomères.

Ainsi, nous avons pu constater que l'observation du spectre de  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$  était difficile dans un mélange  $\text{Ar} + \text{SiD}_4 + \text{H}_2$ , alors que celle de  $\text{Si}(\text{D}_2)\text{Si}$  ne posait pas de difficulté. Ce comportement semble démontrer que les processus chimiques menant à la synthèse de  $\text{Si}_2\text{H}_2$  impliquent vraisemblablement peu de recombinaisons d'atomes d'hydrogène avec ceux de silicium. Effectivement, il s'avère que bien que l'absence d'hydrogène dans le plasma influence la stabilité de la décharge, elle affecte peu l'intensité des raies observées.

Dans cette hypothèse, la recherche des isotopomères mixtes  $\text{Si}_2\text{HD}$  nécessiterait l'utilisation de silane partiellement deutéré  $\text{Si}_2\text{H}_2\text{D}_2$ , dont nous ne disposons pas.

Nous nous sommes ainsi trouvés dans l'impossibilité de procéder à un calcul de la structure  $r_s$  de  $\text{Si}(\text{H})\text{SiH}$ . Pour pouvoir néanmoins obtenir une structure approchée  $r_0$ , nous avons choisi d'employer un ajustement numérique des paramètres caractéristiques de la structure de la molécule à partir des moments d'inertie déterminés expérimentalement pour les deux isotopomères observés (les moments d'inertie étant déduits des constantes rotationnelles A, B, C).

La définition complète de la structure de  $\text{Si}(\text{H})\text{SiH}$  nécessite 5 paramètres. Or, nous ne disposons jusqu'à présent que des six constantes moléculaires correspondant à  $\text{Si}(\text{H})\text{SiH}$  et

Si(D)SiD qui se réduisent à 4 constantes indépendantes compte tenu de la planéité de cet isomère. Le calcul ne peut donc être réalisé directement.

La résolution de ce problème nécessite impérativement la connaissance supplémentaire d'un des paramètres à déterminer. Pour cela, nous avons été contraints de fixer l'un d'entre eux à une valeur issue de calculs ab initio. Le choix de ce paramètre s'est porté sur l'angle Si<sub>1</sub>-Si<sub>2</sub>-H qui est sujet aux variations les plus faibles au niveau des différents calculs théoriques [COL90, GREV92]. Sa valeur a ainsi été fixée à 52,5° conformément aux prévisions de Colegrove et Schaefer [COL90]. D'autre part, lors de ces calculs les constantes moléculaires A, B et C ont fait l'objet d'une correction (partielle) des effets de la distorsion centrifuge.

La figure 47 représente la structure r<sub>0</sub> obtenue. Bien qu'il ne s'agisse pas d'une structure r<sub>s</sub>, ces résultats sont en bon accord avec les calculs ab initio de Grev et Schaefer (CCSD(T)/TZ2P) [GRE92<sup>a</sup>], et de Colegrove et Schaefer (CISD/TZ2P) [COL90] (table 16, p. 136).

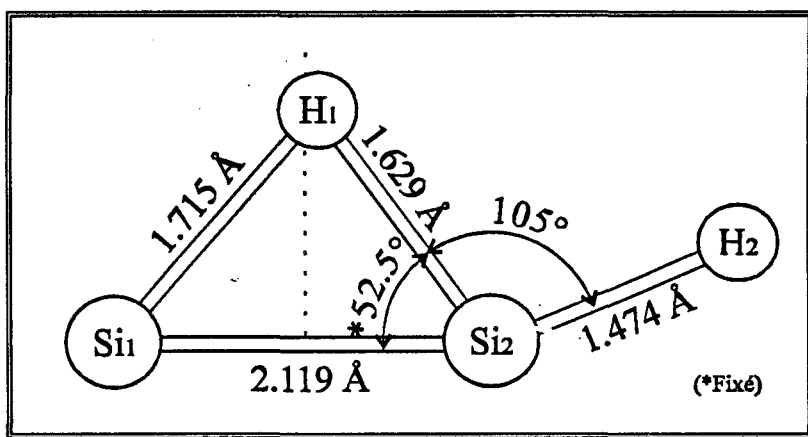


Figure 47: Structure r<sub>0</sub> de <sup>28</sup>Si(H)<sup>28</sup>SiH

A l'examen de la table 16 (p. 136), on constate que l'écart entre les longueurs de liaison de la structure expérimentale r<sub>0</sub> et celles issues des calculs théoriques de Colegrove et Schaefer [COL90] ne dépasse pas 0.004 Å. Cette excellente concordance semble en partie accidentelle, car la structure r<sub>0</sub> obtenue dépend des modes de vibration fondamentaux de la molécule, et ne peut par conséquent être confrontée objectivement à une structure théorique à l'équilibre.

Par ailleurs, on peut remarquer que les effets du choix de la technique de calcul (CCSD(T) ou CISD) sont identiques à ceux observés dans le cas de la forme doublement pontée Si(H<sub>2</sub>)Si. Ainsi, les longueurs de liaison sont systématiquement surestimées par les calculs de CCSD(T) par rapport à la méthode CISD. On peut ainsi penser que les effets de base et de méthode (cités pour Si(H<sub>2</sub>)Si) sont mieux compensés dans l'étude de Colegrove et Schaefer [COL90], bien que les perfectionnement des calculs soient inférieurs à ceux de Grev et Schaefer [GRE92<sup>a</sup>].

En outre, on peut constater que ces effets, connus pour les structures simples, restent observables pour Si(H)SiH malgré l'originalité de sa structure qui se caractérise par la plus courte longueur de liaison Si-Si (2,119 Å) mise en évidence à ce jour.

A partir des constantes moléculaires A, B et C "corrigées" utilisées pour le calcul de structure, nous avons pu évaluer les défauts d'inertie des formes Si(H)SiH et Si(D)SiD à respectivement  $\Delta_0 = -0.012$  et  $-0.028 \text{ uma}\cdot\text{Å}^2$ . Pour une molécule plane, ces valeurs négatives sont caractéristiques de l'existence d'un mode de vibration de basse fréquence hors du plan de la molécule. Effectivement, Colegrove et Schaefer [COL90] et Grev et Schaefer [GRE92<sup>a</sup>] prévoient des fréquences de vibration hors du plan de  $143 \text{ cm}^{-1}$  et  $108 \text{ cm}^{-1}$  respectivement pour Si(H)SiH. A ces valeurs, l'approximation de couplage uniforme ("uniform coupling approximation") [HER64] fait correspondre  $\Delta_0 = -0.019$  et  $-0.084 \text{ uma}\cdot\text{Å}^2$  compatibles avec les défauts d'inertie expérimentaux.

Table 13 : Constantes moléculaires expérimentales de Si(H)SiH et Si(D)SiD simplement ponté

	Si(H)SiH	Si(D)SiD
A (MHz)	262128,6(55) <sup>(a)</sup>	137038,67(87)
B (MHz)	7361,77951(43)	6803,21682(59)
C (MHz)	7161,92044(40)	6483,81180(49)
D <sub>J</sub> (kHz)	4,755192(96)	3,56594(20)
D <sub>JK</sub> (kHz)	151,930(54)	67,637(28)
D <sub>K</sub> (kHz)	60 <sup>(b)</sup>	16,60(44)
d <sub>1</sub> (kHz)	-0,13396(13)	-0,17067
d <sub>2</sub> (kHz)	-0,009692(70)	-0,020659(93)
H <sub>J</sub> (Hz)	-0,375(11)	-0,081(11)
H <sub>JK</sub> (Hz)	-360,7(51)	-39,04(60)
L <sub>KJ</sub> (Hz)	3,35(13)	0 <sup>(c)</sup>
$\Delta_0$ (d) $\text{uma}\cdot\text{Å}^2$	-0,012	-0,028

(a) Incertitude dans l'unité des derniers chiffres

(b) Fixé à la valeur déduite de Si(D)SiD

(c) Fixé à zéro

(d) Obtenu avec compensation partielle de la distorsion centrifuge

Table 15 : Constantes moléculaires théoriques de Si(H)SiH et Si(D)SiD simplement ponté

		Si(H)SiH	Si(D)SiD
		CCSD(T)/ANO [GREV92 <sup>a</sup> ]	CCSD(T)/ANO [GREV92 <sup>a</sup> ]
A	(MHz)	264170	137430
B	(MHz)	7258	6697
C	(MHz)	7064	6386
D <sub>J</sub>	(kHz)	4,547	3,408
D <sub>JK</sub>	(kHz)	121,4	68,55
D <sub>K</sub>	(kHz)	49,97	12,15
d <sub>1</sub>	(kHz)	-0,1203	-0,1684
d <sub>2</sub>	(kHz)	-0,006166	-0,01390
H <sub>J</sub>	(Hz)	-	-
H <sub>JK</sub>	(Hz)	-	-
L <sub>KJ</sub>	(Hz)	-	-

Table 16 : Structure expérimentale et théorique de Si(H)SiH simplement ponté.

	Cette étude	Curtiss et col.	Colegrove et Schaefer	Grev et Schaefer
Méthode		[CUR91] MP2	[COL90] CISD/TZ2P	[GRE92 <sup>a</sup> ] CCSD(T)/ANO
Structure	r <sub>0</sub>	r <sub>e</sub>	r <sub>e</sub>	r <sub>e</sub>
Si <sub>1</sub> -Si <sub>2</sub> (Å)	2,119	2,120	2,115	2,133
Si <sub>2</sub> -H <sub>b</sub> (Å)	1,629	1,633	1,626	1,642
Si <sub>2</sub> -H (Å)	1,474	1,491	1,476	1,492
<Si <sub>1</sub> Si <sub>2</sub> H (°)	157,5	159,0	160,3	158,9
<Si <sub>1</sub> Si <sub>2</sub> H <sub>b</sub> (°)	52,5 (fixé)	52,8	52,5	52,4



### IV.A.3. Travaux annexes et perspectives

La différence de comportement chimique entre éléments ne se limite pas au carbone et au silicium. En fait, il s'étend également à d'autres éléments du groupe IV. D'autre part, les structures pontées sont aussi connues ou prévues pour des éléments du groupe III tels que  $B_2H_4$  [MUR75].

La détection des deux isomères le plus stables de  $Si_2H_2$  a ranimé l'intérêt des théoriciens d'une part pour la recherche de nouvelles molécules présentant un intérêt en CVD, mais aussi pour l'étude systématique du comportement chimique d'atomes des groupes III et IV. On note ainsi les calculs de structures et de la répartition énergétique des principaux isomères de  $Ge_2H_2$  [GRE93],  $Ga_2H_2$  [PAL93<sup>a</sup>],  $Ga_2H_4$  [LAM90],  $Al_2H_2$  [PAL93<sup>b</sup>],  $Al_2H_4$  [LAM89], ou encore de  $Si_2F_2$  [COL94].

Ces études mettent en évidence une similarité frappante avec les résultats relatifs à  $Si_2H_2$ . En particulier, on constate que de nombreux isomères de ces molécules possèdent une structure équivalente à l'une de celles prévues dans  $Si_2H_2$ . Leur répartition énergétique est par contre différente bien que ressemblante le plus souvent.

Suite aux recherches positives sur  $Si_2H_2$ , nous nous sommes également attachés à ces centres d'intérêt, et nous avons entrepris plusieurs tentatives de détection d'espèces qui, à l'image de  $Si_2H_2$ , possèdent un intérêt en chimie théorique, mais aussi pour la fabrication de dépôts amorphes. Nos expérimentations ont ainsi porté sur  $SiH_3$ ,  $Si_2H$ ,  $Si_2F_2$ , et  $Ge_2H_2$ . Malheureusement, aucune de ces recherches n'a jusqu'à présent débouché sur une identification. Nous présentons néanmoins ici de façon succincte les particularités de ces travaux, et nos principales observations.

#### IV.A.3.a) Recherche de $SiH_3$

$SiH_3$  est l'un des produits de dissociation du silane et, de même que  $Si_2H_2$ , il peut intervenir dans les processus de déposition des films a-Si:H par CVD [ROB83]. Il est fréquemment présenté comme un intermédiaire d'une grande importance dans les schémas réactionnels de modélisation de cette technique. Cette molécule serait également susceptible d'être détectée en radioastronomie dans les enveloppes stellaires où la présence d'espèces silicées a déjà pu être constatée [GOL84].

$SiH_3$  possède une structure pyramidale totalement différente de la forme plane de son analogue carboné  $CH_3$  [YAM81], ce qui démontre encore les différences de comportement du silicium et du carbone. Cette configuration autorise un mouvement d'inversion de l'atome de silicium à travers le triangle équilatéral formé par les atomes d'hydrogène. Ce phénomène

conduit à un dédoublement caractéristique des raies d'absorption d'une façon identique à  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$ . L'existence de ce mouvement d'inversion de  $\text{SiH}_3$  a pu être démontrée par Yamada et Hirota par spectroscopie infrarouge d'un plasma de silane comparable au notre [YAM85].

L'observation du spectre de cette molécule en ondes millimétriques pourrait permettre de compléter ces travaux, d'obtenir directement sa structure  $r_0$ , mais aussi d'accéder à une mesure précise de la hauteur de la barrière d'inversion. Enfin, une détection des substitutions  $^{29}\text{SiH}_3$  et  $\text{SiD}_3$  donnerait accès à la structure  $r_s$  pouvant être confrontée aux calculs *ab initio*.

Grâce aux constantes B et C déterminées expérimentalement par Yamada et Hirota [YAM85], il est possible de prévoir le spectre de rotation de  $\text{SiH}_3$  avec une bonne précision. Néanmoins, le faible moment dipolaire de cette molécule ( $\approx 0.05$  D [KAL87]) permet de prévoir des signaux d'absorption de faible intensité. Toutefois, son état électronique fondamental  $^2\text{A}_1$  étant un doublet, les transitions présentent un effet Zeeman et, par application d'un champ magnétique, les raies d'absorption recherchées peuvent être aisément différenciées des espèces non paramagnétiques.

Plusieurs séries de spectres autour de ces fréquences prévues ont été enregistrées méthodiquement avec un mélange de silane, d'argon et d'hydrogène. Malheureusement, aucun de ces spectres ne comportait des raies influencées par la présence d'un champ magnétique. Nous pouvons de ce fait conclure avec certitude à l'absence du spectre de  $\text{SiH}_3$  dans les signaux d'absorption observés.

Les recherches ont été interrompues prématurément par la découverte de la forme simplement pontée de  $\text{Si}_2\text{H}_2$ . Nous ne pouvons donc conclure catégoriquement à l'impossibilité d'une future détection de  $\text{SiH}_3$ . De nouvelles recherches pourraient être entreprises au laboratoire.

#### IV.A.3.b) Recherche de $\text{Si}_2\text{H}$

Ho et Melius [HO86], Sax et col. [SAX90] ont étudié la structure et la répartition énergétique de différents isomères du type  $\text{Si}_2\text{H}_n$ , et en particulier de  $\text{Si}_2\text{H}$ . Ces résultats ont été complétés par plusieurs auteurs, tels que Rosmus [ROS91] et Curtiss et col. [CUR91]. Ils prévoient l'existence de deux structures très voisines en énergie, l'une pontée:  $\text{Si}(\text{H})\text{Si}$ , l'autre linéaire:  $\text{SiSiH}$ .

La forme  $\text{Si}(\text{H})\text{Si}$  possède deux états électroniques  $^2\text{B}_1$ ,  $^2\text{A}_1$  séparés de seulement 0,5 kcal/mole ( $^2\text{B}_1$  est le plus stable), tandis que  $\text{SiSiH}$  possède un état électronique fondamental  $^2\pi$  situé 8,4 kcal/mole au dessus de l'état  $^2\text{B}_1$  de la forme pontée [CUR91].

Ces indications permettent de prévoir que l'ensemble des formes les plus basses en énergie de  $\text{Si}_2\text{H}$  présenteront un effet Zeeman. Or, comme dans le cas de  $\text{SiH}_3$ , les recherches entreprises avec un mélange de silane, d'argon et d'hydrogène n'ont permis de découvrir aucune raie sensible au champ magnétique, quelles que soient les conditions expérimentales adoptées. Nous pouvons donc conclure catégoriquement à l'absence de profils d'absorption associés à ces deux espèces dans les enregistrements obtenus.

#### IV.A.3.c) Recherche de $\text{Ge}_2\text{H}_2$

Grev et col. [GRE90] ont déterminé la structure de plusieurs isomères de  $\text{Ge}_2\text{H}_2$ , et ont constaté une ressemblance frappante avec ceux de  $\text{Si}_2\text{H}_2$ . Ainsi, un étude théorique détaillée [GRE93] démontre que les isomères les plus stables de ces deux espèces possèdent une structure et une répartition énergétique identique. Dans le cas de  $\text{Ge}_2\text{H}_2$ , la forme doublement pontée  $\text{Ge}(\text{H})\text{Ge}$  et simplement pontée  $\text{Ge}(\text{H})\text{GeH}$  sont séparées d'environ 9.0 kcal/mole [GRE93].

La recherche de la forme doublement pontée  $\text{Ge}(\text{H}_2)\text{Ge}$  a été entreprise dans un mélange de germane, d'hydrogène et d'argon dans des proportions identiques à celles utilisées pour l'observation du spectre de  $\text{Si}_2\text{H}_2$ .

Dès les premières expérimentations, nous avons pu constater un contraste très net des spectres enregistrés avec ceux habituellement obtenus dans un plasma de silane. Ainsi, sur plus de 18 GHz explorés, seules une vingtaine de raies de très faible intensité ont pu être détectées. De surcroît, aucune de ces raies ne présentait un comportement comparable à celles de  $\text{Si}_2\text{H}_2$  (courte durée de vie, influence de la pression des gaz, ...). Ce nombre est anormalement faible, d'autant plus que l'abondance relative élevée des isotopes  $^{72}\text{Ge}$  (27,4 %),  $^{73}\text{Ge}$  (7,8 %),  $^{74}\text{Ge}$  (36,5 %) et  $^{76}\text{Ge}$  (7,8 %) devrait augmenter considérablement le nombre de raies d'absorption.

L'examen des dépôts sur les parois de la cellule nous a permis de constater le caractère nettement métallique de ce dernier, et un état de surface lisse très différent de celui observé lors de l'utilisation de silane. Ces observations nous ont amenés à penser que l'intensité de la décharge était trop importante, et provoquait une déshydrogénation complète du germane dès son introduction. Aussi, de nouvelles tentatives ont été menées en diminuant fortement le courant de décharge ( $V \approx 2000 \text{ V}$ ,  $I \approx 1 \text{ mA}$ ), mais aucune modification nette des spectres n'a été constatée.

Le germane nécessaire à ces travaux a été synthétisé d'une façon analogue au silane deutéré (voir annexe B). La quantité limitée de germane disponible ( $\approx 10 \text{ dm}^3$ ) a interrompu prématurément cette étude. Néanmoins, de nouveaux essais sont prévus, faisant notamment

appel à des techniques de production différentes telles que la pyrolyse.

#### IV.A.3.d) Recherche de $\text{Si}_2\text{F}_2$

Au même titre que  $\text{Si}_2\text{H}_2$ , cette molécule peut être l'une des espèces engendrées par les processus de CVD utilisant le tétrafluorure de silicium ( $\text{SiF}_4$ ) pour l'obtention de dépôts de silicium amorphe.

La structure de quatre isomères de  $\text{Si}_2\text{F}_2$  a été déterminée par Colegrove et col. [COL94]. Au niveau CISD/DZP, la forme vinylidène apparaît comme la plus stable, suivie des formes trans, doublement pontée, et twist (classification d'après [COL90]). Son moment dipolaire de 0,93 D est compatible avec une observation dans le domaine millimétrique, et plusieurs tentatives d'identification de  $\text{Si}_2\text{F}_2$  ont été menées.

Pour cela, le tétrafluorure de silicium ( $\text{SiF}_4$ ) est substitué au silane. Les pressions relatives des différents gaz restent identiques à celles utilisées pour l'identification de  $\text{Si}_2\text{H}_2$ .

Ces essais ont révélé l'impossibilité d'entreprendre des recherches en présence d'un fort courant de décharge. En effet, dans ce cas, nous avons observé une telle densité de raies d'absorption de très forte intensité qu'il devenait quasiment impossible de les différencier. Notons que leur comportement ne correspondait pas à celui d'ions ou de radicaux (longue durée de vie, synthèse possible à température ambiante, ...)

Cette caractéristique nous a contraint à nous limiter à l'utilisation d'une décharge de très faible intensité (quelques mA). Néanmoins, même dans ce cas, le nombre de raies restait important, et compliquait notablement les tentatives d'identification. Finalement, aucun groupe de raies possédant des caractéristiques compatibles avec  $\text{Si}_2\text{F}_2$  n'a pu être extrait des spectres expérimentaux.

#### IV.A.3.e) Perspectives

Les molécules non symétriques simplement pontées sont rares, et à notre connaissance,  $\text{Si(H)SiH}$  représente l'unique espèce de ce type identifiée à ce jour. La confirmation de son existence a relancé l'intérêt des théoriciens pour les espèces analogues à  $\text{Si}_2\text{H}_2$  contenant des éléments des groupes III et IV. Grev et col. ont ainsi récemment mené une étude des structures de  $\text{Ga}_2\text{H}_2$  [PAL93<sup>a</sup>] et  $\text{Al}_2\text{H}_2$  [PAL93<sup>b</sup>].

Notons que des travaux très récents du même type portent également sur des molécules carbonées. Ainsi, les récentes investigations théoriques de Halvick et col. [HAL93]

semblent démontrer l'existence de structures stables pontées pour l'acétylène. Ces dernières possèdent toutefois une stabilité très faible en comparaison des autres molécules du type  $A_2H_2$  citées jusqu'à présent, et correspondent à un énergie très importante (plus de 78 kcal/mole au dessus de la forme linéaire  $H-C\equiv C-H$ ).

#### IV.A.3.f) Comparaison avec les dépôts obtenus par CVD

D'une façon analogue aux études en phase gazeuse des techniques de CVD, la caractérisation des dépôts amorphes occupe une place importante dans la compréhension des processus de déposition. Cette approche pose également de nombreuses difficultés de modélisation et d'interprétation. Aussi, de nombreuses études théoriques [CAR83] sont menées parallèlement aux travaux expérimentaux [LUC79] dans ce domaine.

L'analyse des couches minces a-Si:H, a-Ge:H, ... est fréquemment réalisée en spectroscopie infrarouge [LUC79]. A l'aide de cette même technique, il est apparu intéressant de savoir si les conditions expérimentales favorables à la synthèse de  $Si_2H_2$  sont compatibles ou non avec celles utilisées en CVD. Une étude succincte des dépôts en cellule a ainsi été entreprise.

Plusieurs plaquettes de silicium cristallin ont été introduites en cellule durant les expérimentations. Les temps d'exposition ont été échelonnés à 45, 105, et 165 minutes. Les échantillons ont ensuite été analysés par spectroscopie infrarouge basse résolution en transmission entre 400 et 2500  $cm^{-1}$ .

L'un de ces spectres est présenté à la figure 48<sup>a</sup> (p. 142). Il correspond à une durée de 45 minutes en cellule à une température estimée à -100 °C. Notons que la figure d'absorption indésirable du substrat est retranchée du spectre original, et de même, l'influence de la vapeur d'eau ambiante est éliminée par mise sous vide de l'échantillon. Toutefois, la faible absorption des dépôts observés est cause d'une compensation imparfaite qui conduit à une perturbation résiduelle du spectre vers 1700  $cm^{-1}$ .

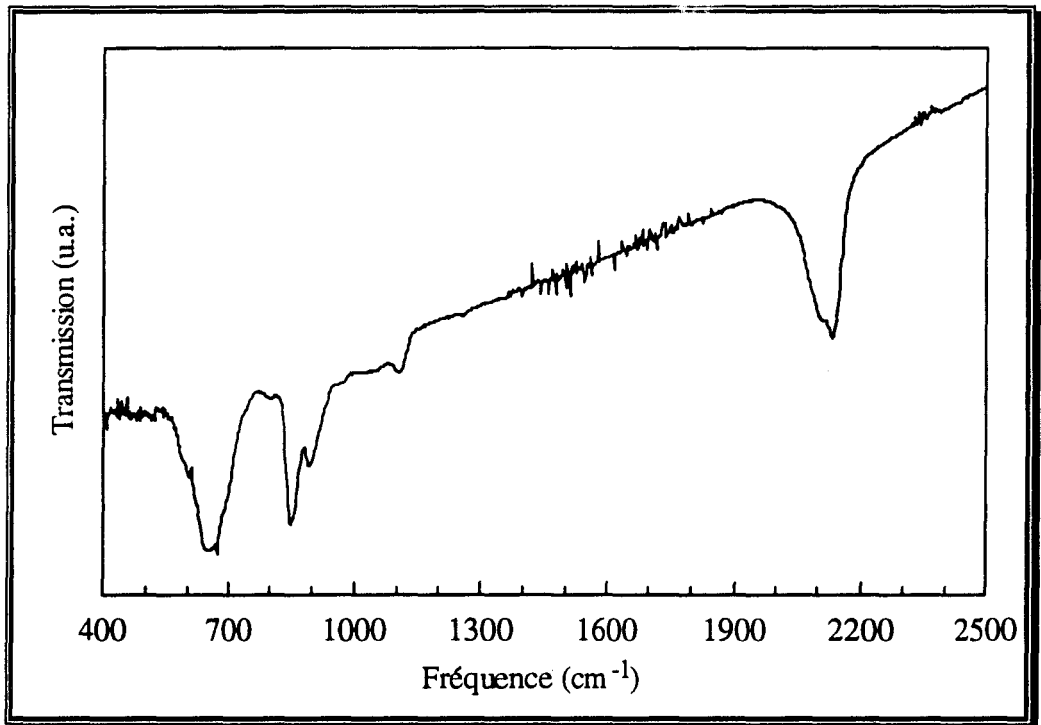
Cet enregistrement est confronté à l'un des spectres obtenus dans des conditions expérimentales voisines par Lucovski et col. [LUC79] à -125 °C (figure 48<sup>b</sup>, p. 142). La comparaison des deux figures met en évidence un bon accord général. En fait, cette concordance s'étend également à de nombreuses autres études, citons par exemple Furukawa et Matsumoto [FUR83] à partir du disilane à 298 K.

L'analyse détaillée de ces spectres sortirait du cadre de ce mémoire et a déjà fait l'objet d'investigations poussées de la part de nombreux groupes de recherche [LUC79, ...]. Elle nécessiterait de plus de nombreux résultats complémentaires. Notons seulement que, bien

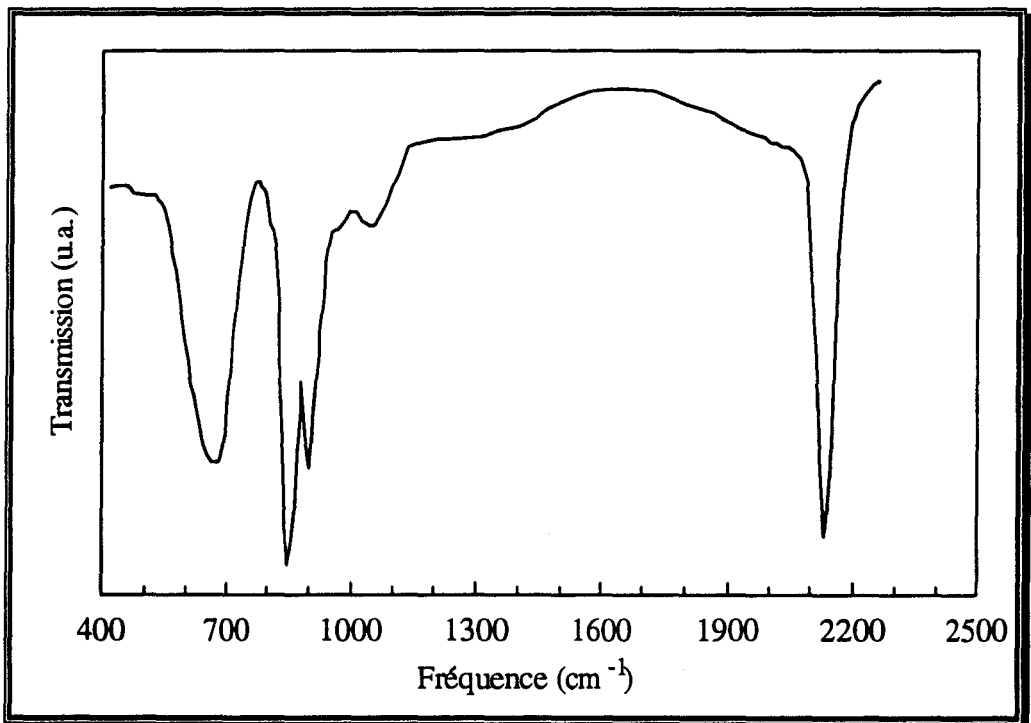
Figure 48

Comparaison d'un spectre infrarouge de dépôts obtenus en cellule - a - et par CVD - b - (Lucovsky et col. [LUC79])

- a -



- b -



qu'une évolution des figures d'absorption soit constatée en fonction du temps d'exposition, du positionnement des échantillons dans la cellule, etc., une bonne concordance demeure dans la plupart des cas.

Ces observations permettent de conclure à la similitude des conditions expérimentales de nos études et de celles propres aux procédés de CVD. De ce fait, ces résultats confirment que, conformément aux modèles thermochimiques proposés [ROB83],  $\text{Si}_2\text{H}_2$  peut être l'une des espèces chimiques engendrée dans les plasmas de silane utilisés en CVD. Par conséquent, cette molécule peut effectivement être impliquée dans les processus aboutissant à la déposition de silicium amorphe.





## IV.B. Etude de $C_2H_3^+$



#### IV.B.1. Intérêt et travaux antérieurs

L'acétylène protoné a fait l'objet d'un nombre particulièrement important de recherches théoriques tout au long des perfectionnements des calculs ab initio. L'origine de cet intérêt est multiple.

Les premières recherches poussées portant sur  $C_2H_3^+$  furent motivées par les modèles de chimie organique portant sur les mécanismes réactionnels entre composés acétyléniques en solution. La participation supposée d'acétylène protoné à ce type de réaction a pu être vérifiée [STA73]. Mais néanmoins la structure et les propriétés de ce cation de très courte durée de vie nécessaire à une modélisation chimique ne pouvait être déterminées que par l'intermédiaire de calculs ab initio.

Les travaux théoriques menés dans ce domaine ont rapidement démontré l'existence de deux isomères de structure "classique" et "non classique" (figure 49) très proches en énergie [ZUR73]. Néanmoins, bien que la forme classique fut souvent présentée comme la plus stable d'entre elles, la faible différence d'énergie obtenue (quelques kcal/mole) et le niveau de théorie SCF des calculs laissaient une incertitude sur cette répartition. De même, cet écart énergétique très faible laissait entrevoir la possibilité d'un réarrangement de structure d'une forme à l'autre, mais ne permettait pas de déterminer si celui-ci était mesurable.

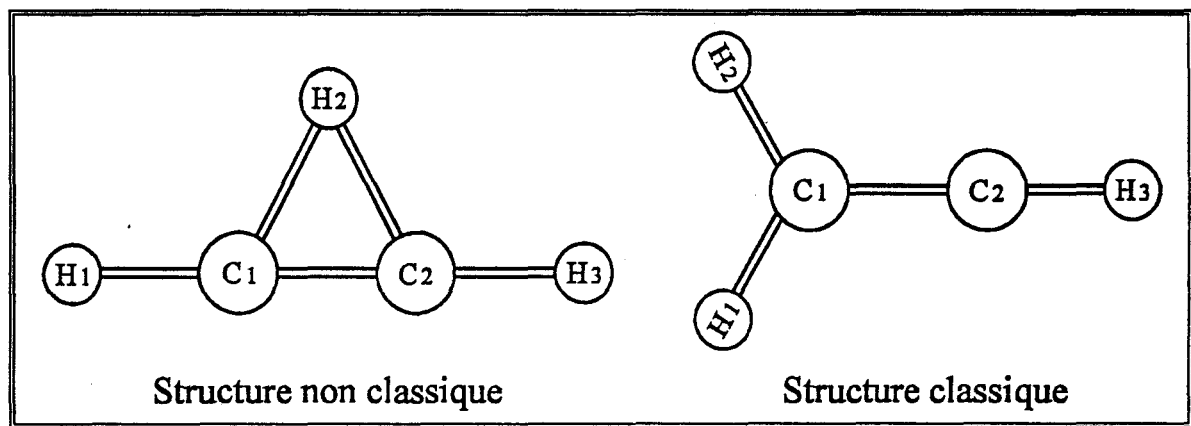


Figure 49: Structures de  $C_2H_3^+$

Parallèlement au perfectionnement des techniques de calcul ab initio, les deux formes de l'acétylène protoné ont fait l'objet de nombreux calculs supplémentaires jusqu'à de hauts niveaux de théorie incluant l'interaction de configuration (CI) pour répondre à cette interrogation. Weber et col. [WEB76] ont ainsi pu confirmer les prévisions antérieures et évaluer plus précisément la stabilité relative des isomères. Ces travaux furent eux mêmes suivis et complétés (notamment) par ceux de Lischka et Köhler [LIS78], de Raghavachari et col. [RAG81], et de Hirao et Yamabe [HIR84] qui combinent les techniques de perturbation à l'interaction de configuration.

Gwendolyn et col. [GWE84] furent les premiers à fournir une prévision des fréquences de vibration des deux isomères de  $C_2H_3^+$  au niveau SCF/DZP, et à permettre une éventuelle détection par spectroscopie dans l'infrarouge. Une réévaluation de ces paramètres par des calculs plus élaborés par Raine et Schaefer [RAI84], puis par Lee et Schaefer [LEE86] devaient par la suite augmenter leur précision, et donc faciliter davantage la prévision ou l'analyse des spectres.

Effectivement, les recherches expérimentales de Oka et col. sur les ions carbonés  $CH_3^+$  et  $C_2H_2^+$  [OKA88] donnèrent de multiples indices tendant à démontrer l'observation simultanée de  $C_2H_3^+$  [CRO85/86]. Néanmoins, la présence de raies intenses de nombreuses espèces additionnelles engendrait un spectre dont la densité, combinée aux incertitudes des calculs théoriques, ne permettait pas l'interprétation complète. Pour y parvenir, une collaboration étroite entre le groupe d'expérimentateurs et les théoriciens fut nécessaire [LEE86].

Finalement, les efforts de Oka et col. se concrétisèrent par l'identification de la bande  $\nu_7$  de la forme pontée de  $C_2H_3^+$  [CRO89], en excellent accord avec les prévisions théoriques de Raine et Schaefer [RAI84], et de Lee et Schaefer [LEE86]. Cette observation démontra conformément à l'ensemble des calculs ab initio que l'isomère le plus stable de cet ion était la forme non classique [POP87].

Simultanément à la progression de ces travaux et à leur communication [CRO85/88], les investigations théoriques se sont poursuivies en vue de rendre compte des données expérimentales ou de les confronter aux résultats des calculs ab initio.

Par un examen attentif du spectre de l'acétylène protoné, Crofton et col. se sont aperçus que les difficultés rencontrées lors des tentatives d'identification provenaient principalement d'un dédoublement des transitions avec un rapport d'intensité caractéristique de l'échange de trois protons [CRO89]. Ces observations étaient en total désaccord avec la statistique de spin engendrée par la symétrie  $C_{2v}$  de la structure rigide de l'acétylène protoné. Ces indices ont amené Hougen [HOU87], puis Bunker et col. [ESC87, ESC88, GOM90], à concevoir un modèle théorique simplifié de l'échange par effet tunnel des trois atomes d'hydrogène de  $C_2H_3^+$  par l'intermédiaire de la forme classique de la molécule (figure 50, p. 149).

Ces auteurs ont montré que le dédoublement des transitions dépend fortement de la hauteur  $\Delta E_1$  de la barrière s'opposant à la rotation interne (figure 51, p. 149). Par conséquent, pour obtenir une valeur précise de cette dernière, plusieurs groupes ont repris les calculs ab initio sur l'acétylène protoné aux plus hauts niveaux de théorie [LIN87, LIA90]. Lindh et col prévoient ainsi au niveau CCSD(T) une barrière  $\Delta E_1 = 3,7 \pm 1,3$  kcal/mole ( $1300 \pm 460$   $cm^{-1}$ )

Figure 50: Modélisation du processus de permutation des atomes d'hydrogène de  $C_2H_3^+$   
 Mise en évidence du passage entre les 6 configurations (A, B, C, D, E, F) de la forme non classique

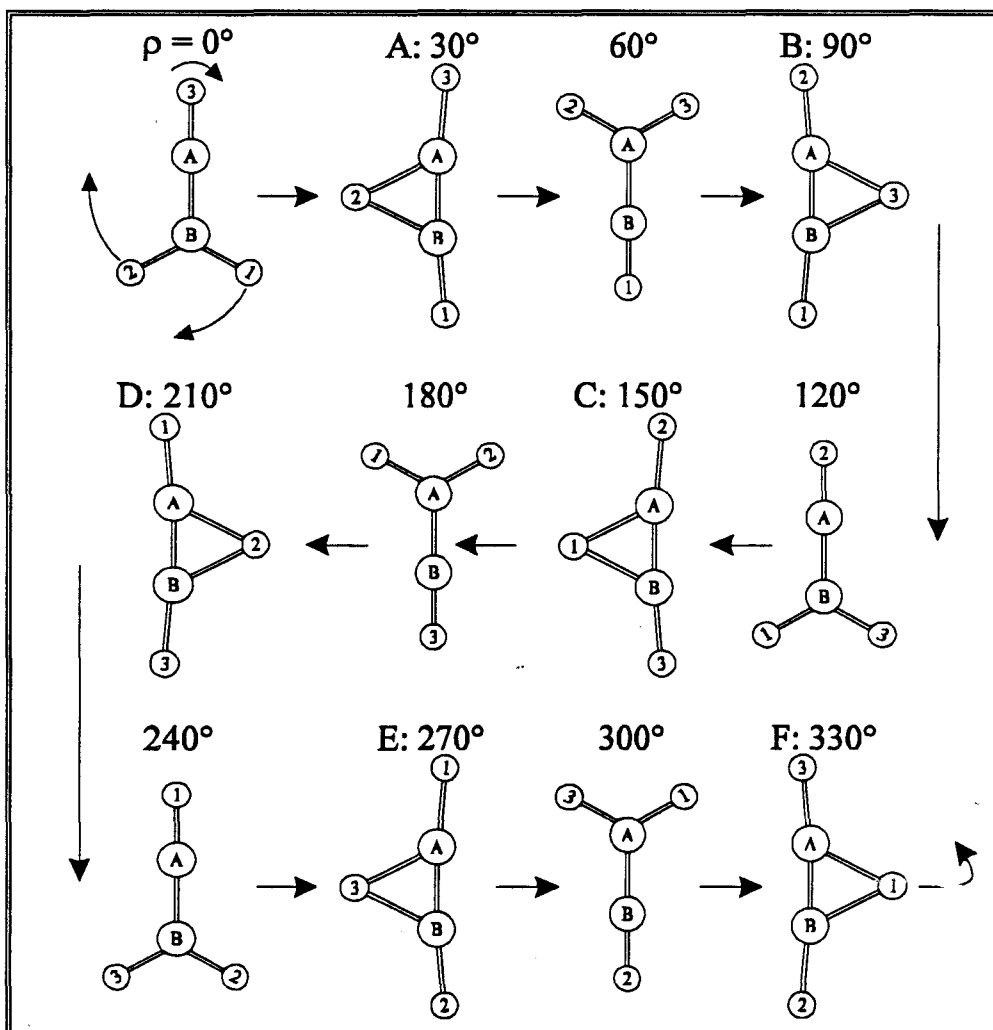
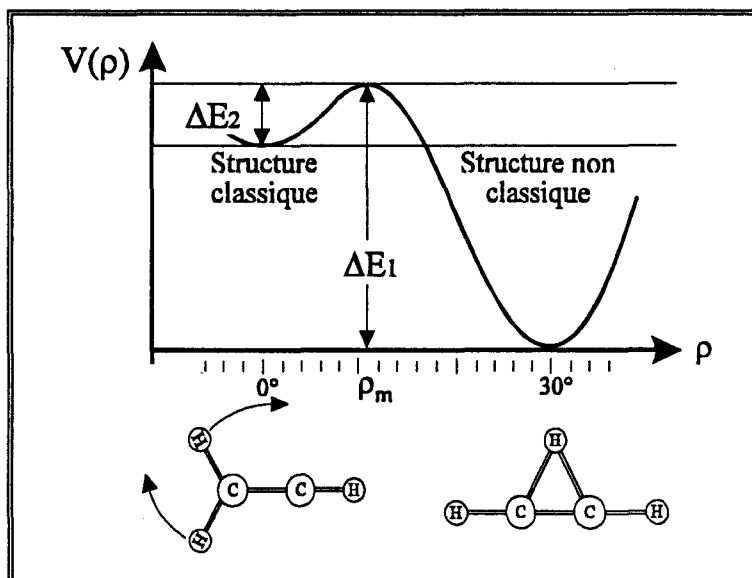


Figure 51: Barrière d'énergie entre les structures classiques et non classiques de  $C_2H_3^+$



[LIN91] (la forme classique est prévue comme état de transition:  $\Delta E_2 = 0$ ) (figure 51, p. 149).

Malgré la prise en compte de la rotation interne de  $C_2H_3^+$ , l'analyse du spectre infrarouge n'a toujours pas pu être totalement achevée. On constate ainsi que l'écart énergétique  $\Delta E_1$  de 6,0 kcal/mole ( $\Delta E_2$  négligé) déterminé par Crofton et col. n'est pas en accord avec la valeur précédente. Néanmoins, de nombreuses informations ont dorénavant pu être extraites avec précision des observations spectrales, en particulier certaines constantes moléculaires de la structure pontée de l'acétylène protoné, et une bonne estimation de la répartition énergétique des deux isomères.

Toutefois, compte tenu du type  $\mu_a$  des transitions observées en infrarouge, la valeur de la constante rotationnelle A a dû être déduite du moment d'inertie présumé de  $C_2H_3^+$  (table 18, p. 167). Les constantes B et C ne proviennent pas d'une observation directe: en fait, Crofton et col. les ont déduites d'un ajustement par moindres carrés des différences d'énergie de l'état fondamental obtenues par combinaison de fréquences de transitions situées dans l'infrarouge.

La valeur de ces constantes de rotation de  $C_2H_3^+$  (A en particulier) est donc incertaine. Par conséquent, le spectre millimétrique ne peut être prévu avec précision. Or, celui-ci est récemment devenu d'une grande importance pour le domaine de l'astrophysique.

Certains modèles prévoient qu'une partie importante du carbone contenu dans différentes enveloppes circumstellaires ou nuages moléculaires pourrait être stockée sous forme d'acétylène ionisé ou non ( $C_2H_2$  et  $C_2H_2^+$ ) [KEA92]. Or, ces espèces sont des molécules non polaires qui échappent à la détection des radiotélescopes. Néanmoins, on estime qu'une partie de ces gaz pourrait être convertie sous forme d'acétylène protoné qui, par contre, possède un moment dipolaire permanent suffisant pour permettre son observation. Grâce à ces mesures et par l'intermédiaire des modèles chimiques théoriques, il serait alors possible de déduire de l'abondance de  $C_2H_3^+$  une estimation de la concentration et de la distribution de plusieurs espèces carbonées dans ce type d'objets.

Une nouvelle estimation récente de cette valeur [GLA92] sur la base de mesures en laboratoire de constantes de vitesse de réaction [HAW92] tend à démontrer qu'une observation de l'acétylène protoné dans le milieu interstellaire pourrait être envisagée, sous réserve bien entendu, de disposer des fréquences de transition correspondantes.

Une observation de  $C_2H_3^+$  au laboratoire dans le domaine des ondes millimétriques est indispensable pour une éventuelle détection astrophysique. Elle peut également permettre de compléter l'analyse des spectres infrarouges par l'intermédiaire d'une détermination précise de

la constante de rotation A.

Notons enfin, que l'acétylène protoné est la molécule carbonée la plus simple à posséder une liaison pontée. L'étude de ce type de structure s'inscrit parfaitement dans le cadre des travaux présentés précédemment portant sur les structures pontées de  $\text{Si}_2\text{H}_2$ . Une éventuelle détermination de structure par substitution  $r_s$  pourrait sans aucun doute permettre une meilleure compréhension de l'établissement de ce type de liaison et, en particulier, déboucherait sur une comparaison inédite avec les liaisons pontées de  $\text{Si}_2\text{H}_2$  décrites précédemment.

Ce contexte stimulant nous a encouragé à entreprendre la détection au laboratoire de l'acétylène protoné sur la base des résultats expérimentaux cités précédemment.

## **IV.B.2. L'étude au laboratoire de $\text{C}_2\text{H}_3^+$**

### **IV.B.2.a) L'identification**

Le spectre théorique de  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  a été calculé à partir des constantes obtenues par Crofton et col. dans le domaine infrarouge [CRO89]. Nous avons constaté précédemment le manque de précision sur la constante rotationnelle A et exposé son origine.

Le moment dipolaire permanent de  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  étant porté par l'axe b de la molécule, on observe une forte modification du spectre millimétrique calculé pour de faibles variations de la constante A, qui est a priori connue avec le moins de précision. Pour surmonter ce problème et permettre une identification, une simulation de spectre a été réalisée pour plusieurs valeurs de A situées de part et d'autre de la prévision.

Les recherches ont été menées dans un plasma d'argon, d'hydrogène et d'acétylène. Ce dernier est synthétisé et conditionné industriellement sous forme comprimée dissout dans l'acétone. La séparation de ce solvant est assurée par un piège refroidi à environ - 80 °C.

Un balayage systématique entre 429 et 440 GHz a été entrepris. Les raies d'absorption ont été répertoriées par intensité, et les plus intenses ont fait l'objet d'un test de comportement vis à vis des conditions de décharge (champ magnétique en particulier), et de la composition chimique du plasma.

Après l'élimination des raies ne présentant pas les caractéristiques typiques d'un ion ou une évolution chimique compatible avec la nature des gaz introduits (air,  $\text{N}_2$ , ...), une raie "intense" a pu être isolée à 435262.525 MHz. Par comparaison avec les spectres théoriques, cette composante a été identifiée de façon hypothétique comme la transition  $9_{0,9} \rightarrow 9_{1,8}$  de  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ .

Nous avons alors procédé à un ajustement de la constante de rotation A sur la fréquence de cette raie, B et C restant fixés aux valeurs déterminées par Crofton et col. [CRO89] (table 18, p. 167). A partir du spectre théorique correspondant, une série de balayages entre 160 et 470 GHz a été enregistré autour des fréquences des raies prévues. Après une longue analyse principalement basée sur l'étude du comportement des raies observées, nous sommes finalement parvenus à obtenir un ensemble cohérent de 17 raies compatibles avec les valeurs présumées des constantes de rotation A, B et C.

Les fréquences correspondantes sont regroupées dans la table 17 (p. 195). Les constantes rotationnelles associées ont été obtenues par ajustement des fréquences expérimentales à celles déduites de la réduction S du Hamiltonien de Watson pour une toupie asymétrique [WAT77]. Leurs valeurs sont indiquées dans la table 18 (p. 167). Elles sont en bon accord avec les prévisions théoriques déterminées par Grev [GRE92<sup>b</sup>] (table 22, p. 168).

Afin d'augmenter le nombre de transitions utilisées lors du calcul des paramètres moléculaires, un ajustement sur l'ensemble des fréquences mesurées dans le domaine millimétrique (table 17, p. 195) et déduites des observations dans l'infrarouge [CRO89] a été réalisé et regroupé dans la table 18 (p. 167).

Le bon accord observé entre ces données, celles obtenues précédemment (séparément) et les prévisions théoriques (table 22, p. 168), ajouté aux comportements chimiques corrects des signaux d'absorption, démontre clairement que les spectres observés dans notre étude et par Crofton et col. [CRO89] appartiennent bien à une seule et même espèce:  $C_2H_3^+$  dans sa forme dite "non classique".

#### IV.B.2.b) Conditions expérimentales de l'étude de $C_2H_3^+$

L'intensité maximale des signaux d'absorption a été obtenue dans les conditions expérimentales suivantes:

##### Pressions partielles des gaz

Ar	:	$5,0 \cdot 10^{-3}$	mb
$C_2H_2$ (a)	:	$2,5 \cdot 10^{-2}$	mb
$H_2$	:	$1,5 \cdot 10^{-3}$	mb
Totale (b)	:	$\approx 1,0 \cdot 10^{-2}$	mb

(a) Mesurée à température ambiante

(b) Mesurée après refroidissement à l'azote liquide



### Caractéristiques de décharge

Tension : - 4 kV  
Intensité : 6 mA

### Intensité du champ magnétique

Lueur négative étendue par un champ d'environ 200 Gauss

### Refroidissement à l'azote liquide

Température entre 100 and 150 K

### Exemple de spectre

Moment dipolaire:  $\mu = 1,25$  D [LEE86]

Transition:

$9_{0,9} \rightarrow 9_{1,8}$  à 435262,525 MHz.

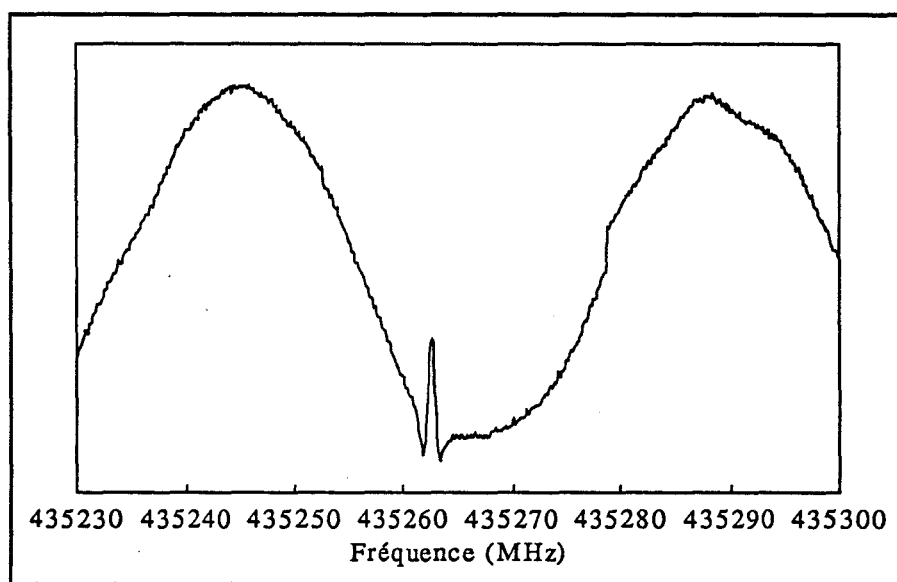


Figure 52: Spectre de  $C_2H_3^+$

### IV.B.2.c) Analyse des spectres

Comme nous l'avons vu, Escribano et Bunker [ESC87] ont développé un modèle théorique simplifié pour rendre compte de la possibilité de permutation des atomes d'hydrogène de la forme non classique de  $C_2H_3^+$  par l'intermédiaire de la forme classique. La figure 50 (p. 149) présente la décomposition de ce mouvement supposé s'effectuer dans le plan de la molécule.

Cet échange peut être assimilé à une rotation du triangle formé par les atomes

d'hydrogène (et supposé équilatéral) autour des atomes de carbone. Le passage successif de l'une à l'autre des 6 configurations possibles de la forme non classique (figure 50, p. 149) est alors équivalent à une rotation de  $360^\circ$  de ce triangle par pas de  $60^\circ$ .

Si la barrière d'énergie à franchir pour permettre cette rotation interne est élevée, la probabilité d'une permutation par effet tunnel est quasiment nulle. Dans ce cas, la structure de  $C_2H_3^+$  peut être considérée comme rigide. Inversement, si la barrière est suffisamment basse, les effets de l'échange des protons sur les niveaux rotationnels peuvent être mis en évidence expérimentalement.

A chacun de ces cas correspond une statistique de spin différente permettant de prévoir la nature des dédoublements observés. Ainsi:

➤ **Si la structure de  $C_2H_3^+$  non classique est rigide (pas d'effet tunnel):**

La forme non classique de  $C_2H_3^+$  a pour groupe de symétrie moléculaire  $C_{2v}(M)$  isomorphe au groupe ponctuel  $C_{2v}$ .

La représentation  $\Gamma_S$  engendrée par les fonctions de spin est:

$$\Gamma_S = 3 A_1 \oplus B_2$$

Les représentations engendrées par les fonctions d'onde rotationnelles dans  $C_{2v}$  sont:

$K_a$	$K_c$	$\Gamma_R$
e	e	$A_1$
e	o	$B_1$
o	e	$B_2$
o	o	$A_2$

La représentation engendrée par la fonction d'onde totale  $\Gamma_T$  s'exprime comme le produit direct:

$$\Gamma_T = \Gamma_R \otimes \Gamma_S$$

On montre simplement que la statistique de spin de  $C_2H_3^+$  impose:

$$\Gamma_T = B_1 \text{ ou } B_2$$

Ainsi, on en déduit:

$K_a$	$K_c$	$\Gamma_R$	$\Gamma_S$	Poids stat.	$\Gamma_T$
e	e	$A_1$	$B_2$	1	$B_2$
e	o	$B_1$	$A_1$	3	$B_1$
o	e	$B_2$	$A_1$	3	$B_2$
o	o	$A_2$	$B_2$	1	$B_1$

Et finalement, les règles de sélections et les poids statistiques des transitions permises s'écrivent:

Transition	Poids stat.
ee $\leftrightarrow$ oo	1
eo $\leftrightarrow$ oe	3

↷ Dans ce cas, on prévoit un rapport d'intensité entre ces transitions de 1/3.

➤ Si la structure de  $C_2H_3^+$  non classique est non rigide (effet tunnel possible):

Le groupe complet de permutation-inversion nucléaire (CPIN) de  $C_2H_3^+$  est  $\mathcal{G}_{24} = E^* \otimes S_2 \otimes S_3 = \{E, (123), (12), (45), (123)(45), (12)(45), E^*, (123)^*, (45)^*, (123)(45)^*, (12)(45)^*\}$  isomorphe au groupe de symétrie moléculaire  $\mathcal{D}_{6h}(M)$ . Il contient toutes les opérations de symétrie permettant l'échange de trois protons et des deux atomes de carbone. Si nous considérons le cas de  $^{12}C_2H_3^+$ , le groupe de symétrie peut être réduit au sous groupe  $\mathcal{D}_{3h}(M)$  qui ne contient que les permutations et les permutations-inversions des trois atomes d'hydrogène.  $\mathcal{D}_{3h}(M)$  est isomorphe au groupe ponctuel  $\mathcal{D}_{3h}$  et admet comme sous-groupe le groupe de symétrie moléculaire  $C_{2v}(M)$  de la forme rigide de  $C_2H_3^+$ .

La table de corrélation inverse de  $C_{2v}$  vers  $D_{3h}$  s'écrit:

$C_{2v}$	$D_{3h}$
$A_1$	$A'_1 \oplus E'$
$B_1$	$A''_2 \oplus E''$
$B_2$	$A'_2 \oplus E'$
$A_2$	$A''_1 \oplus E''$

Les fonctions d'onde de spin engendrent la représentation dans  $D_{3h}$ :

$$\Gamma_S = 4 A'_1 \oplus 2E'$$

La symétrie des différentes fonctions d'onde rotationnelles restent identiques à celle de la forme rigide de  $C_2H_3^+$  et s'écrivent dans  $C_{2v}$ :

$K_a$	$K_c$	$\Gamma_R$
e	e	$A_1$
e	o	$B_1$
o	e	$B_2$
o	o	$A_2$

Enfin, les propriétés de symétrie de  $C_2H_3^+$  imposent à la fonction d'onde totale de se transformer sous l'action des opérations de symétrie comme l'une des représentations irréductibles:

$$\Gamma_T = A'_2 \text{ ou } A''_2$$

On en déduit:

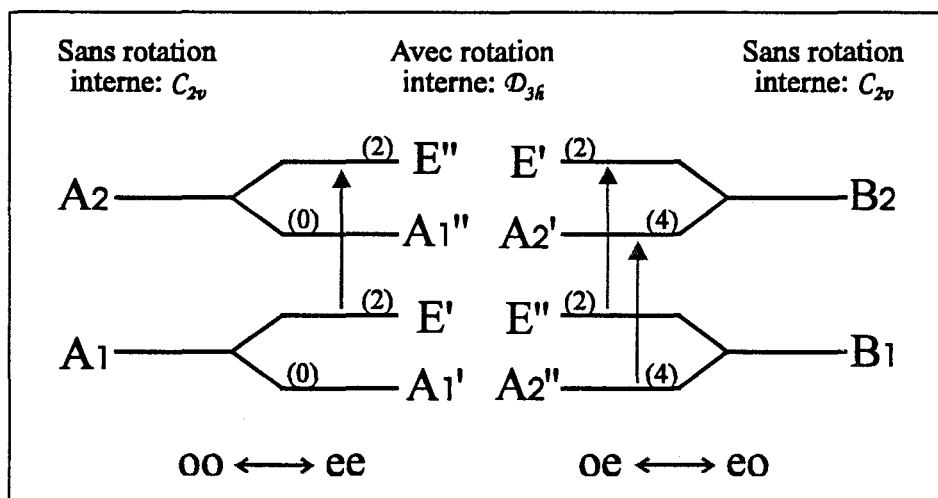
$K_a$	$K_c$	$\Gamma_R$	$\Gamma_S$ associé		Poids stat.		$\Gamma_T$	
e	e	$A'_1 \oplus E'$	E'		2		$A'_2$	
e	o	$A''_2 \oplus E''$	$A'_1$	E'	4	2	$A''_2$	$A''_2$
o	e	$A'_2 \oplus E'$	$A'_1$	E'	4	2	$A'_2$	$A'_2$
o	o	$A''_1 \oplus E''$	E'		2		$A''_2$	

Les règles de sélections s'écrivent donc finalement:

Transitions	Poids statistiques	
$ee \leftrightarrow oo$	2	
$eo \leftrightarrow oe$	2	4

- ↪ Dans ce cas, et contrairement à l'hypothèse d'une configuration rigide, les transitions  $oe \leftrightarrow eo$  se divisent en deux composantes avec un rapport d'intensité  $\frac{1}{2}$ . L'écart en fréquence entre ces dernières dépend directement de la hauteur  $\Delta E_1$  de la barrière à franchir pour passer d'une forme équivalente à une autre de la structure non classique de  $C_2H_3^+$  (figures 50 et 51, p. 149).

Les résultats précédents sont présentés dans le diagramme suivant:



#### IV.B.2.d) Etude du mouvement de rotation interne

La possibilité de permutation des atomes d'hydrogène par effet tunnel fut rapidement pressentie par Crofton et col. en raison des difficultés d'identification rencontrées [OKA88]. Finalement, par comparaison des intensités relatives des doublets détectés, ces auteurs ont pu conclure à la détection effective du dédoublement des transitions par effet tunnel.

Les mesures réalisées au cours de ces travaux ont permis de fixer la hauteur de la barrière entre deux formes équivalentes de la structure non classique de  $C_2H_3^+$  à environ  $\Delta E_1 \approx 1400 \text{ cm}^{-1}$  pour l'état  $v_7$ , et à plus de  $2100 \text{ cm}^{-1}$  pour l'état fondamental.

Cette étude a également permis de montrer que pour une même valeur de  $J$ , les écarts observés respectivement pour les branches R et P de l'état  $v_7$  sont très comparables. Ceci indique que le dédoublement observé provient principalement de l'état excité, et permet donc de prévoir sa très faible valeur pour l'état fondamental pour lequel, en l'occurrence, il n'a pu être mis en évidence.

Théoriquement, la barrière estimée à environ  $1300 \text{ cm}^{-1}$  par Lindh et Roos [LIN91] permet de prévoir un dédoublement détectable pour l'état fondamental à partir du modèle théorique d'Escibano et col. [ESC88] (table 19). Néanmoins, la table 19 (p. 164) montre que l'amplitude du dédoublement varie fortement en fonction de la hauteur de cette barrière. L'incertitude des calculs théoriques sur cette dernière permet difficilement de prévoir sa valeur réelle.

Suite à l'identification du spectre de  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ , une première recherche de ce dédoublement fut entreprise au laboratoire. Un examen attentif des spectres sur plus de 600 MHz de part et d'autre des transitions identifiées a été réalisé, mais aucune raie d'intensité ou de comportement chimique compatible avec  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  n'a été détectée.

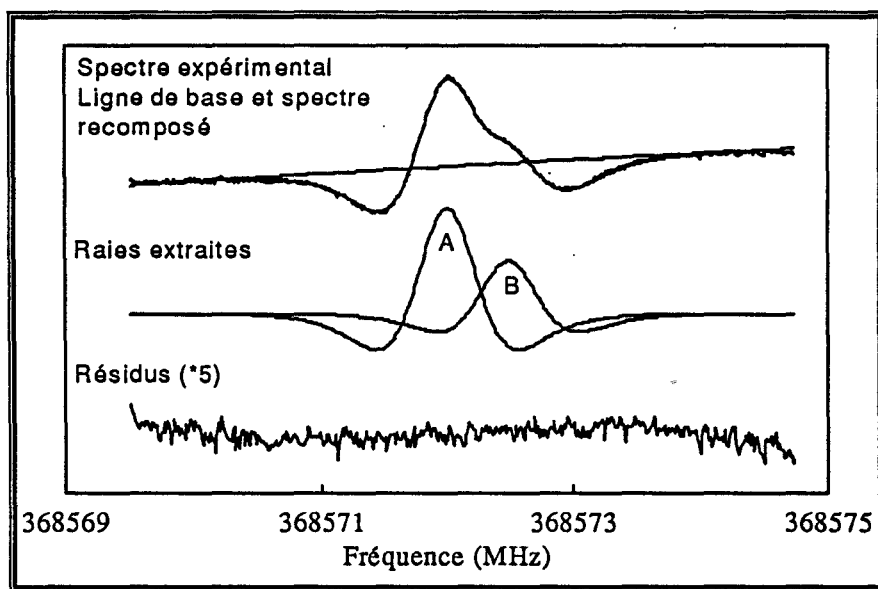
En fait, si ce dédoublement avait été supérieur à quelques mégahertz, l'ajustement des fréquences d'un ensemble de raies, qui peuvent correspondre à l'une ou l'autre des composantes des doublets, n'aurait pas été possible avec un Hamiltonien classique de toupie asymétrique. Or, comme le montrent les tables 17 et 18 (p. 195, 167) les écarts types obtenus sur les constantes moléculaires et sur les fréquences sont très faibles.

Une seconde recherche locale au niveau des raies pour lesquelles le plus grand dédoublement est prévu a été entreprise, mais aucun doublet n'a pu être mis en évidence. Toutefois, suite au développement de la technique de séparation de raies, une nouvelle tentative a récemment été menée sur la transition  $1_{0,1} \rightarrow 1_{1,0}$ . L'enregistrement des spectres a alors fait appel aux développements les plus récents du spectromètre, et surtout à l'expérience acquise lors de la mise au point des traitements numériques.

L'examen de la figure 53 (p.159) montre clairement que ce profil d'absorption est composé de plusieurs raies dont les intensités relatives diffèrent. Néanmoins, leur recouvrement est trop important pour permettre l'évaluation précise de leur nombre et de leurs intensités relatives.

Pour accéder à ces informations, la pression des gaz et le taux de modulation de la source hyperfréquence (carcinotron) ont été abaissés afin de limiter au maximum l'élargissement des raies. Néanmoins, l'amplitude modeste de ces signaux n'autorise qu'une faible modification de ces paramètres autour des valeurs correspondant aux conditions

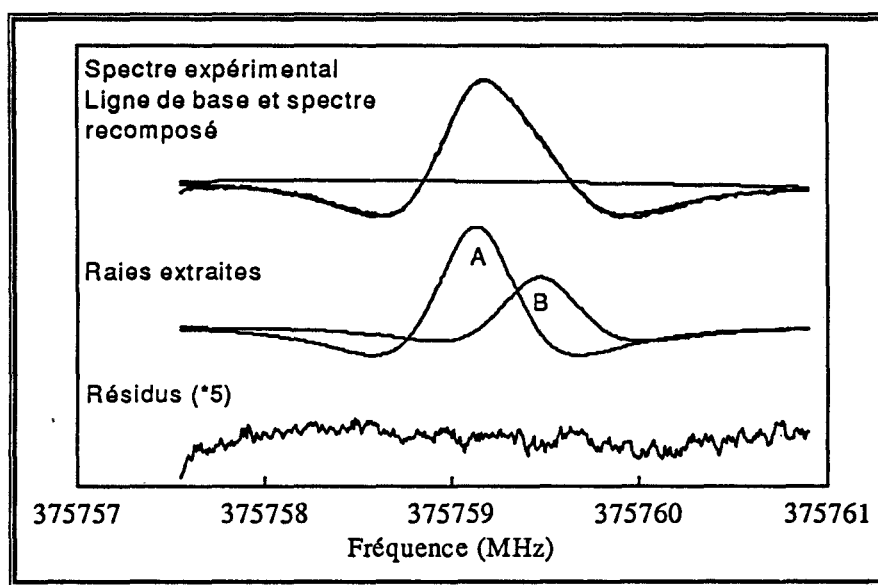
Figure 53: Dédoublment de la transition  $1_{0,1} \rightarrow 1_{1,0}$



Transition $J_{K_a, K_c} \rightarrow J'_{K'_a, K'_c}$	Fréquence (A) (MHz) <sup>(b)</sup>	Fréquence (B) (MHz) <sup>(b)</sup>	Rapport d'intensité $\eta$ <sup>(a)</sup>	Ecart <sup>(a)</sup> (kHz)	Ecart <sup>(b)</sup> (kHz)
$1_{0,1} \rightarrow 1_{1,0}$	368571,992	368572,472	0,505	481	480

(a) Pour la figure 53 avec  $\eta = I_B / I_A$  libre. (b)  $\eta$  fixé à  $\frac{1}{2}$ .

Figure 54: Dédoublment de la transition  $3_{0,3} \rightarrow 3_{1,2}$



Transition $J_{K_a, K_c} \rightarrow J'_{K'_a, K'_c}$	Fréquence (A) (MHz) <sup>(b)</sup>	Fréquence (B) (MHz) <sup>(b)</sup>	Rapport d'intensité $\eta$ <sup>(a)</sup>	Ecart <sup>(a)</sup> (kHz)	Ecart <sup>(b)</sup> (kHz)
$3_{0,3} \rightarrow 3_{1,2}$	375749,142	375749,504	0,53	359	362

(a) Pour la figure 54 avec  $\eta = I_B / I_A$  libre. (b)  $\eta$  fixé à  $\frac{1}{2}$ .

optimales de synthèse et de détection. Ainsi, ces modifications n'ont eu que peu d'effet sur les profils observés.

Afin de surmonter cet obstacle, et de parvenir à séparer ces composantes, à mesurer leurs fréquences, et leurs intensités relatives, nous avons fait appel à la technique de séparation de raies précédemment décrite et testée sur les spectres de OCS, de  $\text{CF}_3\text{CN}$  et de  $\text{ArD}_3^+$ .

Un premier ajustement du profil d'absorption expérimental a été réalisé sur deux formes de Student possédant des paramètres d'élargissement identiques. Comme le montre la table ci-dessous, le rapport d'intensité calculé  $\eta$ , égal à 0,505, est en excellent accord avec la valeur 1:2 prévue théoriquement. Un nouvel ajustement réalisé en imposant le rapport d'intensité  $\eta$  à sa valeur théorique montre que la mesure de l'écart en fréquence entre les deux composantes est peu influencée par ce dernier.

Ajoutée aux très faibles résidus de l'ajustement (figure 53, p.159), cette mesure démontre la qualité du spectre enregistré. En particulier, elle prouve qu'en dépit de la faible intensité des signaux observés et des temps d'acquisition importants employés, aucune évolution notable de la ligne de base ou de l'intensité du profil d'absorption n'est constatée.

Enfin, ces calculs permettent de fixer à deux le nombre de composantes (les plus intenses) constituant ce profil. On constate en effet que l'ajout d'une raie supplémentaire dans l'ajustement se traduit systématiquement par son exclusion (intensité quasiment nulle), alors qu'une raie unique n'est pas en mesure de rendre compte du profil d'absorption expérimental. Cette constatation permet de confirmer l'identification du spectre attribué à  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  et prouve l'existence du mouvement de rotation interne par effet tunnel conformément aux observations de Crofton et col. [CRO89].

Suite à ces mesures, nous avons entrepris une étude similaire sur plusieurs transitions pour lesquelles un dédoublement mesurable est prévisible [ESC93]. Nous avons ainsi pu mettre en évidence un second doublet pour la transition  $3_{0,3} \rightarrow 3_{1,2}$ . La figure 54 (p.159) présente les résultats des analyses relatifs à cette transition. Ici encore, on observe une excellente estimation de la valeur de  $\eta$ .

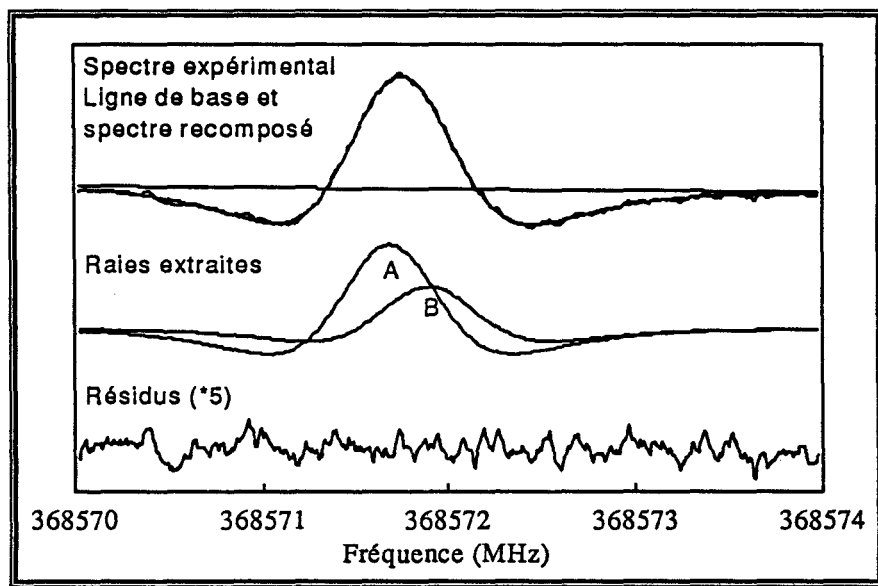
Enfin, une tentative de résolution du dédoublement pour la transition  $5_{0,5} \rightarrow 5_{1,4}$  a été menée. L'étude du profil de raie de cette transition se révèle beaucoup plus délicat. En effet, dans ce cas le dédoublement est nettement plus faible que les précédents, et ne peut être décelé visuellement. Les données déduites de cet ajustement sont indiquées à la figure 55 (p. 161).

Dans le cas du spectre de la transition  $5_{0,5} \rightarrow 5_{1,4}$ , on calcule un rapport d'intensité  $\eta = 0,48$  très proche de la valeur théorique. Ce bon accord semble, comme dans les cas précédents, prouver l'extraction correcte des composantes du doublet. Toutefois, compte tenu



du dédoublement très faible calculé par rapport à la largeur des profils des raies extraites (figure 55), il est légitime de douter de la validité de cette mesure. On peut par exemple suggérer qu'une légère asymétrie du profil peut être provoqué par les constantes de temps de la chaîne de détection qu'un profil supplémentaire permettra de compenser.

Figure 55: Dédoublement (supposé) de la transition  $5_{0,5} \rightarrow 5_{1,4}$



Transition $J_{K_a, K_c} \rightarrow J'_{K'_a, K'_c}$	Fréquence (A) (MHz) <sup>(b,c)</sup>	Fréquence (B) (MHz) <sup>(b,c)</sup>	Rapport d'intensité $\eta$ <sup>(c)</sup>	Ecart <sup>(c)</sup> (kHz)	Ecart <sup>(d)</sup> (kHz)
$5_{0,5} \rightarrow 5_{1,4}$	388929,580	388929,780	0,65 <sup>a</sup> (0,48 <sup>b</sup> )	200 <sup>a</sup> (178 <sup>b</sup> )	200 <sup>a</sup> (182 <sup>b</sup> )

(a) Moyenne pour l'ensemble des divers enregistrements de ce spectre avec  $\eta = I_B / I_A$  libre.

(b) Pour la figure 55.

(c)  $\eta = I_B / I_A$  libre.

(d)  $\eta = I_B / I_A$  fixé à  $\frac{1}{2}$ .

Pour répondre à cette interrogation, un enregistrement en fréquence décroissante a été réalisé immédiatement à la suite du précédent. Son analyse à  $\eta$  fixé reste cohérent avec le spectre précédant pour l'ordre d'intensité et l'écart en fréquence des deux composantes. Malheureusement, ces résultats se sont révélés peu reproductibles<sup>1</sup>, en particulier lorsque le rapport d'intensité  $\eta$  est fixé à sa valeur théorique. On constate ainsi fréquemment qu'une qualité d'ajustement équivalente peut être obtenue en permutant l'ordre d'intensité des deux composantes. De même, on constate qu'il devient possible d'ajuster le profil total du doublet à partir d'un profil théorique unique (les paramètres d'élargissement possèdent parfois des valeurs anormales).

<sup>1</sup> Compte tenu de la faible intensité des signaux observés, il s'avère difficile de maintenir les conditions optimales de détection d'une série d'enregistrements à l'autre.

Ces effets ont effectivement pu être reproduits par simulation numérique du traitement d'un spectre bruité incluant deux raies de rapport d'intensité 2:1 séparées d'un faible écart en fréquence (< 250 kHz).

Ce contexte controversé montre que malgré plusieurs observations étayant la détection effective du dédoublement de cette transition, il est impossible de conclure catégoriquement à l'exactitude de ces résultats. En particulier, l'ordre d'intensité des raies demeure totalement inconnu.

Suite à ces observations, chacune des autres transitions observables a fait l'objet d'un traitement comparable au précédent. Dans certains cas, le rapport signal sur bruit médiocre nous a contraint à une simple analyse visuelle des profils. Mais pour la majorité d'entre elles, le traitement numérique a pu être employé.

Lors de ces travaux, aucun des profils traités n'a permis de mettre en évidence un dédoublement net ou même litigieux comparable aux trois transitions précédentes. Pour pouvoir néanmoins fixer une limite supérieure aux dédoublements, des simulations numériques ont été réalisées afin de chiffrer approximativement les effets du bruit des spectres et des perturbations de la ligne de base sur les performances de la technique de séparation utilisée. Ces tests nous ont permis de fixer à environ 300 kHz, la limite de l'écart en fréquence au dessus de laquelle un dédoublement pourrait être mesuré sans ambiguïté dans des conditions expérimentales typiques.

Cependant, cette valeur peut varier en fonction de l'importance des déformations de la ligne de base ou du bruit aléatoire de l'enregistrement. Si ces derniers sont très faibles, il semble possible de mettre en évidence des écarts voisins de 200 kHz. Une simulation de ce type a été réalisée pour chaque transition dont le dédoublement n'a pu être mis clairement en évidence, en tenant compte de la qualité des enregistrements des spectres respectifs. Les limites supérieures obtenues sont indiqués dans la table 20 (p. 164).

L'ensemble des mesures réalisées lors de cette étude sont compilées dans la table 19 (p. 164).

Comme dans le cas de  $\text{ArD}_3^+$ , la courte durée de vie de  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  conduit à un élargissement par pression élevé. Nous avons ainsi calculé  $\alpha_L / \alpha_D \approx 3/4$  avec une largeur à mi-hauteur  $\alpha$  des profils non dérivés supérieure à 900 kHz malgré une pression totale en cellule voisine de  $10^{-2}$  mb.

---

L'observation du dédoublement de  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ , nous permet de confronter les résultats expérimentaux aux calculs d'Escibano et col. [ESC88] (table 20, p. 164). Cette comparaison

montre clairement que le dédoublement théorique de 1,7 MHz calculé pour la transition  $1_{0,1} \rightarrow 1_{1,0}$  pour une hauteur de barrière théorique de  $1400 \text{ cm}^{-1}$  est très supérieur à la valeur expérimentale.

Afin de réévaluer cette dernière, Escribano a étudié l'évolution des dédoublements de plusieurs transitions pour différentes barrières énergétiques [ESC93] (table 20, p. 164).

Ces prévisions permettent de constater un désaccord flagrant entre expérimentation et théorie bien que les ordres de grandeur soient corrects. On constate notamment qu'il s'avère impossible de rendre compte des mesures relatives aux transitions  $1_{0,1} \rightarrow 1_{1,0}$  et  $3_{0,3} \rightarrow 3_{1,2}$  qui sont déterminées avec le plus de précision.

Nos travaux semblent donc mettre partiellement en défaut les prévisions d'Escribano [ESC92], et permettent donc de s'interroger sur la validité du modèle proposé. Néanmoins, ces mesures n'ont été obtenues que très récemment, et pourraient éventuellement donner lieu à des améliorations susceptibles d'aboutir à un meilleur accord. Nous ne pouvons donc conclure actuellement sur ce point.

Il faut néanmoins noter qu'un désaccord semblable entre le modèle semi-rigide ("semi rigid bender") utilisé par Escribano [ESC88] et l'expérimentation a déjà été observé lors de la modélisation des mouvements de rotation interne de  $\text{ArH}_3^+$  [BOG87, BOL88] qui présentent une forte analogie avec ceux de  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ .

Toutefois, comme l'indique Hougen [HOU87], la simplification extrême du mouvement interne à une simple rotation dans le plan de la molécule ne permet probablement pas de réaliser des comparaisons quantitatives avec les valeurs expérimentales des dédoublements.

Les données spectroscopiques fournies par cette étude ont permis des nouveaux développements dans l'analyse du spectre infrarouge par Oka et col., des modèles astrophysiques, et des modèles théoriques de calculs ab initio.

L'étude précise du dédoublement des profils d'absorption de  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  n'aurait sans doute pas été possible sans les récentes améliorations du spectromètre. Les résultats obtenus démontrent leur utilité, et en particulier mettent clairement en évidence les avantages du pilotage informatique du spectromètre et du traitement numérique des spectres. Ces développements se poursuivent actuellement au laboratoire dans plusieurs domaines spécifiques à la spectroscopie d'espèces réactives.

Table 19: Récapitulatif de l'analyse du dédoublement de  $C_2H_3^+$

Transition $J_{K_a,K_c} \rightarrow J'_{K'_a,K'_c}$	Fréquence (A) (MHz)	Fréquence (B) (MHz)	Ecart moyen (kHz)
$3_{0,3} \rightarrow 2_{1,2}$	166076,743 <sup>(b)</sup>		< 1000
$9_{0,9} \rightarrow 9_{1,8}$	270496,458 <sup>(b)</sup>		< 1000
$1_{0,1} \rightarrow 1_{1,0}$	368572,000 <sup>(a)</sup>	368572,480 <sup>(a)</sup>	480 <sup>(a)</sup>
$3_{0,3} \rightarrow 3_{1,2}$	375749,130 <sup>(a)</sup>	375749,480 <sup>(a)</sup>	350 <sup>(a)</sup>
$5_{0,5} \rightarrow 5_{1,4}$	388929,620		< 300
$7_{0,7} \rightarrow 7_{1,6}$	408557,779		< 500
$10_{1,10} \rightarrow 11_{0,11}$	423775,577		< 300
$9_{0,9} \rightarrow 9_{1,8}$	435262,525		< 250
$11_{0,11} \rightarrow 11_{1,10}$	469832,885		< 300

(a) Moyenne sur l'ensemble des spectres analysés avec  $\eta$  fixé à  $\frac{1}{2}$

(b) Intensité du signal trop faible pour permettre une analyse numérique du profil

Table 20: Comparaison des dédoublements théoriques [ESC93] et expérimentaux (en MHz).

Transition $J_{K_a,K_c} \rightarrow J'_{K'_a,K'_c}$	Barrières (cm <sup>-1</sup> )						
	1428	1571	1642	1714	Int. <sup>(a)</sup>	Cette étude	Int. <sup>(a)</sup>
$1_{0,1} \rightarrow 1_{1,0}$	1,71	0,72	0,47	0,31	→	0,48	→
$3_{0,3} \rightarrow 3_{1,2}$	0,64	0,27	0,17	0,12	→	0,35	→
$5_{0,5} \rightarrow 5_{1,4}$	0,56	0,25	0,16	0,10	←	< 0,30	-
$7_{0,7} \rightarrow 7_{1,6}$	1,30	0,54	0,36	-	←	< 0,50	-
$9_{0,9} \rightarrow 9_{1,8}$	1,28	0,54	0,35	-	←	< 0,25	-

(a) Ordre d'intensité des composantes du doublet:

→ : fréquence de la composante la plus intense (A) < fréquence de la composante la moins intense (B)

← : fréquence (A) > fréquence (B)

#### IV.B.2.e) Structure de $C_2H_3^+$ et travaux annexes

La définition complète de la structure de  $C_2H_3^+$  nécessite quatre paramètres (figure 49, p. 147). Aussi, bien que les constantes moléculaires expérimentales A, B, C dépendent directement de ces derniers par l'intermédiaire des moments d'inertie de la molécule, leur nombre demeure insuffisant pour qu'une structure  $r_0$  complète puisse être calculée.

Par ailleurs, compte tenu de la planéité de la structure considérée, seules deux constantes rotationnelles sont indépendantes. Une démarche similaire à celle employée pour l'étude de la forme simplement pontée de  $Si_2H_2$ , nécessiterait de fixer deux des quatre paramètres de structure à leur valeur théorique. Les résultats obtenus seraient alors très incertains.

Pour résoudre ce problème, il est impératif d'identifier au moins l'une des substitutions isotopiques de  $C_2H_3^+$  telle que  $^{13}C^{12}CH_3^+$  ou  $C_2D_3^+$ . Ces mesures nécessitent respectivement le remplacement de l'acétylène par une forme enrichie isotopiquement en  $^{13}C$  ou en deutérium.

Plusieurs études ont ainsi été entreprises en vue de la détection de  $C_2D_3^+$ . Le spectre théorique recherché a été calculé à partir des constantes moléculaires calculées par Grev [GRE92b] (table 21, p. 168). Ces constantes ont fait l'objet d'une correction en comparant les valeurs expérimentales et théoriques [GRE92b] obtenues pour  $C_2H_3^+$  (table 18, p. 167).

Lors de ces travaux, l'acétylène deutéré était synthétisé par dissociation du carbure de calcium ( $CaC_2$ ) au contact de l'eau lourde ( $D_2O$ ). Afin de s'assurer de la pureté suffisante du gaz obtenu, nous avons préalablement observé les raies de  $C_2H_3^+$  à l'aide de cette même technique ( $CaC_2 + H_2O$ ). Malheureusement, ces travaux n'ont donné lieu à aucune détection du spectre de  $C_2D_3^+$ .

L'une des causes de cet échec est attribuée au manque de précision des spectres théoriques de cet isotopomère. En l'absence de données expérimentales, les constantes de la forme deutérée de l'acétylène protoné sont uniquement théoriques. Elles sont par conséquent connues avec une précision nettement inférieure à celles qui nous avaient été communiquées par Crofton et col. lors de la recherche de  $C_2H_3^+$ .

Or, on constate que, comme dans le cas de  $C_2H_3^+$ , de faibles variations de la constante de rotation A provoquent un déplacement important des fréquences de transitions théoriques, et surtout une modification de leurs positions relatives. Compte tenu de la faible intensité des signaux recherchés, il devient naturellement très difficile d'isoler les profils d'absorption recherchés des nombreuses raies parasites présentes dans les spectres.

L'importance de ces problèmes pourrait être réduite dans le cas de  $^{13}\text{C}_2\text{H}_3^+$ . En effet, la variation relative de la masse des atomes substitués est alors beaucoup plus faible, et permet de déduire de façon nettement plus précise les constantes moléculaires de cette forme isotopique à partir de celles de  $^{12}\text{C}_2\text{H}_3^+$ . Néanmoins, le coût élevé de l'acétylène  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  et l'absence de technique simple permettant sa synthèse nous ont conduits à exclure cette possibilité.

De ce fait, les seules données relatives à la structure de  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  demeurent encore d'origine théorique. La figure 56 présente l'une d'entre elles calculée par Lindh et col. au niveau MP2/TZ2Pf [LIN91] (table 21, p. 168).

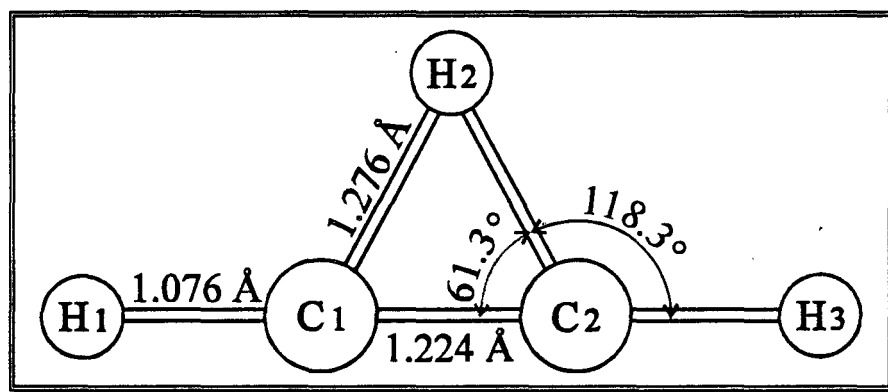


Figure 56: Structure  $r_e$  théorique de  $\text{C}_2\text{H}_3^+$

#### IV.B.3. Les modèles astrophysiques

Grâce à l'identification au laboratoire de  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  et à la détermination de ses constantes rotationnelles, nous avons été en mesure de déterminer avec précision l'ensemble des fréquences de transition accessibles aux radiotélescopes. Celles-ci sont indiquées dans la table 23 (p. 195).

Plusieurs tentatives de détection ont été menées à l'observatoire de l'IRAM et de Hawaï, mais malheureusement aucune d'entre elles n'a permis de vérifier les prédictions du modèle théorique de Glassgold et col. [GLA92]. Cet échec permet de fixer la limite supérieure de la concentration de l'acétylène protoné dans les modèles de cosmochimie à une valeur bien plus faible que celle initialement prévue.

En fait, l'évaluation de la concentration de  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  entre 80 et 100 K à l'origine du modèle astrophysique résulte d'une extrapolation des mesures du taux de recombinaison de  $\text{C}_2\text{H}_2^+$  et  $\text{H}_2$  sous forme d'acétylène protoné réalisées par Hawley et Smith au dessous de 3 K [HAW92]. Il semble actuellement, sur la base de nouvelles expériences, que ce prolongement ne soit pas justifié, et conduise à la surestimation de l'abondance de l'acétylène protoné.

Table 18 : Constantes moléculaires expérimentales de  $C_2H_3^+$

		Spectre millimétrique <sup>(a)</sup>	Spectre milli. et I.R. <sup>(b)</sup>	Crofton et col. <sup>(c)</sup>
A	(MHz)	399955,983(18) <sup>(d)</sup>	399956,00(17)	396925(fixé)
B	(MHz)	34237,5395(66)	34237,532(58)	34234,8(20)
C	(MHz)	31371,760(14)	31371,74(12)	31371,8(20)
D <sub>J</sub>	(kHz)	37,473(60)	37,58(48)	48,(13)
D <sub>JK</sub>	(kHz)	6027,0(28)	6032,(23)	4900,(2000)
D <sub>K</sub>	(kHz)	0(fixé)	0(fixé)	0(fixé)
d <sub>1</sub>	(kHz)	-3,376(26)	-3,35(23)	0(fixé)
d <sub>2</sub>	(kHz)	-2,74(28)	-2,4(25)	0(fixé)
$\Delta_0$ <sup>(e)</sup>	( $uma \cdot \text{Å}^2$ )	0,0848	0,0848	0,0738 <sup>(f)</sup>

- (a) Ajustement réalisé uniquement à partir des fréquences des transitions mesurées dans notre étude.
- (b) Ajustement réalisé à partir des données millimétriques a) et des fréquences déduites du spectre infrarouge observé par Crofton et col. [CRO89].
- (c) D'après [CRO89].
- (d) Les nombres indiqués entre parenthèses indiquent l'écart type dans l'unité des derniers chiffres indiqués.
- (e) Défaut d'inertie.
- (f) La valeur de la constante A a été calculée à partir de celle du défaut d'inertie du radical  $C_2H_3$  [CRO89].

Table 21 : Structure  $r_e$  théorique de  $C_2H_3^+$

	$C_1-C_2$ (Å)	$C_1-H_2$ (Å)	$C_1-H_1$ (Å)	$\angle C_1 C_2 H_2$ (°)	$\angle H_1 C_1 H_2$ (°)
DZ + P CI (a)	1,234	1,281	1,084	61,6	118,6
MP2/TZ2Pf(b)	1,224	1,276	1,076	61,3	118,3

(a) D'après Lee et Schaefer [LEE86]

(b) D'après Lindth, Rice, et Lee [LIN91]

Table 22 : Constantes moléculaires théoriques de  $C_2H_3^+$  et  $C_2D_3^+$  d'après [GRE92<sup>b</sup>] au niveau CCSD(T) TZ2df (C) / TZ2p (H)

	$C_2H_3^+$	$C_2D_3^+$
A (MHz)	412384	212967
B (MHz)	34352	24719
C (MHz)	31711	22148
$D_J$ (kHz)	35,5348	15,509
$D_{JK}$ (MHz)	5,2706	2,2296
$D_K$ (MHz)	55,713	15,263
$d_1$ (kHz)	-2,637	-1,516
$d_2$ (kHz)	-2,225	-1,787



## **IV.C. Etude de ArF<sup>+</sup>**



#### IV.C.1. Intérêt et travaux antérieurs

Les ions d'halogénures de gaz rares tels que  $\text{ArF}^+$ ,  $\text{KrF}^+$ ,  $\text{XeF}^+$ , ... font l'objet de nombreuses investigations théoriques et expérimentales motivées par plusieurs intérêts.

Tout d'abord, ces molécules sont susceptibles d'entrer dans la fabrication de lasers à excimère émettant dans l'ultraviolet lointain (VUV, XUV). Les lasers de ce type utilisent habituellement des halogénures de gaz rare du type  $\text{RgX}$  (Rg: "Rare gaz", X: Halogène). Ces derniers possèdent généralement une liaison à fort caractère ionique ( $\text{Rg}^+\text{X}^-$ ) et par conséquent instable, conduisant à leur dissociation. Cette dernière s'accompagne de l'émission d'un photon dans le domaine de l'ultraviolet.

Sauerbrey et Langhoff [SAU85] ont suggéré le remplacement des halogénures  $\text{RgX}$  par les formes ioniques d'halogénures alcalins  $\text{AX}^+$  (A: Élément alcalin) ou d'halogénures de gaz rare  $\text{RgX}^+$ . Ceci permettrait d'augmenter l'énergie de dissociation, et d'obtenir une émission laser à des longueurs d'onde inférieures à 100 nm. Ainsi,  $\text{ArF}^+$  pourrait permettre une émission cohérente voisine de 101 nm. Ces auteurs précisent en outre les avantages de cette technique, notamment la stabilité des formes ioniques qui, contrairement au cas des halogénures neutres, permettrait un pompage facile et efficace du niveau supérieur de la transition laser. Il serait alors possible de concevoir des lasers aux caractéristiques supérieures à celles des sources actuelles émettant dans ces domaines de fréquence.

Ensuite, plusieurs molécules de ce type, dont  $\text{ArF}^+$ , peuvent être impliquées dans les techniques industrielles utilisant les plasmas, en particulier dans les procédés de gravure de semi-conducteurs. Ce domaine de la micro-électronique fait en effet parfois appel à des décharges électriques radiofréquences ou continues dans des mélanges de gaz halogénés ( $\text{ClF}_4$ ) et d'argon sous basse pression. D'une façon analogue aux procédés de CVD cités dans l'étude de  $\text{Si}_2\text{H}_2$ , ces plasmas engendrent de nombreuses molécules instables tels que les ions. L'amélioration de ces procédés nécessite également une modélisation chimique de la composition et de la dynamique de ces milieux.

Enfin, l'étude des molécules de ce type s'insère dans le cadre d'une étude comparative et systématique du comportement chimique des atomes de gaz rare dans les molécules isoélectroniques à  $\text{ClF}$  qui restent mal connues.

Les travaux tant théoriques qu'expérimentaux ont notamment porté sur l'ensemble des ions des halogénures  $\text{HeF}^+$ ,  $\text{NeF}^+$  [DEA90],  $\text{ArF}^+$ ,  $\text{KrF}^+$ ,  $\text{XeF}^+$ , mais aussi sur de nombreux ions diatomiques de gaz rare ( $\text{ArX}$ ,  $\text{ArX}^+$ ,  $\text{NeX}$ ,  $\text{NeX}^+$  ( $\text{X}=\text{Li}-\text{Ne}$ ) [FRE89], etc.).

On constate en effet que ces espèces sont caractérisées par des stabilités assez diverses,

et surtout qu'en dépit de leur structure simple, les calculs ab initio portant sur les molécules fluorées ne sont pas toujours aisés. Pour mémoire, rappelons que les premiers calculs relatifs à  $F_2$  ne parvenaient pas à prédire la stabilité de cette structure pourtant caractérisée par une forte liaison [BER73].

Tous ces domaines nécessitent une connaissance étendue des caractéristiques chimiques de ces espèces. En particulier, les applications lasers requièrent une évaluation précise des niveaux électroniques, des énergies de dissociation, des probabilités de transition, des sections efficaces d'émission stimulée, etc. Autant de paramètres que les calculs ab initio sont à même de fournir avec une bonne précision.

Néanmoins, la validation des prévisions théoriques nécessite un recoupement avec les données expérimentales, notamment au niveau des structures moléculaires. Or, jusqu'à présent, si la stabilité de plusieurs ions d'halogénure de gaz rare a pu être vérifiée par spectrométrie de masse ( $ArF^+$ ,  $KrF^+$ , ...) [BER70], aucun n'avait pu être identifié en spectroscopie millimétrique ou infrarouge haute résolution. Or, ces techniques sont les seules à même de fournir une évaluation précise de leurs paramètres moléculaires.

Les travaux récents de Peterson et Woods [PET90] ont montré que  $ArF^+$  possède un moment dipolaire permanent élevé (1,5 D) contrairement à sa dérivée par rapport à  $r_e$  (0,228 D/Å). Ces données permettent de prévoir un spectre infrarouge de faible intensité, peu propice à une détection. En revanche, la valeur élevée du moment dipolaire permanent et la forte stabilité de  $ArF^+$  (48,2 kcal/mole) sont compatibles avec une observation dans le domaine millimétrique. Cette possibilité, associée à l'intérêt porté à cet ion, nous a incité à entreprendre sa recherche au laboratoire.

#### IV.C.2. L'étude au laboratoire de $ArF^+$

##### IV.C.2.a) L'identification

Pour une molécule diatomique à couche fermée telle que  $ArF^+$ , les niveaux d'énergie rovibrationnels dans un état de vibration  $v$  sont donnés par la relation [GOR84]:

$$E(v, J) = h \left( \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + B_v J(J+1) - D_v (J(J+1))^2 + H_v (J(J+1))^3 + \dots \right)$$

$B_v$	:	Constante de rotation
$D_v, H_v$	:	Distorsion centrifuge
$\omega_e$	:	Fréquence de vibration fondamentale
$\omega_e x_e$	:	Constante d'anharmonicité
$v$	:	Niveau de vibration

Les fréquences des transitions  $J \rightarrow J+1$  dans l'état fondamental de vibration s'expriment donc sous la forme [GOR84]:

$$F_0(J \rightarrow J+1) = 2 B_0 (J+1) - 4 D_0 (J+1)^3 + \dots$$

A partir des constantes théoriques déterminées par Peterson et col. [PET90], nous avons entrepris une recherche systématique de la transition  $J: 6 \rightarrow 7$  autour de la fréquence prévue.

Lors de ces investigations, les spectres se caractérisaient par une faible densité de raie facilitant leur détection et leur analyse. Ainsi, une raie intense possédant l'ensemble des propriétés caractéristiques d'une espèce ionique (influence du champ magnétique, très courte durée de vie, ...) fut rapidement observée à 208264,3 MHz, et attribuée de façon hypothétique à  $\text{ArF}^+$ .

A partir de cette fréquence et des équations précédentes, on a pu déterminer la constante moléculaire  $B_0 \approx 14,9$  GHz, et donc la fréquence approximative des autres transitions observables. Grâce à ces prévisions, les transitions  $J: 7 \rightarrow 8$  et  $10 \rightarrow 11$  ont effectivement pu être détectées respectivement à 267768 et 372272 MHz, puis par la suite chacune des raies dont la fréquence est comprise dans la gamme des sources hyperfréquences (110 - 510 GHz).

L'ensemble des mesures sont regroupées dans la table 24 (p. 196) (notons que la forte intensité de ces signaux d'absorption nous a permis d'observer la transition  $J: 16 \rightarrow 17$  située à plus de 505 GHz en harmonique 7 de l'émission d'un klystron).

Ces observations permettent d'attribuer avec certitude les raies observées à une molécule diatomique. Les constantes moléculaires la caractérisant sont aisément calculables à partir des équations précédentes. Ainsi, on obtient les constantes de rotation et de distorsion centrifuge de l'état fondamental de vibration:

$$\begin{aligned} B_0 &= 14878,82054 (45) \text{ MHz} \\ D_0 &= 28,7183 (12) \text{ kHz} \end{aligned}$$

Ces constantes sont très voisines de celles prévues théoriquement pour  $\text{ArF}^+$  (table 25, p. 177), ce qui semble effectivement prouver l'identification correcte de cette molécule. Néanmoins, une comparaison rigoureuse nécessite l'obtention de l'ensemble des constantes expérimentales à l'équilibre, et en particulier une évaluation de la longueur de liaison  $r_e$ .

Les constantes de rotation  $B_v$  et  $D_v$  de l'état de vibration  $v$  sont reliées aux constantes à

l'équilibre  $B_e$  et  $D_e$  par [GOR84]:

$$\left\{ \begin{array}{l} B_v = B_e - \alpha_e (v + \frac{1}{2}) + (\dots) \\ D_v = D_e - \beta_e (v + \frac{1}{2}) + (\dots) \end{array} \right. \text{ et } D_e = \frac{4 B_e^3}{\omega_e^2}$$

Comme le montrent ces équations, le nombre de paramètres expérimentaux est insuffisant pour permettre une évaluation de  $B_e$ . Pour résoudre ce problème, nous avons été contraints à réduire le nombre de variables à déterminer en supposant:

- > la distorsion centrifuge à l'équilibre proche de sa valeur pour l'état fondamental de vibration:  $D_0 \approx D_e$
- >  $\alpha_e$  proche de sa valeur théorique (table 25, p. 177).

Ces postulats sont vérifiés pour CIF qui est isoélectronique à  $\text{ArF}^+$ . La forte similarité des paramètres moléculaires théoriques de ces deux molécules [PET90] permet de justifier ces hypothèses en première approximation.

Moyennant ces conditions, on peut écrire:

$$\left\{ \begin{array}{l} D_e = D_0 \\ B_e = B_0 - \frac{\alpha_e}{2} \\ \omega_e = \sqrt{\frac{4 B_e^3}{D_e}} \end{array} \right.$$

La table 25 (p. 177) présente les constantes moléculaires à l'équilibre obtenues à partir de  $B_0$  et  $D_0$ . La valeur du paramètre  $\alpha_e$  a été fixée à la valeur calculée par Peterson et Woods [PET90] au niveau CISD(S). On constate un très bon accord entre l'ensemble des valeurs expérimentales et celles de ces auteurs pour les niveaux de calculs CISD(S) et CEPA-1. Ces derniers confirment l'identification de  $\text{ArF}^+$  sans ambiguïté, et donc l'analyse précédente.

#### IV.C.2.b) Conditions expérimentales

L'intensité maximale des signaux d'absorption a été obtenue dans les conditions expérimentales suivantes:

##### Pressions partielles des gaz

Ar :  $1,6 \cdot 10^{-2}$  mb  
 F<sub>2</sub> :  $2,0 \cdot 10^{-3}$  mb

##### Caractéristiques de décharge

Tension : -5 kV  
 Intensité : 4 mA

### Intensité du champ magnétique

Lueur négative étendue par un champ magnétique d'environ 150 Gauss

### Refroidissement à l'azote liquide

Température comprise entre 100 et 150 K

### Spectre typique

Moment dipolaire:  $\mu = 1,50$  D [PET90]

Transition:

J: 6  $\rightarrow$  7 à 208264,076 MHz

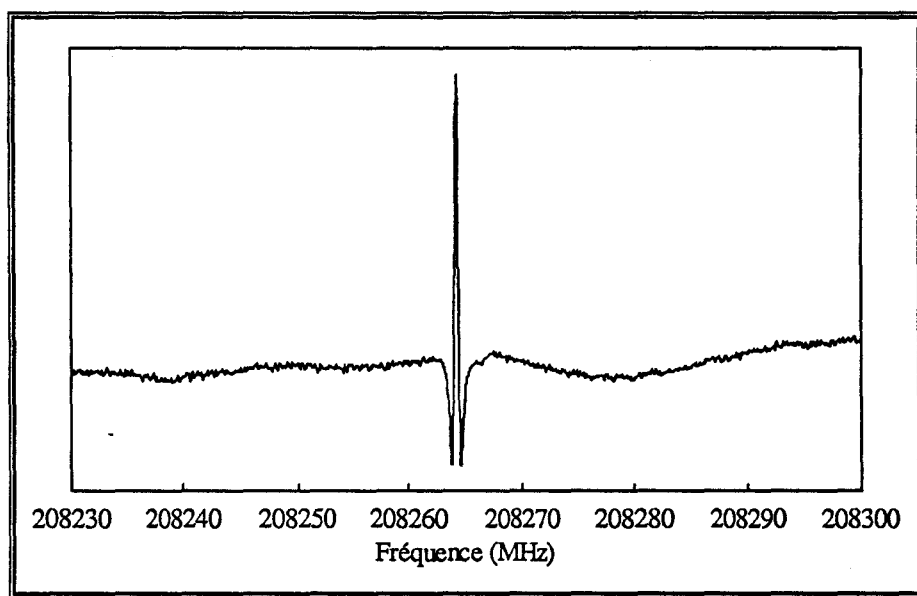


Figure 57: Spectre typique de ArF<sup>+</sup>

### IV.C.2.c) Analyse des spectres

ArF<sup>+</sup> possède un état fondamental singulet X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup> [PET90], et d'autre part un groupe de symétrie C<sub>∞</sub> donnant lieu à un spectre "classique" de molécule diatomique dépourvu de tout effet quantique particulier. Les équations précédentes permettent donc une analyse complète du spectre expérimental.

### IV.C.2.d) Structure de ArF<sup>+</sup>

La longueur de liaison r<sub>e</sub> s'exprime sous la forme [GOR84]:

$$r_e = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 \mu B_e}} \quad \text{avec: } \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

m <sub>1</sub> , m <sub>2</sub>	: Masses atomiques des atomes formant la molécule
μ	: Masse réduite

A partir des résultats précédents, on déduit simplement la structure à l'équilibre de ArF<sup>+</sup>:

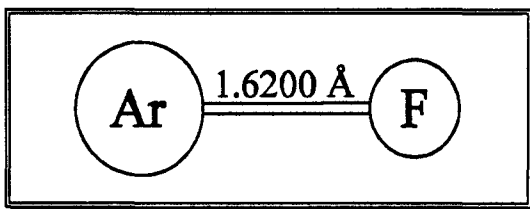


Figure 58: Structure  $r_e$  de ArF<sup>+</sup>

Naturellement, comme pour la constante de rotation  $B_e$ , cette valeur est en bon accord avec les calculs ab initio de Peterson et Woods [PET90].

#### IV.C.3. Travaux annexes

Suite à l'identification de ArF<sup>+</sup>, une tentative de détection de KrF<sup>+</sup> a été entreprise dans des conditions expérimentales comparables en remplaçant l'argon par le krypton.

Ces recherches ont été entreprises autour des fréquences déduites des constantes rotationnelles calculées au niveau CEPA-1 [BOT92]. Malheureusement, bien que l'excursion des spectres de part et d'autre des fréquences de transition prévues ait été bien supérieure à l'incertitude moyenne estimée sur ces paramètres, aucune raie possédant le comportement typique d'un ion n'a pu être mise en évidence.



Table 25 : Constantes moléculaires, structure expérimentale et théorique de ArF<sup>+</sup>

Méthode	B <sub>e</sub> (MHz)	r <sub>e</sub> (Å)	α <sub>e</sub> (MHz)	D <sub>e</sub> (kHz)	ω <sub>e</sub> (cm <sup>-1</sup> )
SCF <sup>a</sup>	15894,2	1,5714	124	25,0	844,9
CISD <sup>a</sup>	15454,4	1,5936	116	25,0	810,4
MP4SDQ <sup>a</sup>	15094,3	1,6125	128	26,4	761,5
CISD(S) <sup>a</sup>	14855,6	1,6254	131	27,7	726,1
CEPA-1 <sup>a</sup>	14766,5	1,6303	152	29,1	701,3
Corrigé <sup>b</sup>	-	1,626(5)	-	-	714
Cette étude <sup>c</sup>	14939,3	1,6208	(131)	28,7 <sup>e</sup>	719,0
Cette étude <sup>d</sup>	14954,8	1,6200	(152)	28,7 <sup>e</sup>	720,2

<sup>a</sup> D'après Peterson et Woods [PET90]

<sup>b</sup> Correction par comparaison avec CIF [PET90]

<sup>c</sup> α<sub>e</sub> a été fixé à la valeur de CISD(S)

<sup>d</sup> α<sub>e</sub> a été fixé à la valeur de CEPA-1

<sup>e</sup> En supposant D<sub>e</sub> ≈ D<sub>0</sub>



## V. CONCLUSION



La première partie de ce travail a été consacrée à l'amélioration des performances du spectromètre millimétrique et submillimétrique.

Nous avons effectué une reconfiguration de la cellule d'absorption et de plusieurs composants hyperfréquences. Cette modification s'est traduite par une augmentation de la puissance transmise au détecteur d'environ 3 dB et une réduction par un facteur supérieur à 2 de l'amplitude des ondes stationnaires engendrées par les réflexions parasites.

Le spectromètre a été informatisé et permet dorénavant l'acquisition ainsi que le traitement numérique des spectres. Le système informatique est géré par deux programmes de base développés au laboratoire. Le premier autorise la numérisation des spectres sur de grandes excursions de fréquence, et la recherche systématique de raies. Le second assure le moyennage des profils d'absorption et la mesure précise de leurs fréquences. L'utilisateur bénéficie de nombreuses fonctions facilitant l'analyse et l'acquisition des spectres. Ces dernières ont été complétées par la mise au point de deux traitements numériques des spectres:

- Le premier permet l'amélioration du signal sur bruit et la suppression des ondes stationnaires par corrélation des spectres avec un profil de référence. Nous avons pu évaluer ses performances pour la recherche de raies de très faible intensité notamment au niveau des spectres de  $\text{Si}_2\text{H}_2$ .
- Le second utilise l'ajustement numérique des profils de raie non résolus, et a été testé successivement sur les spectres de OCS, de  $\text{CF}_3\text{CN}$ , et de  $\text{ArD}_3^+$ . Ces essais ont permis de caractériser les performances de ce procédé, et finalement de conclure à son efficacité et à son utilité pour l'analyse des spectres expérimentaux. Cette étude a également mis en évidence la grande qualité des signaux issus de la chaîne de détection du spectromètre.

La seconde partie de ce travail concerne les études spectroscopiques de  $\text{Si}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ , et  $\text{ArF}^+$  qui ont bénéficié de ces améliorations techniques récentes.

L'étude de  $\text{Si}_2\text{H}_2$  comprend l'identification des deux isomères les plus stables de cette molécule, qui sont les formes doublement et simplement pontées, ainsi que de plusieurs de leurs substitutions isotopiques. Ces travaux ont abouti à une détermination complète de la structure par substitution ( $r_s$ ) de l'isomère doublement ponté  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$ , et de la structure  $r_0$  de  $\text{Si}(\text{H})\text{SiH}$ .

Ce travail a permis une confrontation directe avec les résultats des calculs ab initio et a ainsi suscité un grand intérêt de la part des théoriciens. Compte tenu des difficultés rencontrées pour la prévision de la structure de ses différents isomères, cette molécule constitue un bon

test pour la validité des calculs ab initio. Nos résultats ont relancé les études théoriques sur ce type d'hydrures insaturés d'éléments des groupes III et IV [GRE93]. L'ensemble des données expérimentales et théoriques recueillies sur  $\text{Si}_2\text{H}_2$  peut contribuer à l'élaboration de modèles thermochimiques pour la modélisation des processus de déposition du silicium amorphe.

Ce travail s'est également traduit par l'identification de la forme non classique (pontée) de l'acétylène protoné  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ . Bien que la structure de cet isomère n'ait pu être déterminée expérimentalement, les informations obtenues ont permis de compléter l'analyse des spectres du domaine infrarouge [CRO86]. Nous avons été en mesure de prévoir les fréquences des transitions permettant l'observation éventuelle de cet ion dans les enveloppes circumstellaires et les nuages moléculaires carbonés. La non détection astrophysique de  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  a permis de fixer une limite supérieure à sa concentration dans le milieu interstellaire. Cette valeur est bien inférieure à celle prévue par certains modèles cosmochimiques [GLA92]. Nos investigations ont mis ces modèles en défaut et ont conduit à leur révision.

Lors de cette étude, la technique de séparation des profils non résolus a pu être utilisée avec succès pour mettre en évidence et évaluer avec précision les dédoublements de raies de  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  provoqués par l'existence d'un mouvement interne. Ces mesures ont été confrontées au modèle théorique d'Escibano et col. [ESC89] rendant compte des effets de la permutation des atomes d'hydrogène par l'intermédiaire de la forme classique de cet ion. Les données expérimentales n'ont jusqu'à maintenant pas pu être parfaitement reproduites par ce modèle semi-rigide. Néanmoins, ces mesures sont très récentes et pourraient donner lieu à de nouveaux développements théoriques.

Enfin, dans un dernier temps, nous sommes parvenu à identifier l'ion moléculaire  $\text{ArF}^+$ . L'ensemble des constantes moléculaires expérimentales ont été comparées aux prévisions théoriques portant sur les ions fluorés dont l'identification dans le domaine millimétrique ou infrarouge reste assez marginale.

Les améliorations du spectromètre se poursuivent actuellement tant d'un point de vue matériel qu'informatique. Ces développements se sont récemment concrétisés par la détection d'une nouvelle molécule silicée,  $\text{H}_2\text{SiO}$ , par modulation de décharge dans un plasma de silane [BAI94]. Dans ce cas, l'identification des raies détectées a pu être obtenue par l'étude des durées de vie des espèces observées grâce à un moyennage numérique de l'évolution temporelle des signaux d'absorption.

## VI. ANNEXE A

### **Tables de fréquences**





Table 5 : Fréquences de transition expérimentales de Si(H<sub>2</sub>)Si doublement ponté et écarts  
 $\Delta f = f_m - f_c$  (en MHz). Ecart type de l'ajustement  $\sigma = 21$  kHz.

J	K <sub>A</sub>	K <sub>C</sub>	←J	K <sub>A</sub>	K <sub>C</sub>	f <sub>m</sub>	Δf
14	1	14	14	0	14	145737,463 ( 50)	0,013
13	1	13	13	0	13	146293,790 ( 50)	-0,004
12	1	12	12	0	12	146811,878 ( 50)	0,029
11	1	11	11	0	11	147291,294 ( 50)	0,000
10	1	10	10	0	10	147731,832 ( 50)	0,003
9	1	9	9	0	9	148133,198 ( 50)	0,015
8	1	8	8	0	8	148495,142 ( 50)	0,034
7	1	7	7	0	7	148817,377 ( 50)	-0,003
5	1	5	5	0	5	149342,165 ( 50)	-0,033
3	1	3	3	0	3	149706,289 ( 50)	-0,061
4	1	3	3	0	3	208280,277 ( 50)	-0,025
6	1	5	5	0	5	237688,293 ( 50)	0,003
7	1	6	6	0	6	252452,763 ( 50)	0,012
8	1	7	7	0	7	267257,511 ( 50)	-0,009
11	2	9	12	1	11	272887,505 ( 50)	0,007
10	1	9	9	0	9	296988,123 ( 50)	-0,004
9	2	7	10	1	9	302746,230 ( 50)	0,027
11	1	10	10	0	10	311914,107 ( 50)	0,009
8	2	7	9	1	9	321273,440 ( 50)	-0,054
12	1	11	11	0	11	326880,643 ( 50)	-0,002
13	1	12	12	0	12	341887,898 ( 50)	0,004
27	3	25	28	2	27	344708,635 ( 50)	-0,009
6	2	4	7	1	6	347253,911 ( 50)	0,062
6	2	5	7	1	7	349529,142 ( 50)	-0,012
14	1	13	13	0	13	356936,007 ( 50)	0,007
26	3	23	27	2	25	358312,601 ( 50)	0,008
5	2	3	6	1	5	362013,187 ( 50)	-0,008
5	2	4	6	1	6	363720,265 ( 50)	0,020
16	1	15	15	0	15	387155,536 ( 50)	0,022
24	3	21	25	2	23	387298,457 ( 50)	0,013
3	2	1	4	1	3	391414,862 ( 50)	-0,016
17	1	16	16	0	16	402327,364 ( 50)	0,014
22	3	19	23	2	21	416270,064 ( 50)	-0,030
22	3	20	23	2	22	416684,509 ( 50)	-0,013
18	1	17	17	0	17	417540,876 ( 50)	-0,021
38	2	37	38	1	37	420154,508 ( 50)	0,003
36	2	35	36	1	35	423122,673 ( 50)	-0,024
34	2	33	34	1	33	425938,391 ( 50)	0,010
32	2	31	32	1	31	428600,519 ( 50)	0,007
21	3	18	22	2	20	430751,698 ( 50)	0,040
21	3	19	22	2	21	431099,941 ( 50)	0,013
30	2	29	30	1	29	431108,150 ( 50)	0,021
19	1	18	18	0	18	432796,408 ( 50)	-0,020
28	2	27	28	1	27	433460,389 ( 50)	0,036
27	2	26	27	1	26	434577,910 ( 50)	-0,028
26	2	25	26	1	25	435656,364 ( 50)	-0,016
25	2	24	25	1	24	436695,600 ( 50)	0,012
24	2	23	24	1	23	437695,474 ( 50)	-0,004
23	2	22	23	1	22	438655,978 ( 50)	0,008
22	2	21	22	1	21	439577,000 ( 50)	0,014

21	2	20	21	1	20	440458,400( 50)	-0,053
20	2	19	20	1	19	441300,283( 50)	-0,021
19	2	18	19	1	18	442102,446( 50)	-0,026
18	2	17	18	1	17	442864,901( 50)	0,004
17	2	16	17	1	16	443587,538( 50)	0,018
16	2	15	16	1	15	444270,301( 50)	0,014
15	2	14	15	1	14	444913,140( 50)	-0,007
20	3	17	21	2	19	445230,895( 50)	-0,013
14	2	13	14	1	13	445516,052( 50)	-0,001
20	3	18	21	2	20	445521,273( 50)	0,023
13	2	12	13	1	12	446078,958( 50)	-0,003
12	2	11	12	1	11	446601,820( 50)	-0,008
11	2	10	11	1	10	447084,610( 50)	-0,008
10	2	9	10	1	9	447527,295( 50)	-0,001
9	2	8	9	1	8	447929,818( 50)	-0,011
20	1	19	19	0	19	448094,257( 50)	0,015
8	2	7	8	1	7	448292,191( 50)	0,001
7	2	6	7	1	6	448614,337( 50)	-0,016
6	2	5	6	1	5	448896,295( 50)	0,000
5	2	4	5	1	4	449138,021( 50)	0,025
4	2	3	4	1	3	449339,436( 50)	-0,003
3	2	2	3	1	2	449500,642( 50)	0,032
2	2	1	2	1	1	449621,499( 50)	0,000
2	2	0	2	1	2	449865,560( 50)	0,001
3	2	1	3	1	3	449988,827( 50)	-0,003
4	2	2	4	1	4	450153,326( 50)	-0,032
5	2	3	5	1	5	450359,283( 50)	-0,005
6	2	4	6	1	6	450606,802( 50)	0,003
7	2	5	7	1	7	450896,100( 50)	-0,006
8	2	6	8	1	8	451227,459( 50)	0,000
9	2	7	9	1	9	451601,146( 50)	-0,001
10	2	8	10	1	10	452017,499( 50)	0,008
11	2	9	11	1	11	452476,856( 50)	0,007
12	2	10	12	1	12	452979,619( 50)	0,003
13	2	11	13	1	13	453526,225( 50)	0,005
14	2	12	14	1	14	454117,131( 50)	0,004
15	2	13	15	1	15	454752,841( 50)	0,004
16	2	14	16	1	16	455433,883( 50)	-0,002
17	2	15	17	1	17	456160,847( 50)	0,005
18	2	16	18	1	18	456934,343( 50)	0,030
19	2	17	19	1	19	457754,943( 50)	0,004
20	2	18	20	1	20	458623,382( 50)	-0,012
21	2	19	21	1	21	459540,395( 50)	0,006
19	3	16	20	2	18	459708,176( 50)	-0,036
19	3	17	20	2	19	459948,155( 50)	0,005
22	2	20	22	1	22	460506,669( 50)	0,002
23	2	21	23	1	23	461523,018( 50)	0,011
24	2	22	24	1	24	462590,202( 50)	-0,016
21	1	20	20	0	20	463434,660( 50)	0,000
25	2	23	25	1	25	463709,142( 50)	-0,004
26	2	24	26	1	26	464880,612( 50)	-0,057
27	2	25	27	1	27	466105,713( 50)	0,016
28	2	26	28	1	28	467385,191( 50)	0,018
29	2	27	29	1	29	468720,086( 50)	0,015
30	2	28	30	1	30	470111,402( 50)	0,005
31	2	29	31	1	31	471560,178( 50)	-0,009

Les nombres entre parenthèses indiquent l'incertitude de mesure estimée en kHz.

Table 6 : Fréquences de transition expérimentales de  $^{29}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$  doublement ponté et écarts  $\Delta f = f_m - f_c$  (en MHz). Ecart type de l'ajustement:  $\sigma = 54$  kHz.

J	K <sub>A</sub>	K <sub>C</sub> ←J	K <sub>A</sub>	K <sub>C</sub>	$f_m$	$\Delta f$	
14	1	13	13	0	13	353457,095 (200)	0,029
18	1	17	17	0	17	412991,971 (200)	-0,049
20	1	19	19	0	19	443001,097 (200)	0,015
18	2	17	18	1	17	443354,425 (200)	0,043
16	2	15	16	1	15	444711,116 (200)	-0,027
14	2	13	14	1	13	445913,727 (200)	-0,041
12	2	11	12	1	11	446961,898 (200)	-0,019
10	2	9	10	1	9	447855,299 (200)	0,005
8	2	7	8	1	7	448593,688 (200)	0,034
6	2	5	6	1	5	449176,816 (200)	0,023
5	2	3	5	1	5	450589,328 (200)	-0,021
7	2	5	7	1	7	451107,686 (200)	-0,079
9	2	7	9	1	9	451788,560 (200)	0,024
11	2	9	11	1	11	452633,935 (200)	0,001
13	2	11	13	1	13	453646,792 (200)	0,030
15	2	13	15	1	15	454830,483 (200)	0,129
17	2	15	17	1	17	456188,501 (200)	-0,072
19	2	17	19	1	19	457725,775 (200)	-0,029
22	1	21	21	0	21	473174,119 (200)	0,008

Les nombres entre parenthèses indiquent l'incertitude de mesure estimée en kHz.

Table 7 : Fréquences de transition expérimentales de  $^{30}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$  doublement ponté et écarts  $\Delta f = f_m - f_c$  (en MHz). Ecart type de l'ajustement:  $\sigma = 61$  kHz.

J	K <sub>A</sub>	K <sub>C</sub> ←J	K <sub>A</sub>	K <sub>C</sub>	$f_m$	$\Delta f$	
14	1	13	13	0	13	350213,596 (200)	0,083
18	1	17	17	0	17	408751,741 (200)	-0,081
20	1	19	19	0	19	438254,011 (200)	-0,061
18	2	17	18	1	17	443807,245 (200)	0,036
16	2	15	16	1	15	445119,398 (200)	-0,014
14	2	13	14	1	13	446282,487 (200)	-0,024
12	2	11	12	1	11	447296,156 (200)	-0,030
10	2	9	10	1	9	448160,173 (200)	0,008
9	2	7	9	1	9	451964,575 (200)	0,035
11	2	9	11	1	11	452782,163 (200)	-0,004
13	2	11	13	1	13	453761,511 (200)	-0,011
22	1	21	21	0	21	467914,466 (200)	0,069

Les nombres entre parenthèses indiquent l'incertitude de mesure estimée en kHz.

Table 10 : Fréquences de transition expérimentales de Si(D<sub>2</sub>)Si doublement ponté et écarts  
 $\Delta f = f_m - f_c$  (en MHz). Ecart type de l'ajustement:  $\sigma = 19$  kHz.

J	K <sub>a</sub>	K <sub>C</sub>	←J	K <sub>a</sub>	K <sub>C</sub>	f <sub>m</sub>	Δf
11	4	7	12	3	9	343629,616(200)	0,004
11	4	8	12	3	10	343631,136(200)	0,056
18	1	17	17	0	17	343771,124( 50)	0,005
9	2	7	8	1	7	345246,737( 50)	0,008
9	2	8	8	1	8	351120,929( 50)	-0,013
10	4	6	11	3	8	357822,116(100)	-0,049
10	2	8	9	1	8	358737,294( 50)	-0,003
19	1	18	18	0	18	359706,556( 50)	-0,001
28	3	26	28	2	26	361876,951( 50)	0,000
24	3	22	24	2	22	364289,985( 50)	0,000
20	3	18	20	2	18	365791,980( 50)	0,002
16	3	14	16	2	14	366635,438( 50)	-0,003
10	3	8	10	2	8	367145,043( 50)	0,001
9	3	7	9	2	7	367177,779( 50)	-0,004
8	3	6	8	2	6	367201,581( 50)	0,004
7	3	5	7	2	5	367218,207( 50)	-0,011
6	3	4	6	2	4	367229,304( 50)	0,005
5	3	3	5	2	3	367236,212( 50)	-0,002
4	3	2	4	2	2	367240,175( 50)	0,020
3	3	1	3	2	1	367242,132(200)	0,015
3	3	0	3	2	2	367243,515(100)	-0,001
4	3	1	4	2	3	367244,366(100)	0,013
5	3	2	5	2	4	367246,010( 50)	-0,001
6	3	3	6	2	5	367248,895( 80)	-0,007
7	3	4	7	2	6	367253,518( 50)	-0,002
8	3	5	8	2	7	367260,438( 50)	-0,004
9	3	6	9	2	8	367270,323( 50)	-0,010
10	3	7	10	2	9	367283,936( 50)	-0,007
15	3	12	15	2	14	367440,322( 50)	0,003
19	3	16	19	2	18	367742,620( 50)	0,023
23	3	20	23	2	22	368308,857( 50)	-0,010
3	3	0	2	2	0	409826,657(200)	0,117
3	3	1	2	2	1	409826,657(200)	-0,163
13	2	12	12	1	12	411358,289( 50)	-0,009
16	5	11	17	4	13	419229,321(100)	0,021
16	5	12	17	4	14	419229,321(100)	-0,031
4	3	1	3	2	1	424019,895(100)	-0,005
4	3	2	3	2	2	424021,287(100)	-0,010
23	1	22	22	0	22	424615,278(100)	-0,016
15	2	13	14	1	13	425236,675( 50)	-0,007
14	2	13	13	1	13	426623,442( 50)	-0,027
15	5	10	16	4	12	433414,229( 50)	0,007
15	5	11	16	4	13	433414,229( 50)	-0,025
5	3	2	4	2	2	438211,728( 50)	0,003
5	3	3	4	2	3	438215,923( 50)	0,011
16	2	14	15	1	14	438372,043( 50)	-0,005
24	1	23	23	0	23	441151,141( 50)	0,000
15	2	14	14	1	14	441971,163( 50)	0,040
14	5	10	15	4	12	447600,028( 50)	0,013
14	5	9	15	4	11	447600,028( 50)	0,032
17	2	15	16	1	15	451462,666( 50)	0,013

6	3	3	5	2	3	452401,172 ( 50)	0,036
6	3	4	5	2	4	452410,923 ( 50)	0,022
16	2	15	15	1	15	457401,350 ( 50)	-0,006
25	1	24	24	0	24	457817,379 ( 50)	0,001
13	5	8	14	4	10	461786,618 ( 50)	-0,005
13	5	9	14	4	11	461786,618 ( 50)	-0,017
18	2	16	17	1	16	464513,367 ( 50)	-0,005
7	3	4	6	2	4	466587,043 ( 50)	-0,016
7	3	5	6	2	5	466606,524 ( 60)	-0,052

Les nombres entre parenthèses indiquent l'incertitude de mesure estimée en kHz.

Table 12 : Fréquences de transition expérimentales de Si(H)SiH simplement ponté et écarts  $\Delta f = f_m - f_c$  (en MHz). Ecart type de l'ajustement:  $\sigma = 19$  kHz.

J	K <sub>A</sub>	K <sub>C</sub> ←J	K <sub>A</sub>	K <sub>C</sub>	f <sub>m</sub>	Δf	
13	1	13	12	1	12	187453,985	-0,002
13	4	9	12	4	8	188703,403	-0,001
13	4	10	12	4	9	188703,403	-0,001
13	0	13	12	0	12	188723,539	-0,007
13	3	11	12	3	10	188735,511	-0,008
13	3	10	12	3	9	188735,511	-0,008
13	2	12	12	2	11	188743,619	0,008
13	2	11	12	2	10	188786,210	0,005
13	1	12	12	1	11	190049,673	0,000
14	1	14	13	1	13	201864,704	-0,006
14	4	11	13	4	10	203212,325	-0,015
14	4	10	13	4	9	203212,325	-0,015
14	0	14	13	0	13	203226,159	-0,007
14	3	12	13	3	11	203247,343	-0,018
14	3	11	13	3	10	203247,343	-0,018
14	2	13	13	2	12	203253,927	-0,008
14	2	12	13	2	11	203307,157	-0,006
14	1	13	13	1	12	204659,614	0,003
15	1	15	14	1	14	216273,473	-0,006
15	4	12	14	4	11	217719,788	0,002
15	4	11	14	4	10	217719,788	0,002
15	0	15	14	0	14	217725,548	-0,004
15	3	13	14	3	12	217757,815	0,006
15	3	12	14	3	11	217757,815	0,006
15	2	14	14	2	13	217762,384	-0,007
15	2	13	14	2	12	217827,875	-0,007
15	1	14	14	1	13	219267,477	-0,007
16	1	16	15	1	15	230680,143	-0,014
16	0	16	15	0	15	232221,460	-0,015
16	4	13	15	4	12	232225,602	-0,031
16	4	12	15	4	11	232225,602	-0,031
16	3	14	15	3	13	232266,735	-0,026
16	3	13	15	3	12	232266,735	-0,026
16	2	15	15	2	14	232268,838	-0,006
16	2	14	15	2	13	232348,317	-0,024
16	1	15	15	1	14	233873,135	-0,012
17	1	17	16	1	16	245084,601	-0,005
17	0	17	16	0	16	246713,713	0,002
17	4	14	16	4	13	246729,763	-0,012
17	4	13	16	4	12	246729,763	-0,012
17	2	16	16	2	15	246773,143	-0,018
17	3	15	16	3	14	246773,880	0,007
17	3	14	16	3	13	246774,340	-0,027
17	2	15	16	2	14	246868,507	-0,013
17	1	16	16	1	15	248476,438	-0,011
18	1	18	17	1	17	259486,674	-0,015
18	0	18	17	0	17	261202,008	-0,019
18	4	14	17	4	13	261232,105	-0,002
18	4	15	17	4	14	261232,105	-0,002
18	2	17	17	2	16	261275,199	-0,010

18	3	16	17	3	15	261279,426	-0,027
18	3	15	17	3	14	261280,100	-0,014
18	2	16	17	2	15	261388,389	-0,010
18	1	17	17	1	16	263077,232	-0,010
19	1	19	18	1	18	273886,259	-0,011
19	0	19	18	0	18	275686,191	-0,011
19	4	15	18	4	14	275732,503	-0,018
19	4	16	18	4	15	275732,503	-0,018
19	2	18	18	2	17	275774,845	-0,010
19	3	17	18	3	16	275783,214	-0,007
19	3	16	18	3	15	275784,064	-0,023
19	2	17	18	2	16	275907,950	-0,006
19	1	18	18	1	17	277675,362	-0,013
20	1	20	19	1	19	288283,198	-0,015
20	0	20	19	0	19	290166,003	-0,006
20	4	16	19	4	15	290230,894	-0,016
20	4	17	19	4	16	290230,894	-0,016
20	2	19	19	2	18	290271,955	-0,011
20	3	18	19	3	17	290285,062	-0,008
20	3	17	19	3	16	290286,162	-0,028
20	2	18	19	2	17	290427,157	-0,010
20	1	19	19	1	18	292270,689	-0,011
24	1	24	23	1	23	345841,921	0,025
24	0	24	23	0	23	348037,111	0,000
24	5	19	23	5	18	348121,319	0,037
24	4	21	23	4	20	348202,114	0,026
24	4	20	23	4	19	348202,114	0,026
24	2	23	23	2	22	348232,422	0,027
24	3	22	23	3	21	348271,220	0,019
24	3	21	23	3	20	348274,013	0,018
24	2	22	23	2	21	348500,087	0,028
24	1	23	23	1	22	350620,933	0,030
25	1	25	24	1	24	360223,656	0,034
25	0	25	24	0	24	362491,788	0,032
25	5	20	24	5	19	362604,050	0,081
25	4	22	24	4	21	362688,777	0,023
25	4	21	24	4	20	362688,777	0,023
25	2	24	24	2	23	362714,859	0,024
25	3	23	24	3	22	362761,915	0,024
25	3	22	24	3	21	362765,341	0,022
25	2	23	24	2	22	363017,181	0,027
25	1	24	24	1	23	365199,962	0,036
26	1	26	25	1	25	374601,931	0,027
26	0	26	25	0	25	376940,747	0,031
26	5	21	25	5	20	377083,972	0,056
26	4	23	25	4	22	377172,772	0,017
26	4	22	25	4	21	377172,772	0,017
26	2	25	25	2	24	377193,958	0,016
26	3	24	25	3	23	377250,039	0,006
26	3	23	25	3	22	377254,221	0,017
26	2	24	25	2	23	377533,758	0,023
26	1	25	25	1	24	379775,254	0,021
27	1	27	26	1	26	388976,631	0,021
27	4	24	26	4	23	391654,011	0,028
27	4	23	26	4	22	391654,011	0,028
27	2	26	26	2	25	391669,600	0,017
27	3	25	26	3	24	391735,554	0,034
27	3	24	26	3	23	391740,570	0,013

27	1	26	26	1	25	394346,681	0,008
29	1	29	28	1	28	417714,771	0,008
29	0	29	28	0	28	420251,379	0,002
29	5	24	28	5	23	420506,228	0,005
29	4	26	28	4	25	420607,692	-0,005
29	4	25	28	4	24	420607,692	-0,005
29	2	28	28	2	27	420609,938	-0,002
29	3	27	28	3	26	420698,092	-0,004
29	3	26	28	3	25	420705,278	-0,015
29	2	27	28	2	26	421080,033	0,000
29	1	28	28	1	27	423477,337	-0,002
30	1	30	29	1	29	432077,954	0,005
30	0	30	29	0	29	434675,518	0,015
30	5	25	29	5	24	434974,111	-0,003
30	2	29	29	2	28	435074,404	0,012
30	4	27	29	4	26	435079,978	0,008
30	4	26	29	4	25	435079,978	0,008
30	3	28	29	3	27	435174,983	0,012
30	3	27	29	3	26	435183,525	0,030
30	2	28	29	2	27	435594,192	0,010
30	1	29	29	1	28	438036,265	0,005
31	1	31	30	1	30	446437,030	-0,004
31	0	31	30	0	30	449092,912	0,001
31	2	30	30	2	29	449534,834	-0,013
31	4	28	30	4	27	449549,032	-0,010
31	4	27	30	4	26	449549,032	-0,010
31	3	29	30	3	28	449648,729	-0,026
31	3	28	30	3	27	449658,785	-0,009
31	2	29	30	2	28	450107,611	-0,001
31	1	30	30	1	29	452590,676	-0,022
32	1	32	31	1	31	460791,858	-0,033
32	0	32	31	0	31	463503,382	-0,023
32	5	27	31	5	26	463899,894	-0,028
32	2	31	31	2	30	463991,160	-0,016
32	4	29	31	4	28	464014,790	-0,018
32	4	28	31	4	27	464014,790	-0,018
32	3	30	31	3	29	464119,309	-0,033
32	3	29	31	3	28	464131,086	-0,017
32	2	30	31	2	29	464620,251	-0,023
32	1	31	31	1	30	467140,467	-0,034



Table 14 : Fréquences de transition expérimentales de Si(D)SiD simplement ponté et écarts  $\Delta f = f_m - f_c$  (en MHz). Ecart type de l'ajustement:  $\sigma = 10$  kHz.

J	K <sub>A</sub>	K <sub>C</sub> ←J	K <sub>A</sub>	K <sub>C</sub>	f <sub>m</sub>	Δf	
27	0	27	26	0	26	356631,623	0,005
27	5	23	26	5	22	358458,325	-0,003
27	5	22	26	5	21	358458,325	-0,003
27	4	24	26	4	23	358539,413	0,016
27	4	23	26	4	22	358540,660	-0,019
27	3	25	26	3	24	358639,300	-0,006
27	3	24	26	3	23	358718,047	-0,000
27	2	25	26	2	24	359972,993	-0,009
27	1	26	26	1	25	362246,325	-0,005
28	1	28	27	1	27	366776,881	-0,003
28	2	27	27	2	27	371357,918	-0,004
28	0	28	27	0	27	369687,516	-0,005
31	2	30	30	2	29	410980,313	0,007
31	2	29	30	2	28	413672,518	-0,003
31	1	30	30	1	29	415596,275	0,012
32	1	32	31	1	31	418919,149	0,004
32	0	32	31	0	31	421773,709	-0,002
32	2	31	31	2	30	424176,867	-0,001
32	3	30	31	3	29	424990,363	-0,002
32	3	29	31	3	28	425173,300	0,011
32	2	30	31	2	29	427111,052	0,003
32	1	31	31	1	30	428912,402	0,011
33	1	33	32	1	32	431940,920	-0,004
33	0	33	32	0	32	434761,893	-0,008
33	2	32	32	2	31	437367,702	-0,000
33	5	29	32	5	28	437993,864	0,002
33	5	28	32	5	27	437993,864	0,002
33	4	30	32	4	29	438120,145	0,013
33	4	29	32	4	28	438125,382	0,019
33	3	31	32	3	30	438254,982	-0,004
33	3	30	32	3	29	438467,927	-0,002
33	2	31	32	2	30	440553,988	0,004
33	1	32	32	1	31	442219,212	-0,002
34	1	34	33	1	33	444957,049	0,030
34	0	34	33	0	33	447737,365	0,001
34	2	33	33	2	32	450552,642	0,000
34	5	30	33	5	29	451243,017	0,000
34	5	29	33	5	28	451243,017	0,000
34	4	31	33	4	30	451378,192	0,033
34	4	30	33	4	29	451384,623	0,019
34	3	32	33	3	31	451517,402	0,004
34	3	31	33	3	30	451764,106	0,008
34	2	32	33	2	31	454000,691	-0,002
34	1	33	33	1	32	455516,337	-0,001
35	1	35	34	1	34	457967,349	-0,003
35	0	35	34	0	34	460700,492	-0,008
35	2	34	34	2	33	463731,515	-0,007
35	5	31	34	5	30	464490,057	-0,015
35	5	30	34	5	29	464490,057	-0,015
35	4	32	34	4	31	464634,510	0,035
35	4	31	34	4	30	464642,358	-0,006

35	3	33	34	3	32	464777,419	-0,016
35	3	32	34	3	31	465061,929	-0,018
35	2	33	34	2	32	467450,489	-0,005
35	1	34	34	1	33	468803,368	0,005
36	1	36	35	1	35	470971,852	-0,004

Table 17 : Fréquences de transition expérimentales de  $C_2H_3^+$  et écarts  $\Delta f = f_m - f_c$  (MHz). Ecart type de l'ajustement  $\sigma = 19$  kHz.

J	K <sub>A</sub>	K <sub>C</sub> ←J	K <sub>A</sub>	K <sub>C</sub>	$f_m$	$\Delta f$	
2	1	2	3	0	3	166076,743 (200)	0,087
8	0	8	7	1	7	195042,614 (200)	-0,058
9	0	9	8	1	8	270496,458 (100)	0,015
10	0	10	9	1	9	346782,780 (100)	0,011
1	1	0	1	0	1	368572,095 (100)	-0,060
2	1	1	2	0	2	371430,533 (100)	0,037
3	1	2	3	0	3	375749,217 (100)	-0,013
4	1	3	4	0	4	381565,745 (100)	0,018
5	1	4	5	0	5	388929,615 (100)	-0,001
6	1	5	6	0	6	397902,529 (100)	-0,011
7	1	6	7	0	7	408557,779 (100)	0,012
8	1	7	8	0	8	420979,591 (100)	-0,011
11	0	11	10	1	10	423775,577 (100)	-0,011
1	1	1	0	0	0	431315,570 (100)	0,017
9	1	8	9	0	9	435262,525 (100)	0,002
10	1	9	10	0	10	451509,995 (100)	-0,001
11	1	10	11	0	11	469832,885 (100)	0,002

Les nombres entre parenthèses indiquent l'incertitude de mesure estimée en kHz.

Table 23 : Prévision des fréquences de transitions non observées de  $C_2H_3^+$  et écarts types  $\sigma$  (MHz).

J	K <sub>A</sub>	K <sub>C</sub> ←J	K <sub>A</sub>	K <sub>C</sub>	$f_m$	$\sigma$	
4	1	4	5	0	5	25218,730	0,048
6	0	6	5	1	5	47085,992	0,042
3	1	3	4	0	4	96295,736	0,051
7	0	7	6	1	6	120537,522	0,036
1	1	1	2	0	2	234505,780	0,045

Table 24 : Fréquences de transition expérimentales de  $\text{ArF}^+$  et écarts  $\Delta f = f_m - f_c$  (en MHz). Ecart type de l'ajustement:  $\sigma = 28$  kHz.

$J' \leftarrow J$		$f_m$	$\Delta F$
4	3	119023,199( 50)	-0,013
5	4	148773,840( 50)	-0,006
6	5	178521,027( 50)	-0,007
7	6	208264,076( 50)	-0,010
8	7	238002,312( 50)	-0,001
9	8	267735,035( 50)	0,008
10	9	297461,529( 50)	-0,008
11	10	327181,185( 50)	0,009
12	11	356893,187( 50)	-0,005
13	12	386596,986( 50)	0,029
14	13	416291,759( 50)	-0,004
15	14	445976,935( 50)	0,016
16	15	475651,719(100)	-0,017
17	16	505315,471(150)	-0,054

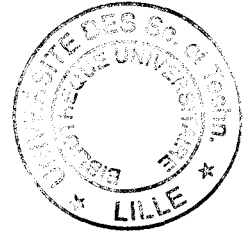
Les nombres entre parenthèses indiquent l'incertitude de mesure estimée en kHz.

## VII. ANNEXE B



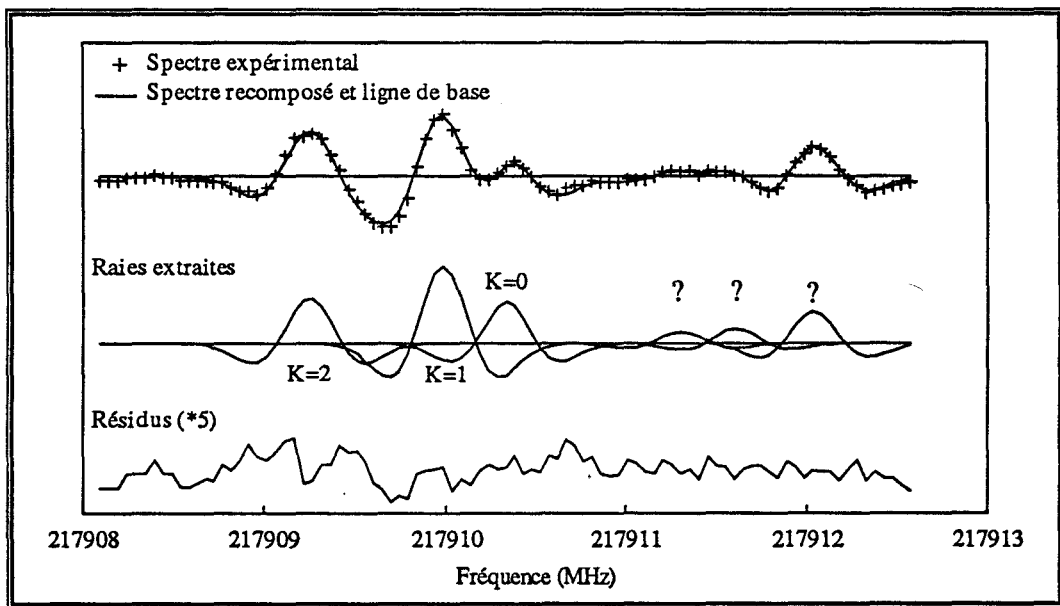
Table 2 : Fréquences expérimentales des raies de  $\text{CF}_3\text{CN}$  obtenues après analyse du spectre de la transition  $J: 36 \rightarrow 37$  de  $\text{CF}_3\text{CN}$  dans l'état  $\nu_4=1^a$

K	$f_m$ ( $f_m - f_c$ ) (MHz)	$f_c$ (MHz)
0	217910,330(-81)	217910,411
1	217909,985(-91)	217910,076
2	217909,242(168)	217909,074
3	- b	217907,403
4	217905,137(74)	217905,063
5	217902,060(5)	217902,055
6	217898,430(52)	217898,378



- a Supposé.
- b Non extractible de  $K=0$  de l'état fondamental  $\nu=0$ .

Figure 37 : Extraction des composantes  $K=0, 1, 2$  de la transition  $\nu_4=1, J: 36 \rightarrow 37$

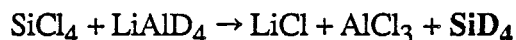


## Technique de synthèse de SiD<sub>4</sub> et de GeH<sub>4</sub>

Le germane (GeH<sub>4</sub>) qui comme le silane possède des applications industrielles, est distribué par plusieurs groupes de l'industrie chimique, mais à des prix élevés et en quantité limitée. La première tentative d'identification de Ge<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ne justifiait pas son achat.

Ces remarques s'appliquent également au silane deutéré nécessaire pour l'observation des spectres des formes substituées Si(D<sub>2</sub>)Si et Si(D)SiD.

Ces contraintes nous ont conduit à recourir à une synthèse spécifique de ces gaz pour pouvoir mener nos travaux à leur terme. Le silane et le germane deutérés ou non peuvent être synthétisés selon la méthode de Norman et col. [NOR78] par réaction entre le tétrachlorure de silicium (SiCl<sub>4</sub>) ou de germanium (GeCl<sub>4</sub>) et l'hydroaluminat (LiAlH<sub>4</sub>) ou le deutéroaluminat (LiAlD<sub>4</sub>) de lithium. Les réactions correspondantes s'écrivent:



Le mode opératoire décrit par Norman et col. [NOR78] ne présente pas de difficulté de principe, mais requiert beaucoup de soin et des mesures de sécurité très rigoureuses de la part de l'opérateur. Le silane et le germane sont en effet des gaz inflammables spontanément et violemment explosifs au contact de l'oxygène de l'air.

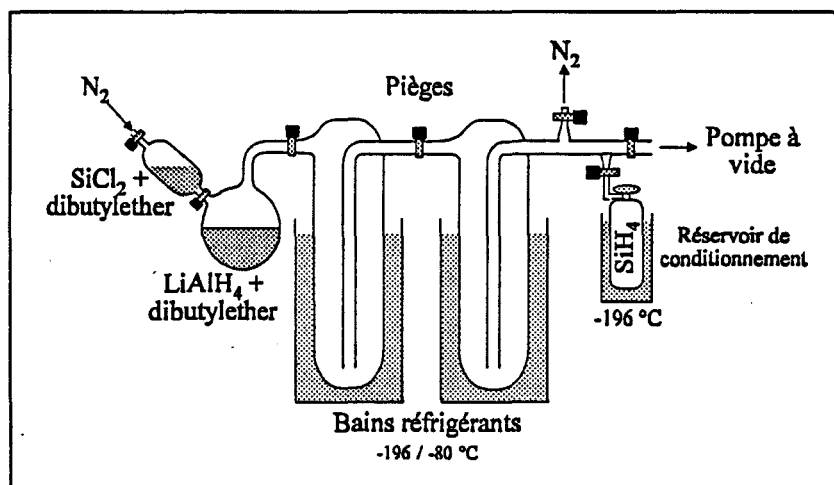
Cette technique de synthèse a été récemment améliorée par J.C. Guillemin, Directeur de Recherche au laboratoire de Physico-chimie Structurale à l'Université de Rennes, afin d'en améliorer le rendement, et surtout d'augmenter la pureté des produits obtenus. Cet aspect est essentiel pour nos travaux, puisque d'éventuelles impuretés peuvent engendrer des raies d'absorption additionnelles intenses compliquant les spectres ou donner lieu à des réactions défavorables à la synthèse de l'espèce recherchée.

Dans ce mode opératoire, un solvant à haut point d'ébullition (dibutyléther, tétraglyme, ou éthoxyéthyléther) est utilisé afin d'éviter la présence résiduelle d'éther éthylique dans le produit de synthèse. Cette modification permet également de ne pas utiliser de système de recondensation de l'éther.

Le mélange réducteur (dibutyléther + LiAlH<sub>4</sub>) est dégazé puis remis sous azote. SiCl<sub>4</sub> en solution dans le dibutyléther est additionné sous courant d'azote au mélange réducteur. Les produits formés (SiH<sub>4</sub>) sont entraînés par le flux d'azote et condensés dans le premier piège

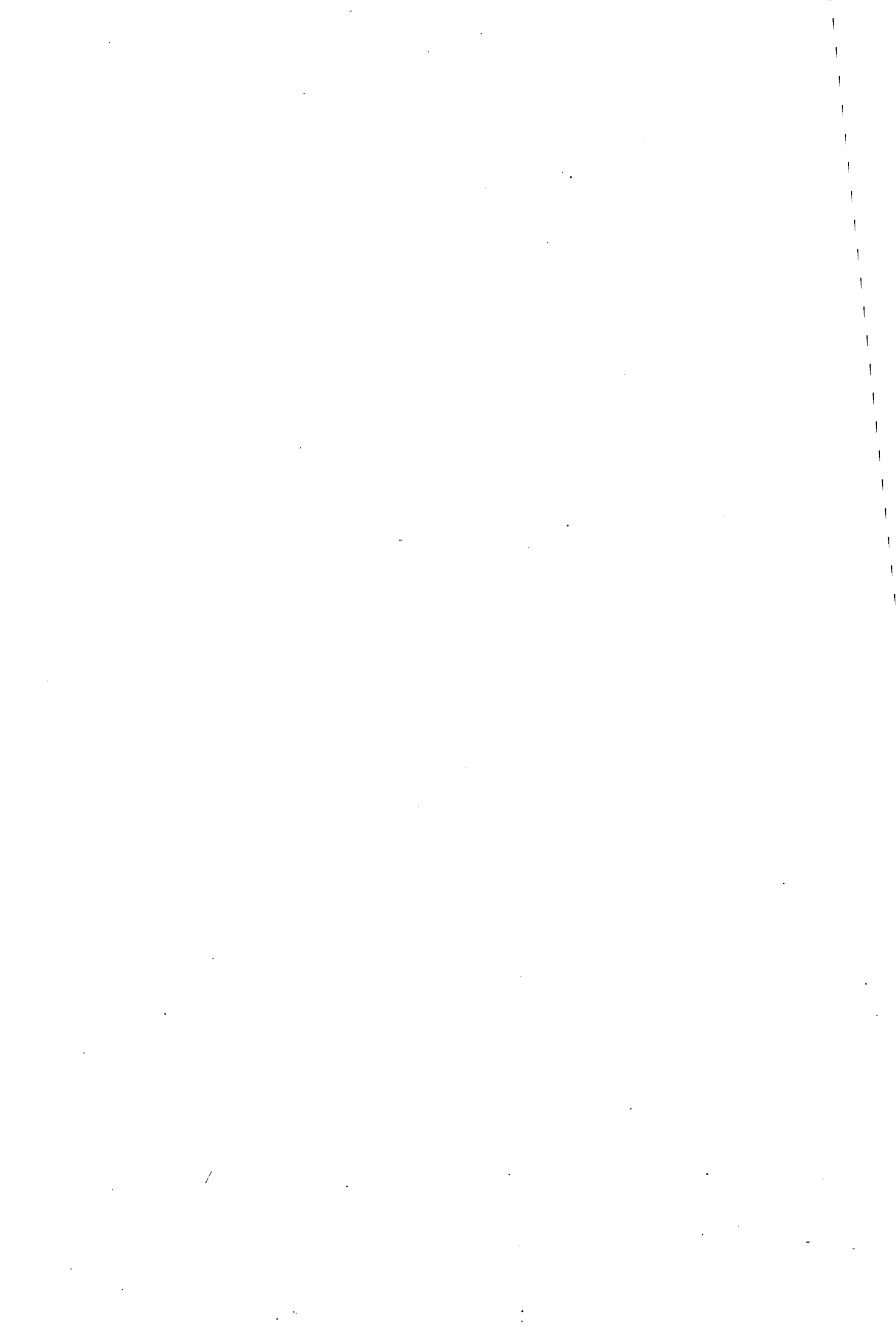


(-196°C) avec quelques impuretés ( $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiH}_n\text{Cl}_m$ , ...). A la fin de l'addition, le premier piège en U est isolé du réacteur puis réchauffé à -80°C;  $\text{SiH}_4$  se distille et se condense à nouveau dans le second piège refroidi à -196°C. Celui-ci est à son tour isolé, puis connecté au réservoir destiné à recueillir le silane. L'ensemble est rapidement mis sous vide, et le bain réfrigérant du piège est progressivement amené à -80°C. Le silane synthétisé se distille une nouvelle fois et se condense dans la bouteille de conditionnement préalablement refroidie à la température de l'azote liquide. Elle peut alors être amenée à température ambiante à laquelle le silane pourra être utilisé sous forme gazeuse lors des expériences.



Environ 0,4 mole ( $\approx 9 \text{ dm}^3$ ) de  $\text{SiD}_4$  et 0,2 mole ( $\approx 4,5 \text{ dm}^3$ ) de  $\text{GeH}_4$  ont été synthétisées à l'aide de cette technique.

Notons que les précautions de manipulation du silane et du germane s'étendent également à nos expériences qui, comme le procédé de synthèse, font appel à un refroidissement intensif de la cellule conduisant au piégeage de ces gaz. Lors du réchauffement du dispositif, la concentration de  $\text{SiH}_4$  ou  $\text{GeH}_4$  augmente notablement et devient potentiellement dangereuse. Dans ce cas, une fuite dans la ligne de vide peut entraîner la combustion voire l'explosion spontanée du silane au contact de l'oxygène de l'air. Dans notre cas, une décharge de forte intensité est maintenue durant ce dégazage afin d'assurer une destruction maximale du silane ou de germane avant leur évacuation par le groupe de pompage.



## **VIII. ANNEXE C**

### **Bibliographie**



- [BAI94] Bailleux, S., Bogey, M., Demuynck, C., Destombes, J.L. et Walters, A., 1994, Detection by millimeter wave spectroscopy of silanone  $\text{H}_2\text{SiO}$ , à paraître.
- [BEL89] Belland, P. et Crenn, J.P., 1989, Matching of a gaussian beam into hollow oversized circular waveguides, *Int. J. Infrared Millimeter Waves* **10**, 1279.
- [BER70] Berkowitz, J. et Chupka, W.A., 1970, Diatomic ions of noble gas fluorides, *Chem. Phys. Lett.* **7**, 447.
- [BER73] Berkowitz, J. et Wahl, A.C., 1973, The dissociation energie of fluorine, *Adv. Fluorine Chem.* **7**, 147.
- [BIN84] Binkley, J.S., 1984, Theoretical study of the relative stabilities of  $\text{C}_2\text{H}_2$  and  $\text{Si}_2\text{H}_2$  conformers, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 603.
- [BLU76] Blustin, H.B., A theoretical study of multiple bonding in carbon and silicon, 1976, *J. Organomet. Chem.* **105**, 161.
- [BOG86] Bogey, H., Demuynck, C., Destombes, J.L., et Lapauw, J.M., 1986, Microprocessor system for control and data acquisition in a millimetre-wave spectrometer, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **19**, 520.
- [BOG87] Bogey, M., Bolvin, H., Demuynck, C., Destombes, J.L., et Van Eijck, B.P., 1987, Tunneling motion in  $\text{ArH}_3^+$  and isotopomers from the analysis of their rotational spectra, *J. Chem. Phys.* **88**, 4120.
- [BOG91] Bogey, M., Bolvin, H., Demuynck, C. et Destombes, J.L., 1991, Nonclassical double-bridged structure in silicon-containing molecules: experimental evidence in  $\text{Si}_2\text{H}_2$ , *Phys. Rev. Lett.* **66**, 413.
- [BOG94] Bogey, M., Bolvin, H., Cordonnier, M., Demuynck, C., Destombes, J.L., et Császár, A.G., 1994, Millimeter- and submillimeter-wave spectroscopy of dibridged  $\text{Si}_2\text{H}_2$  isotopomers: experimental and theoretical structure, *J. Chem. Phys.*, à paraître.
- [BOL88] Bolvin, H., 1988, Spectroscopie à haute résolution de complexes ioniques: structure moléculaire de  $\text{ArH}_3^+$ , Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois.
- [BOT92] Botschwina, P., 1992, Communication privée.

- [BOU92] Boucher, D., Burie, J., Bocquet, R., et Chen, W., 1992, Quasi-optical mirrors made by a conventional milling machine, *Int. J. Inf. Millimeter Waves* **13**, 1395.
- [BRI55] Brian C., 1980, *Glow discharge processes: sputtering and plasma etching*, John Wiley & Sons, New York, p. 79.
- [BRO85] Brown, R.D., Godfrey, P.D., et Rice, E.H.N., 1985, Detection of weak molecular lines, *The Observatory* **105**, 12.
- [BRO88] Brown, F.X., Dangoisse, D., et Demaison, J., 1988, The rotational spectrum of CH<sub>3</sub>CN above 1000 GHz, *J. Mol. Spectrosc.* **129**, 483.
- [CAR83] Cardona, M., 1983, Vibrational spectra of hydrogen in silicon and germanium, *Phys. Stat. Sol.* **118**, 463.
- [CAR89] Carlson, D.E., 1989, Amorphous-silicon solar cells, *IEEE Transactions on electron devices* **36**, 2775.
- [CAZ90] Cazzoli G. et Dore L., 1990, Lineshape measurements of rotational lines in the millimeter-wave region by second harmonic detection, *J. Mol. Spectrosc.* **141**, 45.
- [CLA86] Clabo, D.A. et Schaefer, H.F., 1986, The silicon analog of benzene - hexasilabenzene (Si<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), *J. Chem. Phys.* **84**, 1664.
- [COL86] Coltrin, M.E., Kee, R.J. et Miller J.A., 1986, A mathematical model of silicon chemical vapor deposition, *J. Electrochem. Soc.* **133**, 1206.
- [COL90] Colegrove, B.T. et Schaefer, H.F., 1990, Disilyne (Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) Revisited, *J. Phys. Chem.* **94**, 5593.
- [COL92] Colegrove, B.T., 1992, Communication privée.
- [COL94] Colegrove, B.T., Marsh, C.M. et Schaefer, H.F., 1994, (*Etude de Si<sub>2</sub>F<sub>2</sub>*), à paraître.
- [COS91] Cosleou, J., Wlodarczak, G., Boucher, D., et Demaison, J., 1991, The rotational spectrum of CH<sub>3</sub>CN in the  $v_4=1$  state: analysis of the Fermi resonance with  $3v_8^3$ , *J. Mol. Spectrosc.* **146**, 49.

- [CRO85/88] Crofton, M.W. et Oka, T., 1985 / Crofton, M.W., Rehfuss, B.D., Dinelli, B.M., et Oka T., 1986 / Crofton, M.W., Jagod, M.F., Rehfuss, B.D., et Oka T. 1988 / 1989, Communication, 40th / 41st / 42nd / 43rd Symposium on Molecular Spectroscopy, Ohio State Univ., 189 / 127 / 56 / 138.
- [CRO88] Crofton, M.W., Jagod M.F., Rehfuss, B.D. Kreiner, A. et Oka, T., 1987, Infrared spectroscopy of carbo-ions. III.  $\nu_3$  band of methyl cation  $\text{CH}_3^+$ , J. Chem. Phys. **88**, 666.
- [CRO89] Crofton, M.W., Jagod M.F., Rehfuss, B.D. et Oka, T., 1989, Infrared spectroscopy of carbo-ions. V. Classical vs nonclassical structure of protonated acetylene  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ , J. Chem. Phys. **91**, 5139.
- [CUR91] Curtiss, L.A., Raghavachari, K., Deutsch, P.W. et Pople, J.A., 1991, Theoretical study of  $\text{Si}_2\text{H}_n$  ( $n=0-6$ ) and  $\text{Si}_2\text{H}_n^+$  ( $n=0-7$ ): appearance potentials, ionization potentials, and enthalpies of formation, J. Chem. Phys. **95**, 2433.
- [DE90] De, A., Ganguly, G., Ray, S. et Barua, A.K., 1990, Influence of chamber pressure on hydrogen bonding configurations in a-SiGe:H films prepared by photo-CVD, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 2365.
- [DEA90] Deakne, C.A., Liebman, J.F., Frenking, G. et Koch W., 1990, A comparative study of isoelectronic and isogyric reactions: molecular orbital calculations of diatomic hydrides and halides, J. Chem. Phys. **94**, 2306.
- [DEL83] De Lucia, F.C., Herbst, E., Plummer, G.M., et Blake, G.A., 1983, The production of large concentrations of molecular ions in the lengthened negative glow region of a discharge, J. Chem. Phys., **78**, 2312.
- [DEM90] Demas, J.N. et Demas, S.E., 1990, Interfacing and scientific computing on personal computers, Allyn and Bacon, Boston - London - Sydney - Toronto.
- [DEM94] Demaison, J. et col., 1994, (*Etude d'états vibrationnels de  $\text{CF}_3\text{CN}$* ), à paraître.
- [DES88] Destombes, J.L., Demuynck, C. et Bogey, M., 1988, Millimetre-wave and submillimetre-wave spectroscopy of molecular ions, Philos. Trans. Roy. Soc. London A **324**, 147.

- [DEV88] De Vreede, J.P.M., Gillis, M.P.W., et Dijkerman, H.A., 1988, Linewidth, lineshift, and lineshape measurements on rotational transitions of OCS using frequency modulation, *J. Mol. Spectrosc.* **128**, 509.
- [EAD71] Eadie, W.T., Dryard, D., James, F.E., Roos, M., et Sadoulet, B., 1971, *Statistical methods in experimental physics*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam - London.
- [ENK76] Enke, C.G., et Timothy, A.N., 1976, Signal-to-noise ratio enhancement by least-squares polynomial smoothing, *Anal. Chem.* **48**, 705.
- [ERI79] Erickson N.R., 1979, Off-axis mirrors made using a conventional milling machine, *Appl. Opt.* **18**, 956.
- [ESC87] Escribano, R. et Bunker, P.R., 1987, Rotation and internal rotation in the vinyl cation  $C_2H_3^+$ , *J. Mol. Spectrosc.* **122**, 325.
- [ESC88] Escribano, R., Bunker, P.R. et Gomez P.C., 1988, Ab initio rotational energy levels and internal rotation splittings in protonated acetylene  $C_2H_3^+$ , *Chem. Phys. Lett.* **150**, 60.
- [ESC92] Escribano, R., 1992, communication privée.
- [ESC93] Escribano, R., 1993, communication privée.
- [FRE89] Frenking, G., Koch, W., Cremer, D., Gauss, J. et Liebman, J., 1989, Neon and argon bonding in first-row cations  $NeX^+$  and  $ArX^+$  ( $X = Li-Ne$ ), *J. Phys. Chem.* **93**, 3410.
- [FUR83] Furukawa, S. et Matsumoto, N., 1983, Optical properties in binary Si:H alloy from disilane, *Sol. Stat. Comm.* **48**, 539.
- [GLA92] Glassgold, A.E., Omont, A. et Guélin, M., 1992, Protonated acetylene: an important circumstellar ion, *Ap. J.* **396**, 115.
- [GOL82] Goldsmith, P.F., 1982, *Quasi-optical techniques at millimeter and submillimeter wavelengths*, *Infrared Millimeter Waves* **6**, Ch. 5, K.J. Button ed. New York.
- [GOL84] Goldhaber, D.M. et Betz, A.L., 1984, Silane in IRC +10216, *Ap. J.* **279**, L55.
- [GOM90] Gomez, P.C. et Bunker, P.R., 1990, Tunneling splittings in  $C_2H_3^+$ , *Chem. Phys. Lett.* **165**, 351.



- [GOR84] Gordy, W. et Cook, R.L., 1984, Microwave molecular spectra 3<sup>rd</sup> edition, Techniques of chemistry, Vol. XVIII, Series Editor: Arnold Weissberger, John Wiley and Sons, A. Wiley - Interscience publication.
- [GRE90] Grev, R.S., Deleeuw, B.J. et Schaefer, H.F., 1990, Germanium-Germanium multiple bonds: The singlet electronic ground state of Ge<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, Chem. Phys. Lett. **165**, 257.
- [GRE92<sup>a</sup>] Grev, R.S. et Schaefer, H.F., 1992, The remarkable monobridged structure of Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, J. Chem. Phys. **97**, 7990.
- [GRE92<sup>b</sup>] Grev, R.S., 1992, communication privée.
- [GRE93] Grev, R.S., Bradley, J., Deleeuw, B.J., Yamaguchi, Y., Kim, S.J. et Schaefer, H.F., 1993, The *Cis* monobridged equilibrium geometries of Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, Ge<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and Ga<sub>2</sub>H<sub>2</sub>: A fundamentally new type of molecular structure, J. Laane, M. Dakkouri, B. van de Veken, et H. Oberhammer (eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, p. 325.
- [GUD82] Gudeman, S.C., et Woods, R.C., 1982, Experimental detection of HOC<sup>+</sup> by microwave spectroscopy, Phys. Rev. Lett. **48**, 1344.
- [GWE84] Gwendolyn, P.R. et Schaefer, H.F., 1984, Vibrational frequencies for the classical and nonclassical forms of protonated acetylene C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, J. Chem. Phys. **81**, 4034.
- [HAL93] Halvick, P., Liotard, D. et Rayez J.C., 1993, A theoretical study of acetylene: toward the complete characterization of the singlet ground state potential energy surface, Chem. Phys. **177**, 69.
- [HAW92] Hawley, M. et Smith, M.A., 1992, The gas phase reaction of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup> with H<sub>2</sub> below 3 K: The reopening of the bimolecular C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> channel at low energy, J. Chem. Phys. **96**, 1121.
- [HER64] Herschbach, D.R. et Laurie, V.W., 1964, Influence of vibrations on molecular structure determination. III. Inertial defects, J. Chem. Phys. **40**, 3142.
- [HIR84] Hirao, K. et Yamabe, S., 1984, An accurate computational determination of the relative stabilities and structures of small carbonium ions, Chem. Phys. **89**, 237.

- [HO86] Ho, P., Coltrin, M.E., Binkley, J.S. et Melius, C.F., 1986, A theoretical study of the heats of formation of  $\text{Si}_2\text{H}_n$  ( $n=0-6$ ) compounds and trisilane, *J. Phys. Chem.* **90**, 3399.
- [HO90] Ho, P. et Melius, C.F., 1990, A theoretical study of the thermochemistry of  $\text{SiF}_n$  and  $\text{SiH}_n\text{F}_m$  compounds and  $\text{Si}_2\text{F}_6$ , *J. Phys. Chem.* **94**, 5120.
- [HOU87] Hougen, J.T., 1987, Hydrogen migration tunneling effects in the rotational and vibrational spectrum of protonated acetylene  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ , *J. Mol. Spectrosc.* **123**, 197.
- [HUH93] Hühn, M., Amos, R.D., Kobayashi, R. et Handy, N., 1992, Structure and properties of disilyne, *J. Chem. Phys.* **98**, 7107.
- [HUM82] Humfleck, J., 1982, Optimized computation of the Voigt and complex probability functions, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **27**, 437.
- [JAN] PeakFit™ 3.0 - Peak Analysis Software, Jandel Scientific.
- [JAN68] Jansson P.A. et Korb C.L., 1968, A table of equivalent widths of isolated lines with combined Doppler and collision broadened profiles, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **8**, 1399.
- [JAS87] Jasinski, J.M., Meyerson, B.S. et Scott, B.A., 1987, Mechanistic studies of chemical vapor deposition, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **38**, 109.
- [KAL84] Kalcher, J., Sax, A. et Olbrich, G., 1984, Ab initio and pseudopotential calculations on the singlet and triplet states of the disilyne isomers, *Int. J. Quantum Chem.* **25**, 543.
- [KAL87] Kalcher, J., 1987, Ab initio and pseudopotential investigations on the  $\text{SiH}_n$  ( $n = 1-3$ ) radicals and their anions, *Chem. Phys.* **118**, 273.
- [KAS83] Kasten, W., Dreizler, H., Brian, B. et Sheridan, J., H., 1983, The Rotational spectra of fluorinated acetonitriles;  $^{14}\text{N}$ -nuclear quadrupole hyperfine structures measured with a microwave fourier transform spectrometer, *Z. Naturforsch* **38a**, 1015.
- [KEA92] Keady, J.J. et Ridgway, S.T., 1992, à paraître.

- [KOS89] Koseki, S. et Gordon, M.S., 1989, Intrinsic reaction coordinate calculations for very flat potential energy surfaces: Application to singlet  $\text{Si}_2\text{H}_2$  isomerization, *J. Phys. Chem.* **93**, 118.
- [KRA53] Kraitchman, J., 1953, Determination of molecular structure from microwave spectroscopic data, *Amer. J. Phys.*, **21**, 17.
- [KUT84] Kutzelnigg, W., 1984, Chemical bonding in higher group elements, *Angew. Chem.* **23**, 272.
- [LAM89] Lammertsma, K. et Leszczynski, J., 1990, Ab initio study on digallane(4),  $\text{Ga}_2\text{H}_4$ , *J. Chem. Phys.* **94**, 5543.
- [LAM90] Lammertsma, K., Güner, O.F., Drewes, R.M., Reed, A.E. et Schleyer, P.R., 1989, Remarkable structures of dialane(4),  $\text{Al}_2\text{H}_4$ , *Inorg. Chem.* **28**, 313.
- [LEE86] Lee, T.L. et Schaefer, H.F., 1986, The classical and nonclassical forms of protonated acetylene,  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ . Structures, vibrational frequencies, and infrared intensities from explicitly correlated wave functions, *J. Chem. Phys.* **85**, 3437.
- [LIA90] Liang, C., Hamilton, T.P. et Schaefer, H.F., 1990, Classical and nonclassical forms of the vinyl cation: A coupled cluster study, *J. Chem. Phys.* **92**, 3653.
- [LIN87] Lindh, R., Ros, B.O. et Kraemer, W.P., 1987, A CAS SCF study of the hydrogen migration potential in protonated acetylene  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ , *Chem. Phys. Lett.* **139**, 407.
- [LIN91] Lindh, R. et Rice, J.E., 1991, The energy separation between the classical and nonclassical isomers of protonated acetylene. An extensive study in one- and n-particle space saturation, *J. Chem. Phys.* **94**, 8008.
- [LIS78] Lischka, H. et Köhler, H.J., 1978, Structure and stability of the carbocations  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  and  $\text{C}_2\text{H}_4\text{X}^+$ , X = H, F, Cl, and  $\text{CH}_3$ . Ab initio investigation including electron correlation and a comparison with MINDO/3 results, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5297.
- [LIS83] Lischka, H. et Köhler, H.J., 1983, Ab initio investigation on the lowest singlet and triplet state of  $\text{Si}_2\text{H}_2$ , *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 6646.
- [LOW55] Low, W. et Ramberg, Y., 1955, A microwave spectrometer for the study of spectra of free radicals, *Bull. Res. Council. Israel* **5A**, 40.

- [LUC79] Lucovsky, G., Nemanich, R.J. et Knights, J.C., 1979, Structural interpretation of the vibrational spectra of a-Si:H alloys, *Phys. Rev. B* **19**, 2064.
- [MAC46] Macfarlane, G.G., 1946, Surface impedance of an infinite parallel-wire grid at oblique angles of incidence, *Inst. Elect. Engrs* **93** III A, 1523.
- [MAC85] Mackenzie, K.D., Eggert, J.R., Leopold, D.J., Li, Y.M., Lin, S. et Paul, W., 1985, Structural, electrical, and optical properties of a-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>:H and inferred electronic band structure, *Phys. Rev. B* **31**, 2198.
- [MAR43] Marcuvitz, N., 1943, Gratings and arrays in free space, *Waveguide Handbook*, Mc Graw Hill book company Co. Inc., 286.
- [MAT87] Matyáš, M., Kocka, J. et Velický, B. (Ed.), 1987 (August 24-28, Prague, Czechoslovakia), Amorphous and liquid semiconductors, *Proceedings of the twelfth international conference on amorphous and liquid semiconductors*, North-Holland ed., Amsterdam.
- [MIL93] Millimeter and submillimeter components instruments subsystems, (Catalogue 1993), Millitech corporation - USA.
- [MOL84] Molmstadt, H.V., Enke, C.G., Crouch, S.R., et Horlick, G., 1984, *Instrumentation for scientists series: optimization of electronic measurements*, Module 4, Benjamin/Cummings ed.
- [MUR75] Muetterties, L., 1975, *Boron hydride chemistry*, Academic Press, New-York.
- [NOR78] Norman, A.D., Webster, J.R. et Jolly, W.L., 1978, Silane, stannane, silane-*d*<sub>4</sub>, germane-*d*<sub>4</sub>, and stannane-*d*<sub>4</sub>, *Inorganic syntheses* **11**, 170.
- [OKA88] Oka, T., 1988, Infrared spectroscopy of carbo-ions, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **324**, 81.
- [PAL93<sup>a</sup>] Palágyi, Z., Schaefer, H.F. et Kapuy, E., 1993, Ga<sub>2</sub>H<sub>2</sub>: planar dibridged, vinylidene-like, monobridged, and trans equilibrium geometries, *Chem. Phys. Lett.* **203**, 195.
- [PAL93<sup>b</sup>] Palágyi, Z., Grev, R.S., et Schaefer, H.F., 1993, Striking similarities between elementary silicon and aluminium compounds - monobridged, dibridged, trans-bent, and vinylidene isomers of Al<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 1936.

- [PET90] Peterson, K.A. et Woods, R.C., 1990, An *ab initio* investigation of the spectroscopic properties of  $\text{ClF}$ ,  $\text{ArF}^+$ ,  $\text{SF}^-$ , and  $\text{ClO}^-$  in their ground electronic states, *J. Chem. Phys.* **92**, 7412.
- [POP87] Pople, J.A., 1987, The structure of the vinyl cation, *Chem. Phys. Lett.* **137**, 10.
- [PRE86] Press, W.H., Flannery, B.P., Teukolsky, S.A. et Vetterling, W.T., 1986, Numerical recipes - the art of scientific computing, Cambridge University Press.
- [PUE81<sup>a</sup>] Puerta J. et Martin P., 1981, Generalized Lorentzian approximations for the Voigt line shape, *Appl. Optics* **20**, 259.
- [PUE81<sup>b</sup>] Puerta J. et Martin P., 1981, Three and four generalized Lorentzian approximations for the Voigt line shape, *Appl. Optics* **20**, 3923.
- [RAG81] Raghavachari, K., Whiteside, R.A., Pople, J.A. et Schleyer, P.R., 1981, Molecular orbital theory of the electronic structure of organic molecules. 40. Structures and energies of  $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$  carbocations, including effects of electron correlation, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5649.
- [RAI84] Raine, G.P. et Schaefer, H.F., 1984, Vibrational frequencies for the classical and nonclassical forms of protonated acetylene  $-\text{C}_2\text{H}_3^+$ , *J. Chem. Phys.* **81**, 4034.
- [ROB83] Robertson, R., Hils, D., Chatham, H. et Gallagher, A., 1983, Radical species in argon-silane discharges, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 544.
- [ROB86] Robertson, R. et Gallagher, A., 1986, Mono- and disilicon radicals in silane and silane-argon dc discharges, *J. Appl. Phys.* **59**, 3402.
- [ROS91] Rosmus, P., 1991, Communication privée.
- [SAU85] Sauerbrey, R. et Langhoff, H., Excimer ions as possible candidates for VUV and XUV lasers, 1985, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-21**, 179.
- [SAX90] Sax, A.F. et Kalcher, J., 1990, Multiply bonded  $\text{Si}_2\text{H}$  ( $n= 0-4$ ) systems. An MC-SCF and CI investigation, *J. Mol. Struct.* **208**, 123.
- [SAY81] Saykally, J.R. et Woods, R.C., 1981, High resolution spectroscopy of molecular ions, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **32**, 403.

- [SHA90] Shapiro, J.B. et Bloemhof, E.E., 1990, Fabrication of wire-grid polarizers and dependance of submillimeter-wave optical performance on pitch uniformity, *Int. J. Inf. Millimeter Waves* **11** (8), 973.
- [SHE52] Sheridan, J. et Gordy, W., 1952, The microwave spectra and molecular structures of trifluoromethyl bromide, iodide, and cyanide, *J. Chem. Phys.* **20**, 591.
- [SNY82] Snyder, L.C., Wasserman, Z.R. et Muskovitz, J.W., 1982, Stability and bonding of disilyne and its isomers: a generalized valence bond-effective potential study, *Int. J. Quantum Chem.* **21**, 565.
- [STA73] Stang, P.J., 1973, *Progress in physical organic chemistry*, Streitwieser eds, Jr. and R.W. Taft, Wiley - New York, **10**, 205.
- [TAR81] Tarasov, L., 1981, *Physique des processus dans les générateurs de rayonnement optique cohérent*, Ed. Mir, Moscou.
- [THO57] Thomas, L.F., Heeks, J.S., et Sheridan, J., 1957, Microwave spectra of some molecules containing -CF<sub>3</sub> and -SiF<sub>3</sub> groups, *Z. Elektrochem.* **61**, 935.
- [TRI90] Trinquier, G., 1990, Double bonds and bridged structures in the heavier analogues of ethylene, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 2130.
- [WAI54] Wait, R., 1954, Reflection at arbitrary incidence from a parallel wire grid, *Appl. Sci. Res.* **4**, 393.
- [WAT77] Watson, J.K.G., *Quartic and sextic centrifugal effects*, 1977, *Vibrational Spectra and Structure*, J.R. Durig Ed., Elsevier, Amsterdam, **6**, 2-89.
- [WEB76] Weber, J., Yoshimine, M. et Mc Lean, A.D., 1976, A CI study of the classical and nonclassical structures of the vinyl cation and their optimum path of rearrangement, *J. Chem. Phys.* **64**, 4159.
- [WHI68] Whiting, E.E., 1968, An empirical approximation to the Voigt profile, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **8**, 1379.
- [WIR72] Wirsam, B., 1972, *Ab initio untersuchungen über stabilität und spektren des hypothetischen moleküls Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>*, *Theor. Chim. Acta* **25**, 169.
- [YAM81] Yamada, C., Hirota, E. et Kawaguchi, K., 1981, Diode laser study of the  $\nu_2$  band of the methyl radical, *J. Chem. Phys.* **75**, 5256.

- [YAM85] Yamada, C. et Hirota, E., 1985, Detection of the silyl radical  $\text{SiH}_3$  by infrared diode-laser spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 923.
- [ZUR73] Zurawski, B., Ahlrichs, R. et Kutzelnigg, W., 1973, Have the ions  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  and  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  classical or non-classical structure?, *Chem. Phys. Lett.* **21**, 309.





## IX. ANNEXE D

### **Publications**



- 1
- ⇒ Nonclassical structures in silicon-containing molecules: The monobridged isomer of  $\text{Si}_2\text{H}_2$
- M. Cordonnier, M. Bogey, C. Demuynck, and J.L. Destombes.  
1992, Journal of Chemical Physics, Vol. 97, No. 11, P. 7984-7988.
- ⇒ The Millimeter- and Submillimeter-Wave Spectrum of  $\text{ArF}^+$
- M. Bogey, M. Cordonnier, C. Demuynck, and J.L. Destombes.  
1992, Letter to the editor, Journal of Molecular Spectroscopy, Vol. 155, P. 217-219.
- ⇒ Laboratory measurement of the millimeter and submillimeter wave spectrum of  $\text{C}_2\text{H}_3^+$
- M. Bogey, M. Cordonnier, C. Demuynck, and J.L. Destombes.  
1992, The Astrophysical Journal, Vol. 399, P. 103-105.
- ⇒ Millimeter- and Submillimeter-wave spectroscopy of non-rigid transient molecules: Analysis of silane and acetylene plasmas
- M. Bogey, M. Cordonnier, C. Demuynck, and J.L. Destombes.  
Structures and Conformations of Non-Rigid Molecules.  
1993, J. Laane, M. Dakkouri, B. van de Veken, and H. Oberhammer (eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, P. 303-323.
- ⇒ Millimeter- and Submillimeter-wave spectroscopy of dibridged  $\text{Si}_2\text{H}_2$  isotopomers: Experimental and theoretical structure
- M. Bogey, H. Bolvin, M. Cordonnier, Demuynck, C., J.L. Destombes and A. Csaszar  
1994, Journal of Chemical Physics. Soumis pour publication.



# Nonclassical structures in silicon-containing molecules: The monobridged isomer of Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

Michel Cordonnier, Marcel Bogey, Claire Demuyne, and Jean-Luc Destombes  
Université des Sciences et Technologies de Lille, Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Associé au C.N.R.S., 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

(Received 22 July 1992; accepted 14 August 1992)

A monobridged isomer of the disilyne Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, the planar bridged-2 form Si(H)SiH, has been detected through its millimeter- and submillimeter-wave rotational spectrum. The molecules are produced in a low pressure, low power plasma in a mixture of SiH<sub>4</sub> and Ar cooled at liquid nitrogen temperature. From the analysis of a total of 148 lines, a set of accurate rotational constants have been derived. Using the geometry predicted by *ab initio* calculations (see the preceding paper), the spectrum of Si(D)SiD has been predicted, observed, and analyzed. From the two sets of rotational constants, a preliminary molecular structure has been derived by fixing the Si<sub>1</sub>-Si<sub>2</sub>-bridged H angle to the *ab initio* value of 52.5°: Si<sub>1</sub>-Si<sub>2</sub>=2.119 Å; Si<sub>2</sub>-bridged H=1.629 Å; Si<sub>2</sub>-terminal H=1.474 Å; Si<sub>1</sub>-Si<sub>2</sub>-terminal H=157.5°.

## INTRODUCTION

In spite of the theoretical and practical interest of the small unsaturated Si compounds Si<sub>x</sub>H<sub>y</sub>,<sup>1-8</sup> spectroscopic data on these reactive species are still very sparse. If some monosilicon intermediates SiH<sub>y</sub> (Ref. 9) and SiH<sub>y</sub><sup>+</sup> (Ref. 10) ( $y < 3$ ) have been investigated in detail by high-resolution spectroscopy, almost nothing is known on the higher members of the series ( $x > 2$ ).

Recently, we reported the first spectroscopic evidence of the disilyne Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and showed that its structure is dibridged,<sup>11</sup> as predicted by recent *ab initio* calculations.<sup>8,12-19</sup> In particular, the  $r_0$  structure we determined was in excellent quantitative agreement with the calculations of Colegrove and Schaefer.<sup>19</sup> In the same paper, the authors also characterized the other stationary points on the Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> potential energy surface. In addition to the already known disilavinylidene isomer SiSiH<sub>2</sub>,<sup>12-18</sup> they discovered another low-lying isomer, the bridged-2 Si(H)SiH. This monobridged isomer of Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, which was thought to be a transition state from disilavinylidene to the dibridged structure,<sup>18</sup> turned out to be in fact lower in energy than the disilavinylidene. Recent calculations (see the preceding paper<sup>20</sup>) confirmed this result and also showed that the barrier between these two forms is rather low ( $\approx 2.4$  kcal/mol). The energy difference between the mono- and dibridged forms is also low enough ( $\approx 8.7$  kcal/mol) to make the bridged-2 isomer attractive for spectroscopy.

In this paper, we present the first experimental evidence of this bridged-2 isomer of Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> from its millimeter- and submillimeter-wave spectra. The spectrum of the deuterated form Si<sub>2</sub>D<sub>2</sub> is also reported and is used to confirm the identification of the molecule and its structure.

## EXPERIMENT

The spectrometer used in this study has been described extensively.<sup>21</sup> The millimeter-wave power was obtained by harmonic generation from phase-locked Varian klystrons using Schottky barrier diodes (Farran Technology)

mounted in a commercial multiplier (Custom Microwave). Above 340 GHz, two Thomson C.S.F. carcinotrons were used to cover the 340-470 GHz frequency range, giving a very good sensitivity in this frequency range. Detection was achieved by a liquid helium cooled InSb detector (Q.M.C. Instruments). Source modulation at 40 kHz and lock-in detection at 80 kHz provided a second derivative line shape. Data acquisition was achieved by a Hewlett-Packard 9000 microcomputer-controlled microprocessor system which also ensured the frequency scan and the signal processing. In order to overcome the well-known problem of standing waves in the cell, we developed a numerical signal processing resting basically on a cross-correlation routine between a spectrum sample and a reference line shape (second derivative of a Gaussian in this case) with a preset linewidth.<sup>22</sup> As an example, Fig. 1 presents recordings of (a) a raw spectrum and (b) the same signal after processing.

In the course of a search for the rotation-inversion spectrum of SiH<sub>3</sub>, some unidentified lines were observed in an Ar/SiH<sub>4</sub> abnormal glow discharge, ignited in an all-glass, 2 m long, 50 mm i.d. absorption cell cooled at liquid-N<sub>2</sub> temperature. To avoid condensation of SiH<sub>4</sub> at the entrance of the cell, SiH<sub>4</sub> was introduced through an axial glass tube.<sup>11</sup> The best conditions to observe these lines were similar to those used to detect the Si(H<sub>2</sub>)Si molecule— $P(\text{Ar}) \approx 20$  mTorr,  $P(\text{SiH}_4) \approx 30$  mTorr (measured at room temperature), and  $I \approx 10$  mA. A typical spectrum is shown in Fig. 1. The lines were insensitive to the confinement magnetic field (provided the discharge kept running in the abnormal regime, i.e., low current and high voltage), which indicated that the lines were due to a closed-shell, neutral molecule. An upper limit of the lifetime of the molecule ( $< 10$  ms) was obtained by modulating the discharge current. Moreover, addition of some foreign gases (air, CO, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>,...) showed that the molecule contained probably only H and Si atoms.

A careful frequency scan of 4 GHz around 218 GHz led to the detection of some additional lines with the characteristic *K* pattern expected for *qR*-type rotational transi-

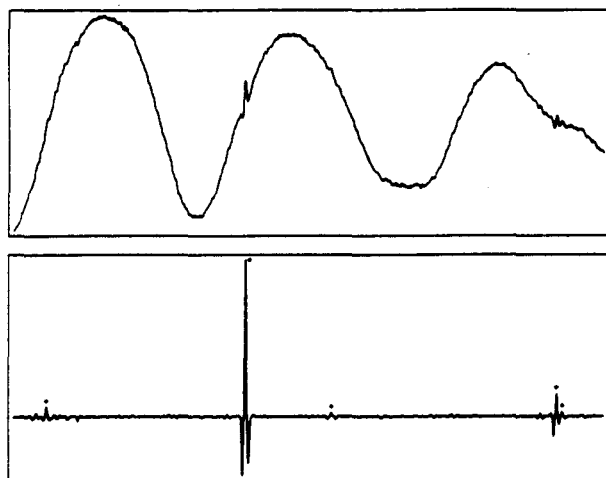


FIG. 1. (a) The raw result of a 115 MHz wide scan, showing the strong standing wave pattern and two lines of Si(H)SiH around 246 700 MHz. (b) The same frequency scan after signal processing, showing some additional weak lines of Si(H)SiH. All the lines are  $K$  components of the  $J=17-16$  transition (see Table II). Note that in order to improve the contrast, a nonlinear scale was used for the intensities.

tions of an asymmetric nearly prolate rotor. If the identification of the  $K_a$  values was straightforward, the determination of the  $J$  value was achieved only after numerous trials. Once these lines were finally assigned, other lines could be predicted and measured.

## IDENTIFICATION OF THE MOLECULE

From the spectrum measured in the 180–300 GHz range, preliminary rotational constants were determined  $A=26\ 492$  MHz,  $B=7362$  MHz,  $C=7162$  MHz.

From these values, and from the spectrum itself, several conclusions were drawn:

(i) the very small inertial defect ( $\Delta = -0.011$  amu  $\text{\AA}^2$ ) indicated unambiguously that the molecule is planar;

(ii) the values of  $B$  and  $C$  were remarkably close to those of Si(H<sub>2</sub>)Si ( $B \cong 7281$  MHz;  $C \cong 7199$  MHz), suggesting that the molecule contains only two silicon atoms;

(iii) the rather high value of  $A$  showed that  $A$  is determined mainly by a few H atoms out of the heavy-atom skeleton [for comparison,  $A \cong 157$  GHz in Si(H<sub>2</sub>)Si];

(iv) all types of allowed  $a$ -type transitions were observed, with no alternation in the intensities, leading to the conclusion that there are no spin statistics, and then no equivalent hydrogen and/or silicon atoms in the molecule.

From all these observations, the evidence points in favor of a stable isomer of Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. According to their symmetry deduced from the *ab initio* calculations,<sup>19,20</sup> only two of the thermodynamically stable isomers have a permanent dipole moment—the disilavinylidene SiSiH<sub>2</sub> and the bridged-2 Si(H)SiH. The disilavinylidene SiSiH<sub>2</sub> can be excluded in view of its two equivalent hydrogens, and the most likely candidate is then the planar bridged-2 Si(H)SiH. The excellent agreement between the experimental  $A$ ,  $B$ , and  $C$  values and the theoretical ones (see Table I) gives strong support to this conclusion. The calculated values of the dipole moments of both isomers are also consistent with this identification: The calculated components for the bridged-2 forms are  $\mu_a \cong 0.962D$  and  $\mu_b \cong 0.039D$  (Ref. 20), which leads to an intensity ratio of about 600 for the corresponding lines. In these conditions, the  $\mu_b$ -type spectrum is far below the sensitivity limit of our spectrometer and cannot be observed. In the same way, the  $\mu_a$ -type dipole moment of SiSiH<sub>2</sub> is  $\cong 0.15D$  (Ref. 20), which makes the spectrum about 40 times weaker than that of the bridged-2 form. This is still a little below the sensitivity limit of the spectrometer since we were not able to observe the <sup>29</sup>Si and <sup>30</sup>Si monosubstituted forms of Si(H)SiH in natural abundance (4.7% and 3%, respectively).

However, a definite identification requires the observation of another isotopomer. The spectrum of Si<sub>2</sub>D<sub>2</sub> was predicted by using the *ab initio* structure<sup>19,20</sup> and was then searched for by replacing SiH<sub>4</sub> by SiD<sub>4</sub> in the plasma under the optimum experimental conditions required for Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Scanning several gigahertz around the predicted frequencies of the most intense transitions led to the detection of several lines. The assignment of the spectrum was achieved by an iterative procedure which gave preliminary values

TABLE I. A comparison between *ab initio* and (preliminary) experimental values of the  $A$ ,  $B$ , and  $C$  rotational constants of Si(H)SiH and Si(D)SiD in MHz.

	Si(H)SiH			Si(D)SiD			
	<i>Ab initio</i>		Experiment	<i>Ab initio</i>			Experiment
	Ref. 19	Ref. 20		Ref. 19	Ref. 20	Scaled <sup>a</sup>	
$A$	273 460	264 170	262 091	142 010	137 430	136 348	137 040
$B$	7 373	7 258	7 362	6 800	6 697	6 793	6 803
$C$	7 179	7 064	7 162	6 489	6 386	6 475	6 484
$\Delta_0^b$			-0.011				-0.033

<sup>a</sup>Scaled according to the relation given in the text by using the theoretical values of reference 20 and the Si(H)SiH experimental values.

<sup>b</sup>Inertial defect in amu  $\text{\AA}^2$ .

TABLE II. Rotational frequencies of Si(H)SiH (in MHz) with the differences  $\Delta f = f_m - f_c$  (in kHz). The standard deviation of the fit is  $\sigma = 19$  kHz.

$J_{K_a K_c}$	$J_{K_a K_c}$	$f_m$	$\Delta f$	$J_{K_a K_c}$	$J_{K_a K_c}$	$f_m$	$\Delta f$
13 <sub>113</sub>	12 <sub>112</sub>	187 453.985(50)	-2	20 <sub>417</sub>	19 <sub>416</sub>	290 230.894(50)	-17
13 <sub>410</sub>	12 <sub>4 9</sub>	188 703.403(50)	-2	20 <sub>416</sub>	19 <sub>415</sub>	290 230.894(50)	-17
13 <sub>4 9</sub>	12 <sub>4 8</sub>	188 703.403(50)	-2	20 <sub>219</sub>	19 <sub>218</sub>	290 271.955(50)	-11
13 <sub>013</sub>	12 <sub>012</sub>	188 723.539(50)	-8	20 <sub>318</sub>	19 <sub>317</sub>	290 285.062(50)	-8
13 <sub>310</sub>	12 <sub>3 9</sub>	188 735.511(60)	-9	20 <sub>317</sub>	19 <sub>316</sub>	290 286.162(50)	-29
13 <sub>311</sub>	12 <sub>310</sub>	188 735.511(60)	-9	20 <sub>218</sub>	19 <sub>217</sub>	290 427.157(50)	-11
13 <sub>212</sub>	12 <sub>211</sub>	188 743.619(50)	8	20 <sub>119</sub>	19 <sub>118</sub>	292 270.689(50)	-11
13 <sub>211</sub>	12 <sub>210</sub>	188 786.210(50)	5	24 <sub>124</sub>	23 <sub>123</sub>	345 841.921(50)	26
13 <sub>112</sub>	12 <sub>111</sub>	190 049.673(50)	0	24 <sub>024</sub>	23 <sub>023</sub>	348 037.135(50)	24
14 <sub>114</sub>	13 <sub>113</sub>	201 864.704(50)	-7	24 <sub>519</sub>	23 <sub>518</sub>	348 121.319(150)	31
14 <sub>411</sub>	13 <sub>410</sub>	203 212.325(50)	-16	24 <sub>420</sub>	23 <sub>419</sub>	348 202.114(50)	26
14 <sub>410</sub>	13 <sub>4 9</sub>	203 212.325(50)	-16	24 <sub>421</sub>	23 <sub>420</sub>	348 202.114(50)	26
14 <sub>014</sub>	13 <sub>013</sub>	203 226.159(50)	-7	24 <sub>223</sub>	23 <sub>222</sub>	348 232.422(50)	27
14 <sub>312</sub>	13 <sub>311</sub>	203 247.343(80)	-19	24 <sub>322</sub>	23 <sub>321</sub>	348 271.220(50)	20
14 <sub>311</sub>	13 <sub>310</sub>	203 247.343(80)	-19	24 <sub>321</sub>	23 <sub>320</sub>	348 274.013(50)	18
14 <sub>213</sub>	13 <sub>212</sub>	203 253.927(50)	-9	24 <sub>222</sub>	23 <sub>221</sub>	348 500.087(50)	28
14 <sub>212</sub>	13 <sub>211</sub>	203 307.157(50)	-7	24 <sub>123</sub>	23 <sub>122</sub>	350 620.933(50)	30
14 <sub>113</sub>	13 <sub>112</sub>	204 659.614(50)	4	25 <sub>125</sub>	24 <sub>124</sub>	360 223.656(50)	34
15 <sub>115</sub>	14 <sub>114</sub>	216 273.473(50)	-7	25 <sub>025</sub>	24 <sub>024</sub>	362 491.788(50)	32
15 <sub>412</sub>	14 <sub>411</sub>	217 719.788(50)	1	25 <sub>520</sub>	24 <sub>519</sub>	362 604.050(100)	75
15 <sub>411</sub>	14 <sub>410</sub>	217 719.788(50)	1	25 <sub>421</sub>	24 <sub>420</sub>	362 688.777(50)	23
15 <sub>015</sub>	14 <sub>014</sub>	217 725.548(50)	4	25 <sub>422</sub>	24 <sub>421</sub>	362 688.777(50)	23
15 <sub>313</sub>	14 <sub>312</sub>	217 757.815(150)	6	25 <sub>224</sub>	24 <sub>223</sub>	362 714.859(50)	25
15 <sub>312</sub>	14 <sub>311</sub>	217 757.815(150)	6	25 <sub>323</sub>	24 <sub>322</sub>	362 761.915(50)	-24
15 <sub>214</sub>	14 <sub>213</sub>	217 762.384(50)	-7	25 <sub>322</sub>	24 <sub>321</sub>	362 765.341(50)	22
15 <sub>213</sub>	14 <sub>212</sub>	217 827.875(50)	-7	25 <sub>223</sub>	24 <sub>222</sub>	363 017.181(50)	27
15 <sub>114</sub>	14 <sub>113</sub>	219 267.477(50)	-7	25 <sub>124</sub>	24 <sub>123</sub>	365 199.962(50)	36
16 <sub>116</sub>	15 <sub>115</sub>	230 680.143(50)	-14	26 <sub>126</sub>	25 <sub>125</sub>	374 601.931(50)	27
16 <sub>016</sub>	15 <sub>015</sub>	232 221.460(100)	-16	26 <sub>026</sub>	25 <sub>025</sub>	376 940.747(50)	31
16 <sub>413</sub>	15 <sub>412</sub>	232 225.602(50)	-32	26 <sub>521</sub>	25 <sub>520</sub>	377 083.972(100)	50
16 <sub>412</sub>	15 <sub>411</sub>	232 225.602(50)	-32	26 <sub>422</sub>	25 <sub>421</sub>	377 172.772(50)	18
16 <sub>314</sub>	15 <sub>313</sub>	232 266.735(150)	-27	26 <sub>423</sub>	25 <sub>422</sub>	377 172.772(50)	18
16 <sub>313</sub>	15 <sub>312</sub>	232 266.735(150)	-27	26 <sub>223</sub>	25 <sub>224</sub>	377 193.958(50)	17
16 <sub>215</sub>	15 <sub>214</sub>	232 268.838(50)	-6	26 <sub>324</sub>	25 <sub>323</sub>	377 250.039(50)	6
16 <sub>214</sub>	15 <sub>213</sub>	232 348.317(50)	-25	26 <sub>323</sub>	25 <sub>322</sub>	377 254.221(50)	17
16 <sub>115</sub>	15 <sub>114</sub>	233 873.135(100)	-12	26 <sub>224</sub>	25 <sub>223</sub>	377 533.758(50)	23
17 <sub>117</sub>	16 <sub>116</sub>	245 084.601(50)	-5	26 <sub>125</sub>	25 <sub>124</sub>	379 775.254(50)	21
17 <sub>017</sub>	16 <sub>016</sub>	246 713.713(50)	3	27 <sub>127</sub>	26 <sub>126</sub>	388 976.631(50)	22
17 <sub>414</sub>	16 <sub>413</sub>	246 729.763(50)	-14	27 <sub>423</sub>	26 <sub>422</sub>	391 654.011(50)	28
17 <sub>413</sub>	16 <sub>412</sub>	246 729.763(50)	-14	27 <sub>424</sub>	26 <sub>423</sub>	391 654.011(50)	28
17 <sub>216</sub>	16 <sub>215</sub>	246 773.143(50)	-19	27 <sub>226</sub>	26 <sub>225</sub>	391 669.600(50)	17
17 <sub>315</sub>	16 <sub>314</sub>	246 773.880(50)	7	27 <sub>325</sub>	26 <sub>324</sub>	391 735.554(50)	34
17 <sub>314</sub>	16 <sub>313</sub>	246 774.340(50)	-28	27 <sub>324</sub>	26 <sub>323</sub>	391 740.570(50)	14
17 <sub>215</sub>	16 <sub>214</sub>	246 868.507(50)	-14	27 <sub>126</sub>	26 <sub>125</sub>	394 346.681(100)	8
17 <sub>116</sub>	16 <sub>115</sub>	248 476.438(50)	-11	29 <sub>129</sub>	28 <sub>128</sub>	417 714.771(50)	9
18 <sub>118</sub>	17 <sub>117</sub>	259 486.674(50)	-16	29 <sub>029</sub>	28 <sub>028</sub>	420 251.379(50)	1
18 <sub>018</sub>	17 <sub>017</sub>	261 202.008(50)	-20	29 <sub>524</sub>	28 <sub>523</sub>	420 506.228(100)	-1
18 <sub>415</sub>	17 <sub>414</sub>	261 232.105(100)	-3	29 <sub>426</sub>	28 <sub>425</sub>	420 607.692(50)	-5
18 <sub>414</sub>	17 <sub>413</sub>	261 232.105(100)	-3	29 <sub>425</sub>	28 <sub>424</sub>	420 607.692(50)	-5
18 <sub>217</sub>	17 <sub>216</sub>	261 275.199(50)	-11	29 <sub>228</sub>	28 <sub>227</sub>	420 609.938(50)	-2
18 <sub>316</sub>	17 <sub>315</sub>	261 279.426(100)	-28	29 <sub>327</sub>	28 <sub>326</sub>	420 698.092(50)	-4
18 <sub>315</sub>	17 <sub>314</sub>	261 280.100(100)	-15	29 <sub>326</sub>	28 <sub>325</sub>	420 705.278(50)	-15
18 <sub>216</sub>	17 <sub>215</sub>	261 388.389(50)	-11	29 <sub>227</sub>	28 <sub>226</sub>	421 080.033(50)	0
18 <sub>117</sub>	17 <sub>116</sub>	263 077.232(50)	-10	29 <sub>128</sub>	28 <sub>127</sub>	423 477.337(50)	-4
19 <sub>119</sub>	18 <sub>118</sub>	273 886.259(50)	-12	30 <sub>130</sub>	29 <sub>129</sub>	432 077.954(50)	5
19 <sub>019</sub>	18 <sub>018</sub>	275 686.191(50)	-11	30 <sub>030</sub>	29 <sub>029</sub>	434 675.518(50)	14
19 <sub>416</sub>	18 <sub>415</sub>	275 732.503(50)	-19	30 <sub>525</sub>	29 <sub>524</sub>	434 974.111(50)	-
19 <sub>415</sub>	18 <sub>414</sub>	275 732.503(50)	-19	30 <sub>229</sub>	29 <sub>228</sub>	435 074.404(50)	13
19 <sub>218</sub>	18 <sub>217</sub>	275 774.845(50)	-11	30 <sub>427</sub>	29 <sub>426</sub>	435 079.978(50)	9
19 <sub>317</sub>	18 <sub>316</sub>	275 783.214(50)	-7	30 <sub>426</sub>	29 <sub>425</sub>	435 079.978(50)	9
19 <sub>316</sub>	18 <sub>315</sub>	275 784.064(50)	-24	30 <sub>328</sub>	29 <sub>327</sub>	435 174.983(50)	13
19 <sub>217</sub>	18 <sub>216</sub>	275 907.950(50)	-6	30 <sub>327</sub>	29 <sub>326</sub>	435 183.525(50)	31
19 <sub>118</sub>	18 <sub>117</sub>	277 675.362(50)	-13	30 <sub>228</sub>	29 <sub>227</sub>	435 594.192(50)	11
20 <sub>120</sub>	19 <sub>119</sub>	288 283.198(50)	-15	30 <sub>129</sub>	29 <sub>128</sub>	438 036.265(50)	4
20 <sub>020</sub>	19 <sub>019</sub>	290 166.003(50)	-7	31 <sub>131</sub>	30 <sub>130</sub>	446 437.025(50)	-10

TABLE II. (Continued.)

$J_{K_a K_c}$	$J_{K_a K_c}$	$f_m$	$\Delta f$
31 <sub>031</sub>	30 <sub>030</sub>	449 092.915(50)	3
31 <sub>230</sub>	30 <sub>229</sub>	449 534.834(50)	-13
31 <sub>428</sub>	30 <sub>427</sub>	449 549.032(50)	-9
31 <sub>427</sub>	30 <sub>426</sub>	449 549.032(50)	-9
31 <sub>329</sub>	30 <sub>328</sub>	449 648.729(50)	-26
31 <sub>328</sub>	30 <sub>327</sub>	449 658.785(50)	-9
31 <sub>229</sub>	30 <sub>228</sub>	450 107.611(50)	-1
31 <sub>130</sub>	30 <sub>129</sub>	452 590.676(50)	-24
32 <sub>132</sub>	31 <sub>131</sub>	460 791.858(50)	-33
32 <sub>032</sub>	31 <sub>031</sub>	463 503.382(50)	-25
32 <sub>231</sub>	31 <sub>230</sub>	463 991.160(50)	-16
32 <sub>527</sub>	31 <sub>526</sub>	463 899.894(50)	-34
32 <sub>429</sub>	31 <sub>428</sub>	464 014.790(50)	-17
32 <sub>428</sub>	31 <sub>427</sub>	464 014.790(50)	-17
32 <sub>330</sub>	31 <sub>329</sub>	464 119.309(50)	-32
32 <sub>329</sub>	31 <sub>328</sub>	464 131.086(50)	-17
32 <sub>230</sub>	31 <sub>229</sub>	464 620.251(50)	-23
32 <sub>131</sub>	31 <sub>130</sub>	467 140.467(50)	-36

for  $A$ ,  $B$ , and  $C$ . They are presented in Table I where they are compared with the *ab initio* values and with "scaled" values obtained using the empirical relation

$$\frac{X(H)_{\text{exp}}}{X(H)_{\text{ab in.}}} = \frac{X(D)_{\text{scal}}}{X(D)_{\text{ab in.}}} \quad (X=A, B, \text{ and } C).$$

The agreement is remarkable and definitely confirms the identification of the observed molecule as the bridged-2 isomer Si(H)SiH.

#### ANALYSIS OF THE SPECTRA AND DETERMINATION OF THE MOLECULAR STRUCTURE

In order to determine accurate molecular constants, the spectrum was measured extensively. A total of 148 lines were observed for Si(H)SiH in the 180–470 GHz frequency range. They are characterized by  $J < 32$  and  $K_a < 5$ .

Owing to the small amount of SiD<sub>4</sub> available, the frequency range covered for Si(D)SiD was limited to 350–470 GHz where the sensitivity of the spectrometer was the best. Fifty-six lines characterized by  $J < 36$  and  $K_a < 5$  were measured. All the frequencies are presented in Tables II and III. The data were fitted by using a Watson's  $S$ -reduced Hamiltonian in the  $I'$  representation.<sup>23</sup> When the  $K_a$  doublets were not resolved, the measured frequencies were compared in the fit to the calculated center frequencies of the doublets. The standard deviations of the fits 19 kHz for Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and 10 kHz for Si<sub>2</sub>D<sub>2</sub> are well within the experimental accuracy and indicate clearly that the spectra are reproduced correctly with a conventional Hamiltonian, in spite of the existence of a very low vibrational mode [ $\approx 108 \text{ cm}^{-1}$  (Ref. 20)].

The determined molecular constants are presented in Table IV. The sextic and octic centrifugal distortion constants which were poorly determined ( $< 3$  standard deviations) were fixed to zero in the final fit, since no *ab initio* values were available for the centrifugal distortion constants. In the case of Si(H)SiH, the determination of  $D_K$

TABLE III. Rotational frequencies of Si(D)SiD (in MHz) with the differences  $\Delta f = f_m - f_c$  (in kHz). The standard deviation of the fit is  $\sigma = 10 \text{ kHz}$ .

$J_{K_a K_c}$	$J_{K_a K_c}$	$f_m$	$\Delta f$
27 <sub>027</sub>	26 <sub>026</sub>	356 631.623(50)	5
27 <sub>523</sub>	26 <sub>522</sub>	358 458.325(100)	-4
27 <sub>522</sub>	26 <sub>521</sub>	358 458.325(100)	-4
27 <sub>424</sub>	26 <sub>423</sub>	358 539.413(100)	17
27 <sub>423</sub>	26 <sub>422</sub>	358 540.660(100)	-19
27 <sub>325</sub>	26 <sub>324</sub>	358 639.300(50)	-6
27 <sub>324</sub>	26 <sub>323</sub>	358 718.047(50)	-0
27 <sub>225</sub>	26 <sub>224</sub>	359 972.993(50)	-9
27 <sub>126</sub>	26 <sub>125</sub>	362 246.325(50)	-6
28 <sub>128</sub>	27 <sub>127</sub>	366 776.881(50)	-3
28 <sub>227</sub>	27 <sub>227</sub>	371 357.918(50)	-5
28 <sub>028</sub>	27 <sub>027</sub>	369 687.516(50)	-5
31 <sub>230</sub>	30 <sub>229</sub>	410 980.313(50)	8
31 <sub>229</sub>	30 <sub>228</sub>	413 672.518(80)	-3
31 <sub>130</sub>	30 <sub>129</sub>	415 596.275(50)	12
32 <sub>132</sub>	31 <sub>131</sub>	418 919.149(50)	5
32 <sub>032</sub>	31 <sub>031</sub>	421 773.709(50)	-3
32 <sub>231</sub>	31 <sub>230</sub>	424 176.867(50)	-1
32 <sub>330</sub>	31 <sub>329</sub>	424 990.363(50)	-2
32 <sub>329</sub>	31 <sub>328</sub>	425 173.300(50)	11
32 <sub>230</sub>	31 <sub>229</sub>	427 111.052(50)	3
32 <sub>131</sub>	31 <sub>130</sub>	428 912.402(50)	11
33 <sub>133</sub>	32 <sub>132</sub>	431 940.920(50)	-4
33 <sub>033</sub>	32 <sub>032</sub>	434 761.893(50)	-9
33 <sub>232</sub>	32 <sub>231</sub>	437 367.702(50)	-0
33 <sub>529</sub>	32 <sub>528</sub>	437 993.864(100)	3
33 <sub>528</sub>	32 <sub>527</sub>	437 993.864(100)	3
33 <sub>430</sub>	32 <sub>429</sub>	438 120.145(100)	14
33 <sub>429</sub>	32 <sub>428</sub>	438 125.382(100)	20
33 <sub>331</sub>	32 <sub>330</sub>	438 254.982(50)	-5
33 <sub>330</sub>	32 <sub>329</sub>	438 467.927(50)	-3
33 <sub>231</sub>	32 <sub>230</sub>	440 553.988(50)	5
33 <sub>132</sub>	32 <sub>131</sub>	442 219.212(50)	-2
34 <sub>134</sub>	33 <sub>133</sub>	444 957.049(50)	30
34 <sub>034</sub>	33 <sub>033</sub>	447 737.365(50)	1
34 <sub>233</sub>	33 <sub>232</sub>	450 552.642(50)	0
34 <sub>530</sub>	33 <sub>529</sub>	451 243.017(100)	0
34 <sub>529</sub>	33 <sub>528</sub>	451 243.017(100)	0
34 <sub>431</sub>	33 <sub>430</sub>	451 378.192(100)	33
34 <sub>430</sub>	33 <sub>429</sub>	451 384.623(100)	20
34 <sub>332</sub>	33 <sub>331</sub>	451 517.402(50)	4
34 <sub>331</sub>	33 <sub>330</sub>	451 764.106(50)	8
34 <sub>232</sub>	33 <sub>231</sub>	454 000.691(50)	-2
34 <sub>133</sub>	33 <sub>132</sub>	455 516.337(50)	-1
35 <sub>135</sub>	34 <sub>134</sub>	457 967.349(50)	-3
35 <sub>035</sub>	34 <sub>034</sub>	460 700.492(50)	-8
35 <sub>234</sub>	34 <sub>233</sub>	463 731.515(50)	-7
35 <sub>531</sub>	34 <sub>530</sub>	464 490.057(100)	-15
35 <sub>530</sub>	34 <sub>529</sub>	464 490.057(100)	-15
35 <sub>432</sub>	34 <sub>431</sub>	464 634.510(100)	36
35 <sub>431</sub>	34 <sub>430</sub>	464 642.358(100)	-6
35 <sub>333</sub>	34 <sub>332</sub>	464 777.419(50)	-16
35 <sub>332</sub>	34 <sub>331</sub>	465 061.929(50)	-8
35 <sub>233</sub>	34 <sub>232</sub>	467 450.489(50)	-6
35 <sub>134</sub>	34 <sub>133</sub>	468 803.368(50)	5
36 <sub>136</sub>	35 <sub>135</sub>	470 971.852(50)	-4

was not possible because of a strong correlation with  $A$ . However, an estimation of this constant was obtained from the value of  $D_K$  in Si(D)SiD by assuming that the  $T_{zz}/A^2$  ratio is isotopically invariant, with  $T_{zz} = -D_J - D_{JK} - D_K$ .<sup>24</sup>  $D_K$  in Si(H)SiH was then fixed in the fit to the calculated value  $D_K = 60 \text{ MHz}$ , which is consistent with the



TABLE IV. Molecular constants of Si(H)SiH and Si(D)SiD.

	Si(H)SiH	Si(D)SiD
<i>A</i> (MHz)	262 128.6(55) <sup>a</sup>	137 038.67(87)
<i>B</i> (MHz)	7 361.779 51(43)	6 803.216 82(59)
<i>C</i> (MHz)	7 161.920 44(40)	6 483.811 80(49)
<i>D<sub>J</sub></i> (kHz)	4.755 192(96)	3.565 94(20)
<i>D<sub>JK</sub></i> (kHz)	151.930(54)	67.637(28)
<i>D<sub>K</sub></i> (MHz)	60 <sup>b</sup>	16.60(44)
<i>d<sub>1</sub></i> (kHz)	-0.133 96(13)	-0.170 67(12)
<i>d<sub>2</sub></i> (kHz)	-0.009 692(70)	-0.020 659(93)
<i>H<sub>JK</sub></i> (Hz)	-0.375(11)	-0.081(11)
<i>H<sub>KJ</sub></i> (Hz)	-360.7(51)	-39.04(60)
<i>L<sub>KJ</sub></i> (Hz)	3.35(13)	0 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>The numbers in parentheses denote one standard deviation in unit of the last quoted digit.

<sup>b</sup>Fixed to the value deduced from *D<sub>K</sub>* of Si(D)SiD (see the text).

<sup>c</sup>Undetermined coefficient fixed to zero.

*ab initio* value.<sup>20</sup> To evaluate the molecular structure, it is advisable to correct the *A*, *B*, and *C* values from the centrifugal distortion contribution.<sup>25</sup> The (partially) corrected constants are, respectively, *A* = 262 128.7(55), *B* = 7361.9406(4), and *C* = 7162.0821(4) MHz for Si(H)SiH, and *A* = 137 038.7(9); *B* = 6803.2912(6), and *C* = 6483.8869(5) MHz for Si(D)SiD.

The inertial defects are  $\Delta_0 = -0.012$  and  $-0.028$  amu Å<sup>2</sup>, respectively. The negative value of  $\Delta_0$  for both Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and Si<sub>2</sub>D<sub>2</sub> can be ascribed to the very low frequency out-of-plane bending mode predicted by Colegrove and Schaefer<sup>19</sup> and confirmed by Grev and Schaefer.<sup>20</sup> Indeed, in the ground state of a planar molecule,  $\Delta_0$  can be written as a sum of a positive contribution from the in-plane vibrations and a negative one due to the out-of-plane vibrations.<sup>26</sup> In the case of a very low-frequency out-of-plane mode, the negative contribution can cancel the positive contribution, making  $\Delta_0$  small and positive (as, e.g., in planar rings<sup>26</sup>), or even negative, as in Si(H)SiH. In this case,  $\Delta_0$  is very sensitive to the value of the out-of-plane vibration  $\omega_6$ . Using the *ab initio* calculated vibrational frequencies,  $\Delta_0$  can be estimated in the uniform coupling approximation.<sup>26</sup> From Ref. 19 ( $\omega_6 = 143$  cm<sup>-1</sup>), we obtain  $\Delta_0 = -0.019$  amu Å<sup>2</sup>, while from Ref. 20 ( $\omega_6 = 108$  cm<sup>-1</sup>),  $\Delta_0 = -0.084$  amu Å<sup>2</sup>. Taking into account the approximations used in this calculation, these values are consistent with that derived from the corrected rotational constants.

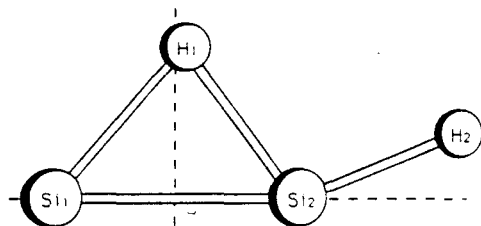


FIG. 2. Experimental *r*<sub>0</sub> structure of the bridged-2 isomer of Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>: *r*(Si<sub>1</sub>-Si<sub>2</sub>) = 2.119 Å; *r*(Si<sub>2</sub>-H<sub>1</sub>) = 1.629 Å; *r*(Si<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>) = 1.474 Å; (Si<sub>1</sub>-Si<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>) = 157.5°; (Si<sub>1</sub>-Si<sub>2</sub>-H<sub>1</sub>) = 52.5° (fixed).

TABLE V. Experimental *r*<sub>0</sub> structure of Si(H)SiH compared with *ab initio* calculations.

	This work	Reference 8	Reference 19	Reference 20
Si <sub>1</sub> -Si <sub>2</sub> (Å)	2.119	2.120	2.115	2.133
Si <sub>2</sub> -H <sub>1</sub> (Å)	1.629	1.638	1.626	1.642
Si <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> (Å)	1.474	1.483	1.476	1.492
Si <sub>1</sub> -Si <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> (degrees)	157.5	159.0	160.3	158.9
Si <sub>1</sub> -Si <sub>2</sub> -H <sub>1</sub> (degrees)	52.5(fixed)	52.8	52.5	52.4

From the rotational constants, a *r*<sub>0</sub> structure was derived. The molecular structure depends on five parameters, the Si-Si and Si-H bond lengths, and two angles. The rotational constants of both isomers were used simultaneously and an empirical variation of the Si-H bond length with isotopic substitution was introduced *r*<sub>0</sub>(Si-D) = *r*<sub>0</sub>(Si-H) - 0.003 Å, a bond shortening on deuteration which has been observed already in C-H, Si-H, and Ge-H bonds.<sup>27,28</sup> Since the molecule is planar, only four independent inertia moments can be used and one parameter at least must be fixed. Since angles are usually calculated with a better accuracy than bond lengths,<sup>29</sup> we decided to fix one of the angles to its *ab initio* value. Due to a very strong correlation between the Si-Si-H angle and the Si-H bond length for the bridged H, we finally fixed the Si-Si-bridged H angle to its *ab initio* value (52.5°) and determined the other parameters. Figure 2 presents the *r*<sub>0</sub> structure as derived from the experimental data. This structure is compared with the *ab initio* *r<sub>e</sub>* structure<sup>8,19,20</sup> in Table V. The comparison between the *r*<sub>0</sub> structures of the two isomers of Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> shows the same tendency as for the *ab initio* *r<sub>e</sub>* structures [for Si(H<sub>2</sub>)Si, see Refs. 11, 19, and 20]. The Si<sub>1</sub>-Si<sub>2</sub> bond length is significantly shorter in Si(H)SiH than in Si(H<sub>2</sub>)Si (by nearly 0.1 Å) and is the shortest silicon-silicon bond length ever observed. The monobridged Si<sub>2</sub>-H is slightly shorter than the dibridged one, but still much larger than a Si-H bond length in saturated compounds. On the contrary, the terminal Si<sub>2</sub>-H bond length is typical of saturated compounds.

## ACKNOWLEDGMENTS

The present study was partially supported by the European Communities through the project 892 001 59/OP1 and by the C.N.R.S. (G.D.R. "Physico-Chimie des Molécules Interstellaires"). The authors wish to thank J. C. Guillemin for having synthesized SiD<sub>4</sub> and J. Demaison for helpful discussions. They are also very grateful to Professor H. F. Schaefer and R. S. Grev for stimulating correspondence and for communication of their results before publication.

<sup>1</sup> M. E. Coltrin, R. J. Kee, and J. A. Miller, *J. Electrochem. Soc.* **131**, 425 (1984).

<sup>2</sup> J. Steinwandl and J. Hoeschele, *Chem. Phys. Lett.* **116**, 25 (1985).

<sup>3</sup> W. G. Breiland, M. E. Coltrin, and P. Ho, *J. Chem. Phys.* **59**, 3267 (1986).

<sup>4</sup> J. M. Jasinski, B. S. Meyerson, and B. A. Scott, *Annu. Rev. Phys.*

- Chem. **38**, 109 (1987) and references therein.
- <sup>5</sup>M. E. Coltrin, R. J. Kee, and G. H. Evans, *J. Electrochem. Soc.* **136**, 819 (1989).
- <sup>6</sup>B. Ruscic and J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **95**, 2407 (1991); **95**, 2416 (1991).
- <sup>7</sup>A. F. Sax and J. Kalcher, *J. Phys. Chem.* **95**, 1768 (1991).
- <sup>8</sup>L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. W. Deutsch, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **95**, 2433 (1991).
- <sup>9</sup>For SiH<sub>3</sub>, C. Yamada and E. Hirota, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 923 (1986); R. D. Johnson III, B. P. Tsai, and J. W. Hudgens, *J. Chem. Phys.* **91**, 3340 (1989); for SiH<sub>2</sub>, C. Yamada, H. Kanamori, E. Hirota, N. Nishiwaki, N. Itabashi, K. Kato, and T. Goto, *J. Chem. Phys.* **91**, 4582 (1989); for SiH, P. B. Davies, N. A. Isaacs, S. A. Johnson, and D. K. Russell, *J. Chem. Phys.* **83**, 2060 (1985); P. Chollet, G. Guelachvili, M. Morillon-Chapey, P. Gressier, and J. P. M. Schmitt, *J. Opt. Soc. Am. B* **3**, 687 (1986); W. Seebass, J. Werner, W. Urban, E. R. Comben, and J. M. Brown, *Mol. Phys.* **62**, 161 (1987).
- <sup>10</sup>For SiH<sub>3</sub><sup>+</sup>, D. M. Smith, P. M. Martineau, and P. B. Davies, *J. Chem. Phys.* **96**, 1741 (1992); for SiH<sub>2</sub><sup>+</sup>, M. C. Curtis, P. A. Jackson, P. J. Sarre, and C. J. Whitham, *Mol. Phys.* **56**, 485 (1985); for SiH<sup>+</sup>, P. B. Davies and P. M. Martineau, *J. Chem. Phys.* **88**, 485 (1986).
- <sup>11</sup>M. Bogey, H. Bolvin, C. Demuynck, and J. L. Destombes, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 413 (1991).
- <sup>12</sup>H. Lischka and H. J. Köhler, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 6646 (1983).
- <sup>13</sup>J. Kalcher, A. Sax, and G. Olbrich, *Int. J. Quantum. Chem.* **25**, 543 (1984).
- <sup>14</sup>J. S. Binkley, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 603 (1984).
- <sup>15</sup>H. J. Köhler and H. Lischka, *Chem. Phys. Lett.* **112**, 33 (1984).
- <sup>16</sup>D. A. Clabo, Jr. and H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **84**, 1664 (1986).
- <sup>17</sup>B. T. Luke, J. A. Pople, M. B. Krogh-Jespersen, Y. Apeloig, M. Karni, J. Chandrasekhar, and P. von Rague Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 270 (1986).
- <sup>18</sup>S. Koseki and M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.* **93**, 118 (1989).
- <sup>19</sup>B. T. Colegrove and H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem.* **94**, 5593 (1990).
- <sup>20</sup>R. S. Grev and H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **97**, 7990 (1992), following paper.
- <sup>21</sup>J. L. Destombes, C. Demuynck, and M. Bogey, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **324**, 147 (1988).
- <sup>22</sup>J. N. Demas and S. E. Demas, *Interfacing and Scientific Computing on Personal Computers* (Allyn and Bacon, Boston, 1990); W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes* (Cambridge University, Cambridge, 1986).
- <sup>23</sup>J. K. G. Watson, in *Vibrational Spectra and Structure*, edited by J. R. Durig (Elsevier, Amsterdam, 1977), Vol. 6, p. 2.
- <sup>24</sup>J. Demaison, *J. Mol. Struct.* **31**, 233 (1976).
- <sup>25</sup>W. Gordy and R. L. Cook, in *Techniques of Chemistry*, edited by A. Weissberger (Wiley, New York, 1984), Vol. 18.
- <sup>26</sup>D. R. Herschbach and V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.* **40**, 3142 (1964).
- <sup>27</sup>V. W. Laurie and D. R. Herschbach, *J. Chem. Phys.* **37**, 1687 (1962).
- <sup>28</sup>H. Bürger and A. Rahner, in *Vibrational Spectra and Structure*, edited by J. R. Durig (Elsevier, Amsterdam, 1990), Vol. 18, p. 217.
- <sup>29</sup>J. E. Boggs, in *Accurate Molecular Structures*, edited by A. Domenicano and I. Hargittai (Oxford University, Oxford, 1992), p. 332.

## LETTER TO THE EDITOR

The Millimeter- and Submillimeter-Wave Spectrum of  $\text{ArF}^+$ 

M. BOGEY, M. CORDONNIER, C. DEMUYNCK, AND J. L. DESTOMBES

*Université des Sciences et Technologies de Lille. Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne.  
associé au CNRS, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

High-resolution spectroscopic data on fluorine-containing ions are relatively sparse, and only a few such ions have been investigated by millimeter and/or IR spectroscopy, in spite of their theoretical and practical interest (1-3). Some noble-gas fluoride cations ( $\text{ArF}^+$ ,  $\text{KrF}^+$ ,  $\text{XeF}^+$ ) were detected by mass spectrometry some 20 years ago (4), suggesting that they are relatively strongly bound. In contrast,  $\text{HeF}^+$  and  $\text{NeF}^+$  were not detected. These results have been confirmed by ab initio calculations (1, 5, 6) since the calculated dissociation energies are respectively 1.2, 3.2, and 48.2 kcal/mole for  $\text{HeF}^+$ ,  $\text{NeF}^+$ , and  $\text{ArF}^+$ . From these calculations, it appears that  $\text{ArF}^+$  is strongly bound, nearly as much as the FCl isoelectronic molecule (6). The same work has provided molecular constants of the  $X^1\Sigma$  state accurate enough for a high-resolution study to be carried out, and has also shown that the IR absorption intensity of the fundamental band is very weak. In contrast, the calculated electric dipole is relatively large ( $\mu \cong 1.5$  D) (6, 7), suggesting that millimeter-wave spectroscopy is the best high-resolution technique to detect  $\text{ArF}^+$  and to determine an accurate bond length. Such a noninvasive detection is also of interest for the diagnosis of the argon/fluorine plasmas used in etching processes.

In this letter we present the first spectroscopic detection of the millimeter- and submillimeter-wave spectrum of  $\text{ArF}^+$  ( $X^1\Sigma$ ).

The spectrometer used in this study has been extensively described before (8). The millimeter-wave power is obtained by harmonic generation from phase-locked klystrons in the 60- to 80-GHz frequency range. Source modulation at 40 kHz and lock-in detection at 80 kHz provide a second-derivative lineshape. Data acquisition is achieved by an HP9000 microcomputer-controlled microprocessor system, which also ensures the frequency scan and the signal processing.

As in our previous experiments on  $\text{FN}_2^+$  and  $\text{FCO}^+$  (3), a negative glow discharge extended by a magnetic field (9) has been used. The  $\text{ArF}^+$  ions are produced by discharging a mixture of Ar and  $\text{F}_2$ , in a 2-m long,

TABLE I

Rotational Frequencies of  $\text{ArF}^+$  (in MHz)

$J' \leftarrow J$	$F_m$	$F_m - F_c$
4 $\leftarrow$ 3	119023.199(50)	-0.013
5 $\leftarrow$ 4	148773.840(50)	-0.006
6 $\leftarrow$ 5	178521.027(50)	-0.007
7 $\leftarrow$ 6	208264.076(50)	-0.010
8 $\leftarrow$ 7	238002.312(50)	-0.001
9 $\leftarrow$ 8	267735.035(50)	0.008
10 $\leftarrow$ 9	297461.529(50)	-0.008
11 $\leftarrow$ 10	327181.185(50)	0.009
12 $\leftarrow$ 11	356893.187(50)	-0.005
13 $\leftarrow$ 12	386596.986(50)	0.029
14 $\leftarrow$ 13	416291.759(50)	-0.004
15 $\leftarrow$ 14	445976.935(50)	0.016
16 $\leftarrow$ 15	475651.719(100)	-0.017
17 $\leftarrow$ 16	505315.471(150)	-0.054

TABLE II  
Molecular Parameters of ArF<sup>+</sup>

method	B <sub>e</sub> (MHz)	r <sub>e</sub> (Å)	α <sub>e</sub> (MHz)	D <sub>e</sub> (kHz)	ω <sub>e</sub> (cm <sup>-1</sup> )
SCF <sup>a</sup>	15894.2	1.5714	124.	25.0	844.9
CI-SD <sup>a</sup>	15454.4	1.5936	116.	25.0	810.4
MP4SDQ <sup>a</sup>	15094.3	1.6125	128.	26.4	761.5
CI-SD(s) <sup>a</sup>	14855.6	1.6254	131.	27.7	726.1
CEPA-1 <sup>a</sup>	14766.5	1.6303	152.	29.1	701.3
This work <sup>b</sup>	14939.3	1.6208	(131.)	28.7 <sup>d</sup>	719.0
This work <sup>c</sup>	14954.8	1.6200	(152.)	28.7 <sup>d</sup>	720.2

<sup>a</sup> Ref. 6.

<sup>b</sup> Using CI-SD(s) value for α<sub>e</sub>.

<sup>c</sup> Using CEPA-1 value for α<sub>e</sub>.

<sup>d</sup> Assuming D<sub>e</sub> ≡ D<sub>0</sub>.

50-mm i.d. absorption cell cooled to liquid-nitrogen temperature. The gas pressures are not very critical; neither are the other parameters of the discharge (magnetic field and current). Typical conditions are:  $P(\text{Ar}) = 12$  mTorr;  $P(\text{F}_2) = 1$  mTorr;  $B = 150$  G;  $I = 4$  mA. The ArF<sup>+</sup> lines are fairly strong and are observed with an S/N ratio of about 100 for a single scan with a lock-in time constant of 100 msec. They show the typical behavior expected for an ion when the magnetic field is varied ( $\delta$ ), making easy their identification among some unidentified lines arising probably from impurities in F<sub>2</sub>.

A total of 14 lines have been measured with an accuracy of about 50 kHz. Their frequencies are presented in Table I, together with the differences between measured and calculated frequencies. The reduced standard deviation of the fit is 0.28. The molecular constants deduced from the fit are

$$B_0 = 14\,878.82054(45) \text{ MHz}, \quad D_0 = 28.7183(12) \text{ kHz}.$$

Using ab initio values for the vibration-rotation interaction constant α<sub>e</sub>, as already done for HNSi, for example (10), it is then possible to derive an equilibrium bond length r<sub>e</sub>, as well as a good estimate of the harmonic vibrational frequency ω<sub>e</sub>. These values are presented in Table II, where they are compared with the pure ab initio calculations. The most reliable calculations among those presented in Table II appear to be the CI-SD(s) and CEPA-1 ones, as expected by Peterson and Woods (6), and as already observed in the case of the FCl isoelectronic molecule. In both cases, the equilibrium bond length seems to be overestimated by 3 to 6 × 10<sup>-3</sup> Å.

#### ACKNOWLEDGMENTS

Support by the European Communities through the project "Structure and Dynamics of Molecular Ions" (EC Number 892 001 59/OP1) is gratefully acknowledged. We also thank Professor P. Botschwina for helpful discussions.

RECEIVED: May 14, 1992

#### REFERENCES

1. G. FRENKING, W. KOCH, D. CREMER, J. GAUSS, AND J. F. LIEBMAN, *J. Phys. Chem.* **93**, 3410-3418 (1989).
2. C. A. DEAKYNE, J. F. LIEBMAN, G. FRENKING, AND W. KOCH, *J. Phys. Chem.* **94**, 2306-2312 (1990).
3. P. BOTSCHWINA, P. SEBALD, M. BOGEY, C. DEMUYNCK, AND J. L. DESTOMBES, *J. Mol. Spectrosc.* **153**, 255-275 (1992).
4. J. BERKOWITZ AND W. A. CHUPKA, *Chem. Phys. Lett.* **7**, 447-450 (1970).

5. G. FRENKING, W. KOCH, D. CREMER, J. GAUSS, AND J. F. LIEBMAN, *J. Phys. Chem.* **93**, 3397-3410 (1989).
6. K. A. PETERSON AND R. C. WOODS, *J. Chem. Phys.* **92**, 7412-7417 (1990).
7. P. BOTSCHWINA, private communication (1989).
8. J. L. DESTOMBES, C. DEMUYNCK, AND M. BOGEY, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **324**, 147-162 (1988).
9. F. C. DE LUCIA, E. HERBST, G. M. PLUMMER, AND G. A. BLAKE, *J. Chem. Phys.* **78**, 2312-2316 (1983).
10. P. BOTSCHWINA, M. TOMMEK, P. SEBALD, M. BOGEY, C. DEMUYNCK, J. L. DESTOMBES, AND A. WALTERS, *J. Chem. Phys.* **95**, 7769-7770 (1991).



## LABORATORY MEASUREMENT OF THE MILLIMETER AND SUBMILLIMETER WAVE SPECTRUM OF $C_2H_3^+$

M. BOGEY, M. CORDONNIER, C. DEMUYNCK, AND J. L. DESTOMBES

Université des Sciences et Technologies de Lille, Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, associé au C.N.R.S., 59655 Villeneuve d'Ascq CEDEX, France

Received 1992 June 25; accepted 1992 August 4

### ABSTRACT

The millimeter and submillimeter wave spectrum of  $C_2H_3^+$  has been observed in a negative glow discharge extended by an axial magnetic field, in a mixture of  $C_2H_2$ ,  $H_2$ , and Ar cooled at liquid nitrogen temperature. Seventeen lines have been measured in the 195–470 GHz frequency range. They fit very well with the combination differences derived from the IR spectrum, using a conventional *S*-reduced Watson Hamiltonian. No tunneling splitting has been observed. Line frequencies of astrophysical interest have been measured or predicted with an accuracy convenient for radio-astronomical searches.

*Subject headings:* ISM: molecules — molecular data — radio lines: molecular: circumstellar — radio lines: molecular: interstellar — techniques: spectroscopic

### 1. INTRODUCTION

The observation of protonated species has been suggested for a long time as an indirect means of detecting nonpolar molecules like  $C_2H_2$  in the interstellar medium (Herbst et al. 1977). Moreover, protonated acetylene  $C_2H_3^+$  is thought to be one of the key ions involved in the hydrocarbon chemistry of the interstellar medium (see, for example, Herbst & Leung 1989). The chemistry of this ion has been recently reexamined by Glassgold, Omont, & Guélin (1992) who concluded that some millimeter wave transitions of  $C_2H_3^+$  could be detected with the existing large radiotelescopes in interstellar clouds like TMC-1, OMC-1, Sgr B2, as well as in C-rich circumstellar envelopes like IRC + 10216.

$C_2H_3^+$  has also received considerable attention from the quantum chemists fascinated by the possible existence of classical and nonclassical (bridged) structures in this small carbocation. From the numerous theoretical papers reporting ab initio calculations, it seems to emerge that the classical structure of protonated acetylene is a transition state between two equivalent forms of the nonclassical isomer (Lindh, Rice, & Lee 1991; see also Crofton et al. 1989 for a review of earlier works). The height of the barrier is presently estimated to be  $3.7 \pm 1.3$  kcal mol<sup>-1</sup> (about 1300 cm<sup>-1</sup>) (Lindh et al. 1991), which is low enough to allow tunneling on a measurable time scale.

In contrast to these numerous theoretical results, very little was known experimentally on the spectroscopic properties of this ion, until the pioneering work of Oka's group; they first observed IR lines of  $C_2H_3^+$  in 1985 (Crofton & Oka 1985), but it took them 4 years to get conclusive results (Crofton et al. 1986, 1987, 1988; Oka 1988). Their long-standing efforts culminated in a recent paper (Crofton et al. 1989) describing their observations and their preliminary conclusions. One of the main results was that the very rich IR spectrum in the 3.2  $\mu$ m region could be ascribed to the nonclassical (bridged) structure of  $C_2H_3^+$ , which is then very likely the most stable form, in agreement with a recent Coulomb explosion experiment (Kanter et al. 1986). Moreover, tunneling splittings expected from the finite barrier height were experimentally resolved in the excited vibrational state. However, in spite of extensive theoretical developments (Hougen 1987; Escribano & Bunker 1987; Escribano, Bunker, & Gomez 1988; Gomez & Bunker

1990), there is presently no quantitative model to interpret this tunneling within the experimental accuracy. Consequently, Crofton et al. (1989) used IR line combination differences to determine the *B* and *C* rotational constants of  $C_2H_3^+$  in the vibrational ground state. Because the observed transitions were of *a*-type, the *A* rotational constant was not obtained, preventing an accurate prediction of the millimeter wave rotational spectrum to be made. However this pure rotational spectrum is eagerly demanded by the radioastronomers, since, in view of a reasonably large dipole moment ( $\approx 1.25$  D according to Lee & Schaefer 1986), it could be observed at cm and mm wavelengths (Glassgold et al. 1992).

In this *Letter*, we report the first experimental observation of the millimeter and submillimeter wave spectrum of  $C_2H_3^+$ , which has allowed us to determine an accurate set of molecular parameters for the ground vibrational state.

### 2. EXPERIMENTAL

The spectrometer used in this work has been described elsewhere (Destombes, Demuynck, & Bogey 1988) and only the main features will be repeated here. The millimeter wave power was obtained by harmonic generation from phase-locked Varian klystrons using Schottky barrier diodes (Farran Technology) mounted in a commercial multiplier (Custom Microwave). In the submillimeter wave region (340–470 GHz), two phase-locked Thomson C.S.F. carcinotrons were used, giving a very good sensitivity in this frequency range. Detection was achieved by a liquid helium-cooled InSb detector (Q.M.C. Instr.). Source modulation at 40 kHz and lock-in detection at 80 kHz provided a second derivative line shape. Data acquisition and signal processing were achieved by a microprocessor system controlled by a H.P. 9000 computer (Cordonnier et al. 1992).

The 2 m long, 50 mm internal diameter absorption cell was similar to that used in the study of  $Si_2H_2^-$  (Bogey et al. 1991; Cordonnier et al. 1992) and was cooled to liquid nitrogen temperature. The ions were produced in a negative glow discharge extended by an axial magnetic field (De Lucia et al. 1983) in a mixture of Ar/ $H_2$ / $C_2H_2$ . A 5 GHz range was scanned around 432.3 GHz, the frequency of the intense  $9_{18-9_{00}}$  line predicted from the constants of Crofton et al. (1989), leading to the dis-

covery of several lines. After eliminating the lines corresponding to neutral molecules by using the characteristic evolution of the ionic line intensity versus magnetic field (De Lucia et al. 1983; Destombes et al. 1988), we were left with only one ionic line of moderate intensity. In the best conditions [ $P(\text{Ar}) \cong 4$  mTorr;  $P(\text{H}_2) \cong 2$  mTorr;  $P(\text{C}_2\text{H}_2) \cong 20$  mTorr measured at room temperature;  $I = 6$  mA;  $B = 200$  G] the S/N ratio of this line was typically 10 for a single scan of 1 s with a lock-in time constant of 10 ms. This is two orders of magnitude smaller than that observed for  $\text{HN}_2^+$  and  $\text{HCO}^+$  in the same apparatus. Several chemical tests (replacement of Ar by Ne, of  $\text{C}_2\text{H}_2$  by  $\text{CH}_4$  and  $\text{C}_2\text{H}_4$ , addition of foreign gases) were performed in order to ascertain that the ion contains only C and H atoms. In particular, when the Ar/ $\text{D}_2/\text{C}_2\text{D}_2$  mixture was substituted for Ar/ $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ , no line was observed. Assuming this line was due to  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ , its frequency was included in a least-squares fit together with the combination differences of Crofton et al. (1989), permitting a preliminary determination of  $A$  and a prediction of the frequencies of the other lines, which were readily observed. No lines from another ion, as for example  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  in the classical form, were observed.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

The 17 lines which were finally accurately measured are presented in Table 1A. They were fitted with a standard  $S$ -reduced Watson Hamiltonian (Watson 1977), leading to the determination of the three rotational constants  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , and four centrifugal distortion constants. As only  $K_a = 0$  and 1 transitions were observed, strong correlations appear in the fit.  $D_K$  was then fixed to zero, and, under these conditions, the determined value of  $A$  is only effective and still contains centrifugal distortion contributions. The molecular constants are presented in Table 2 where they are compared with (1) the value obtained in a global fit including our millimeter wave lines and the combination differences of Crofton et al. (1989) and (2) the values deduced by fitting only the combination differences. The consistency of all these results is remarkable and confirms that the molecular ion observed by Crofton et al. and by us is the same carbocation, i.e.,  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ . Moreover, the very good agreement between these values and the ab initio equilibrium rotational constants, e.g., the values obtained from the calculations of

TABLE 1  
ROTATIONAL SPECTRUM OF  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  (MHz)

A.		
$J_{K_a, K_c} \leftarrow J_{K_a, K_c}$	$f_m^a$	$f_m - f_c$
$2_{1,2} \leftarrow 3_{0,3}$	166076.743 (200)	0.087
$8_{0,8} \leftarrow 7_{1,7}$	195042.614 (200)	-0.058
$9_{0,9} \leftarrow 8_{1,8}$	270496.458 (100)	0.015
$10_{0,10} \leftarrow 9_{1,9}$	346782.780 (100)	0.011
$1_{1,0} \leftarrow 1_{0,1}$	368572.095 (100)	-0.060
$2_{1,1} \leftarrow 2_{0,2}$	371430.533 (100)	0.037
$3_{1,2} \leftarrow 3_{0,3}$	375749.217 (100)	-0.013
$4_{1,3} \leftarrow 4_{0,4}$	381565.745 (100)	0.018
$5_{1,4} \leftarrow 5_{0,5}$	388929.615 (100)	-0.001
$6_{1,5} \leftarrow 6_{0,6}$	397902.529 (100)	-0.011
$7_{1,6} \leftarrow 7_{0,7}$	408557.779 (100)	0.012
$8_{1,7} \leftarrow 8_{0,8}$	420979.591 (100)	-0.011
$11_{0,11} \leftarrow 10_{1,10}$	423775.577 (100)	-0.011
$1_{1,1} \leftarrow 0_{0,0}$	431315.570 (100)	0.017
$9_{1,8} \leftarrow 9_{0,9}$	435262.525 (100)	0.002
$10_{1,9} \leftarrow 10_{0,10}$	451509.995 (100)	-0.001
$11_{1,10} \leftarrow 11_{0,11}$	469832.885 (100)	0.002
B.		
$J_{K_a, K_c} \leftarrow J_{K_a, K_c}$	$f_c^b$	$\sigma$
$4_{1,4} \leftarrow 5_{0,5}$	25218.730	0.048
$6_{0,6} \leftarrow 5_{1,5}$	47085.992	0.042
$3_{1,3} \leftarrow 4_{0,4}$	96295.736	0.051
$7_{0,7} \leftarrow 6_{1,6}$	120537.522	0.036
$1_{1,1} \leftarrow 2_{0,2}$	234505.780	0.045

<sup>a</sup> Transitions measured in this work.

<sup>b</sup> Predicted frequencies, with the standard deviation  $\sigma$ .

Lindh et al. (1991) ( $A = 398700$  MHz,  $B = 33900$  MHz,  $C = 31200$  MHz), clearly indicates that the observed  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  is in its nonclassical (bridged) form.

One of the most exciting problems concerning this molecule is related to the internal motion of the protons. According to Crofton et al. (1989), if the nonclassical form is rigid, there are two equivalent protons, and the levels can be labeled as ortho ( $oe$  and  $eo$  levels) and para ( $oo$  and  $ee$  levels) with the well-known statistical weight of 3 and 1, respectively. However, if

TABLE 2  
MOLECULAR CONSTANTS OF  $\text{C}_2\text{H}_3^+$

Constant	Millimeter Wave <sup>a</sup> Data <sup>c</sup>	Millimeter Wave <sup>b</sup> + IR Data	Crofton et al. <sup>c</sup>
$A$ (MHz)	399955.983 (18) <sup>d</sup>	399956.00 (17)	396925. (fixed)
$B$ (MHz)	34237.5395 (66)	34237.532 (58)	34234.8 (20)
$C$ (MHz)	31371.760 (14)	31371.74 (12)	31371.8 (20)
$D_J$ (kHz)	37.473 (60)	37.58 (48)	48. (13)
$D_{JK}$ (kHz)	6027.0 (28)	6032. (23)	4900. (2000)
$D_K$ (kHz)	0. (fixed)	0. (fixed)	0. (fixed)
$d_1$ (kHz)	-3.376 (26)	-3.35 (23)	0. (fixed)
$d_2$ (kHz)	-2.74 (28)	-2.4 (25)	0. (fixed)
$\Delta_0^e$ (amu $\text{\AA}^2$ )	0.0848	0.0848	0.0738 <sup>f</sup>

<sup>a</sup> Fit including only the millimeter wave transitions measured in this work.

<sup>b</sup> Fit including the millimeter wave transitions and the combination differences deduced from the IR spectrum of Crofton et al. 1989.

<sup>c</sup> Results of Crofton et al. 1989.

<sup>d</sup> Numbers in parentheses denote one standard deviation in unit of the last quoted digit.

<sup>e</sup> Inertial defect.

<sup>f</sup> Inertial defect of the vinyl radical  $\text{C}_2\text{H}_3$ , used to calculate the  $A$ -value (see Crofton et al. 1989).



tunneling is possible, the three protons must be considered as equivalent. In this case, according to group theory (Hougen 1987; Escribano & Bunker 1987), the (*ee*) and (*oo*) levels do not split, but the (*eo*) and (*oe*) levels are expected to split into two levels with statistical weights 2:1. From the IR spectrum, it appears that this doubling is well resolved in the  $\nu_7$  excited vibrational state but is below the resolution of the IR experiment ( $\Delta\nu \leq 90$  MHz) in the ground vibrational state (Crofton et al. 1989). If the splitting in the ground vibrational state is large enough to be resolved by microwave spectroscopy, the pure rotational spectrum will consist of singlets (*ee*  $\leftrightarrow$  *oo* transitions) and doublets with a 2:1 intensity ratio (*eo*  $\leftrightarrow$  *oe* transitions). In this view, we carefully examined a range of  $\pm 600$  MHz ( $0.02 \text{ cm}^{-1}$ ) around the most intense *Q* and *R* lines expected to be doublets. No other lines were found, leading to the conclusion that the tunneling splitting of the transitions can be only very small. We then examined each individual line with reduced pressure and frequency modulation amplitude, in order to get the best possible resolution. As no splitting was observed, we can set an upper limit of  $\sim 1$  MHz for the tunneling splitting of the observed lines. This result is in agreement with ab initio plus semirigid bender calculations of Escribano

et al. (1988) who predicted a level splitting of the order of 1 MHz for the lowest values of *J* and *K*. However, the splitting of the  $1_{01}-1_{10}$  line at 368572 MHz is calculated to be of the order of 1.7 MHz, which should be marginally resolved in our experimental conditions. The fact that we have not observed any splitting could then indicate that the barrier may be higher than the  $1400 \text{ cm}^{-1}$  ab initio value.

Finally, the frequencies of some nonobserved lines of potential astrophysical interest (Glassgold et al. 1992) have also been predicted by using our set of molecular constants. They are presented in Table 1B, together with the standard deviation of the prediction, which is small enough for all astrophysical purposes.

The authors wish to thank H. Bolvin for helpful discussions. They are also very grateful to Professor T. Oka for communicating his results before publication, for critically reading the manuscript, and for his enthusiastic interest in this work.

This research was partially supported by the European Communities through the project 892 001 59/OP1 and by the C.N.R.S. (G.D.R. "Physico-Chimie des Molécules Interstellaires").

## REFERENCES

- Bogey, M., Bolvin, H., Demuynck, C., & Destombes, J. L. 1991, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 413
- Cordonnier, M., Bogey, M., Demuynck, C., & Destombes, J. L. 1992, *J. Chem. Phys.*, in press
- Crofton, M. W., Jagod, M. F., Rehfuss, B. D., & Oka, T. 1987, in 42nd Symp. on Molecular Spectroscopy (Columbus, Ohio: Ohio State Univ.), 56
- . 1988, in 43rd Symp. on Molecular Spectroscopy (Columbus, Ohio: Ohio State Univ.), 138
- . 1989, *J. Chem. Phys.*, **91**, 5139
- Crofton, M. W., & Oka, T. 1985, in 40th Symp. on Molecular Spectroscopy (Columbus, Ohio: Ohio State Univ.), 189
- Crofton, M. W., Rehfuss, B. D., Dinelli, B. M., & Oka, T. 1986, in 41st Symp. on Molecular Spectroscopy (Columbus, Ohio: Ohio State Univ.), 127
- De Lucia, F. C., Herbst, E., Plummer, G. M., & Blake, G. A. 1983, *J. Chem. Phys.*, **78**, 2312
- Destombes, J. L., Demuynck, C., & Bogey, M. 1988, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **A**, 324, 147
- Escribano, R., & Bunker, P. R. 1987, *J. Molec. Spectrosc.*, **122**, 325
- Escribano, R., Bunker, P. R., & Gomez, P. C. 1988, *Chem. Phys. Lett.* **150**, 60
- Glassgold, A. E., Omont, A., & Guélin, M. 1992, *ApJ*, **396**, 115
- Gomez, P. C., & Bunker, P. R. 1990, *Chem. Phys. Lett.*, **165**, 351
- Herbst, E., Green, S., Thaddeus, P., & Klemperer, W. 1977, *ApJ*, **215**, 503
- Herbst, E., & Leung, C. M. 1989, *ApJS*, **69**, 271
- Hougen, J. T. 1987, *J. Molec. Spectrosc.*, **123**, 197
- Kanter, E. P., Vager, Z., Both, G., & Zajfman, D. 1986, *J. Chem. Phys.*, **85**, 7487
- Lee, T. J., & Schaefer, H. F., III. 1986, *J. Chem. Phys.*, **85**, 3437
- Lindh, R., Rice, J. E., & Lee, T. J. 1991, *J. Chem. Phys.*, **94**, 8008
- Oka, T. 1988, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **A**, 324, 81
- Watson, J. K. G. 1977, in *Vibrational Spectra and Structure*, ed. J. R. Durig (Amsterdam: Elsevier), **6**, 2

*Note added in proof.*—Recent unpublished ab initio calculations at the CCSD level by R. S. Grev give rotational and centrifugal distortion constants of the bridged  $C_2H_3^+$  which agree well with our results:  $A = 412384$  MHz,  $B = 34352$  MHz,  $C = 31711$  MHz,  $D_J = 35.35$  kHz,  $D_{JK} = 5.27$  MHz,  $D_K = 55.71$  MHz,  $d_1 = 2.64$  kHz,  $d_2 = -2.22$  kHz. We are very grateful to Professor Grev for kindly providing us with these high-level calculations.



# MILLIMETER- AND SUBMILLIMETER-WAVE SPECTROSCOPY OF NON-RIGID TRANSIENT MOLECULES: ANALYSIS OF SILANE AND ACETYLENE PLASMAS

M. BOGEY, M. CORDONNIER, C. DEMUYNCK AND J.L. DESTOMBES  
*Université des Sciences et Technologies de Lille*  
*Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, associé au CNRS*  
*F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex*  
*France*

**ABSTRACT.** Millimeter- and submillimeter-wave spectroscopy was used for the investigation of silane and/or acetylene plasmas, leading to the detection of several transient molecules. The cyclic molecule  $\text{SiC}_2$  was observed both in ground vibrational state and in the  $\nu_3=1$  state. In this excited state, the spectrum showed evidence for a large amplitude motion which was consistent with the marked ionic character of the  $\text{Si}^+-\text{C}_2^-$  bond. Two conformers of the disilyne molecule  $\text{Si}_2\text{H}_2$  were detected in a  $\text{SiH}_4/\text{Ar}$  plasma using the abnormal regime of the discharge. One was identified as the most stable dibridged form for which an accurate  $r_s$  structure was determined in very good agreement with *ab initio* geometries. The second conformer corresponded to the astonishing monobridged form predicted to be the second lowest stable form by recent theoretical calculations. In a plasma of  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ , the millimeter-wave spectrum of the nonclassical bridged  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  ion was detected. In spite of the high resolution of this experiment, no splitting of the lines which could be induced by a tunneling exchange of the three equivalent protons was observed.

## 1. Introduction

High resolution spectroscopy is one of the conventional ways of obtaining informations about energy level configurations and molecular structures. Millimeter wave spectroscopy is inherently a very high resolution technique and makes possible the analysis of rotational structures and of large amplitude motions at least in relatively small molecules in the gas phase. It leads to the determination of precise molecular parameters which can be used to obtain an accurate estimation of the equilibrium structure.

The development of millimeter wave spectroscopy of reactive species is relatively recent: it was operated simultaneously with that of radioastronomy during the last decades, due to the importance of species such as radicals, ions and unstable molecules in the interstellar and circumstellar chemistry [1,2].

The discoveries of silicon compounds such as  $\text{SiC}_2$  [3],  $\text{SiC}$  [4] and  $\text{SiC}_4$  [5] in the carbon-rich circumstellar envelope IRC+10216 has suggested an interesting silicon chemistry. Therefore the study of silane and acetylene plasmas has been performed in the laboratory [5-7]. Moreover, the importance in the microelectronics industry of the processes leading to the formation of amorphous silicon films by Chemical Vapor Deposition (CVD) or by Plasma Enhanced CVD has given a large interest in silicon chemistry.

The strong differences between silicon and carbon chemistry lead to the striking bridged equilibrium geometries of some unsaturated silicon compounds. These three-center bonds are well known in molecules involving electron-deficient atoms such as boron [8] but, quite nothing is experimentally known for such bonds in molecules containing group-IV elements. The only experimental result is related to protonated acetylene which has been investigated by IR spectroscopy [9] and by Coulomb explosion experiments [10].

We started to study by millimeter- and submillimeter-wave spectroscopy plasmas of mixtures containing silane and/or acetylene. After describing the highly sensitive spectrometer needed to observe unstable species and the methods used to synthesize them, we will present some recent results concerning the structure of silicon-containing small molecules and of protonated acetylene.

## 2. Experiment

The spectrum of very short-lived species can be detected only if these species are produced directly in the observation cell. A very efficient technique is an electrical discharge, its major disadvantage being its non-selectivity. In fact the discharge is not spatially homogeneous and two parts present characteristics which fulfil the requirements of millimeter wave spectroscopy: the positive column which is characterized by a moderate uniform electric field inducing a weak Doppler shift on the line frequencies and the negative glow where the electric field is very weak and where the ionic density is one order of magnitude larger than in the positive column.

Generally, the positive column ( $I=50-200$  mA) is used when radicals or unstable molecules are searched for. The negative glow is more suitable for the search for molecular ions, specially protonated stable molecules. However, the negative glow is a very small region near the cathode and it has to be lengthened in order to be adapted to absorption spectroscopy. We used the technique developed by De Lucia and coworkers [11] who applied an axial magnetic field which confines the electrons and lengthens the negative glow up to two meters. A magnetic field of about 200 G is produced by a 2 m long coil surrounding the discharge cell [12]. In these conditions the discharge parameters are typical of an abnormal glow: high voltage (2-5 kV) and very low current (1-10 mA). The magnetic field can also be used to discriminate ion lines from neutral ones because their intensities are strongly correlated to the strength of the field [12]. In the case of a positive column, the magnetic field is used to check the Zeeman effect of the observed lines in order to discriminate paramagnetic species from others.

The cell consists of a 2.5 m long, 5 cm internal diameter pyrex tube which can be cooled down to 77 K by flowing liquid nitrogen through a jacket. Condensable gases are introduced through a small axial glass tube drilled all along its length.

The detection of reactive species which are always produced in low concentration requires a spectrometer with a very high sensitivity. In Lille, we have recently developed a new version of our spectrometer which is controlled by an HP 9000-310 computer, this computer being also used

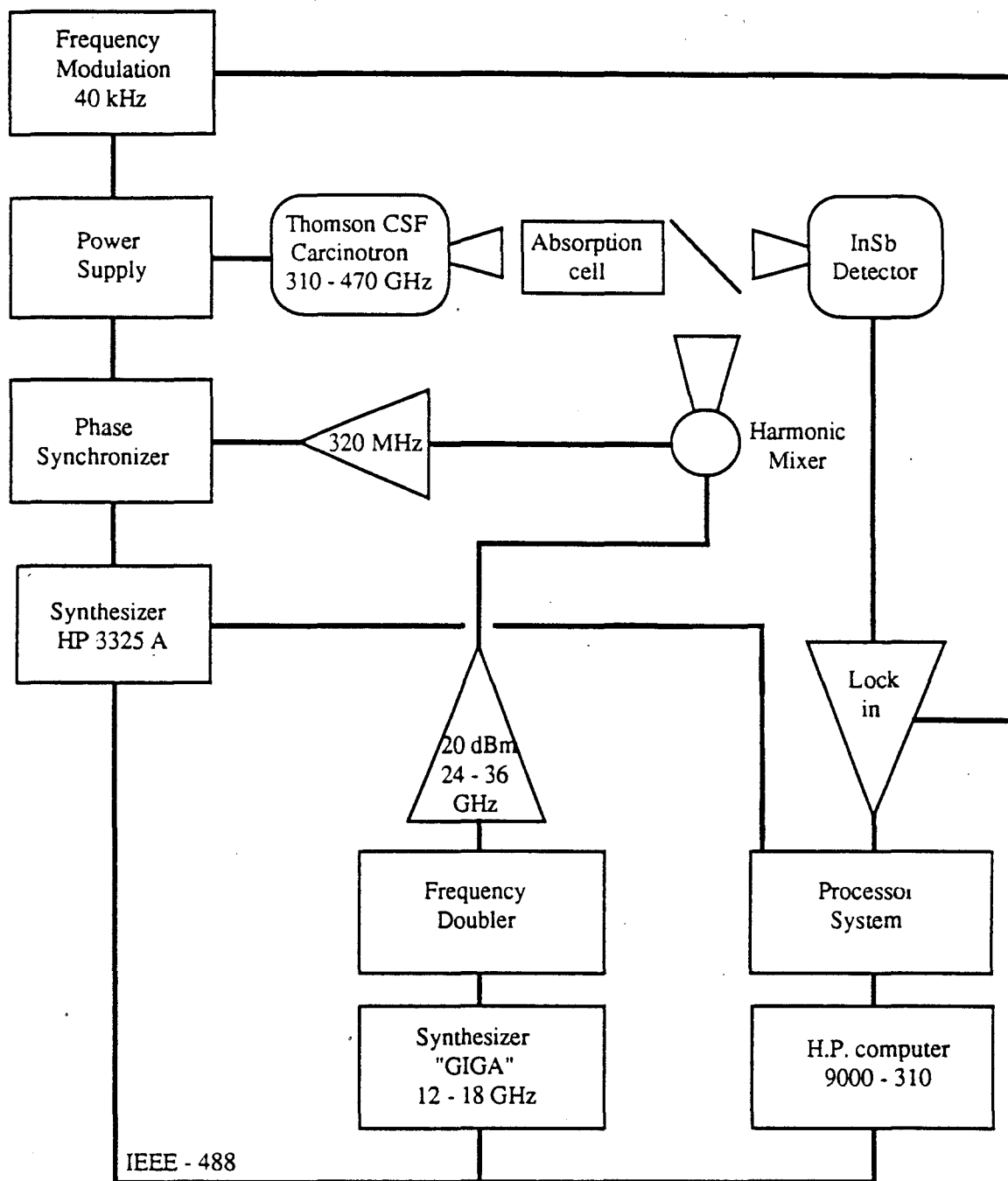


Figure 1. Block diagram of the spectrometer

for numerical signal processing. Below 340 GHz, we use harmonic generation from klystrons or Gunn oscillators emitting in the 50-75 GHz frequency range. The sources are phase-locked on the emission of a 12-18 GHz synthesizer (Giga Instrument) by comparing an IF frequency beat, near 320 MHz with the emission of a 3325B Hewlett-Packard synthesizer. Small frequency scans are obtained by sweeping the emission of the HP synthesizer. For large frequency scans, the same technique is used together with step incrementation of the Giga synthesizer. Above 340 GHz we use two carcinotrons from Thomson CSF emitting in the 340-470 GHz frequency range. They are also phase-locked on the Giga synthesizer by adding on its output a frequency doubler followed by a 24-36 GHz amplifier (see Figure 1). The high power delivered by these carcinotrons allows a very good sensitivity to be reached in their frequency range. The detection is achieved by an helium cooled InSb detector from the QMC company. The emission of all the millimeter and submillimeter sources are frequency modulated at 40 kHz, the signal being demodulated at twice this frequency, which provides a second derivative lineshape.

An HP 9000-310 microcomputer is interfaced through a microprocessor to the spectrometer and drives automatically the synthesizers, the central frequencies and the scans. It also achieved data acquisition, signal processing and frequency measurement. In this type of experiment, the major limitation to the sensitivity is due to the presence of standing waves with an amplitude much larger than the weak absorption signal which is searched for. In order to solve this problem, a numerical signal processing has been developed. It is based on a cross-correlation routine between a spectrum sample and a reference lineshape (second derivative of a Gaussian lineshape in our case) with a preset linewidth [13,14]. As an illustration of this treatment, Figure 2 presents recordings of (a) a raw spectrum and, (b) the same signal after the processing.

The synthesis of reactive species is obtained by discharging subtle mixtures of different compounds, active and buffer gases. As mentioned before, the electric discharge is a non-selective method of production and the result is a nice soup of various reactive and non-reactive species. A difficult part of this type of work is first to find the right mixture and second, to identify the spectrum of the species which is searched for among numerous lines. Sometimes, the non-selectivity is advantageous and, by chance, some interesting new compounds are discovered and identified in place of others which were searched for. This will be illustrated in the next section.

### 3. Spectroscopic Studies of Individual Species: Structure and Large Amplitude Motion

The analysis of plasmas of different mixtures containing  $\text{SiH}_4$  and/or  $\text{C}_2\text{H}_2$  led to the identification of interesting reactive species. We will present in this section some examples in order to illustrate the types of problems encountered in these studies: identification of the molecule, determination of its structure and analysis of a possible large amplitude motion.

#### 3.1. $\text{SiC}_2$ : FROM A LINEAR TO A T-SHAPED STRUCTURE

Kleman [15] identified by laboratory experiments the blue-green bands observed for a long time in the stellar atmospheres of C-rich stars: they were assigned to electronic transitions of a species containing only silicon and carbon. He postulated this molecule to be linear  $\text{SiCC}$  by analogy with  $\text{C}_3$ . Most recently, Bondibey [16] reported a new spectroscopic study of this

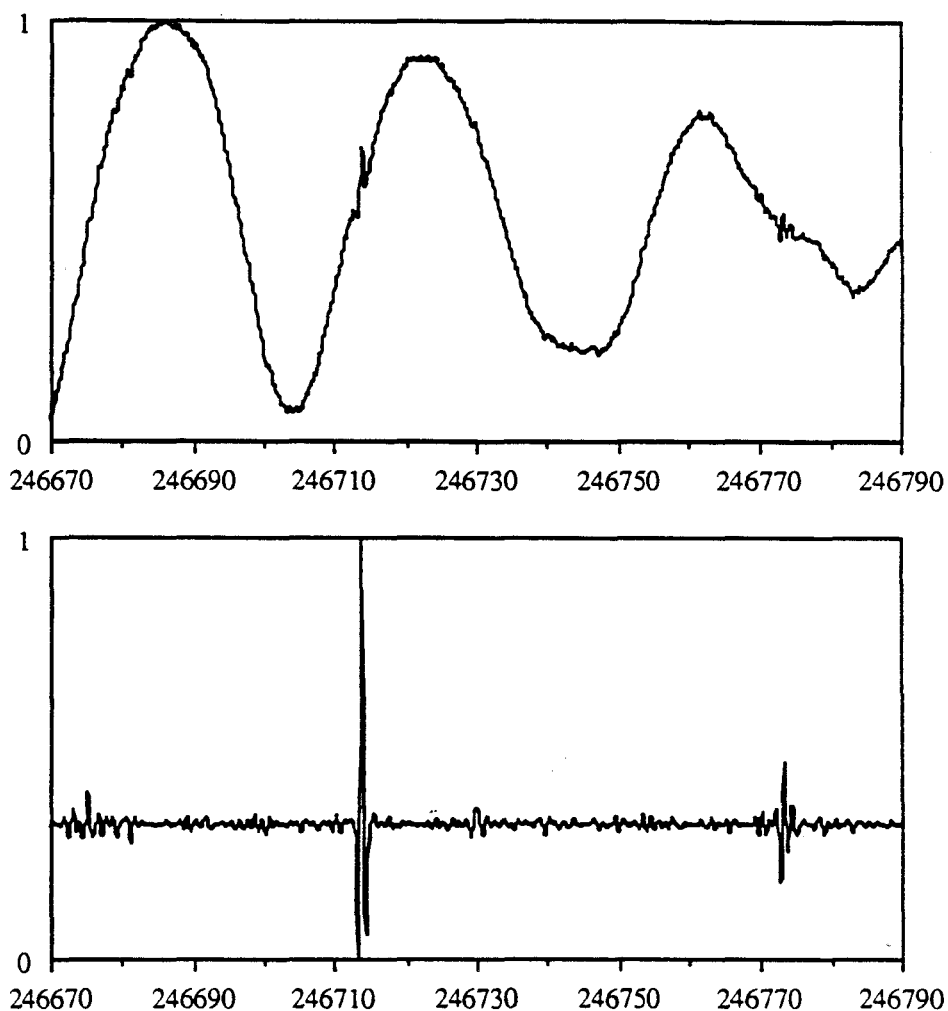


Figure 2. Numerical signal processing

- Raw result of a wide scan showing the strong standing wave pattern
- The same scan after signal processing showing additional weak lines of Si(H)SiH (K-components of the  $J=17-16$  transition). In order to improve the contrast, a non linear scale was used for the intensities. Frequencies in MHz.

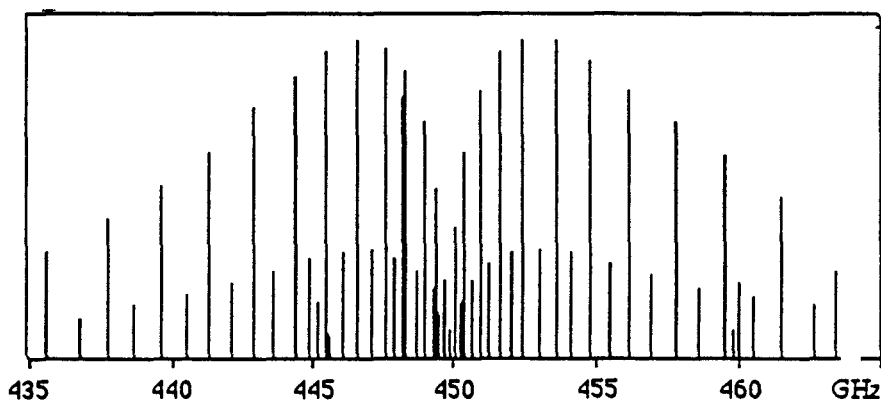


Figure 3. Stick diagram of the °Q branch of dibridged Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> showing the 1:3 intensity alternation.

molecule both in vapor phase and condensed phase in a neon matrix. He found no reason to consider a non linear structure. However he concluded that "linearity of SiC<sub>2</sub> is not a priori obvious". In 1984, this fear of Bondibey was confirmed by the high resolution gas phase experiment of Michalopoulos et al. [17] together with the *ab initio* calculations of Grev and Schaefer [18]: these authors showed that the most stable structure was a triangular one with a C<sub>2v</sub> symmetry. Oddershede et al. [19] found that "although the triangular geometry is indeed a minimum, the Si atom is only loosely bound to the C<sub>2</sub> fragment by a nearly spherical potential" and they concluded that "the system can be considered as a semirigid bender". Other calculations by Fitzgerald et al. [20] and by Sadlej et al. [21] differed slightly from the results of Oddershede et al. and predicted a larger barrier to linear-ring isomerisation.

The first identification of the pure rotational spectrum of this molecule was obtained by Thaddeus et al. [3] who identified nine previously unassigned lines in the millimeter wave spectrum of the circumstellar envelope IRC+10216. In 1985, Snyder et al. [22] detected the 1<sub>01</sub>-0<sub>00</sub> transition in the same envelope where, in 1986, Cernicharo et al. [23] confirmed the identification of SiC<sub>2</sub> by observing the <sup>29</sup>Si and <sup>30</sup>Si isotopic substitutions. Bredohl et al. [24] obtained a high resolution absorption spectrum of SiC<sub>2</sub> in a flash discharge through SiH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and Helium and they analyzed the two strongest bands at 4977 Å and 4867 Å. By discharging a mixture of SiH<sub>4</sub>, CO and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, Gottlieb et al. [6] succeeded in the observation of the millimeter wave spectrum of SiC<sub>2</sub> in the laboratory and they deduced accurate rotational constants and quartic and sextic centrifugal distortion constants. The dipole moment was measured by Suenram et al. [25] in a nice experiment using a laser-ablation source coupled to a pulsed supersonic beam and to a Fourier transform microwave spectrometer.

TABLE 1. Watson's determinable parameters (MHz), moments of inertia (amu.Å<sup>2</sup>)<sup>a</sup> and inertial defect.

	<sup>28</sup> SiC <sub>2</sub>	<sup>29</sup> SiC <sub>2</sub>	<sup>30</sup> SiC <sub>2</sub>	<sup>28</sup> Si <sup>13</sup> C <sup>12</sup> C
A <sub>0</sub>	52473.69(64)	52473.69(64)	52473.69(64)	50458.41(47)
B <sub>0</sub>	13158.512(47)	12948.50(18)	12753.18(16)	12874.114(20)
C <sub>0</sub>	10444.887(49)	10312.08(16)	10187.34(16)	10183.901(30)
I <sub>a</sub>	9.63109(12)	9.63109(12)	9.63109(12)	10.015756(93)
I <sub>b</sub>	38.40701(14)	39.02993(54)	39.62769(50)	39.255445(61)
I <sub>c</sub>	48.38531(23)	49.00845(76)	49.60854(78)	49.62529(15)
Δ	0.3472	0.34743	0.34976	0.35409

<sup>a</sup>) Conversion factor = 505379.0631 MHz amu.Å<sup>2</sup> from Graner et al. [26]

A good approximation of the equilibrium structure is given by the substitution structure specially for a molecule like SiC<sub>2</sub> which contains only relatively heavy atoms. This structure implies the knowledge of the moments of inertia of all the monoisotopic substitutions. By analyzing a survey of the IRC+10216 millimeter wave spectrum made with the IRAM 30 m



telescope, radioastronomers suggested that 14 weak lines could be ascribed to  $^{28}\text{Si}^{12}\text{C}^{13}\text{C}$ . The deduced molecular constants were used to predict the spectrum of this isotopic substitution up to 400 GHz and we started a laboratory search. Forty eight lines characterized by  $14 \leq J \leq 18$  and by  $K_a \leq 9$  were observed by discharging a mixture of  $\text{SiH}_4$ ,  $^{13}\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  and Ar cooled at liquid nitrogen temperature. In order to spare the  $^{13}\text{CO}$  (92.9% enriched) we worked with a low pressure of this compound and the best conditions were:  $P(\text{SiH}_4)=1$  mtorr,  $P(^{13}\text{CO})=3$  mtorr,  $P(\text{C}_2\text{H}_2)=5$  mtorr, with a total pressure of 40 mtorr. The optimum discharge current was 70 mA.

The astronomical and laboratory data were simultaneously fitted to a Watson's A-reduced Hamiltonian [27] and the molecular constants were deduced [7]. The so-called Watson's determinable parameters [27] are given in table 1 for all the isotopomers with the corresponding moments of inertia and the inertial defects,  $\Delta=I_c-I_a-I_b$ .

The substitution nuclear coordinates were calculated in the principal axis system of the parent molecule and they were used to determine the CC and CSi bond lengths and the CSiC angle. This structural parameters are compared in table 2 with the  $r_0$  parameters obtained by Michalopoulos et al. [17] and by Thaddeus et al. [3] and with the equilibrium *ab initio* parameters from Grev and Schaefer [18].

TABLE 2. Structure of  $\text{SiC}_2$ .

	This work <sup>a)</sup>	Thaddeus et al. [3]	Michalopoulos et al. [17]	Grev and Schaefer [18]
$r_{\text{CC}}$ (Å)	1.26855(36)	1.268	1.250	1.267
$r_{\text{SiC}}$ (Å)	1.83232(58)	1.8373	1.812	1.821
$\angle \text{CSiC}$ (°)	40.505(25)	40.37	40.36	40.7

<sup>a)</sup> The quoted errors are due only to errors in rotational constants and do not correspond to a correct estimate of the deviation of the substitution coordinates from the equilibrium coordinates [28].

The inertial defect of  $\text{SiC}_2$  is rather large for a planar molecule ( $\Delta=0.35$  amu.Å<sup>2</sup>); this is related to the presence of a low frequency  $\nu_3$  vibrational mode [18, 29-31]. Moreover, the recent experiments of Shepherd and Graham [29] and of Presilla-Marquez et al. [30] suggested that the structure of this molecule could be T-shaped rather than cyclic and that  $\text{SiC}_2$  should actually be considered as  $\text{Si}^+$  bonded to  $\text{C}_2^-$ . These conclusions which joined those of Oddershede et al. [19] and of Sadlej et al. [21], and also the new interest of radioastronomy in the excited states prompted us to search for the rotational spectrum in this low lying  $\nu_3$  antisymmetric vibrational mode [32] which lies at  $196.37$  cm<sup>-1</sup> [31]. A large continuous frequency scan between 437 GHz and 467 GHz showed an important number of lines. After elimination of the identified lines, of the lines belonging to paramagnetic species, of the lines which remained without  $\text{SiH}_4$ , and of the lines which increased on addition of air to the gas mixture (which could originate from small leaks in the cell), we were left with 10 lines. The variation of the intensity of these lines with the various gas pressures was the same than that observed for the ground state lines. This suggested that these lines originated from the  $\nu_3$  excited state. The identification was not straightforward because the pattern was completely different from that of the ground state. Thus, systematic trials using various identifications were necessary to get the right identification, which was confirmed by the measurement of 95 lines characterized by  $8 \leq J \leq 21$  and by  $1 \leq K_a \leq 13$ . The measured frequencies

were fitted to the A-reduced Watson's Hamiltonian [27] with an overall standard deviation of 700 kHz, which is one order of magnitude larger than that of the ground state ( $\sigma=55$  kHz, [6]).

TABLE 3. Molecular constants of SiC<sub>2</sub> in the ground state from Gottlieb et al. [6] and in the  $\nu_3$  excited state.

		Ground state	$\nu_3 = 1$ state
A	(MHz)	52473.66(64)	53773.93(136)
B	(MHz)	13158.654(26)	12991.884(58)
C	(MHz)	10441.619(28)	10213.037(49)
$\Delta_J$	(MHz)	0.013115(52)	0.01815(13)
$\Delta_{JK}$	(MHz)	1.53689(34)	2.7989(12)
$\Delta_K$	(MHz)	-1.53(24)	-2.40(13)
$\delta_J$	(MHz)	0.002360(54)	0.002765(93)
$\delta_K$	(MHz)	0.850(10)	1.7220(72)
$\Phi_J$	(kHz)	-0.00026(21)	-0.00133(21)
$\Phi_{JK}$	(kHz)	-0.141(21)	-0.2268(35)
$\Phi_{KJ}$	(kHz)	0.665(73)	1.424(17)
$\Phi_K$	(kHz)	-42.(21)	-72.0(49)
$\phi_J$	(kHz)	-0.000200(96)	-0.00053(12)
$\phi_{JK}$	(kHz)	-0.037(15)	-0.1340(98)
$\phi_K$	(kHz)	-1.73(96)	-0.81(18)

The molecular constants, which are presented in Table 3 together with those of the ground state, show large variations when the  $\nu_3$  mode is excited. This explains the difficulties of the identification of the spectrum and this proves that SiC<sub>2</sub> in the  $\nu_3$  excited state cannot be considered as a typical "rigid" molecule. In fact the problems encountered in the fit seem related to the floppy nature of SiC<sub>2</sub>, hypothesis which rests on several arguments:

(1) The barrier to linearity which was determined by *ab initio* calculations [18-21] is rather low (between 1 and 5 kcal/mol).

(2) As previously pointed out [29], the CC bond length in SiC<sub>2</sub> (1.2685 Å) is remarkably close to the CC distance in C<sub>2</sub><sup>-</sup> (1.2683 Å, [33]). Shepherd and Graham [29] together with Butenhoff and Rohlring [31] in a very recent work noted that the CC harmonic frequencies are  $\omega_1=1756.8$  cm<sup>-1</sup> for SiC<sub>2</sub> and  $\omega_0=1769.22$  cm<sup>-1</sup> for C<sub>2</sub><sup>-</sup>. Moreover, the large value of the dipole moment ( $\mu=2.4$  D) measured by Suenram et al. [25] corresponds to a 0.3 e<sup>-</sup> charge transfer from the Si atom to the C<sub>2</sub> fragment in a simple two point-charge model using our experimental structure. All these remarks lead to the following conclusion: Si is bound to the C<sub>2</sub> fragment by an ionic non directional bond and thus, could migrate relatively freely around C<sub>2</sub>; then, the structure is rather T-shaped than triangular.

(3) The large value of the inertial defect in the  $\nu_3$  state ( $\Delta=1.19$  amu.Å<sup>2</sup>) and the large value of

the vibration-rotation constants suggest that the  $\nu_3$  vibration corresponds in fact to a large amplitude motion.

This interesting problem of molecular dynamics and the problem of the structure of this molecule are still open from the theoretical point of view [34, 35].

### 3.2. $\text{Si}_2\text{H}_2$ : A SURPRISING DOUBLE-BRIDGED STRUCTURE AND A STILL MORE SURPRISING MONO-BRIDGED FORM

Our experimental studies of silicon hydrides were motivated by their astrophysical interest as well as by their technological importance in the microelectronics industry. The optimisation of the production of hydrogenated amorphous silicon by Chemical Vapor Deposition (CVD) or by plasma enhanced CVD has instigated much interest in silane chemistry. On the opposite of carbon chemistry for which so much is known, very few experimental results are available for unsaturated silicon compounds. In fact the chemistry of silicon differs markedly from that of carbon, one of the most important difference being the relative instability of silicon  $\pi$  bonds. Therefore, the major part of our knowledge on the unsaturated silicon hydrides comes from theoretical *ab initio* calculations.

One of the simplest multiple bond silicon compounds is  $\text{Si}_2\text{H}_2$ , the equivalent of acetylene in the organic chemistry. Early theoretical works on this molecule predicted a linear minimum energy configuration [36, 37]. Some years later, Snyder et al. [38] determined the geometries of five conformers, the lowest energy form corresponding to the disilavinylidene  $\text{H}_2\text{SiSi}$  and the linear form being the less stable one. Kawai et al. [39] found that the equilibrium geometry was twisted with a dihedral angle of  $90^\circ$ . In 1983, Lischka and Köhler [40] made the most important discovery concerning the global minimum among the different conformers of  $\text{Si}_2\text{H}_2$ : they found that it was a nonplanar dibridged structure which was followed by the disilavinylidene, results which were confirmed by Kalcher et al. [41]. Binkley [42] compared the relative stabilities of the various conformers of  $\text{Si}_2\text{H}_2$  and of  $\text{C}_2\text{H}_2$  and he concluded that the absence of a stable linear form for  $\text{Si}_2\text{H}_2$  indicated that silicon was unwilling to participate in triple bonds. Clabo and Schaefer [43] mentioned  $\text{Si}_2\text{H}_2$  in a work on hexasilabenzene and calculated the structural parameters for various isomers. The most complete theoretical work on this strange molecule is due to Colegrove and Schaefer [44] who made calculations at the CISD level of theory using TZ2p basis sets (see Schaefer's paper in this book). They found four stable structures, the lowest in energy being the dibridged one but they discovered a new astonishing structure which appeared just above the ground state: the so-called bridged-2 form which has been renamed the monobridged one. New calculations were performed on this last structure by Grev and Schaefer [45] in closed relation with our experimental work and better energy separations were evaluated at the CCSD(T) level of theory with basis sets of TZ2df and TZ2p quality (see also the Schaefer's paper in this book for the results). Curtiss et al. [46] made a theoretical study on a number of  $\text{Si}_2\text{H}_n$  compounds and their results corroborated those of Colegrove and Schaefer [44] on  $\text{Si}_2\text{H}_2$ .

3.2.1.  $\text{Si}_2\text{H}_2$ : *The Dibridged Form* [47]. As we were investigating a silane plasma in order to search for the  $J=0-1$  transition of  $\text{SiH}^+$  predicted near 453 GHz [48], we scanned a large frequency range and we found some unidentified lines. As indicated before, for ion spectroscopy, we worked in the negative glow extended by an axial magnetic field, the cell being cooled at liquid nitrogen temperature. The best conditions were  $P(\text{SiH}_4)=30$  mtorr (measured at room temperature),  $P(\text{Ar})=20$  mtorr and  $I=10$  mA. These unidentified lines disappeared completely in

the positive column but were still observable in an abnormal glow ( $I < 10$  mA). At room temperature, the lines could be weakly observed in a pure silane plasma. As they did not show the characteristic intensity evolution of ionic lines with the magnetic field and as they did not exhibit any Zeeman effect, we concluded that this spectrum was due to a closed-shell neutral molecule containing only silicon and hydrogen atoms. The lifetime of this molecule appeared to be very short (below 0.1 s) in our experimental conditions. In order to go further and to solve this riddle we needed first to identify and analyse the spectrum, second, to identify the molecule and third, to determine the molecular structure.

#### (1) Identification of the spectrum

Figure 3 presents a stick diagram of the observed submillimeter wave spectrum near 450 GHz. It shows a characteristic c-type Q branch pattern with a 1:3 intensity alternation and the assignment was relatively straightforward [49]. Intermediate fits of the measured frequencies and predictions of other transitions led to the measurement of 106 lines belonging to the 145–472 GHz frequency range and characterized by  $J \leq 38$  and  $K_a \leq 2$ . The frequencies [50] were fitted to the Watson's A-reduced Hamiltonian [27] and the deduced molecular constants are presented in Table 4. The B and C values are very closed and this species is an accidentally quasisymmetric molecule ( $\kappa = -0.9989$ ) like  $\text{H}_2\text{S}_2$  [49] or  $\text{C}(\text{NH})_2$  [51].

#### (2) Identification of the molecule

The values of the B and C rotational constants were consistent with a molecule containing a maximum of two heavy atoms like silicon. The relatively high value of A implied the presence of only a small number of hydrogen atoms out of the a-axis, this number being most likely below 3. Moreover the 1:3 intensity alternation observed in the spectrum is characteristic of a molecule containing one pair of exchangeable hydrogen atoms. Finally these observations suggested that this unknown molecule could be the disilyne  $\text{Si}_2\text{H}_2$ .

The *ab initio* calculations predicted a double bridged ground state structure for this molecule, the  $C_2$  symmetry axis being the c-axis. Therefore the dipole moment (0.45 D from Colegrove and Schaefer, [52]), lies along the c-axis which is in agreement with the observations. The rotational constants deduced from the *ab initio* structure of Colegrove and Schaefer [44] ( $A = 163446$  MHz,  $B = 7236$  MHz,  $C = 7154$  MHz) are in close agreement with the experimental ones, specially the B-C value which gives the spectrum its characteristic pattern:  $(B-C)_{\text{calc}} = 82$  MHz and  $(B-C)_{\text{exp}} = 81.6$  MHz.

#### (3) Determination of the molecular structure

Owing to the symmetry of the molecule, the structure is completely determined by the knowledge of three parameters and a  $r_0$  structure was deduced from the experimental rotational constants A, B and C. In order to confirm the molecular identification, this  $r_0$  structure was used to predict the spectra of others isotopomers  $^{28}\text{Si}(\text{H}_2)^{29}\text{Si}$ ,  $^{28}\text{Si}(\text{H}_2)^{30}\text{Si}$  and  $^{28}\text{Si}(\text{D}_2)^{28}\text{Si}$ . The spectra of the  $^{29}\text{Si}$  and  $^{30}\text{Si}$  isotopic substitutions were observed in natural abundance and the frequencies of respectively 19 and 12 transitions were measured. The molecular constants deduced from these measurements are presented in Table 4.  $\text{Si}_2\text{D}_2$  was produced in a plasma of  $\text{SiD}_4$ . A total number of 60 lines characterized by  $J \leq 24$  and  $K_a \leq 5$  were measured and fitted to the Watson's A-reduced Hamiltonian [27]. The molecular constants are also presented in Table 4. The observations of these isotopic substitutions confirmed undoubtedly the identification of  $\text{Si}_2\text{H}_2$  and its dibridged structure. The rotational constants were used to determine a substitution structure which is compared in Table 5 with the *ab initio* equilibrium geometries of Colegrove and Schaefer [44] and of Grev and Schaefer [45]. The agreement with the structure of Colegrove and Schaefer is exceptionally good and confirms the fact that, even for  $\text{Si}_2\text{H}_2$ , the CISD level of theory gives better geometry than the CCSD level.

TABLE 4. Molecular constants of different isotopomers of dibridged  $\text{Si}_2\text{H}_2$  (sextic centrifugal distortion constants other than  $\Phi_{JK}$ ,  $\Phi_{KJ}$  and  $\Phi_K$  could not be determined and were fixed to zero).

	$^{28}\text{Si}_2\text{H}_2$	$^{29}\text{Si}^{28}\text{SiH}_2$	$^{30}\text{Si}^{28}\text{SiH}_2$	$\text{Si}_2\text{D}_2$
A (MHz)	157198.8668(76)	157160.5850(91)	157124.909(23)	80575.1920(80)
B (MHz)	7281.32647(75)	7157.9385(30)	7042.8327(34)	7180.27825(75)
C (MHz)	7199.73396(72)	7079.1439(30)	6966.6029(35)	7014.32780(76)
$\Delta_J$ (kHz)	5.69768(84)	5.5162(38)	5.3468(48)	5.1716(11)
$\Delta_{JK}$ (kHz)	-61.704(17)	-61.829(43)	-61.79(13)	-1.897(21)
$\Delta_K$ (kHz)	8844.6(23)	8844.6 <sup>a)</sup>	8844.6 <sup>a)</sup>	2251.58(79)
$\delta_J$ (kHz)	-0.004247(26)	-0.004247 <sup>a)</sup>	-0.004247 <sup>a)</sup>	0.00429(15)
$\delta_K$ (kHz)	62.57(28)	62.57 <sup>a)</sup>	62.57 <sup>a)</sup>	52.40(11)
$\Phi_{JK}$ (Hz)	0.607(81)	0.607 <sup>a)</sup>	0.607 <sup>a)</sup>	0.281(19)
$\Phi_{KJ}$ (Hz)	-62.1(30)	-62.1 <sup>a)</sup>	-62.1 <sup>a)</sup>	-17.7(11)
$\Phi_K$ (kHz)	1.04(17)	1.04 <sup>a)</sup>	1.04 <sup>a)</sup>	0.226(19)
$\sigma$ (kHz)	21	54	61	19

a) These parameters were fixed to the values obtained for  $^{28}\text{Si}_2\text{H}_2$ .

TABLE 5. Experimental substitution structure of dibridged  $\text{Si}_2\text{H}_2$ . Comparison with *ab initio* results.

	This work	Colegrove and Schaefer [44]	Grev and Schaefer [45]
Si-Si (Å)	2.2154	2.216	2.222
Si-H (Å)	1.6680	1.668	1.681
$\angle\text{HSiSiH}$ (°)	104.22	104.0	106.5

The butterfly structure of this molecule allows a large amplitude motion which would be an inversion movement. The consequences of this motion on the rotational spectrum was studied by group theory [50]. Normally it induces a splitting of the energy levels (and of the transitions) but, in fact, in case of  $^{28}\text{Si}_2\text{H}_2$  and  $^{28}\text{Si}_2\text{D}_2$  one level is missing and no splitting can be observed; only for  $^{28}\text{Si}(\text{H}_2)^{29}\text{Si}$  all the levels are populated and a splitting should be observed with an intensity ratio 1:3. Experimentally, no splitting was observed but the signal to noise ratio was rather weak. The *ab initio* calculated barrier height of this inversion which corresponds to the relative energy of the planar dibridged structure is 10.8 kcal/mol [45] which is relatively high.

Therefore, the splitting is probably very small and cannot be observed with the usual resolution of millimeter wave spectroscopy.

3.2.2. *Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>: The Monobridged Form* [53]. This astonishing monobridged conformer of Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> which looks like a transition state was first predicted to be a stable form by Colegrove and Schaefer [44]. In a recent paper, Grev and Schaefer [45] made a more precise analysis of the relative energies of the different conformers of Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> at the high CCSD(T) level of theory: they found a 8.7 kcal/mol relative energy for the monobridged form and a 11.6 kcal/mol for disilavinylidene, the transition state between di- and monobridged forms lying at 12.4 kcal/mol and that between disilavinylidene and the monobridged form lying at 14.0 kcal/mol. Then the monobridged isomer could be stable if it is possible to synthesize it, but could also change easily its conformation.

In course of a search for the rotation-inversion spectrum of SiH<sub>3</sub> in the ground doublet state, we found once more some unidentified lines. The experimental conditions were the same as those used in the study of Si(H<sub>2</sub>)Si and, in particular, we were working in the abnormal regime of the discharge with a very weak current. These lines did not show any Zeeman effect and did not have the characteristic behaviour of ionic lines. They disappeared in a normal positive column and they belonged to a very short-lived species. Their evolution with the partial pressures of SiH<sub>4</sub> and of Ar corresponded to those of Si(H<sub>2</sub>)Si. In order to solve this new spectroscopic problem, we had to follow the same steps as in the previous case. Searching for the spectral characteristics, we scanned 4 GHz around 218 GHz where we observed the first lines. Some of the observed lines are presented in Figure 2. The spectrum displayed a typical R-branch a-type pattern. Moreover, a careful observation of the relative intensities indicated the absence of any spin statistical weights. In these conditions, the assignment of the K<sub>a</sub>-values was straightforward but J could only be assigned after numerous trials, alternating fits, predictions and observations. Finally, 148 lines characterized by 12 ≤ J ≤ 31 and K<sub>a</sub> ≤ 5 were measured in the 180-472 GHz frequency range. These data were fitted to the Watson's S-reduced Hamiltonian [27] including the octic centrifugal distortion term L<sub>KJ</sub>. The value of the asymmetry parameter κ = -0.9984 indicates that the molecule is slightly asymmetric. The molecular constants are presented in Table 6. From these values and from the observation of the spectrum itself we could derive some informations concerning the identification of the molecule:

- (i) The very small inertial defect ( $\Delta = -0.011 \text{ amu} \cdot \text{\AA}^2$ ) characterized unambiguously a planar molecule.
- (ii) The B and C values were very closed to those of Si(H<sub>2</sub>)Si (see Table 4) suggesting that the new molecule contained also two silicon atoms.
- (iii) The rotational constant A was larger than that of Si(H<sub>2</sub>)Si indicating the presence of few hydrogen atoms out of the axis of the lowest moment of inertia.
- (iv) The absence of spin statistics in the spectrum and the existence of all the K<sub>a</sub> components led to the conclusion that the a-axis was not a symmetry axis.

All these conclusions, together with the fact that these new molecule seemed to follow the same chemical behaviour as Si(H<sub>2</sub>)Si pointed in favor of an other stable conformer of Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. The calculations of Colegrove and Schaefer [44] demonstrated the existence of only two planar isomers with a permanent dipole moment: the monobridged form Si(H)SiH and the disilavinylidene H<sub>2</sub>SiSi. This last form was excluded because in this case, the a-axis was a C<sub>2</sub> symmetry axis. Then, the only remaining possibility was the planar monobridged isomer. The measured rotational constants (Table 6) were in excellent agreement with those deduced from the geometry obtained by Colegrove and Schaefer [44] at the CISD level of theory (A = 273460 MHz,

B=7373 MHz, C=7179 MHz). As for Si(H<sub>2</sub>)Si, the constants calculated at the higher level of theory CCSD(T) by Grev and Schaefer [45] did not agree so well except for the A value (A=264170 MHz, B=7258 MHz, C=7064 MHz). At this level of our analysis, one question came in mind: we should be able to observe the b-type spectrum, this molecule having a- and b-components of the permanent dipole moment and we did not observed such a spectrum. Moreover, the disilavinylidene which lies at an energy level similar to that of the monobridged form with the similar barrier to isomerisation should display a characteristic a-type spectrum with a 1:3 intensity alternation and nothing was observed. In order to clarify these problems we asked Pr. Schaefer about these questions and more precisely, about the values of the dipole moments. The calculated components for the monobridged form were:  $\mu_a=0.962$  D and  $\mu_b=0.039$  D [45] which led to an intensity ratio of about 600 between the a- and the b-type spectrum. In these conditions the b-type lines were far too weak to be observed with our spectrometer. For H<sub>2</sub>SiSi, the calculated  $\mu_a$  dipole moment was 0.15 D and the induced spectrum was also below the sensitivity of our spectrometer.

TABLE 6. Molecular constants of Si(H)SiH and Si(D)SiD.

		Si(H)SiH	Si(D)SiD
A	(MHz)	262128.6(55)	137038.67(87)
B	(MHz)	7361.77951(43)	6803.21682(59)
C	(MHz)	7161.92044(40)	6483.81180(49)
D <sub>J</sub>	(kHz)	4.755192(96)	3.56594(20)
D <sub>JK</sub>	(kHz)	151.930(54)	67.637(28)
D <sub>K</sub>	(MHz)	60. <sup>a)</sup>	16.60(44)
d <sub>1</sub>	(kHz)	-0.13396(13)	-0.17067(12)
d <sub>2</sub>	(kHz)	-0.009692(70)	-0.020659(93)
H <sub>JK</sub>	(Hz)	-0.375(11)	-0.081(11)
H <sub>KJ</sub>	(Hz)	-360.7(51)	-39.04(60)
L <sub>KJ</sub>	(Hz)	3.35(13)	0. <sup>b)</sup>
$\sigma$	(kHz)	19	10

a) This constant was strongly correlated to A and could not be determined. It was fixed to a value deduced from that of D<sub>K</sub> in Si(D)SiD by assuming that  $T_{zz}/A^2$  is isotopically invariant [54].

b) This constant was only marginally determined and was fixed to zero.

In order to confirm the identification of the monobridged molecule and to determine the molecular structure we tried to detect the <sup>29</sup>Si, <sup>30</sup>Si and D<sub>2</sub> isotopic substitutions. The rotational constants were deduced from the *ab initio* geometry by using the empirical scaling relation:

$$\frac{X_{\text{scaled}}^{\text{subst.}}}{X_{\text{ab in.}}^{\text{subst.}}} = \frac{X_{\text{exp.}}^{\text{Si(H)SiH}}}{X_{\text{ab in.}}^{\text{Si(H)SiH}}} \quad (X=A, B, C)$$

In fact, the  $^{29}\text{Si}$  and  $^{30}\text{Si}$  spectra were too weak to be observed in natural abundance, but we succeeded in the observation of  $\text{Si(D)SiD}$  by starting from  $\text{SiD}_4$ . We measured 56 lines characterized by  $25 \leq J \leq 36$  and  $K_a \leq 5$  in the 350-472 GHz frequency range. The deduced molecular constants are listed in table 6. A weak negative value was also obtained for the inertial defect:  $\Delta = -0.028 \text{ amu} \cdot \text{\AA}^2$ . For a planar molecule, the inertial defect can be written as a sum of a positive contribution from the in-plane vibrations and a negative one from the out-of-plane vibrations [55]. In the case of a very low frequency out-of-plane mode, the negative contribution can cancel the positive one or even more leads in some cases to a weak negative inertial defect like in this case. In fact, the  $\nu_6$  out-of-plane mode was predicted to lie at  $108 \text{ cm}^{-1}$  by Grev and Schaefer [45].

TABLE 7. Experimental  $r_0$  structure of  $\text{Si(H)SiH}$ . Comparison with *ab initio* results.

	This work	Curtiss et al. [46]	Colegrove and Schaefer [44]	Grev and Schaefer [45]
$\text{Si}_1\text{-Si}_2$ (Å)	2.119	2.120	2.115	2.133
$\text{Si}_2\text{-H}_b$ (Å)	1.629	1.638	1.626	1.642
$\text{Si}_2\text{-H}$ (Å)	1.474	1.483	1.476	1.492
$\angle \text{Si}_1\text{Si}_2\text{H}$ (°)	157.5	159.0	160.3	158.9
$\angle \text{Si}_1\text{Si}_2\text{H}_b$ (°)	52.5 (fixed)	52.8	52.5	52.4

Only two isotopic substitutions were known and, as the molecule is planar and as its geometry depends on five parameters, we could not determine a complete  $r_0$  structure. Then, in order to reduce correlations problems, we fixed the  $\text{Si-Si-H}_{\text{bridged}}$  angle to its *ab initio* value ( $52.5^\circ$ ). We introduced an empirical relation between the Si-H and Si-D bond lengths:  $r_0(\text{Si-D}) = r_0(\text{Si-H}) - 0.003 \text{ \AA}$ , a bond shortening which has already been observed in C-H, Si-H and Ge-H bonds [56, 57]. The deduced structure is given in Table 7 where it is compared with the equilibrium *ab initio* geometries.

In conclusion, we can say that we have experimentally confirmed the existence of the two most surprising conformers of  $\text{Si}_2\text{H}_2$  and specially the floppy monobridged one. Now, the detection of disilavinylidene remains the next challenge for spectroscopists. This experimental work shows clearly the usefulness of very good quality *ab initio* calculations in order to help the spectroscopist in the clarification of totally unknown spectra. Moreover a closed interaction between both communities can be very efficient.

### 3.3. $\text{C}_2\text{H}_3^+$ : A NON-CLASSICAL BRIDGED STRUCTURE

This ion is of a great importance for radioastronomy: first, it can be a mean to detect indirectly the nonpolar acetylene in the interstellar medium, as suggested by Herbst et al. [58] and second, it is



thought to be a key-ion in the hydrocarbon chemistry of the interstellar medium [2]. Recently, Glassgold et al [59] reexamined its chemistry and evaluated its abundance in various interstellar clouds as well as in C-rich circumstellar envelopes. They concluded that some millimeter wave transitions should be detectable if their frequencies were accurately known.

For many years, this vinyl cation has been a fascinating molecule for quantum chemists due to the possible stability of a nonclassical bridged conformer together with a classical form.

In the earliest high level theoretical study of  $C_2H_3^+$ , Weber et al [60] predicted an equal energy for both conformers within 1-2 kcal/mol, the bridged structure being probably more stable. In their theoretical work on several cations, Hirao and Yamabe [61] found that the bridged form of  $C_2H_3^+$  was more stable by 1.3 kcal/mol than the classical one. At the same time, Raine and Schaefer [62] determined equilibrium geometries and harmonic vibrational frequencies for both structures. It is remarkable that after an empirical optimization they predicted the CH asymmetric stretch at  $3148\text{ cm}^{-1}$  which was later measured at  $3142.2\text{ cm}^{-1}$  [9]. At a higher level of theory, Lee and Schaefer [63] made new predictions of vibrational frequencies and of band intensities; they also found that the nonclassical form was lower in energy by only 0.7 kcal/mol. Pople [64] using Moller-Plesset perturbation theory at the highest level MP4SDTQ/6-311G\*\*(2df) obtained an energy separation of 4.9 kcal/mol and suggested that the classical form would be the transition state corresponding to the exchange of hydrogen nuclei in the bridged structure, the barrier against this movement being 4.9 kcal/mol. Using a multireference CEPA calculation, Lindh et al [65] found the bridged form to be around 4 kcal/mol more stable than the classical one and a small barrier, below 1 kcal/mol, was predicted between the two forms. Liang et al [66] made calculations with the coupled cluster CCSDT-1 method but could not increase the energy difference higher than 3.3 kcal/mol. The most recent calculation done by Lindh et al [67], including larger basis sets than those used previously, predicted an energy difference of  $3.7 \pm 1.3$  kcal/mol between the stable bridged form and the classical one which was found to be a transition state.

All these numerous *ab initio* results needed to be confronted with experimental data and high resolution spectroscopy experiments were absolutely essential.

In fact, very little was done experimentally on this ion until the pioneering work of Oka's group in 1985. They succeeded in collecting the high resolution IR spectrum of several carbocations:  $CH_3^+$ ,  $C_2^-$ ,  $C_2H_2^+$  and  $C_2H_3^+$  [68]. But the spectrum was so complicated that it took four years to get conclusive results on  $C_2H_3^+$  [33, 69-71]. Concerning  $C_2H_3^+$ , they observed the antisymmetric CH stretching at  $3142.2\text{ cm}^{-1}$  by using a difference frequency laser system. The intensity alternation due to spin statistical weights led to the conclusion that the observed spectrum belonged to the nonclassical bridged structure. The spectral pattern was anomalous and only ground state combination differences could be fitted to a Watson's Hamiltonian [27]. The deduced constants are given in Table 8. The anomaly was at least partly ascribed to a tunneling effect due to the small energy barrier between nonclassical and classical forms, which allows the exchange of hydrogen atoms. This effect seemed to induce a splitting of the energy levels in the excited state but not in the ground state. In order to help in the spectrum analysis, extensive theoretical developments have been done in order to obtain a Hamiltonian adapted to this problem [72-75]. Up to now, the difficulty to analyse the data within the experimental accuracy remains.

As only parallel a-type transitions were observed, the ground state A rotational constant could not be determined from the least-squares fit of the combination differences. The pure rotational spectrum is of b-type (the symmetry axis being the b-axis) and a precise value of A is needed to predict this spectrum with an accuracy allowing a radioastronomical search. Crofton et al. [9] calculated an estimated value of A by taking an inertial defect for this planar molecule equal

to that of vinyl radical [76]. We predicted the millimeter wave spectrum by using the constants of Crofton et al. [9], including the A value and we noticed that only few lines were sufficiently intense to be observed in the laboratory. The most intense one was the  $9_{18}-9_{09}$  transition at 432.3 GHz. We tried to observe it in a negative glow discharge ( $I=6$  mA) in a mixture of  $C_2H_2/H_2/Ar$  with partial pressures of respectively 20/2/4 mtorr measured at room temperature, the cell being cooled at liquid nitrogen temperature. A scan of 5 GHz around the prediction led to the detection of several lines. By checking the evolution of the line intensities versus the magnetic field we were left with only one line which could be ascribed to a molecular ion, at the frequency  $\nu=435262.525$  MHz. In order to make sure that this line was due to a molecule containing only C and H atoms, several chemical tests were done: replacement of Ar by Ne, of  $C_2H_2$  by  $CH_4$  or  $C_2H_4$ , of  $C_2H_2 + H_2$  by  $C_2D_2 + D_2$ , addition of foreign gases. The results of all these tests led to the conclusion that the observed ion could be  $C_2H_3^+$ . The measured frequency was included in a least-squares fit together with the combination differences of Crofton et al. [9] and a preliminary value of A was determined. It was used to predict the other most intense lines which were readily observed. Seventeen lines were finally measured. They were fitted to the Watson's S-reduced Hamiltonian [27] leading to the determination of the rotational constants and of four centrifugal distortion parameters. As only  $K_a=0$  and 1 transitions were measured,  $D_K$  was strongly correlated to A and could not be determined. We fixed its value to that obtained *ab initio* by Grev and Schaefer [77]. The molecular constants are presented in table 8 and compared with (i) the values deduced from a global fit including our millimeter wave transitions and the data from Crofton et al. [9], (ii) the values obtained by Crofton et al. [9], (iii) the *ab initio* parameters of Grev and Schaefer [77]. All these results are remarkably consistent and confirm the detection of the nonclassical bridged structure of  $C_2H_3^+$ .

TABLE 8. Molecular constants of  $C_2H_3^+$ .

	Millimeter wave data	Millimeter wave + IR data	Crofton et al. [9]	Grev and Schaefer [77] <sup>a)</sup>
A (MHz)	400011.663(19)	400011.71(17)	396925. (fixed)	412384
B (MHz)	34237.5249(65)	34237.512(58)	34234.8(20)	34352
C (MHz)	31371.757(16)	31371.72(12)	31371.8(20)	31711
$D_J$ (kHz)	36.695(68)	36.94(48)	48.(13)	35.348
$D_{JK}$ (kHz)	6023.7(30)	6034.(23)	4900.(2000)	5270.6
$D_K$ (kHz)	55713. <sup>b)</sup>	55713. <sup>b)</sup>	0. (fixed)	55713
$d_1$ (kHz)	-3.472(23)	-3.41(24)	0. (fixed)	-2.637
$d_2$ (kHz)	-3.39(24)	-2.7(26)	0. (fixed)	-2.225

<sup>a)</sup> Calculation at the CCSD level of theory with TZ2df carbon, and TZ2p hydrogen basis set.

<sup>b)</sup> Fixed at the *ab initio* value.

The next question is: are we able, with the results of millimeter wave spectroscopy, to help in the understanding of the tunneling exchange of the protons? If the molecule is rigid, two protons are equivalent and we can distinguish ortho (oe and eo) and para (oo and ee) energy levels with the well-known 3 and 1 statistical weights. But if tunneling is possible, the three protons become equivalent. According to group theory [72, 74], the ee and oo levels do not split but will have a statistical weight of 2, the eo and oe levels will split into two levels with statistical weights of 4 and 2. Crofton et al. [9] observed a splitting in the excited state but not in the ground state and they deduced an upper limit of its value from their resolution:  $\Delta\nu \leq 90$  MHz. We tried to observe this splitting by millimeter wave spectroscopy where the resolution is better. Therefore, we carefully scanned  $\pm 600$  MHz around the most intense lines expected to be doublets. No extra lines were detected and the only remaining possibility was a small splitting. We increased the resolution by reducing the pressure and the frequency modulation amplitude and we did not observe any splitting or any asymmetry of the line. Then an upper limit of 1 MHz can be fixed for the tunneling splitting of the observed lines. The semi-rigid bender calculations of Escribano et al. [74] predicted a splitting of the order of 1 MHz for the low J energy levels, leading to a value of 1.7 MHz for the  $1_{10}-1_{01}$  line at 368572 MHz. With our experimental resolution, such a splitting should have been marginally observed. We can then conclude that the barrier is probably higher than  $1400 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4. Conclusion

The various molecules presented in this work illustrate what can be done by millimeter wave spectroscopy on reactive species: identification of a new molecule, determination of its structure and analysis of internal motions. Both  $\text{Si}_2\text{H}_2$  isomers underline the fact that sometimes chance can play an important role in the discovery of some interesting molecules.

In his book "*Ab initio* calculation of the structures and properties of molecules" Dykstra [78] writes: "The synthesis or identification of new molecules with novel structures is particularly exciting. The determination of molecular structure has long been under the domain of spectroscopy, for the most part, but another set of tools has emerged in the last decade: it is the direct application of rigorous quantum mechanical principles by way of large scale computation...". He is probably right in many cases but the examples developed throughout this article show that:

(i) For special structures, it is difficult to ascertain a priori that even the best *ab initio* calculations give systematically the right solution. In these cases experimental results are very useful for the theoreticians in order to improve their models.

(ii) Spectroscopists need the help of very good theoretical calculations for the identification of unusual molecules.

(iii) Finally spectroscopy and *ab initio* calculation must be closely connected in order to improve their results.

#### Acknowledgments:

The research investigations described in this article were partially supported by the Centre

National de la Recherche Scientifique (GDR "Physico-Chimie des Molécules Interstellaires et des Grains"), by the Région Nord-Pas de Calais and by the European Communities (Project 892001 49/OPI "Structure and Dynamics of Molecular Ions").

Many thanks are due to H. Bolvin and A. Walters for their participation in this work and to J.M. Lapauw and B. Lesecq for technical assistance. The authors thank J.C. Guillemin from the Université de Rennes I - Groupe de Recherches de Physico-Chimie Structurale, for the synthesis of SiD<sub>4</sub>.

## References

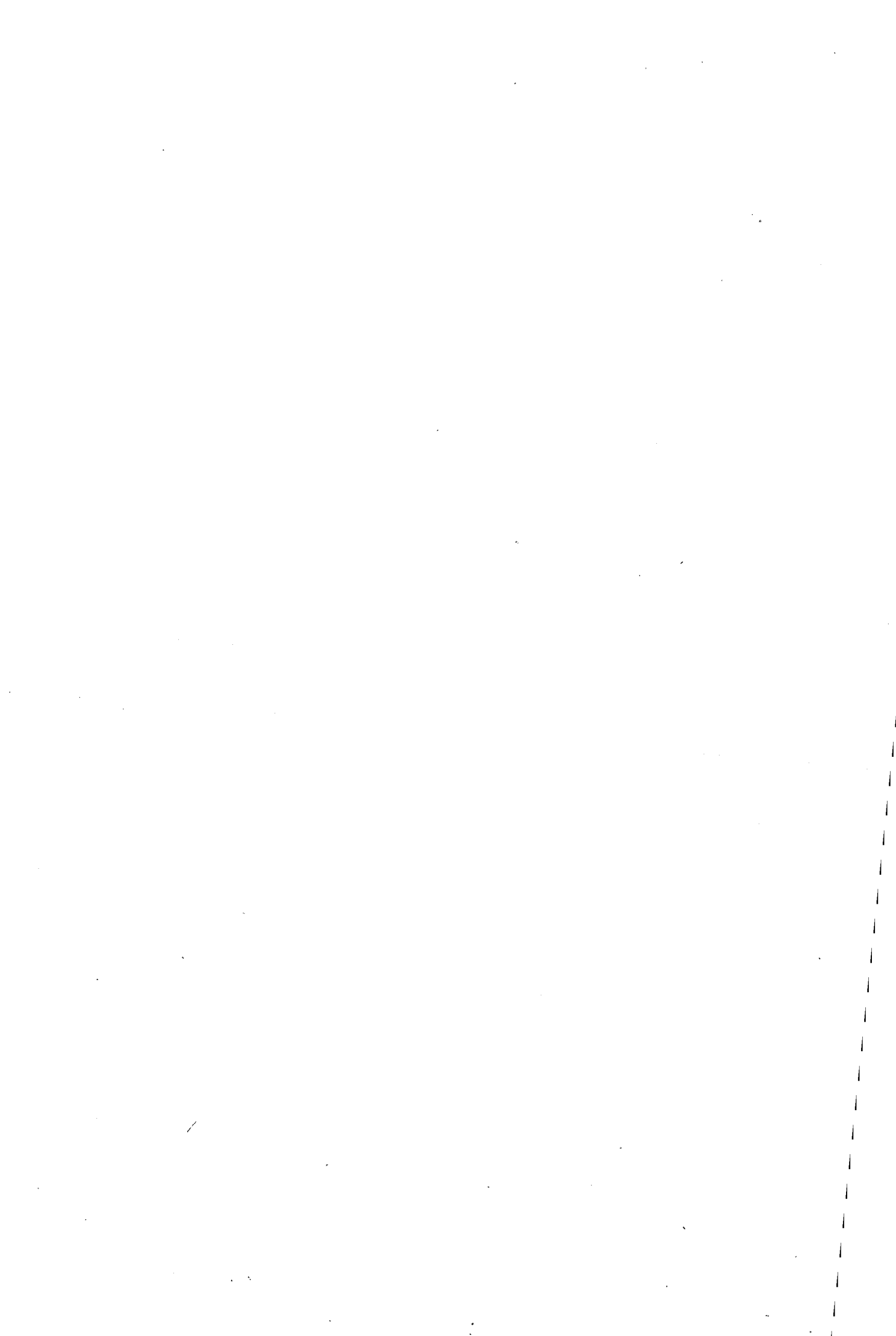
- 1- Viala, Y.P. (1986) "Chemical equilibrium from diffuse to dense interstellar clouds. I. Galactic molecular clouds", *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.* 64, 391-437.
- 2- Herbst, E. and Leung, C.M. (1989) "Gas-phase production of complex hydrocarbons, cyanopolynes, and related compounds in dense interstellar clouds", *Astrophys. J. Suppl.* 69, 271-300.
- 3- Thaddeus, P., Cummins, S.E. and Linke, R.A. (1984) "Detection of the SiCC radical toward IRC+10216: the first molecular ring in an astronomical source", *Astrophys. J.* 283, L45-L48.
- 4- Cernicharo, J., Gottlieb, C.A., Guélin, M., Thaddeus, P. and Vrtilék, J.M. (1989) "Astronomical and laboratory detection of the SiC radical", *Astrophys. J.* 341, L25-L28.
- 5- Ohishi, M., Kaifu, N., Kawaguchi, K., Murakami, A., Saito, S., Yamamoto, S., Ishikawa, S.I., Fujita, Y., Shiratori, Y. and Irvine, W.M. (1989) "Detection of a new circumstellar carbon chain molecule, C<sub>4</sub>Si", *Astrophys. J.* 345, L83-L86.
- 6- Gottlieb, C.A., Vrtilék, J.M. and Thaddeus, P. (1989) "Laboratory measurement of the rotational spectrum of SiCC", *Astrophys. J.* 343, L29-L32.
- 7- Cernicharo, J., Guélin, M., Kahane, C., Bogey, M., Demuynck, C. and Destombes, J.L. (1991) "Astronomical and laboratory study of Si<sup>13</sup>CC", *Astron. Astrophys.* 246, 213-220.
- 8- Muetterties, L. (1975) *Boron Hydride Chemistry*, Academic Press, New-York.
- 9- Crofton, M.W., Jagod, M.F., Rehfuss, B.D. and Oka, T. (1989) "Infrared spectroscopy of carbo-ions. V. Classical vs nonclassical structure of protonated acetylene C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>", *J. Chem. Phys.* 91, 5139-5153.
- 10- Kanter, E.P., Vager, Z., Both, G. and Zajfman, D. (1986) "A measurement of the low energy stereostructure of protonated acetylene, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>", *J. Chem. Phys.* 85, 7487-7488.
- 11- De Lucia, F.C., Herbst, E., Plummer, G.M. and Blake, G.A. (1983) "The production of large concentrations of molecular ions in the lengthened negative glow region of a discharge", *J. Chem. Phys.* 78, 2312-2316.
- 12- Destombes, J.L., Demuynck, C. and Bogey, M. (1988) "Millimeter-wave and submillimeter-wave spectroscopy of molecular ions", *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* A324, 147-162.
- 13- Press, W.H., Flannery, B.P., Teukolsky, S.A. and Vetterling, W.T. (1986) *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, Cambridge.
- 14- Demas, J.N. and Demas, S.F. (1990) *Interfacing and Scientific Computing on Personal Computers*, Allyn and Bacon, Boston.
- 15- Kleman, R. (1956) "Laboratory excitation of the blue-green bands observed in the spectra of N-type stars", *Astrophys. J.* 123, 162-165.

- 16- Bondibey, V.E. (1982) "Laser vaporization of silicon carbide: lifetime and spectroscopy of SiC<sub>2</sub>", J. Phys. Chem. 86, 3396-3399.
- 17- Michalopoulos, D.L., Gensic, M.E., Langridge-Smith, P.R.R. and Smalley, R.E. (1984) "Visible spectroscopy of jet-cooled SiC<sub>2</sub>: geometry and electronic structure", J. Chem. Phys. 80, 3556-3560.
- 18- Grev, R.S. and Schaefer III, H.F. (1984) "An energetically low-lying silacyclopropyne isomer of SiC<sub>2</sub>", J. Chem. Phys. 80, 3552-3555.
- 19- Oddershede, J., Sabin, J.R., Diercksen, G.H.F. and Grüner, N.E. (1985) "The structure and spectrum of SiC<sub>2</sub>", J. Chem. Phys. 83, 1702-1708.
- 20- Fitzgerald, G., Cole, S.J. and Bartlett, R.J. (1986) "Electron correlation studies of SiC<sub>2</sub>", J. Chem. Phys. 85, 1701-1703.
- 21- Sadlej, A.J., Diercksen, G.H.F., Oddershede, J. and Sabin, J.R. (1988) "How reliable is the theoretical structure of SiC<sub>2</sub>?", Chem. Phys. 122, 297-304.
- 22- Snyder, L.E., Henkel, C., Hollis, J.M. and Lovas, F.J. (1985) "Observations of the SiC<sub>2</sub> radical toward IRC+10216 at 1.27 centimeters", Astrophys. J. 290, L29-L33.
- 23- Cernicharo, J., Kahane, C., Gomez-Gonzales, J. and Guélin, M. (1986) "Detection of <sup>29</sup>SiC<sub>2</sub> and <sup>30</sup>SiC<sub>2</sub> toward IRC+10216", Astron. Astrophys. 167, L9-L12.
- 24- Bredohl, H., Dubois, I., Leclercq, H. and Mélen, F. (1988) "Rotational analysis of the 000-000 and 010-000 bands of SiC<sub>2</sub>", J. Mol. Spectrosc. 128, 399-405.
- 25- Suenram, R.D., Lovas, F.J. and Matsumura, K. (1989) "Laboratory measurement of the 1<sub>01</sub>-0<sub>00</sub> transition and electric dipole moment of SiC<sub>2</sub>", Astrophys. J. 342, L103-L105.
- 26- Graner, G., Rossetti, C. and Bailly, D. (1986) "The carbon dioxide molecule. A test case for the r<sub>0</sub>, r<sub>e</sub> and r<sub>m</sub> structures", Mol. Phys. 58, 627-636.
- 27- Watson, J.K.G. (1977) "Quartic and sextic centrifugal effects" in J.R. Durig (Ed.), Vibrational Spectra and Structure, Elsevier, Amsterdam, 6, 2-89.
- 28- Van Eijck, B.P. (1982) "Influence of molecular vibrations on substitution coordinates", J. Mol. Spectrosc. 91, 348-362.
- 29- Shepherd, R.A. and Graham, W.R.M. (1988) "Some implications from matrix studies for the structure and vibrational assignments of SiC<sub>2</sub>", J. Chem. Phys. 88, 3399-3401.
- 30- Presilla-Marquez, J.D., Graham, W.R.M. and Shepherd, R.A. (1990) "Fourier transform far infrared spectroscopy of the ν<sub>3</sub> vibration of SiC<sub>2</sub> in Ar at 10 K", J. Chem. Phys. 93, 5424-5428.
- 31- Butenhoff, T.J. and Rohlfiing, E.A. (1991) "Laser-induced fluorescence spectroscopy of jet-cooled SiC<sub>2</sub>", J. Chem. Phys. 95, 1-8.
- 32- Bogey, M., Demuynck, C., Destombes, J.L. and Walters, A.D. (1991) "Laboratory rotational spectrum of SiC<sub>2</sub> in the ν<sub>3</sub> vibrationally excited state", Astron. Astrophys. 247, L13-L16.
- 33- Rehfuss, R.D., Liu, D.J., Dinelli, B.M., Jagod, M.F., Ho, W.C., Crofton, M.W. and Oka, T. (1988) "Infrared spectroscopy of carbo-ions. IV. The A<sup>2</sup>Π<sub>u</sub>-X<sup>2</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> electronic transition of C<sub>2</sub><sup>-</sup>", J. Chem. Phys. 89, 129-137.
- 34- Coudert, L.H. (1992) "Theoretical approach of the rotational energy levels of SiC<sub>2</sub>", XII<sup>th</sup> International Conference on High Resolution Infrared and Microwave Spectroscopy, Dobris, Czechoslovakia, I5.
- 35- Ross, S. (1992) "SiC<sub>2</sub> as a semirigid bender", XII<sup>th</sup> International Conference on High Resolution Infrared and Microwave Spectroscopy, Dobris, Czechoslovakia, C7.
- 36- Wirsam, B. (1972) "Ab initio untersuchungen über stabilität und spektren des hypothetischen moleküls Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>", Theor. Chim. Acta, 25, 169-180.

- 37- Blustin, P.H. (1976) "A theoretical study of multiple bonding in carbon and silicon", *J. Organomet. Chem.* 105, 161-168.
- 38- Snyder, L.C., Wasserman, Z.R. and Muskovitz, J.W. (1982) "Stability and bonding of disilyne and its isomers: a generalized valence bond-effective potential study", *Int. J. Quantum Chem.* XXI, 565-579.
- 39- Kawai, F., Noro, T., Murakami, M. and Ohno, K. (1982) "Comparison of the equilibrium geometry of acetylene ( $C_2H_2$ ) and disilyne ( $Si_2H_2$ )", *Chem. Phys. Lett.* 92, 479-482.
- 40- Lischka, H. and Köhler, H.J. (1983) "*Ab initio* investigation on the lowest singlet and triplet state of  $Si_2H_2$ ", *J. Am. Chem. Soc.* 105, 6646-6649.
- 41- Kalcher, J., Sax, A. and Olbrich, G. (1984) "*Ab initio* and pseudopotential calculations on the singlet and triplet states of the disilyne isomers", *Int. J. Quantum Chem.* 25, 543-552.
- 42- Binkley, J.S. (1984) "Theoretical study of the relative stabilities of  $C_2H_2$  and  $Si_2H_2$  conformers", *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 603-609.
- 43- Clabo, D.A. and Schaefer III, H.F. (1986) "The silicon analog of benzene - Hexasilabenzene ( $Si_6H_6$ )", *J. Chem. Phys.* 84, 1664-1669.
- 44- Colegrove, B.T. and Schaefer III, H.F. (1990) "Disilyne ( $Si_2H_2$ ) revisited", *J. Phys. Chem.* 94, 5593-5602.
- 45- Grev, R.S. and Schaefer III, H.F. (1992<sup>a</sup>) "The remarkable monobridged structure of  $Si_2H_2$ ", *J. Chem. Phys.* 97, 7990-7998.
- 46- Curtiss, L.A., Raghavachari, K., Deutsch, P.W. and Pople, J.A. (1991) "Theoretical study of  $Si_2H_n$  ( $n=0-6$ ) and  $Si_2H_n^+$  ( $n=0,7$ ): appearance potentials, ionization potentials and enthalpies of formation" *J. Chem. Phys.* 95, 2433-2444.
- 47- Bogey, M., Bolvin, H., Demuynck, C. and Destombes, J.L. (1991) "Nonclassical double-bridged structure in silicon-containing molecules: experimental evidence in  $Si_2H_2$  from its submillimeter-wave spectrum", *Phys. Rev. Lett.* 66, 413-416.
- 48- Davies, P.B. and Martineau, P.M. (1986) "Detection of the fundamental band of  $SiH^+$  ( $X^1\Sigma^+$ ) in a silane plasma by diode laser spectroscopy", *J. Chem. Phys.* 88, 485-486.
- 49- Winnewisser, G., Winnewisser, M. and Gordy, W. (1968) "Millimeter-wave rotational spectrum of HSSH and DSSD. I. Q branches", *J. Chem. Phys.* 49, 3465-3478.
- 50- Bogey, M., Bolvin, H., Cordonnier, M., Demuynck, C., Destombes, J.L. and Csaszar, A. (1993) "Millimeter- and submillimeter-wave spectroscopy of dibridged  $Si_2H_2$  isotopomers: experimental and theoretical structure", to be published.
- 51- Birk, M., Winnewisser, M. and Cohen, E.A. (1989) "The rotational-torsional spectrum of carbodiimide: a probe for the unusual dynamics", *J. Mol. Spectrosc.* 136, 402-445.
- 52- Colegrove, B.T. and Schaefer III, H.F. (1992), Private communication.
- 53- Cordonnier, M., Bogey, M., Demuynck, C. and Destombes, J.L. (1992) "Nonclassical structures in silicon-containing molecules: the monobridged isomer of  $Si_2H_2$ ", *J. Chem. Phys.* 97, 7984-7989.
- 54- Demaison, J. (1976) "Order of magnitude of the centrifugal distortion constants", *J. Mol. Struct.* 31, 233-236.
- 55- Herschbach, D.R. and Laurie, V.W. (1964) "Influence of vibrations on molecular structure determinations. III. Inertial defects", *J. Chem. Phys.* 40, 3142-3153.
- 56- Laurie, V.W. and Herschbach, D.R. (1962) "Influence of vibrations on molecular structure determination. II. Average structures derived from spectroscopic data", *J. Chem. Phys.* 37, 1687-1693.
- 57- Bürger, H. and Rahner, A. (1990) "Vibration and rotation in silane, germane and stannane and their monohalogenated derivatives", in *Vibrational Spectra and Structure*, J.R. Durig,

Elsevier, Amsterdam, 18, 217-258.

- 58- Herbst, E., Green, S., Thaddeus, P. and Klemperer, W. (1977) "Indirect observation of unobservable interstellar molecules", *Astrophys. J.* 215, 503-510.
- 59- Glassgold, A.E., Omont, A. and Guélin, M. (1992) "Protonated acetylene - An important circumstellar and interstellar ion", *Astrophys. J.* 396, 115-119.
- 60- Weber, J., Yoshimine, M. and Mc Lean, A.D. (1976) "A CI study of the classical and nonclassical structures of the vinyl cation and their optimum path of rearrangement", *J. Chem. Phys.* 64, 4159-4164.
- 61- Hirao, K. and Yamabe, S. (1984) "An accurate computational determination of the relative stabilities and structures of small carbonium ions", *Chem. Phys.* 89, 237-244.
- 62- Raine, G.P. and Schaefer III, H.F. (1984) "Vibrational frequencies for the classical and nonclassical forms of protonated acetylene -  $C_2H_3^+$ ", *J. Chem. Phys.* 81, 4034-4037.
- 63- Lee, T.J. and Schaefer III, H.F. (1986) "The classical and nonclassical forms of protonated acetylene,  $C_2H_3^+$ . Structures, vibrational frequencies, and infrared intensities from explicitly correlated wave functions", *J. Chem. Phys.* 85, 3437-3443.
- 64- Pople, J.A. (1987) "The structure of the vinyl cation", *Chem. Phys. Lett.* 137, 10-12.
- 65- Lindh, R., Ros, B.O. and Kraemer, W.P. (1987) "A CAS SCF study of the hydrogen migration potential in protonated acetylene,  $C_2H_3^+$ ", *Chem. Phys. Lett.* 139, 407-416.
- 66- Liang, C., Hamilton, T.P. and Schaefer III, H.F. (1990) "Classical and nonclassical forms of the vinyl cation: a coupled cluster study", *J. Chem. Phys.* 92, 3653-3658.
- 67- Lindh, R., Rice, J.E. and Lee, T.J. (1991) "The energy separation between the classical and nonclassical isomers of protonated acetylene. An extensive study in one- and n-particles space saturation", *J. Chem. Phys.* 94, 8008-8014.
- 68- Oka, T. (1988) "Infrared spectroscopy of carbo-ions", *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* A324, 81-95.
- 69- Crofton, M.W., Kreiner, W.A., Jagod, M.F., Rehfuss, B.D. and Oka, T. (1985) "Observation of the infrared spectrum of methyl cation  $CH_3^+$ ", *J. Chem. Phys.* 83, 3702-3703.
- 70- Crofton, M.W., Jagod, M.F., Rehfuss, B.D. and Oka, T. (1987) "Infrared spectra of carbo-ions. II.  $\nu_3$  band of acetylene ion  $C_2H_2^+$  ( $^2\Pi_u$ )", *J. Chem. Phys.* 86, 3755-3756.
- 71- Crofton, M.W., Jagod, M.F., Rehfuss, B.D., Kreiner, W.A. and Oka, T. (1988) "Infrared spectroscopy of carbo-ions. III.  $\nu_3$  band of methyl cation  $CH_3^+$ ", *J. Chem. Phys.* 88, 666-678.
- 72- Hougen, J.T. (1987) "Hydrogen migration tunneling effects in the rotational and vibrational spectrum of protonated acetylene  $C_2H_3^+$ ", *J. Mol. Spectrosc.* 123, 197-227.
- 73- Escribano, R. and Bunker, P.R. (1987) "Rotation and internal rotation in the vinyl cation  $C_2H_3^+$ ", *J. Mol. Spectrosc.* 122, 325-340.
- 74- Escribano, R., Bunker, P.R. and Gomez, P.C. (1988) "Ab initio rotational energy levels and internal rotation splittings in protonated acetylene  $C_2H_3^+$ ", *Chem. Phys. Lett.* 150, 60-62.
- 75- Gomez, P.C. and Bunker, P.R. (1990) "Tunneling splittings in  $C_2H_3^+$ ", *Chem. Phys. Lett.* 165, 351-354.
- 76- Kanamori, H., Endo, Y. and Hirota, E. (1990) "The vinyl radical investigated by infrared diode laser kinetic spectroscopy", *J. Chem. Phys.* 92, 197-205.
- 77- Grev, R.S. and Schaefer III, H.F. (1992) Private communication.
- 78- Dykstra, C.E. (1988), *Ab Initio Calculation of the Structure and Properties of Molecules*, Elsevier, Amsterdam.





**Millimeter- and submillimeter-wave spectroscopy of dibridged Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>  
isotopomers:  
Experimental and theoretical structure**

M. BOGEY, H. BOLVIN, M. CORDONNIER, C. DEMUYNCK, J.L. DESTOMBES

Université des Sciences et Technologies de Lille, Laboratoire de Spectroscopie  
Hertzienne, Associé au C.N.R.S., F- 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

and

A. G. CSÁSZÁR

Department of Theoretical Chemistry, Eötvös Loránd University,  
H-1518 Budapest 112, P.O. Box 32, Hungary

Number of tables: 10

Number of figures: 06

## Abstract

Various isotopomers of the free dibridged disilyne molecule,  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$ , have been observed by millimeter- and submillimeter-wave spectroscopy in a silane-argon plasma produced by an abnormal electric discharge. In order to make measurement of the weak absorption lines possible a novel computer processing treatment has been developed. From the molecular constants measured for  $^{28}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$ , and  $^{28}\text{Si}(\text{D}_2)^{28}\text{Si}$  an accurate substitution structure has been deduced with  $r_s(\text{Si-Si}) = 2.2154 \text{ \AA}$ ,  $r_s(\text{Si-H}) = 1.6680 \text{ \AA}$ , and  $\angle(\text{HSiSiH}) = 104.22^\circ$ . The spectrum analysis and the structure determination have been aided by correlated level ab initio calculations resulting in accurate estimates of the equilibrium geometry and rotational constants, the cubic force field, the quartic and sextic centrifugal distortion constants, and the inversion barrier height of dibridged disilyne. The barrier to inversion of the "butterfly-type"  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$  molecule must be relatively high as no splitting due to inversion could be experimentally observed.

## I. Introduction

High resolution spectroscopy is one of the conventional ways to obtain information about molecular energy levels and structures. Millimeter wave (MMW) spectroscopy is inherently a very high resolution technique and makes possible the analysis of rotational and large amplitude vibrational motions of relatively small molecules in the gas phase. It leads to the determination of precise molecular parameters which can be employed to obtain an accurate estimate of equilibrium structures.

Due to the importance of species such as radicals, ions and reactive molecules in the interstellar and circumstellar chemistry<sup>1,2</sup>. MMW and Sub-MMW spectroscopy of reactive species has developed simultaneously with radio astronomy. The discovery of silicon compounds such as SiC<sub>2</sub>, SiC and SiC<sub>4</sub><sup>3-5</sup>, in the carbon-rich circumstellar envelope IRC+10216 indicated novel, intriguing features of silicon chemistry. Therefore, laboratory studies of silane and acetylene plasmas have been performed<sup>5-7</sup>. The importance of the processes leading to the formation of amorphous silicon films by Chemical Vapor Deposition (CVD) or by Plasma Enhanced CVD in the microelectronics industry resulted in further interest in the special characteristics of silicon chemistry.

Certain differences between silicon and carbon chemistry lead to striking bridged structures of some unsaturated silicon compounds. These structures involve three center-two electron bonds which are well known in molecules involving electron-deficient atoms, such as boron<sup>8</sup>, but quite little is known experimentally about such bonds in molecules containing group-IV elements. The only experimental result available is related to protonated acetylene, which has been investigated by infrared (IR)<sup>9</sup> and MMW spectroscopy<sup>10</sup>, and by Coulomb-explosion experiments<sup>11</sup>.

One of the simplest unsaturated silicon compounds is Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, the formal all-silicon analog of acetylene. While the first spectroscopic evidence for disilyne was

presented only in 1991<sup>12</sup>, theoretical investigations on the molecule have a much longer history. Early ab initio studies<sup>13-16</sup> suffered from use of small basis sets and lack of electron correlation treatments. More recent ab initio studies<sup>17-24</sup> all revealed that sometimes even relatively small changes in the electron correlation treatments and basis sets have a substantial effect on the actual characteristic of the potential energy surface of Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Thus, it is not surprising that the theoretical studies of the 70's<sup>13,14</sup> erroneously predicted a linear, D<sub>∞h</sub> symmetry configuration as the global minimum. Some years later, Snyder et al.<sup>15</sup> determined, at the Hartree-Fock (HF) level, the geometries of five Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> conformers on the lowest singlet surface. Their results, obtained at the HF and generalized valence-bond (GVB) levels of theory employing small basis sets, include: (a) the lowest-energy form is disilavinylidene, H<sub>2</sub>SiSi; (b) the linear form has the highest energy among the five conformers studied; and (c) these calculations were the first to indicate the existence of a bridged isomer, Si(H<sub>2</sub>)Si. In the first detailed ab initio study, employing more extended basis sets and treatments for electron correlation, of the low-lying structural isomers of the lowest singlet and triplet surfaces of Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, Lischka and Köhler<sup>17</sup> provided firm evidence that the global minimum on the singlet surface belongs to the nonplanar dibridged isomer, Si(H<sub>2</sub>)Si. This result was later confirmed in other theoretical studies<sup>18-24</sup>. Binkley<sup>19</sup> compared the relative stability of the various conformers of Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> to that of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and concluded that the absence of a stable linear form for Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> indicated that silicon is unwilling to participate in triple bonds. Clabo and Schaefer<sup>20</sup> mentioned Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in a work on hexasilabenzene and calculated the structural parameters for its various isomers. The most complete theoretical work on the isomers of Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> is due to Colegrove and Schaefer<sup>21</sup>, who performed calculations at the self-consistent field (SCF) and configuration interaction singles and doubles (CISD) levels of theory using double-zeta plus polarization (DZP) and triple-zeta plus double polarization (TZ2P) basis sets. They found four stable structural isomers, the global minimum being the dibridged

form which was experimentally observed in MMW spectroscopy by Bogey et al.<sup>12</sup>. Moreover, they discovered a new, astonishingly stable structure, whose relative energy, compared to  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$ , was calculated to be rather small, only 10.8 kcal/mol. This so-called bridged-2 form has been experimentally observed in the Lille group<sup>25</sup> and was renamed to monobridged  $\text{Si}_2\text{H}_2$ <sup>22</sup>. Curtiss et al.<sup>23</sup> made a theoretical study on a number of  $\text{Si}_2\text{H}_n$  compounds and their results corroborated those of Colegrove and Schaefer<sup>21</sup> on  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$ . Using state of the art methodology, Handy and coworkers<sup>24</sup> calculated the ground state rotational constants and the infrared spectrum of  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$ .

In this paper, we report a detailed spectroscopic and ab initio of dibridged disilyne,  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$ . The observation of MMW spectra of several isotopomers ( $^{28}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$ , and  $^{28}\text{Si}(\text{D}_2)^{28}\text{Si}$ ) led to the determination of an accurate set of molecular parameters, from which a substitution  $r_s$  structure has been deduced. The spectrum analysis and the determination of molecular parameters have been aided by correlated level ab initio calculations, resulting in accurate estimates of the equilibrium geometry, rotational constants, cubic force field, quartic and sextic centrifugal distortion constants, and inversion barrier height of  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$ . Finally, splitting of the rovibrational levels of  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$ , due to an inversion-type large amplitude motion, is discussed based on group-theoretical arguments and ab initio data.

## **II. Experimental**

### **1. Experimental set-up**

The MMW spectrum of very short-lived species can be detected only if these species are produced directly in the observation cell within a plasma excited by a DC glow discharge.

The observation cell consists of a 2.5 m long, 5 cm internal diameter Pyrex tube. Both ends are closed by two Teflon windows at the Brewster incidence to

improve transmission and minimize standing waves. The temperature of the gas can be reduced to 77 K (without discharge) by flowing liquid nitrogen through a jacket surrounding the cell. Condensable gases are introduced through a small axial glass tube drilled all along its length.

The best conditions to observe the different isotopomers of Si(H<sub>2</sub>)Si were: P(SiH<sub>4</sub>) = 30 mTorr (measured at room temperature) and P(Ar) = 20 mTorr. The "abnormal" glow discharge<sup>12</sup> can be characterized by V = 3 kV and I = 10 mA. Si(D<sub>2</sub>)Si was produced employing the same experimental conditions as above and replacing SiH<sub>4</sub> by SiD<sub>4</sub>.

Detection of reactive, species which are always produced in low concentration requires a spectrometer with very high sensitivity. The Lille group has recently completed development of a new version of a computer-controlled spectrometer described below.

Below 340 GHz, harmonic generation from klystrons or Gunn oscillators emitting in the 50-75 GHz frequency range is used. The sources are phase-locked on the emission of a 12-18 GHz synthesizer (Giga Instrument) by comparing the IF frequency beat near 320 MHz with the emission of a 3325B Hewlett-Packard synthesizer. Small frequency scans are obtained by sweeping the emission of the HP synthesizer. For large frequency scans the same technique is used together with step incrementation of the Giga synthesizer.

Above 340 GHz, two carcinotrons from Thomson CSF emitting in the 340-470 GHz frequency range are used. They are phase-locked on the second harmonic of the Giga synthesizer (see Figure 1). The high power delivered by these carcinotrons allows achievement of very high sensitivity (typically 10<sup>-8</sup> cm<sup>-1</sup> for a 10 Hz bandwidth detection).

Detection is achieved by a helium cooled InSb detector from QMC Instruments. The emission of all the millimeter and submillimeter sources are frequency modulated at 40 kHz, while the signal is demodulated at twice this frequency providing a second derivative lineshape.

A HP 9000-310 microcomputer is interfaced through a microprocessor to a A/D converter, and also drives the synthesizers. It automatically sweeps the frequency of the MMW source and simultaneously records the spectrum. It is then possible to use computer processing to improve the S/N ratio and to measure the frequency of the lines.

## 2. Computer-controlled data processing

In this type of experiment, the major limitation to sensitivity is due to the presence of standing waves which have an amplitude much larger than the weak absorption signal searched for. The Lille group developed a computer-controlled data processing to circumvent this problem. The procedure is based on a cross-correlation routine between a spectrum sample and a reference lineshape. The basic idea of this treatment is to extract any sample that "looks like" a reference lineshape, or in other words that is correlated with it, from the experimental spectrum .

Because second harmonic demodulation technique is employed, the reference line should have a second derivative Voigt profile. In the present case, a second derivative Gaussian lineshape is a good approximation of the observed lineshape and is faster to calculate. Its width is preliminarily chosen by comparison with other intense line(s) observed in the same frequency range.

The most efficient way to calculate this correlation is to use a procedure based on a fast Fourier transform (FFT) routine. However, this involves the approximation that the signals observed are periodic. Since, this is not true for the experimental spectrum, one first needs to smooth its start and its end to the same value in order to remove any discontinuity that would affect the FFT treatment.

The FFT calculations are made using a conventional routine<sup>26</sup> that allows simultaneous calculation of the FFT of the spectrum and of the reference lineshape. This FFT calculation supposes to extend the data up to  $2^n$  points ( $n$

integer), and to proceed to some special ordering of these data. Just before doing the inverse FFT that gives the final result, some additional low- and high-pass filters are used to remove the residual noise (see Figure 2).

The treatment described does not preserve the original lineshapes. Nevertheless, the principal advantage of second derivative line profiles is that their visual appearance is maintained after correlation and thus facilitates the interpretation of a treated spectrum.

Lines are extracted, but also any sample of the record that accidentally looks like a line. In the case of the search for very weak lines, one can overcome this problem by comparing two successive scans of the same frequency range after and, of course, before treatment. Furthermore, to improve the contrast between extracted lines and the residual noise, one can use an adjustable non linear scale for the intensity. Figure 3 shows a typical scan before and after data processing.

### 3. Film deposition by silane plasma

In order to ascertain whether the characteristics of the glow discharge employed in this study differ from those used in the studies of a-Si:H alloys, the infrared spectrum of a film deposited on a crystalline silicon wafer placed into the cell during the spectroscopic experiments has been measured. The spectrum obtained is rather similar to that obtained by Lucovsky and al.<sup>27</sup> at approximately the same temperature (-125°C) (Figure 4). It suggests that Si(H<sub>2</sub>)Si could be one of the species involved in the chemical processes of silane plasmas commonly used for CVD deposition, as already indicated by mass spectrometric studies of Robertson and Gallagher<sup>28</sup>.

### III. Computational Details

Several basis sets have been used in this study. The smallest basis, designated, as usual, 6-31G\* (42 contracted Gaussian functions, CGF's), is that of



Pople et al.<sup>29</sup> The DZP basis (58 CGF's) contains the usual DZ basis of Huzinaga<sup>30</sup> and Dunning,<sup>31,32</sup> augmented with one set of p and Cartesian d functions with orbital exponents  $\alpha_p(\text{H}) = 0.75$  and  $\alpha_d(\text{Si}) = 0.50$ . The TZ2P basis (84 CGF's) contains the McLean and Chandler's 6s5p contraction<sup>33</sup> of Huzinaga's 12s9p primitive set for Si, augmented with two sets of Cartesian d functions with orbital exponents  $\alpha_d(\text{Si}) = 1.0$  and 0.25, and the 3s contraction of Huzinaga's 5s primitive set for H, augmented with two sets of p functions with exponents  $\alpha_p(\text{H}) = 1.50$  and 0.375. The TZ2P+R (94 CGF's) basis consists of the TZ2P basis above plus diffuse functions on Si and H ( $\alpha_s(\text{Si}) = 0.0347$ ,  $\alpha_p(\text{Si}) = 0.0230$ , and  $\alpha_s(\text{H}) = 0.0483$ )<sup>20</sup>. The TZ2P+R+fd basis (126 CGF's) contains, in addition to the TZ2P+R set, a set of Cartesian f functions on Si ( $\alpha_f(\text{Si}) = 0.320$ ) and a set of Cartesian d functions on H ( $\alpha_d(\text{H}) = 1.0$ )<sup>20</sup>. The cc-pVTZ (96 CGF's) and cc-pVQZ (178 CGF's) basis sets are the correlation consistent polarized valence triple-zeta and quadruple-zeta sets, respectively, of Dunning and co-workers<sup>34,35</sup>, containing pure d, f, and g functions.

While the calculated harmonic frequencies of  $\text{Si}_2\text{H}_2$  bear indications of a multireference problem<sup>24</sup>, the  $t_1$  diagnostic values of coupled cluster theory<sup>36</sup> are around 0.018 for  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$ , suggesting that dibridged disilyne can adequately be described by single-reference-based electron-correlation treatments. Therefore, reference electronic wave function were determined in this study by the single-reference, self-consistent-field (SCF), restricted Hartree-Fock (HF) method<sup>37,38</sup>. Dynamic electron correlation was accounted for by Møller-Plesset perturbation theory through fourth order [MP2, MP3, and MP4(SDTQ)]<sup>38-41</sup>, by the configuration interaction singles and doubles (CISD) method<sup>38,42-43</sup>, and by the coupled-cluster singles and doubles method (CCSD)<sup>41,44,45</sup> augmented, in some cases, with the addition of a perturbative contribution from connected triple excitations [CCSD(T)]<sup>46,47</sup>. In some cases, designated CISD+Q, the Davidson correction<sup>48</sup> was appended to the CISD energy to estimate the unlinked cluster contribution from quadruple excitations. In the cases labeled  $\text{MP}_\infty$ , the exact

correlation energy ( $E_{\text{corr}}$ ) within a given one-particle basis set was estimated by extrapolating the MP series according to the formula  $E_{\text{corr}} = (E_2 + E_3)/(1 - E_4/E_2)$ <sup>49,50</sup> where  $E_n$  represents the  $n$ th-order correction to the electronic energy.

Not all the electrons have been correlated explicitly in the MP, CI and CC calculations: the ten lowest-energy core-like orbitals (corresponding to 1s, 2s, and 2p for Si, and 1s for H) and the two highest-energy virtual orbitals (corresponding to 1s\* of H) were always excluded.

The program packages PSI<sup>51</sup> and Aces II<sup>52</sup> have been utilized for the electronic structure calculations.

Group theory<sup>53-55</sup> has been used to determine the number of geometry parameters (3), and independent quadratic (9) and cubic (20) force constants (see Table I). The symmetry coordinates of dibridged  $\text{Si}_2\text{H}_2$  are listed in Table II. The geometries were optimized by analytic gradient methods (SCF and CISD) until the largest internal coordinate force was smaller than  $10^{-7}$  mdyn (Table III). The DZP SCF and TZ2P CISD cubic force fields were derived from analytic first derivative calculations using appropriate finite difference formulas (Table IV). To avoid complications resulting from the non-zero force dilemma<sup>56</sup> the force fields were evaluated at the respective optimized geometries. Transformation of the anharmonic force fields between the different coordinate systems was performed using the program INTDER<sup>56,57</sup>. Calculation of the spectroscopic constants was performed using well known formulas obtained from second-order perturbation theory<sup>58-61</sup> (Table V). The results concerning the inversion barrier height are given in Table VI.

## IV. Results

### 1. Analysis of the spectra and molecular structure

Extending the first detection of dibridged disilyne by the Lille group<sup>12</sup>, a total of 106 c-type rotational transitions of  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$ , characterized by  $J \leq 38$  and  $K_a \leq 3$ , have been observed in this study (see Table VII).

Owing to the  $C_{2v}$  symmetry of  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$ , its structure is completely determined by three parameters (cf. Table I and III) and a  $r_0$  structure could be deduced from the experimental rotational constants  $A_0$ ,  $B_0$  and  $C_0$ . In order to confirm the molecular identification, this structure has been used to predict the spectra of the other isotopomers  $^{28}\text{Si}(\text{H}_2)^{29}\text{Si}$ ,  $^{28}\text{Si}(\text{H}_2)^{30}\text{Si}$ , and  $^{28}\text{Si}(\text{D}_2)^{28}\text{Si}$ .

The spectra of the  $^{29}\text{Si}$  and  $^{30}\text{Si}$  substituted species were observed in natural abundance (4.70% and 3.09%, respectively), and the frequencies of 19 and 12 transitions were measured (see Table VIII). For  $\text{Si}(\text{D}_2)\text{Si}$ , a total number of 60 lines characterized by  $J \leq 24$  and  $K_a \leq 5$ , have been measured (see Table IX).

The lines of these various isotopomers have been fitted to Watson's A-reduced Hamiltonian<sup>62</sup>. The molecular constants obtained are presented in Table X. They are in good agreement with theoretical values both for  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$  and  $\text{Si}(\text{D}_2)\text{Si}$  (see Table V). They also compare favorably with the ab initio values of Grev and Schaefer<sup>22</sup> and of Hühn et al.<sup>24</sup> in the case of  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$  (Table V). The few larger-than-usual differences between theory and experiment observed for certain centrifugal distortion constants are worth discussing. One of them concerns the very small  $\delta_J$  constant: while the TZ2P CISD and TZ2P+f BD<sup>24</sup> values for  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$  do not have not the correct sign; Grev and Schaefer<sup>22</sup> obtained the good sign at their ANO CCSD(T) level, but their absolute value is two times smaller than the experimental one. Furthermore for  $\text{Si}(\text{D}_2)\text{Si}$ , the TZ2P CISD value of  $\delta_J$  differs from experiment by a factor of 3 and now  $\Delta_{JK}$  does not have the correct sign. These problems should probably be traced back to the occasional sensitivity of the calculated centrifugal distortion constants to small differences in the force fields and in the underlying geometries determined at different levels of theory<sup>63</sup>. Concerning the three sextic centrifugal distortion constants which could be determined experimentally, the agreement between experiment and theory is satisfactory for both species.

Observation of the isotopically substituted forms confirms undoubtedly the identification of  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$  and its dibridged structure (Figure 5). The rotational

constants determined for the four species (Table X) were employed to determine a  $r_s$  substitution structure for  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$ . The structural parameters obtained are compared in Table III with the  $r_0$  and ab initio results. The overall agreement between experiment and theory is remarkably good. Note that the extremely small differences between the  $r_s$  and TZ2P CISD structures are due to a fortuitous error cancellation at this level of theory.

## 2. Barrier to inversion

The "butterfly" structure of  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$  makes possible an inversion-type large amplitude motion. The complete nuclear permutation-inversion (CNPI) group of  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$ , which contains all permutations and permutation-inversions of the two identical nuclei H and Si, is composed of eight operations: E, (12), (ab), (12)(ab),  $E^*$ , (12)\*, (ab)\*, and (12)(ab)\* where operations (12) and (ab) represent the permutation of the two equivalent protons and silicons, respectively, and  $E^*$  is the inversion operation. This group, denoted as  $\mathcal{D}_{2h}(\text{M})$ , is isomorphic with the  $\mathcal{D}_{2h}$  point group, which corresponds to the planar reference configuration of  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$  at the midpoint of the hypothetical tunnelling motion. It contains the subgroup  $\mathcal{C}_{2v}$  which corresponds to the two symmetrically equivalent equilibrium structures of the molecule (see Figure 6). The molecular symmetry group  $\mathcal{C}_{2v}(\text{M})$ , isomorphic with the  $\mathcal{C}_{2v}$  point group, of one of these two equivalent (A) and (B) forms is {E, (12)(ab), (12)\*, (ab)\*}. It contains only the elements of the CNPI group that do not interconvert the two (A) and (B) forms. The reverse correlation table from  $\mathcal{C}_{2v}(\text{M})$  to  $\mathcal{D}_{2h}(\text{M})$

$\mathcal{C}_{2v}(\text{M})$	$\mathcal{D}_{2h}(\text{M})$
$A_1$	$A_g \oplus B_{3u}$
$A_2$	$A_u \oplus B_{3g}$
$B_1$	$B_{1g} \oplus B_{2u}$
$B_2$	$B_{1u} \oplus B_{2g}$

shows that each of the rovibronic states of  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$  can be split into two non-degenerate sublevels by tunnelling between the two (A) and (B) forms.

The nuclear spin wavefunctions of  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$  generate the representation  $3A_g \oplus B_{2u}$ . The usual arguments show that the symmetry of the complete internal wavefunction of  $^{28}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$  can only correspond to either the  $B_{2g}$  or  $B_{2u}$  species. Consequently, only the rotational states belonging to the  $A_{g,u}$  and  $B_{2g,2u}$  symmetry species are populated; the others are missing. The pure rotational spectrum ( $\mu_c$ -type) is that of a rigid asymmetric top with a dipole moment of  $A_u$  species. Using these results and the symmetry species of the rotational levels in  $\mathcal{C}_{2v}(\text{M})$ , one can conclude that no splitting can be observed in this case. For the isotopically substituted  $^{28}\text{Si}(\text{D}_2)^{28}\text{Si}$ , the nuclear spin wavefunctions generate the representation  $6A_g \oplus 3B_{2u}$  and the allowed irreducible representations of the complete internal wavefunction are either  $A_g$  or  $A_u$ . The same sublevels are populated for  $^{28}\text{Si}(\text{D}_2)^{28}\text{Si}$  and no splitting can be observed. For the isotopomers  $^{29}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$  and  $^{30}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$ , the CNPI group  $\mathcal{C}_{2v}(\text{M})$  is  $\{ E, (12), E^*, (12)^* \}$  and the MS group ( $\mathcal{C}_s(\text{M})$ ) of one of the two (A) or (B) form is  $\{ E, (12)^* \}$ , isomorphic to the  $\mathcal{C}_s$  point group. The reverse correlation table from  $\mathcal{C}_s(\text{M})$  to  $\mathcal{C}_{2v}(\text{M})$  :

$\mathcal{C}_s(\text{M})$	$\mathcal{C}_{2v}(\text{M})$
A	$A_1 \oplus B_1$
B	$A_2 \oplus B_2$

shows that the rovibronic states of  $^{29}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$  or  $^{30}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$  are splitted into two non-degenerate sublevels. The nuclear spin wavefunctions generate the representation  $3A_1 \oplus B_2$  and, in that case, there are no missing levels. Then, a splitting is predicted with a 1:3 intensity ratio.

The predicted intensity ratio of the two components of a rotational line  $J'$ ,  $K'_a, K'_c \leftarrow J''$ ,  $K''_a, K''_c$  in  $^{28}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$  and  $^{28}\text{Si}(\text{D}_2)^{28}\text{Si}$  are:

$K''_a$	$K''_c$	$^{28}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$	$^{29}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$ $^{30}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$	$^{28}\text{Si}(\text{D}_2)^{28}\text{Si}$
even or odd	even	0 / 1	1 / 3	0 / 6
even or odd	odd	0 / 3	1 / 3	0 / 3

However, no splitting has been experimentally observed for  $^{29}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$ , and  $^{30}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$ . Then, ab initio calculations have been performed to explain this. State-of-the-art ab initio calculations of barrier heights are known to be highly accurate<sup>64,65</sup>. The one-dimensional inversion coordinate of  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$  was chosen to be the distance between the  $\text{Si}\dots\text{Si}$  and  $\text{H}\dots\text{H}$  midpoints<sup>66</sup>. Consequently, the barrier height of this inversion motion calculated ab initio corresponds to the energy difference between the  $C_{2v}$  equilibrium structure of  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$  and the planar dibridged transition state of  $D_{2h}$  symmetry. Since the TZ2P CISD optimized geometry almost coincides with the *rs* structure of  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$  determined in this study, all single-point barrier height calculations, reported in Table VI were chosen to be performed at this geometry and at the TZ2P CISD optimized  $D_{2h}$  structure (for the latter structure,  $r_{\text{Si-Si}}=2.3641 \text{ \AA}$ , and  $r_{\text{Si-H}}=1.5871 \text{ \AA}$ ). Although the calculated barrier heights differ considerably at the different levels of theory (the largest value,  $7457 \text{ cm}^{-1}$ , was obtained at the 6-31G\* SCF level, while the smallest one,  $3502 \text{ cm}^{-1}$ , at the TZ2P  $\text{MP}\infty$  level), enough data have been collected (see Table VI) to ascertain that the barrier height obtained at the cc-pVQZ CCSD(T) level,  $3947 \text{ cm}^{-1}$ , should be accurate to within  $250 \text{ cm}^{-1}$ . Naturally, this equilibrium value should be corrected for the effects of zero-point vibrations (ZPVE). Assuming a one-dimensional motion, a preliminary estimate of ZPVE is  $+563 \text{ cm}^{-1}$ , based on the TZ2P+f CCSD(T) frequency data of Grev and Schaefer<sup>22</sup>. This means that the final estimate of the effective barrier height of the one-dimensional inversion motion of  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$  is  $4500\pm 300 \text{ cm}^{-1}$ .

To obtain reasonable theoretical estimates of the inversion potential ( $V(x)$ ) and the inversion splittings, restricted geometry optimizations have been

performed at the DZP MP2 level choosing the  $x$  inversion coordinate to be, as before, the distance between the Si...Si and H...H midpoints. The inexpensive DZP MP2 level was chosen as the DZP MP2 bare barrier height, 4245  $\text{cm}^{-1}$ , is at the lower band of the best estimate of the effective barrier height,  $4500 \pm 300 \text{ cm}^{-1}$ . During the restricted geometry optimizations the value of  $q$  was fixed ( $x \in \{0, 1.2\}$ ,  $\Delta x = 0.1 \text{ \AA}$ ). The discrete DZP MP2 energy points can be approximated to better than 2  $\text{cm}^{-1}$  with the following model of inversion potential:  $V(x) = 4247 - 14452x^2 + 7977x^4 + 16430x^6 - 20945x^8 + 10604x^{10} - 2089x^{12}$ , where  $x$  is measured in  $\text{\AA}$  and  $V$  in  $\text{cm}^{-1}$ . The remarkably successful method of discrete variable representations (DVR) has been used to set up the vibrational Hamiltonian in one dimension<sup>70,71</sup>, employing (a) reduced dimensionless coordinates<sup>72</sup>; (b) a Gauss-Hermite basis function set; and (c) an average reduced mass of 0.51 a.m.u. Convergence for the first six eigenvalues is achieved by the time 59 optimized basis functions are used. The following splittings have been determined:  $0^s - 0^a = 0.0239 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1^s - 1^a = 2.12 \text{ cm}^{-1}$ , and  $2^s - 2^a = 62.2 \text{ cm}^{-1}$ . The predicted value for the ground state is large enough to induce observable splittings of the rotational lines. However, experimental observation of this inversion splitting appears to be difficult in view of the low S/N ratio obtained on the  $^{29}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$  and  $^{30}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$  lines observed in natural abundance and of the 1:3 intensity ratio of the two components. Moreover, the good quality of the fit of the measured frequencies (see Table VIII) is not consistent with a large splitting because, in this case, only the center frequency of the doublets should be correctly fitted to Watson's A-reduced Hamiltonian.

## V. Conclusion

The study of a silane plasma by high resolution millimeter wave spectroscopy led to the experimental discovery of dibridged disilyne  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$ . The observation of four different isotopomers  $^{28}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$ ,

and  $^{28}\text{Si}(\text{D}_2)^{28}\text{Si}$  allowed the determination of a substitution structure. The geometry parameters obtained are in very good agreement with their ab initio counterparts. A group theory analysis of a possible inversion motion showed that splitting of the lines with a 1:3 intensity ratio should occur for the  $^{29}\text{Si}$  and  $^{30}\text{Si}$  isotopic monosubstitution. However, no splitting was experimentally detected with our standard sensitivity.

### Acknowledgements

The experimental part of the research, performed in Lille, France, was partially supported by the European Communities through project 892 001 59/OP1 and by the C.N.R.S. (G.D.R. "Physico-Chimie des Molécules Interstellaires"). The authors wish to thank J.C. Guillemin (Laboratoire de Physico-Chimie Structurale, Université de Rennes 1) for synthesizing  $\text{SiD}_4$ , and B. Sombret (Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, Université des Sciences et Technologies de Lille) for recording the infrared spectrum of the deposits.

The theoretical part of the research, performed in Budapest, Hungary, was partially supported by a grant from the Scientific Research Foundation of Hungary (OTKA 2101). Most of the ab initio calculations have been performed on an IBM RS/6000 m560 workstation whose purchase was made possible by a grant from "Catching Up with European Higher Education" (FEFA II/265). The authors wish to thank Prof. G. Lucovsky for allowing us to reproduce figure 4b of G. Lucovsky, R.J. Nemanich and J.C. Knights, Phys. Rev. B, **19**, 2064 (1979), and Dr. V. Szalay for helpful discussions concerning calculation of inversion barriers.



## References

- [1] Y.P. Viala, *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.* **64**, 391 (1986).
- [2] E. Herbst and C.M. Leung, *Astrophys. J. Suppl.* **69**, 271 (1989).
- [3] P. Thaddeus, S.E. Cummins and R.A. Linke, *Astrophys. J.* **283**, L45 (1984).
- [4] J. Cernicharo, C.A. Gottlieb, M. Guélin, P. Thaddeus and J.M. Vrtilik, *Astrophys. J.* **341**, L25 (1989).
- [5] M. Ohishi, N. Kaifu, K. Kawaguchi, A. Murakami, S. Saito, S. Yamamoto, S.I. Ishikawa, Y. Fujita, Y. Shiratori and W.M. Irvine, *Astrophys. J.* **345**, L83 (1989).
- [6] C.A. Gottlieb, J.M. Vrtilik and P. Thaddeus, *Astrophys. J.* **343**, L29 (1989).
- [7] J. Cernicharo, M. Guélin, C. Kahane, M. Bogey, C. Demuynck and J.L. Destombes, *Astron. Astrophys.* **246**, 213 (1991).
- [8] L. Muettterties, "*Boron Hydride Chemistry*" (Academic Press, New-York, 1975).
- [9] M.W. Crofton, M.F. Jagod, B.D. Rehfuss and T. Oka, *J. Chem. Phys.* **91**, 5139 (1989).
- [10] M. Bogey, M. Cordonnier, C. Demuynck and J.L. Destombes, *Astrophys. J.* **399**, 103 (1992).
- [11] E.P. Kanter, Z. Vager, G. Both and D. Zajfman, *J. Chem. Phys.* **85**, 7487 (1986).
- [12] M. Bogey, H. Bolvin, C. Demuynck, and J.L. Destombes, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 413 (1991).
- [13] B. Wirsam, *Theor. Chim. Acta* **25**, 169 (1972).
- [14] P.H. Blustin, *J. Organomet. Chem.* **105**, 161 (1976).
- [15] L.C. Snyder, Z.R. Wasserman and J.W. Muskovitz, *Int. J. Quantum Chem.* **21**, 565 (1982).
- [16] F. Kawai, T. Noro, A. Murakami and K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.* **92**, 479 (1982).

- [17] H. Lischka and H.J. Köhler, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 6646 (1983).
- [18] J. Kalcher, A. Sax and G. Olbrich, *Int. J. Quantum Chem.* **25**, 543 (1984).
- [19] (a) J.S. Binkley, *J. Am Chem. Soc.* **106**, 603 (1986);  
(b) P. Ho, M.E. Coltrin, J.S. Binkley and C.F. Melius, *J. Phys. Chem.* **90**, 3399 (1986).
- [20] D.A. Clabo and H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **84**, 1664 (1986).
- [21] B.T. Colegrove and H.F. Schaefer III, *J. Phys. Chem.* **94**, 5593 (1990).
- [22] R.S. Grev and H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **97**, 7990 (1992).
- [23] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.W. Deutsch and J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **95**, 2433 (1991).
- [24] M.M. Hühn, R.D. Amos, R. Kobayashi and N.C. Handy, *J. Chem. Phys.* **98**, 7107 (1993).
- [25] M. Cordonnier, M. Bogey, C. Demuyne and J.L. Destombes, *J. Chem. Phys.* **97**, 7984 (1992).
- [26] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky and W.T. Vetterling, "*Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing*" (Cambridge University Press, 1986).
- [27] G. Lucovsky, R.J. Nemanich, and J.C. Knights, *Phys. Rev. B* **19**, 2064 (1979).
- [28] R. Robertson and A. Gallagher, *J. Appl. Phys.* **59**, 3402 (1986).
- [29] (a) W.J. Hehre, R. Ditchfield and J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **56**, 2257 (1972);  
(b) P.C. Hariharan and J.A. Pople, *Theor. Chimica Acta*, **28**, 213 (1973);  
(c) P.C. Hariharan and J.A. Pople, *Mol. Phys.* **27**, 209 (1974).
- [30] (a) S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **42**, 1293 (1965);  
(b) S. Huzinaga in "*Approximate Atomic Functions*" (Department of Chemistry Report, University of Alberta, Edmonton, 1971), Vol. 2.
- [31] T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **53**, 2823, (1970).
- [32] T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **55**, 716, (1971).
- [33] A.D. McLean and S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **72**, 5639, (1980)
- [34] (a) T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007, (1989);

- (b) R.A. Kendall, T. H. Dunning and R.J. Terrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- [35] D. Woon and T.H. Dunning, unpublished results.
- [36] T.J. Lee and P.R. Taylor, *Int. J. Quantum Chem, Quantum Chem. Symp.* **23**, 199 (1989).
- [37] C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [38] A. Szabó and N.S. Ostlund "*Modern Quantum Chemistry*" (McGraw-Hill, New York, 1989).
- [39] C. Møller and M.S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [40] (a) R. Krishnan, M.J. Frisch and J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72**, 4244 (1980);  
(b) W.J. Hehre, L. Radom, P.V.R. Schleyer and J.A. Pople "*Ab Initio Molecular Orbital Theory*" (Wiley-Interscience, New York, 1986).
- [41] (a) R.J. Bartlett, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **32**, 359 (1981);  
(b) R.J. Bartlett, C.E. Dykstra and J. Paldus, in "*Advanced Theories and Computational Approaches to the Electronic Structure of Molecules*", edited by C.E. Dykstra (Reidel, 1984), p. 127.
- [42] I. Shavitt in "*Methods in Electronic Structure Theory*", edited by H.F. Schaefer III (Plenum, New York, 1977), p. 189.
- [43] (a) P. Saxe, D.J. Fox, H.F. Schaefer III and N.C. Handy, *J. Chem. Phys.* **77**, 5584 (1982);  
(b) J.P. Goddard, N.C. Handy and H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **71**, 1525 (1979);  
(c) Y. Osamura, Y. Yamaguchi and H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **75**, 2919 (1981).
- [44] S. Kucharski and R.J. Bartlett, *Adv. Quantum Chem.* **18**, 281 (1986).
- [45] (a) G.E. Scuseria, A.C. Scheiner, T.J. Lee, J.E. Rice and H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **86**, 2881 (1987).  
(b) A.C. Scheiner, G.E. Scuseria, J.E. Rice, T.J. Lee and H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **87**, 5361 (1987).

- [46] K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople and M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479 (1989).
- [47] G.E. Scuseria and T.J. Lee, *J. Chem. Phys.* **93**, 5851 (1990).
- [48] S.R. Langhoff and E.R. Davidson, *Int. J. Quantum Chem.* **8**, 61 (1974).
- [49] J.A. Pople, M.J. Frisch, B.T. Luke and J.S. Binkley, *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.* **17**, 307 (1983).
- [50] N.C. Handy, P.J. Knowles and K. Somasundram, *Theoret. Chim. Acta* **68**, 87 (1985).
- [51] PSI 2.0, 1991, PSITECH, Inc., Watkinsville, GA.
- [52] J.F. Stanton, J. Gauss, J.D. Watts, W.J. Lauderdale and R.J. Bartlett, *Int. J. Quant. Chem., Quant. Chem. Symp.* **26**, 879 (1992).
- [53] J.K.G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **41**, 229 (1972).
- [54] X.F. Zhou and P. Pulay, *J. Comput. Chem.* **10**, 935, (1989).
- [55] A.G. Császár, *J. Phys. Chem.* **96**, 7898 (1992).
- [56] W.D. Allen and A.G. Császár, *J. Chem. Phys.* **98**, 2983 (1993).
- [57] W.D. Allen, Program INTDER, Version 1.0, Stanford University, Stanford, CA.
- [58] D. Papousek and M.R. Aliev, "*Molecular Vibrational-Rotational Spectra*" (Elsevier, Amsterdam, 1982).
- [59] M.R. Aliev and J.K.G. Watson in "*Molecular Vibrational-Rotational Spectra*" edited by K.N. Rao (Academic Press, New York, 1985), Vol. 3, p. 1.
- [60] W.D. Allen, Y. Yamaguchi, A.G. Császár, A.D. Clabo Jr., R.B. Remington and H.F. Schaefer III, *Chem. Phys.* **145**, 427, (1990).
- [61] A.D. Clabo Jr., W.D. Allen, R.B. Remington, Y. Yamaguchi and H.F. Schaefer III, *Chem. Phys.* **123**, 427 (1988).
- [62] J.K.G. Watson in "*Vibrational Spectra and Structure*" edited by J.R. Durig (Elsevier, Amsterdam, 1977), Vol. 6, p. 2.
- [63] A.G. Császár and G. Fogarasi, *J. Chem. Phys.* **89**, 7646 (1988).
- [64] W.D. Allen, A.G. Császár and D.A. Horner, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 6834

(1992).

- [65] W.D. Allen, A.L.L. East and A.G. Császàr in "*Structures and Conformations of Non-Rigid Molecules*", edited by J. Laane, M. Dakkouri, B. Van der Veken and H. Oberhammer (Kluwer, Dordrecht, 1993), p. 343.
- [66] D. Gremer and J.A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354 (1975).
- [67] J.C. Light, I.P. Hamilton and J.V. Lill, *J. Chem. Phys.* **82**, 1400 (1985).
- [68] Z. Bacic and J.C. Light, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **40**, 469 (1989).
- [69] V. Szalay, *J. Chem. Phys.* **99**, 1978 (1993).
- [70] D.O. Harris, G.G. Engerholm and W.D. Gwinn, *J. Chem. Phys.* **43**, 1515 (1965).
- [71] A.S. Dickinson and P.R. Certain, *J. Chem. Phys.* **49**, 4209 (1968).
- [72] (a) T.B. Malloy, *J. Mol. Spectrosc.* **44**, 504 (1972).  
(b) T.B. Malloy and W.J. Lafferty, *J. Mol. Spectrosc.* **54**, 20 (1975).

## Table captions

- Table I: Representations of symmetric powers of  $\Gamma_{\text{vib}}$  for dibridged  $\text{Si}_2\text{H}_2$ .
- Table II: Symmetry coordinates for dibridged  $\text{Si}_2\text{H}_2^{\text{a}}$ .
- Table III: Geometries and dipole moments for dibridged  $\text{Si}_2\text{H}_2$ .
- Table IV: Theoretical cubic force fields of dibridged  $\text{Si}_2\text{H}_2$  in symmetry coordinates<sup>a</sup>.
- Table V: *Ab initio* molecular constants of dibridged  $^{28}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$  and  $^{28}\text{Si}(\text{D}_2)^{28}\text{Si}$  and comparison with experiment.
- Table VI: Theoretical barrier heights to inversion of dibridged  $\text{Si}_2\text{H}_2^{\text{a}}$ .
- Table VII: Rotational frequencies of dibridged  $^{28}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$  (in MHz) with the differences  $\Delta f=f_{\text{m}}-f_{\text{c}}$  (in MHz). The standard deviation of the fit is  $\sigma=21$  kHz.
- Table VIII: Rotational frequencies of dibridged  $^{29}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$  and  $^{30}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$  (in MHz) with the differences  $\Delta f=f_{\text{m}}-f_{\text{c}}$  (in MHz). The standard deviations of the fits are  $\sigma=54$  kHz and 61 kHz respectively.
- Table IX: Rotational frequencies of dibridged  $^{28}\text{Si}(\text{D}_2)^{28}\text{Si}$  (in MHz) with the differences  $\Delta f=f_{\text{m}}-f_{\text{c}}$  (in MHz). The standard deviation of the fit is  $\sigma=19$  kHz.
- Table X: Experimental molecular constants of different isotopomers of dibridged  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$ .

## Figure captions

Figure 1: Block diagram of the spectrometer

Figure 2: Algorithm of the numerical treatment

Figure 3: A spectrum before and after data processing with:

-The dibridged Si(H<sub>2</sub>)Si line:  $3_{2,2} \leftarrow 3_{1,2}$  at 449500.642 MHz

-The monobridged Si(H)SiH lines:  $31_{2,30} \leftarrow 30_{2,29}$  at 449534.834 MHz and  
 $31_{4,28} \leftarrow 30_{4,27}$  and  $30_{4,27} \leftarrow 30_{4,26}$  at 449549.032 MHz

Figure 4: a) IR spectrum of a film deposited in our cell. Experimental conditions: T $\approx$  120 K, P(SiH<sub>4</sub>)= 30 mtorr, P(Ar)= 20 mtorr, V $\approx$  3 kV, I $\approx$  10 mA

Note that the noise of this spectrum is mainly due to an imperfect subtraction of the water absorption

b) IR spectrum of an a-Si:H deposit taken from ref. 27

Figure 5: Structure of Si(H<sub>2</sub>)Si : Si-Si= 2.2154 Å, Si-H= 1.6680 Å,  $\angle$ HSiSiH= 104.22°

Figure 6: The two symmetrically equivalent structures

Table I. Representations of symmetric powers of  $\Gamma_{\text{vib}}$  for dibridged  $\text{Si}_2\text{H}_2$

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	Species
$\Gamma_{\text{vib}}$	6	2	2	2	$3 A_1 + A_2 + B_1 + B_2$
$[\Gamma_{\text{vib}}^2]$	21	5	5	5	$9 A_1 + 4A_2 + 4B_1 + 4B_2$
$[\Gamma_{\text{vib}}^3]$	56	8	8	8	$20 A_1 + 12A_2 + 12B_1 + 12B_2$



Table II. Symmetry coordinates for dibridged  $\text{Si}_2\text{H}_2$ <sup>a)</sup>

sym.	no.	internal coordinate	description
a <sub>1</sub>	1	$r_{13} + r_{14} + r_{23} + r_{24}$	SiH str
	2	$\alpha_{132} - \alpha_{324} + \alpha_{241} - \alpha_{413}$	ring bend
	3	$\tau_{1324} - \tau_{3241} + \tau_{2413} - \tau_{4132}$	ring bend
a <sub>2</sub>	4	$r_{13} - r_{14} - r_{23} + r_{24}$	SiH str
b <sub>1</sub>	5	$r_{13} - r_{14} + r_{23} - r_{24}$	SiH str
b <sub>2</sub>	6	$r_{13} + r_{14} - r_{23} - r_{24}$	SiH str

a) The atomic numbering is  $\text{Si}_1(\text{H}_3, \text{H}_4)\text{Si}_2$ . Normalization factors have been omitted. The torsional coordinate,  $\tau_{ijkl}$ , is positive when, viewed in the direction  $k \rightarrow j$ ,  $r_{kl}$  rotates counterclockwise with respect to  $r_{ji}$ .

Table III. Geometries and dipole moments for dibridged Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

	r(Si-Si) (Å)	r(Si-H) (Å)	∠(HSiSiH) (°)	μ (D)	reference
<i>Experiment</i>					
r <sub>0</sub> structure	2.2079	1.6839	103.18		[12]
r <sub>s</sub> structure	2.2154	1.6680	104.22		this work
<i>Theory</i>					
DZP SCF	2.185	1.674	102.1	0.403	this work
TZ2P SCF	2.189	1.679	102.8	0.478	this work
TZ2P CISD	2.214	1.667	103.6	0.427	this work
TZ2P CISD	2.216	1.668	104.0		[21] <sup>a)</sup>
TZ2P+f CCSD(T)	2.222	1.681	106.5	0.343	[22]
TZ2P+f BD	2.1966	1.6654	104.15		[24] <sup>b)</sup>

- a) The small differences between the present TZ2P CISD results and those of Colegrove and Schaefer<sup>21</sup> are due to the different selection of active orbitals for the correlated calculation.
- b) Hühn et al<sup>24</sup> used the Brueckner (BD) variant of coupled cluster theory and a TZ2P+f basis whose TZ2P part is different from the TZ2P basis set used in this study.

Table IV. Theoretical cubic force fields of dibridged Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in symmetry coordinates<sup>a)</sup>

Constant	DZP SCF	TZ2P CISD	Constant	DZP SCF	TZ2P CISD
11	2.078	1.948	223	-2.197	-1.826
12	1.023	0.897	133	-1.494	-1.257
22	1.552	1.337	233	-1.989	-1.550
13	0.658	0.549	333	-2.632	-2.000
23	0.527	0.399	144	-2.759	-2.720
33	0.686	0.503	244	0.049	0.089
44	0.697	0.824	344	0.424	0.403
55	1.302	1.245	155	-3.108	-3.046
66	0.946	0.959	255	-0.799	-0.694
111	-4.565	-4.387	355	-0.354	-0.302
112	-1.829	-1.654	456	-2.851	-2.900
122	-2.265	-2.049	166	-2.656	-2.588
222	-3.110	-2.668	266	0.192	0.287
113	-1.227	-1.071	366	0.181	0.197
123	-1.352	-1.155			

a) Internal coordinate force constants ( $ijk, \{i,j,k \in [1,6]\}$ ) correspond to energy measured in aJ, distances in Å and angles in rad. For the definition of the symmetry coordinates see Table II.

TABLE V. *Ab initio* molecular constants of  $^{28}\text{Si}_2\text{H}_2$  and  $^{28}\text{Si}_2\text{D}_2$  dibridged and comparison with experiment

	$^{28}\text{Si}_2\text{H}_2$				$^{28}\text{Si}_2\text{D}_2$	
	This work TZ2P CISD	Hühn et al. <sup>a)</sup> TZ2P+f BD	Grev and Schaefer <sup>b)</sup> TZ2P+f CCSD(T)	Experiment (This work)	This work TZ2P CISD	Experiment (This work)
A (MHz)	163535.76	163588	159602	157198.8668	82874.73	80575.1920
B (MHz)	7249.37	7364	7192	7281.32647	7139.14	7180.27825
C (MHz)	7169.28	7275	7112	7199.73396	6978.09	7014.32780
$\Delta_J$ (kHz)	5.1352	4.8782	5.420	5.69768	4.6872	5.1716
$\Delta_{JK}$ (kHz)	-52.041	-32.432	-65.13	-61.704	3.804	-1.897
$\Delta_K$ (kHz)	9220.46	8134.8	8980	8844.6	2306.60	2251.58
$\delta_J$ (kHz)	0.002589	0.01434	-0.002132	-0.004247	0.01298	0.00429
$\delta_K$ (kHz)	47.77	43.36	52.32	62.57	42.21	52.40
$\Phi_J$ (Hz)	0.0006	-	-		0.0005	
$\Phi_{JK}$ (Hz)	0.3858	-	-	0.607	0.197	0.281
$\Phi_{KJ}$ (Hz)	-54.31	-	-	-62.1	-16.13	-17.7
$\Phi_K$ (Hz)	1365.6	-	-	1040	178.83	226
$\phi_J$ (Hz)	0.0000	-	-		0.0001	
$\phi_{JK}$ (Hz)	0.1831	-	-		0.1410	
$\phi_K$ (Hz)	15.98	-	-		6.452	

a) Ref. 24.

b) Ref. 22.

TABLE VI. Theoretical barrier heights to inversion of dibridged  $\text{Si}_2\text{H}_2^{\text{a}}$

Basis	$E_{\text{SCF}}$	$\Delta\text{MP2}$	$\Delta\text{MP3}$	$\Delta\text{MP4}$	$\Delta\text{MP}\infty$	$E_{\text{MP}\infty}$	$\Delta\text{CCSD}$	$\Delta\text{CCSD(T)}$	$E_{\text{CCSD(T)}}$	$\Delta\text{CISD}$	$\Delta\text{CISD+Q}$	$E_{\text{CISD+Q}}$
6-31G* (42)	7457	-2582	111	-396	-79	4511	-2414	-344	4699	-1830	-719	4908
DZP (58)	6811	-2566	174	-410	-76	3934	-2352	-378	4081			
TZ2P (84)	6200	-2512	213	-347	-53	3502	-2110	-463	3627	-1611	-603	3900
TZ2P+R (94)	6194	-2489	221	-348	-53	3525	-2083	-459	3652			
cc-pVTZ(96)	6035	-2193	317	-327	-41	3792	-1644	-461	3930			
TZ2P+R+fd (126)	6162	-2173	336	-365	-50	3909	-1650	-458	4054			
cc-pVQZ(178)	5891						-1477	-467	3947			

a) All energy values in  $\text{cm}^{-1}$ . All single point energy calculations were performed at the TZ2P CISD optimized theoretical structures. The  $\Delta\text{MP2}$ ,  $\Delta\text{MP}_n$ ,  $\Delta\text{CCSD}$ ,  $\Delta\text{CCSD(T)}$ ,  $\Delta\text{CISD}$ , and  $\Delta\text{CISD+Q}$  values refer to energy differences  $E_{\text{MP2}}-E_{\text{SCF}}$ ,  $E_{\text{MP}_n}-E_{\text{MP}_{n-1}}$ ,  $E_{\text{CCSD}}-E_{\text{SCF}}$ ,  $E_{\text{CCSD(T)}}-E_{\text{CCSD}}$ ,  $E_{\text{CISD}}-E_{\text{SCF}}$ , and  $E_{\text{CISD+Q}}-E_{\text{CISD}}$ , respectively. The  $E_{\text{SCF}}$ ,  $E_{\text{MP}\infty}$ ,  $E_{\text{CCSD(T)}}$ , and  $E_{\text{CISD+Q}}$  values represent barrier heights obtained at the respective levels of theory.

TABLE VII. Rotational frequencies of dibridged  $^{28}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$  (in MHz) with the differences  $\Delta f=f_m-f_c$  (in MHz). The standard deviation of the fit is  $\sigma=21$  kHz.

J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	$f_m$	$\Delta f$
14	1	14	14	0	14	145737.463( 50)	0.013
13	1	13	13	0	13	146293.790( 50)	-0.004
12	1	12	12	0	12	146811.878( 50)	0.029
11	1	11	11	0	11	147291.294( 50)	0.000
10	1	10	10	0	10	147731.832( 50)	0.003
9	1	9	9	0	9	148133.198( 50)	0.015
8	1	8	8	0	8	148495.142( 50)	0.034
7	1	7	7	0	7	148817.377( 50)	-0.003
5	1	5	5	0	5	149342.165( 50)	-0.033
3	1	3	3	0	3	149706.289( 50)	-0.061
4	1	3	3	0	3	208280.277( 50)	-0.025
6	1	5	5	0	5	237688.293( 50)	0.003
7	1	6	6	0	6	252452.763( 50)	0.012
8	1	7	7	0	7	267257.511( 50)	-0.009
11	2	9	12	1	11	272887.505( 50)	0.007
10	1	9	9	0	9	296988.123( 50)	-0.004
9	2	7	10	1	9	302746.230( 50)	0.027
11	1	10	10	0	10	311914.107( 50)	0.009
8	2	7	9	1	9	321273.440( 50)	-0.054
12	1	11	11	0	11	326880.643( 50)	-0.002
13	1	12	12	0	12	341887.898( 50)	0.004
27	3	25	28	2	27	344708.635( 50)	-0.009
6	2	4	7	1	6	347253.911( 50)	0.062
6	2	5	7	1	7	349529.142( 50)	-0.012
14	1	13	13	0	13	356936.007( 50)	0.007
26	3	23	27	2	25	358312.601( 50)	0.008
5	2	3	6	1	5	362013.187( 50)	-0.008
5	2	4	6	1	6	363720.265( 50)	0.020
16	1	15	15	0	15	387155.536( 50)	0.022
24	3	21	25	2	23	387298.457( 50)	0.013
3	2	1	4	1	3	391414.862( 50)	-0.016
17	1	16	16	0	16	402327.364( 50)	0.014
22	3	19	23	2	21	416270.064( 50)	-0.030
22	3	20	23	2	22	416684.509( 50)	-0.013
18	1	17	17	0	17	417540.876( 50)	-0.021
38	2	37	38	1	37	420154.508( 50)	0.003
36	2	35	36	1	35	423122.673( 50)	-0.024
34	2	33	34	1	33	425938.391( 50)	0.010
32	2	31	32	1	31	428600.519( 50)	0.007
21	3	18	22	2	20	430751.698( 50)	0.040
21	3	19	22	2	21	431099.941( 50)	0.013
30	2	29	30	1	29	431108.150( 50)	0.021
19	1	18	18	0	18	432796.408( 50)	-0.020
28	2	27	28	1	27	433460.389( 50)	0.036
27	2	26	27	1	26	434577.910( 50)	-0.028
26	2	25	26	1	25	435656.364( 50)	-0.016
25	2	24	25	1	24	436695.600( 50)	0.012
24	2	23	24	1	23	437695.474( 50)	-0.004
23	2	22	23	1	22	438655.978( 50)	0.008
22	2	21	22	1	21	439577.000( 50)	0.014
21	2	20	21	1	20	440458.400( 50)	-0.053
20	2	19	20	1	19	441300.283( 50)	-0.021
19	2	18	19	1	18	442102.446( 50)	-0.026

18	2	17	18	1	17	442864.901( 50)	0.004
17	2	16	17	1	16	443587.538( 50)	0.018
16	2	15	16	1	15	444270.301( 50)	0.014
15	2	14	15	1	14	444913.140( 50)	-0.007
20	3	17	21	2	19	445230.895( 50)	-0.013
14	2	13	14	1	13	445516.052( 50)	-0.001
20	3	18	21	2	20	445521.273( 50)	0.023
13	2	12	13	1	12	446078.958( 50)	-0.003
12	2	11	12	1	11	446601.820( 50)	-0.008
11	2	10	11	1	10	447084.610( 50)	-0.008
10	2	9	10	1	9	447527.295( 50)	-0.001
9	2	8	9	1	8	447929.818( 50)	-0.011
20	1	19	19	0	19	448094.257( 50)	0.015
8	2	7	8	1	7	448292.191( 50)	0.001
7	2	6	7	1	6	448614.337( 50)	-0.016
6	2	5	6	1	5	448896.295( 50)	0.000
5	2	4	5	1	4	449138.021( 50)	0.025
4	2	3	4	1	3	449339.436( 50)	-0.003
3	2	2	3	1	2	449500.642( 50)	0.032
2	2	1	2	1	1	449621.499( 50)	0.000
2	2	0	2	1	2	449865.560( 50)	0.001
3	2	1	3	1	3	449988.827( 50)	-0.003
4	2	2	4	1	4	450153.326( 50)	-0.032
5	2	3	5	1	5	450359.283( 50)	-0.005
6	2	4	6	1	6	450606.802( 50)	0.003
7	2	5	7	1	7	450896.100( 50)	-0.006
8	2	6	8	1	8	451227.459( 50)	0.000
9	2	7	9	1	9	451601.146( 50)	-0.001
10	2	8	10	1	10	452017.499( 50)	0.008
11	2	9	11	1	11	452476.856( 50)	0.007
12	2	10	12	1	12	452979.619( 50)	0.003
13	2	11	13	1	13	453526.225( 50)	0.005
14	2	12	14	1	14	454117.131( 50)	0.004
15	2	13	15	1	15	454752.841( 50)	0.004
16	2	14	16	1	16	455433.883( 50)	-0.002
17	2	15	17	1	17	456160.847( 50)	0.005
18	2	16	18	1	18	456934.343( 50)	0.030
19	2	17	19	1	19	457754.943( 50)	0.004
20	2	18	20	1	20	458623.382( 50)	-0.012
21	2	19	21	1	21	459540.395( 50)	0.006
19	3	16	20	2	18	459708.176( 50)	-0.036
19	3	17	20	2	19	459948.155( 50)	0.005
22	2	20	22	1	22	460506.669( 50)	0.002
23	2	21	23	1	23	461523.018( 50)	0.011
24	2	22	24	1	24	462590.202( 50)	-0.016
21	1	20	20	0	20	463434.660( 50)	0.000
25	2	23	25	1	25	463709.142( 50)	-0.004
26	2	24	26	1	26	464880.612( 50)	-0.057
27	2	25	27	1	27	466105.713( 50)	0.016
28	2	26	28	1	28	467385.191( 50)	0.018
29	2	27	29	1	29	468720.086( 50)	0.015
30	2	28	30	1	30	470111.402( 50)	0.005
31	2	29	31	1	31	471560.178( 50)	-0.009

TABLE VIII. Rotational frequencies of dibridged  $^{29}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$  and  $^{30}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$  (in MHz) with the differences  $\Delta f=f_m-f_c$  (in MHz). The standard deviations of the fits are  $\sigma=54$  kHz and 61 kHz respectively.

						$^{29}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$		$^{30}\text{Si}(\text{H}_2)^{28}\text{Si}$	
J	$K_a$	$K_c$	J	$K_a$	$K_c$	$f_m$	$\Delta f$	$f_m$	$\Delta f$
14	1	13	13	0	13	353457.095(200)	0.029	350213.596(200)	0.083
18	1	17	17	0	17	412991.971(200)	-0.049	408751.741(200)	-0.081
20	1	19	19	0	19	443001.097(200)	0.015	438254.011(200)	-0.061
18	2	17	18	1	17	443354.425(200)	0.043	443807.245(200)	0.036
16	2	15	16	1	15	444711.116(200)	-0.027	445119.398(200)	-0.014
14	2	13	14	1	13	445913.727(200)	-0.041	446282.487(200)	-0.024
12	2	11	12	1	11	446961.898(200)	-0.019	447296.156(200)	-0.030
10	2	9	10	1	9	447855.299(200)	0.005	448160.173(200)	0.008
8	2	7	8	1	7	448593.688(200)	0.034		
6	2	5	6	1	5	449176.816(200)	0.023		
5	2	3	5	1	5	450589.328(200)	-0.021		
7	2	5	7	1	7	451107.686(200)	-0.079		
9	2	7	9	1	9	451788.560(200)	0.024	451964.575(200)	0.035
11	2	9	11	1	11	452633.935(200)	0.001	452782.163(200)	-0.004
13	2	11	13	1	13	453646.792(200)	0.030	453761.511(200)	-0.011
15	2	13	15	1	15	454830.483(200)	0.129		
17	2	15	17	1	17	456188.501(200)	-0.072		
19	2	17	19	1	19	457725.775(200)	-0.029		
22	1	21	21	0	21	473174.119(200)	0.008	467914.466(200)	0.069



TABLE IX. Rotational frequencies of dibridged  $^{28}\text{Si}(\text{D}_2)^{28}\text{Si}$  (in MHz) with the differences  $\Delta f=f_m-f_c$  (in MHz). The standard deviation of the fit is  $\sigma=19$  kHz.

J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	$f_m$	$\Delta f$
11	4	7	12	3	9	343629.616(200)	0.004
11	4	8	12	3	10	343631.136(200)	0.056
18	1	17	17	0	17	343771.124( 50)	0.005
9	2	7	8	1	7	345246.737( 50)	0.008
9	2	8	8	1	8	351120.929( 50)	-0.013
10	4	6	11	3	8	357822.116(100)	-0.049
10	2	8	9	1	8	358737.294( 50)	-0.003
19	1	18	18	0	18	359706.556( 50)	-0.001
28	3	26	28	2	26	361876.951( 50)	0.000
24	3	22	24	2	22	364289.985( 50)	0.000
20	3	18	20	2	18	365791.980( 50)	0.002
16	3	14	16	2	14	366635.438( 50)	-0.003
10	3	8	10	2	8	367145.043( 50)	0.001
9	3	7	9	2	7	367177.779( 50)	-0.004
8	3	6	8	2	6	367201.581( 50)	0.004
7	3	5	7	2	5	367218.207( 50)	-0.011
6	3	4	6	2	4	367229.304( 50)	0.005
5	3	3	5	2	3	367236.212( 50)	-0.002
4	3	2	4	2	2	367240.175( 50)	0.020
3	3	1	3	2	1	367242.132(200)	0.015
3	3	0	3	2	2	367243.515(100)	-0.001
4	3	1	4	2	3	367244.366(100)	0.013
5	3	2	5	2	4	367246.010( 50)	-0.001
6	3	3	6	2	5	367248.895( 80)	-0.007
7	3	4	7	2	6	367253.518( 50)	-0.002
8	3	5	8	2	7	367260.438( 50)	-0.004
9	3	6	9	2	8	367270.323( 50)	-0.010
10	3	7	10	2	9	367283.936( 50)	-0.007
15	3	12	15	2	14	367440.322( 50)	0.003
19	3	16	19	2	18	367742.620( 50)	0.023
23	3	20	23	2	22	368308.857( 50)	-0.010
3	3	0	2	2	0	409826.657(200)	0.117
3	3	1	2	2	1	409826.657(200)	-0.163
13	2	12	12	1	12	411358.289( 50)	-0.009
16	5	11	17	4	13	419229.321(100)	0.021
16	5	12	17	4	14	419229.321(100)	-0.031
4	3	1	3	2	1	424019.895(100)	-0.005
4	3	2	3	2	2	424021.287(100)	-0.010
23	1	22	22	0	22	424615.278(100)	-0.016
15	2	13	14	1	13	425236.675( 50)	-0.007
14	2	13	13	1	13	426623.442( 50)	-0.027
15	5	10	16	4	12	433414.229( 50)	0.007
15	5	11	16	4	13	433414.229( 50)	-0.025
5	3	2	4	2	2	438211.728( 50)	0.003
5	3	3	4	2	3	438215.923( 50)	0.011
16	2	14	15	1	14	438372.043( 50)	-0.005
24	1	23	23	0	23	441151.141( 50)	0.000
15	2	14	14	1	14	441971.163( 50)	0.040
14	5	10	15	4	12	447600.028( 50)	0.013
14	5	9	15	4	11	447600.028( 50)	0.032
17	2	15	16	1	15	451462.666( 50)	0.013
6	3	3	5	2	3	452401.172( 50)	0.036
6	3	4	5	2	4	452410.923( 50)	0.022

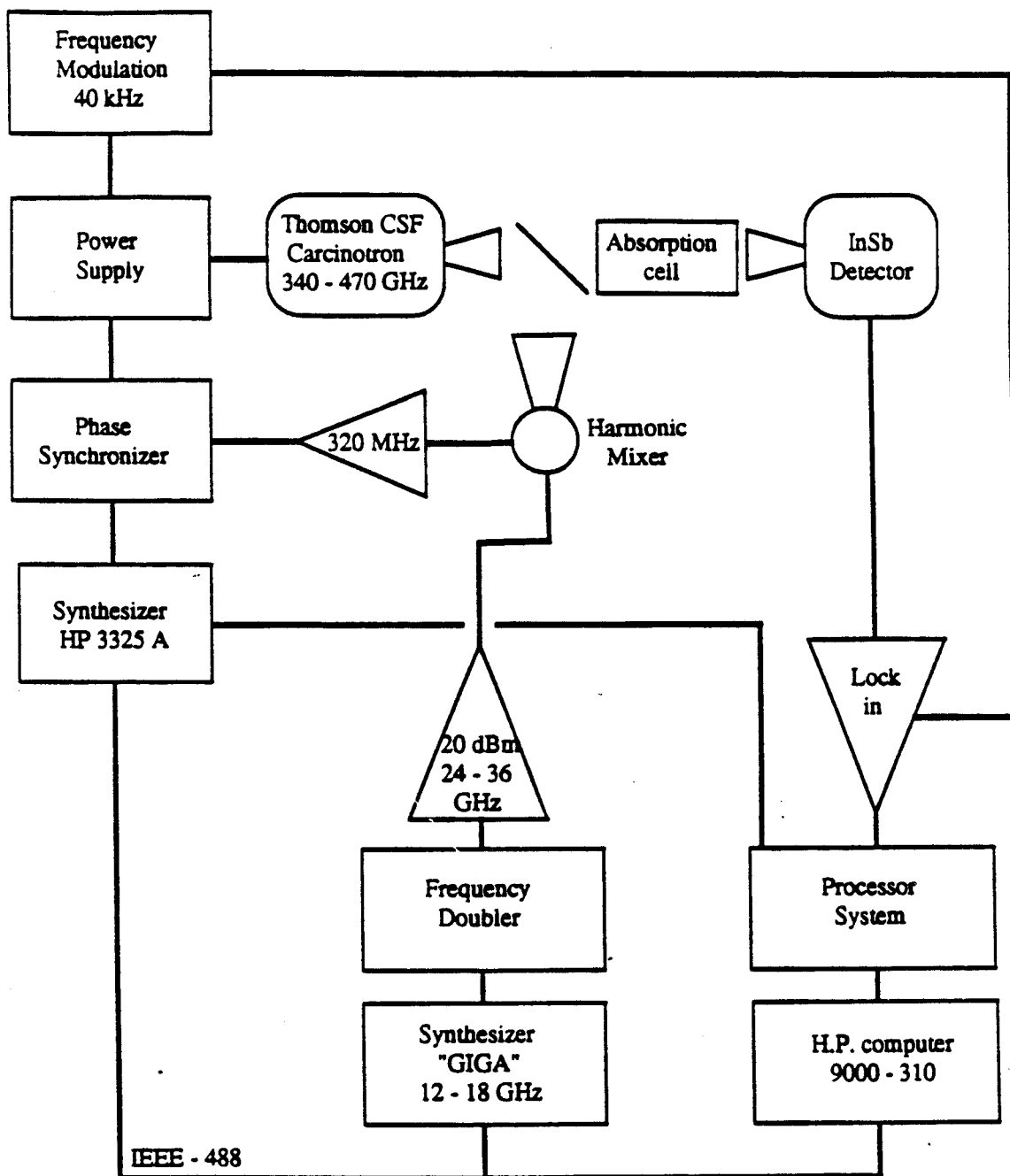
16	2	15	15	1	15	457401.350( 50)	-0.006
25	1	24	24	0	24	457817.379( 50)	0.001
13	5	8	14	4	10	461786.618( 50)	-0.005
13	5	9	14	4	11	461786.618( 50)	-0.017
18	2	16	17	1	16	464513.367( 50)	-0.005
7	3	4	6	2	4	466587.043( 50)	-0.016
7	3	5	6	2	5	466606.524( 60)	-0.052

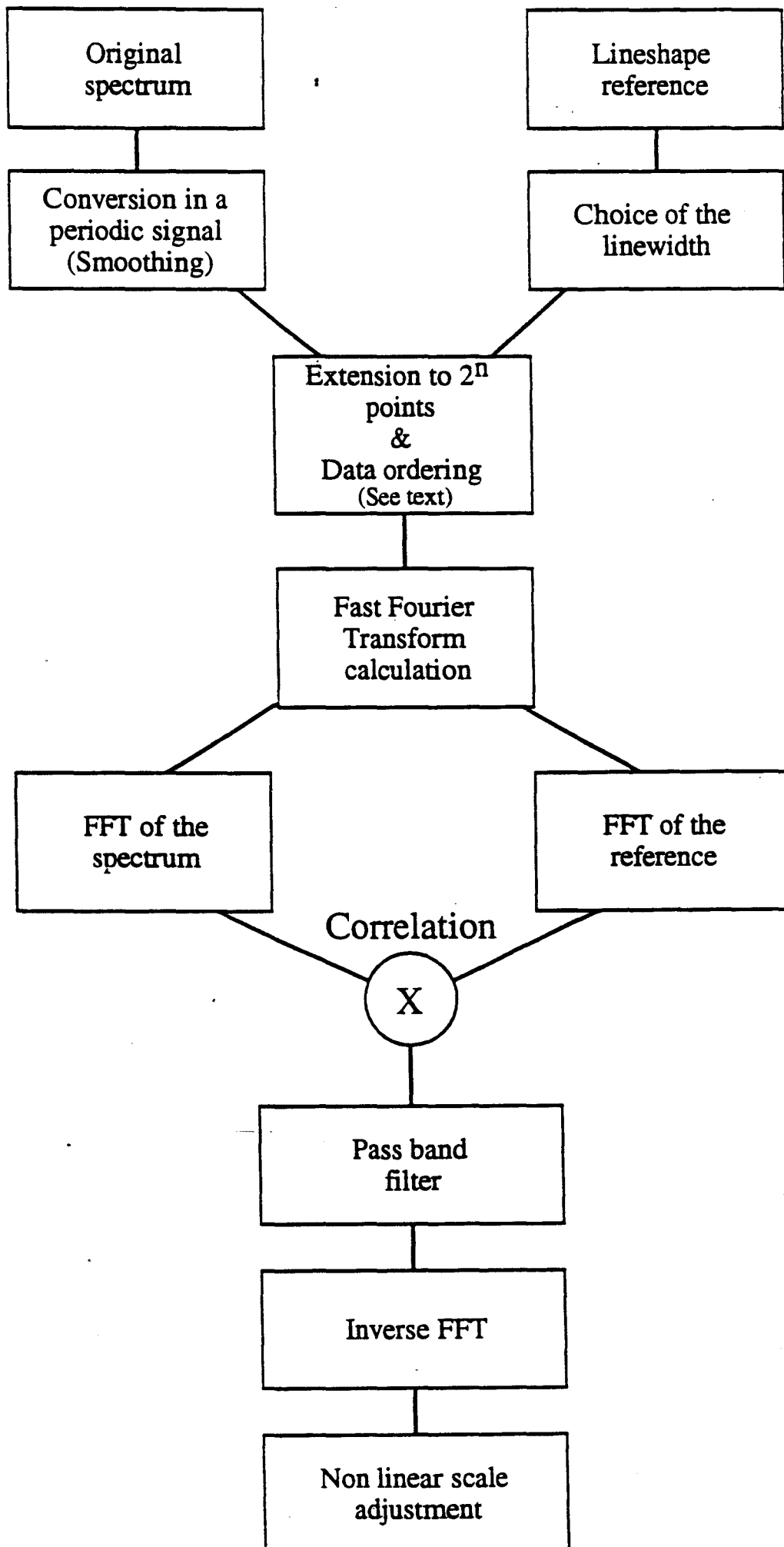
TABLE X. Experimental molecular constants of the different isotopomers of dibridged Si(H<sub>2</sub>)Si.

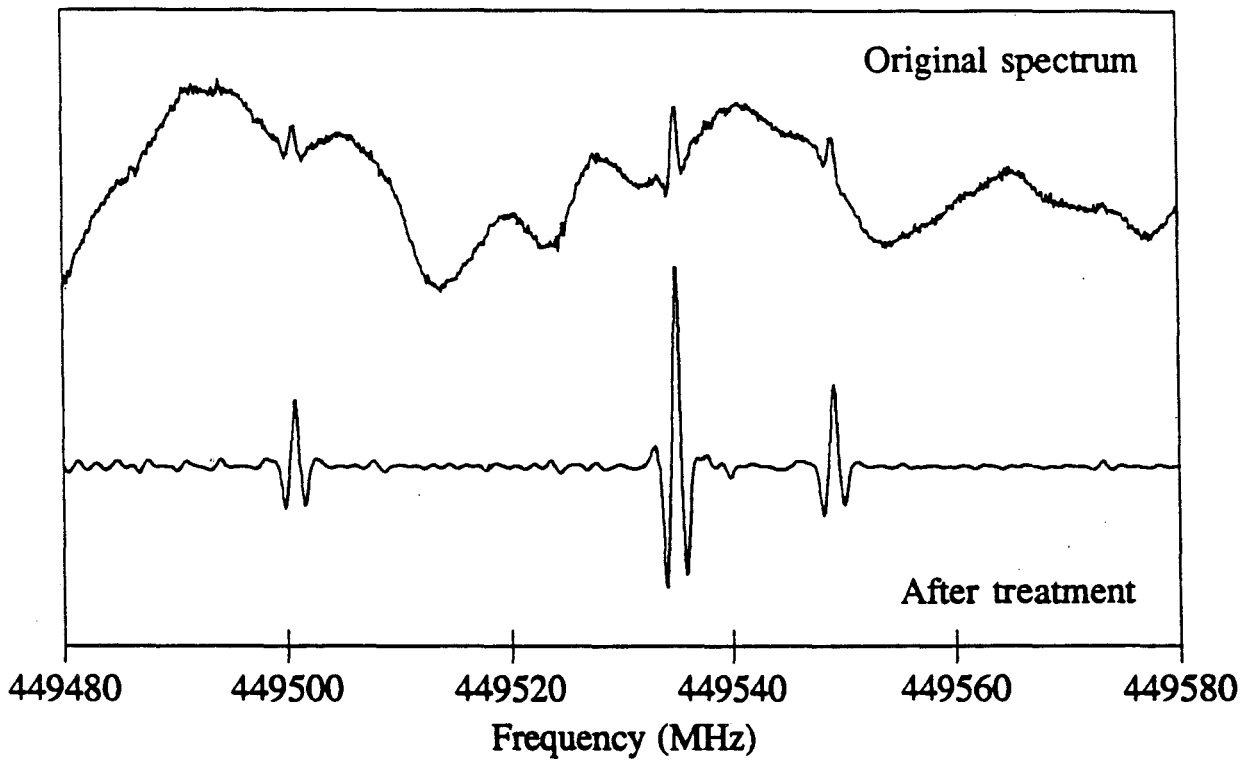
	<sup>28</sup> Si(H <sub>2</sub> ) <sup>28</sup> Si	<sup>29</sup> Si(H <sub>2</sub> ) <sup>28</sup> Si	<sup>30</sup> Si(H <sub>2</sub> ) <sup>28</sup> Si	<sup>28</sup> Si(D <sub>2</sub> ) <sup>28</sup> Si
A (MHz)	157198.8668(76)	157160.5850(91)	157124.909(23)	80575.1920(80)
B (MHz)	7281.32647(75)	7157.9385(30)	7042.8327(34)	7180.27825(75)
C (MHz)	7199.73396(72)	7079.1439(30)	6966.6029(35)	7014.32780(76)
Δ <sub>J</sub> (kHz)	5.69768(84)	5.5162(38)	5.3468(48)	5.1716(11)
Δ <sub>JK</sub> (kHz)	-61.704(17)	-61.829(43)	-61.79(13)	-1.897(21)
Δ <sub>K</sub> (kHz)	8844.6(23)	8844.6 <sup>a</sup> )	8844.6 <sup>a</sup> )	2251.58(79)
δ <sub>J</sub> (kHz)	-0.004247(26)	-0.004247 <sup>a</sup> )	-0.004247 <sup>a</sup> )	0.00429(15)
δ <sub>K</sub> (kHz)	62.57(28)	62.57 <sup>a</sup> )	62.57 <sup>a</sup> )	52.40(11)
Φ <sub>JK</sub> <sup>b</sup> ) (Hz)	0.607(81)	0.607 <sup>a</sup> )	0.607 <sup>a</sup> )	0.281(19)
Φ <sub>KJ</sub> <sup>b</sup> ) (Hz)	-62.1(30)	-62.1 <sup>a</sup> )	-62.1 <sup>a</sup> )	-17.7(11)
Φ <sub>K</sub> <sup>b</sup> ) (kHz)	1.04(17)	1.04 <sup>a</sup> )	1.04 <sup>a</sup> )	0.226(19)
σ (kHz)	21	54	61	19

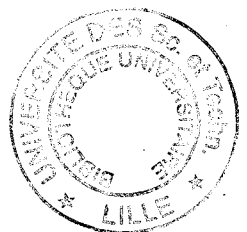
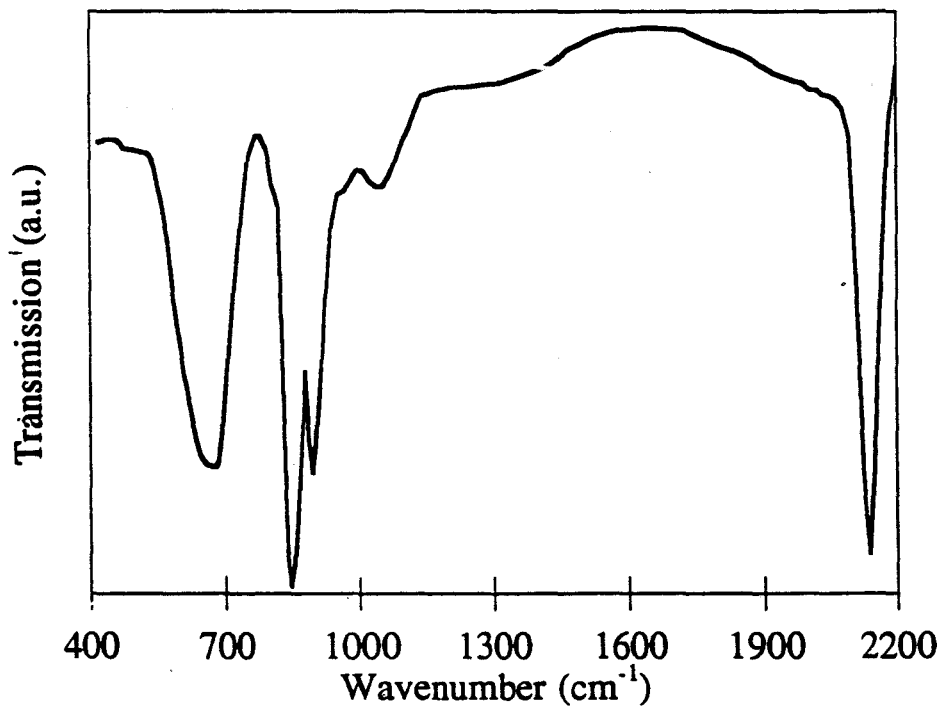
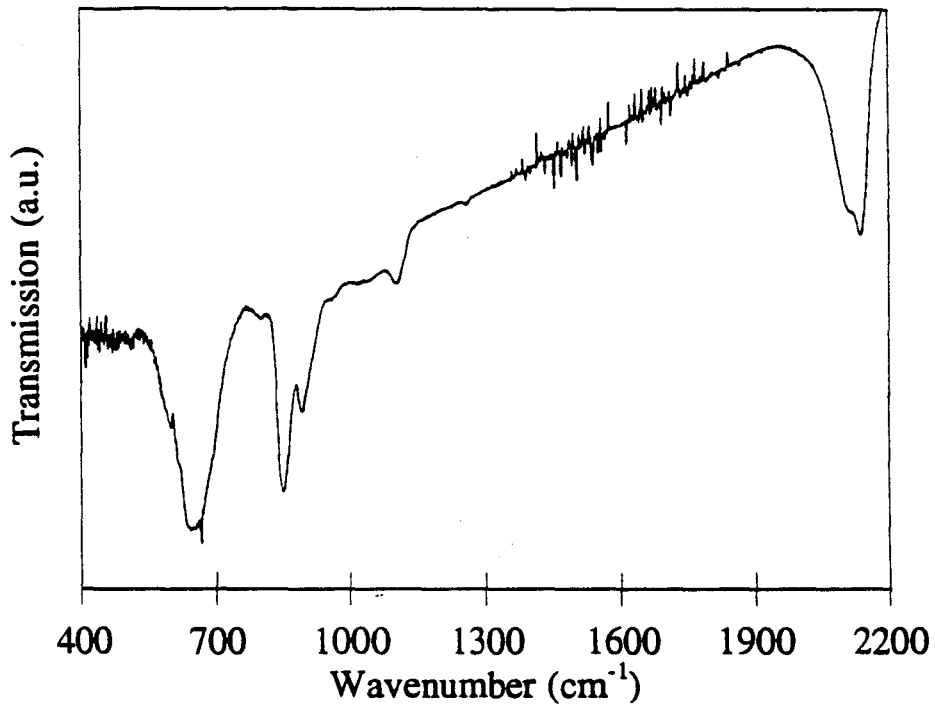
a) These parameters were fixed to the values obtained for <sup>28</sup>Si(H<sub>2</sub>)<sup>28</sup>Si.

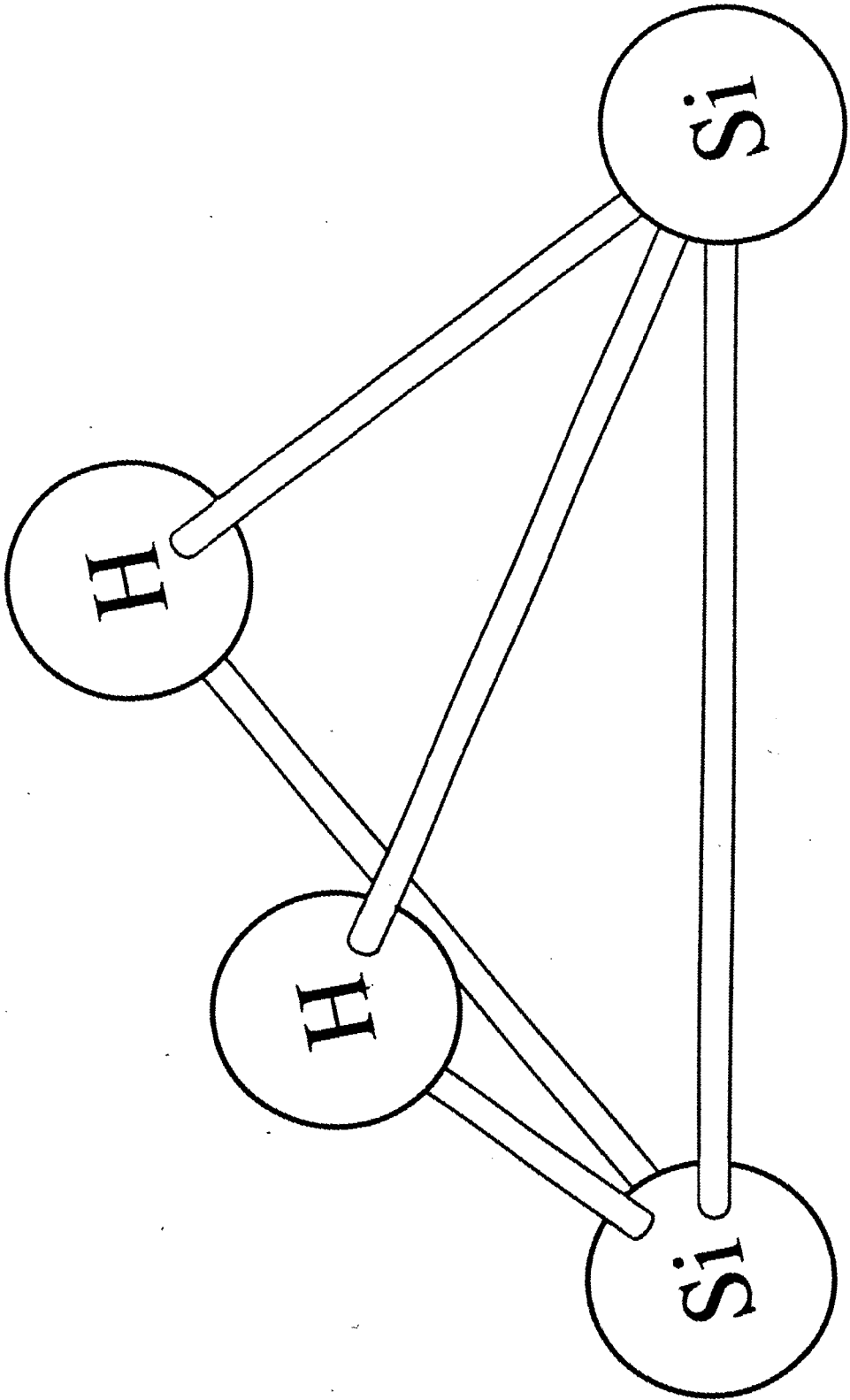
b) Sextic centrifugal distortion constants other than Φ<sub>JK</sub>, Φ<sub>KJ</sub>, and Φ<sub>K</sub> could not be determined and were fixed to zero.





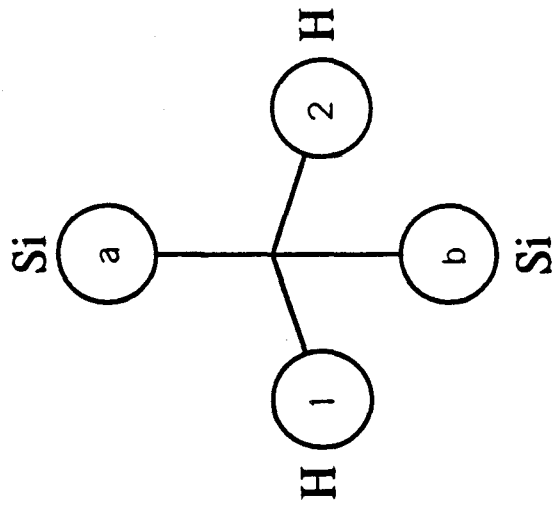








Form (A)



Form (B)

