

S

gen 20004006

S0376
1997
365

N° d'ordre : 2151

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES & TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en

LASERS, MOLECULES & RAYONNEMENT ATMOSPHERIQUE

par

Stéphane BAILLEUX



*Etude par Spectroscopie à Haute Résolution de
Molécules Réactives : Production et Structure
Moléculaire de H_2CSiH_2 et de P_2O .*

Soutenue le 10 décembre 1997 devant la Commission d'Examen

C. Demuynek	Professeur, Université de Lille I	Président
B.P. Winnewisser	Professeur, Université de Giessen	Rapporteur
H. Bürger	Professeur, Université de Wuppertal	Rapporteur
P.B. Davies	Professeur, Université de Cambridge	Examineur
J.M. Flaud	Directeur de Recherches CNRS, Université de Paris XI	Examineur
J.M. Robbe	Professeur, Université de Lille I	Examineur
M. Bogey	Directeur de Recherches CNRS, Université de Lille I	Directeur de Thèse

L'ensemble des travaux s'est déroulé au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, unité associée au C.N.R.S. (U.A. 249) dirigée par le Professeur P. Glorieux à qui j'adresse ici mes remerciements les plus sincères.

J'exprime ma profonde gratitude à Claire Demuynck qui a suivi mes travaux tout au long de mon séjour au laboratoire et qui m'accorde l'honneur de présider ce jury.

Madame B. P. Winnewisser, Professeur à l'Université de Giessen et Monsieur le Professeur H. Bürger, de l'Université de Wuppertal, me font l'honneur de juger mon travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes vifs et sincères remerciements. Je suis aussi pleinement reconnaissant à Monsieur H. Bürger de m'avoir invité quelques mois au Département de Chimie Inorganique de l'Université de Wuppertal qu'il dirige. Ce fut une chance inestimable de m'initier à la Chimie Inorganique ainsi qu'à la Spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier. Je remercie également Messieurs P. B. Davies, Professeur à l'Université de Cambridge, J. M. Flaud, Directeur de Recherches au C.N.R.S. à l'Université de Paris XI ainsi que J. M. Robbe, Professeur à l'Université de Lille I, qui ont accepté de se joindre au jury pour examiner mon travail.

J'exprime ma reconnaissance la plus sincère à Marcel Bogey qui a dirigé ce travail avec Claire Demuynck, ainsi qu'à Jean-Luc Destombes, Hervé Bolvin, Bernard Lemoine, Michel Cordonnier et Adam Walters pour les nombreux conseils et les critiques avisées qu'ils m'ont prodigués pendant mes travaux. Je tiens aussi à souligner que l'enthousiasme et le dynamisme de cette équipe chaleureuse ont largement contribué aux résultats présentés dans cette thèse.

Tout au long de mes travaux, j'ai eu la chance et le plaisir de travailler en compagnie de chercheurs étrangers, en particulier avec Michael Senzlobner, de l'Université de Wuppertal,

qui a réalisé la synthèse des précurseurs chimiques permettant l'aboutissement des recherches sur le silaéthylène. Je remercie également Svata Civiš, de l'Institut J. Heyrovsky de Chimie Physique de Prague (République Tchèque), Misha Tretjakov, de l'Institut de Physique Appliquée de Nizhnii Novgorod (Russie) ainsi que Yuyan Liu, de l'Institut de Physique et de Mathématiques de Wuhan (Chine) pour leurs sympathiques collaborations. Ils trouveront ici l'expression de mon amical souvenir.

Je tiens enfin à remercier vivement Monsieur le Professeur B. Macke, dont la confiance qu'il m'a témoignée m'a permis d'effectuer ces recherches. Sans son appui, les travaux présentés n'auraient jamais pu être réalisés.

"S'étonner de quelque chose, c'est avoir conscience d'une merveille."

M.C. Escher

TABLE des MATIERES

A/ INTRODUCTION	1
B/ Généralités sur le Spectromètre & la Spectroscopie d'Espèces Réactives	7
I. Description du spectromètre :	9
1. Le dispositif expérimental :	9
a. Les sources hyperfréquences :	10
b. La cellule d'absorption :	11
c. Le détecteur et la chaîne de détection :	13
2. Mise en œuvre du spectromètre :	14
a. Recherche du spectre de rotation d'une espèce non identifiée :	14
b. Mesure précise des fréquences de transition :	18
II. Production des espèces réactives :	18
1. Faible concentration des espèces dans l'enceinte de synthèse.	18
2. Conditions expérimentales :	19
a. Les précurseurs chimiques :	19
b. La technique de synthèse :	19
III. L'analyse des spectres :	21
1. Les problèmes d'identification des molécules :	21
2. Identification et analyse des spectres :	21
C/ Résultats Spectroscopiques :	23
C/ I. Spectroscopie du Silaéthylène $H_2C=SiH_2$	25
I. Position du problème :	27
II. Propriétés de symétrie du silaéthylène :	32
1. Groupe ponctuel de symétrie du silaéthylène :	33
2. Poids statistiques de spin nucléaire des niveaux d'énergie de rotation :	35
3. Règles de sélection des transitions permises :	41
4. Cas du silaéthylène mono-deutééré $H_2C=SiHD$:	43

III. Etude expérimentale :	44
1. Mode opératoire de la synthèse chimique de SBO :	44
2. Configuration de la cellule utilisée :	51
3. Recherche expérimentale du spectre rotationnel de $H_2C=SiH_2$:	52
4. Identification du spectre de $H_2C=SiH_2$:	56
5. Discussion sur l'optimisation des conditions expérimentales :	57
6. Conditions expérimentales optimales :	58
7. Production du silaéthylène par thermolyse de SCB et DSCB :	59
8. Production par photolyse et spectroscopie résolue en temps :	60
IV. Détermination de la structure à l'équilibre du silaéthylène :	62
1. Principe utilisé pour prévoir les spectres des espèces isotopiquement substituées :	63
2. Recherche expérimentale du spectre des isotopomères :	65
3. Analyse du spectre du silaéthylène :	66
4. Calcul de la structure géométrique du silaéthylène à l'équilibre :	70
5. Discussion sur la structure à l'équilibre du silaéthylène :	73
V. Etude complémentaire sur le silaéthylène : recherche du spectre infrarouge en phase gazeuse :	75
1. Spectroscopie infrarouge du silaéthylène : aspects théoriques et travaux antérieurs	76
a. Modes normaux de vibration du silaéthylène :	76
b. Fréquences de vibration et intensités d'absorption des bandes :	77
c. Modes de vibration en interaction :	79
2. Recherche expérimentale du spectre infrarouge :	80
a. Dispositif expérimental utilisé :	80
b. Observations et analyse des résultats obtenus :	82
VI. Perspectives :	84
1. Spectroscopie infrarouge du silaéthylène :	84
2. Spectroscopie millimétrique du méthylsilylène H_3C-SiH :	84
3. Spectroscopie millimétrique de $H_2C=XH_2$ ($X = Ge, Sn$ et Pb) :	85
C/ II. Recherche de $O=Si=S$.	87
I. Intérêts et travaux antérieurs :	89
1. Contexte :	89
2. Structures ab initio :	90
II. Recherche expérimentale :	91
1. Conditions expérimentales et précurseurs :	91
2. Observations :	92

C/ III. Spectroscopie de PO et de P₂O.	95
I. Historique des molécules phosphorées du type P_xO_y :	97
II. Dispositif expérimental :	102
1. Quelques propriétés thermodynamiques du phosphore blanc :	102
2. Configuration de la cellule de synthèse :	103
III. Spectroscopie du radical PO dans de multiples états vibrationnels :	106
1. Intérêt :	106
2. Niveaux d'énergie de PO :	106
a. Hamiltonien effectif :	106
b. Règles de sélection :	111
3. Résultats expérimentaux :	112
a. Optimisation des conditions de production :	112
b. Identification des états de vibration :	112
c. Résultats et commentaires sur les observations :	113
d. Structure à l'équilibre du radical :	117
IV. Spectroscopie de P₂O :	118
1. Description théorique des niveaux d'énergie de P ₂ O :	118
a. Structure des isomères stables :	118
b. Etude théorique de P ₂ O dans sa configuration linéaire :	119
i) Modes normaux de vibration de P ₂ O :	119
ii) Dédoublment I :	119
iii) Expression des niveaux d'énergie rotationnelle et règles de sélection :	120
iv) Résonance de Fermi :	123
2. Etude expérimentale :	126
a. Recherche du spectre et identification de la molécule :	126
b. Conditions de production optimales :	131
3. Analyse spectroscopique :	133
a. Identification des niveaux vibrationnels observés :	133
b. Etats perturbés par la résonance de Fermi :	144
c. Perspectives :	148
D/ Conclusion	149
E/ ANNEXE A	157
F/ ANNEXE B	175

<i>G/ ANNEXE C</i>	183
<i>H/ ANNEXE D</i>	189
<i>I/ Références Bibliographiques</i>	191

LISTE des FIGURES

Figure 1 : Dispositif expérimental du spectromètre - Source : carcinotron Thomson CSF.....	15
Figure 2 : Dispositif expérimental du spectromètre - Source : carcinotron russe (Istok).	16
Figure 3 : Dispositif expérimental du spectromètre - Source : synthétiseur de fréquence russe (Kvarz).....	17
Figure 4 : Symétries et axes principaux d'inertie du silaéthylène.....	34
Figure 5 : Synthèse du 1,1-dichloro-1-silacyclohexa-2,4-diène.	46
Figure 6 : 1 ^{ère} distillation du 1,1-dichloro-1-silacyclohexa-2,4-diène.	47
Figure 7 : Distillation principale du 1,1-dichloro-1-silacyclohexa-2,4-diène.....	48
Figure 8 : Configuration de la cellule de synthèse du silaéthylène.	53
Figure 9 : Thermolyse de SBO.....	54
Figure 10 : Optimisation des conditions aboutissant à la synthèse du silaéthylène.....	58
Figure 11 : Photolyse à 193 nm de SBO.....	61
Figure 12 : Fréquences de vibration fondamentales (anharmoniques) du silaéthylène.	80
Figure 13 : Cellule utilisée pour la recherche du spectre infrarouge de H ₂ C=SiH ₂	81
Figure 14 : Précurseurs potentiels de OSiS.....	91
Figure 15 : Photographie de la chimiluminescence produite par l'oxydation du phosphore blanc.	104
Figure 16 : Configuration de la cellule de synthèse des oxydes de phosphore PO et P ₂ O.	105
Figure 17 : Diagrammes des niveaux d'énergie et transitions permises du radical PO.....	111
Figure 18 : Transition $\Delta F = 0$ dans l'état $v = 0$, $^2\Pi_{1/2}$ ($\nu = 370616,356$ MHz).	114
Figure 19 : Dédoublément de structure hyperfine dans l'état $v = 0$ (458080,025 et 458081,997 MHz).....	114
Figure 20 : Transition dans l'état $v = 6$, $^2\Pi_{3/2}$ ($\nu = 440484,307$ MHz).....	115
Figure 21 : Structures géométriques des isomères stables de P ₂ O (CCSD(T)/cc-pVTZ).....	118

Figure 22 : Diagramme des valeurs effectives des constantes rotationnelles (en MHz) de P ₂ O dans divers états vibrationnels.....	130
Figure 23 : Transition J : 47 ← 46 à 367073,719 MHz de P ₂ O dans l'état (0 0 ⁰ 0).....	132
Figure 24 : Transition J : 47 ← 46 à 373198,004 MHz de P ₂ O dans l'état vibrationnel (0 0 ⁰ 1).....	132

LISTE des TABLES

Table 1 : Paramètres de structure et constantes moléculaires de $\text{H}_2\text{C}^{28}\text{SiH}_2$ (CCSD(T)/TZ2Pf).....	33
Table 2 : Table de caractères du groupe ponctuel de symétrie C_{2v}	35
Table 3 : Classification des niveaux de rotation selon les R.I. de C_{2v} pour un rotateur asymétrique allongé.	36
Table 4 : Caractères des représentations engendrées par les fonctions d'ondes de spin de 2 protons interchangeables.....	37
Table 5 : Caractères des représentations engendrées par les fonctions d'ondes de spin de 2 deutériums interchangeables.....	39
Table 6 : Poids statistiques de spin nucléaire des niveaux de rotation de H_2CSiH_2	41
Table 7 : Poids statistiques de spin nucléaire des niveaux de rotation de H_2CSiD_2 et D_2CSiH_2	41
Table 8 : Constantes rotationnelles estimées (MHz) utilisées dans les prévisions des spectres des isotopomères du silaéthylène.....	64
Table 9 : Constantes moléculaires expérimentales de sept isotopomères du silaéthylène dans leur état fondamental de vibration.....	69
Table 10 : Constantes rotationnelles déterminables de Watson, à l'équilibre, moment d'inertie à l'équilibre et défaut de planéité Δ_0 et Δ_e pour chaque isotopomère du silaéthylène observé.....	71
Table 11 : Constantes moléculaires théoriques à l'équilibre (A_e , B_e , C_e) ^a et dans l'état fondamental de vibration (A_0 , B_0 , C_0) (MHz) de neuf isotopomères du silaéthylène ainsi que les constantes d'interaction de rotation-vibration ^b (MHz) et les défauts d'inertie Δ_0 (uma Å^2).....	72
Table 12 : Structure à l'équilibre expérimentale et théorique ^a de $\text{H}_2\text{C}=\text{SiH}_2$	73
Table 13 : Classification des modes normaux de vibration du silaéthylène selon la symétrie des représentations irréductibles du groupe C_{2v}	76

Table 14 : Fréquences de vibration (cm^{-1}) et intensités (km.mol^{-1}) des bandes infrarouges théoriques comparées aux fréquences et intensités expérimentales	78
Table 15 : Longueur théorique de la liaison double dans quelques éthylènes substitués.	86
Table 16 : Structures, énergies et constantes rotationnelles des formes linéaire et triangulaire de OSiS (MP2/6-311G**).	90
Table 17 : Dépendances vibrationnelles des constantes moléculaires de PO (en MHz, exceptées ν et A en cm^{-1}) ^a . Ecart type de la régression : 18,9 kHz.....	116
Table 18 : Paramètres moléculaires de P_2O dans l'état électronique $\tilde{X}^1\Sigma^+$ (CCSD(T)/cc-pVTZ).....	122
Table 19 : Fréquences harmoniques de vibration, constantes d'anharmonicité et quelques transitions de vibrations de P_2O (cm^{-1}).	123
Table 20 : Comparaison des valeurs effectives expérimentales avec celles calculées (MHz) des constantes de rotation dans divers états de vibration.	129
Table 21 : Constantes moléculaires effectives et "vraies" pour chaque état vibrationnel de P_2O identifié.	140
Table 22 : Constantes moléculaires qui apparaissent dans le développement des constantes rotationnelle, de distorsion centrifuge et de dédoublement ℓ	141
Table 23 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques des constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge pour les états vibrationnels ($2\ 1^1\ 0$), ($0\ 1^1\ 2$) et ($1\ 1^1\ 1$).	142
Table 24: Constantes moléculaires non perturbées dans les niveaux de vibration ($2\ 0^0\ 0$), ($0\ 0^0\ 1$), ($2\ 1^1\ 0$) et ($0\ 1^1\ 1$). Les différences d'énergie vibrationnelle non perturbée entre les états en résonance et les constantes cubique de force anharmonique sont également présentées.	144
Table 25 : Transitions (en MHz) de $\text{H}_2^{28}\text{SiCH}_2$ ($\Delta\nu = \nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}$).....	159
Table 26 : Transitions (en MHz) de $\text{H}_2^{29}\text{SiCH}_2$ ($\Delta\nu = \nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}$).....	163
Table 27 : Transitions (en MHz) de $\text{HD}^{28}\text{SiCH}_2$ ($\Delta\nu = \nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}$).....	164
Table 28 : Transitions (en MHz) de $\text{D}_2^{28}\text{SiCH}_2$ ($\Delta\nu = \nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}$).....	167
Table 29 : Transitions (en MHz) de $\text{D}_2^{29}\text{SiCH}_2$ ($\Delta\nu = \nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}$).....	170
Table 30 : Transitions (en MHz) de $\text{H}_2^{28}\text{SiCD}_2$ ($\Delta\nu = \nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}$).....	171
Table 31 : Transitions (en MHz) de $\text{H}_2^{29}\text{SiCD}_2$ ($\Delta\nu = \nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}$).....	173

Table 32 : Fréquences (MHz, $\Delta\nu = \nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}$) du radical PO observé dans des états de vibrations fortement excités.....	177
Table 33 : Fréquences (en MHz) de P ₂ O mesurées dans l'état vibrationnel excité (1 0 ⁰ 1) ^a	185
Table 34 : Fréquences de P ₂ O dans l'état fondamental de vibration.	185
Table 35 : Transitions (MHz) de P ₂ O dans les états vibrationnels excités par un quantum.....	186
Table 36 : Transitions (MHz) de P ₂ O dans les états de vibration excités par deux quanta.	187
Table 37 : Transitions (MHz) de P ₂ O dans des états de vibration excités par trois quanta.	188

A/ INTRODUCTION

Les molécules réactives jouent un rôle important dans une grande variété de processus physico-chimiques parfois mal connus et souvent à caractère interdisciplinaire. En particulier, l'identification dans le milieu interstellaire d'une centaine de molécules, dont certaines à très courte durée de vie dans les conditions terrestres, révèle l'existence en son sein d'une chimie assez surprenante et plus complexe que celle que l'on imaginait il y a maintenant plus d'une trentaine d'années. On y observe d'ailleurs une déplétion en éléments lourds, principalement pour les éléments P, Si, Al, Mg, Fe, ... Les molécules réactives interviennent également en tant qu'intermédiaires de réactions chimiques. C'est le cas, par exemple, dans les processus de déposition de films minces par les techniques CVD ("Chemical Vapour Deposition") ou encore PECVD ("Plasma Enhanced CVD"). Ces procédés concernent en particulier des dépôts à base de silicium ou de germanium, éléments d'importance fondamentale dans l'industrie de l'électronique.

Or, s'il y a eu de nombreuses études réalisées sur des molécules composées d'éléments de la première ligne (Li à Ne) de la classification périodique de Mendeleïev, il n'existe cependant que peu de données expérimentales disponibles sur les espèces instables (neutres ou ions moléculaires, radicaux libres) constituées d'atomes des lignes suivantes, et en particulier de la seconde ligne. Comme le souligne Kutzelnigg [KUT84], les éléments de la première ligne ont une configuration électronique dans leur état fondamental qui se distingue singulièrement de celle des atomes des lignes suivantes. La nature d'une liaison chimique dépendant directement de la structure électronique des atomes constitutifs d'une molécule, les disparités entre ces éléments se répercutent naturellement dans les propriétés structurales, électroniques et chimiques des molécules dans lesquelles ils sont présents.

La compréhension, au moins qualitative, de la nature de la liaison chimique est l'un des objectifs principaux de la chimie théorique. L'établissement d'une liaison chimique est un processus très complexe et difficile à décrire simplement. On peut cependant considérer avec une bonne approximation que le recouvrement des orbitales atomiques est responsable de la liaison chimique.

La différence entre les éléments de la première ligne et ceux des suivantes se situe essentiellement au niveau des électrons de valence : Kutzelnigg [KUT84] a calculé au niveau SCF (avec corrections relativistes) que les orbitales s et p des électrons de valence pour les éléments Li à F occupent sensiblement une même région de l'espace, tandis que les orbitales p des éléments des lignes suivantes ont une extension spatiale beaucoup plus importante que celle des électrons s. La raison essentielle provient du pseudopotentiel moyen créé par les électrons de cœur, auquel sont soumis les électrons de valence. En effet, les orbitales atomiques des électrons de cœur des éléments Li à Ne sont de type s seulement (donc totalement symétriques), tandis que les cœurs des éléments des lignes supérieures contiennent des orbitales de type s et p (ces dernières détruisant la symétrie de la densité électronique de cœur). L'hybridation des orbitales est donc favorisée lorsqu'il s'agit d'éléments de la première ligne. Ces différences impliquent aussi que les liaisons simples entre éléments de la première ligne sont faibles (à cause de la répulsion entre paires d'électrons non appariés: c'est la répulsion de Pauli), tandis que les liaisons multiples entre ces éléments sont fortes. Au contraire, les éléments des lignes suivantes ont une faible aptitude à offrir des liaisons multiples, et lorsqu'elles se produisent, elles sont faibles, donc instables. Ceci est particulièrement vrai pour les éléments des colonnes 13 à 17 : N_2 possède une liaison triple chimiquement stable, tandis que dans la molécule P_4 (de structure tétraédrique) par exemple, c'est une liaison simple qui est favorisée (la triple liaison dans P_2 est chimiquement instable). Un autre exemple marquant est représenté par les différences de structure entre molécules siliciées et carbonées : le silicium n'a pas la même aptitude que le carbone à former des liaisons doubles ou triples. D'autres disparités entre ces éléments peuvent expliquer cette diversité de comportement chimique, comme l'énergie des orbitales s et p, plus faible dans les atomes de la première ligne. En fait, les différences de propriétés chimiques étant faiblement marquées entre les éléments de la seconde ligne et ceux des suivantes, il faudrait considérer les éléments Li à Ne comme atypiques.

Ces différences impliquent dans quelques cas des changements notables et surprenants de structure géométrique et électronique. Tel est le cas par exemple entre l'acétylène C_2H_2 (de structure linéaire) et le disilyne Si_2H_2 [BOG91] (dont deux configurations ont été mises en évidence : l'une plane, simplement pontée et la seconde non plane, doublement pontée).

Déterminer avec une excellente précision et par des méthodes ab initio les propriétés structurelles et électroniques des molécules impliquant certains des éléments de la seconde

ligne de la table périodique constitue donc un objectif important pour les chimistes théoriciens. Il est maintenant établi que les électrons de cœur ont une importance non négligeable, au même titre que la corrélation électronique.

Il est donc essentiel, pour répondre à un besoin croissant de données spectroscopiques, d'entreprendre l'étude au laboratoire de petites molécules dont le squelette contient certains des éléments de la seconde ligne. L'intérêt principal sera la détermination de la structure moléculaire qui permettra, entre autres, de vérifier la qualité des calculs de chimie théorique. La connaissance des spectres de ces espèces conduira à une meilleure compréhension des mécanismes complexes dans lesquelles elles sont impliquées.

La spectroscopie millimétrique (spectroscopie à très haute résolution) est une technique très bien adaptée à la caractérisation d'espèces moléculaires réactives. En effet, elles sont généralement produites en faible concentration et leur détection nécessite un spectromètre d'une grande sensibilité.

Dans une première partie, nous décrirons brièvement les performances générales du spectromètre, ainsi que les problèmes liés à la production d'espèces réactives et à l'identification de leurs spectres rotationnels. L'apport de l'extension du domaine de fréquence accessible jusqu'au térahertz sera illustré, entre autres, par quelques résultats originaux sur le complexe ionique ArH_3^+ et par la première détection du spectre millimétrique d'un ion négatif, SH^- .

La deuxième partie regroupe les résultats spectroscopiques obtenus. Dans le cadre décrit précédemment, nous nous sommes tout d'abord intéressés à la recherche du spectre à très haute résolution du silaéthylène $\text{H}_2\text{C}=\text{SiH}_2$, analogue monosilicé de l'éthylène, en vue de déterminer sa structure géométrique. Cette molécule parente des silaalcènes a été identifiée pour la première fois dans une matrice d'argon à 10 K par le groupe de Maier [MAI81]. Les nombreuses tentatives entreprises pour observer son spectre en phase gazeuse s'étaient toutes soldées par des échecs en raison de la forte instabilité chimique de la double liaison SiC . Nos travaux sont relatifs à la première identification en phase gazeuse de $\text{H}_2\text{C}=\text{SiH}_2$ par l'intermédiaire de son spectre millimétrique. Ils ont été réalisés en collaboration avec le Département de Chimie Inorganique de l'Université de Wuppertal (Allemagne), dirigé par le

Prof. H. Bürger. Ils ont conduit à la détermination de la structure géométrique de cette molécule, et en particulier de la longueur de la double liaison SiC. Les résultats sont comparés avec les calculs ab initio effectués à un haut niveau théorique.

Nous avons entrepris ensuite la recherche du spectre de P_2O , analogue phosphoré de N_2O . En effet, bien que la chimiluminescence provoquée par la combustion du phosphore blanc (P_4) soit un phénomène connu depuis très longtemps, les mécanismes conduisant à l'oxydation de P_4 restent pour la plupart inconnus : seuls, quelques oxydes phosphorés instables ont été identifiés. Il s'agit pour l'essentiel de PO [KAW83] et de PO_2 [KAW85]. Dans le cadre de l'étude de la combustion de P_4 , nous avons initialement observé des états de vibration excités du radical PO. La concentration d'oxygène relativement à celle de la vapeur de P_4 est déterminante pour l'espèce réactive produite en majorité par l'oxydation du phosphore. Grâce à l'ajustement de la pression partielle d'oxygène, nous avons été en mesure d'identifier le spectre millimétrique de P_2O . La forte exothermicité produite par l'oxydation de P_4 [MEL71] a une nouvelle fois conduit à l'observation de nombreux états de vibration de P_2O , 13 au total. Le spectre rotationnel obtenu, assez complexe, n'a pu être interprété que par l'aide apportée par des calculs ab initio effectués à un haut niveau théorique par A.G. Császár (Université de Budapest). Ces résultats ont par ailleurs confirmé l'observation de la bande ν_3 de P_2O par le groupe de P.B. Davies (Université de Cambridge).

***B/ Généralités sur le
Spectromètre & la
Spectroscopie d'Espèces
Réactives***

En raison de leur très forte réactivité chimique, les espèces moléculaires instables, neutres ou ionisées, sont produites généralement en faible concentration. La détection et l'identification de telles espèces requièrent par conséquent l'utilisation d'un spectromètre extrêmement sensible. Dans ce chapitre, nous décrirons dans un premier temps l'appareillage expérimental utilisé pour caractériser par spectroscopie millimétrique les espèces réactives. Nous présenterons ensuite les méthodes de production utilisées et nous aborderons une description des difficultés que l'on rencontre dans l'analyse et dans l'identification du spectre de rotation de molécules à courte durée de vie.

I. Description du spectromètre :

1. Le dispositif expérimental :

Le spectromètre millimétrique utilisé pour nos études expérimentales bénéficie naturellement de tous les avantages acquis à la suite des travaux entrepris par M. Cordonnier lors de sa thèse de doctorat [COR94]. Ce spectromètre permettait d'explorer la gamme de fréquences de 150 GHz à 475 GHz. L'évolution des besoins spectroscopiques a conduit à l'acquisition de nouvelles sources submillimétriques de fabrication russe (Istok) ainsi que d'un synthétiseur de fréquence numérique également russe (Kvarz). Celles-ci sont maintenant opérationnelles et leurs mises en service ont permis d'étendre considérablement la gamme du spectromètre. Celui-ci permet maintenant l'investigation des spectres moléculaires sur une très large gamme de fréquence, pratiquement sans aucune zone noire, depuis 150 GHz jusqu'à 940 GHz. Dès la mise en service de ces sources, de nouveaux résultats ont pu être obtenus à la fois sur les molécules stables NH_3 [KRU96] et l'isobutane $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ [PRI97], ainsi que sur les espèces instables SO [BOG97] et le complexe ionique $\text{Ar}\cdot\text{H}_3^+$ [BAI97c]. Leur principe de fonctionnement ne diffère pas notablement des sources habituelles. Par conséquent, seules la structure globale du spectromètre ainsi que ses caractéristiques essentielles sont ici présentées.

On identifie trois éléments qui constituent le spectromètre :

- la source hyperfréquence (ondes millimétriques et submillimétriques).
- la cellule d'absorption du rayonnement et de synthèse des espèces moléculaires.
- le détecteur, couplé à la chaîne de détection et d'amplification des signaux.

a. Les sources hyperfréquences :

Le laboratoire est équipé de multiples sources émettant chacune dans une gamme de fréquences qui lui est spécifique. On distingue :

- Les klystrons (Varian) :

Les différents klystrons équipant le laboratoire émettent dans la gamme 48 - 84 GHz. Ils sont couplés à un multiplicateur de fréquence commercial (Custom Microwave) équipé de diodes Schottky (Faran), qui par génération d'harmoniques permettent de couvrir la gamme 150 - 300 GHz (rang d'harmonique 2 à 4). La puissance qu'ils délivrent, avant multiplication, peut atteindre quelques centaines de mW.

- 2 carcinotrons (Thomson CSF) :

Ils couvrent la gamme 340-475 GHz, avec une puissance disponible de l'ordre de 20 mW.

- Les carcinotrons russes (Istok) :

Trois tubes ont été acquis. Ils couvrent les gammes de longueur d'onde suivantes :

- 258-375 GHz. Puissance disponible : 34 mW.
- 490-675 GHz. Puissance disponible : 1,8 mW.
- 700-940 GHz. Puissance disponible : 1,3 mW.

- Un synthétiseur de fréquence numérique russe (Kvarz) :

Le rôle principal de ce synthétiseur consiste à servir de référence pour stabiliser en phase les tubes russes. Sa gamme d'émission, comprise entre 78 et 118 GHz, sa résolution en fréquence, égale à 100 Hz, sa stabilité temporelle, la puissance qu'il délivre, de l'ordre de 10 mW ainsi que la grande simplicité de sa mise en service en font toutefois une source à part entière qui se révèle être pleinement adaptée à nos applications. Il peut dans ce cas être utilisé en génération d'harmoniques en le couplant à un multiplicateur équipé de diodes Schottky.

Chacune de ces sources délivre un rayonnement cohérent, monochromatique, polarisé linéairement et à propagation gaussienne.

En outre, la stabilisation en phase de la source s'effectue par le mélange de son émission avec une harmonique de celle d'un synthétiseur numérique de référence. La fréquence du synthétiseur ainsi que le rang d'harmonique sont ajustés pour que la différence de fréquence, issue du battement des deux sources, soit centrée sur 320 MHz. Après amplification, ce signal est dirigé vers un synchronisateur de fréquence. Le signal de battement est alors comparé à l'harmonique 32 de l'émission à 10 MHz d'un synthétiseur HP 3325A (Hewlett Packard). Le synchronisateur délivre ensuite le signal de correction à la source hyperfréquence.

Un tel équipement démontre les potentialités du laboratoire dans l'exploration des spectres de rotation des molécules réactives. Peu de laboratoires disposent de ce type de matériel, et nombre de molécules, notamment les molécules légères ayant des transitions de rotations au-delà de 500 GHz restent à caractériser dans ce domaine de longueur d'onde récemment accessible.

Nous avons testé ses applications potentielles en étendant au domaine submillimétrique l'étude du complexe ionique ArH_3^+ et de sa forme totalement deutérée ArD_3^+ [BOG88]. Nous avons ainsi pu observer pour la première fois les transitions caractérisées par $K_a = 2$ pour ArH_3^+ et $K_a = 3$ pour ArD_3^+ . Les données obtenues ont conduit à une meilleure détermination des paramètres spectroscopiques du modèle utilisé pour décrire les mouvements de rotation interne de ce complexe. Des informations sur la configuration intermédiaire liée au mouvement de grande amplitude ont également été déduites (cf. Annexe D).

De même, l'étude du spectre submillimétrique de l'isobutane $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ a permis d'observer les dédoublements $|K| = 3$ (Annexe D).

b. La cellule d'absorption :

Compte tenu de l'extrême réactivité chimique des molécules instables, on ne peut envisager que leur production in situ. La cellule d'absorption sert ainsi d'enceinte de synthèse des espèces réactives, ce qui impose certaines contraintes techniques de production. Nombre de molécules et d'ions moléculaires identifiés au laboratoire (H_2SiO [BAI94], Si_2H_2 [COR92 ·

BOG94], ArH_3^+ [BOG88], C_2H_3^+ [BOG92], ...) ont été produits par décharge électrique continue dans un plasma contenant les précurseurs chimiques appropriés. Cependant, dans le cadre des travaux effectués pendant ces trois années de recherches, d'autres méthodes de synthèse adaptées aux molécules recherchées ont été mises en œuvre. Par conséquent, seule une brève description de la cellule de synthèse est fournie ici, et la configuration précise de la cellule sera décrite dans les chapitres correspondants.

L'enceinte utilisée est constituée par une cellule cylindrique en Pyrex, matériau qui résiste parfaitement aux contraintes physiques et mécaniques qu'il doit subir. Ces contraintes proviennent pour l'essentiel des basses pressions (quelques dizaines de mTorr) et des très basses températures (120 K) qui peuvent régner au sein de la cellule. Le Pyrex est de plus un matériau neutre vis à vis de la réactivité chimique des molécules. Les dimensions de la cellule sont égales à 2 mètres de longueur pour un diamètre interne de 5 centimètres. Les ondes stationnaires, qui limitent sévèrement la sensibilité du spectromètre, sont atténuées grâce à deux fenêtres de Téflon installées à l'angle de Brewster à chaque extrémité de la cellule. La caractérisation en phase gazeuse d'espèces instables nous contraint à assurer un flux permanent du mélange gazeux. Les gaz sont introduits à l'entrée de la cellule et un groupe de pompage, comprenant une pompe primaire (débit maximal : $30 \text{ m}^3/\text{h}$) associée à une pompe secondaire à diffusion d'huile (débit maximal : 900 l/s), évacue en sortie les produits de réactions. Le débit de pompage qui permet d'obtenir le meilleur rapport signal-sur-bruit des transitions observées est ajusté dans la majorité des cas à 50 % du débit maximal. Le vide limite atteint 10^{-5} mbar.

Il faut noter que certaines précautions doivent être respectées lors de l'introduction des gaz dans la cellule. D'une part, certains peuvent réagir spontanément dès qu'ils sont mis en présence. Il faut alors les introduire séparément. D'autre part, l'expérience montre qu'un refroidissement de la paroi de la cellule par circulation d'azote liquide (température : 77 K) dans une double enveloppe est très souvent favorable, voire nécessaire à la production de molécules réactives. Or, dans ces conditions de température et de pression, certains des précurseurs peuvent se condenser en phase liquide ou solide, sur la paroi interne de la cellule. L'utilisation, pour l'introduction des gaz, d'un tube de Pyrex (diamètre : 5mm, longueur équivalente à celle de la cellule) situé au centre de la cellule et percé régulièrement de petits orifices sur toute sa longueur apporte une solution à ce problème. Cette technique assure de plus l'homogénéisation du mélange gazeux.

La population d'un niveau d'énergie ro - vibrationnelle E à l'équilibre varie comme $\exp(-E/kT)$, où k représente la constante de Boltzmann et T la température du mélange gazeux. Le refroidissement de la cellule contribue donc à peupler préférentiellement l'état fondamental de vibration ainsi que les bas niveaux de rotation des molécules qui sont concernés par les transitions que nous observons. D'autre part, la réactivité chimique est fortement diminuée lorsque les réactions chimiques s'opèrent aux basses températures. Par conséquent, le refroidissement de l'enceinte de synthèse favorise la production d'espèces transitoires par le biais des multiples processus chimiques qui s'y déroulent, permet d'augmenter leurs durées de vie et augmente l'intensité des transitions recherchées.

c. Le détecteur et la chaîne de détection :

Le couplage de la source avec la cellule et de la cellule avec le détecteur s'effectue à l'aide de miroirs paraboliques. L'onde émise par la source, de structure gaussienne, est focalisée à l'entrée de la cellule après réflexion sur le premier miroir. Celle-ci fait office de guide d'onde. Puis le rayonnement issu de la cellule est focalisé sur le cristal du détecteur.

Le détecteur utilisé est un bolomètre à électrons chauds (QMC Instruments), constitué par un cristal d'InSb refroidi à l'Hélium liquide (4,2 K). Ses caractéristiques sont :

- NEP optique / électronique (-3 dB) : $(9,0 \cdot 10^{-13} / 3,3 \cdot 10^{-13}) \text{ W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$
- Bande passante du préamplificateur : 1Hz → 1MHz
- Réponse : $8,6 \text{ kV} \cdot \text{W}^{-1}$

Afin d'atténuer la puissance de bruit aléatoire qui évolue comme l'inverse de la fréquence, et d'accroître la sensibilité du spectromètre, la fréquence de la source est modulée à une fréquence comprise entre 40 et 50 kHz. Un amplificateur à détection synchrone à bande étroite (10 Hz) réalise la démodulation des signaux issus du détecteur. Celle-ci est effectuée au double de la fréquence de modulation conduisant à une forme de raie analogue à la dérivée seconde du signal d'absorption. Les signaux sont intégrés sur un temps équivalent à la constante de temps de l'amplificateur à détection synchrone, ajustée à 10 ms pour la mesure précise des fréquences de transition au maximum d'absorption, et à 100 ms lors de la recherche de nouveaux spectres. Cette technique, qui équivaut à celle du moyennage, favorise la détection des faibles signaux. Les signaux sont ensuite envoyés vers un convertisseur analogique/numérique en vue d'être traités par ordinateur. Dans le cas de la détection de

signaux de faible intensité, l'échantillonneur équipé d'un microprocesseur accomplit un moyennage numérique du signal obtenu après détection synchrone. L'ensemble de ces techniques permet d'accroître considérablement la sensibilité du spectromètre et facilite ainsi la détection d'espèces très réactives. La sensibilité du spectromètre atteint environ 10^{-8} cm^{-1} .

Les diagrammes représentatifs des dispositifs expérimentaux utilisant comme sources les carcinotrons Thomson CSF, les tubes ainsi que le synthétiseur de fréquence de construction russe sont présentés aux figures 1, 2 et 3 respectivement. Ils illustrent également les différences essentielles dans le principe de fonctionnement entre les carcinotrons Thomson et ceux d'Istok. La simplicité d'utilisation du synthétiseur de fréquence Kvarz en tant que source d'ondes millimétriques apparaît clairement.

2. Mise en œuvre du spectromètre :

La caractérisation spectroscopique d'une nouvelle espèce moléculaire s'effectue en deux étapes. Il est d'abord nécessaire de rechercher les raies susceptibles d'appartenir au spectre de l'espèce recherchée. Après caractérisation et identification de ce spectre, il s'agit de procéder aux mesures précises des fréquences de transition qui conduiront à la détermination des constantes moléculaires.

a. Recherche du spectre de rotation d'une espèce non identifiée :

Sur la base de calculs *ab initio* et/ou de mesures effectuées au préalable dans le domaine infrarouge par exemple, fournissant des valeurs approximatives de certaines des constantes moléculaires (les constantes de rotation et de distorsion centrifuge entre autres), il s'agit d'entreprendre un balayage en fréquence dans le domaine spectral adapté à la molécule que l'on recherche. En général, un balayage effectué sur plusieurs GHz est requis afin de repérer, pour des conditions expérimentales données, toutes les transitions susceptibles d'appartenir à la molécule recherchée. La largeur de l'excursion en fréquence est fonction des caractéristiques spectroscopiques de la molécule recherchée. Cependant, la stabilisation en fréquence des sources au cours du balayage ne peut être assurée que sur une gamme de fréquence relativement restreinte. Celle-ci est typiquement de l'ordre de 200 MHz. En fin de balayage, les données sont stockées dans un fichier en vue d'être traitées ultérieurement par ordinateur.

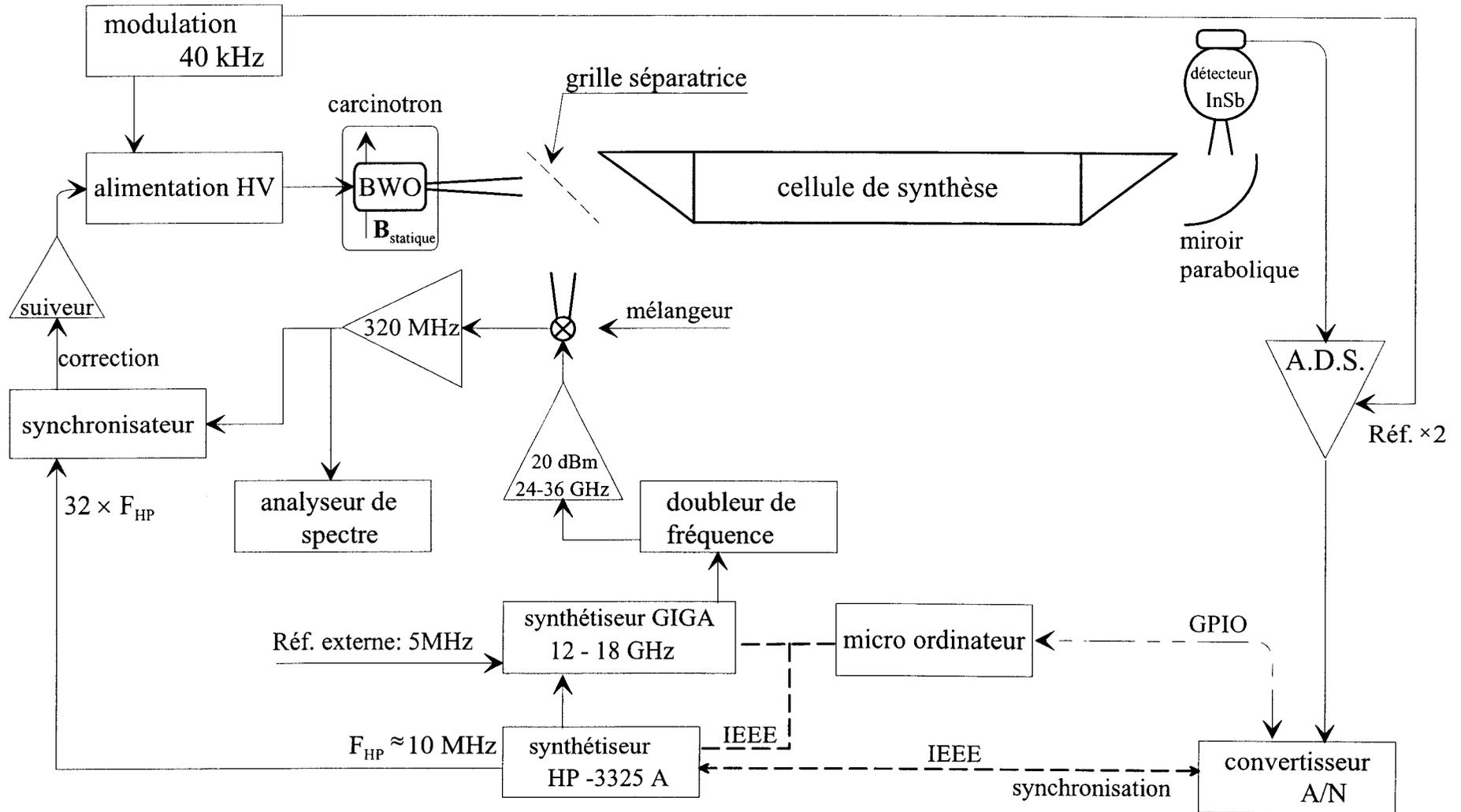


Figure 1: Dispositif expérimental -
Source: carcinotron Thomson CSF.

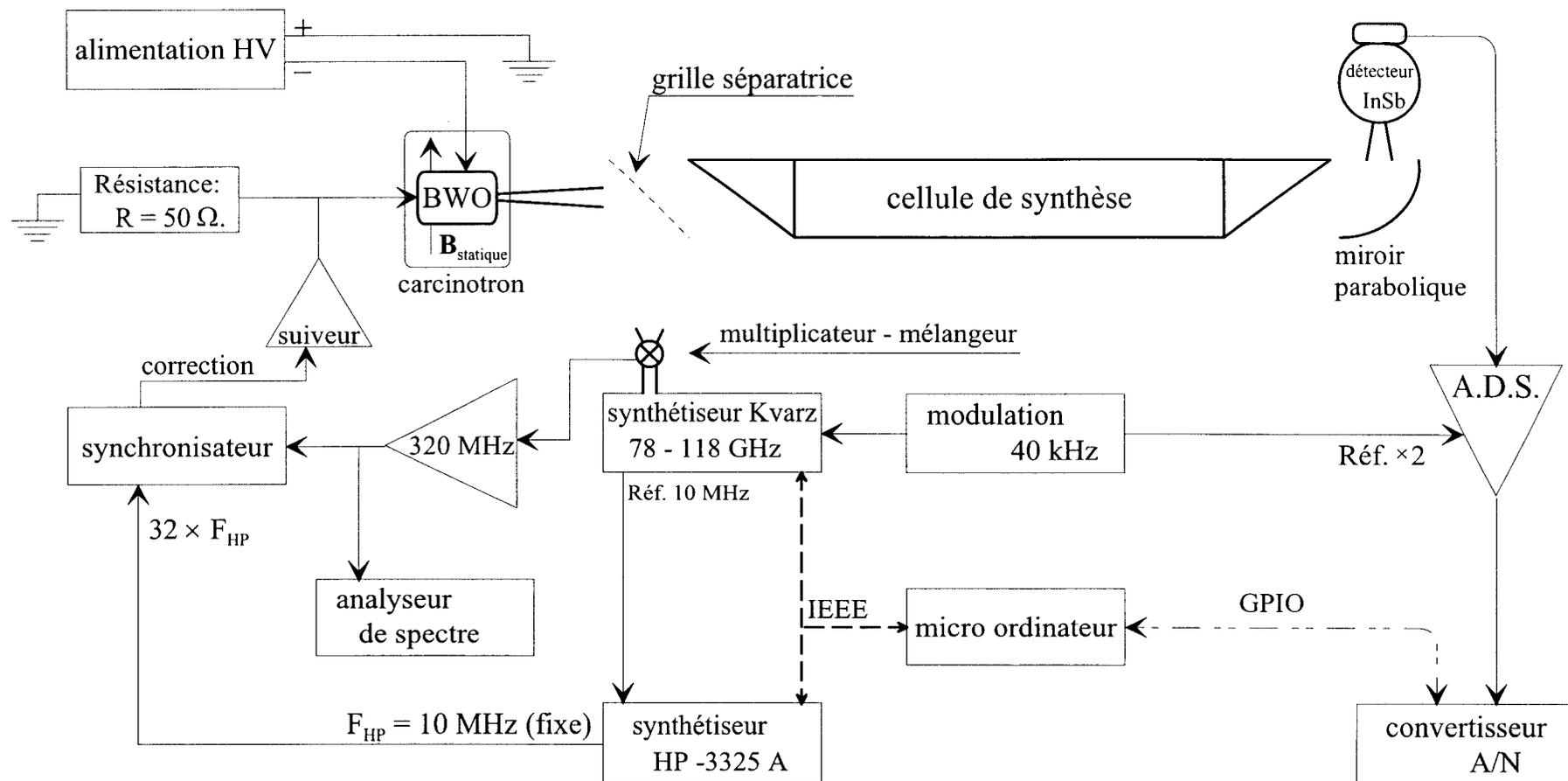


Figure 2: Dispositif expérimental -
source: carcinotron russe (Istok).

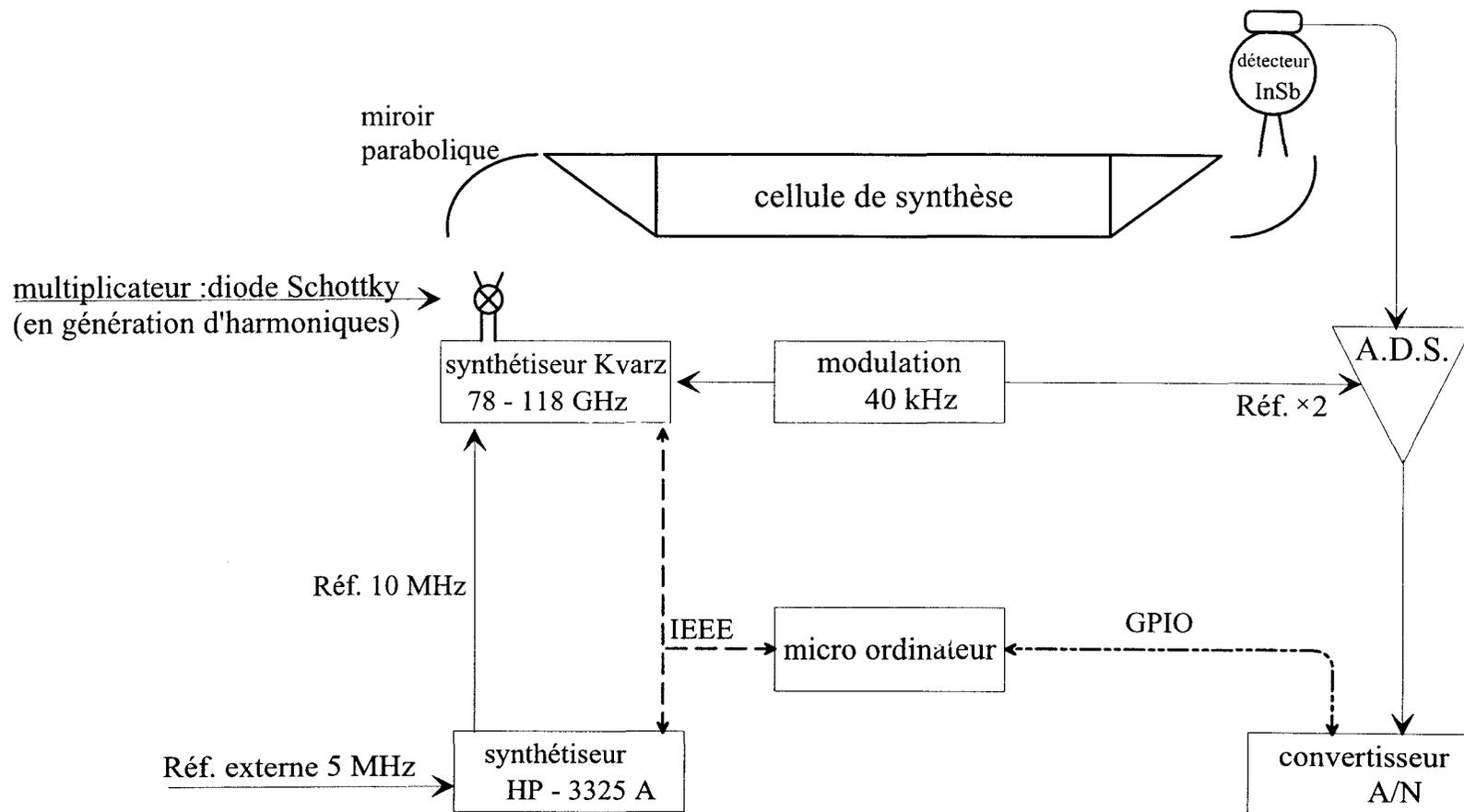


Figure 3: Dispositif expérimental -
source: synthétiseur KVARZ.

b. Mesure précise des fréquences de transition :

Un balayage centré sur la raie d'absorption (de l'ordre de 4 MHz, en fonction de la largeur des transitions) est effectué en fréquence croissante et décroissante afin d'éliminer par moyennage le décalage systématique qui provient du temps de traînage de la chaîne de détection. Le convertisseur analogique/numérique accumule les signaux pour accroître le rapport signal-sur-bruit observé. Après N acquisitions, celui-ci s'en trouve amélioré d'un facteur \sqrt{N} . Après transfert du signal obtenu vers un micro ordinateur, la ligne de base, ajustée par une procédure de moindres carrés, est soustraite pour éliminer les déformations du profil d'absorption et le décalage de la fréquence de résonance. Compte tenu de la basse pression qui règne dans la cellule d'absorption (quelques dizaines de mTorr), le profil des raies provient principalement de l'élargissement induit par effet Doppler (c'est donc un profil gaussien). Vers 300 GHz, les transitions ont une largeur totale à mi-hauteur inférieure à 1 MHz. La précision des mesures est de l'ordre de 50 kHz pour des transitions observées vers 300 GHz.

II. Production des espèces réactives :

1. Faible concentration des espèces dans l'enceinte de synthèse.

Bien qu'elles soient thermodynamiquement stables, les espèces transitoires sont chimiquement extrêmement réactives. C'est le cas notamment des radicaux libres et des ions moléculaires dont les durées de vie s'échelonnent de quelques dizaines de microsecondes pour les ions moléculaires à quelques dizaines de millisecondes pour des espèces électroniquement neutres dans les conditions du laboratoire. Les espèces réactives sont donc toujours produites en très faible concentration dans la cellule. Citons à titre d'exemples :

- $\text{H}_2\text{Si=O}$: $\tau=1.2$ ms (générée par une décharge électrique de 10 mA dans un mélange de $\text{SiH}_4 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ refroidi à 150 K, pression totale : 30 mTorr) [BAI94].
- $\text{H}_2\text{C=SiH}_2$: $\tau=30$ ms (générée par photolyse à 193 nm du précurseur approprié dans une cellule à température ambiante, pression : 7 mTorr) [BAI96].

Les constantes de vitesse de réaction sont diminuées par le refroidissement du mélange gazeux à l'aide d'azote liquide (77 K) par exemple, mais la concentration stationnaire des espèces

réactives reste toujours très faible. Il est donc indispensable d'utiliser des méthodes de production très performantes, de limiter au maximum les phénomènes de recombinaison, et bien entendu de disposer d'un spectromètre très sensible.

2. Conditions expérimentales :

a. Les précurseurs chimiques :

Le choix des précurseurs chimiques dépend de l'espèce que l'on cherche à produire. Cependant, lorsqu'une espèce a été détectée au préalable par spectroscopie infrarouge (en phase gazeuse ou bien en matrice) ou par spectrométrie de masse par exemple, des indications très précieuses concernant aussi bien la nature des composés à utiliser que la méthode de production (décharge électrique, pyrolyse, ...) peuvent servir de guide. Le spectroscopiste est parfois contraint à tester plusieurs d'entre eux avant d'identifier le (ou les) précurseur(s) adéquat(s).

b. La technique de synthèse :

Il est essentiel d'adapter la technique de synthèse en fonction de la nature des espèces étudiées. Il s'agit d'initier des réactions chimiques relativement complexes, souvent difficiles à maîtriser, qui conduisent à la production de l'espèce recherchée. Différentes techniques complémentaires les unes des autres sont disponibles :

- la décharge électrique.
- la décharge micro-onde.
- la pyrolyse.
- la photolyse laser.

La photolyse laser offre l'avantage d'être une méthode très sélective mais s'applique de préférence à la décomposition de précurseurs adaptés. Par contre, les décharges électriques ou micro-ondes sont des techniques de décomposition de précurseurs extrêmement brutales et donc très peu sélectives, mais elles peuvent être appliquées sans restriction à tous types de gaz.

Les décharges électriques ont été très largement utilisées pour produire nombre de petites molécules instables. La technique consiste à appliquer une différence de potentiel élevée (quelques kV) aux électrodes situées à chaque extrémité de la cellule de synthèse pour initier la décharge électrique. La structure interne du plasma luminescent créé (densité électronique, champ électrique régnant au sein de la cellule) est assez complexe. On observe du côté de l'anode la colonne positive [VON65] qui correspond à la partie la plus lumineuse du plasma mais aussi la plus étendue. Elle se caractérise par une faible densité électronique et par un champ électrique faible mais non nul. Cette partie de la décharge est donc très bien adaptée à la production d'espèces neutres ou d'anions (le plasma est globalement neutre) [DEL83]. A l'inverse, la lueur négative [VON65] reste localisée près de la cathode. Elle est caractérisée par une densité électronique bien plus élevée que dans la colonne positive et par un champ électrique presque nul, mais elle a une extension très limitée. La lueur négative est donc la partie du plasma où la détection de cations est favorisée. Il est toutefois préférable d'étendre sa longueur à l'aide d'un champ magnétique axial qui confine les électrons le long de l'axe de la cellule tout en limitant les phénomènes de recombinaison et de destructions sur les parois ; bien entendu, ce procédé ne peut être appliqué que lorsqu'on recherche des molécules à couches fermées.

En outre, de nombreuses conditions expérimentales doivent être ajustés en vue d'optimiser la synthèse de molécules réactives, dans des conditions compatibles avec les contraintes de la spectroscopie millimétrique. Il s'agit par exemple, selon la technique employée, de la pression partielle de chacun des gaz, de la température du mélange gazeux, de la température de pyrolyse du précurseur, de l'intensité et du type de décharge électrique, ou encore la puissance du faisceau laser de photolyse des molécules mères...

La première détection par spectroscopie submillimétrique d'un anion, SH^- et sa forme deutérée SD^- , constitue une excellente illustration des performances du spectromètre (Annexe D). En effet, aucun anion n'a jamais été détecté dans ce domaine de fréquences et on peut penser que leur concentration est inférieure à celle des cations qui est en générale estimée autour de 10^{10} cm^{-3} . Cette détection souligne donc la grande sensibilité de notre spectromètre (de l'ordre de 10^{-8} cm^{-1} vers 400 GHz) et l'efficacité de la production d'espèces moléculaires fortement réactives telles que les anions.

III. L'analyse des spectres :

1. Les problèmes d'identification des molécules :

La non sélectivité des méthodes de production associée à la grande sensibilité du spectromètre conduisent très souvent à l'observation de spectres très denses. L'élimination des transitions issues des molécules identifiées, stables ou instables, n'est pas toujours une procédure suffisante pour interpréter le spectre. Il subsiste en général de nombreuses raies, susceptibles d'appartenir à une ou plusieurs espèces de courte durée de vie. De plus, lorsqu'un composé contenant un grand nombre d'atomes sert de précurseur, sa décomposition est susceptible de conduire à la formation de grosses molécules, c'est à dire contenant un grand nombre d'atomes, souvent stables. De telles molécules possèdent un spectre de rotation si riche qu'il n'est pas improbable qu'une coïncidence accidentelle se produise avec une transition de l'espèce recherchée.

2. Identification et analyse des spectres :

Pour analyser les spectres, on dispose de différentes techniques d'identification des molécules observées. Ainsi, il convient souvent de reproduire le balayage effectué en variant les conditions expérimentales (par exemple, les pressions partielles des gaz, la température de la cellule, ...) et parfois en utilisant différents précurseurs chimiques. Quelques tests permettent d'identifier les transitions issues de molécules instables. Ils consistent par exemple à étudier le comportement des niveaux d'énergie en présence d'un champ magnétique pour mettre en évidence un éventuel effet Zeeman caractéristique d'une molécule paramagnétique. D'autres tests reposent sur l'analyse de la nature des éléments chimiques constituant la molécule. Connaissant les précurseurs qui sont nécessaires à l'observation d'un spectre, on a recours par exemple à des précurseurs possédant une composition chimique légèrement différente. On peut alors classer les transitions par composition et comportement chimique semblables. La durée de vie d'une espèce réactive est aussi un outil incomparable pour classer les molécules. La modulation par tout ou rien de la production d'une molécule instable (modulation de la décharge électrique, photolyse par laser pulsé, ...), permet, via l'analyse temporelle de l'extinction des signaux d'absorption, la mesure de la durée de vie des espèces réactives. Ainsi, seule l'application de cette technique a conduit à l'identification du spectre

millimétrique de H_2SiO [BAI94]. De nombreuses autres transitions observées au cours de cette expérience, appartenant très clairement à deux autres classes de molécules, restent encore non identifiées à ce jour. Un autre résultat marquant a été obtenu récemment grâce à l'analyse des déplacements induits par effet Doppler des fréquences de transitions observées dans le plasma créé par une décharge électrique dans un mélange d'argon et d'hydrogène sulfuré (H_2S ou D_2S). Celle-ci a conduit à la première identification par spectroscopie submillimétrique d'un anion, SH^- (et sa forme deutérée SD^-) susceptible d'être présent dans le milieu interstellaire (Annexe D).

L'analyse des spectres permet de ne retenir qu'un certain nombre de transitions susceptibles d'appartenir à l'espèce recherchée. Il faut ensuite être en mesure de reconnaître l'allure générale de ce spectre résiduel, qui dépend directement des propriétés de symétrie de la molécule (rotateur linéaire, toupie asymétrique ayant des atomes permutables, toupie symétrique, ...). Des calculs prévisionnels de son spectre, établis à partir de structures moléculaires théoriques, fournissent, par comparaison avec les spectres expérimentaux, une aide appréciable pour son identification. Une analyse des fréquences par une procédure de moindres carrés permet de conclure, lorsqu'elle converge correctement, à l'exactitude de l'identification proposée. Elle conduit à la détermination des constantes moléculaires qui confirmeront la détection du spectre de la molécule recherchée.

Ainsi, l'identification d'une nouvelle espèce moléculaire de très courte durée de vie est généralement le fruit d'une recherche effectuée avec persévérance. Entreprendre la caractérisation spectroscopique en phase gazeuse d'une nouvelle molécule *hautement réactive* constitue un tel challenge que le projet n'en est rendu que plus séduisant. La suite de ce mémoire présente les résultats spectroscopiques obtenus lors de la recherche dans le domaine millimétrique d'espèces nouvelles à la fois silicées et phosphorées.

C/ Résultats
Spectroscopiques :

Études de molécules silicées &
phosphorées

***C/ 1. Spectroscopie du
Silaéthylène $H_2C=SiH_2$***

I. Position du problème :

Si la chimie organique offre une variété quasi infinie de molécules carbonées, c'est parce que le carbone montre une grande aptitude à former des liaisons chimiques thermodynamiquement stables avec les éléments de la première ligne du tableau périodique de Mendeleïev (il s'agit de celle incluant les éléments Li à Ne). En effet, la structure électronique du carbone dans son état fondamental s'écrivant : $[1s^2] 2s^2 2p^2$, les orbitales s et p des électrons de valence du carbone sont localisées dans une même région de l'espace et peuvent ainsi former facilement des hybridations d'orbitales par liaisons chimiques avec ces éléments [KUT84].

Les chimistes s'intéressent ainsi depuis le début du siècle à rechercher une diversité chimique similaire à celle du carbone impliquant les éléments de la seconde ligne du tableau périodique. De nombreuses études ont notamment porté sur l'existence d'une liaison double entre le carbone et le silicium. La structure électronique dans l'état fondamental du silicium s'écrivant $[1s^2 2s^2 2p^6] 3s^2 3p^2$, les électrons de valence du silicium sont donc susceptibles de former des liaisons chimiques semblables à celles du carbone. Le silicium et le carbone forment en effet facilement des liaisons simples par recouvrement des orbitales sp^3 [GUS75]. Cependant, même s'il existe de nombreux composés stables possédant une liaison multiple carbone - carbone, la recherche d'analogues silicés de ce type de molécules est restée très longtemps infructueuse. En effet, les tentatives de synthèse entreprises à l'aube du XX^{ième} siècle (dès 1911) [KIP11] de composés possédant une liaison double Si=C se sont soldées par des échecs, car elles ont abouti à la formation de polymères et d'oligomères cycliques stables.

Les résultats négatifs proviennent de la forte instabilité des liaisons multiples entre deux atomes dont l'un au moins appartient à la deuxième ligne ou aux suivantes du groupe principal du tableau périodique (il s'agit des éléments constitués par les colonnes 1, 2, puis 13 à 17 de la table périodique). Dès 1948, Pitzer [PIT48] a souligné l'importance que joue la répulsion entre

les électrons de valence d'un atome lourd et ceux de cœur du partenaire dans la stabilité des liaisons multiples qui impliquent ces éléments ("inner-shell repulsion"). On a d'ailleurs longtemps supposé que les composés comportant une liaison multiple n'existaient pas [DAS65] !

Toutefois, en 1966 Gusel'nikov et ses collaborateurs ont démontré définitivement l'existence d'espèces transitoires possédant une liaison double Si=C [NAM66]. On pourra encore consulter les références [GUS67] et [GUS68]. Ils ont en effet observé que la pyrolyse du 1,1-diméthylsilacyclobutane aboutit à la formation d'éthylène C₂H₄ et du 1,1,3,3-tetraméthyl-1,3-disilacyclobutane [GUS79]. Ils ont supposé que cette molécule provenait de la dimérisation cyclique d'une espèce instable, le 1,1-diméthylsilaéthylène (CH₃)₂Si=CH₂. Ces travaux ont ravivé l'intérêt porté sur l'étude des liaisons multiples entre éléments du groupe principal, et principalement celles entre le carbone et le silicium.

Le silaéthylène H₂C=SiH₂ est la molécule mère de la famille des silaalcènes ayant pour formule chimique générale R_xR_yC=SiR_sR_t, où R_{x,y,s,t} désignent des groupements. Ces molécules organosilicées ont la propriété commune de posséder une double liaison chimique Si=C. Mais malgré les travaux précités de Gusel'nikov et col. [GUS79], il n'y avait jusqu'à récemment aucune mise en évidence *directe* de ces espèces transitoires. Des considérations électroniques et stériques, c'est à dire relatives à la configuration spatiale des silaalcènes, impliquent que des ligands très volumineux sont requis à la fois sur le silicium et sur le carbone pour stabiliser les silaalcènes et donc pour permettre leurs études à température ambiante. Il a ainsi fallu attendre la fin des années soixante-dix pour que soit rapportée la première synthèse d'un silaalcène stable par Brook et col. [BRO79]. Leurs études cristallographiques par rayon X à température ambiante ont permis la mise en évidence du [(CH₃)₂Si]₂Si=C[OSi(CH₃)₃]1-adamantyl [BRO82] et ont constitué la première démonstration *directe* de l'existence des silaalcènes. Bien que le très lourd ligand 1-adamantyl allonge la double liaison silicium - carbone, cette liaison qu'ils ont mesurée égale à 1,764(3) Å est, comme attendu, sensiblement plus courte que la liaison simple silicium - carbone, qui est comprise entre 1,86 et 1,94 Å. La littérature traitant de la caractérisation des silaalcènes stables à température ambiante ou piégés en matrice est abondante (voir par exemple l'étude cristallographique par rayon X du Me₂Si=C(SiMe₃)(SiMe-t-Bu₂) par le groupe de Müller [WIB87]), mais elle ne rapporte que rarement l'étude de composés organosilicés en phase gazeuse intervenant en tant qu'espèce réactive.

Au début des années quatre-vingts, très peu de silaalcènes avaient été caractérisés par spectroscopie, et le silaéthylène restait une espèce dont l'existence n'était démontrée que théoriquement.

L'isolation dans une matrice neutre à très basse température permet la stabilisation cinétique d'espèces fortement réactives. Utilisant cette technique, Maier et col. ont été les premiers en 1981 à isoler dans une matrice d'argon à 10 K la molécule mère des silaalcènes, le silaéthylène $\text{H}_2\text{C}=\text{SiH}_2$ [MAI81], produite par décomposition thermique à 650 °C sous une pression de $1,4 \cdot 10^{-5}$ mbar du 5,6-bis(trifluorométhyl)-2-silabicyclo-[2.2.2]-octa-5,7-diène (SBO). En 1984, ils ont identifié 7 des 12 modes de vibration par comparaison avec les calculs ab initio [MAI84a], résultats qu'ils ont confirmés par l'identification de 7 modes de vibration du silaéthylène substitué, $\text{H}_2\text{C}=\text{SiD}_2$. A la même époque, Rosmus et col. ont étudié le spectre photoélectronique des composés issus de la pyrolyse de SBO [ROS81]. Ils ont détecté une bande à 8,95 eV dans laquelle ils ont identifié une structure fine de vibration (les modes ν_3 , ν_4 , ν_5 et ν_6) de H_2CSiH_2 . L'ensemble de ces résultats sont en accord avec les prévisions théoriques.

Dans ces deux études [MAI84a] et [ROS81], Maier et Rosmus ont cependant échoué dans la synthèse du silaéthylène par décomposition thermique des silacyclobutane et 1,3-disilacyclobutane.

Ainsi, la forte réactivité de la liaison double $\text{Si}=\text{C}$ [RAA85] rend la détection expérimentale des silaalcènes, et en particulier celle du silaéthylène, extrêmement ardue. Le besoin de données spectroscopiques a stimulé les recherches, théoriques et expérimentales, pour caractériser cette molécule en phase gazeuse.

Dès le milieu des années soixante-dix, de nombreux calculs ab initio de structure ont été effectués [SCH75], essentiellement sur le silaéthylène, afin de prévoir la longueur de la liaison double silicium - carbone. Ces calculs ont également porté sur la stabilité relative de différents isomères du silaéthylène, en particulier sur le méthylsilylène $\text{H}_3\text{C}-\text{SiH}$ et sur le silylméthylène $\text{HC}-\text{SiH}_3$. Ils ont été développés à des niveaux de théorie variés en utilisant différentes bases et ont contribué par conséquent à alimenter la controverse sur la stabilité relative ainsi que sur l'amplitude de la barrière de potentiel entre les différents isomères du silaéthylène. Les

premières études ont en effet indiqué que le silaéthylène devait être moins stable ou bien d'une stabilité comparable au méthylsilylène [GOR78]. Mais ces études souffraient d'une trop faible extension de la base choisie pour le traitement ab initio [YOS81]. Par contre, les études les plus récentes, effectuées à des niveaux de théorie plus élevés, incluant les effets de la corrélation électronique et la correction des points d'énergie vibrationnelle nulle entre autres, ont démontré que le silaéthylène est le plus stable des isomères [GRE88].

En 1980, Goddard et col. ont déterminé les structures du silaéthylène, du méthylsilylène et du silylméthylène ainsi que les énergies qui les séparent au niveau SCF/DZ+d [GOD80]. Ils ont montré que le méthylsilylène était le plus stable, le silaéthylène étant 4,9 kcal/mol plus haut en énergie. De plus, leurs calculs ont suggéré que la barrière de potentiel qui les séparent atteignait 8,4 kcal/mol pour l'état de transition du silylméthylène vers le silaéthylène et 44,6 kcal/mol du silaéthylène vers le méthylsilylène. En 1981, Yoshioka et Schaefer ont calculé une amplitude de la barrière entre le silaéthylène et le méthylsilylène égale à 40,6 kcal/mol à un niveau de théorie plus élevé (CI/DZ+P) [YOS81]. La même année, Hanamura et col. ont montré pour la première fois qu'un silaalcène, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{CH}_2$, était plus stable qu'un méthylsilylène $\text{H}_3\text{CSi}=\text{CH}_2\text{CH}_3$ de 1,8 kcal/mol [HAN81]. Schaefer a réalisé une étude détaillée de la liaison double Si=C de différents silaalcènes [SCH82]. Colvin et col. ont déterminé en 1986 la structure moléculaire du silaéthylène optimisée aux niveaux SCF et CISD à l'aide de la base DZ+P [COL86]. Shin et col. en 1988 ont déterminé expérimentalement les chaleurs de formation à 298 K des mêmes isomères et ont trouvé que le silaéthylène était plus stable par 10 kcal/mol que le méthylsilylène [SHI88]. Leurs résultats ont été corroborés par des prévisions qu'ils ont effectués au niveau CC-CI/VDZ+P incluant la correction du point d'énergie de vibration nulle, les structures étant optimisées au niveau MP2/6-31G**. Ils ont calculé en effet que le silaéthylène était plus stable par 11,6 kcal/mol. Le débat étant relancé, afin de résoudre la controverse, Grev et col. ont entrepris des calculs en utilisant une base plus développée (TZ2P + orbitales diffuses s et p sur Si et sur C) et en prenant en considération les effets provenant des corrélations électroniques [GRE88]. Ils ont trouvé que le silaéthylène était plus stable, mais que la différence en énergie était seulement de 3,6 kcal/mol, par optimisation des structures géométriques au niveau CISD/TZ2P. Boatz et Gordon en 1990 ont calculé les enthalpies de formation et ont abouti à une valeur similaire (4,1 kcal/mol) [BOA90]. Plus récemment, Allendorf et Melius ont établi les chaleurs de formation des composés organosilicés de type H_nSiCH_m ($n, m = 0 \rightarrow 4$) à l'aide de calculs ab initio couplés à des

corrections semi-empiriques [ALL92]. Ils ont également calculé les structures de différents silaalcènes au niveau MP4(SDTQ)/6-31G**. Seidl et col. ont effectué une étude ab initio au niveau CCSD/DZ+d de la dimérisation du silaéthylène pour former le 1,3-disilacyclobutane [SEI92]. La réaction, exothermique, s'effectue via une barrière de faible amplitude, de l'ordre de 5,2 kcal/mol et le dimère est plus stable par 79 kcal/mol (la formation du 1,2-disilacyclobutane apparaît à 20 kcal/mol plus haut en énergie). Jacobsen et col. ont réalisé en 1994 une étude par la méthode de la fonctionnelle de densité pour déterminer les structures électroniques et moléculaires d'analogues de l'éthylène, $H_2C=XH_2$ et $H_2X=XH_2$ où X représente les éléments C, Si, Ge, Sn et Pb [JAC94].

Sur le plan expérimental, Gutowsky et col. ont observé en 1991 en jet supersonique couplé à un spectromètre à transformée de Fourier 6 transitions de rotation de type μ_b , comprises entre 8 et 9,2 GHz, de l'espèce transitoire 1,1-diméthylsilaéthylène produite par thermolyse du 1,1-diméthylsilacyclobutane à 1000 °C [GUT91].

Malgré ces très nombreux travaux, la caractérisation en phase gazeuse du silaéthylène est restée sans succès. Son identification permettrait de déterminer la structure géométrique de la molécule mère de la famille des silaalcènes. Le point essentiel reste la détermination expérimentale de la longueur de la liaison double entre le silicium et le carbone. Elle aurait ainsi valeur de référence. D'autre part, elle aboutirait à une meilleure compréhension qualitative de la nature de la liaison non classique entre éléments du groupe principal du tableau périodique, en particulier entre le carbone et le silicium. Il apparaît en effet des différences notables de structures géométriques entre des composés silicés et leurs analogues stables carbonés. Un exemple frappant est donné par la structure des disilynes (Si_2H_2) simplement pontées [COR92] et doublement pontées [BOG91]. Kutzelnigg souligne en 1984 que la différence essentielle dans les structures moléculaires issues des éléments des première et seconde lignes de la classification périodique réside dans le fait que les électrons de valence des premiers ont des orbitales s et p d'extension comparables, tandis que les orbitales de valence p des seconds ont une extension spatiale plus diffuse comparée aux orbitales de valence s [KUT84].

Notons aussi que le silicium, qui est un élément fondamental de l'industrie électronique, trouve également de nombreuses applications dans le développement des céramiques. Les

molécules organosilicées jouent un rôle essentiel, en tant qu'espèces transitoires, dans les processus physico-chimiques en phase gazeuse conduisant à la déposition de films minces de composés contenant Si, C, H, ... Différentes méthodes permettent d'aboutir à la déposition de tels films, dont les plus courantes sont la CVD (" Chemical Vapour Deposition "), la PECVD (" Plasma enhanced CVD ") ou encore l'IRMPD (" InfraRed MultiPhoton Decomposition "). En l'occurrence, il a été démontré que le silaéthylène participe aux processus de déposition de films minces de carbure de silicium SiC induits par décomposition multiphotonique infrarouge (IRMPD) des sila- et 1,3-disila-cyclobutane [BAS96].

La difficulté de la caractérisation du silaéthylène en phase gazeuse, associée au potentiel du laboratoire dans l'identification des espèces silicées ayant une durée de vie très courte telles que H_2SiO [BAIL94] et Si_2H_2 [BOG94] nous a encouragés à rechercher, en collaboration avec le Prof. H. Bürger du Département de Chimie Inorganique de l'Université de Wuppertal (Allemagne), le spectre de rotation de cette molécule.

II. Propriétés de symétrie du silaéthylène :

Nous avons vu que l'intérêt porté au silaéthylène en vue de déterminer sa structure a suscité de nombreux calculs ab initio, réalisés à différents niveaux de théorie. Tous ont démontré que cette molécule possède à l'équilibre une structure plane possédant la symétrie C_{2v} . Cependant, en vue de prévoir le spectre de rotation du silaéthylène avec un haut niveau de confiance, l'équipe de W. Thiel, Zürich (Suisse), a de nouveau entrepris plusieurs calculs ab initio d'optimisation de la structure géométrique, entre autres aux niveaux MP2, CCSD, mais les meilleurs calculs ont été développés au niveau CCSD(T)/TZ2Pf [BAI96]. De plus, ce traitement, supérieur aux précédents grâce entre autres à l'utilisation d'une base étendue (voir par exemple [GRE88] ou encore [COL86]), a aussi pris en compte la corrélation électronique. D'autre part, les champs de forces harmoniques évalués au niveau CCSD(T), et anharmoniques (en coordonnées normales) déterminés au niveau MP2 ont permis le calcul des constantes rotationnelles dans l'état fondamental de vibration (via la correction apporté par les constantes d'interaction de rotation-vibration) ainsi que des paramètres de distorsion centrifuge. En effet, une excellente évaluation théorique des constantes moléculaires, et en particulier des constantes de rotation dans l'état fondamental vibrationnel, s'avère essentielle pour prévoir correctement le

spectre de rotation du silaéthylène. Ces constantes moléculaires ont servi de guide à la recherche expérimentale ainsi qu'à l'identification du spectre rotationnel de H_2CSiH_2 .

La Table 1 fournit la valeur des paramètres de structure géométrique ainsi que des constantes moléculaires à l'équilibre et dans l'état fondamental de vibration. On notera que la valeur du moment dipolaire, de l'ordre de 0,8 D, est suffisante pour permettre la détection de H_2CSiH_2 si cette molécule est produite en concentration satisfaisante.

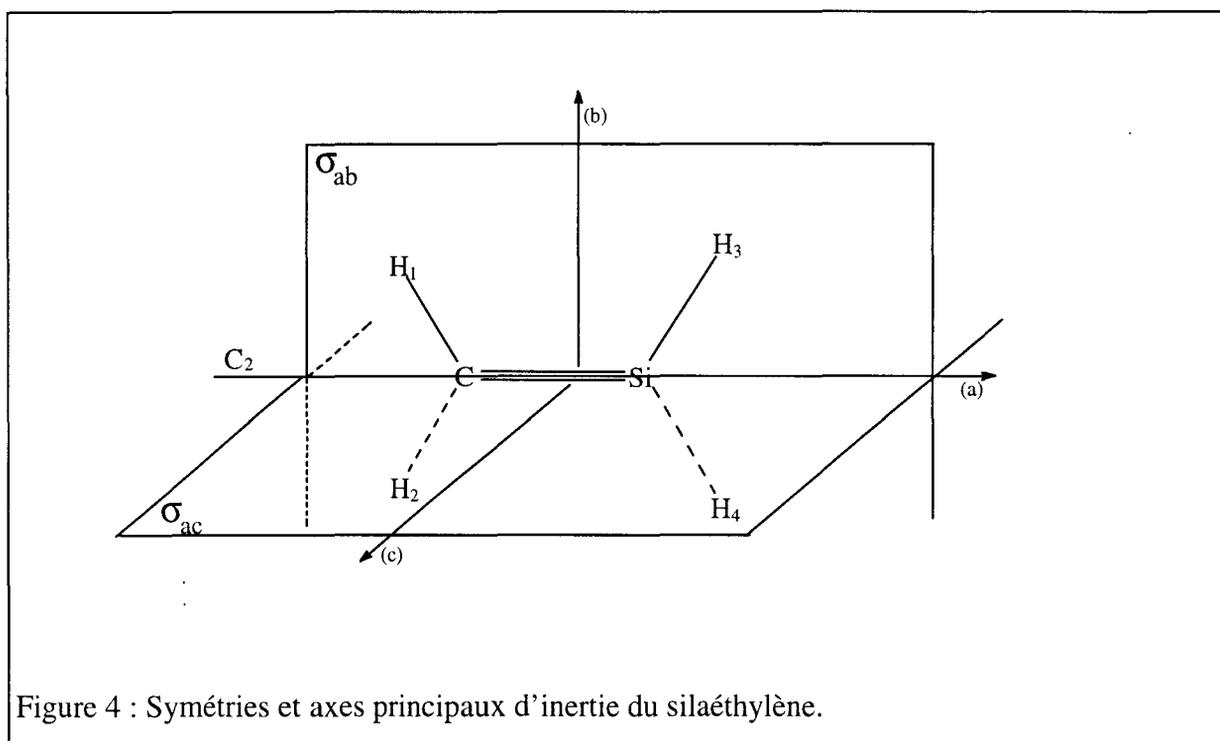
Table 1 : Paramètres de structure et constantes moléculaires de $\text{H}_2\text{C}^{28}\text{SiH}_2$ (CCSD(T)/TZ2Pf).

paramètres	valeur
r_e (CSi) (Å)	1,7167
r_e (CH) (Å)	1,0799
r_e (SiH) (Å)	1,4728
α_e (HCH) (°)	115,93
α_e (HSiH) (°)	115,01
A_e (MHz)	105300
B_e (MHz)	14643
C_e (MHz)	12855
A_0 (MHz)	104557
B_0 (MHz)	14583
C_0 (MHz)	12776
Δ_J (kHz)	12,02
Δ_{JK} (kHz)	160,50
Δ_K (kHz)	1737,68
δ_J (kHz)	1,60
δ_K (kHz)	119,99
κ	-0,96
μ_e (D)	0,8

1. Groupe ponctuel de symétrie du silaéthylène :

La théorie des groupes est un outil puissant très bien adapté à la classification des niveaux d'énergie moléculaires. Les propriétés de symétrie que possède le silaéthylène

permettent d'utiliser le formalisme de la théorie des groupes afin de déterminer les poids statistiques de spin nucléaire des niveaux d'énergie de rotation. Elles permettent en outre de retrouver rapidement les règles de sélection. D'une manière générale, l'allure du spectre d'une molécule, qui correspond à la répartition des niveaux d'énergie, ainsi que leurs populations respectives, dépend directement des propriétés de symétrie de la molécule. En considérant que le silaéthylène possède une structure rigide, c'est à dire ne comprenant aucun mouvement de grande amplitude, il est possible de classer les niveaux d'énergie de cette molécule en utilisant les représentations irréductibles du groupe complet de permutation - inversion nucléaire \mathcal{G}_7 qui est isomorphe au groupe ponctuel de symétrie C_{2v} . La Figure 4 illustre les opérations de symétrie laissant invariante la molécule, ainsi que la disposition de ses axes principaux d'inertie :



Les éléments de symétrie sont donc :

- i) l'opération identité, notée E

ii) la rotation de π autour de l'axe porté par le carbone et le silicium, notée C_2 ou encore (12)(34) (opération propre).

iii) la symétrie par rapport au plan de la molécule, σ_{ab} ou encore E^* (c'est une opération impropre, elle se compose d'une rotation propre d'angle π suivie de l'opération d'inversion).

iv) la symétrie par rapport au plan perpendiculaire à celui de la molécule et passant par l'axe moléculaire, σ_{ac} ou encore (12)(34)* (opération impropre).

Notons encore que puisque les atomes de carbone et de silicium ne sont pas permutable, les isotopomères doublement deutérés H_2CSiD_2 et D_2CSiH_2 ont le même groupe ponctuel de symétrie. La table de caractère de C_{2v} est bien connue (Table 2) :

Table 2 : Table de caractères du groupe ponctuel de symétrie C_{2v} .

C_{2v}	E	(12)(34)	E^*	(12)(34)*	Rotation	Translation / μ
A_1	1	1	1	1		T_a / μ_a
A_2	1	1	-1	-1	R_a	
B_1	1	-1	-1	1	R_b	T_c / μ_c
B_2	1	-1	1	-1	R_c	T_b / μ_b

2. Poids statistiques de spin nucléaire des niveaux d'énergie de rotation :

Dans les états fondamentaux électronique et vibrationnel, la représentation irréductible totale (ou interne), notée Γ_{int} , engendrée par les fonctions d'ondes rotationnelle et de spin nucléaire des atomes d'hydrogène et de deutérium vérifie (Bunker, 1979, p. 231) [BUN79] :

$$\Gamma_R \otimes \Gamma_S \supset \Gamma_{int}$$

Dans cette relation, Γ_R et Γ_S désignent les représentations irréductibles engendrées par les fonctions d'ondes respectivement de rotation et de spin nucléaire, et \otimes exprime le produit direct de ces deux représentations irréductibles.

Déterminons d'abord Γ_R :

Le silaéthylène est une toupie faiblement asymétrique allongée. En effet, le paramètre d'asymétrie de Ray κ [TOY] prend une valeur proche de -1 pour les différentes espèces substituées du silaéthylène :

$$\kappa = -0.9597 \text{ pour } \text{H}_2\text{CSiH}_2$$

$$\kappa = -0.9102 \text{ pour } \text{H}_2\text{CSiD}_2$$

$$\kappa = -0.9464 \text{ pour } \text{D}_2\text{CSiH}_2$$

Les niveaux d'énergie de rotation sont par conséquent repérés à l'aide du nombre quantique J et des pseudo nombres quantiques K_a et K_c . Les niveaux d'énergie de rotation sont classés à l'aide des différentes représentations irréductibles (R.I.) du groupe ponctuel de symétrie C_{2v} . La Table 3 indique cette classification pour un rotateur *asymétrique allongé* (Bunker, p. 240) [BUN79] :

Table 3 : Classification des niveaux de rotation selon les R.I. de C_{2v} pour un rotateur asymétrique allongé.

K_a	K_c	Γ_R
e	e	A_1
e	o	A_2
o	e	B_2
o	o	B_1

Dans cette table, e ("even") et o ("odd") indiquent une valeur de K_a et de K_c respectivement paire et impaire.

Déterminons maintenant Γ_S :

Il faut distinguer séparément le cas de H_2CSiH_2 de celui des isotopomères doublement deutéré, H_2CSiD_2 et D_2CSiH_2 . La statistique de spin est en effet différente puisque le spin du noyau d'hydrogène est $1/2$ (c'est un fermion) et celui du noyau du deutérium est 1 (le deutérium est un boson).

Considérons le cas de H_2CSiH_2 :

La projection, sur une direction fixe Z de l'espace, du spin du proton peut prendre deux valeurs: $+1/2$ et $-1/2$. Si l'on ne considère initialement que deux des quatre atomes d'hydrogène, par exemple ceux en liaison avec l'atome de carbone, quatre configurations des spins nucléaires peuvent être distinguées par leur projection sur l'axe Z. On peut donc former quatre fonctions d'onde de spin nucléaire. Soient α et β les fonctions d'onde de spin pour un proton correspondant à une projection sur l'axe Z respectivement égale à $+1/2$ et à $-1/2$. Les quatre fonctions d'onde, classées selon la valeur du moment cinétique de spin nucléaire total m_I , s'écrivent :

$\alpha\alpha$, caractérisée par $m_I = +1$

$\alpha\beta$ et $\beta\alpha$ caractérisées par $m_I = 0$

$\beta\beta$ caractérisée par $m_I = -1$.

En étudiant l'action des différentes opérations de symétrie du groupe C_{2v} sur ces quatre fonctions d'onde, on forme comme l'indique la Table 4 les caractères des représentations engendrées par les fonctions d'onde de spin des deux protons, sachant que le spin est représenté par un pseudo-vecteur :

Table 4 : Caractères des représentations engendrées par les fonctions d'ondes de spin de 2 protons interchangeables.

C_{2v}	E	(12)(34)	E^*	(12)(34)*	$\Gamma_S^{(H_1, H_2)}$
$\alpha\alpha$	1	1	1	1	A_1
$\alpha\beta, \beta\alpha$	2	0	0	2	$A_1 \oplus B_1$
$\beta\beta$	1	1	1	1	A_1

La dernière colonne de la Table 4 indique la décomposition en somme directe de représentations irréductibles de la représentation engendrée par les fonctions d'ondes de spin nucléaire considérées. On a donc pour ces deux atomes d'hydrogène :

$$\Gamma_S^{(H_1, H_2)} = 3A_1 \oplus B_1$$

Pour les deux atomes d'hydrogène en liaison avec le silicium on obtient de même :

$$\Gamma_S^{(H_3, H_4)} = 3A_1 \oplus B_1$$

La représentation engendrée par les fonctions d'ondes de spin nucléaire s'obtient donc par le produit direct suivant :

$$\Gamma_S = \Gamma_S^{(H_1, H_2)} \otimes \Gamma_S^{(H_3, H_4)}$$

On a donc finalement :

$$\Gamma_S = 10A_1 \oplus 6B_1$$

Considérons maintenant simultanément les cas de H_2CSiD_2 et de D_2CSiH_2 :

Si l'on ne considère maintenant que les deux atomes de deutérium, neuf configurations des spins nucléaires peuvent être distinguées par leur projection sur l'axe Z. On peut donc former neuf fonctions d'onde de spin nucléaire. Soient λ , μ et ν les fonctions d'onde de spin du noyau du deutérium correspondant à une projection sur l'axe Z égale à +1, 0 et à -1 respectivement. Les neuf fonctions d'onde, classées par valeur du moment cinétique de spin nucléaire total m_I , s'écrivent:

$\lambda\lambda$, caractérisée par $m_I=+2$

$\mu\mu$, caractérisée par $m_I=0$

$\nu\nu$, caractérisée par $m_I=-2$

$\lambda\mu$ et $\mu\lambda$ caractérisées par $m_I=+1$

$\mu\nu$ et $\nu\mu$ caractérisées par $m_I=-1$

$\nu\lambda$ et $\lambda\nu$ caractérisées par $m_I=0$

L'action des différentes opérations de symétrie du groupe C_{2v} sur ces neuf fonctions d'onde permet de déterminer les caractères des représentations engendrées par les fonctions d'onde de spin des deux noyaux. Le résultat est indiqué en Table 5 :

Table 5 : Caractères des représentations engendrées par les fonctions d'ondes de spin de 2 deutériums interchangeables.

C_{2v}	E	(12)(34)	E*	(12)(34)*	$\Gamma_S^{(D_3, D_4)}$
$\lambda\lambda$	1	1	1	1	A_1
$\mu\mu$	1	1	1	1	A_1
$\nu\nu$	1	1	1	1	A_1
$\lambda\mu, \mu\lambda$	2	0	0	2	$A_1 \oplus B_1$
$\mu\nu, \nu\mu$	2	0	0	2	$A_1 \oplus B_1$
$\nu\lambda, \lambda\nu$	2	0	0	2	$A_1 \oplus B_1$

La dernière colonne de la Table 5 indique la décomposition en somme directe de représentations irréductibles de la représentation engendrée par les fonctions d'onde de spin nucléaire correspondantes. On a donc pour ces deux atomes de deutérium :

$$\Gamma_S^{(D_3, D_4)} = 6A_1 \oplus 3B_1$$

La représentation engendrée par les fonctions d'onde de spin nucléaire des deux atomes d'hydrogène est évidemment identique au cas de H_2CSiH_2 :

$$\Gamma_S^{(H_1, H_2)} = 3A_1 \oplus B_1$$

La représentation totale s'écrit alors :

$$\Gamma_S = \Gamma_S^{(H_1, H_2)} \otimes \Gamma_S^{(D_3, D_4)}$$

soit finalement :

$$\Gamma_S = 21A_1 \oplus 15B_1$$

Il reste à déterminer Γ_{int} :

Γ_{int} dépend de la statistique de spin à laquelle obéit la permutation des noyaux identiques. Si Φ_{int} représente la fonction d'onde totale qui engendre Γ_{int} , on a (Bunker, p. 226-227) [BUN79] :

$$\left. \begin{array}{l} P_{\text{even}} \Phi_{\text{int}} = +\Phi_{\text{int}} \\ P_{\text{odd}} \Phi_{\text{int}} = -\Phi_{\text{int}} \end{array} \right\} \text{Statistique de Fermi - Dirac}$$

$$P_{\text{even / odd}} \Phi_{\text{int}} = +\Phi_{\text{int}} \quad \left. \right\} \text{Statistique de Bose - Einstein}$$

où : P_{even} et P_{odd} représentent une permutation de noyaux identiques, respectivement paire et impaire.

Cas de H_2CSiH_2 :

La permutation de noyaux identiques (12)(34) ne modifie pas Φ_{int} puisque les deux couples de noyaux identiques sont des fermions. La fonction d'onde totale Φ_{int} vérifie donc nécessairement :

$$\Gamma_{\text{int}} = A_1 \text{ ou } A_2$$

Cas de H_2CSiD_2 et de D_2CSiH_2 :

Le noyau de deutérium est un boson : sous l'action de l'opération (12)(34) la fonction d'onde totale Φ_{int} doit par conséquent changer de signe. On a donc :

$$\Gamma_{\text{int}} = B_1 \text{ ou } B_2$$

Les poids statistiques de spin nucléaire des niveaux d'énergie de rotation sont représentés aux Table 6 et Table 7 respectivement pour le silaéthylène non substitué et pour D_2SiCH_2 et H_2SiCD_2 .

Cas de H₂CSiH₂ :

Table 6 : Poids statistiques de spin nucléaire des niveaux de rotation de H₂CSiH₂.

K _a	K _c	Γ _R	Γ _S	Γ _{int}	Poids Statistiques
e	e	A ₁	10A ₁	A ₁	10
e	o	A ₂	10A ₁	A ₂	10
o	e	B ₂	6B ₁	A ₂	6
o	o	B ₁	6B ₁	A ₁	6

Cas de H₂CSiD₂ et de D₂CSiH₂ :

Table 7 : Poids statistiques de spin nucléaire des niveaux de rotation de H₂CSiD₂ et D₂CSiH₂.

K _a	K _c	Γ _R	Γ _S	Γ _{int}	Poids Statistiques
e	e	A ₁	15B ₁	B ₁	15
e	o	A ₂	15B ₁	B ₂	15
o	e	B ₂	21A ₁	B ₂	21
o	o	B ₁	21A ₁	B ₁	21

3. Règles de sélection des transitions permises :

Les transitions permises sont celles qui vérifient le loi de non nullité des intégrales (Bunker, p. 77) qui se traduit en théorie des groupes par la loi suivante (Bunker, p. 313) [BUN79] :

$$\Gamma_{\text{int}}^i \otimes \Gamma_{\mu} \otimes \Gamma_{\text{int}}^f \supset \Gamma^{\text{sym}}$$

relation dans laquelle :

Γ_{int}^i et Γ_{int}^f désignent les représentations irréductibles totales associées aux états respectivement initial et final de la transition.

Γ_{μ} est la représentation irréductible engendrée par le moment dipolaire μ de la molécule.

Γ^{sym} correspond à la représentation irréductible totalement symétrique du groupe de symétrie C_{2v} . Soit : $\Gamma^{\text{sym}} = A_1$.

Le moment dipolaire μ étant un vecteur polaire (ou vrai vecteur), il vérifie les propriétés suivantes :

il reste invariant sous l'action d'une opération propre.

Il change de signe sous l'action d'une opération impropre.

Par conséquent, en se référant à la table de caractère de C_{2v} (Table 2, p. 33), on identifie Γ_{μ} :

$$\Gamma_{\mu} = A_2.$$

Les transitions vérifiant la condition précédente sont donc :

Cas de H_2CSiH_2 :

$$A_1 \leftrightarrow A_2$$

Cas de H_2CSiD_2 et de D_2CSiH_2 :

$$B_1 \leftrightarrow B_2$$

On observe bien que les transitions permises s'effectuent entre niveaux ayant le même poids statistique.

La règle de non-nullité des intégrales qui exprime la condition à remplir pour observer des transitions de rotation pure se traduit en théorie des groupes par la relation suivante (Bunker, p. 318) [BUN79] :

$$\Gamma_{\text{ve}} \otimes \Gamma_{\text{ve}} \supset \Gamma_{\mu\alpha} = \Gamma(T\alpha)$$

avec :

$$\Gamma_{ve} = \Gamma_{vib} \otimes \Gamma_e$$

Γ_{μ_α} est la représentation engendrée par la composante μ_α du moment dipolaire μ sur l'axe α du repère lié à la molécule.

T_α est la translation suivant l'axe α .

où :

Γ_{vib} et Γ_e désignent les représentations irréductibles engendrées par les fonctions d'ondes respectivement de vibration et électronique, identiques dans les états initial et final. Dans le cas des molécules étudiées, le moment dipolaire permanent est orienté suivant l'axe a. Il en résulte que Γ_{μ_α} est de symétrie A_1 . Les règles de sélection sont (Bunker, p. 318) [BUN79] :

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

$$\Delta K_a = 0, \pm 2, \dots$$

$$\Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots$$

4. Cas du silaéthylène mono-deutéié $H_2C=SiHD$:

La rupture de symétrie engendrée par la présence d'un seul deutérium sur le silicium (ou sur le carbone) est telle que l'utilisation de la théorie des groupes n'est plus justifiée. En effet, les deux hydrogènes en liaison avec le même atome (silicium ou carbone) ne deviennent plus permutables et le poids statistique de spin nucléaire est identique pour tous les niveaux de rotation de la molécule.

La présence d'un seul deutérium provoque en outre l'apparition d'une faible composante μ_b . Au spectre μ_a se superpose donc un spectre de type μ_b , qui est cependant trop faible pour pouvoir être observé.

III. Etude expérimentale :

Les divers travaux entrepris en vue d'étudier le silaéthylène ont tous fortement démontré que H_2CSiH_2 peut être produit par la pyrolyse de trois précurseurs, à savoir le silacyclobutane (SCB), le 1,3-disilacyclobutane (DSCB) et le 5,6-bis(trifluorométhyl)-2-silabicyclo[2.2.2]octa-5,7-diène (SBO). Nous avons donc également mené nos recherches sur la production et la caractérisation de cette molécule à partir de ces trois précurseurs, en collaboration avec le Prof. H. Bürger qui dirige le Département de Chimie Inorganique de l'Université de Wuppertal (Allemagne). La synthèse chimique de ces précurseurs a été réalisée à Wuppertal. Nous verrons ultérieurement que la pyrolyse de SBO reste la méthode la plus efficace pour produire le silaéthylène. Par conséquent seule est détaillée au paragraphe suivant la synthèse chimique de SBO.

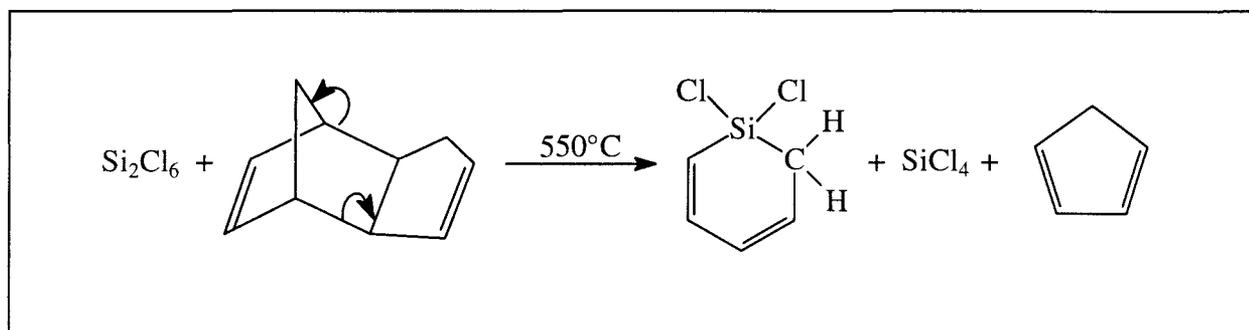
1. Mode opératoire de la synthèse chimique de SBO :

La préparation chimique de SBO est connue depuis longtemps dans la littérature [MAI84a]. Le mode opératoire requiert de la part de l'opérateur quelques précautions fondamentales à respecter afin d'assurer le bon déroulement et le contrôle permanent des réactions chimiques. La plupart des réactifs utilisés réagissent en effet spontanément avec l'oxygène et l'eau. Les différentes étapes indiquées ci-dessous désignent les procédures à suivre pour éliminer toute présence d'eau qui pourrait contaminer les réactifs. Afin de s'affranchir d'une contamination par l'oxygène, il suffit de travailler sous atmosphère d'azote.

Enfin, pour éviter que de nombreuses impuretés soient présentes dans le produit final, SBO, il convient de vérifier à chaque étape par résonance magnétique nucléaire (RMN) la pureté des réactifs. Les impuretés sont en effet susceptibles d'une part de produire de nombreuses raies d'absorption parasites, compliquant la tâche d'analyse du spectre, et d'autre part d'influer sur les réactions chimiques issues de la pyrolyse de SBO. La synthèse effective du silaéthylène pourrait ainsi s'en trouver affectée.

1^{ère} étape : synthèse du 1,1-dichloro-1-silacyclohexa-2,4-diène :

Le 1,1-dichloro-1-silacyclohexa-2,4-diène est préparé par réaction chimique entre l'hexachlorodisilane ($\text{Cl}_3\text{Si}-\text{SiCl}_3$) et le dicyclopentadiène (CP_2). L'hexachlorodisilane réagit avec l'air et fortement avec l'eau. Il est de plus préférable de distiller le dicyclopentadiène afin de le purifier avant d'effectuer le mélange. La réaction correspondante s'écrit :



Le mode opératoire consiste à mélanger l'hexachlorodisilane, liquide dans les conditions normales de température et de pression, disponible commercialement, avec le dicyclopentadiène (également liquide). Quelques gouttes du mélange obtenu s'écoulent lentement dans un four porté à 550°C , sous un flux d'azote. La régulation de la pression d'azote, qui doit être asséché à l'aide du pentoxyde de phosphore (P_2O_5), sert à ajuster la vitesse d'écoulement du mélange dans le four, sachant qu'une goutte de mélange demande 5 à 10 secondes pour réagir thermiquement. On observe alors dans la cellule, à la sortie du four, une fumée blanche ainsi qu'un liquide de couleur marron. Celui-ci correspond à la formation du 1,1-dichloro-1-silacyclohexa-2,4-diène, que l'on piège dans un bain réfrigérant porté à 0°C . Cette réaction s'accompagne par ailleurs de la formation de tétrachlorure de silicium et de cyclopentadiène qui forment la fumée blanche observée. Le mode opératoire est illustré sur la Figure 5.

Nous avons fait réagir selon ce procédé 25 gr d'hexachlorodisilane avec 13,2 gr de dicyclopentadiène utilisé en léger excès. Ce dernier doit être auparavant distillé pour purification, sachant que sa température d'ébullition est comprise entre 46 et 47°C à une pression voisine de 1 mbar. Avant de procéder à la deuxième étape de la synthèse de SBO, il convient de purifier par distillation le 1,1-dichloro-1-silacyclohexa-2,4-diène. Une première distillation permet d'éliminer les composants les plus volatils (principalement le tétrachlorosilane SiCl_4). La procédure à suivre est indiquée sur la Figure 6.

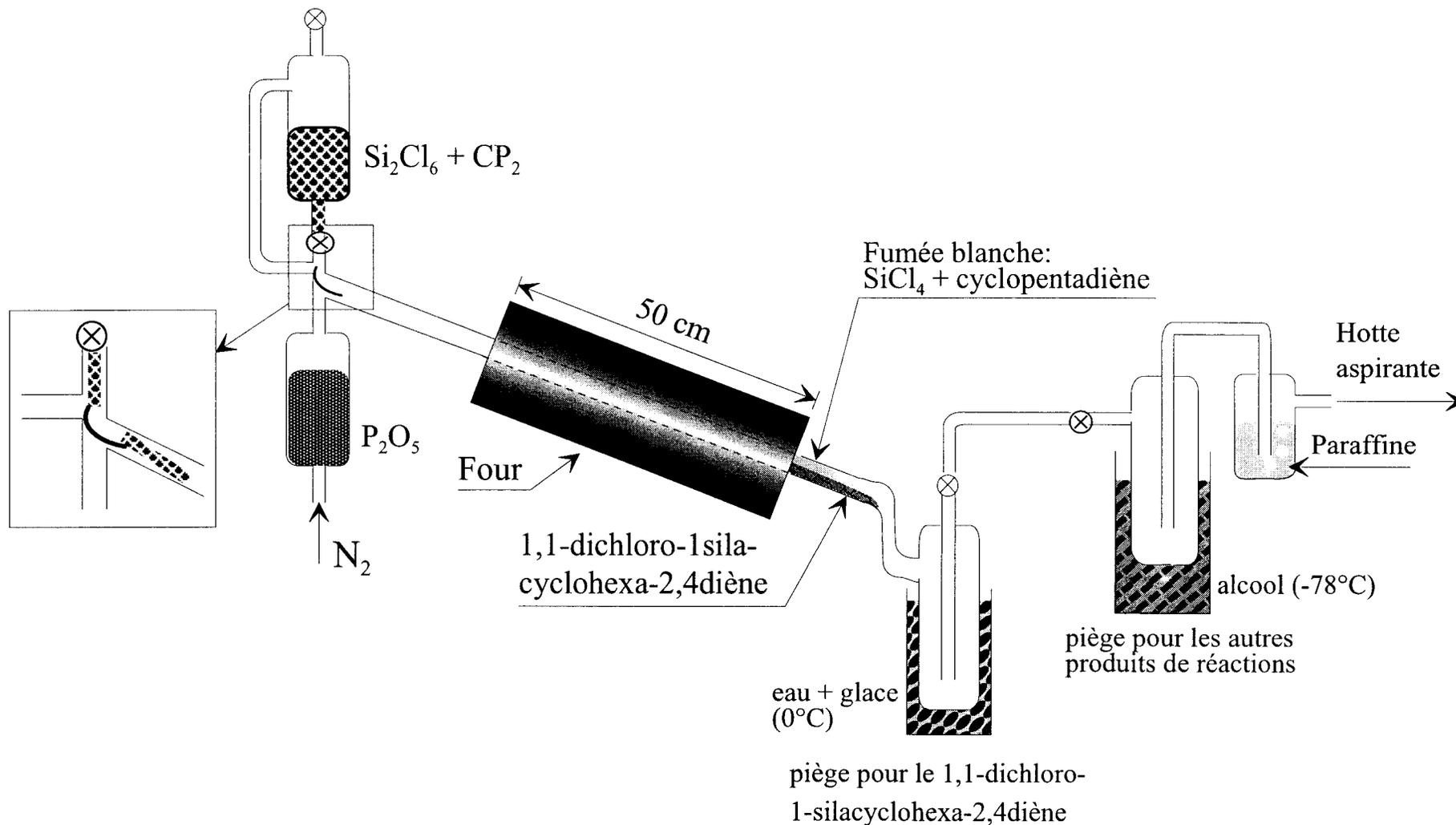
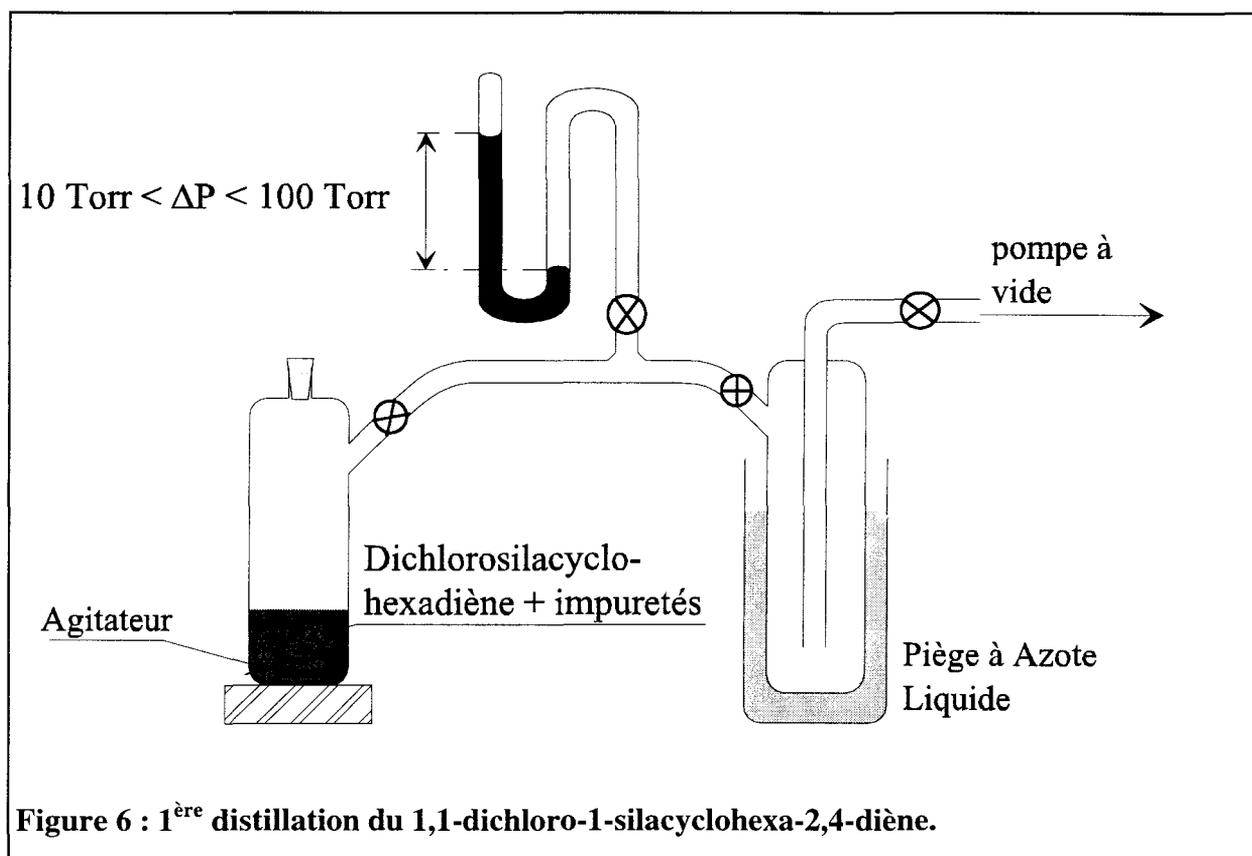


Figure 5: Méthode de synthèse du 1,1-dichloro-1-silacyclohexa-2,4-diène.



On effectue un vide progressivement depuis 100 Torr jusque 10 Torr environ. Les composés les plus volatils s'évaporent. Lorsque la pression finale est atteinte, le dichlorosilacyclohexadiène peut aussi se volatiliser, il convient par conséquent de placer la flasque dans un bain réfrigérant. Une température de 0°C est suffisante. L'opération terminée, on peut placer le composé sous atmosphère d'azote.

La pureté du composé obtenu par cette distillation n'est pas encore suffisante. On lui fait donc subir une seconde distillation, plus efficace, en utilisant une colonne de Vigreux. La procédure à suivre est schématisée sur la Figure 7.

Sachant que le 1,1-dichloro-1-silacyclohexa-2,4-diène possède une température d'ébullition de 65°C sous une pression de 20 Torr, on place l'échantillon à distiller dans un bain d'huile chauffant à 100°C environ. On effectue dans la ligne un vide correspondant à une pression de 20 Torr. La température ainsi que la pression doivent évoluer lentement afin de permettre la séparation des produits autres que le dichlorosilacyclohexadiène. Une entrée d'azote gazeux permet à tout moment d'ajuster la pression dans la ligne. Ainsi, pour une

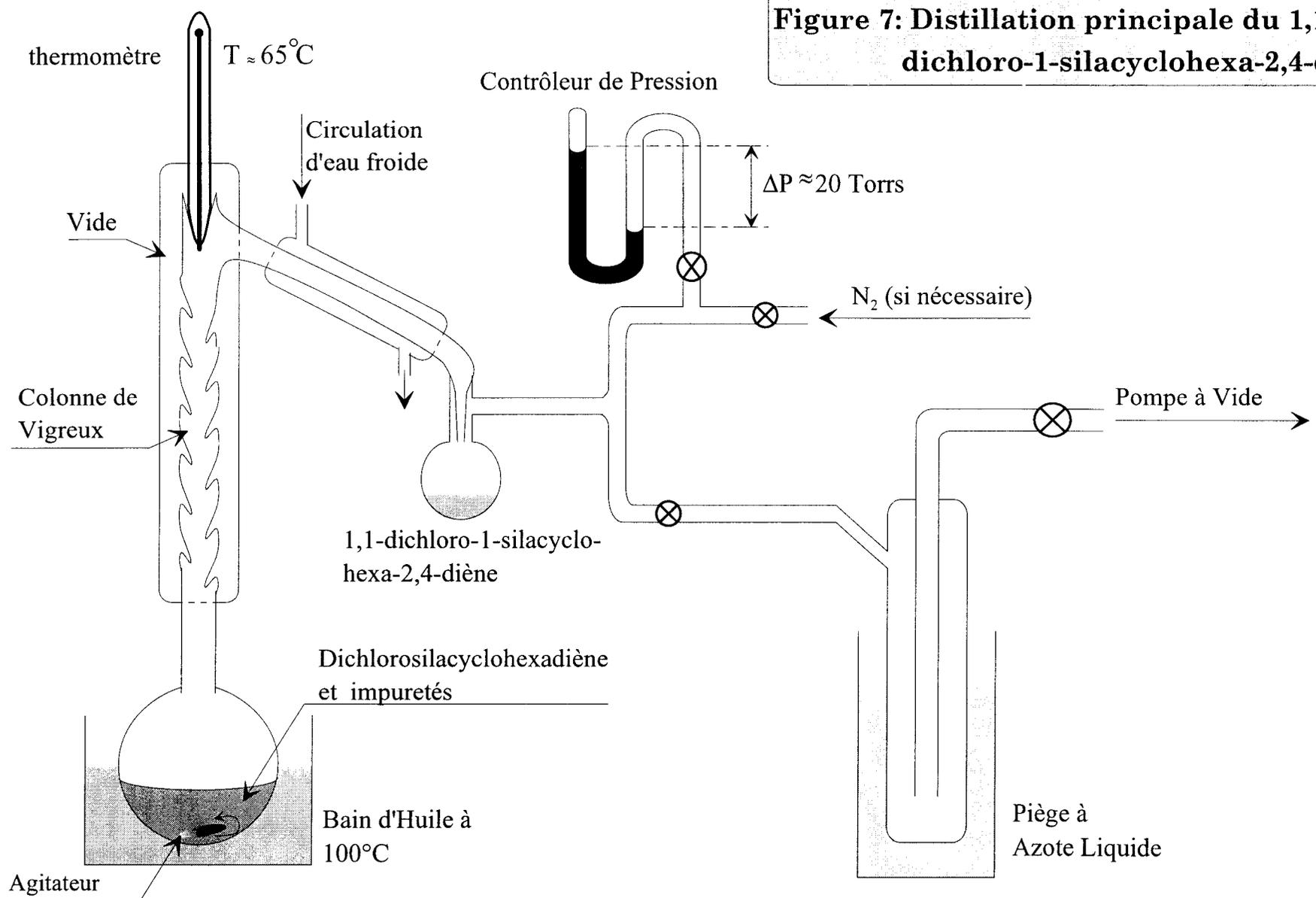
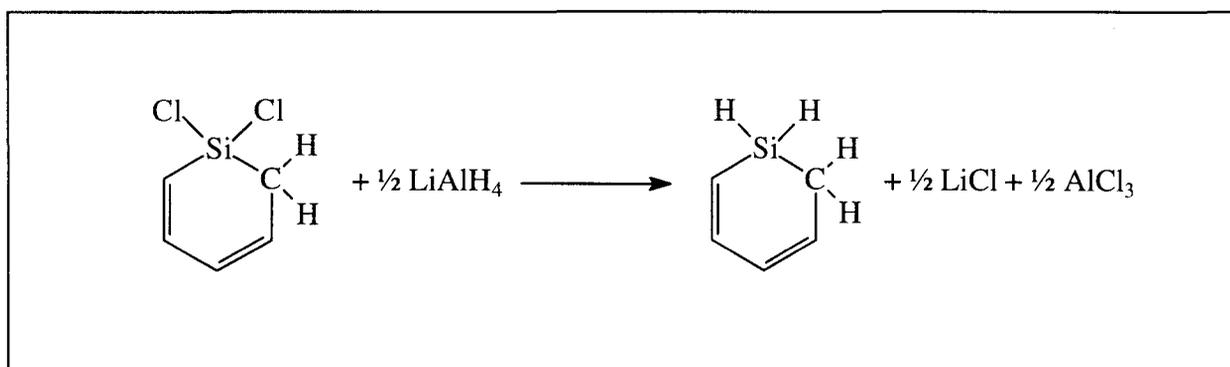


Figure 7: Distillation principale du 1,1-dichloro-1-silacyclohexa-2,4-diène.

température égale à 75°C et une pression équivalente à 50 Torr, on observe dans la colonne de Vigreux la condensation d'un autre produit chimique. Celui-ci finit par se condenser dans le piège refroidi à l'azote liquide. Lorsque le phénomène de condensation disparaît, il faut diminuer la pression jusque 20 Torr. On observe sur les parois de la colonne de Vigreux un composé de couleur marron qui se condense. Le thermomètre indique une température de 65°C : il s'agit du dichlorosilacyclohexadiène. Le système est alors à l'équilibre thermique et la circulation d'eau froide permet de le recueillir. Une telle distillation est relativement efficace, et le résultat montre que l'on obtient environ 80 % de dichlorosilacyclohexadiène contre 20 % d'autres produits chimiques. On obtient ainsi avec les 25 gr d'hexachlorodisilane et les 13.2 gr de dicyclopentadiène environ 15 gr de 1,1-dichloro-1-silacyclohexa-2,4-diène.

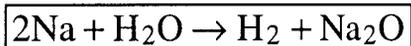
2^{ème} étape : synthèse du 1-silacyclohexa-2,4-diène :

L'opération consiste à éliminer définitivement les atomes de chlore de la molécule précédente. La réaction s'effectue entre le 1,1-dichloro-1-silacyclohexa-2,4-diène et l'hydroaluminate de lithium (réducteur, disponible à l'état de poudre) utilisé en excès. Le schéma réactionnel correspondant s'écrit :



La réaction est fortement exothermique. Afin d'absorber l'excès d'énergie libérée par la réaction, les réactifs sont dilués dans un solvant inerte, le diéthyléther de formule chimique C₄H₁₀O. Là encore, il est impératif de prendre la précaution d'éliminer toutes traces d'eau dans le solvant. On le place donc quelques heures dans de l'hydroxyde de potassium, KOH, mais de l'eau subsiste encore dans le diéthyléther. Pour éliminer totalement l'eau du solvant, on place ensuite dans celui-ci du sodium, utilisé sous forme de longs et très fins cylindres afin

d'augmenter la surface de contact. La réaction entre l'eau et le sodium est spontanée et la réaction correspondante s'écrit :

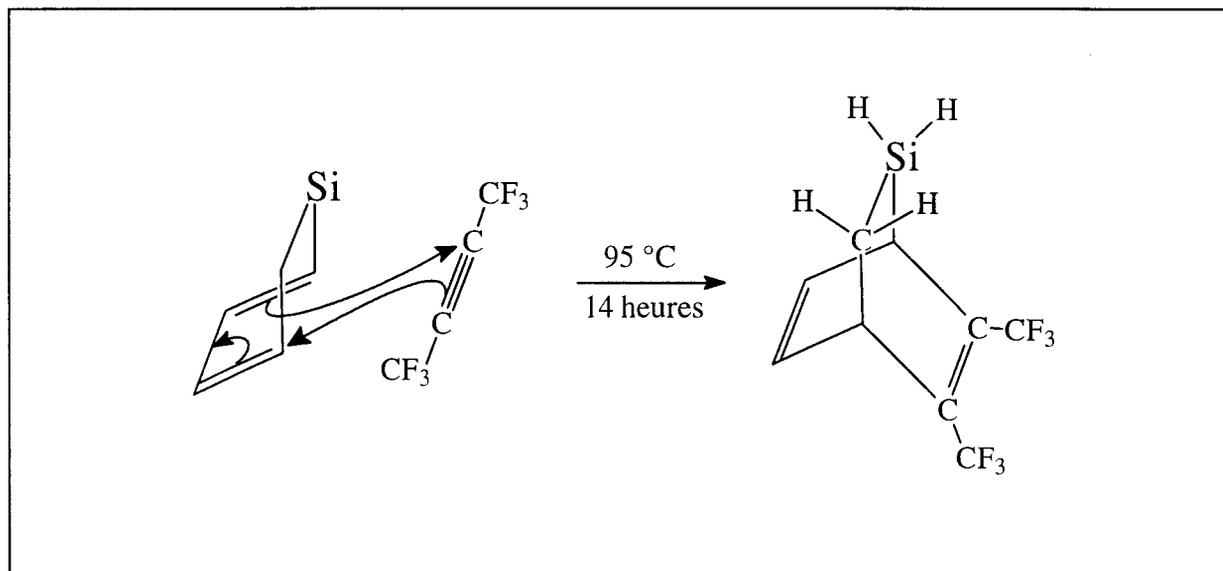


Il y donc un dégagement d'hydrogène qui indique la présence d'eau dans le solvant. De plus, la réduction du dichlorocyclohexadiène par l'hydroaluminate de lithium, dilué dans le diéthyléther, est effectuée en plaçant les réactifs dans un bain réfrigérant portée à une température proche de -5°C . Lorsque la réaction est terminée, le 1-silacyclohexa-2,4-diène obtenu est d'abord distillé pour être purifié, puis il est transféré sous vide par très petites quantités (quelques millilitres environ) afin d'en analyser la pureté par RMN.

Environ 8 gr de ce composé ont pu être obtenu finalement avec une pureté acceptable pour nos expériences.

3^{ème} étape : diène[4+2]cycloaddition :

La réaction chimique finale qui aboutit à la synthèse du 5,6-bis(tri-fluorométhyl)-2-silabicyclo[2.2.2]octa-5,7-diène consiste à faire réagir le 1-silacyclohexa-2,4-diène avec le hexafluorobutyne, utilisé en excès (environ 20 à 30 %), de formule $\text{CF}_3\text{-C}\equiv\text{C-CF}_3$. La réaction correspondante s'écrit :



Avant d'effectuer la réaction chimique, la pureté du $\text{CF}_3\text{-C}\equiv\text{C-CF}_3$ est analysée par spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier à basse résolution. En effet, la température d'ébullition de ce produit chimique est égale à $-23\text{ }^\circ\text{C}$ sous une pression d'une atmosphère. Il se trouve donc à l'état gazeux dans les conditions normales de température et de pression, ce qui interdit son analyse par RMN (à moins de le dissoudre dans un solvant). L'opérateur doit ici encore suivre toutes les précautions d'usage puisque ce composé est extrêmement réactif en présence d'oxygène. De plus, puisqu'il est gazeux à température ambiante, il est impératif de contrôler précisément la quantité d'hexafluorobutyne employée afin d'éviter l'explosion de l'ampoule de verre utilisée pour la réaction chimique. En effet, cette ampoule, d'un volume de 30 cm^3 , ne peut pas résister à des pressions supérieures à 10 atmosphères. On se sert donc d'une ampoule auxiliaire, dont le volume tampon parfaitement connu (2280 cm^3) permet de contrôler précisément le nombre de mole transférées. Sachant que la température de solidification de l'hexafluorobutyne, à pression atmosphérique, est égale à $-117,4\text{ }^\circ\text{C}$, on le condense à l'azote liquide, puis on contrôle à l'aide d'une jauge de pression le nombre de mole transférées dans l'ampoule auxiliaire (d'après la loi des gaz parfaits). Il est ensuite transféré dans l'ampoule de verre contenant le 1-sila-2,4-hexadiène et dont le volume vaut 30 cm^3 . Celle-ci est placée environ 14 heures dans un four chauffé à $95\text{ }^\circ\text{C}$. Le 5,6-bis(trifluorométhyl)-2-silabicyclo[2.2.2]octa-5,7-diène obtenu est ensuite séparé du $\text{CF}_3\text{-C}\equiv\text{C-CF}_3$ à l'aide d'un bain réfrigérant à $-40\text{ }^\circ\text{C}$. L'analyse de SBO par RMN permet de juger de sa pureté. Si besoin est, on effectue une seconde distillation.

Finalement, environ 8,5 gr ont été synthétisés par cette méthode. Le rendement global des réactions chimiques est par conséquent relativement faible (de l'ordre de 40 %).

La synthèse du 5,6-bis(trifluorométhyl)-2-silabicyclo[2.2.2]octa-5,7-diène deutéré sur le silicium et sur le carbone est plus délicate, notamment pour deutérer le carbone. La méthode est indiquée en réf. [BAI97a] et [SEN97].

2. Configuration de la cellule utilisée :

Nous avons décidé d'entreprendre la recherche du spectre du silaéthylène à l'aide d'une technique similaire à celle qui a conduit à l'identification de son spectre infrarouge à basse

résolution par le groupe de Maier [MAI81]. Plus précisément, la décomposition thermique du précurseur est réalisée sous vide dans un four porté à la température adéquate. Afin d'éviter au maximum les réactions du silaéthylène avant son introduction dans la cellule d'absorption, le four est installé au sein même de celle-ci. Réalisé en quartz, il est chauffé par un enroulement de tungstène et il est isolé thermiquement à l'aide d'une feuille d'oxyde de zirconium (ZrO_2). Lors des premières études, le four avait une longueur utile égale à 10 cm et un diamètre interne de 1,4 cm. Nous allons voir ultérieurement que les dimensions du four ont été modifiées lors d'une seconde série d'expériences.

La cellule est constituée par une croix en Pyrex, de 10 cm de diamètre interne, et de 50 cm de longueur. D'un côté est placé le four. Un thermocouple, introduit de l'autre côté, a permis le calibrage du four en température. L'extrémité du four est placée à la limite du faisceau hyperfréquences pour détecter les espèces réactives dès leur sortie. La croix est elle-même connectée à une cellule de 1 m de longueur et de 5 cm de diamètre interne.

La configuration de la cellule de synthèse de $H_2C=SiH_2$ est présentée sur la Figure 8.

3. Recherche expérimentale du spectre rotationnel de $H_2C=SiH_2$:

La recherche du spectre du silaéthylène a été entreprise à partir de la décomposition thermique de trois précurseurs potentiels, synthétisés à Wuppertal, à savoir SCB, DSCB et SBO. Les premières études ont porté sur l'analyse comparative des spectres obtenus par la pyrolyse de chacun d'eux.

Avant de procéder aux balayages, nous avons optimisé *a priori* la température de pyrolyse de chaque précurseur et les autres paramètres expérimentaux en observant une transition de rotation du méthylsilane H_3C-SiH_3 ($J=9 \leftarrow 8$, $k_1=0$, $k_2=1$ ($\Delta k_1=\Delta k_2=0$), $v_{torsion}=0$: $\nu = 197409.575$ MHz) [PEL92]. En effet, ce rotateur symétrique, stable à température ambiante, ne peut se former que par réarrangement atomique et moléculaire de deux molécules de H_2CSiH_2 . La détection du méthylsilane indique donc clairement la formation préalable du silaéthylène. Les températures de pyrolyse optimales sont de 600 °C pour SBO et de 1000 °C pour SCB et DSCB.

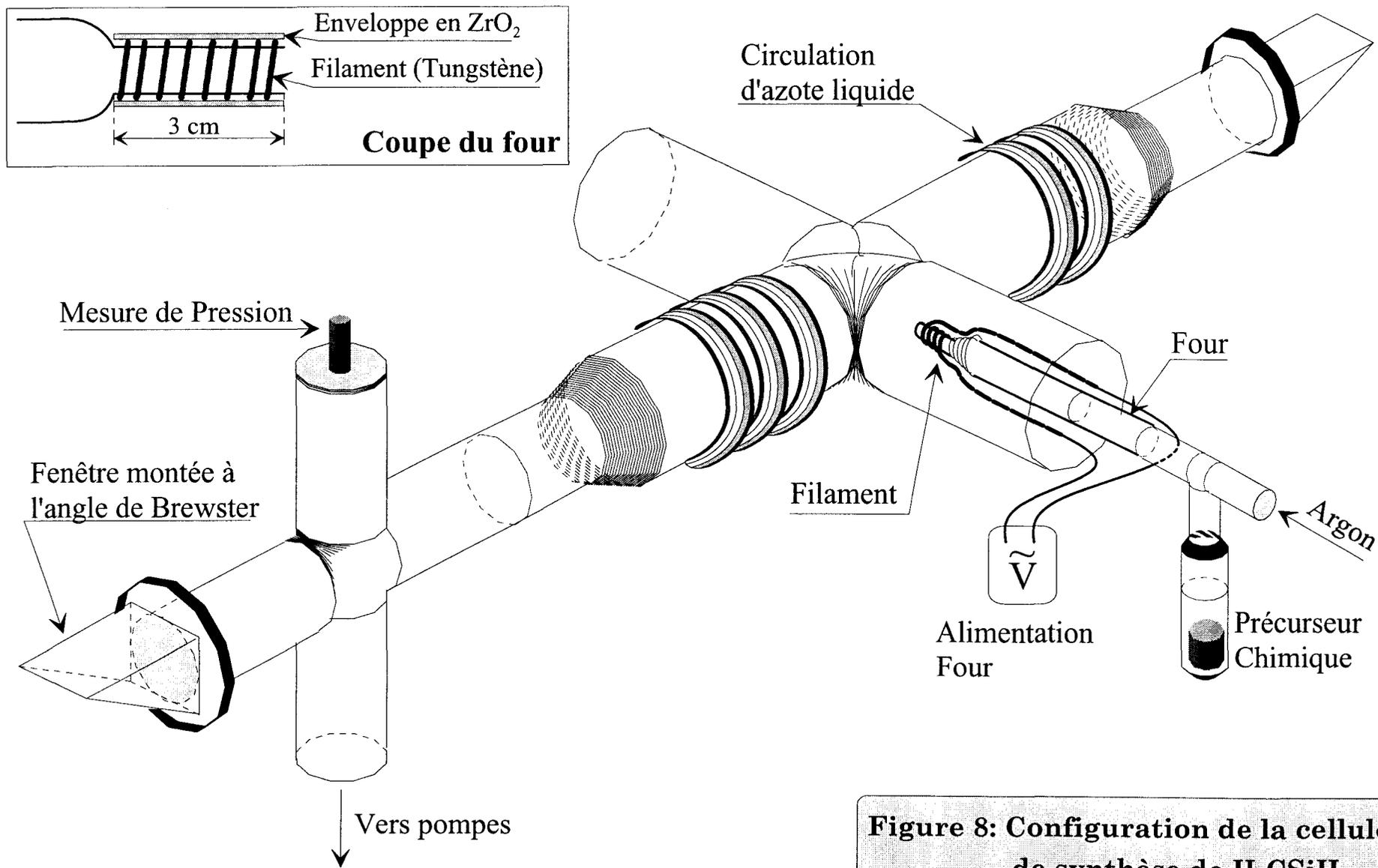


Figure 8: Configuration de la cellule de synthèse de H_2CSiH_2 .

Les constantes de rotation dans l'état fondamental de vibration A_0 , B_0 et C_0 ainsi que les constantes de distorsion centrifuge, calculées à différents niveaux de théorie, ont permis la prévision du spectre de rotation du silaéthylène. Selon le niveau de théorie (MP_2 , CCSD et CCSD(T)), la transition $J: 7 \leftarrow 6$, $K_a=0$, est calculée respectivement à 191575, 191508 et 190012 MHz. De plus, un doublet $K_a = 3$ caractéristique d'un spectre de type μ_a , séparé par 34 MHz environ est aussi prévu vers 194260 MHz.

Nous avons alors entrepris un balayage en fréquences croissantes depuis 190000 MHz jusque 202000 MHz. Lors des premières tentatives, les parois de la cellule étaient à température ambiante et les précurseurs étaient utilisés purs.

Examinons d'abord les observations effectuées lors de la pyrolyse de SBO. Dès les premiers balayages, nous avons observé un spectre extrêmement riche. Les très nombreuses transitions détectées dans ces conditions proviennent probablement de la formation du 1,2-bis(trifluorométhyl)benzène. En effet, la pyrolyse de SBO aboutit à la synthèse de ce composé accompagnée de la formation du silaéthylène [MAI84a]. La réaction correspondante est représentée sur la Figure 9.

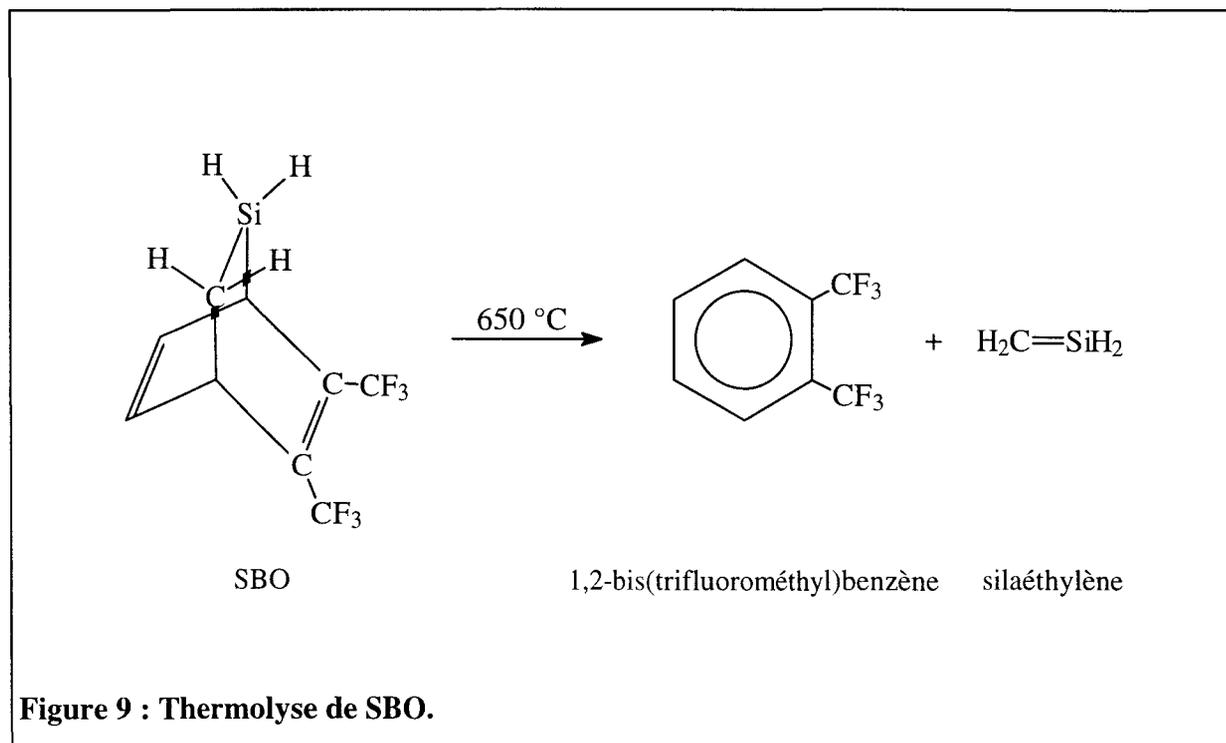


Figure 9 : Thermolyse de SBO.

Le 1,2-bis(trifluorométhyl)benzène est une molécule lourde qui présente un spectre de rotation très dense (son moment dipolaire électrique permanent n'est pas nul). Les nombreuses raies observées proviennent donc très probablement de cette molécule. Un exemple caractéristique du spectre observé dans ces conditions est représenté par le graphe (a) de la Figure 10, il illustre la densité spectrale détectée. Nous avons enregistré le spectre de l'échantillon contenant le précurseur et les éventuelles impuretés afin d'éliminer les transitions correspondantes. Le spectre résiduel étant encore très dense, nous en avons effectué une analyse plus détaillée, qui a permis d'identifier, outre le méthylsilane, les rotateurs symétriques CHF_3 [BOC94 ; CAZ94] et SiHF_3 [BUR57] à l'état de traces seulement. Finalement, il n'a pas été possible d'identifier le spectre de $\text{H}_2\text{C}=\text{SiH}_2$ lors de ces travaux, même si cette molécule a très probablement été produite. La faible quantité du précurseur disponible (5 gr) n'a pas permis de poursuivre de nouvelles expériences. Les recherches ont ensuite été menées sur les sila- (SCB) et 1,3-disila-cyclobutane (DSCB).

Comme il était prévisible, la même transition de $\text{H}_3\text{C}-\text{SiH}_3$ a été observée lors de la pyrolyse de DSCB avec une intensité d'absorption double de celle observée lors de la pyrolyse de SCB. Cependant, la pyrolyse de ces précurseurs est nettement moins efficace que celle de SBO. En effet, en comparant l'intensité d'une transition du silacyclobutane avec et sans pyrolyse, le rendement de la pyrolyse a été évalué à 75 %. Une part non négligeable de précurseur n'est pas détruite et puisque le moment dipolaire permanent de SCB n'est pas nul, un balayage a encore conduit à l'observation d'un spectre trop dense pour pouvoir être analysé simplement. Nous avons donc poursuivi les travaux avec DSCB. Outre le méthylsilane, seules quelques transitions de faible intensité ont été détectées, parmi lesquelles 6 transitions communes ont été mises en évidence par comparaison des spectres détectés à partir de la pyrolyse de SCB et DSCB. Cependant, aucune information pertinente n'a pu en être déduite.

On peut donc conclure de ces recherches, que SBO, SCB ainsi que DSCB sont des précurseurs potentiels du silaéthylène puisqu'ils conduisent tous à l'observation du méthylsilane, et que SBO est probablement le plus favorable. La pyrolyse de celui-ci semble être une méthode adaptée à la production de $\text{H}_2\text{C}=\text{SiH}_2$, mais il est nécessaire dans ce cas de modifier les conditions expérimentales afin de parvenir à l'identification de son spectre.

4. Identification du spectre de $\text{H}_2\text{C}=\text{SiH}_2$:

L'étude précédente a montré que SBO semble être le précurseur le plus favorable. Il fallait cependant modifier les conditions expérimentales de façon à simplifier le spectre observé.

Trois améliorations ont été apportées dont deux au moins se sont avérées fondamentales. D'une part, nous avons raccourci le temps de séjour du silaéthylène dans le four en utilisant un four de dimensions réduites par rapport aux dimensions initiales : la longueur a été ramenée à 3 cm et le diamètre interne à 0,6 cm. D'autre part, nous avons utilisé l'argon comme gaz tampon qui dilue les espèces réactives pour limiter les phénomènes de recombinaison. Il contribue également à diminuer le temps de séjour des molécules dans le four. Enfin, les parois de la cellule situées au voisinage immédiat du four sont refroidies par circulation d'azote liquide. Ce refroidissement contribue à diminuer les recombinaisons sur les parois. Celles-ci font aussi office de pompe cryogénique et assurent donc le piégeage principalement du 1,2-bis(trifluorométhyl)benzène et aussi partiellement du méthylsilane.

Dans cette configuration, on observe rapidement sur les parois de la cellule, un dépôt noir avec quelques reflets métalliques, localisé au voisinage du four. Ceci résulte probablement de la formation d'un dépôt de silicium ou de polymères silicés.

Avant d'effectuer un premier balayage avec cette nouvelle configuration, la source hyperfréquence a été fixée sur une transition du méthylsilane ($\nu = 197409.58$ MHz). Nous avons d'abord observé une transition de cette molécule sans argon et à température ambiante. La pression d'argon a ensuite été ajustée de manière à diminuer de 50 % son intensité. Nous avons enfin vérifié que le méthylsilane était encore détecté en refroidissant les parois de la cellule avec l'azote liquide. Le méthylsilane est partiellement piégé sur les parois à cette température, puisque l'intensité du signal décroît fortement sans s'annuler totalement.

Nous avons donc entrepris un balayage dans ces conditions. Le changement était radical puisque le spectre observé ne comportait plus que quelques rares transitions, jusqu'alors non identifiées hormis celles faibles provenant du méthylsilane. Les transitions observées étaient

caractéristiques d'un spectre de type μ_a , et présentaient une statistique de spin nucléaire liée au groupe de symétrie C_{2v} identique à celle attendue pour le silaéthylène. Elles étaient par ailleurs systématiquement décalées en fréquence par rapport aux prévisions théoriques. Un premier ajustement des constantes rotationnelles par moindres carrés a permis la détection de nouvelles transitions de faible intensité. L'excellent accord avec les prévisions théoriques a confirmé la première identification du silaéthylène en phase gazeuse.

5. Discussion sur l'optimisation des conditions expérimentales :

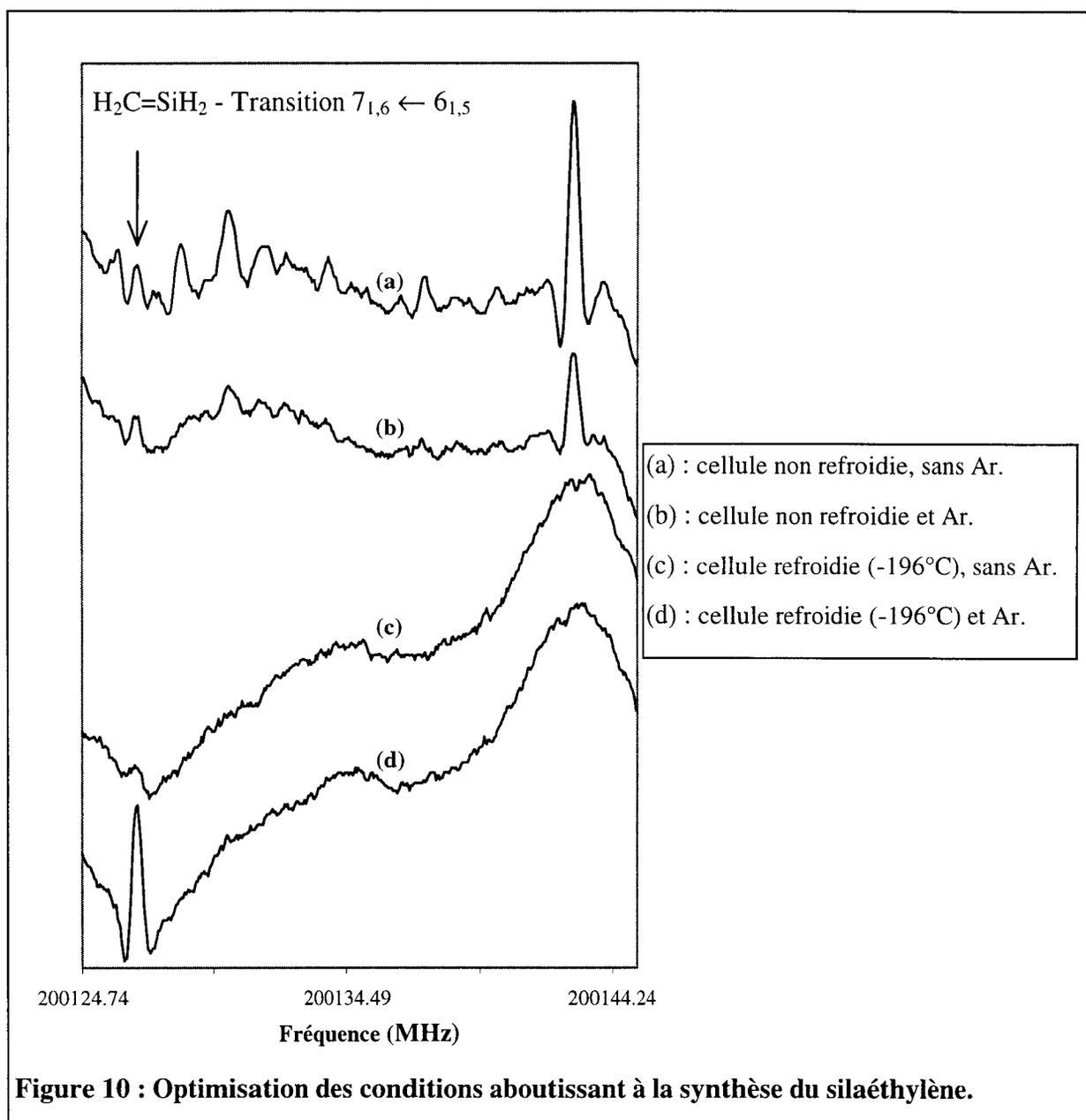
La Figure 10 illustre la nécessité d'une part, de refroidir la cellule à l'azote liquide, et d'autre part d'utiliser l'argon en tant que gaz tampon.

Le graphe (a) est un exemple typique de spectre observé lors de la première expérience, où ni argon ni refroidissement de la cellule n'étaient employés, dans une région où une transition intense de $H_2C=SiH_2$ existe. Le spectre est si riche qu'aucune identification d'une transition du silaéthylène n'est possible.

Comme le montre le graphe (b), en présence d'argon, les raies parasites sont beaucoup moins intenses, mais le spectre reste trop dense pour permettre l'identification du silaéthylène.

On s'aperçoit au graphe (c) que le refroidissement de la cellule aboutit à la disparition quasi complète des raies parasites. On observe une transition du silaéthylène qui est un peu plus intense que le niveau de bruit.

Le graphe (d) révèle les conditions optimales de production : l'addition d'argon en combinaison avec le refroidissement de la cellule permet d'accroître considérablement l'intensité des transitions du silaéthylène et illustre parfaitement le rôle joué par l'argon.



6. Conditions expérimentales optimales :

Les conditions expérimentales qui conduisent à la formation optimale de $\text{H}_2\text{C}=\text{SiH}_2$ par pyrolyse de SBO sont résumées ici :

Pressions partielles des gaz :

- P(Ar) : $1,5 \cdot 10^{-2}$ mbar
- P(SBO) : $0,7 \cdot 10^{-2}$ mbar

L'argon circule en flux dans le four simultanément avec le précurseur SBO.

Caractéristiques du four :

Dimensions :

longueur : 3 cm

diamètre interne : 6 mm

Température : 600 °C.

Autres caractéristiques :

four en quartz, chauffé par un filament de tungstène et isolé thermiquement par une enveloppe de ZrO₂.

Température de la cellule :

Les parois sont refroidies par circulation d'azote liquide.

7. Production du silaéthylène par thermolyse de SCB et DSCB :

En vue de déterminer la structure expérimentale de cette molécule, il est nécessaire d'observer d'autres formes isotopiques, en particulier les formes deutérées. Or, la synthèse chimique de SBO non deutéré est déjà longue et fort délicate. Celle de SBO deutéré requiert plus d'étapes et demande encore plus de précautions. Par conséquent, il était fort utile de déterminer l'efficacité de la thermolyse de SCB et DSCB pour produire le silaéthylène. La synthèse de SCB et DSCB est en effet beaucoup plus simple, et deutérer le silicium ou le carbone ne présente pas de difficultés majeures.

Dans des conditions expérimentales identiques, nous avons effectué la pyrolyse de SCB et DSCB à 1000 °C environ. Il ressort de ces travaux que SCB permet également la production du silaéthylène. Cependant, bien que la tension de vapeur de SCB soit supérieure à celle de SBO, H₂C=SiH₂ est produit en plus faible concentration. D'autre part, le pompage cryogénique exercé par les parois froides de la cellule est nettement moins efficace. Le spectre observé contient donc de nombreuses raies supplémentaires qui peuvent être gênantes notamment dans la recherche des espèces deutérées du silaéthylène. En ce qui concerne la thermolyse de DSCB, les résultats obtenus ont été très surprenants. En effet, comme la production de méthylsilane par

thermolyse de DSCB était deux fois plus grande que par thermolyse de SCB, on supposait qu'il en serait de même pour la production du silaéthylène. Or, la thermolyse de DSCB a permis de détecter $\text{H}_2\text{C}=\text{SiH}_2$ à l'état de traces uniquement ! Ni un quelconque changement de la température du four, ni l'augmentation de la pression du précurseur n'ont conduit à la production du silaéthylène en plus forte concentration. Un tel phénomène peut difficilement être expliqué. Il est possible qu'une recombinaison moléculaire très rapide se produise et conduise à la formation quasi instantanée de méthylsilane. Cette hypothèse n'a pu être vérifiée.

En conclusion, DSCB n'est pas un précurseur potentiel à la production de silaéthylène. Par contre, la pyrolyse de SCB permet la synthèse de $\text{H}_2\text{C}=\text{SiH}_2$, bien que le processus soit moins efficace que la pyrolyse de SBO. SCB peut donc être utilisé pour la recherche des spectres des isotopomères deutérés du silaéthylène.

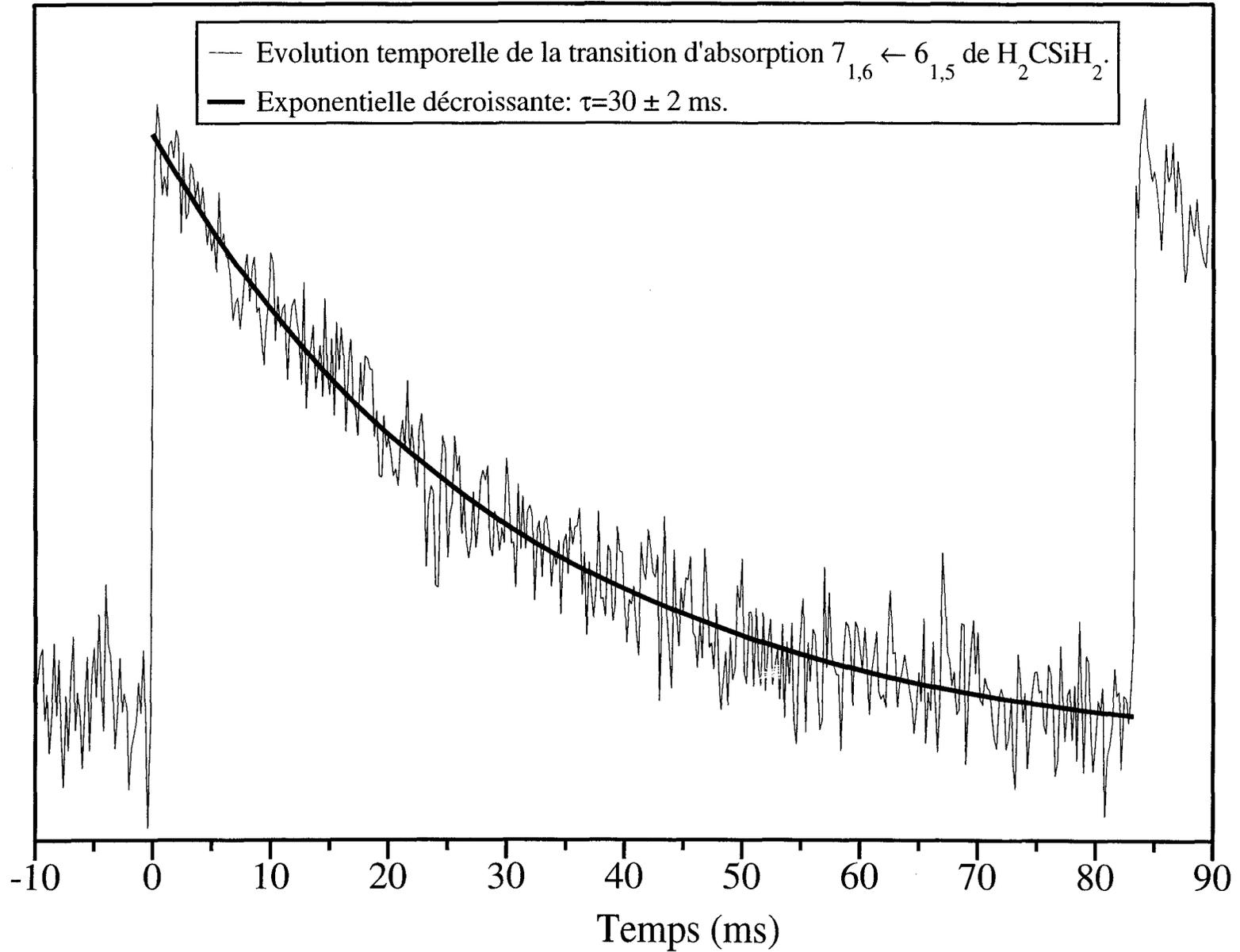
8. Production par photolyse et spectroscopie résolue en temps :

En vue d'étudier la durée de vie du silaéthylène, nous avons réalisé un essai de production de H_2CSiH_2 par photolyse laser. Le laser à excimère (fonctionnant donc en mode pulsé) qui équipe le laboratoire (Lumonics PM 848) a permis, en utilisant un mélange ArF, de réaliser la photolyse UV à 193 nm de SBO. L'expérience a été conduite dans des conditions expérimentales sensiblement différentes puisque SBO a été utilisé *pur* en phase gazeuse dans l'enceinte de synthèse *non refroidie* par l'azote liquide. La pression de SBO dans la cellule était de $8 \cdot 10^{-3}$ mbar. Les paramètres du laser ont été ajustés aux valeurs suivantes :

- fluence laser : 200 mJ/pulse
- taux de répétition : 12 Hz

La fréquence de la source millimétrique a été fixée sur la transition de rotation $7_{1,6} \leftarrow 6_{1,5}$ du silaéthylène ($\nu = 200126.595$ MHz). L'accumulation et le moyennage numérique des signaux, réalisés à l'aide d'un oscilloscope numérique (Tektronix TDS 420) et effectués sur mille acquisitions synchronisées avec les pulses du faisceau laser, a également conduit à la détection de H_2CSiH_2 . Le processus est toutefois peu efficace puisque le silaéthylène a été observé en très faible concentration. La décroissance temporelle du signal d'absorption est représentée sur la Figure 11.

Figure 11: Photolyse de SBO à 193 nm
200 mJ/pulse



L'évolution temporelle du signal a été ajustée par la méthode des moindres carrés à une exponentielle décroissante. Sur la figure, l'exponentielle se juxtapose parfaitement au signal détecté. En effet, le coefficient de déterminationⁱ vaut : $r^2 = 0,938$. La durée de vie (c'est à dire la constante de temps de l'exponentielle) de $\text{H}_2\text{C}=\text{SiH}_2$ est égale à 30 ± 2 ms dans nos conditions expérimentales.

Comme le montre le faible rapport signal-sur-bruit observé (fig. 11), la photolyse est un processus peu efficace pour la production du silaéthylène. Ceci peut avoir différentes origines. D'une part, la section efficace d'absorption de SBO à 193 nm peut être insuffisante. D'autre part, le silaéthylène montre un maximum d'absorption de rayonnement ultraviolet au voisinage de 254 nm : Maier, Mihm et Reisenauer, après avoir piégé dans une matrice d'Argon à 10 K le silaéthylène, ont observé la disparition de ses bandes d'absorption infrarouge sous irradiation à 254 nm [MAI84a]. Le groupe de Maier a alors suggéré que la photolyse à 254 nm de $\text{H}_2\text{C}=\text{SiH}_2$ induit sa conversion en méthylsilyle $\text{H}_3\text{C}-\text{SiH}$ [MAI84b]. Il sera donc intéressant de rechercher le spectre de cette molécule produite en phase gazeuse soit par photolyse du silaéthylène à 254 nm soit par photolyse directe du précurseur SBO. Il est d'ailleurs prévu d'entreprendre prochainement ces expériences au laboratoire.

IV. Détermination de la structure à l'équilibre du silaéthylène :

La détermination précise de la structure moléculaire du silaéthylène, en particulier celle de la longueur de la double liaison $\text{Si}=\text{C}$, sera une référence pour la famille des silaalcènes. Elle permettra aussi de tester la validité des différents niveaux de calculs ab initio et de comparer les propriétés des éléments de la première et de la seconde ligne du tableau périodique des éléments.

ⁱ Le coefficient de détermination est défini par : $r^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n \omega_i \cdot (y_i - Y_i)^2}{\sum_{i=1}^n \omega_i \cdot (y_i - \bar{y})^2}$, avec : y_i : $i^{\text{ème}}$ mesure du signal y ,

Y_i : $i^{\text{ème}}$ valeur calculée, \bar{y} : valeur moyenne des n mesures de y_i et ω_i : poids associé à la $i^{\text{ème}}$ mesure. Un coefficient de détermination proche de 1 indique donc une excellente corrélation entre l'évolution du signal mesuré et le modèle mathématique adopté pour la régression.

La détermination précise de la structure à l'équilibre exige d'apporter aux constantes de rotation la correction provenant de l'interaction de rotation-vibration. Il faut donc observer et mesurer les spectres de rotation dans chaque mode de vibration excité par au moins un quantum, et ceci pour différentes formes isotopiques. Or, la détection d'espèces moléculaires très réactives produites dans des états vibrationnellement excités reste exceptionnelle. Il est cependant possible d'obtenir une valeur approchée de la structure à l'équilibre par l'observation de la molécule mère et de chaque espèce mono-isotopiquement substituée (méthode de substitution). Une alternative consiste à combiner résultats expérimentaux et théoriques en utilisant les constantes de rotation dans l'état fondamental déterminées expérimentalement, et les corrections d'interaction rotation - vibration calculées ab initio.

La méthode de substitution repose sur l'hypothèse que les longueurs et les angles de liaison ne varient pas lorsqu'un élément est substitué. La différence de masse entre l'isotope le plus abondant et un isotope de moindre abondance ne représente en effet pas plus que quelques %. Cette méthode est donc pleinement justifiée pour des éléments lourds tels que C ou Si. En ce qui concerne H, la variation de masse atteint 100 %. Les multiples études de structure réalisées permettent toutefois de corriger le biais systématique engendré par une telle variation.

Pour définir complètement la structure du silaéthylène, cinq paramètres sont requis : trois longueurs de liaison (SiC, SiH et CH) ainsi que deux angles (HCH et HSiH). Puisque le silaéthylène est une molécule plane, seuls deux des trois moments principaux d'inertie sont indépendants. Afin d'obtenir une excellente précision sur la structure et donc d'avoir une valeur de référence, le calcul de structure a porté sur l'analyse des spectres de rotation de sept isotopomères : $\text{H}_2\text{C}^{28}\text{SiH}_2$, $\text{H}_2\text{C}^{29}\text{SiH}_2$, $\text{H}_2\text{C}^{28}\text{SiHD}$, $\text{H}_2\text{C}^{28}\text{SiD}_2$, $\text{H}_2\text{C}^{29}\text{SiD}_2$, $\text{D}_2\text{C}^{28}\text{SiH}_2$ et $\text{D}_2\text{C}^{29}\text{SiH}_2$.

1. Principe utilisé pour prévoir les spectres des espèces isotopiquement substituées :

La prévision des spectres requiert une estimation des constantes de rotation. A partir de la structure ab initio de la molécule mère H_2CSiH_2 , la substitution isotopique des éléments permet la détermination des constantes de rotation A, B et C. La comparaison des constantes de rotation ab initio de la molécule mère avec les valeurs expérimentales permet d'effectuer une correction en appliquant le principe suivant :

$$X_{\text{estimé}}^{\text{isotope}} = X_{\text{ab initio}}^{\text{isotope}} \cdot \frac{X_{\text{expérimentale}}^{\text{mère}}}{X_{\text{ab initio}}^{\text{mère}}}$$

X représente les constantes de rotation A, B ou C, de la molécule mère ou de l'espèce isotopique, ab initio, expérimentales ou estimées. Bien que n'ayant aucun fondement théorique, cette relation permet d'estimer les constantes de rotation des espèces isotopiques de façon satisfaisante notamment lorsque des éléments lourds sont substitués. L'erreur faite est de l'ordre de 0,005 % par substitution des éléments les plus lourds (Si ou C), et d'environ à 0,5 % lorsque le deutérium est substitué à l'hydrogène. La prévision des spectres peut alors être effectuée en utilisant les constantes de distorsion centrifuge de l'espèce mère.

La Table 8 fournit la valeur des constantes rotationnelles estimées selon ce principe et qui ont été utilisées en vue de prévoir les spectres millimétriques des différents isotopomères. Les calculs ont été effectués en utilisant la structure à l'équilibre du silaéthylène calculée au niveau CCSD(T)/TZ2Pf (se référer à la Table 1). Les constantes rotationnelles pourront être comparées à leurs valeurs expérimentales rassemblées en Table 9.

Table 8 : Constantes rotationnelles estimées (MHz) utilisées dans les prévisions des spectres des isotopomères du silaéthylène.

	A _{estimée}	B _{estimée}	C _{estimée}
H ₂ ²⁹ Si = CH ₂ ^[a]	104716,60	14667,06	12844,30
H ₂ ³⁰ Si = CH ₂ ^[a]	104716,60	14554,65	12757,72
H ₂ ²⁸ Si = ¹³ CH ₂ ^[a]	104716,60	14223,82	12501,94
HDSi = CH ₂ ^[a]	80676,22	14045,11	11947,80
D ₂ ²⁸ Si = CH ₂ ^[a]	63580,82	13463,00	11101,21
D ₂ ²⁹ Si = CH ₂ ^[b]	63852,73	13392,67	11049,09
H ₂ ²⁸ Si = CD ₂ ^[a]	77488,72	12624,25	10840,95
H ₂ ²⁹ Si = CD ₂ ^[c]	77446,61	12509,88	10753,29

^[a] Les constantes estimées ont été calculées en prenant H₂²⁸Si=CH₂ pour l'espèce mère.

^[b] Les constantes estimées ont été calculées en prenant D₂²⁸Si=CH₂ pour l'espèce mère.

^[c] Les constantes estimées ont été calculées en prenant H₂²⁸Si=CD₂ pour l'espèce mère.

2. Recherche expérimentale du spectre des isotopomères :

Les variétés isotopiques du silaéthylène contenant ^{29}Si ont été détectées en abondance naturelle (^{29}Si : 4,7 %). Seules les transitions les plus intenses ont pu être observées. Par contre, la sensibilité du spectromètre s'est révélée être insuffisante pour détecter celles contenant ^{30}Si (abondance naturelle : 3.09 %).

Le silicium étant localisé près du centre de masse de la molécule (cf. Figure 4), la mesure du spectre du silaéthylène deutéré sur le silicium apporte relativement peu d'information sur la longueur de la liaison SiC qui nous intéresse principalement. Par contre, la détection du spectre de $\text{H}_2^{13}\text{CSiH}_2$ permettrait d'affiner le calcul de structure, et aboutirait notamment à une meilleure détermination de la longueur de cette liaison. L'abondance naturelle du ^{13}C (1,1 %) est toutefois trop faible pour pouvoir observer le spectre de $\text{H}_2^{13}\text{CSiH}_2$ sans enrichissement. Les recherches de son spectre se sont effectivement révélées négatives. De plus, pour des raisons de coût, la synthèse du précurseur enrichi en ^{13}C n'a pu être envisagée.

En ce qui concerne la synthèse de $\text{H}_2\text{C}^{28}\text{SiD}_2$, la deutération de SBO sur le silicium s'effectue par réduction du 1,1-dichloro-1-silacyclohexa-2,4-diène en utilisant LiAlD_4 . Un mélange en proportion égale de LiAlH_4 et de LiAlD_4 conduit à la synthèse de $\text{H}_2\text{C}^{28}\text{SiHD}$. Dans ce dernier cas, la pyrolyse de SBO a produit 50 % de $\text{H}_2\text{C}^{28}\text{SiH}_2$ et 50 % de $\text{H}_2\text{C}^{28}\text{SiHD}$. Les spectres de ces deux espèces sont cependant bien séparés et l'identification de celui de $\text{H}_2\text{C}^{28}\text{SiHD}$ n'a pas présenté de difficultés particulières.

La deutération du carbone dans SBO est plus délicate. Par contre, elle est plus facile dans SCB. La méthode de synthèse conduit à la formation du 2,2,3,4,4-pentadeutéro-1-silacyclobutane (voir les réf. [LAA67] et [THI85]). Nous avons par conséquent recherché le spectre de $\text{D}_2\text{C}^{28}\text{SiH}_2$ à partir de ce précurseur. L'identification du spectre a posé quelques difficultés pour différentes raisons. Etant donné que le silacyclobutane possède un moment dipolaire permanent non nul et que la pyrolyse n'aboutit qu'à sa destruction partielle, le balayage en fréquence a conduit à la détection de nombreuses transitions issues du précurseur, d'autant plus que le pompage cryogénique se révélait peu efficace. Trois séries de transitions étaient en accord avec les prévisions. Un ajustement par moindres carrés des constantes de rotation pour ces trois séries a permis la prévision de nouvelles transitions. Pour deux des trois séries, aucune des transitions prévues n'a été observée. Par contre, pour la dernière série, de nouvelles transitions ont été découvertes conduisant à l'identification du spectre de $\text{D}_2\text{C}^{28}\text{SiH}_2$. Cependant, seules 6 transitions de cette espèce ont pu être mesurées compte tenu de la faible

quantité de précurseur disponible. Ce jeu de transitions a conduit à la détermination des constantes de rotation A, B et C avec une faible précision, ce qui a nécessité de nouvelles mesures. Puisque SCB est une source peu efficace de silaéthylène, la synthèse de SBO totalement deutéré excepté sur le silicium (SBO-d₆) [MAI84a ; GAL71 ; SEN97] a été entreprise, conduisant à la mesure de nouvelles transitions ainsi qu'à la détection de l'espèce isotopique D₂C²⁹SiH₂.

Le deutération de SBO sur le carbone doit être réalisée très tôt dans les réactions chimiques. En fait, elle requiert la synthèse préalable du dicyclopentadiène totalement deutéré (CP₂-d₆). Un large excès de D₂O dans le solvant hexaméthyl phospho-triamide (HMPA) réagit avec le cyclopentadiène et aboutit, par catalyse avec NaOD, à la formation du cyclopentadiène totalement deutéré (CP-d₆) [GAL71]. Le chauffage à 60°C pendant quelques heures de CP-d₆ provoque la dimérisation et permet donc la synthèse de CP₂-d₆. Les réactions qui suivent ensuite pour produire SBO-d₆ sont identiques à celles exposées au paragraphe III. 1.

3. Analyse du spectre du silaéthylène :

Les spectres observés pour chacun des isotopomères sont tous en accord avec celui d'une molécule plane ayant l'axe de symétrie C_{2v} pour axe de plus faible moment d'inertie : seuls des éléments atomiques très légers (l'hydrogène ou le deutérium) sont situés hors de l'axe moléculaire. Les spectres, en accord avec ce que l'on attendait, ont ainsi présenté une allure caractéristique d'un spectre μ_a d'un rotateur allongé faiblement asymétrique. D'autre part, les transitions issues des différents silaéthylènes substitués ou non ayant la symétrie C_{2v} ont montré des intensités relatives en accord avec les poids statistiques de spin nucléaire de deux paires de noyaux identiques (cf. Table 6 et Table 7).

Nous avons utilisé la réduction (A) du Hamiltonien de Watson [WAT77] pour décrire les niveaux d'énergie des différents isotopomères du silaéthylène. L'hamiltonien réduit a pour expression :

$$\tilde{\mathcal{H}}^{(A)} = \mathcal{H}_r + \mathcal{H}_d^{(4)} + \mathcal{H}_d^{(6)} \left(+ \mathcal{H}_d^{(8)} + \dots \right)$$

Dans cette relation, \mathcal{H}_r représente l'hamiltonien de rotation, et les termes du type $\mathcal{H}_d^{(n)}$ sont les Hamiltoniens de distorsion centrifuge développés en puissance $n^{\text{ième}}$ de \mathbf{J} , où \mathbf{J} représente l'opérateur associé au moment cinétique rotationnel. En désignant par x, y et z les axes d'un référentiel lié à la molécule, on note :

$$J_{\pm} = J_x \pm i J_y$$

$$J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$$

En représentation Γ , représentation dans laquelle les axes principaux d'inertie (a, b, c) correspondent respectivement aux axes (z, x, y), l'hamiltonien réduit s'écrit finalement [GOR84] :

$$\mathcal{H}_r = (B + C) \frac{J^2}{2} + \left[A - \frac{B + C}{2} \right] J_a^2 + (B - C) \frac{J_+^2 + J_-^2}{4}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_d^{(4)} = & -\Delta_J J^4 - \Delta_{JK} J^2 \cdot J_a^2 - \Delta_K J_a^4 \\ & - \delta_J J^2 \cdot (J_+^2 + J_-^2) - \delta_K \left[J_a^2 \cdot \frac{J_+^2 + J_-^2}{2} + \frac{J_+^2 + J_-^2}{2} \cdot J_a^2 \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_d^{(6)} = & \Phi_J J^6 + \Phi_{JK} J^4 \cdot J_a^2 + \Phi_{KJ} J^2 \cdot J_a^4 + \Phi_K J_a^6 \\ & + \Phi_J J^4 \cdot (J_+^2 + J_-^2) \\ & + \Phi_K J^2 \cdot \left[J_a^2 \cdot \frac{J_+^2 + J_-^2}{2} + \frac{J_+^2 + J_-^2}{2} \cdot J_a^2 \right] \\ & + \Phi_K \left[J_a^4 \cdot \frac{J_+^2 + J_-^2}{2} + \frac{J_+^2 + J_-^2}{2} \cdot J_a^4 \right] \end{aligned}$$

Le terme correspondant à $\mathcal{H}_d^{(8)}$ et ceux d'ordre supérieur sont généralement négligeables.

Les constantes rotationnelles obtenues par la réduction (A) de Watson s'écrivent :

$$A = A_0 - 2 \Delta_J \quad \text{(i)}$$

$$B = B_0 - 2 \Delta_J - \Delta_{JK} + 2 \delta_J + 2 \delta_K \quad \text{(ii)}$$

$$C = B_0 - 2 \Delta_J - \Delta_{JK} - 2 \delta_J - 2 \delta_K \quad \text{(iii)}$$

Les paramètres Δ_J , Δ_{JK} , Δ_K , δ_J et δ_K sont les constantes de distorsion centrifuge quartiques tandis que les paramètres Φ_J , Φ_{JK} , Φ_{KJ} , Φ_K , $\tilde{\Phi}_J$, $\tilde{\Phi}_{JK}$ et $\tilde{\Phi}_K$ désignent les constantes de distorsion sextiques.

Les équations (i), (ii) et (iii) montrent que les constantes rotationnelles expérimentales (c'est à dire déterminées par la régression par moindres carrés) A, B et C contiennent une contribution résiduelle provenant de la distorsion centrifuge. Cette contribution est partiellement éliminée par transformation des constantes de rotation en paramètres déterminables de Watson A_0 , B_0 et C_0 [KIR72]. Ce sont ceux utilisés pour déterminer la structure expérimentale du silaéthylène.

L'identification du spectre des sept isotopomères du silaéthylène a permis de déterminer pour chacun d'eux les constantes moléculaires dans leur état fondamental de vibration. Les paramètres obtenus sont rassemblés dans la Table 9.

Les tables de fréquences des transitions mesurées pour chacun des isotopomères détectés sont données en annexe A.

Table 9 : Constantes moléculaires expérimentales de sept isotopomères du silaéthylène dans leur état fondamental de vibration.

	$\text{H}_2\text{C}^{28}\text{SiH}_2$	$\text{H}_2\text{C}^{29}\text{SiH}_2$	$\text{H}_2\text{C}^{28}\text{SiHD}$	$\text{H}_2\text{C}^{28}\text{SiD}_2$	$\text{H}_2\text{C}^{29}\text{SiD}_2$	$\text{D}_2\text{C}^{28}\text{SiH}_2$	$\text{D}_2\text{C}^{29}\text{SiH}_2$
A (MHz)	104716,60(18)	104716,54(24)	80865,836(79)	63852,718(38)	63852,88(12)	77446,61(09)	77446,17(21)
B (MHz)	14786,7020(12)	14667,2364(21)	14051,0443(11)	13471,86083(94)	13392,8447(38)	12623,7769(18)	12510,013(51)
C (MHz)	12936,2854(12)	12844,7439(20)	11949,05247(85)	11103,15224(53)	11049,4255(16)	10837,6546(14)	10753,696(39)
Δ_J (MHz)	0,0126395 (11)	0,0124615 (19)	0,01144008(98)	0,00999960 (84)	0,0098757 (38)	0,0090337 (98)	0,0088853 (30)
Δ_{JK} (MHz)	0,1608581 (94)	0,159750 (35)	0,129101(13)	0,142982 (15)	0,142956 (19)	0,094832 (15)	0,093783 (18)
Δ_K (MHz)	1,908 (70)	1,917 (77)	1,607(15)	0,8069 (46)	0,829 (18)	0,952 (11)	0,951 (13)
δ_J (kHz)	1,7336 (10)	1,6956 (19)	2,02684(73)	2,02768 (54)	1,9872 (22)	1,45177 (92)	1,4131 (27)
δ_K (kHz)	128,91 (44)	127,77 (49)	119,86(15)	111,951 (61)	111,78 (26)	84,795 (94)	83,52 (31)
Φ_{KJ} (kHz)	-0,000741 (67)	-0,000741 ^(a)	-0,00749(10)	-0,00130 (12)	-0,00130 ^(a)	0,00154 (9)	0,00154 ^(a)
Φ_K (kHz)	7,04 (15)	7,04 ^(a)	3,538(85)	1,442 (50)	1,442 ^(a)	2,83 (11)	2,83 ^(a)
Δ (umaÅ ²)	0,06241	0,06244	0,07718	0,08789	0,08791	0,07204	0,07201
σ (kHz)	16,9	15,1	12,2	9,3	20,2	8,5	16,0
Nombre de raies	142	27	70	73	32	48	20

^(a) Ces paramètres ont été fixés à la valeur déterminée pour la variété ²⁸Si.

4. Calcul de la structure géométrique du silaéthylène à l'équilibre :

Les paramètres déterminables de Watson A_0 , B_0 et C_0 ont servi au calcul de la structure expérimentale du silaéthylène. Ces constantes sont présentées dans la Table 10. Les constantes d'interaction de rotation-vibration *ab initio*, indiquées en Table 11, déduites du calcul du champ de forces cubique effectué au niveau MP2/TZ2Pf [BAI97a], sont ensuite utilisées pour calculer les constantes rotationnelles à l'équilibre des isotopomères du silaéthylène. Celles-ci sont également indiquées en Table 10. Puisqu'elles contiennent une contribution théorique par les constantes d'interaction de rotation-vibration, A_e , B_e et C_e sont des constantes moléculaires *semi - expérimentales*. Les moments d'inertie principaux I_e^a , I_e^b et I_e^c , inversement proportionnels aux constantes A_e , B_e et C_e respectivement, permettent le calcul des défauts d'inertie Δ_e (cf. Table 10) d'après la relation :

$$\Delta_e = I_e^c - I_e^a - I_e^b$$

Les défauts d'inertie Δ_e devraient être rigoureusement nuls pour une molécule plane. Les valeurs indiquées en Table 10 ne sont pas exactement nulles puisqu'elles contiennent, à l'image des constantes A_e , B_e et C_e , la contribution *théorique* des constantes d'interaction de rotation - vibration. Mais les défauts d'inertie ont une valeur négligeable, variant entre $-0,00380 \text{ uma} \cdot \text{Å}^2$ et $-0,00685 \text{ uma} \cdot \text{Å}^2$ pour les différentes substitutions isotopiques. Ces résultats démontrent ainsi l'excellente qualité des calculs *ab initio* fournissant les constantes d'interaction de rotation - vibration. Ils confirment également la structure plane attendue pour les isotopomères du silaéthylène. Dans la régression par moindres carrés conduisant à la détermination de la structure, les constantes rotationnelles à l'équilibre sont pondérées selon une estimation de la précision obtenue sur les constantes d'interaction de rotation - vibration théoriques. Celles-ci étant déterminées théoriquement, nous avons effectué un autre calcul avec une réévaluation des poids affectés aux constantes A_e , B_e et C_e à chaque cycle. Ainsi, à chaque nouvelle itération de la régression, les poids sont de nouveau calculés selon le principe de Turkey [HAM92]. Cette méthode aboutit à la même structure expérimentale, mais elle fournit naturellement des écarts types plus faibles par comparaison à la structure fournie par la régression par moindres carrés avec pondération standard. Bien que fournissant des écarts types plus optimistes, ces résultats indiquent que l'on peut avoir grande confiance dans la structure géométrique qui en résulte.

Table 10 : Constantes rotationnelles déterminables de Watson, à l'équilibre, moment d'inertie à l'équilibre et défaut de planéité Δ_0 et Δ_e pour chaque isotopomère du silaéthylène observé.

Paramètres	H ₂ C ²⁸ SiH ₂	H ₂ C ²⁹ SiH ₂	H ₂ C ²⁸ SiHD	H ₂ C ²⁸ SiD ₂	H ₂ C ²⁹ SiD ₂	D ₂ C ²⁸ SiH ₂	D ₂ C ²⁹ SiH ₂
A ₀ (MHz)	104716,63(18)	104716,56(24)	80865,859(79)	63852,738(38)	63852,90(12)	77446,63(09)	77446,19(21)
B ₀ (MHz)	14786,6268(15)	14667,1621(23)	14050,9525(12)	13471,79585(95)	13392,7799(39)	12623,7173(18)	12509,955(51)
C ₀ (MHz)	12936,7328(15)	12844,1875(23)	11949,44822(90)	11103,54318(55)	11049,8157(17)	10837,9400(15)	10753,977(39)
A _e (MHz)	105459,63	105459,56	81325,859	64142,738	64142,90	77943,63	77943,19
B _e (MHz)	14846,6268	14727,1621	14101,9525	13517,79585	13438,7799	12667,7173	12552,955
C _e (MHz)	13015,7328	12924,1875	12019,44822	11166,54318	11111,8157	10887,9400	10812,977
I _e ^a (uma.Å ²)	4,82616	4,79216	6,21425	7,87898	7,87896	6,48390	6,48394
I _e ^b (uma.Å ²)	34,17812	34,31612	35,83752	37,38620	37,60602	39,89504	40,25977
I _e ^c (uma.Å ²)	39,06543	39,10335	42,04678	45,25833	45,48123	46,37382	46,73820
Δ ₀ (uma.Å ²)	0,061158	0,06118	0,07589	0,08650	0,08649	0,07094	0,07092
Δ _e (uma.Å ²)	-0,00383	-0,00493	-0,00499	-0,00685	-0,00375	-0,00513	-0,00551

Table 11 : Constantes moléculaires théoriques à l'équilibre (A_e , B_e , C_e)^a et dans l'état fondamental de vibration (A_0 , B_0 , C_0) (MHz) de neuf isotopomères du silaéthylène ainsi que les constantes d'interaction de rotation-vibration^b (MHz) et les défauts d'inertie Δ_0 (uma Å²).

Isotopomères	A_e	B_e	C_e	A_0^b	B_0^b	C_0^b	α_a^b	α_b^b	α_c^b	Δ_0
$H_2C=^{28}SiH_2$	105688	14833	13007	104945	14773	12928	743	60	79	0,0660
$H_2C=^{29}SiH_2$	105688	14713	12915	104945	14653	12836	743	60	79	0,0661
$HDC=^{28}SiH_2$	81506	14087	12011	81046	14036	11941	460	51	70	0,0812
$D_2C=^{28}SiH_2$	64274	13502	11158	63984	13456	11095	290	46	63	0,0928
$D_2C=^{29}SiH_2$	64274	13423	11104	63984	13377	11042	290	46	62	0,0928
$H_2C=^{28}SiD_2$	78049	12654	10889	77552	12610	10829	497	44	60	0,0762
$H_2C=^{29}SiD_2$	78049	12540	10804	77552	12497	10745	497	43	59	0,0763
$D_2C=^{28}SiD_2$	52885	11564	9489	52630	11529	9441	255	35	48	0,0917
$D_2C=^{29}SiD_2$	52885	11486	9436	52630	11451	9389	255	35	47	0,0917

^a A_e , B_e et C_e calculées au niveau CCSD(T)/cc-pV(Q,T)Z.

^b Constantes d'interaction de rotation-vibration déduites du champ de forces cubique déterminé au niveau MP2/TZ2Pf.

La structure expérimentale à l'équilibre est comparée à celle ab initio en Table 12. Une incertitude expérimentale que l'on peut considérer comme raisonnable est donnée par 15 fois l'écart type comme indiqué en Table 12. Cette valeur représente l'incertitude liée au modèle utilisé et en particulier celle due aux erreurs systématiques des constantes d'interaction de rotation-vibration déterminées par calcul ab initio.

Table 12 : Structure à l'équilibre expérimentale et théorique ^a de H₂C=SiH₂.

Paramètre de structure	expérimentale	ab initio
Si = C (Å)	1,7039 (18) ^b	1,7043
C - H (Å)	1,0819 (12)	1,0824
Si - H (Å)	1,4671 (9)	1,4670
HCSi (°)	122,00 (4)	122,06
HSiC (°)	122,39 (3)	122,49

^a Structure ab initio au niveau CCSD(T)/cc-pV(Q,T)Z.

^b L'incertitude indiquée correspond à 15 écarts types.

On constate d'après la Table 12 que l'accord entre la structure expérimentale et celle déterminée au niveau CCSD(T)/cc-pV(Q,T)Z est tout à fait remarquable. En effet, l'écart relatif $\{| \text{expérience} - \text{théorie} | / \text{expérience} \}$ est inférieur à 0,05 % en ce qui concerne les longueurs de liaison, et à 0,08 % pour les angles des liaisons. Ces considérations confirment la qualité attendue du traitement ab initio effectué au niveau CCSD(T) avec la base cc-pV(Q,T)Z pour cette molécule.

5. Discussion sur la structure à l'équilibre du silaéthylène :

La longueur de la double liaison Si=C de H₂Si=CH₂, 1,7039(18) Å a donc valeur de référence et peut maintenant être comparée à celle d'autres silaéthylènes de type R₁R₂Si=C R₃R₄.

La longueur de la double liaison Si=C du 1,1-diméthylsilaéthylène a été mesurée par Mahaffy et col. en 1980 par diffraction électronique [MAH80], et plus récemment en 1991 par Gutowski et col. par spectroscopie micro-onde [GUT91]. La mesure effectuée par diffraction électronique a conduit à une valeur de Si=C égale à 1,83(4) Å. Cette valeur correspond à la structure r_g et surprend par le grand écart avec nos mesures. En effet, la différence attendue entre le structure r_g et la structure r_e est de l'ordre de 0,01 Å [MAH80]. Les deux ligands CH₃

n'expliquent pas à eux seuls la différence constatée par comparaison avec nos mesures. Leur présence peut contribuer à augmenter la longueur de la double liaison, mais leur contribution ne peut pas excéder 0,1 Å. Ce résultat a été fortement critiqué par Schaefer [SCH82]. La mesure effectuée en micro-onde a abouti à une valeur de 1,692(3) Å. Cependant, il est difficile de la comparer avec nos résultats puisque ces auteurs ont déterminé la structure effective des atomes les plus lourds de cette molécule (c'est à dire de $C_2Si=C$) à partir des trois constantes rotationnelles A, B et C en fixant les autres paramètres de structure à leur valeur ab initio.

Izuha, Yamamoto et Saito ont récemment détecté le spectre millimétrique et submillimétrique du silylidène $H_2C=Si$ [IZU96], produit par décharge électrique dans un plasma de SiH_4 et de CO . La structure r_0 dérivée des constantes rotationnelles expérimentales a conduit à une longueur de la double liaison $Si=C$ (1,695(3) Å) comparable à notre résultat. Notons que la longueur de la liaison $C-H$ a été fixée à sa valeur ab initio dans leur calcul de structure : 1,089 Å.

La longueur de la liaison double $Si=C$ du silaéthylène peut aussi être comparée à celle $C=C$ de l'éthylène $H_2C=CH_2$ et à celle $Si=Si$ des disilynes simplement pontée $Si(H)SiH$ et doublement pontée $Si(H_2)Si$. Comme attendu, la liaison $Si=C$ (1,7039(18) Å) est plus longue que la liaison $C=C$ dans l'éthylène, 1,3307(3) Å [MAR96], mais plus courte que $Si=Si$ dans $Si(H)SiH$ [COR92], estimée à 2,119 Å (structure r_0) ou dans $Si(H_2)Si$ [BOG94], égale à 2,2454 Å (structure r_s). Soulignons que la liaison $Si-Si$ dans les disilynes ne peut être formellement considérée comme une liaison double puisque ceux-ci appartiennent à la famille des molécules "non classiques". Il s'agit de molécules pontées, caractérisées par l'existence d'au moins une liaison π à trois centres mais n'impliquant que deux électrons seulement (liaison déficiente en électrons). Toutefois, la longueur de la liaison $Si-Si$ dans ces molécules est comparable à celle calculée par R.S. Grev pour l'isomère de plus basse énergie de Si_2H_4 , le disilaéthylène $H_2Si=SiH_2$ de symétrie C_{2h} , estimée à 2,16 Å [GRE91]. La liaison $Si-Si$ dans les disilynes simplement et doublement pontées peut donc être considérée de ce point de vue comme étant proche d'une liaison double.

La liaison double $Si=C$ est aussi naturellement plus courte que la liaison simple $Si-C$ dans le méthylsilane, H_3Si-CH_3 , qui vaut 1,864(1) Å [WON83]. La diminution observée est cependant moins importante que la diminution de la longueur de la liaison double $C=C$ dans l'éthylène (1,3307 Å) par rapport à la liaison simple $C-C$ dans l'éthane, égale à 1,522 Å [HAR90]. Cette différence provient très probablement d'une extension plus diffuse des orbitales p par rapport aux orbitales s des électrons de valence du silicium. Au contraire, les

électrons de valence du carbone montrent des orbitales s et p d'extension comparable facilitant l'hybridation des orbitales [KUT84].

Si l'on considère maintenant les longueurs des liaisons Si-H et C-H, on observe que CH possède une longueur comparable dans le silaéthylène, soit 1,0819 Å et dans l'éthylène, soit 1,0809 Å, mais est sensiblement plus courte que dans le méthane où elle vaut 1,086 Å [GRA79]. On observe de même une telle diminution en comparant SiH dans H₂Si=CH₂ (1,4671 Å) et dans le silane, mesurée à 1,4732 Å [BÜR90].

V. Etude complémentaire sur le silaéthylène : recherche du spectre infrarouge en phase gazeuse :

Le silaéthylène est susceptible de participer, en tant qu'espèce transitoire, aux processus de déposition de films minces constitués de SiC, de polymères de SiCH_n où n ≤ 4 et autres composés à base de silicium, de carbone et d'hydrogène [BAS96]. De tels composés trouvent des applications dans des domaines aussi variés que celui de la production de céramiques ou encore en électronique où le silicium est l'un des constituants fondamentaux. En effet, Z. Bastl et col. ont démontré que la décomposition multiphotonique infrarouge des silacyclobutane et 1,3-disilacyclobutane conduit, via la formation du silaéthylène qui se réarrange en méthylsilylène, à la déposition de composés constitués de Si, C et H [BAS96]. Le contrôle des techniques de déposition passe par une meilleure connaissance du spectre de vibration du silaéthylène en phase gazeuse.

L'identification du spectre de rotation du silaéthylène et donc la bonne connaissance de l'état fondamental vibrationnel permettent maintenant d'envisager la recherche de son spectre de vibration dans des conditions expérimentales similaires avec de bonnes chances de succès.

Le Département de Chimie Inorganique que dirige le Prof. H. Bürger est équipé d'un spectromètre à transformée de Fourier (Bruker IFS 120 HR) à très haute résolution (jusqu'à 0,002 cm⁻¹). Le laboratoire dispose en outre d'un laser CO₂ de puissance (jusqu'à 50 W) acquis en vue d'effectuer la thermolyse laser de précurseurs adaptés.

Le potentiel du laboratoire encadré par le Prof. Bürger permet par conséquent d'entreprendre la recherche du spectre de vibration du silaéthylène afin d'en effectuer l'analyse. Nous verrons dans la suite de ce chapitre, après une brève description théorique des modes normaux de vibration du silaéthylène et de leur possible interaction par résonance de Coriolis, le dispositif expérimental employé dans la recherche de son spectre infrarouge.

1. Spectroscopie infrarouge du silaéthylène : aspects théoriques et travaux antérieurs

La recherche expérimentale du spectre infrarouge du silaéthylène requiert au préalable une analyse théorique afin de prévoir les fréquences des modes de vibration de cette molécule.

a. Modes normaux de vibration du silaéthylène :

Le silaéthylène possède $3N-6$, soit 12 modes normaux de vibration, où N désigne le nombre d'atomes constituant la molécule. Chacun des modes peut être classé, en fonction de sa symétrie, selon son appartenance à une représentation irréductible de la table de caractère du groupe ponctuel de symétrie C_{2v} . L'identification des modes normaux de vibration conduit à leur classification indiquée en Table 13 :

Table 13 : Classification des modes normaux de vibration du silaéthylène selon la symétrie des représentations irréductibles du groupe C_{2v} .

Mode	Description du mode	Symétrie	type de bande
ν_1	allongement symétrique de CH	A_1	// ^a
ν_2	allongement symétrique de SiH	A_1	// ^a
ν_3	cisaillement (pliage) de CH_2	A_1	// ^a
ν_4	allongement de CSi	A_1	// ^a
ν_5	cisaillement (pliage) de SiH_2	A_1	// ^a
ν_6	mode de torsion	A_2	mode inactif en I.R.
ν_7	pliage hors plan de CH_2	B_1	\perp ^b
ν_8	pliage hors plan de SiH_2	B_1	\perp ^b
ν_9	allongement antisymétrique de CH	B_2	\perp ^b
ν_{10}	allongement antisymétrique de SiH	B_2	\perp ^b
ν_{11}	balancement de CH_2	B_2	\perp ^b
ν_{12}	balancement de SiH_2	B_2	\perp ^b

^a Ces modes de vibration donnent lieu à une bande d'absorption parallèle.

^b Ces modes de vibration donnent lieu à une bande perpendiculaire.

b. Fréquences de vibration et intensités d'absorption des bandes :

L'existence des silaalcènes, molécules possédant une liaison double Si=C, intéresse depuis longtemps les chimistes et a donc également suscité de nombreux travaux expérimentaux et théoriques portant sur les calculs des fréquences de vibrations et des intensités des bandes d'absorption de plusieurs silaéthylènes.

Dès 1976, Chapman et col. [CHA76] ainsi que Shechter et col. [CHE76] ont publié simultanément le spectre infrarouge du 1,1,2-triméthylsilaéthylène mais ils n'ont attribué aucune fréquence de vibration au mode d'allongement de Si=C. En 1980, Nefedov et Gusel'nikov ont aussi simultanément publié les spectres infrarouges du 1,1-diméthylsilaéthylène. Ils ont estimé la fréquence de vibration de Si=C respectivement à 1001 et 1003 cm^{-1} [GUS80 ; NEF80 ; MAL84]. Ces observations sont en excellent accord avec les prévisions effectuées par Hanamura et col. en 1981 au niveau RHF (closed-shell Hartree-Fock)/4-31G, étude dans laquelle ils ont calculé la vibration Si=C du 1,1-diméthylsilaéthylène à 1000 cm^{-1} [HAN81]. Drahnak et col. ont rapporté une bande observée à 986 cm^{-1} attribuée au monométhylsilaéthylène sans préciser le mode de vibration qui en est à l'origine [DRA81]. Le groupe de Maier a publié en 1981 la première identification du spectre infrarouge du silaéthylène non substitué identifié dans une matrice d'argon à 10 K [MAI81]. En 1984, ils ont identifié 7 des 12 modes de vibration, en attribuant en particulier la fréquence du mode d'allongement de Si=C à une bande détectée à 986 cm^{-1} [MAI84a], valeur identique à celle mesurée par Drahnak sur le monométhylsilaéthylène (986 cm^{-1}) [DRA81].

La première étude théorique du spectre infrarouge du silaéthylène est rapporté dès 1975 par Schlegel et col. dans laquelle seuls les modes de vibration localisés dans le plan de la molécule sont déterminés [SCH75]. Ils ont calculé en particulier la fréquence de vibration de Si=C à 1151 cm^{-1} au niveau SCF. Au même niveau de théorie, Köhler et Lischka ont déterminé en 1982 les fréquences harmoniques de vibration [KÖH82]. Leur étude a conduit à une fréquence de vibration de Si=C égale à 1069 cm^{-1} . En 1986, Colvin et col. ont réalisé une étude du spectre infrarouge du silaéthylène. Ils ont déterminé en particulier les fréquences harmoniques de vibration d'après les traitements SCF et CI en choisissant la base DZ+P [COL86]. Ils ont rapporté en outre les premières prévisions des intensités des bandes infrarouges d'absorption. Plus récemment, Jacobsen et col. ont calculé par la méthode de la fonctionnelle de densité la fréquence harmonique de la vibration d'élongation Si=C du silaéthylène à 987 cm^{-1} [JAC94].

Cependant, en vue de prévoir avec un niveau de confiance élevé les intensités et les fréquences de vibration, Thiel et col. ont évalué pour nous les fréquences de vibration harmoniques aux niveaux MP2 et CCSD(T), en utilisant la base TZ2Pf [THI96]. Si l'on veut estimer correctement les fréquences de vibration expérimentales, les corrections anharmoniques sont bien entendu indispensables. Celles-ci ont également été calculées aux niveaux MP2 et CCSD(T) (base : TZ2Pf). Ces mêmes auteurs ont calculé les intensités des bandes infrarouges pour ces deux niveaux de théorie, les calculs effectués au niveau CCSD(T) étant supposés être plus fiables que ceux effectués au niveau MP2. En Table 14, les résultats théoriques obtenus par Colvin et col. [COL86] et par l'équipe de Thiel (au niveau CCSD(T)) [THI96] sont comparés aux valeurs expérimentales observées par Maier dans une matrice d'argon à 10 K [MAI84a].

Table 14 : Fréquences de vibration (cm^{-1}) et intensités (km.mol^{-1}) des bandes infrarouges théoriques comparées aux fréquences et intensités expérimentales

Modes (symétrie)	Colvin		Thiel		Maier	
	$\nu_{\text{harm}}^{\text{a}}$	intensités ^b	$\nu_{\text{anharm}}^{\text{c}}$	intensités ^c	$\nu_{\text{obs}}^{\text{d}}$	intensités ^e
$\nu_1 (A_1)$	3254	2,8	3038,2	0,5		
$\nu_2 (A_1)$	2388	45,3	2225,1	28,7	2219	moyenne
$\nu_3 (A_1)$	1476	14,0	1358,1	5,4	1350	faible
$\nu_4 (A_1)$	1041	39,1	968,6	23,6	985	faible
$\nu_5 (A_1)$	989	26,9	922,6	21,2	927	faible
$\nu_6 (A_2)$	750	0	713,1	0		
$\nu_7 (B_1)$	801	56,8	745,7	35,8	741	intense
$\nu_8 (B_1)$	438	50,0	421,4	17,3		
$\nu_9 (B_2)$	3352	1,1	3109,6	0,002		
$\nu_{10} (B_2)$	2404	117,8	2245,5	69,1	2239	moyenne
$\nu_{11} (B_2)$	876	102,4	821,8	56,0	817	intense
$\nu_{12} (B_2)$	501	9,8	477,1	6,4		

^a Fréquences harmoniques ν_{harm} calculées au niveau CI/DZ+P.

^b Intensités calculées au niveau SCF/DZ+P.

^c Fréquences anharmoniques ν_{anharm} et intensités calculées au niveau CCSD(T) / TZ2Pf.

^d Fréquences observées ν_{obs} dans une matrice d'argon à 10 K.

^e Intensités des bandes rapportées par Maier et col.

Comme attendu, on observe d'abord que les résultats théoriques obtenus par l'équipe de Thiel sont plus proches des valeurs expérimentales que ceux obtenus par Colvin et col. En effet, d'une part le traitement ab initio de Thiel et col. est réalisé à un niveau de calcul plus élaboré et d'autre part la base qu'ils ont utilisée est plus importante. De surcroît, ils ont pris en considération l'anharmonicité du potentiel. Leurs prévisions des fréquences sont globalement en excellent accord avec les fréquences des bandes observées. L'écart moyen $\{|expérience - théorie|/expérience\}$ est en effet inférieur à 0,65 %. Enfin, leurs calculs ont été développés suite à la détermination de la structure expérimentale à l'équilibre du silaéthylène. A un facteur multiplicatif près (1,8), les intensités calculées par Colvin sont semblables à celles de Thiel. Hormis l'intensité du mode de vibration ν_{10} , les intensités respectives calculées des différents modes de vibration sont comparables à celles observées. Ces considérations démontrent que le traitement ab initio effectué par Thiel au niveau CCSD(T)/TZ2Pf est d'une excellente fiabilité.

c. Modes de vibration en interaction :

Le graphe de la Figure 12 représente les niveaux d'énergie des différents modes de vibration classés selon la symétrie de leur représentation irréductible. Il permet de visualiser les niveaux de vibration susceptibles d'être perturbés essentiellement par des résonances de Coriolis. Deux modes peuvent interagir par résonance de Coriolis si :

- leurs niveaux sont suffisamment proches en énergie.
- le produit de leur représentation irréductible contient la rotation (Bunker, p. 282) [BUN79].

On identifie d'après la table de caractères de C_{2v} (Table 2) les modes qui peuvent interagir :

- ν_1 avec ν_9 .
- ν_2 avec ν_{10} .
- ν_4 avec ν_6 , ν_7 et ν_{11} .
- ν_5 avec ν_6 , ν_7 et ν_{11} .
- ν_6 avec ν_7 et ν_{11} .
- ν_7 avec ν_{11} .
- ν_8 avec ν_{12} .

Symétries des modes de vibration de H₂C=SiH₂

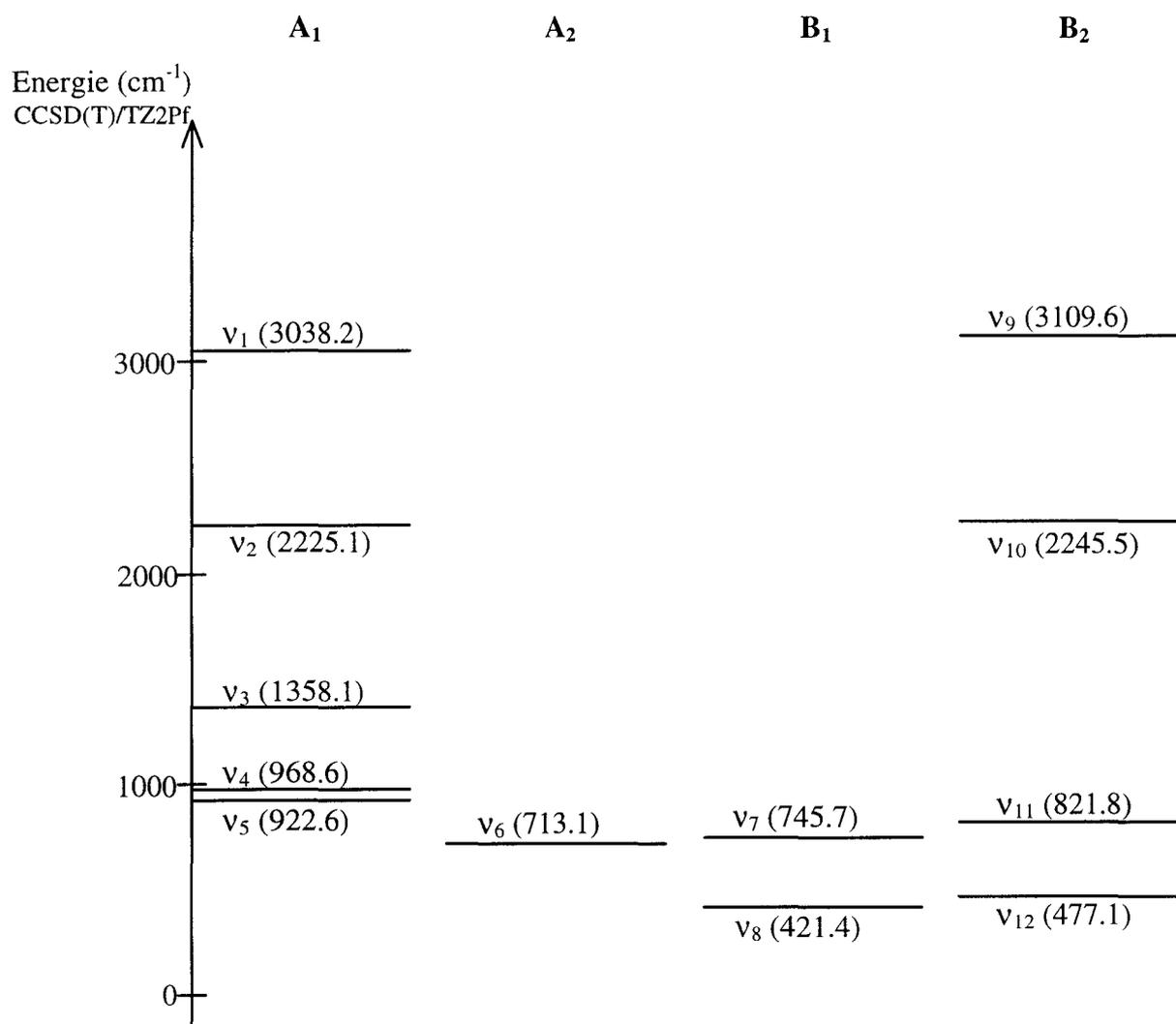


Figure 12 : Fréquences de vibration fondamentales (anharmoniques) du silaéthylène.

2. Recherche expérimentale du spectre infrarouge :

a. Dispositif expérimental utilisé :

La configuration de la cellule de synthèse couplée au spectromètre infrarouge à transformée de Fourier est représentée sur la Figure 13. Les dimensions de la cellule sont de 20 cm pour la hauteur et 11 cm de diamètre. Celle-ci est formée par une croix en Pyrex. Sa

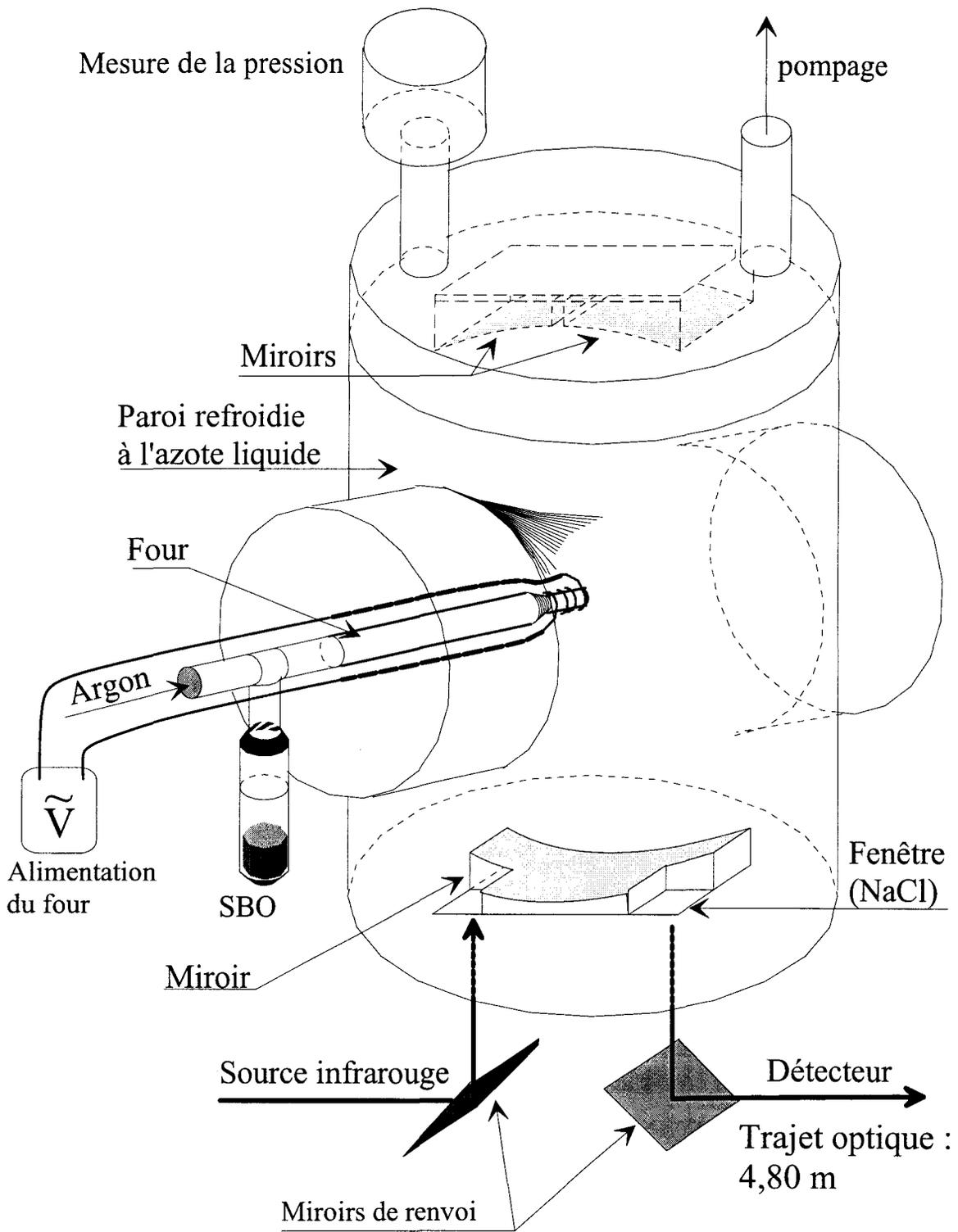


Figure 13: Cellule utilisée pour la recherche du spectre infrarouge de $H_2C=SiH_2$

conception permet un montage expérimental très similaire à celui qui est installé au laboratoire de Lille. Un côté de la croix (diamètre : 8 cm) permet la connexion du four en quartz de caractéristiques absolument identiques à celui utilisé à Lille. L'argon ainsi que le précurseur, en l'occurrence le 5,6-bis(trifluorométhyl)-2-silabicyclo[2.2.2]octa-5,7-diène (SBO), circulent en flux dans le four. L'autre côté de la croix peut être fermé par une fenêtre en KBr qui laisse passer le rayonnement laser infrarouge si l'on veut réaliser la décomposition du précurseur par thermolyse laser. Des miroirs paraboliques équipent les faces inférieure et supérieure de la cellule. Grâce à l'ajustement de la position des miroirs situés sur la face supérieure, on peut choisir le nombre d'allers et retours parcouru par le faisceau infrarouge issu de la source. On a choisi pour les expériences une longueur du chemin optique équivalente à 4,80 m. Le miroir qui équipe la face inférieure reste fixe. Les miroirs sont recouverts d'un film d'or afin de minimiser les pertes par réflexion. L'extrémité du four est placée le plus près possible du plan qui contient le faisceau infrarouge afin de détecter les molécules issues de la pyrolyse dès leur sortie. Le pompage de la cellule ainsi que la mesure de la pression des gaz s'effectuent par la face supérieure de la cellule. Enfin, les parois de la cellule peuvent également être refroidies par circulation d'azote liquide. Le détecteur utilisé est un détecteur à cristal d'InSb refroidi à l'azote liquide. Il fonctionne dans la gamme $1800 - 2300 \text{ cm}^{-1}$. Cette gamme est celle qui correspond à la meilleure sensibilité du spectromètre. De plus, comme indiqué en Table 14, deux bandes de vibration d'allongement de SiH symétrique (2219 cm^{-1}) et antisymétrique (2239 cm^{-1}), parmi les plus intenses, apparaissent dans cette gamme. Nous avons donc choisi de rechercher le spectre infrarouge du silaéthylène dans cette gamme de fréquence. Nous avons également entrepris l'investigation de la vibration d'allongement de la liaison double Si=C (967 cm^{-1}) à l'aide d'un détecteur équipé d'un cristal MCT (Mercure - Cadmium - Tellure) fonctionnant dans la gamme $800-1400 \text{ cm}^{-1}$.

b. Observations et analyse des résultats obtenus :

Hormis la configuration de la cellule, les conditions expérimentales employées ont été similaires à celles qui ont conduit à la détection du spectre millimétrique de H_2CSiH_2 . Compte tenu de la faible tension de vapeur de SBO, il n'a pas été possible d'obtenir une pression du précurseur supérieure à celle utilisée au laboratoire de Lille.

Outre la détection du méthylsilane, la pyrolyse de SBO a conduit à l'observation des spectres infrarouge du silane [LAV90] et du monofluorosilane H_3SiF [BÜR86 ; BÜR87]. Le silane ne possédant pas de moment dipolaire permanent ne pouvait pas être détecté en spectroscopie millimétrique. La détection du méthylsilane montre clairement que le silaéthylène a été effectivement produit. Cependant, les bandes vibrationnelle de SiH du silaéthylène n'ont pas été détectées, même en variant les différents paramètres des conditions expérimentales.

De multiples raisons peuvent être avancées pour expliquer ces résultats. D'une part, la bande spectrale explorée comporte une bande intense d'absorption provenant du dioxyde de carbone. Ensuite, la vibration d'élongation de SiH se produit approximativement à la même fréquence quelle que soit la molécule observée. En particulier, SiH_4 , $\text{H}_3\text{C-SiH}_3$ et HSiF_3 présentent des bandes d'absorption de SiH très voisines de celles du silaéthylène. Il s'agit par conséquent de détecter une bande d'absorption d'une molécule réactive, donc peu intense, qui se trouve noyée parmi d'autres bandes d'absorption beaucoup plus intenses. D'autre part, l'axe du four est quasi perpendiculaire au plan comportant le faisceau infrarouge. Le volume global d'interaction entre les espèces moléculaires et le faisceau infrarouge est donc très faible. Malheureusement, la conception de la cellule ne permettait pas d'aligner l'axe du four dans le plan du faisceau infrarouge issu de la source.

D'autres essais de thermolyse laser de SBO induite par laser à CO_2 (raie 10P(20)) ont été menés à température ambiante. Cependant, un partenaire est indispensable pour parvenir à la décomposition du précurseur. En effet, la section efficace d'absorption de SBO est trop faible. Le partenaire choisi, SF_6 , absorbe l'énergie du laser qu'il redistribue par collisions avec SBO. Ce processus s'avère efficace si la pression de SF_6 est élevée (c'est à dire si le nombre des collisions entre SF_6 et SBO est important) et une pression de SF_6 supérieure à 100 mTorr est requise pour observer la thermolyse de SBO. Bien entendu, une pression aussi élevée est peu compatible avec la synthèse d'espèces réactives car elle favorise leur destruction, le silaéthylène étant susceptible de réagir avec SF_6 . Par conséquent, il n'a pas été possible de détecter le spectre infrarouge de H_2CSiH_2 dans ces conditions.

Puisque le volume d'interaction du rayonnement infrarouge avec les espèces transitoires s'est avéré trop faible, une autre tentative, employant une cellule cylindrique a été menée. Afin

d'obtenir un volume d'interaction entre les espèces transitoires et le faisceau de la source plus important, une cellule en Pyrex de 8 cm de diamètre et de 120 cm de longueur a été utilisée. Des fenêtres en KBr équipant chaque extrémité assurent l'étanchéité de la cellule. Un miroir plan situé sur l'un des côtés renvoie le faisceau source dans la cellule. Un second miroir sphérique, légèrement décalé par rapport au miroir plan, focalise le faisceau laser de thermolyse au centre de la cellule. Les deux faisceaux infrarouges sont ajustés pour qu'ils soient quasi-coaxiaux. Le détecteur est placé à l'autre extrémité de la cellule. Afin qu'il soit protégé du puissant rayonnement infrarouge du laser à CO₂ (de l'ordre de 40 à 50 W), une petite cellule (20 cm de longueur) est intercalée entre le détecteur et la cellule de synthèse. Elle contient SF₆ à une pression suffisante pour absorber la totalité du faisceau de thermolyse. Il a donc fallu ajuster la fréquence du laser à CO₂ sur une bande d'absorption infrarouge de SF₆. La cellule contient un mélange de SBO et de SF₆ (100 mTorr). Dans cette configuration, bien que la longueur du chemin optique soit plus faible que dans les expériences précédentes, le nombre de molécules susceptibles d'interagir avec le rayonnement infrarouge était plus élevé. Mais malgré la détection des espèces stables précitées et en particulier du méthylsilane, nous n'avons pas été en mesure de mettre en évidence la présence effective du silaéthylène.

VI. Perspectives :

1. Spectroscopie infrarouge du silaéthylène :

Une autre configuration de la cellule de synthèse mieux adaptée à la détection d'espèces réactives, présentant un volume d'interaction entre les molécules et le faisceau infrarouge plus grand, mais aussi l'utilisation de diodes lasers, technique de plus grande sensibilité conduira très probablement à la détection du spectre infrarouge du silaéthylène. L'intérêt et les enjeux sont tels que de nouvelles expériences méritent d'être réalisées.

2. Spectroscopie millimétrique du méthylsilène H₃C-SiH :

Le groupe de Maier a observé que l'irradiation à 254 nm du silaéthylène a conduit à la formation du méthylsilène H₃C-SiH [MAI84b]. Le faible rendement de la photolyse de SBO

à 193 nm observé lors de la mesure de la durée de vie de H_2CSiH_2 peut être interprété par la photoisomérisation du silaéthylène en méthylsilylène.

On peut alors envisager deux possibilités. La première alternative consiste à réaliser directement la photolyse du précurseur (SBO). Dans la seconde, on effectue simultanément la pyrolyse à 600 °C de SBO et la photolyse UV du silaéthylène. Le laser à excimère qui équipe le laboratoire (Lumonics) permettra prochainement de procéder à ces expériences en vue de rechercher et d'identifier le spectre millimétrique de $\text{H}_3\text{C-SiH}$.

3. Spectroscopie millimétrique de $\text{H}_2\text{C=XH}_2$ (X = Ge, Sn et Pb) :

La caractérisation des analogues de l'éthylène monosubstitué par le germanium, l'étain ou le plomb présente un intérêt plus fondamental, quoique le germanium, au même titre que le silicium, prend un place importante dans la fabrication de composants utilisés dans le domaine de la micro-électronique. Bien que ces éléments appartiennent au groupe 14 du tableau périodique de Mendeleïev, ils présentent des différences notables de comportement chimique et de structure. Identifier ces espèces permettrait non seulement de mieux comprendre la diversité de structure observée, mais aussi d'interpréter qualitativement les différences dans les propriétés des liaisons chimiques des éléments du groupe 14.

Les principaux travaux théoriques portant sur la détermination de la structure géométrique de ces espèces ont été réalisés par Windhus et Gordon en 1992 à l'aide des traitements ab initio effectués aux niveaux MP2 et MCSCF+CI [WIN92], puis par Jacobsen et Ziegler en 1994 en utilisant le formalisme de la fonctionnelle de densité [JAC94]. Même si de nombreux travaux théoriques ont porté sur la détermination de la structure de ces espèces, il est devenu évident que des calculs fiables sont obtenus à condition d'utiliser une base très large intégrant la polarisation des orbitales ainsi que la corrélation électronique.

Jacobsen et col. obtiennent également pour chacune de ces molécules une structure plane de symétrie C_{2v} [JAC94]. L'allongement observé de la longueur de la liaison double dans le silaéthylène par rapport à celle dans l'éthylène est encore plus frappant pour les éléments plus lourds du groupe 14 comme l'indiquent les valeurs calculées données Table 15.

Table 15 : Longueur théorique de la liaison double dans quelques éthylènes substitués.

molécule	longueur de la liaison double (Å)
$\text{H}_2\text{C}=\text{SiH}_2^{\text{a}}$	1,687
$\text{H}_2\text{C}=\text{GeH}_2$	1,770
$\text{H}_2\text{C}=\text{SnH}_2$	1,945
$\text{H}_2\text{C}=\text{PbH}_2$	2,045

^a La longueur de liaison double Si=C est indiquée à titre de comparaison (valeur expérimentale : 1,704 Å).

Il est clair que l'équivalent de SBO dans lequel le silicium est substitué par l'élément germanium, étain ou plomb est *a priori* le précurseur le plus favorable à la synthèse de ces espèces réactives, en utilisant une technique similaire à celle employée pour générer H_2CSiH_2 . Notons que la synthèse chimique des précurseurs correspondants sera probablement plus délicate.

C/ II. Recherche de $O=Si=S$

I. Intérêts et travaux antérieurs :

1. Contexte :

Nous avons vu que la caractérisation spectroscopique de composés impliquant une liaison double entre atomes de la première et de la seconde ligne du tableau périodique des éléments offre de multiples intérêts. En particulier, nombre de molécules simples (c'est à dire possédant un petit nombre d'atomes), équivalent silicés de molécules stables carbonées, restent encore à caractériser en phase gazeuse. Cependant, la forte réactivité chimique de ces composés rend leur détection difficile. Certaines des molécules silicées présentent une structure moléculaire radicalement différente de leur équivalent carboné (cf. le disilyne Si_2H_2 [BOG94] par comparaison avec l'acétylène), d'autres présentent au contraire une structure géométrique très similaire à leurs analogues carbonés (cf. la silanone H_2SiO [BAI94] et le formaldéhyde H_2CO).

Certains de ces composés, en plus de l'intérêt fondamental qu'ils présentent afin de mieux comprendre leurs propriétés physico-chimiques, sont aussi susceptibles d'être présents dans le milieu interstellaire et/ou circumstellaire. Tel est le cas de l'oxysulfure de silicium $\text{O}=\text{Si}=\text{S}$, analogue silicé du sulfure de carbonyl $\text{O}=\text{C}=\text{S}$ présent dans le milieu interstellaire. Son identification aiderait à comprendre l'origine de la déplétion en éléments lourds observée dans le milieu interstellaire. En effet, les éléments tels que Si, Al, Mg, ... présentent une abondance plus faible que ce que prévoient les modèles astrophysiques.

L'oxysulfure de silicium est le premier composé silicé tétravalent qui possède une liaison double $\text{Si}=\text{S}$. Il a été isolé pour la première fois par Schnöckel en 1980 en matrice d'argon [SCH80]. Il a obtenu cette molécule par réaction entre SiS , elle-même instable, et de l'oxygène atomique produit par décharge micro-onde dans O_2 . Il a identifié les fréquences de vibration d'allongement de SiO ($1265,4 \text{ cm}^{-1}$) et de SiS (première harmonique observée à $1290,2 \text{ cm}^{-1}$). Ces deux bandes présentent une quasi-dégénérescence accidentelle, et

puisqu'elles sont de même symétrie, leurs fréquences sont perturbées par résonance de Fermi. Cette perturbation a par ailleurs favorisé la détection de la première harmonique de la vibration de SiS puisqu'elle diminue l'intensité de la bande fondamentale et augmente celle de la première harmonique. Par contre, en ce qui concerne l'espèce isotopique monosubstituée $^{18}\text{OSiS}$, l'absence de la perturbation par résonance de Fermi a permis à Schnöckel l'observation des deux bandes fondamentales de vibration d'allongement, confirmant ainsi la détection de l'oxysulfure de silicium. En 1981, Bhattacharyya a déterminé la structure électronique de cette espèce [BHA81]. L'ensemble de leurs résultats sont en accord avec la structure linéaire attendue pour cette espèce.

2. Structures ab initio :

Sur la base de calculs ab initio effectué par A. G. Császár [CSÁ96], nous avons entrepris au laboratoire la recherche du spectre en phase gazeuse de l'oxysulfure de silicium. Császár a déterminé au niveau MP2/6-311G** deux structures stables pour cette molécule : l'une présente une configuration linéaire et l'autre est un conformère triangulaire, ce dernier étant calculé 38,4 kcal/mol plus haut en énergie. Les paramètres de structure, les énergies, moment dipolaire et constantes de rotation des deux conformères sont rassemblés dans la Table 16.

Table 16 : Structures, énergies et constantes rotationnelles des formes linéaire et triangulaire de OSiS (MP2/6-311G).**

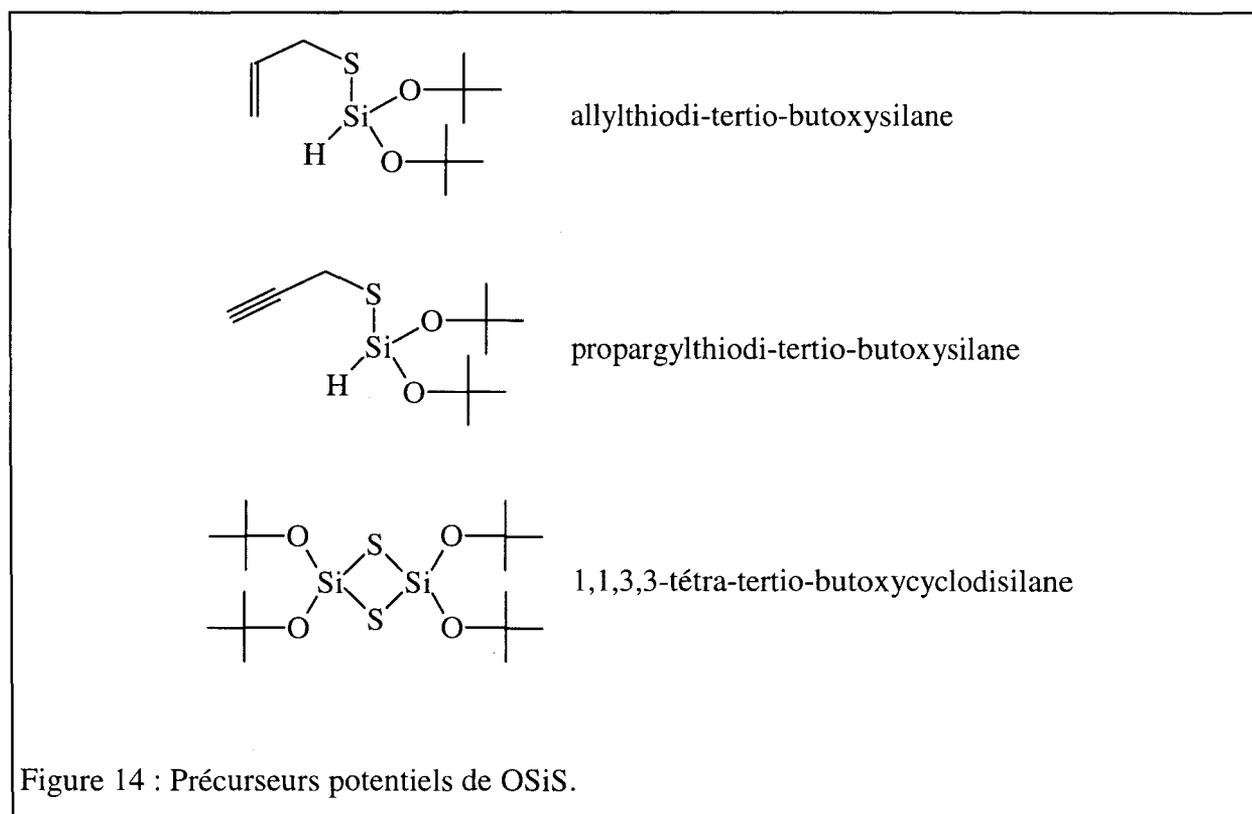
Paramètres	Linéaire	Triangulaire
SiO (Å)	1,5257	1,6487
SiS (Å)	1,9175	2,1281
$\angle\text{OSiS}$ (°)		58,02
énergie (Hartree)	-761,772506	-761,711299
μ (D)	1,2	3,2
A (MHz)		20875
B (MHz)	3692,8	7332
C (MHz)		5426

II. Recherche expérimentale :

1. Conditions expérimentales et précurseurs :

L'efficacité du dispositif expérimental utilisé pour la synthèse du silaéthylène a été démontrée par l'observation d'un spectre très propre. Nous avons donc décidé d'entreprendre la recherche du spectre millimétrique de l'oxysulfure de silicium dans des conditions expérimentales très similaires. Par crainte de condenser rapidement OSiS dans l'enceinte refroidie à l'azote liquide, nous avons refroidi les parois de la cellule par circulation d'alcool réfrigéré à -70 °C. Nous avons alors entrepris l'étude de la thermolyse éclair de deux précurseurs, en adaptant pour chacun d'eux la température de pyrolyse. Les travaux ont été conduits en collaboration avec les groupes de J.L. Ripoll, Université de Caen, et de W. Wojnowski, Université de Gdansk (Pologne).

Ripoll et Wojnowski ont réalisé une étude préliminaire des fragments issus de la pyrolyse de l'allylthiodi-tertio-butoxysilane (ATB), du propargylthiodi-tertio-butoxy-silane (PTB) et du 1,1,3,3-tétra-tertio-butoxy-cyclodisilthiane (TTB) (Figure 14).



L'élimination α et β (c'est à dire l'élimination de 2 ligands accompagnée par la formation d'une liaison double) du tertio-butanol $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$ et de l'isobutylène $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$, accompagnée d'une réaction rétro-ène lors de la pyrolyse de ATB et de PTB, ou d'une dédimérisation dans le cas de TTB devrait aboutir à la production de OSiS.

Ils ont analysé par spectroscopie infrarouge (spectromètre Perkin-Elmer 1420) à 77 K (en phase solide), puis par spectrométrie de masse (en phase gazeuse - spectromètre Jeol JMS D300) les fragments de décomposition. Seuls, les précurseurs PTB et TTB conduisent à l'observation de 2 bandes de vibration, détectées à 1280 et 1255 cm^{-1} , pouvant correspondre à celles mesurées par Schnöckel (1290,2 et 1265,4 cm^{-1}). De plus, les spectres de masse des produits issus de la pyrolyse de ces deux précurseurs présentent un pic correspondant à une masse molaire égale à 76, ($M_{\text{OSiS}} = 76 \text{ uma}$), dont l'intensité augmente avec la température.

Nous avons alors entrepris au laboratoire la recherche du spectre millimétrique de OSiS, dans sa configuration linéaire, d'après les calculs fournis par A. Császár, par thermolyse éclair de PTB et TTB.

2. Observations :

Des tests préliminaires ont porté sur l'observation d'une transition de SiO et SiS, respectivement à 434120,2 MHz (J : 10 \leftarrow 9) [MOL91] et à 435387,9 MHz (J : 24 \leftarrow 23) [TIE72]. Ils révèlent, pour ces deux précurseurs, que les espèces réactives SiO et SiS peuvent être observées en utilisant l'argon comme gaz tampon et en refroidissant la cellule d'absorption par circulation d'azote liquide ou d'alcool réfrigéré. Soulignons que ces conditions expérimentales sont très similaires à celles utilisées pour la synthèse du silaéthylène.

Dans ces conditions, SiO et SiS n'ont été produits qu'à l'état de traces par pyrolyse à 800 °C du propargylthiodi-tertio-butoxysilane, tandis que la thermolyse à 1000 °C du 1,1,3,3-tétra-tertio-butoxy-cyclodisilthiane a conduit à une concentration plus élevée de ces espèces dans la cellule de synthèse.

Le balayage effectué en utilisant PTB en tant que précurseur a abouti à la détection de nombreuses transitions très peu intenses, empêchant l'identification de transitions régulièrement espacées de $2B \approx 7400 \text{ MHz}$ que l'on attend pour une molécule linéaire.

Lorsque TTB est utilisé comme précurseur, on détecte cette fois de nombreuses transitions, très intenses, issues du tertio-butanol et de l'isobutylène. Après l'élimination des transitions de ces deux molécules stables, de multiples transitions, d'intensités beaucoup plus faibles, restent non identifiées. Aucune raie en accord avec les calculs *ab initio* n'a pu être trouvée. On peut supposer, sans toutefois pouvoir l'affirmer, que les espèces SiO et SiS sont issues de la fragmentation de OSiS. Ces résultats suggèrent que le 1,1,3,3-tétra-tertio-butoxy-cyclodisilthiane est un meilleur précurseur que le propargylthiodi-tertio-butoxysilane pour entreprendre la synthèse et l'identification de OSiS. Malheureusement, compte tenu des difficultés à synthétiser ce précurseur, il n'était disponible qu'en très faible quantité (quelques grammes). Il n'a pas été possible de reconduire de nouvelles expériences, par exemple en refroidissant la cellule par circulation d'azote liquide, ou bien en diminuant la température de pyrolyse. En effet, bien que nous ayons vérifié que la température du four (1000 °C) était la température optimale pour décomposer le précurseur, on peut supposer qu'une température sensiblement moins élevée (vers 800 ou 900 °C) serait plus favorable à la synthèse de OSiS en diminuant sa propre décomposition.

Les résultats obtenus par thermolyse éclair du 1,1,3,3-tétra-tertio-butoxy-cyclodisilthiane sont donc prometteurs, et de nouvelles expériences méritent d'être entreprises, en optimisant les conditions, en vue d'aboutir à l'identification du spectre de OSiS en phase gazeuse. En particulier, compte tenu de la très forte densité de raies du tertio-butanol et de l'isobutylène, il est possible qu'une transition de OSiS coïncide accidentellement avec une raie de l'une de ces deux espèces. Il serait donc prometteur de refroidir les parois de la cellule de synthèse par circulation d'azote liquide afin d'obtenir un pompage cryogénique de ces deux espèces stables plus efficace.

*C/ III. Spectroscopie de PO
et de P₂O.*

I. Historique des molécules phosphorées du type P_xO_y :

L'isolation de l'élément phosphore par H. Brandt date de 1669, et la découverte de la chimiluminescence produite dans le domaine visible par l'oxydation de la vapeur de phosphore blanc (P_4) revient à R. Boyle, en 1680. Le phosphore existe sous de multiples variétés allotropiques, dont les plus répandues sont le phosphore rouge, le phosphore blanc (ou jaune, présentant une structure tétraédrique) et le phosphore noir.

Bien que les mécanismes d'oxydation du phosphore blanc soient mal élucidés, il est maintenant bien établi que l'oxydation du phosphore blanc s'effectue via une chaîne de réactions complexes conduisant à la formation de nombreux oxydes de phosphore, stables ou instables [DAI50]. En effet, le phosphore supporte plusieurs degrés d'oxydation, depuis 1 jusqu'à 5 [MEL71], lui permettant de se lier chimiquement avec de nombreux éléments. A l'équilibre, les espèces dominantes dépendent essentiellement des concentrations relatives en oxygène et en phosphore blanc.

Parmi les multiples espèces réactives produites par la combustion du phosphore blanc, il est probable qu'un faible nombre soit à l'origine de la chimiluminescence. En fait, l'interprétation des mécanismes impliqués dans ce phénomène a fait l'objet d'une controverse et ce n'est que récemment que les processus responsables de la chimiluminescence ont été élucidés [DAV68 ; FRA84 ; HAM86]. Ces études ont montré que la combustion de la vapeur de P_4 conduit à la synthèse du radical phosphoryle PO. Celui-ci, par réaction chimique avec l'oxygène atomique aboutit à la formation du radical PO_2^* dans un état électronique excité (état linéaire 2B_1). Il s'avère finalement que l'émission lumineuse provient de la désexcitation fluorescente de PO_2^* , et correspond à la transition $^2A_1 \leftarrow ^2B_1$ de PO_2 entre 380 et 800 nm [LOH84]. Mais bien d'autres espèces qui sont créées par la combustion du phosphore restent encore à caractériser.

Aboutir à une meilleure compréhension des processus chimiques conduisant à l'oxydation du phosphore ne constitue pas l'unique objectif qui justifie l'étude d'oxydes phosphorés. Leurs caractérisations en phase gazeuse font également l'objet de préoccupations relatives à l'environnement : l'incinération d'armes chimiques périmées mais aussi l'élimination par combustion de pesticides organophosphorés rendent nécessaire l'identification en laboratoire d'oxydes de phosphore hautement réactifs [BEL95].

D'autre part, l'étude de composés phosphorés en phase gazeuse présente aussi un intérêt en astrophysique. En effet, à l'image de certains éléments lourds tels que le silicium, l'aluminium et le magnésium par exemple, l'abondance du phosphore observée dans les milieux interstellaire et circumstellaire est beaucoup plus faible que prévue. On observe ainsi un intérêt croissant pour l'étude de molécules potentiellement interstellaires constituées d'éléments de la seconde ligne du tableau périodique. Jusqu'à présent, seules les espèces PC [GUE90] et PN [TUR87] ont été détectées dans le milieu interstellaire. Le problème se pose donc, afin d'interpréter la déplétion observée, de déterminer sous quelles formes moléculaires le phosphore est présent dans le milieu interstellaire. Pour parvenir à résoudre ce problème, il est encore nécessaire de caractériser spectroscopiquement certaines molécules phosphorées dont l'identification dans le milieu interstellaire pourrait aussi fournir une aide à une meilleure compréhension de la chimie des milieux interstellaire et circumstellaire.

Enfin, entreprendre la caractérisation spectroscopique de molécules contenant une liaison multiple impliquant un élément de la seconde ligne de la classification périodique des éléments comme le phosphore présente aussi un intérêt fondamental pour les chimistes, au même titre que l'étude du silaéthylène.

Parmi les multiples oxydes phosphorés formés par la combustion de P_4 , les deux espèces paramagnétiques PO [KAW83] et PO_2 [KAW85] ont été les premières à être caractérisées en phase gazeuse par spectroscopie rotationnelle et ro-vibrationnelle à haute résolution au début des années 80. Par ailleurs, l'oxydation de P_2 a été étudiée par spectroscopie photoélectronique par Dyke et col. [DYK82]. Cette étude a révélée la seule présence de PO.

Verma et Singhal ont réalisé en 1975 une étude approfondie du système β du radical PO [VER75]. Cette bande correspond à la transition électronique $X^2\Pi \leftarrow A^2\Sigma^+$ et se produit entre

3000 et 3900 Å. En se basant sur l'analyse des nombreuses bandes vibrationnelles appartenant aux niveaux $v = 0$ à 11 de l'état électronique fondamental de PO ($X^2\Pi$), cette équipe a déterminé approximativement certaines constantes moléculaires (constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge entre autres) pour les niveaux vibrationnels correspondants. Quelques années plus tard, Larzillière et Jacox ont observé la bande fondamentale de vibration de PO piégé dans une matrice d'argon à 14 K [LAR80]. Mais en dépit de nombreuses tentatives, ce n'est qu'en 1983 que le groupe de Hirota est parvenu à identifier pour la première fois des transitions purement rotationnelles de ce radical par spectroscopie laser par résonance magnétique (LMR) en infrarouge lointain ainsi que par spectroscopie micro-onde [KAW83]. La même équipe a par la suite observé quelques transitions de rotation-vibration dans la bande fondamentale par spectroscopie infrarouge à diodes laser [BUT83]. Lors de ces expériences, PO était synthétisé par réaction de la poudre de phosphore rouge avec les produits issus d'une décharge micro-onde dans un mélange d'hélium, d'hydrogène et d'oxygène. Il faut souligner que dans leurs études PO n'a été détecté qu'en présence d'hydrogène dans la décharge à 2450 MHz. En 1985, à l'aide du même dispositif expérimental, et grâce au contrôle de la chimiluminescence par la pression d'oxygène, ce groupe a rapporté cette fois la première identification du radical PO₂, dans son état électronique fondamental 2A_1 , par observation de transitions purement rotationnelles [KAW85]. Plus récemment, l'équipe dirigée par P. Davies a étudié la combustion du phosphore blanc et est ainsi parvenue à étendre le nombre de transitions observées pour PO et PO₂. Ainsi, Qian [QIA95a] a détecté une cinquantaine de nouvelles transitions ro-vibrationnelles dans les branches P et R de la bande fondamentale de PO. En 1995, le groupe de Cambridge a aussi étendu la gamme du spectre observé de PO₂ par l'identification de la bande parallèle ν_3 de cet oxyde [QIA95b].



Ces deux radicaux étaient jusqu'à très récemment les deux seuls oxydes de phosphore caractérisés en phase gazeuse par spectroscopie à haute résolution. En vue d'aider à l'identification de nouveaux oxydes phosphorés, le groupe d'Andrews a accompli dès la fin des années 1980 plusieurs séries d'expériences [AND88]. Elles ont consisté à isoler dans une matrice de gaz rare portée à très basse température les intermédiaires réactionnels produits par réaction entre l'oxygène atomique, moléculaire ou l'ozone et PH₃, P₄ ou P₂. P₂ était alors obtenu par décharge micro-onde dans P₄ ou encore par décomposition thermique de GaP à 800 °C. Outre les molécules stables et bien caractérisées P₄O₆ et P₄O₁₀ [BEA69 ; BEA70], Andrews et col. sont parvenus à identifier les spectres infrarouge à basse résolution des espèces PO, PO₂,

PO₃, les composés de la série P₂O_x avec x = 1 → 5, P₄O et ceux du genre P₄O_y où y = 3 → 10 [MIE89 ; MIE90a ; MIE90b].

P₂O est l'oxyde phosphoré le plus petit de la série P₂O_x. Ce composé a été détecté initialement en 1985 par spectrométrie de masse par Hamilton et Marrels [MAR85]. Andrews et col. ont d'abord identifié P₂O par une bande observée vers 1200 cm⁻¹ qui correspond à une vibration d'élongation P–O pratiquement pure [AND88]. Ils ont révisé un peu plus tard leur analyse lors d'une autre expérience en attribuant cette bande à PO, mais ils ont confirmé simultanément la détection de P₂O dans une configuration linéaire grâce à la détection d'une bande observée vers 1270 cm⁻¹ [MIE90a].

Le monoxyde de diphosphore, P₂O, est isovalent à N₂O, molécule qui est très bien caractérisée spectroscopiquement [AND76]. L'identification en matrices de nombreux oxydes de phosphore a suscité de la part des théoriciens un regain d'intérêt pour entreprendre l'étude par des traitements ab initio de divers oxydes de phosphore. Ainsi dès le début des années 1990, de nombreuses investigations correspondant à différents niveaux de calculs ont été effectuées. Lohr a caractérisé les isomères de divers oxydes phosphorés de la série P₂O_x avec x = 1 → 5 par des calculs de structure électronique des différents conformères effectués à plusieurs niveaux de la théorie [LOH90]. Les calculs d'énergie accomplis aux niveaux SCF et MP4(SDTQ) ont établi que la forme linéaire de P₂O (état $\tilde{X}^1\Sigma^+$) analogue phosphoré de N₂O, est bien plus stable que celle possédant une configuration triangulaire (état 1A_1 , de symétrie C_{2v}). En effet, la différence d'énergie obtenue entre les deux conformères était de l'ordre de 2760 cm⁻¹. Dans la même étude, Lohr a aussi déterminé un état de transition (de symétrie C_s) localisé à plus de 12200 cm⁻¹ au dessus de la forme linéaire. Les calculs ab initio de structure aux niveaux SCF et MP2 incluant la corrélation électronique ainsi que la correction du point d'énergie de vibration nulle par Jarret-Sprague et col. ont confirmé ces résultats [JAR90]. Mais les auteurs de ces deux études ont supposé que l'état électronique fondamental était un état singulet. Davy, Xie et Schaefer ont alors réalisé une étude théorique approfondie de la structure et des énergies relatives des isomères de P₂O [DAV91], incluant en plus des états singulets $\tilde{X}^1\Sigma^+$ et 1A_1 , l'état triplet 3B_2 . L'état fondamental électronique est encore l'état singulet $\tilde{X}^1\Sigma^+$, l'état 1A_1 étant supérieur en énergie par environ 8,7 kcal.mol⁻¹ pour les prévisions les plus fiables (niveau théorique CASSCF/DZP). Quant à l'état triplet, il est localisé seulement à 1,4 kcal.mol⁻¹ au dessus du premier état singulet excité.

D'autre part, Ornellas et Aquino ont analysé en détail la géométrie des états singulets de P_2O et ont examiné plusieurs voies de dissociation de cette molécule [ORN91]. Ils ont ainsi suggéré qu'un croisement de la surface de potentiel par un état répulsif peut conduire à sa dissociation. Blazkowski et Nascimento ont alors effectué une analyse approfondie de la nature des liaisons chimiques de cette molécule [BLA93]. Plus précisément, en étudiant l'hybridation des orbitales atomiques de P avec les orbitales moléculaires de PO, ils ont mis en évidence deux états électroniques de P_2O , l'état électronique fondamental $^1\Sigma^+$ ainsi qu'un état triplet Π . L'exploration de la surface d'énergie potentielle de ces deux états leur ont permis de conclure que l'état $^3\Pi$ est entièrement répulsif et qu'il croise la courbe d'énergie potentielle de l'état $^1\Sigma^+$ à une énergie relativement faible fournissant par conséquent un chemin de dissociation de P_2O à température ambiante. Ils ont calculé que la barrière de potentiel correspondant au croisement des deux états est de l'ordre de 23 kcal.mol^{-1} . Ces résultats expliquent partiellement au moins les échecs entrepris pour détecter P_2O : lorsque la molécule est formée, l'exothermicité produite par la combustion du phosphore ($130 \text{ kcal.mol}^{-1}$, [AND88]) aide probablement à peupler certains états vibrationnels dont l'énergie est amplement suffisante pour conduire à la dissociation de cette molécule.

En 1996, Aquino et Taylor ont caractérisé par des traitements *ab initio* à un haut niveau théorique l'ion P_2O^+ , et ont rapporté simultanément la structure géométrique ainsi que les fréquences harmoniques de vibration de l'espèce neutre correspondante [AQU96].

Ce n'est que très récemment que le groupe de Davies a rapporté en 1995 la première identification en phase gazeuse de la bande ν_3 de P_2O par spectroscopie infrarouge à diode laser [QIA95c] : ils ont observé quelques transitions également espacées. Le faible rapport signal-sur-bruit des transitions ro-vibrationnelles observées n'a pas permis l'observation du centre de bande (la branche Q), impliquant une incertitude sur l'attribution du nombre quantique J aux transitions ro-vibrationnelles détectées. L'identification définitive de cette espèce a donc nécessité sa caractérisation par spectroscopie rotationnelle à haute résolution.

Nous présentons dans la suite du mémoire les résultats expérimentaux concernant la détection d'oxydes phosphorés en phase gazeuse au laboratoire. En vue de tester l'aptitude du dispositif expérimental à produire en concentration suffisante des oxydes phosphorés, quelques résultats préliminaires ont été obtenus sur le radical PO. Quant à P_2O , malgré l'abondance d'études théoriques, l'identification de nombreux états vibrationnels observés n'a pu aboutir

que grâce à l'aide apportée par un traitement ab initio à un haut niveau théorique de la structure géométrique à l'équilibre et du champ de force anharmonique de ce composé. Ces calculs ont été effectués par A. G. Császár (Budapest).

II. Dispositif expérimental :

1. Quelques propriétés thermodynamiques du phosphore blanc :

Nous avons entrepris la synthèse d'oxydes phosphorés en phase gazeuse, par la réaction chimiluminescente de l'oxygène moléculaire O_2 avec la vapeur de phosphore blanc (P_4) entraînée par un flux d'argon.

La forme allotropique blanche du phosphore (P_4) est disponible commercialement (Aldrich Chemical Company) en long cylindres. D'importantes précautions s'imposent lors de la manipulation du phosphore blanc. Hautement toxique, il réagit spontanément en présence d'oxygène en s'enflammant et se transforme en phosphore rouge lorsqu'il est exposé à la lumière. Nettement moins toxique, la forme allotropique rouge est aussi plus stable. Le phosphore blanc doit donc être conservé dans l'eau et à l'abri de la lumière. Il est insoluble dans H_2O , mais est soluble dans le sulfure de carbone.

La tension de vapeur du phosphore blanc est donné par [HAN72] :

$$\text{Log}_{10} (P_{P_4}) = -0,2185 \cdot \frac{A}{K} + B$$

domaine de validité : $20 \leq T$ (°C) ≤ 44 (P_4 fond à 44°C);

Dans cette formule :

P_{P_4} désigne la tension de vapeur du phosphore blanc (Torr).

K représente la température (K).

A = 15086,8.

B = 9,6511.

L'application numérique de cette expression conduit à une tension de vapeur supérieure à 35 mTorr lorsque la température du phosphore est proche de 25 °C. C'est une pression amplement suffisante *a priori* pour effectuer nos expériences.

2. Configuration de la cellule de synthèse :

La cellule de synthèse est constituée par un tube cylindrique en Pyrex, de 2 m de longueur et de 5 cm de diamètre interne. L'un des côtés est connecté au système de pompage tandis que l'autre extrémité est reliée à une petite croix également en Pyrex, de 20 cm de longueur et de diamètre identique. Chaque extrémité de l'ensemble est équipée d'une fenêtre en Téflon installée sous incidence de Brewster. Un petit tube en quartz est connecté à l'extérieur de l'un des côtés de la croix. Il est équipé d'une cavité micro-onde externe alimentée par un magnétron à 2450 MHz, permettant éventuellement la production d'oxygène atomique à partir de O₂. A l'opposé, un réservoir en Pyrex contenant le phosphore blanc est raccordé à la cellule. L'argon circule en flux à travers le réservoir et transporte la vapeur de phosphore dans l'enceinte de synthèse. Le flux continu d'argon permet aussi d'éviter l'oxydation prématurée du phosphore dans le réservoir.

Avant d'être placé dans le réservoir, les cylindres de phosphore sont découpés dans l'eau en petits éléments dont les dimensions sont typiquement de l'ordre de 3 × 3 × 3 mm³. Chacun d'eux est d'abord séché dans une solution d'alcool avant d'être rapidement transféré dans le réservoir à l'intérieur duquel un flux permanent d'argon est assuré qui empêche toute réaction spontanée du phosphore avec l'oxygène. La découpe du phosphore en échantillons de petites dimensions a contribué à accroître notablement la quantité de phosphore présente dans la cellule. L'opération de transfert étant terminée, le réservoir est recouvert d'une feuille opaque noire pour empêcher toute transformation par action de la lumière de la forme allotropique blanche en phosphore rouge. Mais malgré ces précautions, les échantillons de phosphore doivent être régulièrement remplacés à cause de l'oxydation en surface inévitable des échantillons de P₄.

On a immédiatement observé, lorsqu'on a mis la vapeur de phosphore en présence d'oxygène (moléculaire ou atomique) dans la cellule de synthèse, qu'une chimiluminescence

est apparue, indiquant que la réaction d'oxydation du phosphore se produisait. Parce qu'elle est spontanée, celle-ci montre qu'elle est fortement exothermique. L'oxydation du phosphore est apparue dans un volume très limité de la cellule de production, localisé près des entrées des gaz. La chimiluminescence, de couleur orangée, a rapidement conduit à un dépôt rouge - orangé sur les parois internes de la cellule (probablement la forme stable de l'anhydride phosphorique P_2O_5). Sur la photographie (Figure 15), on aperçoit distinctement la luminescence produite par la combustion de la vapeur de P_4 à faible pression. La zone où les réactions chimiluminescentes s'opèrent est effectivement fortement localisée. Sur la partie gauche de la photographie, le miroir de renvoi des ondes millimétriques ainsi que la fenêtre installée à l'angle de Brewster sont visibles. A l'arrière plan, on distingue également le réservoir qui contient les échantillons de phosphore blanc tandis qu'au premier plan apparaît le tube de quartz pour la production des espèces atomiques.

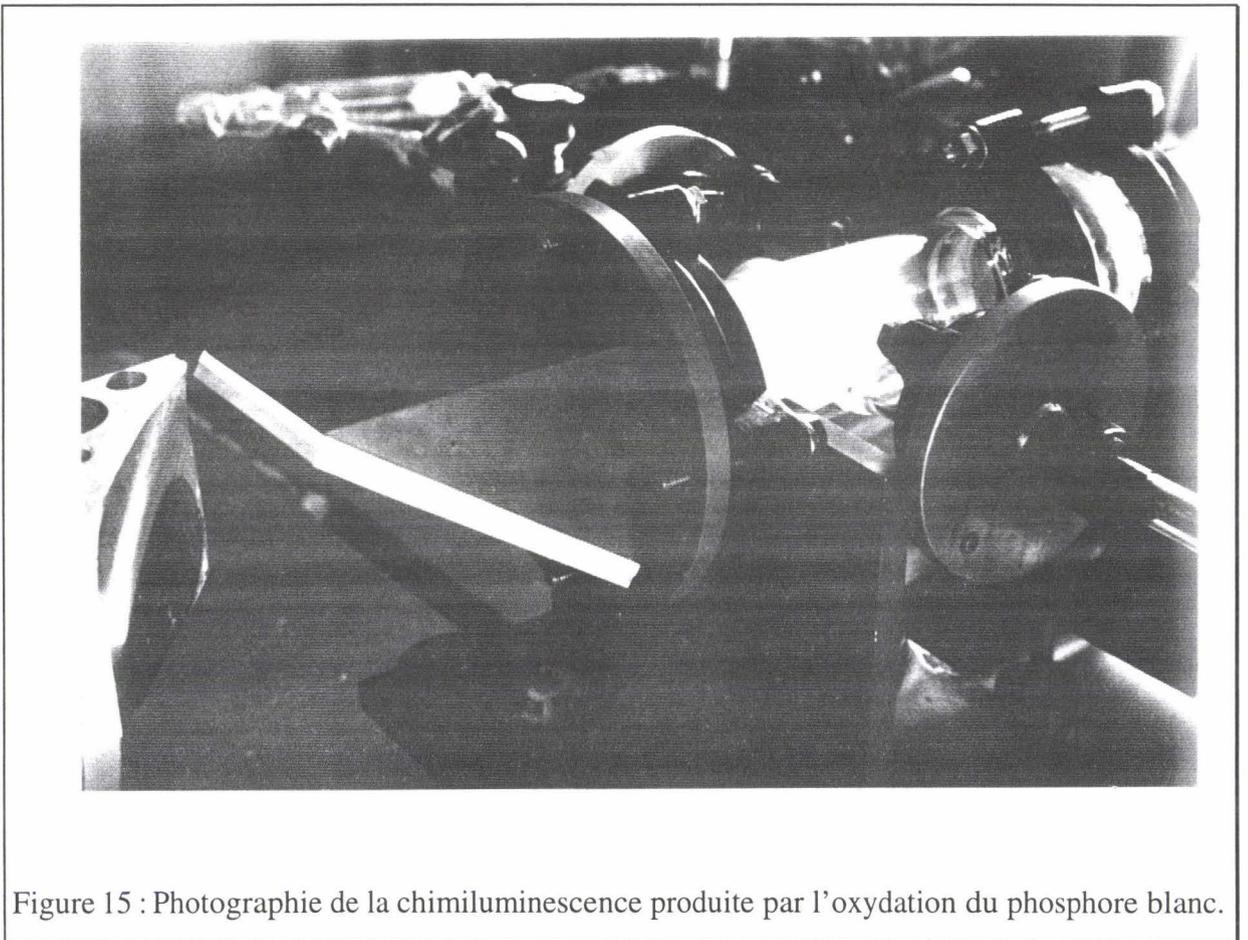


Figure 15 : Photographie de la chimiluminescence produite par l'oxydation du phosphore blanc.

Enfin, la zone où se produit l'oxydation du phosphore peut être refroidie par circulation d'azote liquide autour des parois de la cellule. Le schéma représentatif du dispositif expérimental est indiqué sur la Figure 16.

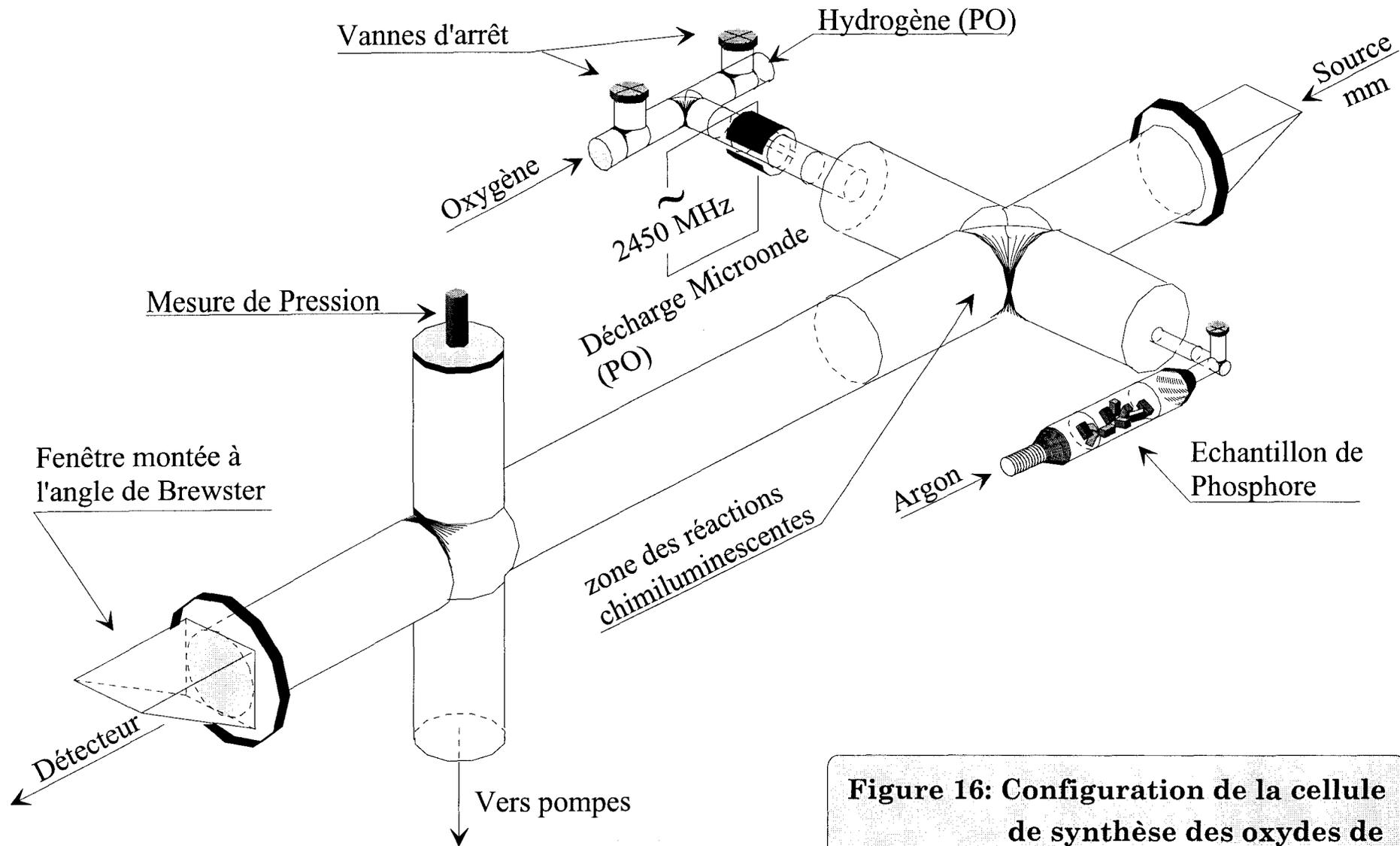


Figure 16: Configuration de la cellule de synthèse des oxydes de phosphore PO et P₂O.

Lors d'une première série d'expériences, nous avons d'abord observé une transition rotationnelle de PO afin de tester notre dispositif expérimental. On a remarqué que la concentration de PO dans la cellule était accrue grâce à l'ajout d'hydrogène dans la décharge micro-onde comme l'avait déjà signalé Kawaguchi et col. [KAW83].

III. Spectroscopie du radical PO dans de multiples états vibrationnels :

1. Intérêt :

Nous avons vu que le radical PO a été initialement identifié dans l'état *fondamental vibrationnel* par le groupe de Hirota en 1983 [KAW83]. Cette équipe est parvenue à produire PO par réaction luminescente du phosphore rouge (disponible à l'état de poudre) avec les espèces atomiques O et H créées par décharge micro-onde dans un mélange d'O₂, d'H₂ et d'hélium. Ils ont observé des signaux d'intensité relativement faible. En 1995, Qian [QIA95a] est parvenu à accroître la concentration en PO grâce à l'utilisation de phosphore blanc, conduisant à la détection de nombreuses transitions de rotation-vibration de la bande fondamentale de PO.

Afin de se familiariser avec la chimie de l'oxydation du phosphore, mais aussi en vue d'optimiser *a priori* les conditions de production de P₂O, le radical PO a servi de molécule test. L'exothermicité de la réaction d'oxydation [MEL71] a permis de produire PO dans de nombreux états vibrationnels excités.

Dans ce chapitre, nous présenterons une brève description théorique des niveaux d'énergie du radical phosphoryle accompagnée des règles de sélection des transitions rotationnelles. Elle sera suivie par les résultats expérimentaux qui conduisent à une excellente détermination des constantes moléculaires de PO incluant leur dépendance vibrationnelle.

2. Niveaux d'énergie de PO :

a. Hamiltonien effectif :

L'état électronique fondamental de PO est un état X ²Π. Afin d'explicitier l'Hamiltonien effectif de PO à l'aide des différents opérateurs moment cinétique, on désigne par :

- **R** : moment cinétique orbital nucléaire ;
- **L** : moment cinétique électronique de l'électron non apparié ;
La projection de **L** sur l'axe internucléaire a pour valeur propre : $\Lambda = \pm 1$
- **N = R + L** est le moment orbital total ;
- **S** : moment cinétique de spin électronique ;
La projection de **S** sur l'axe moléculaire a pour valeur propre : $\Sigma = \pm 1/2$;
- **J = N + S** est le moment cinétique total (hors spin nucléaire) ;
Sa projection sur l'axe moléculaire s'écrit : $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$
- **I** représente le spin nucléaire du phosphore : $|I| = 1/2$;
- **F = J + I** est le moment cinétique total incluant le spin nucléaire ;
F prend pour valeur : $F = J \pm 1/2$;

Les moments cinétiques **L** et **S** ainsi que le spin nucléaire du phosphore sont responsables de l'apparition de structures fine et hyperfine dans le spectre de rotation de PO. On peut dans un premier temps négliger les couplages liés au spin nucléaire et ne tenir compte que des interactions liées aux moments cinétiques électroniques **L** et **S**. Celles-ci ont différentes origines et dans le cas de PO, elles proviennent :

i) du couplage spin-orbite :

l'électron non apparié se déplace dans le champ électrique moyen créé par la rotation des noyaux (supposés fixes dans un référentiel Galiléen) et se trouve ainsi soumis à un champ magnétique (d'origine purement relativiste). Phénoménologiquement, le couplage du champ magnétique avec le moment magnétique de spin se traduit par un terme de la forme :

$$H_{SO} = A \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$$

où **A** est la constante de couplage spin-orbite (c'est un paramètre expérimental).

ii) du couplage spin-rotation :

le mouvement orbital nucléaire engendre également un champ magnétique qui interagit avec le moment magnétique de spin. Le couplage a une expression semblable à la précédente :

$$H_{SR} = \gamma \mathbf{N} \cdot \mathbf{S} ; \gamma \text{ est la constante de couplage spin-rotation.}$$

La constante de couplage γ vérifie : $\gamma \ll A$. En effet, le champ magnétique relativiste est de loin le plus intense. Comme la constante de couplage spin-orbite A est de l'ordre de 224 cm^{-1} [VER75], l'interaction spin-orbite est le terme prépondérant par rapport au Hamiltonien de rotation ainsi que par rapport aux autres termes de couplage. Les niveaux d'énergie de PO sont donc décrit par le cas (a) de Hund. Dans la base correspondante, le terme $A \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ se réduit à : $A \Lambda \Sigma$. Compte tenu des deux valeurs de Σ ($\pm 1/2$), Ω peut prendre deux valeurs distinctes : $1/2$ et $3/2$ et permet de repérer les différents niveaux d'énergie électronique. PO se trouve donc dans deux états de spin électronique :

- ${}^2\Pi_{1/2}$ correspondant à $\Sigma = -1/2$;
- ${}^2\Pi_{3/2}$ correspondant à $\Sigma = +1/2$;

Le couplage spin-orbite conduit donc au dédoublement de structure fine des niveaux ${}^2\Pi_{1/2}$ et ${}^2\Pi_{3/2}$. La séparation en énergie entre ces deux niveaux est égale à la constante de couplage spin-orbite A , de l'ordre de $224,01 \text{ cm}^{-1}$ [VER75]. Le niveau le plus bas de l'état ${}^2\Pi_{3/2}$ est ainsi situé à environ 224 cm^{-1} plus haut en énergie que celui de l'état ${}^2\Pi_{1/2}$. Les transitions de rotation de l'état ${}^2\Pi_{3/2}$ sont par conséquent d'intensité sensiblement plus faible que celles de l'état ${}^2\Pi_{1/2}$. Soulignons encore que le nombre quantique J vérifie : $J = \Omega, \Omega+1, \Omega+2, \dots$ (J prend donc des valeurs demi-entières). En conséquence, on a $J \geq 1/2$ pour l'état ${}^2\Pi_{1/2}$, et $J \geq 3/2$ pour l'état ${}^2\Pi_{3/2}$.

On peut maintenant exprimer à l'aide des opérateurs moments cinétiques les différents termes de l'hamiltonien effectif de PO incluant les termes de distorsion centrifuge [HIR94] :

Hamiltonien de rotation pure :

L'hamiltonien de rotation pure a pour expression :

$$\bullet H_R = B (\mathbf{J} - \mathbf{L} - \mathbf{S})^2 + D/2 [(\mathbf{J} - \mathbf{L} - \mathbf{S})^2, (\mathbf{J} - \mathbf{S})^2]_+^{\text{ii}}$$

B et D désignent respectivement les constantes de rotation et de distorsion centrifuge de PO.

ⁱⁱ L'anticommutateur $[A, B]_+$ est défini par : $[A, B]_+ = AB + BA$.

Interactions de structure fine :

- couplage spin - orbite :

$$H_{SO} = A \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + A_D/2 [\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, (\mathbf{J} - \mathbf{S})^2]_+$$

- couplage spin - rotation :

$$H_{SR} = \gamma \mathbf{N} \cdot \mathbf{S} + \gamma_D/2 [(\mathbf{J} - \mathbf{S}) \cdot \mathbf{S}, \mathbf{N}^2]_+$$

Les constantes A_D et γ ne peuvent pas être déterminées séparément tant qu'une seule espèce isotopique est observée [BRO77].

- Hamiltonien de dédoublement Λ , H_Λ :

Dans le développement de l'hamiltonien effectif, outre les termes de rotation pure et de couplages spin-orbite et spin-rotation, un terme H_Λ qui contient des opérateurs L_x et L_y apparaît (les axes x et y étant perpendiculaires à l'axe internucléaire). H_Λ connecte donc des niveaux électroniques caractérisés par $\Delta\Lambda = \pm 1$, qui sont généralement bien séparés en énergie. Par transformation de contact [KEM58] (ou encore transformation de Van Vleck, qui traite le dédoublement Λ par la théorie des perturbations au second ordre), H_Λ fait apparaître des termes de la forme [BRO78] :

$$\begin{aligned} & o (S_x^2 - S_y^2) ; \quad \text{Pour un état doublet, le terme } o (S_x^2 - S_y^2) \text{ disparaît [BRO79].} \\ & p \{ -(N_x S_x - N_y S_y) \} ; \\ & q (N_x^2 - N_y^2) \end{aligned}$$

dont les éléments de matrice sont :

terme diagonal (état $^2\Pi_{1/2}$) :

$$\langle ^2\Pi_{1/2}, \pm | H_\Lambda | ^2\Pi_{1/2}, \pm \rangle = \pm (-1)^{J-1/2} \frac{1}{2} (p+2q) (J+1/2)$$

terme non - diagonal :

$$\langle ^2\Pi_{3/2}, \pm | H_\Lambda | ^2\Pi_{1/2}, \pm \rangle = \mp (-1)^{J-1/2} \frac{1}{2} q (J+1/2) \cdot \sqrt{(J+1/2)^2 - 1}$$

expressions dans lesquelles les vecteurs d'état de la base s'écrivent :

$$| ^2\Pi_\Omega, \pm \rangle = | \Lambda, \Sigma, \Omega, \pm \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ | \Lambda, \Sigma, \Omega \rangle \pm | -\Lambda, -\Sigma, -\Omega \rangle \}$$

L'effet de H_A consiste à lever la dégénérescence des états $|^2\Pi_{\Omega, +}\rangle$ et $|^2\Pi_{\Omega, -}\rangle$. Les dédoublements effectivement observés sont en fait déterminés par les constantes $p + 2q$ et q , respectivement dans les états $^2\Pi_{1/2}$ et $^2\Pi_{3/2}$.

J prenant des valeurs demi entières, les composantes e et f ont les parités respectivement égales à $+(-1)^{J-1/2}$ et $-(-1)^{J-1/2}$. La convention de notation des doublets Λ respecte celle recommandée par Kopp et Hougen [KOP67 ; BRO75]. Plus précisément, lorsque :

- $(-1)^{J-1/2} = +1$, les états $|^2\Pi_{\Omega, +}\rangle$ et $|^2\Pi_{\Omega, -}\rangle$ ont respectivement la symétrie e et f.
- $(-1)^{J-1/2} = -1$, les états $|^2\Pi_{\Omega, +}\rangle$ et $|^2\Pi_{\Omega, -}\rangle$ ont respectivement la symétrie f et e.

Les termes de distorsion centrifuges sur p et q s'écrivent respectivement :

$$\frac{1}{2} p_D [-(N_x S_x - N_y S_y), N^2]_+ \text{ et } \frac{1}{2} q_D [(N_x^2 - N_y^2), N^2]_+ .$$

Interactions magnétiques hyperfines :

Les couplages de \mathbf{I} avec le moment cinétique orbital électronique \mathbf{L} et avec le spin électronique \mathbf{S} conduisent à une interaction magnétique hyperfine, discutée initialement par Frosch et Foley [FRO52] puis par Dousmanis [DOU55]. Elle se traduit par un nouveau dédoublement des niveaux d'énergie. Les termes de couplage responsables du dédoublement ont pour origine :

- l'interaction entre le moment orbital électronique et le spin nucléaire :

$$a \mathbf{I} \cdot \mathbf{L} .$$

- l'interaction entre le spin électronique et le spin nucléaire de type dipôle - dipôle :

- terme diagonal : $\frac{c}{3} (3 I_z S_z - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}) .$

- terme non - diagonal : $-d (S_x I_x - S_y I_y) .$

- l'interaction de contact de Fermi : $b_F \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} .$

On pose : $b = b_F - c/3$. C'est en effet le paramètre b qui correspond au dédoublement effectivement observé.

b. Règles de sélection :

Les règles de sélection correspondant aux transitions de rotation s'écrivent :

- $\Delta\Lambda = \Delta\Omega = 0, \pm 1$
- $\Delta S = \Delta\Sigma = 0$
- $\Delta J = 0, \pm 1$
- $\Delta F = 0, \pm 1$ (celles du type $\Delta F = 0$ étant nettement moins intenses).
- parité : $e \leftrightarrow f$

En résumé, la Figure 17 présente les niveaux d'énergie du radical PO ainsi que les transitions rotationnelles permises entre chacun de ces niveaux :

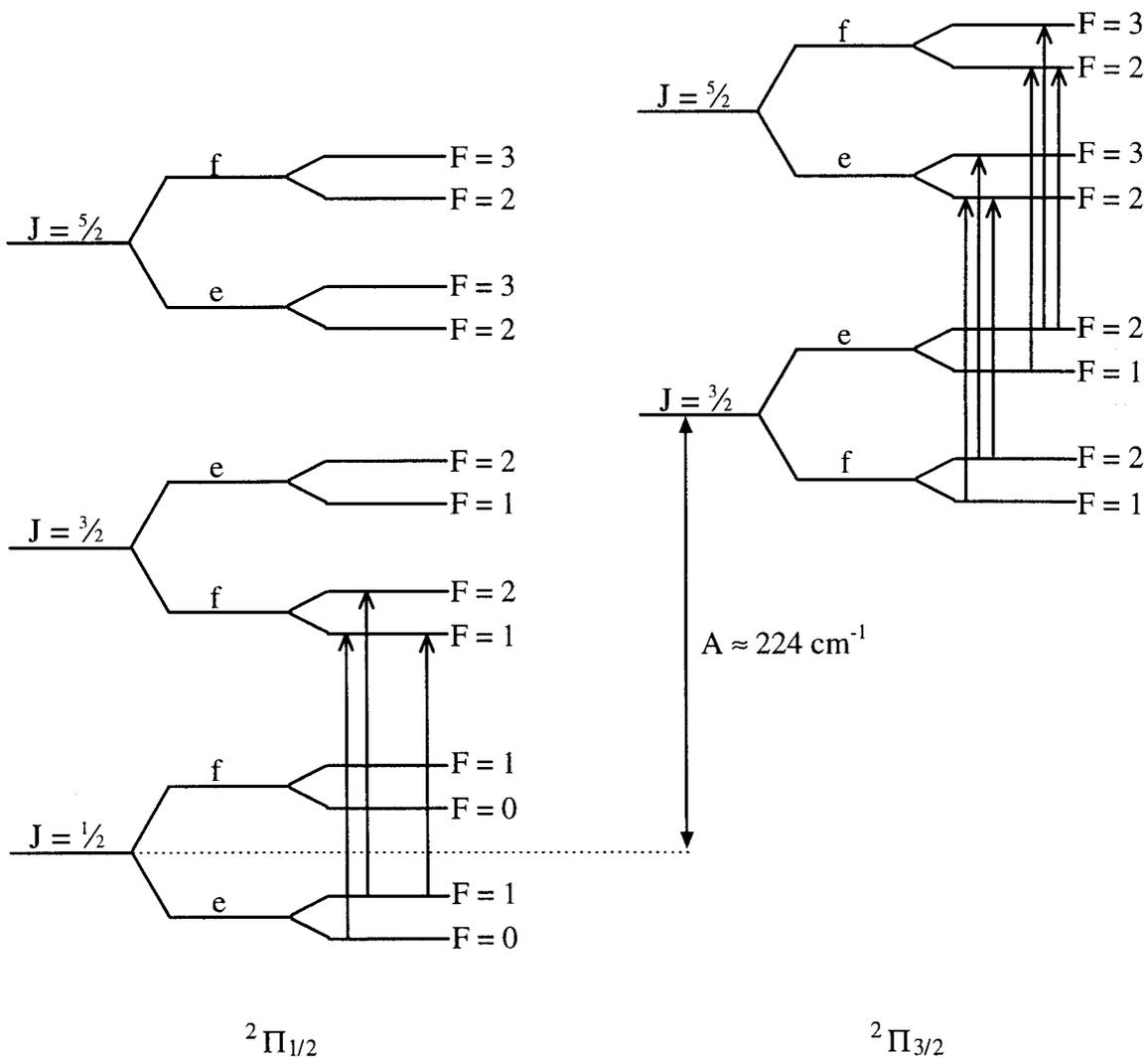


Figure 17 : Diagrammes des niveaux d'énergie et transitions permises du radical PO.

3. Résultats expérimentaux :

a. Optimisation des conditions de production :

L'optimisation des conditions expérimentales s'est effectuée par observation d'une transition test de PO ($v = 0, J : 9/2 \leftarrow 7/2, F : 5 \leftarrow 4$, parité : $f \leftarrow e$, $\nu = 196305.92$ MHz) par oxydation chimiluminescente entre P_4 ($P_{P_4+Ar} = 8 \cdot 10^{-2}$ mbar) et O_2 ($P_{O_2} = 8 \cdot 10^{-3}$ mbar). Le faible rapport signal-sur-bruit (approximativement 5:1) a pu être amélioré d'un facteur 3 par utilisation d'oxygène atomique produit par décharge micro-onde dans O_2 (puissance utile : 80 Watts). Il a pu de nouveau être augmenté d'un facteur 3 par introduction d'hydrogène atomique au sein de la chimiluminescence. Le refroidissement de la zone où se produisent les réactions chimiques par circulation d'azote liquide sur les parois externes de la croix a encore permis l'accroissement du rapport signal-sur-bruit de 50 %. Les conditions optimales de production de PO dans l'état fondamental de vibration sont alors :

- *Pression des gaz :*

$$P_{P_4+Ar} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$$

$$P_{O_2} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$$

$$P_{H_2} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$$

- *Décharge micro-onde :*

dans le mélange $O_2 + H_2$, puissance utile : 50 à 60 Watts.

La concentration maximale de PO dans les états de vibration excités a été obtenue en diminuant la puissance utile de la décharge micro-onde : elle a été réduite à environ 10 Watts.

- *Température de la cellule :*

la zone de réaction chimiluminescente est refroidie par circulation d'azote liquide autour de la paroi de la cellule.

b. Identification des états de vibration :

Dans ces conditions, l'intensité de la transition de PO dans l'état de vibration fondamental a permis d'envisager la recherche du radical dans des états de vibration excités. Les constantes moléculaires correspondant à l'état $v = 1$, déterminées par Qian [QIA95a] ont conduit à une première estimation des fréquences des transitions rotationnelles dans l'état $v=1$.

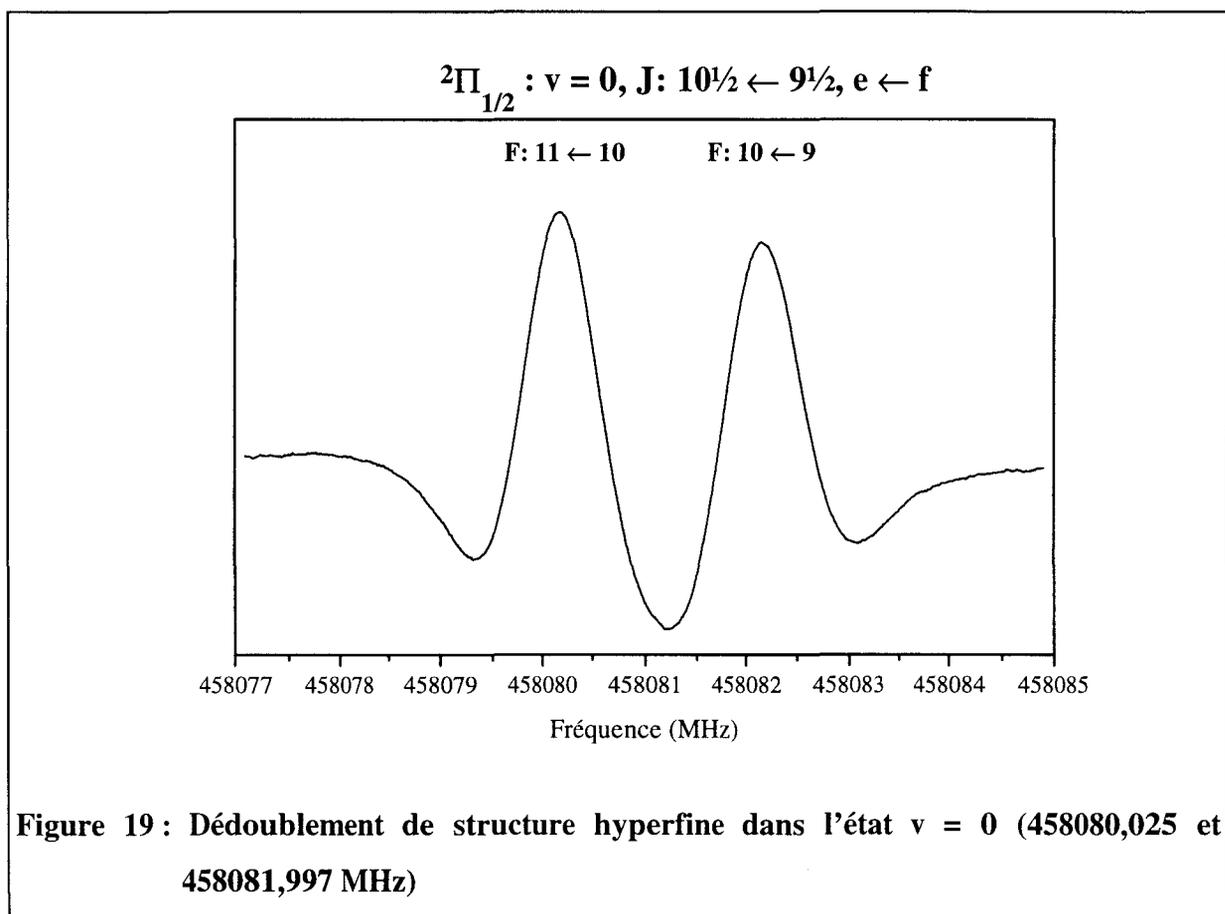
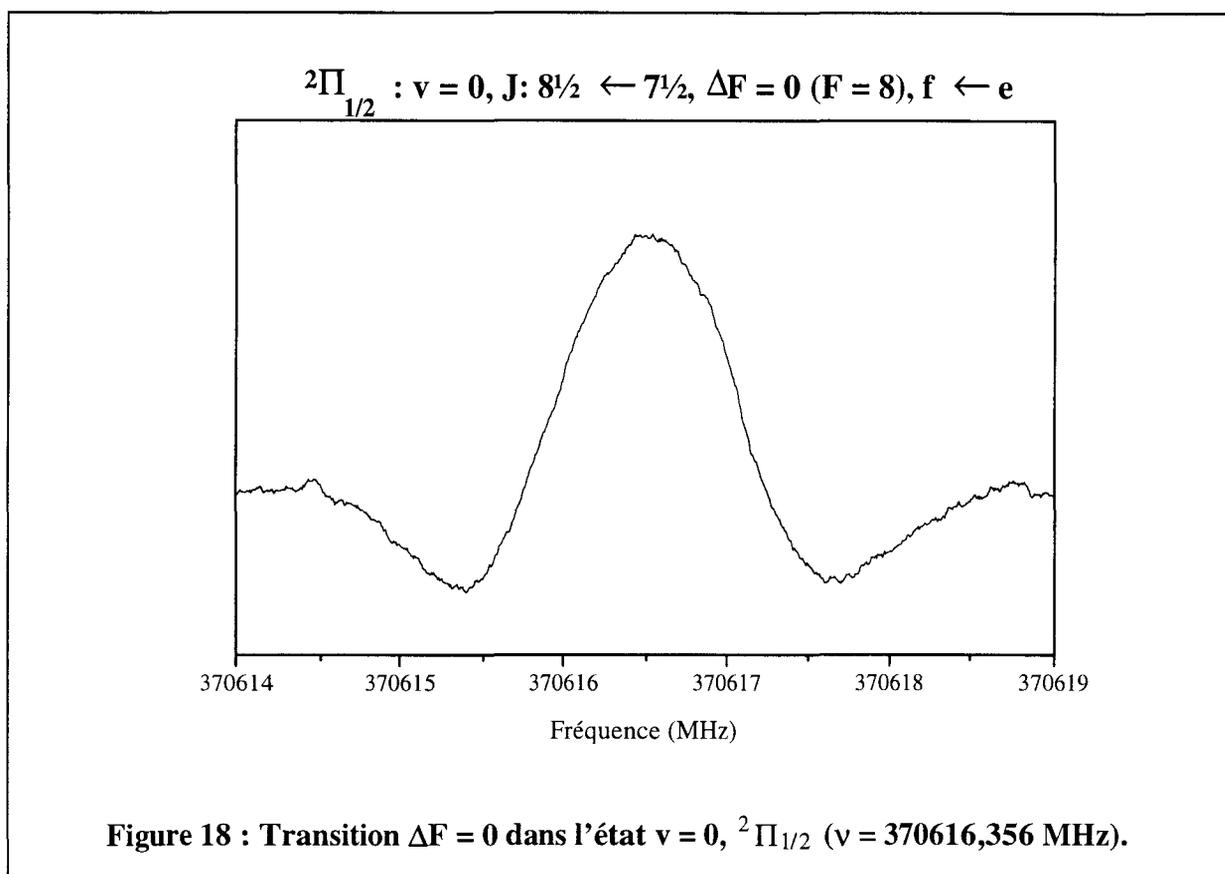
Un balayage en basse fréquence par rapport à la transition test de PO ($J : 9/2 \leftarrow 7/2$, $\nu = 196305.92$ MHz) a conduit à la détection de 2 nouvelles transitions, d'intensités plus faibles, à 196258 et 196296 MHz approximativement. Ces transitions étaient issues d'un radical, puisque l'application d'un champ magnétique statique dans la zone de chimiluminescence, conduisait à leur disparition par effet Zeeman. En accord avec les prévisions, on a supposé que ces transitions provenaient de PO dans l'état $\nu = 1$, $^2\Pi_{3/2}$, état électronique pour lequel seul le dédoublement de structure hyperfine est résolu. Cette hypothèse a pu être confirmée par la détection de 4 nouvelles transitions correspondant aux dédoublement Λ et hyperfin dans l'état $^2\Pi_{1/2}$, observées respectivement à 194841, 194855, 195037 et 195055 MHz. Nous avons alors mesuré de nombreuses transitions dans l'état $\nu = 1$. Le bon rapport signal-sur-bruit des transitions correspondantes a encore permis l'observation de transitions dans de multiples états vibrationnels excités dont les transitions ont été facilement identifiées.

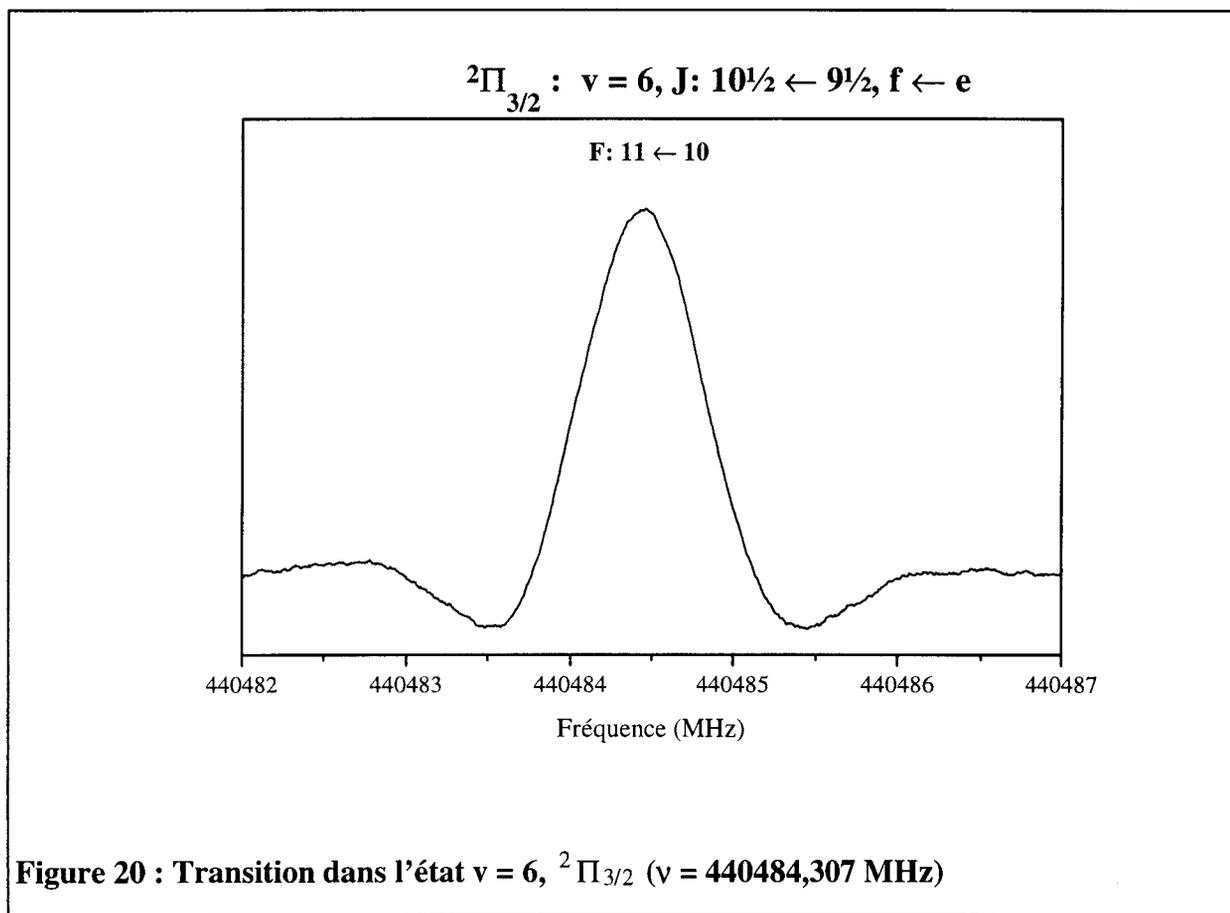
c. Résultats et commentaires sur les observations :

Nous avons détecté PO jusqu'au niveau $\nu = 7$. L'excellent rapport signal-sur-bruit de PO dans l'état $\nu = 0$ a aussi permis la mesure des transitions caractérisées par $\Delta F = 0$. Au total, 167 raies nouvellement identifiées ont été mesurées. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

états vibrationnels	nombre de transition observées
$\nu = 0$	42 (dont 12 raies du type $\Delta F = 0$)
$\nu = 1$	30
$\nu = 2$	30
$\nu = 3$	30
$\nu = 4$	18
$\nu = 5$	9
$\nu = 6$	6
$\nu = 7$	2

Les figures 18, 19 et 20 sont des exemples de transitions respectivement dans les états $\nu = 0 / \Delta F = 0$, $\nu = 0 / \Delta F = 1$ (avec dédoublement de structure hyperfine) et dans l'état $\nu = 6$.





La table des fréquences correspondantes est fournie en annexe B. Les constantes moléculaires, ajustées par une régression linéaire par moindres carrés à partir de l'hamiltonien effectif développé par J. M. Brown et col. [QIA95 ; BRO86] sont indiquées, avec leur dépendance vibrationnelle, en Table 17. La dépendance avec l'état de vibration des constantes moléculaires s'écrit :

$$Y^{(\nu)} = Y^{(0)} + \sum_{i \geq 1} Y^{(i)} \cdot (\nu + 1/2)^i$$

Nous avons observé le dédoublement Λ et hyperfin dans l'état ${}^2\Pi_{1/2}$. Le dédoublement Λ dans l'état ${}^2\Pi_{3/2}$ est trop faible pour être observé. Cependant, l'important mélange entre les deux états ${}^2\Pi_{1/2}$ et ${}^2\Pi_{3/2}$ aux valeurs de J élevées a quand même permis la détermination de la valeur du paramètre q à partir du dédoublement observé dans l'état ${}^2\Pi_{1/2}$.

Table 17 : Dépendances vibrationnelles des constantes moléculaires de PO (en MHz, exceptées ν et A en cm^{-1})^a. Ecart type de la régression : 18,9 kHz.

Paramètres	$Y^{(0)}$	$Y^{(1)}$	$Y^{(2)}$	$Y^{(3)}$	$Y^{(4)}$
ν (cm^{-1})	1220,2490(43) ^b				
B { nos valeurs	21899,55270(65)	-163,8714(15)	-0,01403(88)	-0,00196(19)	-81.10 ⁻⁶ (14)
[QIA95a]	21981,61474(375)	-164,1125(54)			
D { nos valeurs	0,0311299(30)	0,0000605(13)			
[QIA95a]	0,031385(887)	-0,000228(103)			
H	0,180.10 ⁻⁶ ^c				
A (cm^{-1})	224,01 ^d	0,10903(52) ^b			
γ { nos valeurs	-931,92(14)	27,25(14)	-0,121(21)		
[QIA95a]	-948,88(156)	33,6(30)			
$p + 2q$ { nos valeurs	186,8790(85)	1,4496(76)			
[QIA95a]	186,1074(975)	1,557(190)			
q { nos valeurs	-0,6677(71)	0,0355(37)			
[QIA95a]	-0,4407(949)	0			
$p_D + 2q_D$	-0,000531 ^e				
q_D	0,00000380 ^e				
a { nos valeurs	566,08(11)	-0,910(77)			
[KAW83]	566,16(18)	0			
b { nos valeurs	223,27(36)	0,62(63)			
[KAW83]	227,84(600)	0			
$b + c$ { nos valeurs	-187,95(22)	-0,56(19)			
[KAW83]	-185,87(848)	0			
d { nos valeurs	751,256(12)	0			
[KAW83]	751,16(90)	0			

^a Un écart type portant sur les derniers chiffres est donnée entre parenthèses.

^b Valeur du paramètre fixée à celle rapportée dans [QIA95d].

^c H a été fixé à la valeur calculée : $H_0 \approx H_e = \frac{2D_e}{3\omega_e^2} (12B_e^2 - \omega_e \alpha_e)$, avec : $\omega_e = 2\sqrt{\frac{B_e^3}{D_e}}$.

^d Valeur du paramètre fixée à celle rapportée dans [VER75].

^e Ces paramètres ont été fixés à leur valeur théorique : $p_D + 2q_D = -2D(p+2q)/B$ et : $q_D = -4qD/B$ [LIU95].

d. Structure à l'équilibre du radical :

La détermination des constantes rotationnelles de PO incluant leur dépendance avec l'état de vibration a permis un calcul très précis de la longueur de la liaison de PO à l'équilibre. Celle-ci s'exprime par [GOR84] :

$$r_e = \sqrt{\frac{\hbar}{4 \pi \mu B_e}} \quad (\text{Å})$$

avec :

\hbar : constante de Planck.

μ : masse réduite de la molécule.

B_e : constante de rotation à l'équilibre.

Le calcul conduit au résultat suivant :

$$r_e = 1,47637355(10) \text{ Å}.$$

Soulignons que l'incertitude indiquée provient de l'analyse numérique des mesures et ne tient pas compte de l'incertitude liée au modèle.

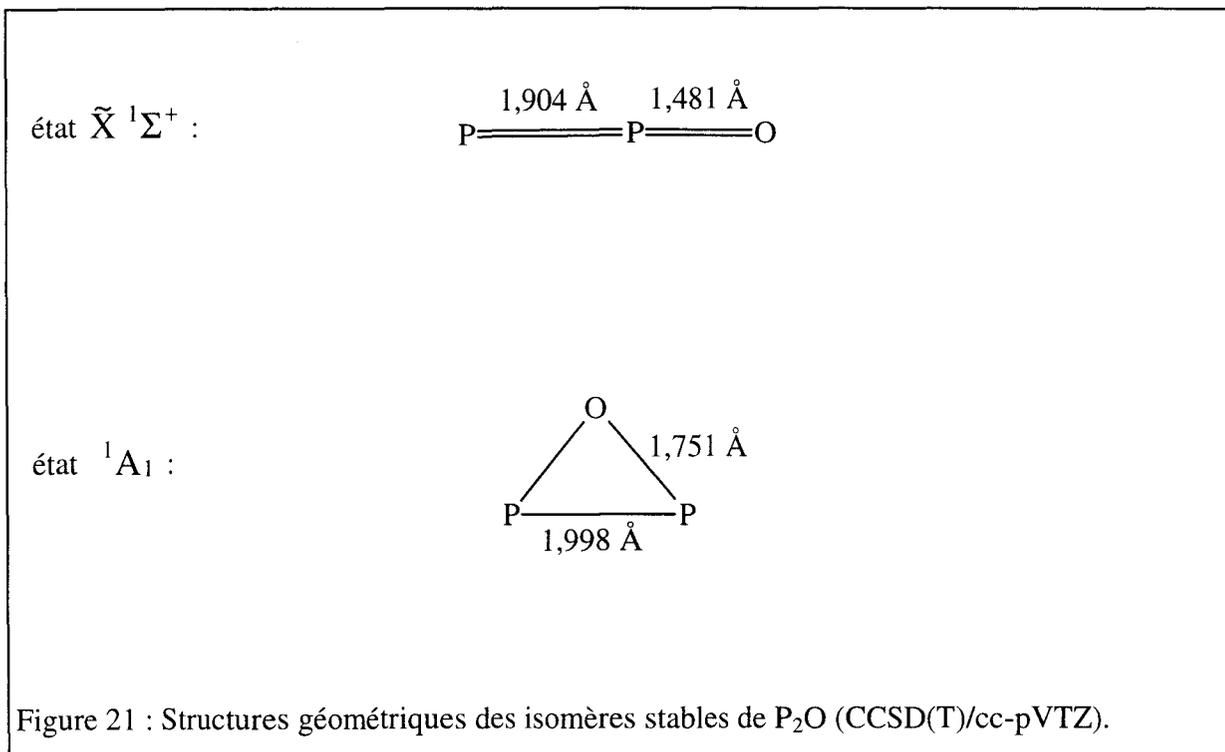
IV. Spectroscopie de P₂O :

1. Description théorique des niveaux d'énergie de P₂O :

a. Structure des isomères stables :

Les multiples travaux ab initio réalisés à différents niveaux de théorie ont tous établi que P₂O possède deux isomères stables (états singulets). L'état électronique fondamental est l'état $\tilde{X}^1\Sigma^+$ présentant une structure linéaire, beaucoup plus stable que la configuration triangulaire correspondant à l'état électronique excité 1A_1 (de symétrie C_{2v}). Les résultats théoriques qui sont présentés proviennent des calculs ab initio effectués par A. G. Császár au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ [BAI97b]. Ces calculs entrepris pour la première fois à un niveau de théorie aussi élevé pour cette molécule ont été nécessaires pour interpréter la totalité du spectre de P₂O. Ils montrent aussi que la différence d'énergie entre les deux isomères est d'environ 3638 cm⁻¹ (CCSD(T)/cc-pVTZ), ce qui correspond à 10,4 kcal.mol⁻¹.

La Figure 21 illustre la structure géométrique des deux conformères stables :



On s'intéresse maintenant à la structure des niveaux d'énergie de P_2O dans sa configuration linéaire, le seul isomère ayant été observé.

b. Etude théorique de P_2O dans sa configuration linéaire :

i) Modes normaux de vibration de P_2O :

P_2O possède 4 modes normaux de vibration :

- 2 modes d'élongation, ω_1 et ω_3 , dont les énergies de vibration sont réparties de la manière suivante :
 - ω_1 : 89% de l'énergie correspond à la vibration de la liaison P-P ;
 - ω_3 : 89% de l'énergie correspond à la vibration de la liaison P-O ;
- 1 mode de déformation ω_2 dont la dégénérescence est d'ordre 2.

ii) Dédoublément ℓ :

La vibration *dégénérée* du mode normal ω_2 est responsable de l'apparition d'un moment cinétique vibrationnel L_z dont la valeur propre ℓ (au facteur \hbar près) vérifie [AMA58] :

$$\ell = v, v - 2, \dots, -v + 2, -v$$

où v représente le nombre quantique vibrationnel du mode dégénéré.

J représentant l'opérateur moment cinétique total, il contient la contribution du moment cinétique engendré par la vibration dégénérée, J prend donc les valeurs :

$$J = |\ell|, |\ell| + 1, |\ell| + 2, \dots$$

Le couplage du moment cinétique induit par la vibration dégénérée avec la rotation de la molécule lève la dégénérescence du mode de déformation ω_2 . En effet, lorsque le mode ω_2 est excité par un seul quantum ($\ell = \pm 1$), les niveaux $\ell = -1$ et $\ell = +1$ sont connectés par un élément de matrice qui s'écrit [YAM85] :

$$q\sqrt{2} J (J + 1)$$

Cette interaction se traduit par un dédoublement des niveaux d'énergie de rotation, dit dédoublement de type ℓ .

Bien qu'ils aient une origine physique différente, on peut établir une correspondance entre le moment cinétique orbital électronique d'une molécule diatomique à couche ouverte telle que PO et le moment angulaire induit par la vibration d'un mode dégénéré d'une molécule polyatomique linéaire comme P₂O. Ces moments cinétiques provoquent chacun respectivement le dédoublement de type Λ et le dédoublement de type ℓ des niveaux d'énergie rotationnelles.

iii) Expression des niveaux d'énergie rotationnelle et règles de sélection :

Pour un molécule polyatomique linéaire dans son état fondamental de vibration ou dans un état de vibration non dégénéré, l'énergie de rotation est simplement :

$$E_{\text{rot}} = B_v J(J+1) - D_v [J(J+1)]^2 + H_v [J(J+1)]^3 \quad (1')$$

Par contre, lorsqu'un mode de vibration dégénéré est excité par un seul quantum ($\ell = \pm 1$), l'expression des niveaux d'énergie de rotation incluant les termes de distorsion centrifuge devient [YAM85] :

$$E_{\text{rot}}^{f,e} = B_v [J(J+1) - 1] - D_v [J(J+1) - 1]^2 + H_v [J(J+1) - 1]^3 \pm q_v/2 J(J+1) \quad (1'')$$

- l'indice v permet de distinguer les constantes moléculaires dans un état de vibration donné ;
- ℓ est le nombre quantique associé au moment angulaire vibrationnel *total* induit par la vibration dégénérée ;
- J est le nombre quantique associé à l'opérateur moment angulaire *total*.
- la notation des niveaux e et f respecte la convention recommandée par [BRO75].

La distorsion centrifuge sur la constante q_v a été observée expérimentalement. Pour tenir compte de cet effet, il suffit alors de remplacer q_v dans l'expression précédente par [YAM85] :

$$q_v + q_v^J J(J+1) \quad (\text{au premier ordre du développement}) ;$$

Les règles de sélection pour les transitions purement rotationnelles s'écrivent :

$$\Delta J = \pm 1 ;$$

$$\Delta \ell = 0 ;$$

On en déduit les fréquences de transitions de rotation. En omettant les termes sextiques de distorsion centrifuge, les fréquences des transitions de rotation dans l'état de vibration v dégénéré excité par un seul quantum s'écrivent :

$$\nu^{f,c} = 2 \left\{ B_v + 2 D_v \pm \frac{q_v}{2} \right\} (J + 1) - 4 \left\{ D_v \pm \frac{q_v^J}{2} \right\} (J + 1)^3 \quad (2)$$

Pour un mode non dégénéré, les fréquences des transitions rotationnelles s'écrivent :

$$\nu = 2 B_v (J + 1) - 4 D_v (J + 1)^3 \quad (3)$$

On remarque alors que les fréquences sont données par une expression générale pour des modes de vibration dégénérés ou non :

$$\nu = 2 B_{\text{eff}} (J + 1) - 4 D_{\text{eff}} (J + 1)^3 \quad (4)$$

où B_{eff} et D_{eff} désignent les valeurs effectives respectivement des constantes de rotation et de distorsion centrifuge pour un état vibrationnel donné.

Par ailleurs, la dépendance vibrationnelle des constantes moléculaires s'exprime par les relations suivantes :

$$B_v = B_e - \sum_{i=1}^3 \alpha_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) + \sum_{i \leq j}^3 \gamma_{ij} \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \left(v_j + \frac{d_j}{2} \right) + \gamma_{\ell\ell} \ell^2 \quad (5)$$

$$D_v = D_e + \sum_{i=1}^3 \beta_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \quad (6)$$

$$q_v = q_e - \sum_{i=1}^3 q_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \quad (7)$$

Les indices 'e' représentent les constantes moléculaires à l'équilibre et d_i désigne la dégénérescence du $i^{\text{ème}}$ niveau de vibration v_i . Les constantes α_i , γ_{ij} , $\gamma_{\ell\ell}$ et β_i sont les constantes d'interaction de rotation-vibration.

On identifie alors l'état vibrationnel de la molécule de la manière suivante :

$$(v_1 v_2 \dots v_3) ;$$

En respectant la notation adoptée par Mulliken [GOR84], les niveaux $|\ell| = 0, 1, 2 \dots$ sont notés respectivement $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ par analogie avec les molécules diatomiques à couches ouvertes.

A. Császár a calculé les différents paramètres moléculaires de P_2O . Ceux-ci sont rassemblés dans la Table 18.

Table 18 : Paramètres moléculaires de P_2O dans l'état électronique $\tilde{X}^1\Sigma^+$ (CCSD(T)/cc-pVTZ).

Paramètres	CCSD(T)/cc-pVTZ
μ (D)	1,67
B_e (MHz)	3846,04
B_0 (MHz)	3837,34
α_1 (MHz)	11,21
α_2 (MHz)	-4,75
α_3 (MHz)	15,43
D_J (kHz)	0,557
H_J (Hz)	$-0,42 \cdot 10^{-4}$
$q_{01^1_0}^e$ (MHz)	5,278
$q_{01^1_0}^J$ (Hz)	5,78
$q_{01^1_0}^{K*}$ (Hz)	5,42

* $q_{01^1_0}^K$ représente pour une molécule linéaire la dépendance en

$$\ell \text{ de } q_v : q_v = q_v^e - q_v^J J(J+1) + q_v^K (\ell+1)^2 \text{ [YAM85].}$$

Il a aussi déterminé au même niveau de théorie les fréquences harmoniques de vibration ainsi que les constantes d'anharmonicité, à partir desquelles on peut obtenir les niveaux de vibration de P₂O. Les valeurs obtenues sont réunies dans la Table 19 :

Table 19 : Fréquences harmoniques de vibration, constantes d'anharmonicité et quelques transitions de vibrations de P₂O (cm⁻¹).

	CCSD(T)/cc-pVTZ (cm ⁻¹)	expérience ^a (cm ⁻¹)
ω_1	658,32	
ω_2	211,48	
ω_3	1295,69	
x_{11}	-1,94	
x_{12}	-0,75	
x_{13}	-2,72	
x_{22}	-0,31	
x_{23}	-2,84	-2,746(1)
x_{33}	-6,35	
$x_{\ell\ell}$	0,33	
$\nu_1 : (1\ 0\ 0) \leftarrow (0\ 0\ 0)$	652,35	
$\nu_2 : (0\ 1^1\ 0) \leftarrow (0\ 0\ 0)$	209,08	
$\nu_3 : (0\ 0\ 1) \leftarrow (0\ 0\ 0)$	1278,80	1277,6454(3)
$\nu_2 + \nu_3 - \nu_2 : (0\ 1^1\ 1) \leftarrow (0\ 1^1\ 0)$	1275,96	1274,899(1)
$2\nu_1 : (2\ 0\ 0) \leftarrow (0\ 0\ 0)$	1300,82	

^a cf. réf. [BEL97a].

On remarque que les valeurs calculées sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles.

iv) Résonance de Fermi :

Les énergies ab initio des niveaux de vibration montrent d'après la Table 19 qu'une résonance de Fermi - Dennison est susceptible de se produire entre la première harmonique de la fréquence fondamentale ν_1 et la vibration ν_3 puisque leurs fréquences vérifient : $2\nu_1 \approx \nu_3$.

En effet, pour être en résonance, les niveaux de vibration doivent remplir les conditions suivantes :

- les fonctions d'ondes associées aux niveaux de vibration en interaction doivent être de même symétrie pour que les niveaux correspondant soient couplés. Pour une molécule triatomique de symétrie $C_{\infty v}$, les modes ω_1 et ω_3 appartiennent à la même représentation irréductible (σ) ;
- les niveaux doivent être suffisamment proches en énergie pour que la perturbation soit notable. Cette condition est vérifiée puisque les niveaux sont quasi-dégénérés (il s'agit d'une dégénérescence accidentelle).

Les deux conditions sont donc réunies. La résonance provient essentiellement des termes anharmoniques dans l'expression du potentiel V . Exprimé à l'aide des coordonnées normales Q_i de vibration, le terme cubique du potentiel anharmonique responsable de la résonance de Fermi est de la forme :

$$\phi_{113} Q_1 Q_1 Q_3 \quad \text{avec : } \phi_{113} = \left(\frac{\partial^3 V}{\partial Q_1 \partial Q_1 \partial Q_3} \right)_0$$

La constante ϕ_{113} caractérise l'intensité du couplage des modes quasi-dégénérés. Il se produit une perturbation mutuelle des niveaux d'énergie correspondants : les fonctions d'ondes décrivant les états perturbés s'écrivent alors comme une combinaison linéaire des fonctions propres. Elles conduisent au mélange des deux états en résonance : les niveaux se repoussent et la quasi-dégénérescence est levée. Seul l'hamiltonien de vibration est responsable de cette perturbation. La résonance de Fermi est donc une perturbation d'origine purement vibrationnelle. A. Császár a calculé les différentes constantes jusqu'à l'ordre quatrième du champ de force de P_2O [BAI97b]. En particulier, il a déterminé que la valeur de la constante de force cubique ϕ_{113} est relativement petite : $45,7 \text{ cm}^{-1}$ [BAI97b]. On s'attend donc à une résonance de Fermi plutôt de faible intensité.

La perturbation est donnée par le terme hors-diagonal qui connecte les deux états en interaction [FAY86] :

$$\langle v_1, v_2^\ell, v_3 \parallel v_1 - 2, v_2^\ell, v_3 + 1 \rangle = \frac{1}{4} \phi_{113} \sqrt{\frac{1}{2} v_1 (v_1 - 1) (v_3 + 1)} \quad (8)$$

Outre la répulsion mutuelle entre les modes $2\omega_1$ et ω_3 , la résonance de Fermi provoque d'autres effets sur les niveaux rotationnels. En effet, les constantes rotationnelles effectives des états perturbés sont également affectées par la résonance de Fermi et la détermination de la constante rotationnelle à l'équilibre B_e devient difficile.

En définitive, bien que l'état électronique fondamental de P_2O soit celui d'une molécule linéaire, on peut conclure que son spectre expérimental sera probablement plus complexe que celui d'une simple molécule linéaire si cette espèce réactive est observée dans des états de vibration excités. Or, on peut aussi s'attendre à ce que, comme pour PO, l'exothermicité produite par les réactions d'oxydation de P_4 peuplent certains niveaux vibrationnels. C'est d'autant plus probable que le mode de déformation apparaît à une énergie relativement faible, vers 209 cm^{-1} . Les autres modes fondamentaux de vibration se produisent d'ailleurs à des fréquences inférieures ou voisines de la fréquence fondamentale de PO ($\nu_0 = 1220,25 \text{ cm}^{-1}$, cf. Table 17). Enfin, l'exothermicité de la réaction est susceptible de perturber les populations des niveaux ro-vibrationnels qui ne suivraient plus la distribution de Boltzmann. Dans ces conditions, l'identification des transitions observées dans les états vibrationnels excités ne pourra pas être basée sur leurs intensités.

Signalons encore que la valeur ab initio du moment dipolaire (1,7 D) devrait conduire à l'observation de transitions de rotation relativement intenses, à condition toutefois que P_2O soit produit avec une concentration suffisante et en l'absence de toute perturbation de la population des niveaux d'énergie.

La suite de ce mémoire présente la détection expérimentale de cette espèce réactive et on verra que les difficultés effectivement rencontrées dans l'identification du spectre de P_2O ont pu être contournées en interprétant simultanément les transitions rotationnelles et les transitions vibrationnelles (groupe de P. Davies, Cambridge). Cependant, l'identification définitive repose sur les calculs ab initio effectués par A. Császár à un haut niveau théorique.

2. Etude expérimentale :

a. Recherche du spectre et identification de la molécule :

Signalons que nous avons observé quelques transitions du radical PO_2 dans l'état fondamental de vibration [KAW85] grâce à l'ajustement de la pression d'oxygène, qui a permis la maîtrise de l'espèce du type P_xO_y présente en majorité dans l'enceinte de synthèse. En effet, la production optimale de PO requiert une pression très faible d'oxygène ($2 \cdot 10^{-3}$ mbar) tandis que la production de PO_2 s'effectue avec une pression d'oxygène plus élevée ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar) et ne nécessite pas de décharge micro-onde.

Or, l'équipe dirigé par P. Davies a observé les espèces réactives PO, PO_2 et P_2O à l'aide d'un dispositif expérimental similaire [QIA95c]. La pression d'oxygène optimale qui a permis au cours de leurs travaux la synthèse de P_2O était alors intermédiaire entre celle requise pour la formation de PO et celle qui a conduit à la synthèse de PO_2 : la pression d'oxygène est bien le paramètre de contrôle qui détermine l'espèce dominante dans la cellule d'absorption. Ces données ont donc fournit de précieux renseignements lors des recherches du spectre rotationnel de P_2O .

Conformément à ces observations, nous avons entrepris la recherche du spectre de cette molécule en choisissant une pression d'oxygène intermédiaire entre celles optimales pour la production des radicaux PO et PO_2 , soit environ $7 \cdot 10^{-3}$ mbar. Nous avons utilisé une décharge micro-onde dans O_2 afin de faire réagir le phosphore blanc avec l'oxygène atomique. En se basant sur la valeur de la constante rotationnelle B déduite de l'observation de la bande ν_3 par Qian et col. [QIA95c] ($B_3 \approx 3838$ MHz), un balayage équivalent à $2B$ centré sur la fréquence prévue ($J : 26 \leftarrow 25$, $\nu_{\text{calc}} \approx 199530$ MHz) a été effectué. Après plusieurs tentatives infructueuses, le refroidissement des parois de la cellule par circulation d'azote liquide a permis l'observation d'une raie unique d'intensité très faible vers 201560,5 MHz. D'autres raies correspondant à différentes valeurs de J ont pu être prévues. Elles ont été effectivement observées, et un total de 25 transitions comprises entre 178 et 473 GHz ont été mesurées. La liste des transitions est fournie en annexe C (cf. Table 33). Une régression par moindres carrés des fréquences d'après la formule donnant les transitions d'une molécule linéaire dans son état fondamental de vibration (cf. équation (4)) a permis la détermination des constantes de rotation et de distorsion centrifuge de la molécule :

$$B_{\text{eff}} = 3876,99333(18) \text{ MHz}$$

$$D_{\text{eff}} = 0,612786(32) \text{ kHz ;}$$

On a conclu, par comparaison avec les constantes ab initio, que la molécule observée était P_2O . Néanmoins, la valeur effective de la constante de rotation n'était pas en accord avec la valeur déduite des mesures infrarouges. Compte tenu du faible rapport signal - sur - bruit des transitions infrarouges, l'attribution des valeurs de J aux branches P et R effectuée par Qian et col. n'était pas certaine [QIA95c]. Un décalage de la valeur de J égal à +2 et -2 respectivement pour les transitions R(J) et P(J) a conduit à une valeur infrarouge de B_{eff} en bien meilleur accord avec la valeur obtenue par spectroscopie millimétrique :

$$B_{\text{IR}} = 3872,79 \text{ MHz.}$$

Pourtant, il était toujours impossible de faire une régression par moindres carrés incluant simultanément les transitions millimétriques et infrarouges. On a ainsi supposé que l'état observé n'était pas l'état fondamental de vibration.

Afin de comprendre le désaccord entre les mesures infrarouges et millimétriques, nous avons mené une seconde investigation du spectre de P_2O . Les signaux détectés lors des premières recherches se sont alors révélés difficilement reproductibles, et des conditions expérimentales plus favorables ont été déterminées : réaction directe de l'oxygène moléculaire avec le phosphore blanc à température ambiante. L'intensité des signaux d'absorption de cette molécule dépend de manière critique des conditions expérimentales : pression partielle d'oxygène, dépôts phosphorés sur les parois internes... Nous avons poursuivi les travaux par un balayage en fréquence très méticuleux, celui-ci étant cette fois motivé par la recherche de la transition $J : 47 \leftarrow 46$ dans l'état fondamental de vibration de cette molécule. En effet, d'une part, un carnotron puissant dans ce domaine de fréquence a permis d'augmenter la sensibilité du spectromètre, d'autre part, cette transition est celle qui correspond au maximum d'absorption à température ambiante en accord avec la loi donnée par [GOR84] :

$$J_{\text{optimal}} \approx 5,5 \sqrt{\frac{T}{B}}$$

expression dans laquelle T et B désignent respectivement la température en Kelvin et la constante rotationnelle exprimée en GHz. L'application numérique de cette loi conduit à : $J_{\text{optimal}} \approx 47$. Nous avons alors détecté dans un domaine spectral correspondant à $2B$ de nombreuses transitions non identifiées. Toutes ont montré un comportement chimique

identique à celui des transitions mesurées lors de la première série d'expériences. Nous avons ensuite calculé les fréquences des transitions correspondant à d'autres valeurs de J , en nous basant sur la loi donnant les fréquences de transitions d'un rotateur linéaire (équation (4)). Toutes ont été effectivement détectées confirmant ainsi l'observation d'un nouveau spectre de molécule linéaire. Au total, 19 séries de raies, incluant celles observées dans la série précédente, ont été identifiées comme appartenant à la même molécule linéaire, très probablement P_2O dans de multiples états de vibration. Une régression linéaire par moindres carrés des transitions mesurées pour différentes valeurs de J a abouti à la détermination des constantes rotationnelles effectives regroupées dans la première colonne de la Table 20. Les paramètres de distorsion centrifuge se sont révélés être relativement constants (de l'ordre de 0,6 kHz), en accord avec les résultats théoriques pour une molécule linéaire [ALL90].

A ce stade, l'identification définitive des spectres ne pouvait toutefois pas être assurée. En effet, compte tenu de la grande exothermicité de l'oxydation du phosphore blanc [AND88], les populations relatives des différents niveaux de vibration sont susceptibles de s'écarter fortement de la répartition de Boltzmann. D'autre part, compte tenu du très faible rapport signal-sur-bruit des transitions, la mesure des intensités relatives des raies est très difficile. L'identification des différents niveaux de vibration ne peut donc pas s'appuyer sur la mesure des intensités observées.

La Figure 22 illustre les difficultés rencontrées pour parvenir à l'identification des nombreux états de vibration de P_2O .

Finalement, seule la comparaison des couples de constantes effectives (B_{eff} ; D_{eff}) déduites de nos mesures avec celles déduites de l'infrarouge [QIA95c ; BEL97a] (après une nouvelle identification du spectre) a permis d'établir une correspondance entre les deux couples (3907,669 MHz ; 0,595 kHz) et (3890,275 MHz ; 0,607 kHz) et les valeurs infrarouges des constantes moléculaires dans l'état fondamental de vibration et dans le mode ν_3 respectivement :

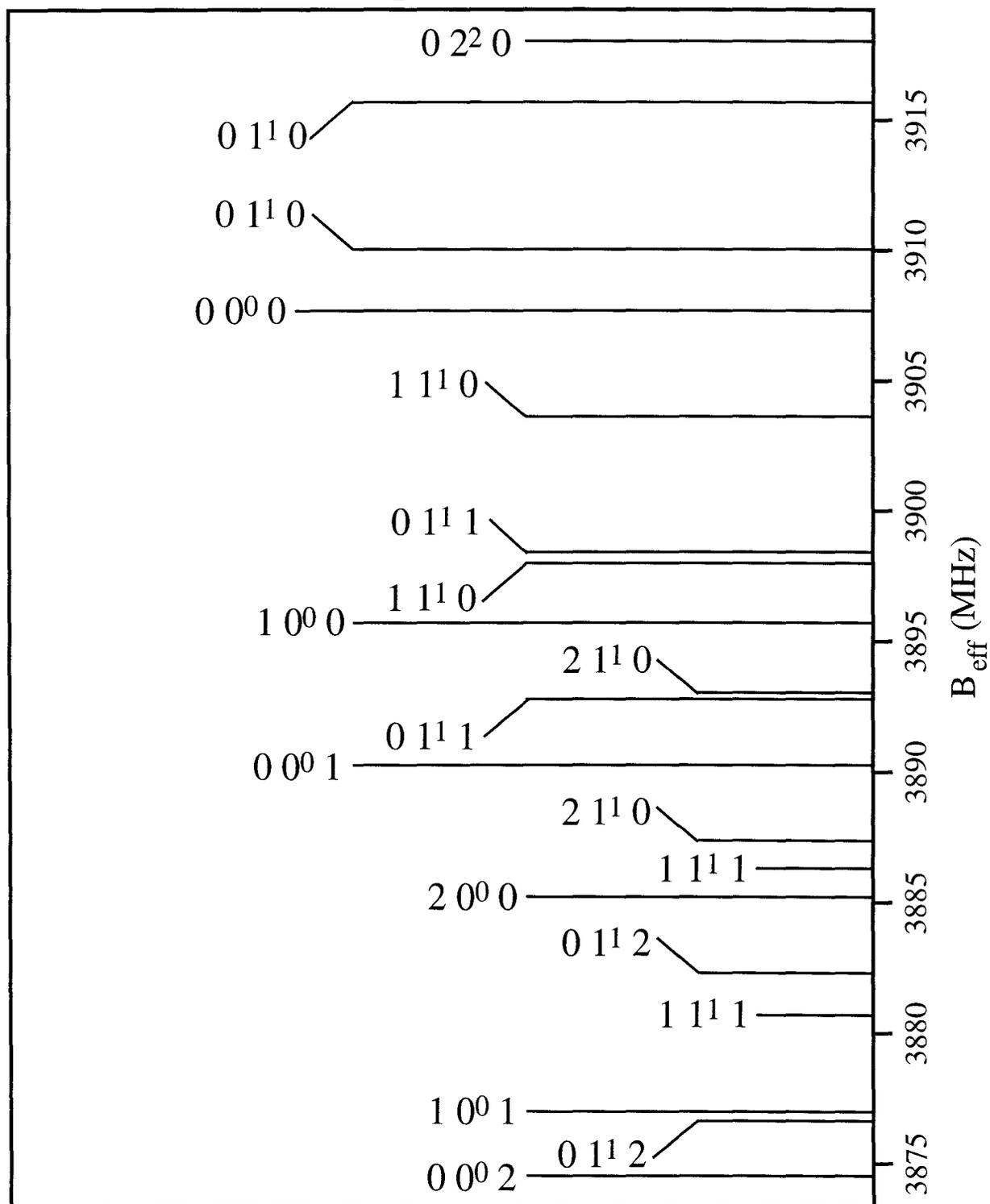
$$\begin{array}{ll}
 B_{00^0_0}^{IR} = 3907,62(17) \text{ MHz} & D_{00^0_0}^{IR} = 0,598(65) \text{ kHz} \\
 B_{00^0_1}^{IR} = 3890,25(17) \text{ MHz} & D_{00^0_1}^{IR} = 0,623(67) \text{ kHz} ;
 \end{array}$$

Cette correspondance a ainsi permis d'identifier l'état fondamental de vibration de la molécule

Table 20 : Comparaison des valeurs effectives expérimentales avec celles calculées (MHz) des constantes de rotation dans divers états de vibration.

Expérimentales		Calculées (α_i ab initio)		Calculées (α_i expérimentaux)	
Niveau	B_{eff}	Niveau	B_{eff}	Niveau	B_{eff}
	3918,00830	02 ⁰ 0	3919,280	02 ⁰ 0	3918,0428
	3915,67021	01 ^{1f} 0	3915,058	01 ^{1f} 0	3915,67021
	3910,04426	01 ^{1e} 0	3909,780	01 ^{1e} 0	3910,04426
00 ⁰ 0	3907,66925	00 ⁰ 0	3907,66925	00 ⁰ 0	3907,66925
	3903,63567	11 ^{1f} 0	3903,848	11 ^{1f} 0	3903,7196
	3898,41832	01 ^{1f} 1	3899,628	01 ^{1f} 1	3898,2820
	3897,99478	11 ^{1e} 0	3898,570	11 ^{1e} 0	3898,0788
	3895,71246	10 ⁰ 0	3896,459	10 ⁰ 0	3895,71246
	3893,02791	01 ^{1e} 1	3894,350	01 ^{1e} 1	3892,6412
	3892,77719	21 ^{1f} 0	3892,638	21 ^{1f} 0	3891,7629
00 ⁰ 1	3890,27485	00 ⁰ 1	3892,239	00 ⁰ 1	3890,27485
	3887,37125	11 ^{1f} 1	3888,418	11 ^{1f} 1	3886,3252
	3886,30570	21 ^{1e} 0	3887,360	21 ^{1e} 0	3886,1221
	3885,21157	20 ⁰ 0	3885,249	20 ⁰ 0	3883,7557
	3882,30040	01 ^{1f} 2	3884,198	01 ^{1f} 2	3880,8876
	3880,69090	11 ^{1e} 1	3883,140	11 ^{1e} 1	3880,6844
		31 ^{1f} 0	3881,429	31 ^{1f} 0	3879,8011
	3876,99333	10 ⁰ 1	3881,029	10 ⁰ 1	3878,3181
	3876,62543	01 ^{1e} 2	3878,920	01 ^{1e} 2	3875,2468
		31 ^{1f} 0	3876,151	31 ^{1e} 0	3874,1751
	3874,51950	00 ⁰ 2	3876,809	00 ⁰ 2	3872,8805
		30 ⁰ 0	3874,039	30 ⁰ 0	3871,7989

Figure 22: Diagramme des valeurs effectives des constantes de rotation de P_2O dans divers états vibrationnels.



et a confirmé sans aucune ambiguïté l'identification du spectre millimétrique de P₂O dans l'état électronique ¹Σ⁺. Il restait alors à déterminer l'état vibrationnel correspondant à chacune des autres transitions.

b. Conditions de production optimales :

L'ajustement de la pression d'oxygène est très critique : elle est le paramètre de contrôle de la chimiluminescence. En effet, sa valeur privilégie la formation dans la cellule d'une espèce réactive au détriment des autres molécules. Compte tenu de la très faible concentration de P₂O dans la cellule, les signaux détectés sont difficilement reproductibles. L'exothermicité de la réaction d'oxydation du phosphore blanc distribue l'ensemble de la population des niveaux de rotation sur de multiples états vibrationnels. Finalement, la population d'un niveau donné est le résultat de la compétition entre la production de cette espèce réactive dans de multiples états vibrationnels, la relaxation des états vibrationnels vers l'état fondamental de vibration ainsi que les réactions chimiques de destruction des molécules (par collisions sur les parois par exemple). La complexité des processus qui interviennent ne permet pas d'évaluer les constantes de temps qui les caractérisent. Cette compétition implique que les transitions observées présentent un rapport signal-sur-bruit relativement faible et explique les problèmes rencontrés dans l'identification des transitions de rotation dans l'état fondamental de vibration. En utilisant du phosphore blanc régulièrement remplacé, les conditions expérimentales optimales à la production de P₂O sont les suivantes :

- Production par chimiluminescence.
- Pression des gaz :

$$P(\text{O}_2) \approx 7 \cdot 10^{-3} \text{ mbar ;}$$

$$P(\text{Ar} + \text{P}_4) \approx 8 \cdot 10^{-1} \text{ mbar.}$$

- Température de la cellule :

La cellule est conservée à température ambiante.

La Figure 23 et la Figure 24 sont des spectres représentatifs de P₂O détecté respectivement dans l'état fondamental de vibration et dans le mode de vibration ν_3 . Il est remarquable de constater que le rapport signal-sur-bruit de la transition de rotation dans l'état vibrationnel ν_3 , situé à 1278,7 cm⁻¹ au dessus du niveau fondamental, est identique à celui dans l'état fondamental de vibration !

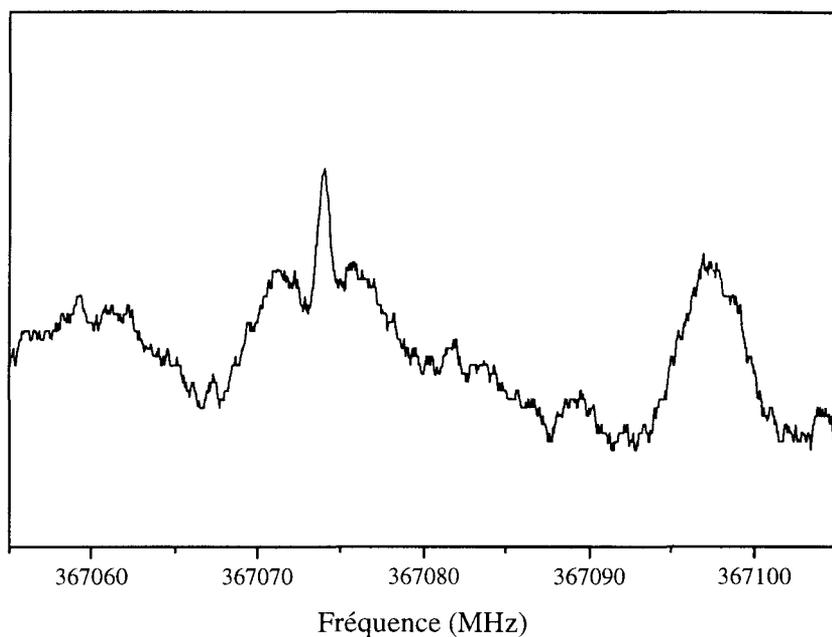


Figure 23 : Transition J : 47 ← 46 à 367073,719 MHz de P₂O dans l'état (0 0⁰ 0).

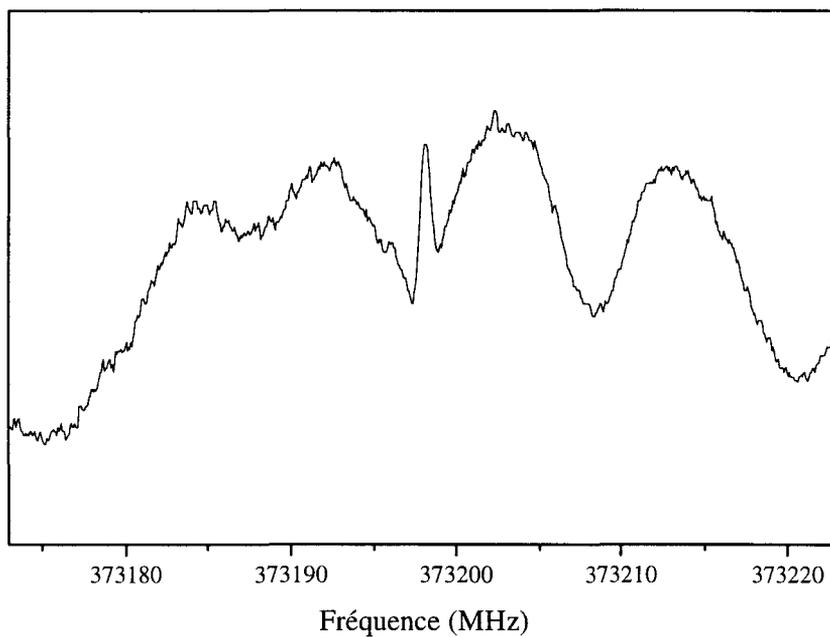


Figure 24 : Transition J : 47 ← 46 à 373198,004 MHz de P₂O dans l'état vibrationnel (0 0⁰ 1).

3. Analyse spectroscopique :

a. Identification des niveaux vibrationnels observés :

Les valeurs effectives des constantes de rotation rapportées dans la première colonne de la Table 20 montrent que seuls les calculs ab initio de structure développés à un haut niveau de la théorie par A. Császár peuvent permettre de procéder à l'identification complète du spectre. En effet, les constantes de rotation effectives associées à certains niveaux vibrationnels sont très proches les unes des autres.

On va donc calculer à l'aide des constantes ab initio de distorsion centrifuge, d'interaction de rotation - vibration (α_4) et de dédoublement ℓ (q_v) les constantes rotationnelles effectives.

Dans un mode vibrationnel non dégénéré, la relation est simplement :

$$B_{\text{eff}} = B_{v_1 v_2 v_3}$$

Par contre, les transitions de rotation se produisant dans le mode v_2 excité par un seul quantum possèdent chacune deux composantes, e et f , par dédoublement de type ℓ . Pour les états Π , les fréquences de transition sont données par l'équation (2). Par comparaison avec l'équation (4), on obtient pour un état Π :

$$B_{\text{eff}}^{f/e} = B_v + 2D_v \pm \frac{q_v}{2} \quad (9)$$

$$D_{\text{eff}}^{f/e} = D_v \pm \frac{q_v^J}{2} \quad (10)$$

On déduit alors des équations (9) et (10) pour un état Π que :

$$B_v = B_{\text{eff}}^{f/e} - 2D_v \mp \frac{q_v}{2} \quad (11)$$

$$D_v = D_{\text{eff}}^{f/e} \mp \frac{q_v^J}{2} \quad (12)$$

$$q_v = B_{\text{eff}}^f - B_{\text{eff}}^e \quad (13)$$

$$q_v^J = D_{\text{eff}}^f - D_{\text{eff}}^e \quad (14)$$

De plus, en se limitant au premier ordre du développement (cf. équation (3)), la constante de rotation dans un état vibrationnel v donné s'écrit, en négligeant la constante $\gamma_{\ell\ell}$:

$$B_{v_1 v_2 v_3} = B_{00^0 0} - \alpha_1 v_1 - \alpha_2 v_2 - \alpha_3 v_3 \quad (15)$$

Partant des constantes ab initio α_i , D_J , q_v données en Table 18, ainsi que des équations (9) et (15), on a calculé les constantes de rotations effectives pour divers états vibrationnels. Les résultats sont rassemblés dans la seconde colonne de la Table 20.

L'identification des niveaux $(1\ 0^0\ 0)$ et $(0\ 1^1\ 0)$ n'a posé aucune difficulté. Quant aux autres niveaux de vibration, la correspondance entre les constantes expérimentales et celles calculées n'a pas pu être établie avec certitude par cette méthode élémentaire. Cependant, la connaissance des trois modes fondamentaux de vibration a conduit à une détermination approximative des constantes d'interaction de rotation - vibration α_i . Exprimées en MHz, les valeurs obtenues sont :

$$\alpha_1 = 11,95679(37)$$

$$\alpha_2 = -5,18799(45)$$

$$\alpha_3 = 17,39440(53)$$

Ces constantes, utilisées en combinaison avec les paramètres effectifs D_v (distorsion centrifuge) et q_v (dédoublément ℓ), ont permis une prévision plus précise des constantes rotationnelles effectives correspondant aux autres niveaux de vibration accessibles. Les résultats correspondants sont fournis dans la dernière colonne de la Table 20. La comparaison des constantes effectives calculées avec les valeurs expérimentales a conduit à l'identification *provisoire* des niveaux vibrationnels. Une analyse plus détaillée permettra de confirmer l'identification. D'ailleurs, le fait que la constante de dédoublément ℓ (q_v) dans les états Π soit quasiment indépendante du niveau vibrationnel a contribué à confirmer au moins partiellement notre identification.

Les fréquences de transition mesurées dans l'état fondamental de vibration et pour de multiples états de vibration excités par un, deux ou trois quanta sont fournies en annexe C. Par contre, une seule transition dans l'état vibrationnel $(1\ 1^1\ 1)$ correspondant à $J = 56$ a été observée. Les fréquences des composantes e et f sont :

$$\nu^f = 442587,573 \text{ MHz}$$

$$\nu^e = 441947,485 \text{ MHz}$$

Bien que la plupart des niveaux aient été identifiés, il restait à éclaircir les points suivants :

Il s'agit tout d'abord de l'identification des niveaux correspondant aux constantes rotationnelles effectives suivantes :

- i) $B_{\text{eff}} = 3874,51950$: le choix peut se porter sur l'un des niveaux $(0\ 0^0\ 2)$ ou $(3\ 0^0\ 0)$;
- ii) $B_{\text{eff}}^f = 3882,30040$ et $B_{\text{eff}}^e = 3876,62543$: il est légitime aussi d'hésiter entre les deux niveaux $(0\ 1^1\ 2)$ et $(3\ 1^1\ 0)$;

Nous avons opté a priori pour les niveaux vibrationnels $(0\ 0^0\ 2)$ et $(0\ 1^1\ 2)$ parce qu'excités par le plus faible nombre de quanta, l'identification de ces deux états étant confirmée à la fin de notre analyse.

La deuxième incertitude qui subsiste concerne l'attribution des deux transitions isolées précédemment citées à l'état $(1\ 1^1\ 1)$.

Il convient enfin d'identifier la composante ℓ de l'état $(0\ 2^\ell\ 0)$ correspondant à $B_{\text{eff}} = 3918,00830$ MHz. Nous commençons par répondre à cette question.

Lorsque le mode ω_2 est excité par deux quanta, les états possibles sont les états Σ ($\ell = 0$) et Δ ($\ell = \pm 2$). L'hamiltonien ro-vibrationnel correspondant au sous état caractérisé par $\nu = (0\ 2^\ell\ 0)$ et par J peut être représenté par la matrice :

$$\begin{array}{c} \ell = -2 \quad \ell = 0 \quad \ell = +2 \\ \ell = -2 \quad \left(\begin{array}{ccc} H_2 & W_{02} & W_{22} \\ W_{02} & H_0 & W_{02} \\ W_{22} & W_{02} & H_2 \end{array} \right) \end{array}$$

W_{02} connecte donc des états $\Delta\ell = \pm 2$, tandis que W_{22} connecte les états $\Delta\ell = \pm 4$ (le couplage étant caractérisé par la constante ρ_ν). Les éléments de matrice sont donnés par [YAM85] et s'écrivent :

$$H_0 = G_{02^0_0} + B_{02^0_0} F_{0,0} - D_{02^0_0} [F_{0,0}]^2 \quad (16)$$

$$H_2 = G_{02^2_0} + B_{02^2_0} F_{2,2} - D_{02^2_0} [F_{2,2}]^2 \quad (17)$$

$$W_{02} = \frac{\sqrt{2}}{2} \left\{ q_{02^2_0} - q_{02^2_0}^J J(J+1) + q_{02^2_0}^K (\ell+1)^2 \right\} F_{0,2} \quad (18)$$

$$W_{22} = 2 \rho_{02^2_0} F_{-2,2} \quad (19)$$

Dans ces expressions :

G_v est l'énergie vibrationnelle de P_2O . Elle s'écrit (à la constante \hbar près) [HER66] :

$$G_{v_1 v_2 v_3} = \sum_{i=1}^3 \omega_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) + \sum_{i \leq j}^3 x_{ij} \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \left(v_j + \frac{d_j}{2} \right) + x_{\ell\ell} \ell^2 \quad (20)$$

$$F_{\ell,\ell} = J(J+1) - \ell^2 \quad (21)$$

$$F_{0,2} = \sqrt{J(J+1) [J(J+1) - 2]} \quad (22)$$

$$F_{-2,2} = J(J+1) [J(J+1) - 2] \quad (23)$$

Par transformation de Wang, l'hamiltonien ro-vibrationnel s'écrit dans la nouvelle base :

$$\begin{array}{c} \psi_2^+ \quad \psi_0^+ \quad \psi_2^- \\ \psi_2^+ \begin{pmatrix} H_2 + W_{22} & \sqrt{2} W_{02} & \\ \sqrt{2} W_{02} & H_0 & \\ & & H_2 - W_{22} \end{pmatrix} \\ \psi_0^+ \\ \psi_2^- \end{array}$$

Les valeurs propres ont alors pour expression :

$$E^+ = \frac{H_2 + W_{22} + H_0}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(H_2 + W_{22} - H_0)^2 + 8(W_{02})^2} \quad (24)$$

$$E^- = \frac{H_2 + W_{22} + H_0}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{(H_2 + W_{22} - H_0)^2 + 8(W_{02})^2} \quad (25)$$

$$E_{\ell=2} = H_2 - W_{22} \quad (26)$$

Effectuons un calcul des différents ordres de grandeur. Il convient d'abord de souligner, compte tenu des grandes valeurs de J des différents états observés, que W_{02} varie comme J^2 (cf.

équations (18) et (22)) mais que W_{22} varie comme J^4 (cf. équations (19) et (23)). Or, d'après le terme apparaissant sous le radical dans les équations (24) et (25), il convient de comparer $8 \cdot (W_{02})^2$ avec $(W_{22})^2$:

$$\frac{1}{8} \left(\frac{W_{22}}{W_{02}} \right)^2 \approx \left(\frac{\rho_2}{q_2} \right)^2 J^4 \approx \left(\frac{\rho_2}{q_2} \right)^2 10^7 \quad \text{pour } J \approx 50.$$

Nous ne disposons malheureusement d'aucune valeur ab initio de la constante ρ_2 qui couple les niveaux de type $\Delta \ell = \pm 4$. Celle-ci est probablement très faible si l'on se réfère à la valeur de ρ_2 de la molécule OCS par exemple (-0,2 kHz, cf. [TAN84]). Puisque q_2 est de l'ordre de 5,6 MHz, nous négligeons W_{22} par rapport à W_{02} , bien que cette approximation puisse ne plus être valide pour de très grandes valeurs de J ($J \gg 50$). On considère donc que la "perturbation" est essentiellement apportée par le terme W_{02} .

Evaluons maintenant les ordres de grandeur des énergies W_{02} et δ , où δ représente la différence d'énergie entre les niveaux non perturbés Δ et Σ : $\delta = H_2 - H_0$. D'après les équations (16) et (17), δ fait intervenir la différence $B_{02^2_0} - B_{02^0_0}$. Elle est obtenue à l'aide de l'équation (5) :

$$B_{02^2_0} - B_{02^0_0} = 4 \gamma_{\ell\ell}. \quad (27)$$

D'après les équations (5) et (20), on obtient pour δ :

$$\delta = 4x_{\ell\ell} + 4 \gamma_{\ell\ell} [J(J+1) - 4] - 4B_{02^0_0} \quad (28)$$

L'équation (5) permet d'estimer $B_{02^0_0}$. Elle conduit à :

$$B_{02^0_0} = 2 B_{01^1_0} - B_{00^0_0}$$

On peut alors évaluer δ en négligeant d'une part $\gamma_{\ell\ell}$ et en utilisant la constante ab initio $x_{\ell\ell}$ déterminée par A. Császár (cf. Table 19) :

$$\delta \approx 23900 \text{ MHz.}$$

D'autre part, l'équation (18) permet d'estimer W_{02} pour $J \approx 50$. On obtient :

$$W_{02} \approx 10100 \text{ MHz.}$$

Il apparaît donc clairement que le terme de perturbation W_{02} n'est pas du tout négligeable devant la différence d'énergie des niveaux non perturbés Δ et Σ .

Les fréquences de transition dans l'état $2\nu_2$ ont alors pour expression [WIN75] :

$$v_{\ell=0} = 2(B_{02^0_0} + 4D_{02^0_0} + 2\gamma_{\ell\ell})(J+1) - 4D_{02^0_0}(J+1)^3 + \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{\delta^2 + 4(q_{02^2_0} F_{0,2})^2} \right\}_{J+1} - \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{\delta^2 + 4(q_{02^2_0} F_{0,2})^2} \right\}_J \quad (29)$$

$$v_{\ell=2}^e = 2(B_{02^0_0} + 4D_{02^2_0} + 2\gamma_{\ell\ell})(J+1) - 4D_{02^2_0}(J+1)^3 - \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{\delta^2 + 4(q_{02^2_0} F_{0,2})^2} \right\}_{J+1} + \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{\delta^2 + 4(q_{02^2_0} F_{0,2})^2} \right\}_J \quad (30)$$

$$v_{\ell=2}^f = 2(B_{02^2_0} + 8D_{02^2_0})(J+1) - 4D_{02^2_0}(J+1)^3 \quad (31)$$

On peut calculer la différence : $\frac{1}{2} \left\{ \left\{ \sqrt{\delta^2 + 4(q_{02^2_0} F_{0,2})^2} \right\}_{J+1} - \left\{ \sqrt{\delta^2 + 4(q_{02^2_0} F_{0,2})^2} \right\}_J \right\}$.

Pour $J = 58$, celle-ci est égale à 566 MHz. On s'attend donc, en négligeant $\gamma_{\ell\ell}$ d'une part, et le terme de perturbation W_{22} d'autre part, à un décalage en fréquence entre les transitions Δ, e et Δ, f de l'ordre de 566 MHz.

Soulignons que la perturbation W_{02} étant du même ordre de grandeur que δ , les états Σ et Δ, e ne sont pas des états purs. En toute rigueur, les états réels résultent des deux combinaisons linéaires, l'une symétrique et l'autre antisymétrique, de ces deux états.

Ainsi, à la lecture des fréquences de transition dans l'état $2\nu_2$ données par les équations (29) à (31), il apparaît clairement que seules les composantes f du niveau Δ sont caractérisées par une constante de distorsion centrifuge effective très proche de celles correspondant aux autres niveaux de vibration. On peut donc conclure que les transitions observées dans l'état $2\nu_2$ sont celles qui correspondent à la composante $\ell=2, f$. Il s'agit donc de l'état : $(0\ 2^{2f}\ 0)$.

Les transitions qui correspondent aux composantes $\ell=0$ et $\ell=2, e$ n'ont vraisemblablement pas été observées en raison du rapport signal-sur-bruit trop faible. Les constantes "vraies" associées au niveau $(0\ 2^{2f}\ 0)$ sont obtenues d'après l'équation (31) et ont pour expression :

$$D_{02^{2f}0} = D_{\text{eff}} \quad (32)$$

$$B_{02^{2f}0} = B_{\text{eff}} - 8D_{02^{2f}0} \quad (33)$$

En ce qui concerne les états non - dégénérés, les constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge sont plus simplement :

$$B_v = B_{\text{eff}} \quad (34)$$

$$D_v = D_{\text{eff}} \quad (35)$$

Les équations (11) à (14), (34) et (35) ont alors permis la détermination pour chaque état vibrationnel observé des constantes moléculaires “vraies”. Pour le niveau (1 1¹ 1), puisqu’une seule transition a été détectée, la constante de distorsion centrifuge associée à cet état a été fixée à la valeur déduite de l’équation suivante :

$$D_{n1^1m} = D_{n0^0m} - \beta_2 \quad (36)$$

L’équation (36) est obtenue d’après l’équation du développement de D_v avec les constantes d’interaction de rotation - vibration (cf. équation (6)). Son application numérique conduit à :

$$\begin{aligned} D_{n1^1m}^{\text{calc}} &= D_{10^01} - \beta_2 \\ &= 0,62173(11) \text{ kHz} \end{aligned}$$

La liste complète des constantes moléculaires effectives et “vraies” correspondant aux 13 niveaux identifiés figure dans la Table 21.

La constante D_{02^20} a été calculée afin de la comparer à sa valeur expérimentale. En accord avec l’équation (6), on obtient :

$$D_{02^20} = 2 D_{01^10} - D_{00^00}$$

L’application numérique conduit à : $D_{02^20} = 0,61313(13) \text{ kHz}$. Cette valeur est en excellent accord avec la constante mesurée : $0,61320(23) \text{ kHz}$, ce qui confirme l’identification du mode (0 2^{2f} 0).

Les constantes de distorsion centrifuge mesurées dans l’état fondamental de vibration et pour chaque niveau ayant un mode excité par un seul quantum ont conduit à la détermination des paramètres β_i ainsi que de la constante de distorsion centrifuge à l’équilibre D_e (cf. équation (6)). Ces paramètres sont présentés dans la Table 22.

Table 21 : Constantes moléculaires effectives et “vraies” pour chaque état vibrationnel de P₂O identifié.

niveau	B _{eff} (MHz)	D _{eff} (kHz)	B _v (MHz)	D _v (kHz)	q _v (MHz)	q _v ^J (Hz)
0 2 ² 0	3918,0083(15)	0,61320(23)	3918,0034(15)	0,61320(23)		
0 1 ¹ 0	{ 3915,6702(27) 3910,04426(27)	{ 0,607533(51) 0,600822(48)	3912,85603(27)	0,604178(50)	5,62595(54)	6,711(99)
0 0 ⁰ 0	3907,66925(18)	0,595230(31)	3907,66925(18)	0,595230(31)		
1 1 ¹ 0	{ 3903,63567(56) 3897,99478(15)	{ 0,610988(87) 0,604332(23)	3900,81402(36)	0,607660(55)	5,64089(71)	6,66(11)
1 0 ⁰ 0	3895,71246(19)	0,598810(33)	3895,71246(19)	0,598810(33)		
0 1 ¹ 1	{ 3898,41832(52) 3892,77719(50)	{ 0,619005(84) 0,612515(77)	3895,59652(51)	0,615760(81)	5,6411(10)	6,49(16)
0 0 ⁰ 1	3890,27485(35)	0,606747(60)	3890,27485(35)	0,606747(60)		
2 1 ¹ 0	{ 3893,02791(94) 3887,37125(60)	{ 0,60107(14) 0,594240(91)	3890,19838(77)	0,59766(12)	5,6567(15)	6,83(11)
2 0 ⁰ 0	3885,21157(39)	0,588796(60)	3885,21157(39)	0,588796(60)		
1 1 ¹ 1 ^a	{ 3886,3057 3880,6909	0,62173(11) ^b	3883,5785	0,6217	5,6583	6,7 ^c
0 1 ¹ 2	{ 3882,3004(35) 3876,62543(94)	{ 0,60202(54) 0,59472(14)	3879,4617(22)	0,59837(34)	5,6750(13)	7,300(68)
1 0 ⁰ 1	3876,99333(18)	0,612786(32)	3876,99333(18)	0,612786(32)		
0 0 ⁰ 2	3874,51950(92)	0,58950(14)	3874,51950(92)	0,58950(14)		

^a Une seule transition pour les deux composantes (e et f) a été mesurée dans ce niveau.

^b D_{11¹1} a été calculé d’après la relation : D_{11¹1} = D_{10⁰1} - β₂.

^c Ce paramètre a été fixé à la valeur moyenne de l’ensemble des q_v^J.

Table 22 : Constantes moléculaires qui apparaissent dans le développement des constantes rotationnelle, de distorsion centrifuge et de dédoublement ℓ^* .

Paramètres	valeurs
$B_e + \gamma_{\ell\ell}$ (MHz)	3917,9729(57)
α_1 (MHz)	12,6651(28)
$\alpha_2 + 2 \gamma_{\ell\ell}$ (MHz)	-5,2211(49)
α_3 (MHz)	18,5060(41)
γ_{11} (MHz)	0,72795(48)
γ_{12} (MHz)	-0,08522(99)
γ_{13} (MHz)	-1,32473(90)
$\gamma_{22} + \gamma_{\ell\ell}$ (MHz)	-0,0197(11)
γ_{23} (MHz)	0,1349(13)
γ_{33} (MHz)	0,81953(90)
D_e (kHz)	0,57873(27)
β_1 (Hz)	-3,580(64)
β_2 (Hz)	-8,948(81)
β_3 (Hz)	-11,517(91)
q_1 (kHz)	-14,94(125)
q_3 (kHz)	-15,15(154)

* La constante q_2 qui apparaît dans le développement de q_v n'a pas pu être déterminée puisque seules quelques transitions de la composante Δ, f ont été observées.

Puisqu'aucune transition n'a été observée dans l'état $2\nu_2, \Sigma$, le paramètre $\gamma_{\ell\ell}$ n'a pas pu être déterminé et seuls les paramètres $\gamma_{22} + \gamma_{\ell\ell}$, $\alpha_2 + 2 \gamma_{\ell\ell}$ et $B_e + \gamma_{\ell\ell}$ ont été déterminés au lieu des constantes γ_{22} , α_2 , $\gamma_{\ell\ell}$ et B_e . Cependant, en se fondant sur les valeurs de $\gamma_{\ell\ell}$ pour des molécules similaires telles que N_2O [AND76], HCN [LUC77] ou encore OCS [FAY86], on peut raisonnablement supposer que sa valeur dans P_2O est probablement très faible. Les 10 paramètres qui apparaissent dans le développement de B_v (cf. équation (5)) ont

été exprimés en fonction des constantes rotationnelles B_v de 10 niveaux de vibration sur les 13 identifiés. Les 3 états vibrationnels $(2\ 1^1\ 0)$, $(0\ 1^1\ 2)$ et $(1\ 1^1\ 1)$ n'ont pas été utilisés, leur identification étant incertaine. Les 10 paramètres obtenus sont présentés dans la Table 22.

L'ensemble des paramètres de la Table 22 a permis le calcul des constantes de rotation et de distorsion centrifuge pour les 3 niveaux de vibration $(2\ 1^1\ 0)$, $(0\ 1^1\ 2)$ et $(1\ 1^1\ 1)$. La comparaison de leurs valeurs numériques avec celles des constantes expérimentales "vraies" permet de vérifier les identifications proposées. Les constantes calculées et expérimentales pour ces trois niveaux sont rassemblées dans la Table 23.

Table 23 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques des constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge pour les états vibrationnels $(2\ 1^1\ 0)$, $(0\ 1^1\ 2)$ et $(1\ 1^1\ 1)$.

Constantes	Valeurs expérimentales	Valeurs calculées
$B_{21^1 0}$ (MHz)	3890,19838(77)	3890,2279(19)
$D_{21^1 0}$ (kHz)	0,59766(12)	0,59774(14)
$B_{01^1 2}$ (MHz)	3879,4617(22)	3879,9761(31)
$D_{01^1 2}$ (kHz)	0,59837(34)	0,59845(22)
$B_{11^1 1}$ (MHz)	3883,5785	3882,2298(20)
$q_{11^1 1}$ (MHz)	5,6583	5,6560(23)

L'accord entre les constantes de distorsion centrifuge expérimentales et celles calculées pour les niveaux $(2\ 1^1\ 0)$ et $(0\ 1^1\ 2)$ est excellent. De même, on observe un bon accord entre les constantes rotationnelles pour ces états, même si un désaccord d'environ 0,5 MHz apparaît pour la constante de rotation du niveau $(0\ 1^1\ 2)$. Pour confirmer définitivement l'identification de ce niveau de vibration, on a calculé la constante rotationnelle associée à l'état $(3\ 1^1\ 0)$. D'après les constantes d'interaction de rotation - vibration fournies en Table 22, elle a pour valeur :

$$B_{31^1 0} = 3881,0978 \text{ MHz.}$$

Cette valeur est plus grande de 1,64 MHz que celle mesurée et l'état $(3 1^1 0)$ ne peut donc pas convenir à la constante de rotation observée.

Quant à l'état $(1 1^1 1)$, la constante rotationnelle calculée s'avère être 1,35 MHz plus élevée que celle observée. Or, il faut rappeler qu'une seule transition correspondant à $J = 56$ a été mesurée pour les deux composantes de cet état vibrationnel. L'équation (2) montre qu'une variation de 1 Hz seulement de la constante $D_{11^1 1}^{\text{calc}}$ provoque, compte tenu de la valeur de J élevée, une variation égale à environ 1,5 MHz de la constante $B_{11^1 1}$ expérimentale. Ainsi, la valeur expérimentale paraît tout à fait compatible avec celle calculée. De plus, le développement au premier ordre de la constante de dédoublement ℓ (cf. équation (7)) permet d'écrire que :

$$q_{v_1 v_2 v_3} = q_{01^1 0} - q_1 v_1 - q_2 (v_2 - 1) - q_3 v_3 ,$$

et donc que :

$$q_{11^1 1} = q_{11^1 0} + q_{01^1 1} - q_{01^1 0} .$$

On calcule alors que : $q_{11^1 1} = 5,6560(23)$ MHz. Compte tenu de l'écart type sur la valeur calculée, l'accord entre la valeur expérimentale et celle calculée est excellent. Ceci confirme donc l'identification de l'état $(1 1^1 1)$. Les valeurs expérimentales des paramètres q_1 et q_3 sont aussi indiquées dans la Table 22.

Afin de lever l'incertitude qui reste encore sur l'identification de l'état vibrationnel $(0 0^0 2)$, on a calculé la constante $B_{30^0 0}$ d'après les constantes d'interaction de rotation - vibration indiquées en Table 22. On a déterminé $B_{30^0 0}$:

$$B_{30^0 0} = 3876,1666(75) \text{ MHz.}$$

Cette valeur est incompatible avec celle mesurée puisque sa valeur est trop élevée de 1,65 MHz.

L'identification de tous les niveaux vibrationnels observés semble donc correcte.

Toutefois, on remarque pour certaines constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge un léger écart entre les valeurs expérimentales et celles calculées. Ces différences peuvent en fait être interprétées par l'existence de résonances de Fermi.

b. Etats perturbés par la résonance de Fermi :

La première colonne de la Table 21 montre que plusieurs niveaux sont susceptibles d'être perturbés par une résonance de Fermi. Il s'agit des états (v_1, v_2, v_3) et $(v_1 + 2, v_2, v_3 - 1)$. Malheureusement, seuls deux couples de niveaux en résonance ont été observés. Il s'agit des niveaux :

$(2\ 0^0\ 0)$ en résonance avec $(0\ 0^0\ 1)$;

$(2\ 1^1\ 0)$ perturbé par l'état $(0\ 1^1\ 1)$.

Remarquons que l'état $(1\ 0^0\ 1)$ est aussi perturbé par une résonance de Fermi avec l'état $(3\ 0^0\ 0)$. Cependant, ce dernier n'a probablement pas été observé dans la mesure où notre analyse est juste, c'est à dire si l'état $(0\ 0^0\ 2)$ a été correctement identifié. De même, l'état $(0\ 0^0\ 2)$ est en résonance avec les états $(2\ 0^0\ 1)$ et $(4\ 0^0\ 0)$ qui n'ont pas été observés non plus.

La prise en compte du terme non - diagonal en v du hamiltonien donné par l'équation (8) permet d'interpréter le phénomène de résonance de Fermi. L'hamiltonien rovibrationnel est représenté par la matrice :

$$\begin{pmatrix} E_i^0 & W \\ W & E_j^0 \end{pmatrix}$$

où E_i^0 et E_j^0 représentent les énergies rovibrationnelles des états (i) et (j) non perturbés :

$$E_i^0 = G_i^0 + B_i^0 J(J+1) \quad \text{en négligeant la distorsion centrifuge et où : } (i) = (v_1 v_2^\ell v_3),$$

et :

$$W = \frac{1}{4} \Phi_{113} \sqrt{\frac{1}{2} v_1 (v_1 - 1)(v_3 + 1)}$$

Les niveaux d'énergie perturbés sont donnés par l'expression :

$$E_{i,j} = \frac{E_i^0 + E_j^0}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_i^0 - E_j^0}{2}\right)^2 + W^2} \quad (37)$$

Compte tenu des ordres de grandeur des différents termes, on obtient finalement :

$$E_{i,j} \approx \frac{G_i^0 + G_j^0}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta G^0}{2}\right)^2 + W^2} + \left[\frac{1}{2}(B_i^0 + B_j^0) \pm \frac{1}{4} \frac{\Delta G^0 \cdot \Delta B^0}{\sqrt{\left(\frac{\Delta G^0}{2}\right)^2 + W^2}} \right] J(J+1) \quad (38)$$

avec :

$$\Delta G^0 = G_i^0 - G_j^0$$

$$\Delta B^0 = B_i^0 - B_j^0$$

$$G_{i,j} \approx \frac{G_i^0 + G_j^0}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta G^0}{2}\right)^2 + W^2} \quad (39)$$

représente la partie vibrationnelle des niveaux d'énergie perturbés et :

$$B_{i,j} \approx \frac{1}{2}(B_i^0 + B_j^0) \pm \frac{1}{4} \frac{\Delta G^0 \cdot \Delta B^0}{\sqrt{\left(\frac{\Delta G^0}{2}\right)^2 + W^2}}$$

les constantes rotationnelles perturbées.

On en déduit les valeurs des constantes rotationnelles non perturbées :

$$B_{i,j}^0 \approx \frac{1}{2}(B_i + B_j) \pm \frac{1}{2}(B_i - B_j) \sqrt{1 + \frac{4W^2}{(\Delta G^0)^2}}$$

Compte tenu des approximations effectuées, ces constantes ne dépendent que du rapport $\frac{W}{\Delta G^0}$.

Néanmoins, dans notre cas, une analyse par moindres carrés des fréquences des transitions rotationnelles observées pour deux niveaux en résonance permet de déterminer simultanément les constantes rotationnelles non perturbées $B_{i,j}^0$, la constante cubique du champ de force anharmonique Φ_{113} dont dépend W , la différence d'énergie non perturbée entre les deux niveaux vibrationnels ΔG^0 et les constantes de distorsion centrifuge. La détermination simultanée de ΔG^0 et de Φ_{113} est liée au fait que la résonance est caractérisée par un terme de couplage supérieur à la différence entre les éléments diagonaux. Les termes d'ordres supérieur négligés dans l'expression littérale de l'équation (38) ont donc une contribution influente sur les niveaux rotationnels. Néanmoins, la corrélation entre ces deux paramètres reste élevée. De plus, les constantes de dédoublement ℓ , q_v et q_v^J pour les deux états $(2\ 1^1\ 0)$ et $(0\ 1^1\ 1)$ ont également été déterminées. Les valeurs de ces paramètres sont présentées dans la Table 24.

Table 24: Constantes moléculaires non perturbées dans les états $(2\ 0^0\ 0)$, $(0\ 0^0\ 1)$, $(2\ 1^1\ 0)$ et $(0\ 1^1\ 1)$. Les différences d'énergie vibrationnelle non perturbée entre les états en résonance et les constantes cubiques du champ de force anharmonique sont également présentées (*).

Paramètres	$(2\ 0^0\ 0)$	$(0\ 0^0\ 1)$	$(2\ 1^1\ 0)$	$(0\ 1^1\ 1)$
B^0 (MHz)	3883,83337(26)	3891,65228(20)	3888,71886(65)	3897,07774(63)
D^0 (kHz)	0,572817(45)	0,622613(35)	0,60913(11)	0,60453(15)
q_v (MHz)			5,6365(13)	5,6605(13)
q_v^J (Hz)			4,55(18)	8,67(20)
ΔG^0 (cm^{-1})	23,6613(25)		23,5498(51)	
Φ_{113} (cm^{-1})	55,7604(52)		55,899(13)	

(*) Les écarts en fréquence $\Delta v_F = v_{\text{observée}} - v_{\text{calculée}}$ obtenus après analyse des résonances de Fermi de ces états sont indiqués dans les tables 35 à 37.

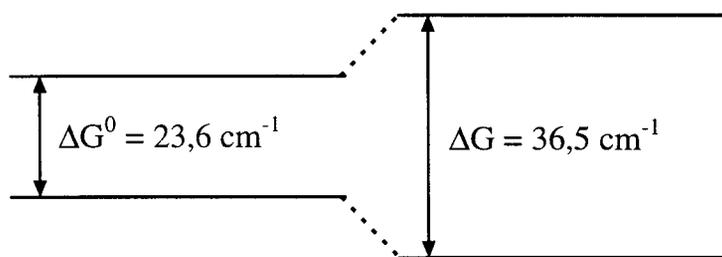
L'équation (39) permet d'estimer l'écart en énergie entre les niveaux vibrationnels perturbés :

$$G_i - G_j \approx 2 \sqrt{\left(\frac{\Delta G^0}{2}\right)^2 + W^2},$$

soit : $G_i - G_j \approx 36,54 \text{ cm}^{-1}$

pour les deux paires de niveaux considérés, ce qui correspond à un déplacement des niveaux induits par la résonance d'environ $6,44 \text{ cm}^{-1}$. On observe en Table 24 que les constantes rotationnelles sont en moyenne modifiées de $1,5 \text{ MHz}$ environ. Or, les constantes d'interaction de rotation-vibration α_i et γ_{ij} ont été calculées à partir des constantes rotationnelles perturbées par la résonance de Fermi et sont donc aussi affectées par celle-ci. Comme nous n'avons pas observé les états en résonance avec les états $(1\ 0^0\ 1)$ et $(0\ 0^0\ 2)$, à savoir $(3\ 0^0\ 0)$ d'une part et $(2\ 0^0\ 1)$ et $(4\ 0^0\ 0)$ d'autre part, nous ne pouvons pas effectuer une analyse complète de la résonance de Fermi pour l'ensemble des niveaux vibrationnels observés. Nous n'avons donc pas déterminé la constante rotationnelle à l'équilibre B_e non perturbée. Une analyse complète de la résonance basée à la fois sur les données expérimentales et des valeurs calculées ab initio aurait pu être effectuée mais aurait conduit à une incertitude sur B_e équivalente à celle déduite de l'analyse que nous avons faite sans tenir compte de la résonance.

Finalement, même si les variations des constantes rotationnelles sont faibles, la résonance de Fermi est relativement forte car elle modifie l'écart en énergie des niveaux vibrationnels de 50% environ :



Ceci est surtout dû à la proximité des niveaux en résonance ($23,66 \text{ cm}^{-1}$) car la constante cubique du champ de force ϕ_{113} qui vaut $55,8 \text{ cm}^{-1}$ est assez faible. Cette valeur excède de 20% environ celle déterminée théoriquement par A. Császár au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ (46 cm^{-1}) [BAI97b].

C. Perspectives :

L'étude de P_2O dans sa configuration linéaire peut encore être approfondie sur plusieurs points. La recherche d'états vibrationnels qui sont les partenaires manquants d'états perturbés permettra de compléter l'analyse de la résonance de Fermi. De même, la recherche de l'état $2\nu_2, \Sigma$ permettra de déterminer la constante γ_{ell} . En cas de succès, ces travaux aboutiront à la détermination de la constante rotationnelle à l'équilibre non perturbée de $P_2^{16}O$.

D'autre part, il est intéressant d'obtenir une structure expérimentale à l'équilibre de cette molécule. Or, trois couples de transitions appartenant à $P_2^{18}O$ ont été détectées par mélange entre la vapeur de phosphore blanc et de l'oxygène moléculaire enrichi à 96% en isotope 18, mais ce nombre limité ne permet pas l'identification des états vibrationnels correspondants. La mesure au moins de deux transitions de l'état fondamental de vibration et des états vibrationnels excités par un seul quantum mènera à une bonne détermination de la constante rotationnelle à l'équilibre de l'espèce isotopiquement substituée. Compte tenu des nombreux états de vibration accessibles, ces mesures exigent un balayage en fréquence assez important (quelques GHz) afin d'être certain de l'identification des états de vibration. Puisque l'état électronique fondamental possède une configuration linéaire, seuls deux paramètres moléculaires sont requis pour déterminer la longueur des deux liaisons chimiques dans P_2O . Ainsi, l'observation de transitions rotationnelles de $P_2^{16}O$ et $P_2^{18}O$ dans de nombreux états de vibration conduira à la détermination de la structure expérimentale de $P_2^{16}O$ à l'équilibre.

L'étude de P_2O peut encore être complétée par la recherche du conformère dans l'état électronique 1A_1 qui possède une structure cyclique appartenant au groupe ponctuel de symétrie C_{2v} . La structure correspondante a été déterminée au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ [BAI97b]. Bien que les meilleurs traitements ab initio appliqués à cette molécule [BAI97b] montrent que le conformère triangulaire est beaucoup moins stable que celui linéaire, avec une différence d'énergie supérieure à 3600 cm^{-1} , la forte exothermicité de la réaction d'oxydation de P_4 permet d'envisager la recherche du spectre rotationnel de cette molécule. On peut aussi supposer qu'une décharge électrique de très faible intensité dans un mélange de vapeur de P_4 et d'oxygène pourrait faciliter la production de P_2O dans l'état 1A_1 .

Enfin, la concentration relative d'oxygène étant le paramètre de contrôle de la réaction chimiluminescente, il est probable que de nouveaux oxydes phosphorés pourraient être caractérisés par spectroscopie de rotation en agissant sur ce paramètre. A terme, de telles investigations permettront de mieux comprendre les mécanismes de la combustion de P_4 .

D/ Conclusion

L'essentiel du travail effectué a été consacré à la recherche, à l'identification ainsi qu'à l'analyse de spectres millimétriques et submillimétriques d'espèces fortement réactives. Ces études ont permis de mettre au point des méthodes de production efficaces de ces molécules, et ont conduit à la détermination de leur structure moléculaire.

Dans une première étape, les performances du spectromètre en termes de sensibilité et de résolution dans le domaine submillimétrique ont été testées sur des molécules très réactives. C'est ainsi que le spectre de ArH_3^+ étudié au laboratoire il y a quelques années a été complété dans la gamme 400 - 700 GHz. Cette extension du spectre observé a permis une étude plus détaillée du mouvement interne dans ce complexe ionique faiblement lié. La détection de SH^- , dont l'identification repose sur l'observation du décalage Doppler des raies au sein de la décharge électrique, constitue un résultat important puisqu'il s'agit de la première mise en évidence du spectre de rotation d'un ion négatif.

Si la décharge électrique a été indispensable pour l'observation d'ions moléculaires, d'autres méthodes de production se sont révélées mieux adaptées à la production de molécules neutres.

Les premiers résultats ont été obtenus sur le silaéthylène, $\text{H}_2\text{C}=\text{SiH}_2$, la molécule mère de la famille des silaalcènes, dont la formule chimique générale correspond à $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{SiR}_3\text{R}_4$. Cette famille de molécules a la propriété particulière et importante de présenter une double liaison entre le carbone et le silicium, deux éléments chimiques appartenant à la colonne 14 de la classification périodique. Cette liaison chimique est naturellement très réactive, mais la présence de ligands R_x très volumineux la stabilise par influences à la fois électroniques et stériques.

Nous avons observé pour la première fois en phase gazeuse H_2CSiH_2 . Cette molécule a été produite efficacement par thermolyse éclair du 5,6-bis(trifluorométhyl)-2-silabicyclo-[2.2.2]-octa-5,7-diène (SBO). La détermination de la structure géométrique de H_2CSiH_2 et en particulier de la longueur de la double liaison $\text{Si}=\text{C}$ étant la motivation essentielle de ce travail, nous avons mesuré les spectres de rotation de sept isotopomères du silaéthylène. La structure à

l'équilibre obtenue s'avère en remarquable accord avec les calculs ab initio effectués à un niveau théorique élevé (CCSD(T)/cc-pV(Q,T)Z). Ce résultat constitue la première détermination expérimentale de la longueur Si=C (1,7039(18) Å) de la molécule parente des silaalcènes. Cette longueur est naturellement plus longue que celle de la double liaison C=C dans l'éthylène (1,3307(3) Å), probablement en raison d'une extension plus grande des orbitales de valence p dans Si que dans C [KUT84]. La nature de la double liaison dans le silaéthylène est donc très similaire à celle dans l'éthylène.

Nous avons poursuivie l'étude du silaéthylène par la recherche de son spectre de vibration par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Ce travail est resté sans succès en raison d'une sensibilité trop faible de cette technique. Compte tenu des intérêts industriels pour la réalisation de dépôts de films minces de composés à base de Si/C/H [BAS96], il serait intéressant d'entreprendre la recherche du spectre vibrationnel du silaéthylène par spectroscopie à diode laser, technique de plus grande sensibilité.

D'autre part, les calculs ab initio les plus fiables [GRE88] suggèrent que le méthylsilylène $\text{H}_3\text{C}-\text{SiH}$ se situe à 4 kcal.mol⁻¹ seulement au dessus du silaéthylène $\text{H}_2\text{C}=\text{SiH}_2$ dans l'échelle des énergies, la barrière les séparant étant de l'ordre de 40 kcal.mol⁻¹. Par ailleurs, l'équipe de Maier a suggéré que l'irradiation du silaéthylène à 254 nm induit sa photo-conversion en méthylsilylène [MAI84b]. Nos résultats obtenus sur le silaéthylène et les expériences préliminaires effectuées en photolyse laser U.V. ouvrent ainsi une voie à la recherche du spectre millimétrique du méthylsilylène.

Les autres résultats ont porté sur la caractérisation d'oxydes de phosphore par spectroscopie de rotation. L'oxydation luminescente du phosphore blanc (P_4) s'opère via de multiples et complexes chaînes de réaction, mais les mécanismes intervenant restent encore mal élucidés [DAI50].

Ainsi, l'investigation de la chimiluminescence produite par l'oxydation du phosphore blanc avec de l'oxygène atomique s'est traduite dans un premier temps par l'observation de nombreuses transitions de rotation du radical phosphoryle PO produit dans de multiples états de vibration excités (jusque $v=7$) ce qui a permis de compléter l'étude des constantes moléculaires de cette molécule.

La pression d'oxygène étant le paramètre de contrôle de la chimiluminescence, nous sommes parvenus à identifier le conformère linéaire de P_2O (le plus stable), molécule

isovalente à N_2O , par réaction entre la vapeur de phosphore blanc et l'oxygène moléculaire. Cette espèce a été observée dans de nombreux états de vibration. L'analyse de la structure vibrationnelle des 13 états détectés a pu être accomplie grâce à l'aide apportée par des calculs *ab initio* d'un haut niveau théorique (CCSD(T)/cc-pVTZ). Une analyse partielle des résonances de Fermi entre les modes $2\nu_1$ et ν_3 ainsi qu'entre $2\nu_1+\nu_2$ et $\nu_2+\nu_3$ a été effectuée. Il en a résulté une meilleure détermination des constantes moléculaires (constantes non perturbées) des états impliqués.

Ce travail pourra être poursuivi suivant plusieurs directions. A court terme, l'utilisation d'oxygène $^{18}\text{O}_2$ permettra la détermination des constantes moléculaires de P_2^{18}O et donc de la structure moléculaire. D'autre part, la faible différence d'énergie entre l'état fondamental linéaire de P_2O et son premier état excité, cyclique, laisse espérer que ce dernier puisse également être observé. Enfin, la molécule PNO a tout récemment été détectée par spectroscopie infrarouge [BEL97b] dans des conditions expérimentales assez voisines de celles que nous avons utilisées. Il s'agit donc là d'un très bon candidat pour une future recherche en spectroscopie millimétrique. La détermination de sa structure fournirait par comparaison à P_2O et à N_2O des informations intéressantes sur la nature des différentes liaisons.

L'ensemble des résultats présentés de ce mémoire montrent bien la nécessité de diversifier les méthodes de production des espèces réactives. La décharge électrique indispensable pour produire des ions moléculaires s'est avérée inopérante pour la production du silaéthylène à cause de la très grande complexité du mélange résultant de la destruction du précurseur. La thermolyse éclair s'est révélée particulièrement efficace dans ce cas et pourra être étendue à d'autres molécules comme OSiS par exemple.

Dans le cas de P_2O , c'est simplement une réaction spontanée entre molécules qui conduit à une excitation vibrationnelle exceptionnelle liée au caractère fortement exothermique de la réaction $\text{P}_4 + \text{O}_2$.

Enfin, ces résultats font apparaître clairement la fécondité de l'interaction entre chimie théorique et spectroscopie expérimentale : les calculs *ab initio* extrêmement sophistiqués actuellement disponibles jouent souvent un rôle décisif dans l'identification des spectres observés, tandis que l'analyse de ces spectres et les structures moléculaires qui s'en déduisent fournissent des tests importants pour comparer la validité des différents niveaux de théorie.

ANNEXES

E/ ANNEXE A

**Tables des Transitions de Rotation des
Isotopomères de $\text{H}_2\text{Si}=\text{CH}_2$**

Table 25 : Transitions (en MHz) de H₂²⁸SiCH₂ ($\Delta\nu = \nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}$).

J_{K_a, K_c}	←	J_{K_a, K_c}	ν_{obs}	$\Delta\nu$
7 _{1,7}	←	6 _{1,6}	187215.875	.001
7 _{0,7}	←	6 _{0,6}	192484.327	.001
7 _{2,6}	←	6 _{2,5}	193816.055	.003
7 _{6,2}	←	6 _{6,1}	194040.530	-.001
7 _{6,1}	←	6 _{6,0}	194040.530	-.001
7 _{5,3}	←	6 _{5,2}	194087.035	.014
7 _{5,2}	←	6 _{5,1}	194087.035	.013
7 _{4,4}	←	6 _{4,3}	194148.122 ^a	.123
7 _{4,3}	←	6 _{4,2}	194148.122 ^a	-.131
7 _{3,5}	←	6 _{3,4}	194241.720	.030
7 _{3,4}	←	6 _{3,3}	194275.481	-.035
7 _{2,5}	←	6 _{2,4}	195375.042	.000
7 _{1,6}	←	6 _{1,5}	200126.595	-.002
8 _{2,7}	←	7 _{2,6}	221404.516	-.002
8 _{7,2}	←	7 _{7,1}	221718.100	.027
8 _{6,3}	←	7 _{6,2}	221770.963	-.002
8 _{5,4}	←	7 _{5,3}	221831.488	.001
8 _{4,5}	←	7 _{4,4}	221915.119	.013
8 _{4,4}	←	7 _{4,3}	221915.794	-.012
8 _{3,6}	←	7 _{3,5}	222041.144	-.004
8 _{3,5}	←	7 _{3,4}	222108.683	-.008
8 _{2,6}	←	7 _{2,5}	223720.766	.002
8 _{1,7}	←	7 _{1,6}	228553.620	-.003
9 _{2,8}	←	8 _{2,7}	248953.356	.001
9 _{7,3}	←	8 _{7,2}	249440.464	-.005
9 _{6,4}	←	8 _{6,3}	249505.535	-.002
9 _{5,5}	←	8 _{5,4}	249583.055	.007
9 _{5,4}	←	8 _{5,3}	249583.055	-.003
9 _{4,6}	←	8 _{4,5}	249694.718	.004

9 _{4,5} ← 8 _{4,4}	249696.394	.001
9 _{3,7} ← 8 _{3,6}	249855.728	-.002
9 _{3,6} ← 8 _{3,5}	249979.273	-.003
9 _{2,7} ← 8 _{2,6}	252217.843	.003
9 _{1,8} ← 8 _{1,7}	256910.073	.001
10 _{1,10} ← 9 _{1,9}	266909.664	-.001
10 _{0,10} ← 9 _{0,9}	272768.018	-.007
10 _{2,9} ← 9 _{2,8}	276457.788	.000
10 _{8,3} ← 9 _{8,2}	277092.798	-.016
10 _{7,4} ← 9 _{7,3}	277165.559	.004
10 _{6,4} ← 9 _{6,3}	277244.764	.001
10 _{5,6} ← 9 _{5,5}	277342.599	.012
10 _{5,5} ← 9 _{5,4}	277342.599	-.018
10 _{4,7} ← 9 _{4,6}	277488.221	.003
10 _{4,6} ← 9 _{4,5}	277491.850	-.001
10 _{3,8} ← 9 _{3,7}	277684.334	.034
10 _{3,7} ← 9 _{3,6}	277895.430	.004
11 _{0,11} ← 10 _{0,10}	299137.991	.003
11 _{2,10} ← 10 _{2,9}	303913.153	-.001
11 _{8,4} ← 10 _{8,3}	304808.250	.017
11 _{7,5} ← 10 _{7,4}	304893.620	-.008
11 _{6,6} ← 10 _{6,5}	304989.150	-.008
11 _{5,7} ← 10 _{5,6}	305111.017	.029
11 _{5,6} ← 10 _{5,5}	305111.017	-.047
11 _{4,8} ← 10 _{4,7}	305296.902	-.003
11 _{4,7} ← 10 _{4,6}	305304.158	-.003
11 _{3,9} ← 10 _{3,8}	305524.813	-.001
11 _{3,8} ← 10 _{3,7}	305866.445	.002
11 _{2,9} ← 10 _{2,8}	309653.473	-.004
11 _{1,10} ← 10 _{1,9}	313360.908	-.005
12 _{2,10} ← 11 _{2,9}	338562.424	-.001

12 _{1,11}	←	11 _{1,10}	341427.245	-.002
13 _{1,13}	←	12 _{1,12}	346136.097	.000
13 _{0,13}	←	12 _{0,12}	351357.926	-.008
13 _{2,12}	←	12 _{2,11}	358658.812	.002
13 _{11,3}	←	12 _{11,2}	359922.317	-.042
13 _{10,4}	←	12 _{10,3}	360030.631	-.012
13 _{9,5}	←	12 _{9,4}	360136.846	.019
13 _{8,6}	←	12 _{8,5}	360244.471	.004
13 _{7,7}	←	12 _{7,6}	360359.916	-.002
13 _{6,8}	←	12 _{6,7}	360495.523	.004
13 _{5,9}	←	12 _{5,8}	360678.068 ^a	.176
13 _{5,8}	←	12 _{5,7}	360678.068 ^a	-.190
13 _{4,10}	←	12 _{4,9}	360964.197	-.007
13 _{4,9}	←	12 _{4,8}	360988.288	-.002
13 _{3,11}	←	12 _{3,10}	361228.987	-.003
13 _{3,10}	←	12 _{3,9}	362016.022	.003
13 _{2,11}	←	12 _{2,10}	367564.544	-.002
13 _{1,12}	←	12 _{1,11}	369366.943	-.001
14 _{1,14}	←	13 _{1,13}	372437.951	.000
14 _{0,14}	←	13 _{0,13}	377256.754	.001
14 _{2,13}	←	13 _{2,12}	385940.702	.003
14 _{10,5}	←	13 _{10,4}	387725.076	-.026
14 _{9,6}	←	13 _{9,5}	387843.698	.000
14 _{8,7}	←	13 _{8,6}	387965.597	.003
14 _{7,8}	←	13 _{7,7}	388098.726	-.001
14 _{6,9}	←	13 _{6,8}	388258.513	-.003
14 _{5,10}	←	13 _{5,9}	388478.190	.051
14 _{5,9}	←	13 _{5,8}	388478.807	-.063
14 _{4,11}	←	13 _{4,10}	388824.477	.000
14 _{4,10}	←	13 _{4,9}	388865.301	-.004
14 _{3,12}	←	13 _{3,11}	389084.169	-.006

14 _{3,11}	←	13 _{3,10}	390218.538	.002
14 _{2,12}	←	13 _{2,11}	396626.205	.003
14 _{1,13}	←	13 _{1,12}	397163.421	.004
15 _{1,15}	←	14 _{1,14}	398687.980	.003
15 _{0,15}	←	14 _{0,14}	403053.529	.004
15 _{11,5}	←	14 _{11,4}	415287.700	.073
15 _{10,6}	←	14 _{10,5}	415419.512	.006
15 _{9,7}	←	14 _{9,6}	415551.464	.008
15 _{8,8}	←	14 _{8,7}	415688.942	.008
15 _{7,9}	←	14 _{7,8}	415841.704	-.002
15 _{6,10}	←	14 _{6,9}	416028.751	.004
15 _{5,11}	←	14 _{5,10}	416290.767	.038
15 _{5,10}	←	14 _{5,9}	416292.061	-.055
15 _{4,12}	←	14 _{4,11}	416703.148	-.003
15 _{4,11}	←	14 _{4,10}	416769.720	-.003
15 _{3,13}	←	14 _{3,12}	416934.499	-.003
15 _{3,12}	←	14 _{3,11}	418523.212	.006
15 _{2,13}	←	14 _{2,12}	425710.887	.001
15 _{1,14}	←	14 _{1,13}	424799.595	.002
16 _{1,16}	←	15 _{1,15}	424888.185	.004
16 _{0,16}	←	15 _{0,15}	428777.249	-.006
16 _{2,15}	←	15 _{2,14}	440303.761	.004
16 _{11,6}	←	15 _{11,5}	442969.072	-.011
16 _{10,7}	←	15 _{10,6}	443113.854	.006
16 _{9,8}	←	15 _{9,7}	443260.152	-.008
16 _{8,9}	←	15 _{8,8}	443414.652	.010
16 _{7,10}	←	15 _{7,9}	443589.142	-.008
16 _{6,11}	←	15 _{6,10}	443806.745	.012
16 _{5,12}	←	15 _{5,11}	444116.497	-.002
16 _{5,11}	←	15 _{5,10}	444118.996	-.020
16 _{4,13}	←	15 _{4,12}	444600.275	-.008

16 _{4,12} ← 15 _{4,11}	444705.231	-.002
16 _{3,14} ← 15 _{3,13}	444773.969	-.010
16 _{3,13} ← 15 _{3,12}	446942.708	.003
16 _{2,14} ← 15 _{2,13}	454782.248	.019
16 _{1,15} ← 15 _{1,14}	452258.556	.007
17 _{1,17} ← 16 _{1,16}	451041.093	.005
17 _{0,17} ← 16 _{0,16}	454453.819	.000
17 _{2,16} ← 16 _{2,15}	467378.516	.013
17 _{11,7} ← 16 _{11,6}	470649.645	-.034
17 _{10,8} ← 16 _{10,7}	470808.139	.018
17 _{9,9} ← 16 _{9,8}	470969.874	.004
17 _{8,10} ← 16 _{8,9}	471142.881	.008
17 _{7,11} ← 16 _{7,10}	471341.355	-.001
17 _{6,12} ← 16 _{6,11}	471593.024	.030
17 _{6,11} ← 16 _{6,10}	471593.024	-.041
17 _{5,13} ← 16 _{5,12}	471956.265	.007
17 _{5,12} ← 16 _{5,11}	471960.639	-.013
17 _{4,14} ← 16 _{4,13}	472515.508	-.005
17 _{4,13} ← 16 _{4,12}	472676.143	.004
17 _{3,15} ← 16 _{3,14}	472596.131	-.004

^a Ces transitions pour lesquelles les doublets K_a n'ont pu être résolus ont été exclues de la régression par moindres carrés.

Table 26 : Transitions (en MHz) de $H_2^{29}SiCH_2$ ($\Delta v = v_{obs} - v_{calc}$).

J_{K_a, K_c} ← J_{K_a, K_c}	v_{obs}	Δv
13 _{0,13} ← 12 _{0,12}	348860.216	-.027
13 _{2,12} ← 12 _{2,11}	355967.237	.008
13 _{4,10} ← 12 _{4,9}	358200.385	.006
13 _{3,11} ← 12 _{3,10}	358462.793	-.017

13 _{3,10} ← 12 _{3,9}	359213.619	.008
13 _{2,11} ← 12 _{2,10}	364630.613	-.012
13 _{1,12} ← 12 _{1,11}	366541.560	-.004
14 _{1,14} ← 13 _{1,13}	369754.309	.012
14 _{0,14} ← 13 _{0,13}	374587.974	.010
14 _{2,13} ← 13 _{2,12}	383051.108	-.004
14 _{3,11} ← 13 _{3,10}	387187.060	.003
14 _{2,12} ← 13 _{2,11}	393455.784	-.007
14 _{1,13} ← 13 _{1,12}	394141.676	.007
15 _{1,15} ← 14 _{1,14}	395820.977	.007
15 _{0,15} ← 14 _{0,14}	400212.622	.004
15 _{3,12} ← 14 _{3,11}	415258.821	.033
15 _{2,13} ← 14 _{2,12}	422307.484	.006
15 _{1,14} ← 14 _{1,13}	421587.019	.001
16 _{1,16} ← 15 _{1,15}	421838.625	-.017
16 _{2,15} ← 15 _{2,14}	437023.797	.004
16 _{3,14} ← 15 _{3,13}	441369.829	-.001
16 _{3,13} ← 15 _{3,12}	443441.110	-.031
16 _{2,14} ← 15 _{2,13}	451150.296	.010
16 _{1,15} ← 15 _{1,14}	448861.150	.000
17 _{1,17} ← 16 _{1,16}	447809.701	.006
17 _{2,16} ← 16 _{2,15}	463906.261	.000
17 _{3,15} ← 16 _{3,14}	468981.319	-.007

Table 27 : Transitions (en MHz) de HD²⁸SiCH₂ ($\Delta v = v_{\text{obs}} - v_{\text{calc}}$).

J _{Ka, Kc} ← J _{Ka, Kc}	v_{obs}	Δv
13 _{3,11} ← 12 _{3,10}	339263.123	-.002
13 _{3,10} ← 12 _{3,9}	341262.102	-.009
13 _{2,11} ← 12 _{2,10}	348499.302	.016

13 _{1,12}	←	12 _{1,11}	346138.726	-.010
14 _{1,14}	←	13 _{1,13}	345085.101	-.001
14 _{0,14}	←	13 _{0,13}	348117.589	-.007
14 _{2,13}	←	13 _{2,12}	360398.057	.005
14 _{10,5}	←	13 _{10,4}	363846.270	.016
14 _{9,6}	←	13 _{9,5}	363971.866	.005
14 _{8,7}	←	13 _{8,6}	364111.438	-.004
14 _{7,8}	←	13 _{7,7}	364278.769	-.004
14 _{6,9}	←	13 _{6,8}	364500.649	.034
14 _{5,10}	←	13 _{5,9}	364833.396	-.005
14 _{5,9}	←	13 _{5,8}	364837.825	-.007
14 _{4,11}	←	13 _{4,10}	365356.160	-.008
14 _{4,10}	←	13 _{4,9}	365517.360	.004
14 _{3,12}	←	13 _{3,11}	365400.079	-.005
14 _{3,11}	←	13 _{3,10}	368244.462	.003
14 _{2,12}	←	13 _{2,11}	375994.985	-.001
14 _{1,13}	←	13 _{1,12}	371612.977	.002
15 _{1,15}	←	14 _{1,14}	369256.034	.011
15 _{0,15}	←	14 _{0,14}	371780.301	-.001
15 _{11,4}	←	14 _{11,3}	389718.416	-.014
15 _{10,5}	←	14 _{10,4}	389852.511	-.009
15 _{9,7}	←	14 _{9,6}	389995.545	-.003
15 _{8,8}	←	14 _{8,7}	390156.999	-.002
15 _{7,8}	←	14 _{7,7}	390353.836	-.003
15 _{6,10}	←	14 _{6,9}	390619.087 ^a	.075
15 _{6,9}	←	14 _{6,8}	390619.087 ^a	-.081
15 _{5,11}	←	14 _{5,10}	391020.976	-.003
15 _{5,10}	←	14 _{5,9}	391029.359	-.010
15 _{4,12}	←	14 _{4,11}	391632.491	-.011
15 _{4,11}	←	14 _{4,10}	391894.172	-.001
15 _{3,13}	←	14 _{3,12}	391504.145	-.002

15 _{3,12}	←	14 _{3,11}	395423.040	.003
15 _{2,14}	←	14 _{2,13}	385572.035	.003
15 _{2,13}	←	14 _{2,12}	403376.909	-.003
15 _{1,14}	←	14 _{1,13}	396796.703	.002
16 _{1,16}	←	15 _{1,15}	393374.453	.006
16 _{0,16}	←	15 _{0,15}	395440.506	-.001
16 _{5,12}	←	15 _{5,11}	417234.458	-.003
16 _{5,11}	←	15 _{5,10}	417249.655	.005
16 _{4,13}	←	15 _{4,12}	417933.698	-.005
16 _{4,12}	←	15 _{4,11}	418343.995	.011
16 _{3,14}	←	15 _{3,13}	417563.347	.006
16 _{2,14}	←	15 _{2,13}	430603.669	.004
16 _{1,15}	←	15 _{1,14}	421675.822	.001
17 _{1,17}	←	16 _{1,16}	417446.325	.009
17 _{0,17}	←	16 _{0,16}	419113.294	-.010
17 _{10,8}	←	16 _{10,7}	441875.921	-.017
17 _{9,9}	←	16 _{9,8}	442059.233	.063
17 _{8,10}	←	16 _{8,9}	442271.930	-.010
17 _{7,11}	←	16 _{7,10}	442538.989	-.009
17 _{6,12}	←	16 _{6,11}	442908.442	-.003
17 _{6,11}	←	16 _{6,10}	442909.081	-.016
17 _{5,13}	←	16 _{5,12}	443475.108	-.008
17 _{5,12}	←	16 _{5,11}	443501.555	-.007
17 _{4,14}	←	16 _{4,13}	444255.978	-.009
17 _{4,13}	←	16 _{4,12}	444879.717	.005
17 _{3,15}	←	16 _{3,14}	443565.706	-.011
17 _{3,14}	←	16 _{3,13}	450383.153	.004
17 _{2,16}	←	16 _{2,15}	435602.389	.006
17 _{2,15}	←	16 _{2,14}	457641.533	.007
17 _{1,16}	←	16 _{1,15}	446248.482	.007
18 _{1,18}	←	17 _{1,17}	441477.464	.003

18 _{0,18}	←	17 _{0,17}	442806.264	-.006
18 _{7,12}	←	17 _{7,11}	468650.648	-.002
18 _{2,17}	←	17 _{2,16}	460456.992	.004
19 _{1,19}	←	18 _{1,18}	465473.401	.002
19 _{0,19}	←	18 _{0,18}	466521.808	-.003

^a Ces transitions pour lesquelles les doublets K_a n'ont pu être résolus ont été exclues de la régression par moindres carrés.

Table 28 : Transitions (en MHz) de $D_2^{28}SiCH_2$ ($\Delta v = v_{obs} - v_{calc}$).

J_{K_a, K_c}	←	J_{K_a, K_c}	v_{obs}	Δv
14 _{8,7}	←	13 _{8,6}	344466.415	-.006
14 _{7,8}	←	13 _{7,7}	344714.840	.006
14 _{6,9}	←	13 _{6,8}	345059.464 ^a	.303
14 _{6,8}	←	13 _{6,7}	345059.464 ^a	-.265
14 _{5,10}	←	13 _{5,9}	345588.256	-.003
14 _{5,9}	←	13 _{5,8}	345612.198	.002
14 _{4,11}	←	13 _{4,10}	346319.813	-.001
14 _{4,10}	←	13 _{4,9}	346896.375	-.002
14 _{3,12}	←	13 _{3,11}	345679.859	.006
14 _{3,11}	←	13 _{3,10}	352026.530	-.003
14 _{2,12}	←	13 _{2,11}	358738.793	-.002
14 _{1,13}	←	13 _{1,12}	348093.499	-.008
15 _{1,15}	←	14 _{1,14}	343720.098	.004
15 _{0,15}	←	14 _{0,14}	344875.649	-.005
15 _{10,6}	←	14 _{10,5}	368722.416	.002
15 _{9,7}	←	14 _{9,6}	368918.170	-.009
15 _{8,8}	←	14 _{8,7}	369149.683	.003
15 _{7,9}	←	14 _{7,8}	369445.394	.010

15 _{7,8}	←	14 _{7,7}	369445.394	-.012
15 _{6,10}	←	14 _{6,9}	369860.606	.006
15 _{6,9}	←	14 _{6,8}	369861.842	-.015
15 _{3,13}	←	14 _{3,12}	370196.975	.002
15 _{3,12}	←	14 _{3,11}	378634.076	-.009
15 _{4,12}	←	14 _{4,11}	371307.683	.004
15 _{4,11}	←	14 _{4,10}	372234.515	.001
15 _{5,11}	←	14 _{5,10}	370499.230	-.002
15 _{5,10}	←	14 _{5,9}	370544.385	.001
15 _{2,14}	←	14 _{2,13}	361544.456	.004
15 _{2,13}	←	14 _{2,12}	384230.909	.002
15 _{1,14}	←	14 _{1,13}	370706.973	.001
16 _{1,16}	←	15 _{1,15}	366042.966	.007
16 _{0,16}	←	15 _{0,15}	366904.796	-.017
16 _{2,15}	←	15 _{2,14}	384691.199	.005
16 _{3,14}	←	15 _{3,13}	394604.328	.004
16 _{3,13}	←	15 _{3,12}	405418.686	.001
16 _{4,13}	←	15 _{4,12}	396309.324	-.002
16 _{4,12}	←	15 _{4,11}	397744.429	-.002
16 _{5,12}	←	15 _{5,11}	395453.507	.003
16 _{5,11}	←	15 _{5,10}	395534.881	.006
16 _{6,11}	←	15 _{6,10}	394694.210	.005
16 _{6,10}	←	15 _{6,9}	394696.839	.007
16 _{7,10}	←	15 _{7,9}	394198.468 ^b	.034
16 _{7,9}	←	15 _{7,8}	394198.468 ^b	-.020
16 _{8,9}	←	15 _{8,8}	393849.226	.002
16 _{8,8}	←	15 _{8,7}	393849.226	.001
16 _{9,8}	←	15 _{9,7}	393579.453	-.002
16 _{10,7}	←	15 _{10,6}	393354.459	.003
16 _{1,15}	←	15 _{1,14}	392972.904	.002
17 _{1,17}	←	16 _{1,16}	388329.880	.001

17 _{0,17}	←	16 _{0,16}	388964.918	-.004
17 _{2,16}	←	16 _{2,15}	407700.798	.013
17 _{5,13}	←	16 _{5,12}	420451.432	-.005
17 _{5,12}	←	16 _{5,11}	420592.318	.005
17 _{4,14}	←	16 _{4,13}	421310.830	-.007
17 _{4,13}	←	16 _{4,12}	423458.146	.000
17 _{2,15}	←	16 _{2,14}	434162.047	.010
17 _{3,14}	←	16 _{3,13}	432287.438	-.002
18 _{2,17}	←	17 _{2,16}	430581.068	-.001
18 _{7,12}	←	17 _{7,11}	443778.523 ^a	.146
18 _{7,11}	←	17 _{7,10}	443778.523 ^a	-.123
18 _{6,13}	←	17 _{6,12}	444466.545	-.002
18 _{6,12}	←	17 _{6,11}	444476.500	.003
18 _{5,14}	←	17 _{5,13}	445492.140	-.012
18 _{5,13}	←	17 _{5,12}	445727.496	.007
18 _{4,15}	←	17 _{4,14}	446295.802	-.016
18 _{4,14}	←	17 _{4,13}	449407.718	.009
18 _{1,17}	←	17 _{1,16}	436780.661	-.002
19 _{1,19}	←	18 _{1,18}	432823.183	.012
19 _{0,19}	←	18 _{0,18}	433158.139	-.002
19 _{2,18}	←	18 _{2,17}	453341.971	-.008
19 _{1,18}	←	18 _{1,17}	458495.444	-.003
20 _{1,20}	←	19 _{1,19}	455040.236	.001
20 _{0,20}	←	19 _{0,19}	455280.698	-.003

^a Ces transitions pour lesquelles les doublets K_a n'ont pu être résolus ont été exclues de la régression par moindres carrés.

^b Ces transitions pour lesquelles les doublets K_a n'ont pu être résolus ont été pondérées à 0,25 dans la régression par moindres carrés.

Table 29 : Transitions (en MHz) de $D_2^{29}SiCH_2$ ($\Delta v = v_{obs} - v_{calc}$).

J_{K_a, K_c}	←	J_{K_a, K_c}	v_{obs}	Δv
14 _{2,12}	←	13 _{2,11}	356717.154	.033
14 _{3,12}	←	13 _{3,11}	343809.750	.001
14 _{1,13}	←	13 _{1,12}	346357.841	-.016
15 _{1,15}	←	14 _{1,14}	342043.152	.013
15 _{0,15}	←	14 _{0,14}	343223.140	-.006
15 _{2,14}	←	14 _{2,13}	359702.834	-.015
15 _{2,13}	←	14 _{2,12}	382093.205	-.049
15 _{5,10}	←	14 _{5,9}	368505.279	-.009
15 _{4,12}	←	14 _{4,11}	369261.621	.017
15 _{4,11}	←	14 _{4,10}	370147.625	.013
15 _{3,13}	←	14 _{3,12}	368202.821	.000
15 _{3,12}	←	14 _{3,11}	376402.606	.002
15 _{1,14}	←	14 _{1,13}	368891.658	-.002
16 _{1,16}	←	15 _{1,15}	364260.737	.006
16 _{0,16}	←	15 _{0,15}	365143.469	.004
16 _{2,15}	←	15 _{2,14}	382744.571	-.008
16 _{6,11}	←	15 _{6,10}	392531.389	-.003
16 _{5,12}	←	15 _{5,11}	393275.631	-.017
16 _{5,11}	←	15 _{5,10}	393352.443	.003
16 _{4,13}	←	15 _{4,12}	394124.682	.005
16 _{4,12}	←	15 _{4,11}	395497.388	.010
16 _{3,14}	←	15 _{3,13}	392489.437	.004
16 _{3,13}	←	15 _{3,12}	403017.801	.002
16 _{1,15}	←	15 _{1,14}	391077.974	.015
17 _{0,17}	←	16 _{0,16}	387094.550	-.001
17 _{2,16}	←	16 _{2,15}	405650.788	-.010
18 _{1,17}	←	17 _{1,16}	434713.683	.045
19 _{1,19}	←	18 _{1,18}	430723.968	-.002
19 _{0,19}	←	18 _{0,18}	431069.996	-.038

19 _{1,18}	←	18 _{1,17}	456332.707	-.021
20 _{1,20}	←	19 _{1,19}	452834.951	.016
20 _{0,20}	←	19 _{0,19}	453084.068	.008

Table 30 : Transitions (en MHz) de H₂²⁸SiCD₂ ($\Delta v = v_{\text{obs}} - v_{\text{calc}}$).

J_{Ka, Kc}	←	J_{Ka, Kc}	v_{obs}	Δv
18 _{10,9}	←	17 _{10,8}	422221.024	.004
18 _{9,10}	←	17 _{9,9}	422372.601	-.002
18 _{8,11}	←	17 _{8,10}	422551.626	-.007
18 _{7,12}	←	17 _{7,11}	422779.962	.003
18 _{6,13}	←	17 _{6,12}	423100.109	.008
18 _{6,12}	←	17 _{6,11}	423100.663	.009
18 _{5,14}	←	17 _{5,13}	423596.254	.002
18 _{5,13}	←	17 _{5,12}	423618.835	.004
18 _{3,16}	←	17 _{3,15}	423698.012	.006
18 _{3,15}	←	17 _{3,14}	429684.828	-.013
18 _{4,15}	←	17 _{4,14}	424288.392	-.003
18 _{4,14}	←	17 _{4,13}	424826.736	.005
18 _{2,17}	←	17 _{2,16}	416602.621	.006
18 _{2,16}	←	17 _{2,15}	436349.097	.004
18 _{1,17}	←	17 _{1,16}	426318.128	-.005
19 _{1,19}	←	18 _{1,18}	422042.316	.008
19 _{0,19}	←	18 _{0,18}	423304.862	.003
19 _{2,18}	←	18 _{2,17}	439102.637	.003
19 _{2,17}	←	18 _{2,16}	460536.824	.005
19 _{3,17}	←	18 _{3,16}	447110.049	-.002
19 _{3,16}	←	18 _{3,15}	454611.530	-.002
19 _{10,10}	←	18 _{10,9}	445696.802	-.001

19 _{9,11}	←	18 _{9,10}	445866.987	-.010
19 _{8,12}	←	18 _{8,11}	446070.342	-.003
19 _{7,13}	←	18 _{7,12}	446332.602	.005
19 _{6,14}	←	18 _{6,13}	446703.816	.009
19 _{6,13}	←	18 _{6,12}	446704.815	-.011
19 _{5,15}	←	18 _{5,14}	447279.447	-.010
19 _{5,14}	←	18 _{5,13}	447316.342	-.004
19 _{4,16}	←	18 _{4,15}	448032.112	-.006
19 _{4,15}	←	18 _{4,14}	448811.406	-.001
19 _{1,18}	←	18 _{1,17}	448354.132	-.005
20 _{1,20}	←	19 _{1,19}	443804.250	-.028
20 _{2,19}	←	19 _{2,18}	461517.836	-.002
20 _{3,18}	←	19 _{3,17}	470460.323	-.005
20 _{10,11}	←	19 _{10,10}	469175.668	.009
20 _{9,12}	←	19 _{9,11}	469366.114	-.006
20 _{8,13}	←	19 _{8,12}	469596.123	-.008
20 _{7,14}	←	19 _{7,13}	469895.808	.011
20 _{6,15}	←	19 _{6,14}	470323.524	.008
20 _{6,14}	←	19 _{6,13}	470325.321	-.007
20 _{5,16}	←	19 _{5,15}	470985.279	-.005
20 _{5,15}	←	19 _{5,14}	471043.929	.005
20 _{4,17}	←	19 _{4,16}	471784.102	.006
20 _{4,16}	←	19 _{4,15}	472887.002	.007
20 _{0,20}	←	19 _{0,19}	444817.633	.001
21 _{1,21}	←	20 _{1,20}	465540.950	.007
21 _{0,21}	←	20 _{0,20}	466347.815	.008

Table 31 : Transitions (en MHz) de H₂²⁹SiCD₂ ($\Delta v = v_{\text{obs}} - v_{\text{calc}}$).

J_{Ka, Kc}	←	J_{Ka, Kc}	v_{obs}	Δv
18 _{5,14}	←	17 _{5,13}	419987.180	.007
18 _{5,13}	←	17 _{5,12}	420007.810	-.011
18 _{3,16}	←	17 _{3,15}	420124.517	.015
18 _{3,15}	←	17 _{3,14}	425838.614	-.007
18 _{4,15}	←	17 _{4,14}	420663.190	.014
18 _{4,14}	←	17 _{4,13}	421165.131	-.028
18 _{2,16}	←	17 _{2,15}	432541.846	-.002
18 _{1,17}	←	17 _{1,16}	422932.013	.006
19 _{0,19}	←	18 _{0,18}	420051.254	-.005
19 _{2,18}	←	18 _{2,17}	435560.934	-.003
19 _{3,17}	←	18 _{3,16}	443348.241	-.002
19 _{5,15}	←	18 _{5,14}	443464.426	-.008
19 _{5,14}	←	18 _{5,13}	443498.184	.009
19 _{4,16}	←	18 _{4,15}	444201.754	-.014
19 _{4,15}	←	18 _{4,14}	444928.828	.032
19 _{1,18}	←	18 _{1,17}	444831.322	.006
20 _{3,18}	←	19 _{3,17}	466513.080	-.005
20 _{1,19}	←	19 _{1,18}	466515.653	-.009
21 _{1,21}	←	20 _{1,20}	461919.018	.005
21 _{0,21}	←	20 _{0,20}	462755.896	-.001

F/ ANNEXE B

**Table des Transitions de Rotation de PO dans
des états de vibration excités.**

Table 32 : Fréquences (MHz, $\Delta v = v_{\text{obs}} - v_{\text{calc}}$) du radical PO observé dans des états de vibrations fortement excités.

Transitions						$^2\Pi_{1/2}$		$^2\Pi_{3/2}^a$	
v	J	←	J	F ← F	s ← s	v_{obs}	Δv	v_{obs}	Δv
0	3½	←	2½	4 ← 3	f ← e			153793,520	0,023
0	3½	←	2½	3 ← 2	f ← e			153857,155	-0,016
0	3½	←	2½	3 ← 3	f ← e	152953,247	-0,013		
0	3½	←	2½	3 ← 3	e ← f	152389,058	0,007		
0	4½	←	3½	4 ← 4	e ← f	196616,104	-0,021		
0	4½	←	3½	4 ← 4	f ← e	196052,028	0,000		
0	5½	←	4½	6 ← 5	f ← e	239948,982	0,011		
0	5½	←	4½	5 ← 4	f ← e	239958,101	0,017		
0	5½	←	4½	5 ← 5	f ← e	240268,287	0,001		
0	5½	←	4½	6 ← 5	e ← f	240141,059	-0,012	241688,350	0,061
0	5½	←	4½	5 ← 4	e ← f	240152,528	-0,017	241713,168	-0,036
0	5½	←	4½	5 ← 5	e ← f	239704,338	0,009		
0	6½	←	5½	7 ← 6	f ← e			285626,082	0,064
0	6½	←	5½	6 ← 5	f ← e			285643,860	-0,038
0	7½	←	6½	8 ← 7	f ← e	327219,352	0,018	329557,852	0,083
0	7½	←	6½	7 ← 6	f ← e	327223,953	0,025	329571,282	-0,024
0	7½	←	6½	7 ← 7	f ← e	327549,615	0,027		
0	7½	←	6½	8 ← 7	e ← f	327409,321	-0,001		
0	7½	←	6½	7 ← 6	e ← f	327414,914	-0,007		
0	7½	←	6½	7 ← 7	e ← f	326985,981	-0,013		
0	8½	←	7½	9 ← 8	f ← e	371035,540	-0,020	373483,213	0,051
0	8½	←	7½	8 ← 7	f ← e	371039,685	-0,031	373493,755	-0,071
0	8½	←	7½	8 ← 8	f ← e	370616,356	-0,032		
0	8½	←	7½	9 ← 8	e ← f	370846,107	0,013		
0	8½	←	7½	8 ← 7	e ← f	370849,518	0,012		
0	8½	←	7½	8 ← 8	e ← f	371179,777	0,018		
0	9½	←	8½	10 ← 9	f ← e			417401,725	0,095

0	9½ ← 8½	9 ← 8	f ← e			417410.269	-0.023
0	10½ ← 9½	11 ← 10	f ← e	458268.892	-0.025	461312.581	0.065
0	10½ ← 9½	10 ← 9	f ← e	458271.338	-0.035	461319.676	-0.052
0	10½ ← 9½	10 ← 10	f ← e	457855.338	-0.030		
0	10½ ← 9½	11 ← 10	e ← f	458080.025	0.020		
0	10½ ← 9½	10 ← 9	e ← f	458081.987	0.019		
0	10½ ← 9½	10 ← 10	e ← f	458418.248	0.038		
1	3½ ← 2½	4 ← 3	f ← e	151517.559	-0.016	152637.481	-0.027
1	3½ ← 2½	3 ← 2	f ← e	151540.848	-0.019	152701.039a	0.020
1	3½ ← 2½	4 ← 3	e ← f	151717.512	-0.001		
1	3½ ← 2½	3 ← 2	e ← f	151750.147	-0.005		
1	4½ ← 3½	5 ← 4	f ← e	195036.947	-0.010	196258.205	-0.011
1	4½ ← 3½	4 ← 3	f ← e	195055.115	-0.009	196295.567	-0.037
1	4½ ← 3½	5 ← 4	e ← f	194841.184	-0.019		
1	4½ ← 3½	4 ← 3	e ← f	194855.067	-0.014		
1	5½ ← 4½	6 ← 5	f ← e	238158.885	-0.012	239871.669	0.011
1	5½ ← 4½	5 ← 4	f ← e	238167.999	-0.005	239896.458	-0.049
1	5½ ← 4½	6 ← 5	e ← f	238352.421	-0.002		
1	5½ ← 4½	5 ← 4	e ← f	238363.891	0.002		
1	7½ ← 6½	8 ← 7	f ← e	324778.521	0.002	327080.529	0.028
1	7½ ← 6½	7 ← 6	f ← e	324783.123	0.011	327093.936	-0.065
1	7½ ← 6½	8 ← 7	e ← f	324969.932	0.019		
1	7½ ← 6½	7 ← 6	e ← f	324975.523	0.013		
1	10½ ← 9½	11 ← 10	f ← e	454853.247	0.012	457844.287	0.027
1	10½ ← 9½	10 ← 9	f ← e	454855.695	0.004	457851.373	-0.078
1	10½ ← 9½	11 ← 10	e ← f	454662.954	-0.003		
1	10½ ← 9½	10 ← 9	e ← f	454664.921	-0.001		
2	3½ ← 2½	4 ← 3	f ← e	150377.756	-0.026	151481.236	-0.028
2	3½ ← 2½	3 ← 2	f ← e	150401.028	-0.021	151544.608	-0.004

2	3½ ← 2½	4 ← 3	e ← f	150579.160	0.002		
2	3½ ← 2½	3 ← 2	e ← f	150611.783	0.014		
2	4½ ← 3½	5 ← 4	f ← e	193573.134	0.004	194771.550	-0.025
2	4½ ← 3½	4 ← 3	f ← e	193591.296	0.014	194808.855	-0.010
2	4½ ← 3½	5 ← 4	e ← f	193375.918	-0.025		
2	4½ ← 3½	4 ← 3	e ← f	193389.784	-0.024		
2	5½ ← 4½	6 ← 5	f ← e	236368.140	-0.023	238054.619	-0.007
2	5½ ← 4½	5 ← 4	f ← e	236377.247	-0.017	238079.372	-0.038
2	5½ ← 4½	6 ← 5	e ← f	236563.116	0.001		
2	5½ ← 4½	5 ← 4	e ← f	236574.577	0.004		
2	7½ ← 6½	8 ← 7	f ← e	322336.784	-0.020	324602.698	0.012
2	7½ ← 6½	7 ← 6	f ← e	322341.384	-0.012	324616.084	-0.065
2	7½ ← 6½	8 ← 7	e ← f	322529.638	0.032		
2	7½ ← 6½	7 ← 6	e ← f	322535.225	0.026		
2	10½ ← 9½	11 ← 10	f ← e	451436.341	0.044	454375.248	0.010
2	10½ ← 9½	10 ← 9	f ← e	451438.780	0.028	454382.311	-0.097
2	10½ ← 9½	11 ← 10	e ← f	451244.621	-0.029		
2	10½ ← 9½	10 ← 9	e ← f	451246.602	-0.016		
3	3½ ← 2½	4 ← 3	f ← e	149237.463	0.002	150324.702	0.046
3	3½ ← 2½	3 ← 2	f ← e	149260.720	0.017	150387.863	-0.023
3	3½ ← 2½	4 ← 3	e ← f	149440.272	-0.002		
3	3½ ← 2½	3 ← 2	e ← f	149472.893	0.036		
3	4½ ← 3½	5 ← 4	f ← e	192108.620	-0.004	193284.448	-0.017
3	4½ ← 3½	4 ← 3	f ← e	192126.766	0.005	193321.682	0.024
3	4½ ← 3½	5 ← 4	e ← f	191909.994	-0.010		
3	4½ ← 3½	4 ← 3	e ← f	191923.859	0.003		
3	5½ ← 4½	6 ← 5	f ← e	234576.591	-0.008	236237.031	0.010
3	5½ ← 4½	5 ← 4	f ← e	234585.696	0.003	236261.716	-0.022
3	5½ ← 4½	6 ← 5	e ← f	234772.978	0.000		
3	5½ ← 4½	5 ← 4	e ← f	234784.433	0.007		

3	$7\frac{1}{2} \leftarrow 6\frac{1}{2}$	$8 \leftarrow 7$	$f \leftarrow e$	319893.958	0.002	322124.124	0.036
3	$7\frac{1}{2} \leftarrow 6\frac{1}{2}$	$7 \leftarrow 6$	$f \leftarrow e$	319898.549	0.001	322137.482	-0.033
3	$7\frac{1}{2} \leftarrow 6\frac{1}{2}$	$8 \leftarrow 7$	$e \leftarrow f$	320088.195	0.028		
3	$7\frac{1}{2} \leftarrow 6\frac{1}{2}$	$7 \leftarrow 6$	$e \leftarrow f$	320093.776	0.019		
3	$10\frac{1}{2} \leftarrow 9\frac{1}{2}$	$11 \leftarrow 10$	$f \leftarrow e$	448017.803	0.027	450905.130	0.013
3	$10\frac{1}{2} \leftarrow 9\frac{1}{2}$	$10 \leftarrow 9$	$f \leftarrow e$	448020.253	0.022	450912.198	-0.068
3	$10\frac{1}{2} \leftarrow 9\frac{1}{2}$	$11 \leftarrow 10$	$e \leftarrow f$	447824.728	-0.031		
3	$10\frac{1}{2} \leftarrow 9\frac{1}{2}$	$10 \leftarrow 9$	$e \leftarrow f$	447826.717	-0.013		
4	$4\frac{1}{2} \leftarrow 3\frac{1}{2}$	$5 \leftarrow 4$	$f \leftarrow e$	190643.258	-0.023	191796.752	0.026
4	$4\frac{1}{2} \leftarrow 3\frac{1}{2}$	$4 \leftarrow 3$	$f \leftarrow e$	190661.373	-0.030	191833.904	0.083
4	$4\frac{1}{2} \leftarrow 3\frac{1}{2}$	$5 \leftarrow 4$	$e \leftarrow f$	190443.265	0.038		
4	$4\frac{1}{2} \leftarrow 3\frac{1}{2}$	$4 \leftarrow 3$	$e \leftarrow f$	190457.086	0.019		
4	$5\frac{1}{2} \leftarrow 4\frac{1}{2}$	$6 \leftarrow 5$	$f \leftarrow e$			234418.674	0.028
4	$5\frac{1}{2} \leftarrow 4\frac{1}{2}$	$5 \leftarrow 4$	$f \leftarrow e$			234443.329	0.031
4	$7\frac{1}{2} \leftarrow 6\frac{1}{2}$	$8 \leftarrow 7$	$e \leftarrow f$	317645.341	0.006	319644.492	0.051
4	$7\frac{1}{2} \leftarrow 6\frac{1}{2}$	$7 \leftarrow 6$	$e \leftarrow f$	317650.924	0.002	319657.831	0.001
4	$10\frac{1}{2} \leftarrow 9\frac{1}{2}$	$11 \leftarrow 10$	$f \leftarrow e$	444597.343	0.037	447433.581	0.056
4	$10\frac{1}{2} \leftarrow 9\frac{1}{2}$	$10 \leftarrow 9$	$f \leftarrow e$	444599.781	0.020	447440.636	-0.018
4	$10\frac{1}{2} \leftarrow 9\frac{1}{2}$	$11 \leftarrow 10$	$e \leftarrow f$	444402.875	-0.043		
4	$10\frac{1}{2} \leftarrow 9\frac{1}{2}$	$10 \leftarrow 9$	$e \leftarrow f$	444404.835	-0.057		
5	$4\frac{1}{2} \leftarrow 3\frac{1}{2}$	$5 \leftarrow 4$	$e \leftarrow f$			190308.220	0.040
5	$4\frac{1}{2} \leftarrow 3\frac{1}{2}$	$4 \leftarrow 3$	$e \leftarrow f$	189194.983	-0.051	190345.226	0.048
5	$10\frac{1}{2} \leftarrow 9\frac{1}{2}$	$11 \leftarrow 10$	$f \leftarrow e$	441174.456	-0.024	443960.096	0.047
5	$10\frac{1}{2} \leftarrow 9\frac{1}{2}$	$10 \leftarrow 9$	$f \leftarrow e$	441176.902	-0.033	443967.122	-0.034
5	$10\frac{1}{2} \leftarrow 9\frac{1}{2}$	$11 \leftarrow 10$	$e \leftarrow f$	440978.739	0.020		
5	$10\frac{1}{2} \leftarrow 9\frac{1}{2}$	$10 \leftarrow 9$	$e \leftarrow f$	440980.702	0.006		
6	$10\frac{1}{2} \leftarrow 9\frac{1}{2}$	$11 \leftarrow 10$	$f \leftarrow e$	437748.815	-0.035	440484.307	0.074
6	$10\frac{1}{2} \leftarrow 9\frac{1}{2}$	$10 \leftarrow 9$	$f \leftarrow e$	437751.281	-0.023	440491.305	-0.015

6	$10\frac{1}{2} \leftarrow 9\frac{1}{2}$	$11 \leftarrow 10$	$e \leftarrow f$	437551.775	0.060		
6	$10\frac{1}{2} \leftarrow 9\frac{1}{2}$	$10 \leftarrow 9$	$e \leftarrow f$	437553.729	0.035		
7	$10\frac{1}{2} \leftarrow 9\frac{1}{2}$	$11 \leftarrow 10$	$e \leftarrow f$			437005.566	-0.016
7	$10\frac{1}{2} \leftarrow 9\frac{1}{2}$	$10 \leftarrow 9$	$e \leftarrow f$			437012.543	-0.104

^a Le dédoublement Λ dans l'état ${}^2\Pi_{3/2}$ n'est pas résolu.

G/ ANNEXE C

**Tables des Transitions de Rotation de P_2O dans
des états de vibration excités.**

Table 33 : Fréquences (en MHz) de P₂O mesurées dans l'état vibrationnel excité (1 0⁰ 1)^a

J	v	Δv^b	J	v	Δv^b
22	178311.869	-0.001	48	379657.001	0.030
23	186061.755	-0.040	49	387392.952	0.012
24	193811.338	-0.029	50	395128.218	0.045
25	201560.541	-0.031	51	402862.668	0.012
27	217057.795	-0.024	53	418329.341	0.029
32	255793.462	-0.011	54	426061.492	0.035
33	263539.206	-0.000	55	433792.792	-0.001
34	271284.439	-0.001	56	441523.278	-0.027
35	279029.170	0.011	57	449252.944	-0.035
44	348706.023	-0.016	58	456981.787	-0.012
45	356444.827	0.025	59	464709.740	-0.012
46	364182.921	0.033	60	472436.785	-0.038
47	371920.284	0.001			

^a Cet état a été initialement identifié comme étant l'état fondamental de vibration (0 0⁰ 0).

^b $\Delta v = v_{\text{obs}} - v_{\text{calc}}$.

Table 34 : Fréquences de P₂O dans l'état fondamental de vibration.

J	v	Δv^a	J	v	Δv^a
24	195346.240	-0.021	50	398266.443	0.011
25	203156.900	-0.054	51	406062.829	0.003
42	335870.268	0.012	52	413858.471	-0.005
43	343672.097	0.019	53	421653.366	-0.004
44	351473.290	0.019	54	429447.493	0.001
45	359273.822	0.000	55	437240.832	0.003
46	367073.719	0.004	56	445033.346	-0.019
47	374872.955	0.018	57	452825.075	-0.012
48	382671.483	0.009	58	460615.982	0.001
49	390469.313	0.003	59	468406.020	-0.012

^a $\Delta v = v_{\text{obs}} - v_{\text{calc}}$.

Table 35 : Transitions (MHz) de P₂O dans les états vibrationnels excités par un quantum.

J	(1 0 ⁰ 0)		(0 1 ^{1e} 0)		(0 1 ^{1f} 0)		(0 0 ⁰ 1)		
	v	Δv ^a	v	Δv ^a	v	Δv ^a	v	Δv ^a	Δv _F ^b
23	186961.099	0.013							
24	194748.193	-0.005	195464.651	-0.011	195745.509	-0.031	194475.756	-0.065	-0.003
25	202534.908	-0.041	203280.036	-0.026	203572.143	0.004	202251.566	-0.069	-0.009
43	342618.664	0.003					342137.456	0.010	0.005
44			351685.077	0.093	352188.850	-0.023			
45	358172.395	-0.009	359490.144	-0.002	360005.157	0.037	357669.088	0.035	0.023
46	365948.291	0.000	367294.730	0.086	367820.694	-0.002	365433.861	0.002	-0.013
47	373723.527	0.025	375098.455	-0.010	375635.571	-0.016	373198.004	0.024	0.007
48	381498.028	0.004	382901.609	0.016	383449.803	0.025	380961.404	0.001	-0.017
49			390704.029	0.014	391263.270	0.016	388724.120	0.009	-0.011
50			398505.735	0.019	399076.008	0.006	396486.116	0.024	0.004
51	404817.310	0.004	406306.710	0.028	406888.011	0.005	404247.358	0.028	0.008
53	420359.799	0.017					419767.549	0.028	0.013
54	428129.866	0.003	429705.025	0.003	430319.384	-0.026	427526.463	0.020	0.008
55	435899.175	0.021	437502.916	0.014	438128.311	0.018	435284.593	0.028	0.021
56	443667.639	-0.000	445299.941	-0.033	445936.364	0.004	443041.872	0.000	0.000
57	451435.264	-0.042	453096.198	-0.026	453743.571	-0.025	450798.332	-0.016	-0.008
58	459202.155	0.016					458553.953	-0.027	-0.010
59	466968.119	-0.005					466308.715	-0.038	-0.009
60	474733.231	-0.016					474062.612	-0.040	0.002

^a Δv = v_{obs} - v_{calc}.

^b écarts Δv_F = v_{obs} - v_{calc} obtenus après analyse de la résonance de Fermi.

Table 36 : Transitions (MHz) de P₂O dans les états de vibration excités par deux quanta.

J	(1 1 ^{1e} 0)		(1 1 ^{1f} 0)		(0 1 ^{1e} 1)			(0 1 ^{1f} 1)		
	v	Δv ^a	v	Δv ^a	v	Δv ^a	Δv _F ^b	v	Δv ^a	Δv _F ^b
24	194861.976	0.008	195143.538	-0.059				194882.219	-0.009	-0.005
25	202653.240	-0.001	202946.138	0.038				202674.220	-0.014	-0.010
53	420602.776	-0.018	421207.836	0.018	420034.136	-0.005	0.081	420639.323	0.028	0.016
54	428377.250	0.008	428993.340	0.029	427797.859	-0.004	0.052	428414.080	0.012	0.004
55	436150.886	-0.007	436778.022	0.024	435560.791	0.015	0.040	436188.033	0.009	0.005
56	443923.732	-0.000	444561.841	-0.023	443322.868	0.002	-0.005	443961.180	0.033	0.033
57	451695.752	0.008	452344.888	-0.005	451084.108	-0.010	-0.050	451733.416	-0.008	-0.003
58	459466.916	0.001	460127.041	-0.032				459504.781	-0.059	-0.047
59	467237.235	0.005	467908.387	0.000	466604.052	0.002	-0.107			

^a Δv = v_{obs} - v_{calc}.

^b écarts Δv_F = v_{obs} - v_{calc} obtenus après analyse de la résonance de Fermi.

J	(2 0 ⁰ 0)			(02 ^{2f} 0)		(0 0 ⁰ 2)	
	v	Δv ^a	Δv _F ^b	v	Δv ^a	v	Δv ^a
25	201989.619	0.012	-0.016				
53	419231.964	-0.029	-0.001	422758.677	0.004	418076.781	-0.023
54	426981.439	0.010	0.031	430572.823	-0.010	425804.832	0.002
55	434730.092	0.004	0.018	438386.214	0.031	433532.092	0.013
56	442477.948	-0.008	-0.003	446198.681	-0.029	441258.549	0.014
57	450225.003	-0.015	-0.021	454010.382	-0.015	448984.208	0.023
58	457971.281	0.021	0.002	461821.249	0.018	456708.995	-0.020
59	465716.680	0.011	-0.022			464433.000	-0.009

^a Δv = v_{obs} - v_{calc}.

^b écarts Δv_F = v_{obs} - v_{calc} obtenus après analyse de la résonance de Fermi.

Table 37 : Transitions (MHz) de P₂O dans des états de vibration excités par trois quanta.

J	(2 1 ^{1c} 0)			(2 1 ^{1f} 0)			(0 1 ^{1c} 2)		(0 1 ^{1f} 2)	
	v	Δv ^a	Δv _F ^b	v	Δv ^a	Δv _F ^b	v	Δv ^a	v	Δv ^a
53				420068.435	0.008	0.006	418300.952	-0.007		
54	427215.375	0.004	-0.076	427833.038	-0.020	-0.021			426652.398	-0.003
55	434968.145	-0.003	-0.045	435596.923	0.027	0.027	433764.292	0.013	434394.738	-0.011
56	442720.126	0.000	-0.003	443359.921	-0.005	-0.004	441494.762	0.014	442136.336	0.049
57	450471.282	-0.009	0.029	451122.127	-0.007	-0.006	449224.385	-0.018	449876.948	-0.055
58	458221.637	0.007	0.088	458883.486	-0.019	-0.019	456953.212	-0.017	457616.899	0.019
59				466644.043	0.018	0.017	464681.229	0.015		

^a Δv = v_{obs} - v_{calc}.

^b écarts Δv_F = v_{obs} - v_{calc} obtenus après analyse de la résonance de Fermi.

H/ ANNEXE D

PUBLICATIONS



Silaethene $H_2C=SiH_2$: Millimeter Wave Spectrum and Ab Initio Calculations**

Stephane Bailleux, Marcel Bogey,* Jürgen Breidung, Hans Bürger,* Radek Fajgar, Yuyan Liu, Josef Pola, Michael Senzlober, and Walter Thiel*

While silaethenes $CR^1R^2=SiR^3R^4$ that are kinetically stabilized by bulky ligands R^1-R^4 are well documented, the parent molecule $CH_2=SiH_2$ (silene, silaethene, **1**) still awaits unambiguous characterization in the gas phase, although convincing evidence for its formation as a transient has been deduced from trapping experiments.^[1] Moreover, IR and UV spectra of products isolated in an Ar matrix at 10 K and generated by vacuum flash pyrolysis of 5,6-bis(trifluoromethyl)-2-silabicyclo[2.2.2]octa-5,7-diene (SBO) at 650 °C and 1.4×10^{-5} mbar were attributed to **1**, and this conclusion was supported by ab initio calculations of the vibrational wavenumbers and by deuteration experiments.^[2] Furthermore, the first band observed and predicted at 8.95 eV in the He(I) photoelectron (PE) spectrum of **1** produced from SBO under similar conditions showed vibrational fine structure that was consistent with the expected vibrational energy pattern.^[3]

Photochemical generation of **1** both from silacyclobutane (SCB) and 1,3-disilacyclobutane (DSB) has been achieved by using pulsed ArF (193 nm) and TEA CO₂ lasers (10P(20) line) at low flux.^[4] Since the CO₂-laser-induced decomposition of SCB and DSB is a promising technique for low-temperature chemical vapor deposition of amorphous SiC,^[5] there is great interest in the nature of the transients involved. Spectroscopic techniques are most suited to provide answers to this question. Microwave and millimeter wave (mmw) spectroscopy combine sensitivity and specificity, and their potential to detect short-lived silicon-containing transients has been recently demonstrated for H_2Si_2 ^[6] and H_2SiO .^[7] More importantly these techniques provide accurate information on molecular parameters for which predictions may be obtained from ab initio calculations. Furthermore, decay processes can be monitored, and decomposition products identified.

We have guided our mmw spectroscopic search for **1** by predictions derived from ab initio calculations. Although ab initio calculations at different levels have been previously performed,^[8] we needed optimized ground state rotational constants to predict transitions as reliably as possible.

[*] Dr. M. Bogey, S. Bailleux, Dr. Y. Liu

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Associé au CNRS
Université des Sciences et Technologies de Lille
F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex (France)
Fax: Int. code +20434084
e-mail: marcel@lsh.univ-lille1.fr

Prof. Dr. H. Bürger, Dipl.-Chem. M. Senzlober
Anorganische Chemie, FB 9 der Universität-Gesamthochschule
D-42097 Wuppertal (Germany)
Fax: Int. code + (202)439 2901
e-mail: buerger1@wrcs3.urz.uni-wuppertal.de

Prof. Dr. W. Thiel, Dr. J. Breidung
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich
CH-8057 Zürich (Switzerland)
Fax: Int. code +(1)361 9895
e-mail: thiel@oci.unizh.ch

Dr. R. Fajgar, Dr. J. Pola
Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences, 16502
Prague 6 (Czech Republic)

[**] We thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft, the Centre National de la Recherche Scientifique (GDR "PCMG1"), the German/French PROCOPE program, the Volkswagen-Stiftung, and the Schweizerischer Nationalfonds for financial support. Y. L. thanks the European Union for a Human Capital and Mobility postdoctoral fellowship.

The molecular geometry of **1** was optimized within the constraints of C_{2v} point group symmetry at the Hartree–Fock self-consistent field (SCF) level of theory^[9] and at the correlated levels of second-order Møller–Plesset perturbation theory (MP2),^[10] coupled cluster theory with single and double excitations (CCSD),^[11] and CCSD augmented by a perturbational estimate of the contributions from triple excitations (CCSD(T)).^[12] The geometry optimizations were performed with analytical gradients as implemented in the GRADSCF,^[13] GAUSSIAN 92,^[14] and ACES II^[15] program systems. All quantum-chemical calculations were performed by employing a valence triple-zeta plus double polarization plus *f* functions basis set (TZ2P): Si: (12s9p) [6s5p] basis^[16] with two sets of *d* and one set of *f* polarization functions; ^[17] C: (10s6p) [5s3p] basis^[18] with two sets of *d* and one set of *f* polarization functions; ^[19] H: (5s) [3s] basis (scale factor 1.2)^[18] with two sets of *p* and one set of *d* polarization functions.^[19] Spherical harmonics were used in the correlated calculations, whereas SCF wavefunctions were represented by cartesian Gaussian-type orbitals. All electrons were correlated in the MP2, CCSD, and CCSD(T) treatments. At the theoretical equilibrium geometries the harmonic force fields were evaluated either analytically (SCF, MP2)^[13, 14] or numerically from analytical energy gradients (CCSD, CCSD(T)).^[15] Anharmonic normal coordinate force fields were determined (SCF, MP2) by using a finite difference procedure.^[20] Spectroscopic constants that are listed in Table 1 were then derived by established methods.^[21]

Table 1. Molecular constants of **1** (A reduction, I' representation).

Parameter [a]	ab initio, ¹² CH ₂ ²⁸ SiH ₂				experimental [b]
	SCF	MP2	CCSD	CCSD(T)	
r_e (CSi)	1.6922	1.7085	1.7084	1.7167	
r_e (CH)	1.0739	1.0777	1.0781	1.0799	
r_e (SiH)	1.4684	1.4680	1.4713	1.4728	
α_e (HCH)	115.37	116.33	115.76	115.93	
α_e (HSiH)	113.97	114.73	114.71	115.01	
A_e	107153	105943	105862	105300	
B_e	14992	14779	14761	14643	
C_e	13152	12970	12954	12855	
A_0	106554	105200	105119 [c]	104557 [c]	104716.60(18)
B_0	14944	14719	14700 [c]	14583 [c]	14786.7020(12)
C_0	13082	12890	12875 [c]	12776 [c]	12936.2854(12)
Δ_J	10.87	11.84	11.71	12.02	12.6395(11)
Δ_{JK}	141.58	156.05	157.56	160.50	160.8581(94)
Δ_K	1650.95	1714.89	1740.08	1737.68	1908(70)
δ_J	1.46	1.58	1.57	1.60	1.7336(10)
δ_K	107.41	117.44	118.31	119.99	128.91(44)
Φ_{KJ}					$-0.741(67) \times 10^{-3}$
Φ_K					7.04(15)
μ_e	1.114	0.867 [d]		0.810 [d]	0.700 [d]

[a] Equilibrium bond lengths r_e [Å] and angles α_e [°]; equilibrium (A_e , B_e , C_e) and ground state rotational constants (A_0 , B_0 , C_0) [MHz], quartic (Δ_J, δ), and sextic centrifugal distortion constants Φ [kHz]; electric dipole moment μ_e [D]. [b] One standard deviation in parentheses. [c] Derived from MP2 ground state corrections. [d] Obtained as energy derivatives by means of finite field calculations.

The mmw spectrometer used has been described in detail.^[6, 7] The mmw irradiation was obtained by harmonic generation from phase-locked Varian klystrons using Schottky barrier diodes mounted in a commercial multiplier. In the highest frequency range (340–473 GHz), two phase-locked carcinotrons (backward wave oscillators) were used. The detection of the signal was achieved with a helium-cooled InSb detector. Source modulation at 40 kHz and lock-in detection at twice this frequency were used, inducing a second derivative line shape.

Frequency scanning, data acquisition, signal processing, and frequency measurement were controlled by using a microcomputer; the estimated errors were less than 50 kHz.

The measurement cell consisted of a 1 m long pyrex tube connected at one end to the pump and at the other end to a cross-shaped glass vessel (50 cm long and 10 cm internal diameter), into the side-arm of which a small oven was introduced. This comprised a quartz tube (2 cm long, 0.8 cm internal diameter) heated by a tungsten coil. The cross-shaped part of the cell was cooled by flowing liquid nitrogen through a rubber tube around it. This system allowed production of the reactive species directly in the cell. Argon served as a buffer and carrier gas and was flowed together with SBO through the oven heated to 600 °C. The best experimental conditions were $p(\text{SBO}) = 7 \times 10^{-3}$ mbar and $p(\text{Ar}) = 1.5 \times 10^{-2}$ mbar.

We have also generated a spectrum of **1**, which is half as intense, by pyrolysis of SCB at about 1000 °C, but at higher partial pressure. Very weak signals could also be obtained from DSb, but this required even higher temperatures and pressure. In both cases, lines of CH_3SiH_3 were observed with significant intensity.

Photolytic generation of **1** from SBO was studied by using an ArF excimer laser. Although the efficiency of the photolysis was poor, the pulsed emission of the laser allowed the measurement of the lifetime of **1** in the gas phase at room temperature by recording the decay of the $7_{1,6} \leftarrow 6_{1,5}$ rotational line.^[22] A least squares adjustment of this experimental signal to an exponential decay led to a $1/e$ lifetime of 30 ± 2 ns.

Since the dipole moment of **1** lies along the C_2 symmetry axis, which is the axis of the least moment of inertia, the rotational spectrum should display the characteristic a -type pattern of a slightly asymmetric prolate top, $\kappa = -0.9597$. Owing to the two pairs of identical hydrogen nuclei, the relative intensities of the rotational lines were determined by employing nuclear spin statistical weights; that is, 10 for the $K_a K_c = 00$ and $0e$ and 6 for the ee and eo rotational levels.

According to the rotational and centrifugal distortion constants calculated by ab initio methods (Table 1), for the three levels of theory MP2, CCSD, and CCSD(T), the $K_a = 0$, $J = 7 \leftarrow 6$ line was predicted to lie at 191575, 191508, and 190012 MHz, respectively. Starting a frequency scan at 190 GHz, lines corresponding to an a -type pattern with the right relative intensities were observed; the $K_a = 0$ component lies at 192484 MHz. A first least squares fit of the K_a components of the $J = 7 \leftarrow 6$ series allowed a more precise prediction of the other transitions. Repeating this procedure eventually led to the measurement of 139 rotational lines corresponding to $6 \geq J \geq 16$ and $K_a \geq 11$ in the 180–473 GHz frequency range. These frequencies were fitted to Watson's A-reduced Hamiltonian in I' representation^[23] with a standard deviation of 16.9 kHz. The residuals were well below 50 kHz, the estimated accuracy of the measurements. Two experimentally unresolved K_a doublets, $J = 7 \leftarrow 6$, $K_a = 4$, and $J = 13 \leftarrow 12$, $K_a = 5$, were not taken into consideration in the fit. The adjusted rotational and centrifugal distortion constants are given in Table 1 and can be compared with the values calculated by ab initio methods. The two sextic parameters Φ_{KJ} and Φ_K can only be considered as fitting terms.

The CCSD(T)/TZ2Pf results should generally be the most reliable because they represent the highest theoretical level applied. By comparing analogous theoretical and experimental results for $\text{H}_2\text{C}=\text{S}$, it is found that the CCSD(T) calculations overestimate the C=S bond length by 0.009 Å, while the MP2 and CCSD values are virtually identical with the experimental results. The same applies to **1**, for which the theoretical B_0/C_0

values are only 0.46/0.36 and 0.59/0.47% higher than the experimental ones at the MP2 and CCSD levels, respectively.^[24] The quartic centrifugal distortion parameters are in close agreement with the theoretical predictions.

The excellent agreement between experiment and theory enables us to ascertain that we have observed the rotational spectrum of $\text{H}_2\text{C}=\text{SiH}_2$. This is the first high-resolution spectroscopic identification of this compound, and additional confirmation was provided by the observation of lines belonging to the ^{29}Si isotopomer in natural abundance and other isotopomers from isotopically labeled precursors. Work directed towards the determination of an experimental structure is in progress. The observed nuclear spin statistics confirm the assumed C_{2v} symmetry of **1**, and the small size of the inertial defect, $\Delta = 0.0627 \text{ uÅ}^2$, proves the planarity of the molecule.

By comparing the present experiment with previous fruitless attempts, started in 1981 by M. Bogey in collaboration with H. P. Reisenauer, G. Maier, and M. Winnewisser, it seems that three experimental modifications have led to its success: the shortening of the oven, the use of Ar as a carrier gas, and the cooling of the cell. We are convinced that each of the two latter modifications are indispensable since only when these conditions were applied was the observed spectrum very clean and the strongest observed lines belonged only to **1** and CH_3SiH_3 . Thus present results explain the failure of the previous attempts in mmw spectroscopy and confirm observations made by Rosmus et al.^[3] when studying the photoelectron spectrum.

Received: May 20, 1996 [Z 91331E]
German version: *Angew. Chem.* 1996, 108, 2683–2685

Keywords: ab initio calculations • millimeterwave spectroscopy • silicon compounds • structure elucidation

- [1] G. Raabe, *J. Michl. Chem. Rev.* 1985, 85, 419–509.
- [2] G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* 1984, 117, 2351–2368.
- [3] P. Rosmus, H. Bock, B. Solouki, G. Maier, G. Mihm, *Angew. Chem.* 1981, 93, 616–618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1981, 20, 598–599.
- [4] S. Dhanya, K. Awadhes, R. K. Vatsa, R. D. Saini, J. P. Mittal, J. Pola, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996, 92, 179–183.
- [5] Z. Bastl, H. Bürger, R. Fajgar, D. Pokorná, J. Pola, M. Senzlober, J. Šubrt, M. Urbanová, *Appl. Organomet. Chem.* 1996, 10, 83–99.
- [6] Dibrridged: a) M. Bogey, H. Bolvin, C. Demuynck, J. L. Destombes, *Phys. Rev. Lett.* 1991, 66, 413–416; monobridged: b) M. Cordonnier, M. Bogey, C. Demuynck, J. L. Destombes, *J. Chem. Phys.* 1992, 97, 7984–7989.
- [7] S. Bailleux, M. Bogey, C. Demuynck, J. L. Destombes, A. Walters, *J. Chem. Phys.* 1994, 101, 2729–2733.
- [8] a) R. S. Grev, G. E. Scuseria, A. C. Scheiner, H. F. Schaefer, III, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 7337–7339; b) M. E. Colvin, J. Kobayashi, J. Bicerano, H. F. Schaefer, III., *J. Chem. Phys.* 1986, 85, 4563–4566.
- [9] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* 1951, 23, 69–89.
- [10] C. Möller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* 1934, 46, 618–622.
- [11] G. D. Purvis, III, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 1982, 76, 1910–1918.
- [12] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* 1989, 157, 479–483.
- [13] A. Komornicki, GRADSCF: An ab Initio Gradient Program System. Version 9.5. Polyatomics Research Institute, Mountain View, CA, 1988.
- [14] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. W. Wong, J. B. Foresman, M. A. Robb, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. I. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, GAUSSIAN 92/DFT, Revision G2; Gaussian, Pittsburgh, PA, 1993.
- [15] J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, W. J. Lauderdale, R. J. Bartlett, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* 1992, 26, 879–894.
- [16] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* 1980, 72, 5639–5648.
- [17] D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 1358–1371.
- [18] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* 1971, 55, 716–723.
- [19] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* 1989, 90, 1007–1023.
- [20] W. Schneider, W. Thiel, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, 157, 367–373.

- [21] a) E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York, 1955; b) S. Califano, *Vibrational States*, Wiley, New York, 1976; c) D. A. Clabo, Jr., W. D. Allen, R. B. Remington, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer, III., *Chem. Phys.* **1988**, *123*, 187–239; d) I. M. Mills in *Molecular Spectroscopy: Modern Research, Vol. 1* (Eds.: K. Narahari Rao, C. W. Mathews), Academic Press, New York, 1972, pp. 115–140.
- [22] H. Kanamori, J. E. Butler, K. Kawaguchi, C. Yamada, E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 611–615.
- [23] J. K. G. Watson in *Vibrational Spectra and Structure, Vol. 6*, (Ed.: J. R. Durig), Elsevier, Amsterdam, 1977, pp. 2–89.
- [24] Comparison may be made with a distance, r_0 (Si=C) 1.692 Å, obtained by a three parameter fit to the three experimental ground state rotational constants of $(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{CH}_2$ (H. S. Gutowsky, J. Chen, P. J. Hajduk, J. D. Keen, C. Chuang, T. Emilsson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4747–4751).

The equilibrium structure of silene $\text{H}_2\text{C}=\text{SiH}_2$ from millimeter wave spectra and from *ab initio* calculations

Stephane Bailleux, Marcel Bogey,^{a)} and Jean Demaison
*Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications,
Université des Sciences et Technologies de Lille, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

Hans Bürger and Michael Senzlober
Anorganische Chemie, FB 9 der Universität-Gesamthochschule, D-42097 Wuppertal, Germany

Jürgen Breidung and Walter Thiel
Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, CH-8057 Zürich, Switzerland

Radek Fajgar and Josef Pola
Institut of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences, CZ-16502 Prague 6, Czech Republic

(Received 20 February 1997; accepted 20 March 1997)

Silene, H_2CSiH_2 , has been efficiently produced by pyrolysis of 5,6-bis(trifluoromethyl)-2-silabicyclo[2.2.2]octa-5,7-diene (SBO). Seven isotopomers have been observed by millimeter- and submillimeter-wave spectroscopy. From the different sets of experimental molecular parameters and from *ab initio* calculations of the rovibrational interaction parameters, the equilibrium structure has been obtained by a least squares analysis of the rotational constants. The results are: $r_e(\text{Si}=\text{C}) = 1.7039(18) \text{ \AA}$, $r_e(\text{C}-\text{H}) = 1.0819(12) \text{ \AA}$, $r_e(\text{Si}-\text{H}) = 1.4671(9) \text{ \AA}$, $\angle \text{HCSi} = 122.00(4)^\circ$, and $\angle \text{HSiC} = 122.39(3)^\circ$. This experimental structure is in excellent agreement with the equilibrium geometry calculated at the CCSD(T) level of theory with a cc-pV(Q,T)Z basis set. This is the first experimental determination without any constraint of the Si=C double bond length in the parent compound of the silaalkene family. A lifetime of 30 ms has been observed for this molecule in the gas phase at low pressure. © 1997 American Institute of Physics. [S0021-9606(97)02124-7]

I. INTRODUCTION

Silene (silaethene, $\text{H}_2\text{C}=\text{SiH}_2$, **I**) is the parent molecule of the silaalkene family which has in common a Si=C double bond. Silaalkenes have long been sought but in spite of former reports they could not be characterized unambiguously before the early 80's. Owing to the high reactivity of the Si=C bond^{1,2} bulky ligands both at Si and C are required to stabilize silaalkenes so that they can be studied at ambient temperature. Indeed $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{I}$ -adamantyl, $\text{Me}=\text{CH}_3$, was the first silaalkene to be amenable to a single crystal x-ray study.³ The Si=C bond length, $1.764(3) \text{ \AA}$,³ is significantly shorter than that of a Si-C single bond which ranges typically from 1.86 to 1.94 \AA . Numerous examples of chemical characterization of silaalkenes by trapping reactions have been reported which however do not necessarily involve the free silaalkenes as intermediates and are therefore not further discussed here.

Matrix isolation at low temperature is a different method to kinetically stabilize thermodynamically unstable transients to enable observation. By this method Maier *et al.*^{4,5} were able to unambiguously characterize in Ar at 10 K for the first time **I** which was obtained by vacuum flash pyrolysis of 5,6-bis(trifluoromethyl)-2-silabicyclo[2.2.2]octa-5,7-diene (SBO) at 650 °C and 1.4×10^{-5} mbar. The assignment of the IR spectrum to **I** was made by comparison with theoret-

ical calculations and confirmed by Si-deuteration experiments.

In a related study Rosmus *et al.*⁶ investigated the He(I) photoelectron spectrum of the pyrolysis products of SBO and other potential precursors of **I**. They observed a band as predicted at 8.95 eV with a vibrational fine structure consistent with the expected vibrational energy pattern. In both studies^{5,6} it was attempted in vain to generate **I** also from other precursors, in particular from silacyclobutane (SCB) and 1,3-disilacyclobutane (DSB), under comparable conditions.

Numerous *ab initio* calculations have been published on silene.⁷⁻¹⁸ In 1980, Goddard *et al.*⁸ calculated the structures and the energy separation for methylsilylene, CH_3SiH , **I** and silylmethylene, H_3SiCH , at the SCF/DZ(+*d*) level of theory. They found that methylsilylene was the most stable form by few kcal/mol. Yoshioka and Schaefer⁹ obtained a barrier height for the migration of an H atom from silene to methylsilylene of the order of 40 kcal. In 1981, Hanamura *et al.*¹⁰ found for the first time that 1,1-dimethylsilene, $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$, was more stable than $\text{MeSi}-\text{CH}_2\text{Me}$. In 1982, Schaefer¹¹ details the silicon-carbon double bond compounds. Colvin *et al.*¹² determined the optimized geometry and harmonic frequencies at the SCF and CISD level of theory with a DZ+*P* basis set. Shin and co-workers¹³ found that silene was more stable than methylsilylene by 11.6 kcal/mol at the CC-CI/VDZ+*P* level with MP2/6-31G** geometries. More recently, Grev *et al.*¹⁴ using large basis sets and a variety of methods for the inclusion of electron correlation

^{a)}Author to whom correspondence should be sent

effects predicted an energy difference of 3.6 kcal/mol (CISD/TZ2P geometries) while Boatz and Gordon¹⁵ arrived at a value of 4.1 kcal/mol by calculating the enthalpies of formation. Allendorf and Melius¹⁶ obtained the heats of formation for molecules in the series H_nSiCH_m through *ab initio* calculations coupled with semiempirical corrections. The dimerization of silene to form disilacyclobutane (DSCB) was studied by Seidl *et al.*¹⁷ with *ab initio* quantum mechanical techniques. They found that dimerization occurs through a small barrier of 5.2 kcal/mol and that the dimer is more stable by 80 kcal/mol. Jacobsen and Ziegler¹⁸ used density functional theory (local density approximation augmented by nonlocal exchange and correlation corrections) to calculate properties of ethylene analogues including silene.

Gutowski *et al.*¹⁹ observed in 1991 six rotational transitions between 8 and 9.2 GHz for the transient silaalkene 1,1-dimethylsilaethylene (DMSE) within a supersonic jet expansion using a microwave Fourier transform spectrometer.

The full characterization of free **I** in the gas phase being still an unsolved and challenging problem, we have taken up again the search for **I** by millimeter wave (mmw) spectroscopy accompanied by high level *ab initio* calculations. We have observed a clean mmw spectrum of **I** when SBO seeded in Ar was pyrolyzed at 600 °C. Lower yields of **I** were also obtained from SCB at 1000 °C, and very weak signals of **I** were seen when DSCB was pyrolyzed at further raised temperatures and pressure. Pulsed 193 nm ArF laser irradiation of SBO also furnished **I** and enabled us to determine the $1/e$ lifetime of the exponential decay at room temperature to be 30 ± 2 ms.²⁰

We have been able to measure 142 rotational lines of the most abundant isotopic species of $\text{H}_2\text{C}=\text{SiH}_2$. From the smallness of the inertial defect, planarity of **I** was concluded, and nuclear spin statistics suggested C_{2v} symmetry.

Since for any isotopic variety of **I** only two rotational constants can be obtained that are not correlated by the planarity condition, any experimental determination of the five structural parameters of **I** has to employ data on several isotopic species, the accuracy of the structure improving the larger the body of isotopic data is. Very accurate structural data for **I** are most desirable because they will have a reference character for the whole family of silaalkenes. The sensitivity of the mmw experiment being such that only the ²⁹Si isotopic varieties could be detected in natural abundance (4.7%), we were tempted to synthesize isotopically labeled precursors in order to collect the required inertial data. We have prepared precursors either deuterated at Si, or at C, and thereof generated the following seven isotopic varieties of **I** and measured their mmw spectra (throughout ¹²C): $\text{H}_2\text{C}^{28}\text{SiH}_2$ (**Ia**), $\text{H}_2\text{C}^{29}\text{SiH}_2$ (**Ib**), $\text{H}_2\text{C}^{28}\text{SiHD}$ (**Ic**), $\text{H}_2\text{C}^{28}\text{SiD}_2$ (**Id**), $\text{H}_2\text{C}^{29}\text{SiD}_2$ (**Ie**), $\text{D}_2\text{C}^{28}\text{SiH}_2$ (**If**), and $\text{D}_2\text{C}^{29}\text{SiH}_2$ (**Ig**).

The experimental effort directed towards the determination of an accurate structure of **I** was accompanied by new advanced *ab initio* calculations.

II. EXPERIMENT

The different isotopic species **Ia–Ig** were mostly generated from SBO, deuteration at Si being easily achieved using LiAlD_4 (**Id, Ie**), or mixtures of LiAlH_4 and LiAlD_4 (**Ic**), for the reduction of the intermediate 1,1-dichloro-1-silacyclohexa-2,4-diene.

The different SBO varieties were synthesized as described,⁵ the only change being the use of a glass ampoule allowing a maximum pressure of 10 bar for the addition of hexafluorobutene to 1-silacyclohexa-2,4-diene. After 14 h at 90 °C the yield of SBO was $\sim 40\%$.

The CD_2 -species **If** was generated in first experiments from 2,2,3,4,4-pentadeutero-1-silacyclobutane. This was obtained by the propynoic acid/allyl alcohol/allyl bromide route according to Ref. 21; deuterium being introduced by treatment of propynoic acid first with $\text{D}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ and then D_2SO_4 . Bromination of allyl alcohol- d_6 with HBr yielded allyl bromide- d_5 , to which HSiCl_3 was added in the presence of H_2PtCl_6 as a catalyst.²² Ring closure to 2,2,3,4,4-pentadeutero-1,1-dichloro-1-silacyclobutane was achieved with Mg,²² from which SCB- d_5 was obtained in the usual way with LiAlH_4 at $-5-0$ °C in di-*n*-butyl ether.

Since SCB is a poor source for **I** that did not permit to detect the ²⁹Si isotopomer in natural abundance we decided to synthesize SBO- d_6 as a precursor for **If** and **Ig**. The deuterium atoms have to be introduced prior to the very first step of the synthesis that starts from cyclopentadiene.⁵ We have employed a procedure described in Ref. 23 using a large excess of D_2O in hexamethyl phosphorus acid triamide under catalysis of NaOD. Heating of cyclopentadiene- d_6 to 60 °C for several hours yielded dicyclopentadiene- d_{12} that was utilized in the synthesis of SBO- d_6 as described above. Multi-nuclear NMR data of the deuterated precursors are given in Ref. 24.

The mmw spectrometer used in this study has been described extensively²⁵ as have been several modifications and improvements.²⁶ As previously, up to 300 GHz the mmw power was obtained by harmonic generation from klystrons or Gunn oscillators emitting in the 50–80 GHz frequency range. The harmonic generators were commercial Custom Microwave multipliers equipped with Schottky barrier diodes. In the submillimeter-wave range (340–475 GHz), two phase-locked backward-wave-oscillators (BWO) provided by Thomson CSF were used. Their high output level allowed an improved sensitivity in this frequency range, typically 10^{-8} cm^{-1} for a 10 Hz bandwidth detection, and some isotopomers of silene **I** were only studied in this domain.

The detection was achieved by an helium cooled InSb detector from QMC Instruments. The mmw emission was frequency modulated at 40 kHz, while the signal was demodulated at twice this frequency providing a second derivative line shape. Frequency scanning, data acquisition, signal processing and frequency measurement were controlled by an HP-microcomputer. Under these conditions, the estimated experimental error of the frequency measurement was less than 50 kHz.

The observation cell consisted of a 1 m long, 5 cm in-

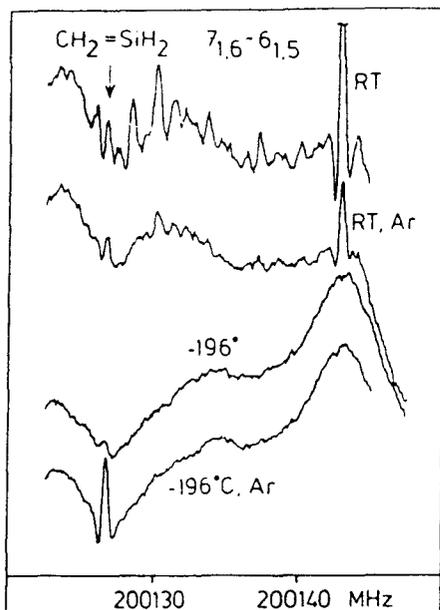


FIG. 1. Comparison between the different signals detected when the SBO precursor is flowed alone or with argon through the oven, the cell being at room temperature (RT) or cooled to liquid nitrogen temperature (-196°C).

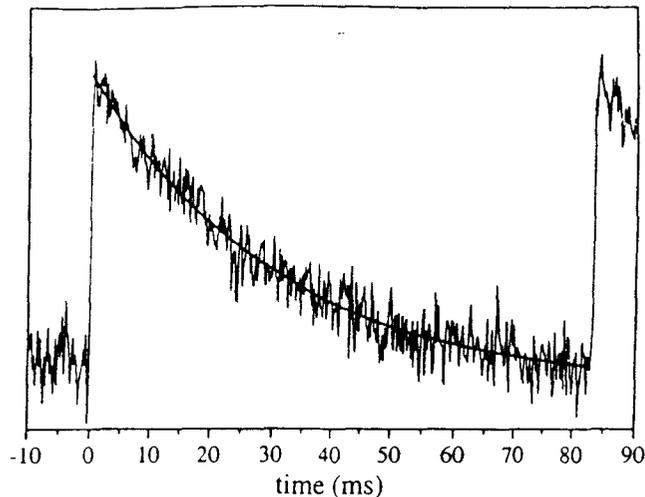


FIG. 2. Time variation of the $7_{1,6} - 6_{1,5}$ rotational absorption line following a laser pulse at 193 nm in pure SBO. The fitted exponential decay ($\tau = 30$ ms) is superimposed on the signal.

ternal diameter pyrex tube connected on one side to the vacuum pump and on the other side to a cross-shaped glass part (50 cm long and 10 cm i.d.). Both ends of the cell were closed by two Teflon windows at Brewster incidence in order to improve transmission and to reduce standing waves. A quartz tube heated by a tungsten coil was used as an oven and introduced in a side-arm of the cross-shaped part. In a first negative experiment, a 10 cm long and 1.4 cm i.d. oven was used, and it was finally replaced by a smaller one, 2 cm long and 0.8 cm i.d. which gave better results. In order to trap condensable by-products such as unreacted SBO or other various thermolysis products, the cross-shaped part of the cell was cooled by flowing liquid nitrogen through a rubber tube wound round it. This system allowed the production of reactive species by flash-vacuum thermolysis directly inside the observation cell. Argon was used as a buffer and carrier gas and was flowed with SBO through the oven heated to 600°C . The best experimental conditions were $P(\text{SBO}) = 7 \times 10^{-3}$ mbar and $P(\text{Ar}) = 1.5 \times 10^{-2}$ mbar. The advantage of using argon as buffer and carrier gas and of cooling the cell is illustrated in Fig. 1: At room temperature and without argon, the spectrum was that complicated by the presence of numerous by-products that it was impossible to identify any silene line; with argon, the intensity of the lines due to by-products was reduced; cooling the cell completely cleared the spectrum and addition of argon drastically increased the signal due to silene. Under these experimental conditions, the spectrum was very clean and only the spectrum of methylsilane was observed simultaneously with that of silene I.

Silene was also produced, but in a lower yield, by UV photolysis at $\lambda = 193$ nm of SBO with an ArF excimer laser

(Lumonics PM848).²⁷ The pulsed emission of the laser allowed the measurement of the lifetime of I in the gas phase and at room temperature as in our experimental conditions (pure SBO, $P = 8.10^{-3}$ mbar). Figure 2 shows the decrease of the intensity of the $7_{1,6} - 6_{1,5}$ rotational line at 200 126.595 MHz. This decrease fits perfectly well (coefficient of determination $r^2 = 0.938$) to an exponential curve with a time constant of 30 ± 2 ms. This lifetime is relatively long compared to that of silanone, H_2SiO , measured under analogous experimental conditions: 1.2 ms.²⁸ As for DMSE which had been produced by pyrolysis of 1,1-dimethylsilacyclobutane (DMSCB),¹⁹ silene was also generated by pyrolysis of SCB. In this condition, the spectrum of I was only half as intense even employing a higher partial pressure of the precursor and a temperature of the oven as high as $\sim 1000^\circ\text{C}$. Only a very weak signal was observed when DSCB was used as precursor, even if pressure and temperature were further increased.

III. AB INITIO CALCULATIONS

A. Computational details

The molecular geometry of silene I was optimized under the constraint of C_{2v} point group symmetry at the Hartree-Fock self-consistent field (SCF) level of theory²⁹ and at the correlated levels of second-order Møller-Plesset perturbation theory (MP2),³⁰ coupled cluster theory with single and double excitations (CCSD),³¹ and CCSD augmented by a perturbational treatment of connected triple excitations [CCSD(T)].³² For the purpose of comparison, the molecular structures of thioformaldehyde ($\text{CH}_2=\text{S}$) and silane (SiH_4) were also optimized in C_{2v} and T_d point group symmetry, respectively.

The quantum chemical calculations were performed using four different basis sets: TZ2P denotes a valence triple-zeta plus double polarization plus f function basis set where Si and S are described by a $(12s9p)/[6s5p]$ basis³³ with

TABLE I. Computed equilibrium geometries (Å, °) of silene (H₂C=SiH₂).

Method	Basis	CSi	CH	SiH	HCSi	HSiC
SCF	TZ2Pf	1.6922	1.0739	1.4684	122.31	123.01
MP2	TZ2Pf	1.7085	1.0777	1.4680	121.84	122.63
CCSD	TZ2Pf	1.7084	1.0781	1.4713	122.12	122.64
CCSD(T)	TZ2Pf	1.7167	1.0799	1.4728	122.04	122.50
CCSD(T)	cc-pVTZ	1.7126	1.0784	1.4730	121.90	122.87
CCSD(T)	cc-pV(Q,T)Z	1.7043	1.0824	1.4670	122.06	122.49
CCSD(T)	cc-pVQZ	1.7031	1.0800	1.4606	122.13	122.55
Frozen core approximation:						
CCSD(T)	TZ2Pf	1.7193	1.0829	1.4749	122.02	122.51
CCSD(T)	cc-pVTZ	1.7193	1.0834	1.4759	121.97	122.61
CCSD(T)	cc-pV(Q,T)Z	1.7130	1.0839	1.4742	122.03	122.48
CCSD(T)	cc-pVQZ	1.7130	1.0828	1.4731	122.02	122.46

two sets of *d* and one set of *f* polarization functions;³⁴ C is represented by a (10s6p)/[5s3p] basis³⁵ with two sets of *d* and one set of *f* polarization functions;³⁶ finally H is described by a (5s)/[3s] basis (scale factor 1.2)³⁵ with two sets of *p* and one set of *d* polarization functions.³⁶ The correlation consistent polarized basis sets (cc-pVnZ) of Dunning and co-workers^{34,36} were also employed: The valence triple-zeta basis (cc-pVTZ) is a [5s4p2d1f/4s3p2d1f/3s2p1d] contraction of a (15s9p2d1f/10s5p2d1f/5s2p1d) primitive set for Si, S/C/H, whereas the quadruple-zeta basis (cc-pVQZ) corresponds to a [6s5p3d2f1g/5s4p3d2f1g/4s3p2d1f] contraction of a (16s11p3d2f1g/12s6p3d2f1g/6s3p2d1f) primitive set. We also checked the performance of a basis set composed of cc-pVQZ at all nonhydrogen atoms and cc-pVTZ at H which is denoted as cc-pV(Q,T)Z. Such a mixed basis set has been shown to lead to little loss in accuracy compared to the full cc-pVQZ set at all atoms^{37,38} while reducing the computation times significantly.

Spherical harmonics were used in all calculations, except that the SCF/TZ2Pf wave functions were represented by Cartesian Gaussian-type orbitals. Unless stated otherwise, all electrons were correlated in the MP2, CCSD, and CCSD(T) treatments. Whenever the frozen core approximation was applied, the core molecular orbitals were defined as (1s) for carbon and (1s2s2p) for silicon and sulfur. Nondynamical electron correlation is not overly important in silene, as judged from the coupled cluster *T*₁ diagnostic^{39,40} which is 0.015 for all four basis sets at the corresponding CCSD(T) stationary points in the frozen core approximation (the analogous value for thioformaldehyde is 0.017). Therefore, silene is expected to be well described by single reference coupled cluster methods.

Geometry optimizations employing the TZ2Pf basis were performed using analytical energy gradients as implemented in the GRADSCF,⁴¹ GAUSSIAN92,⁴² and ACESII⁴³ program systems, whereas the corresponding computations employing the correlation-consistent basis sets and/or the frozen core approximation were carried out with the use of numerical gradients (typical stepsizes: 0.01 Bohr for bond distances and 1° for the angles) as implemented in the MOLPRO94 program system.^{44,45} The largest internal gradient components at

the stationary points were always less than 2×10^{-4} a.u.

For comparison with the present experimental data, the quadratic and cubic force fields of silene are required to provide theoretical values for the centrifugal distortion constants, for the differences between the equilibrium and ground-state rotational constants, and for the inertial defects. Harmonic force fields were evaluated in Cartesian coordinates either analytically at the MP2/TZ2Pf level of theory or numerically from CCSD(T)/TZ2Pf energies (stepsize 0.01 Å) using the GAUSSIAN92 program⁴².

The MP2/TZ2Pf cubic normal coordinate force constants which are not reported explicitly were determined with the use of a finite difference procedure⁴⁶ involving displacements along dimensionless normal coordinates (stepsize $\Delta = 0.05$) and the calculation of analytic second derivatives (relative precision $\epsilon < 10^{-7}$) at these displaced geometries. At the MP2/TZ2Pf stationary point of silene, the Cartesian gradient components did not exceed 2×10^{-7} a.u. The ground-state corrections to the rotational constants were computed from the theoretical vibration-rotation coupling constants using standard formulas based on second-order rovibrational perturbation theory.^{47,48} The cubic normal coordinate force constants of the less abundant isotopomers of silene containing deuterium and/or ²⁹Si were obtained from those for ¹²CH₂=²⁸SiH₂ by appropriate nonlinear transformations^{49,50} via an intermediate representation of the cubic force field in terms of symmetry-adapted internal coordinates.

B. Results and discussion

Table I contains the equilibrium geometry of silene computed at various theoretical levels. For the sake of comparison, Table II lists the corresponding theoretical equilibrium structures of thioformaldehyde and silane together with the available experimental data.^{51,52}

Considering the dependence of the results with the TZ2Pf basis on the chosen correlation treatment, MP2 and CCSD yield very similar geometries for each of the three molecules. Taking into account the effects of connected triple excitations at the CCSD(T) level leaves most of the structural parameters nearly unchanged, except for the

TABLE II. Computed and experimental equilibrium geometries (\AA , $^\circ$) of thioformaldehyde ($\text{H}_2\text{C}=\text{S}$) and silane (SiH_4).

Method	Basis	CS	CH	HCS	SiH
SCF	TZ2Pf	1.5929	1.0771	122.12	1.4774
MP2	TZ2Pf	1.6115	1.0821	121.93	1.4741
CCSD	TZ2Pf	1.6109	1.0816	122.03	1.4782
CCSD(T)	TZ2Pf	1.6202	1.0835	121.95	1.4792
CCSD(T)	cc-pVTZ	1.6182	1.0826	121.81	1.4785
CCSD(T)	cc-pV(Q,T)Z	1.6136	1.0864	121.83	1.4736
CCSD(T)	cc-pVQZ	1.6136	1.0841	121.82	1.4684
Frozen core approximation:					
CCSD(T)	TZ2Pf	1.6223	1.0867	121.92	1.4818
CCSD(T)	cc-pVTZ	1.6223	1.0875	121.87	1.4825
CCSD(T)	cc-pV(Q,T)Z	1.6165	1.0880	121.82	1.4807
CCSD(T)	cc-pVQZ	1.6163	1.0867	121.81	1.4798
Experimental					
		1.6110(8) ^a	1.0856(21) ^a	122.1(6) ^a	1.4732(2) ^b

^aReference 51.^bReference 52.

double bonds which are lengthened significantly ($\text{C}=\text{Si}$ by 0.0083 \AA , $\text{C}=\text{S}$ by 0.0093 \AA). In the case of thioformaldehyde, the $\text{C}=\text{S}$ bond lengths from MP2/TZ2Pf and CCSD/TZ2Pf are in close agreement with experiment⁵¹ while CCSD(T)/TZ2Pf overestimates this bond length by 0.0092 \AA due to basis set incompleteness. Therefore we expect, by analogy, that the structural predictions for silene from MP2/TZ2Pf and CCSD/TZ2Pf will be more accurate than those from CCSD(T)/TZ2Pf.

The convergence of the theoretical results with basis set improvement can be judged from the CCSD(T) data in Tables I and II. When using the frozen core approximation, all structural parameters exhibit the expected smooth convergence. As is well known, the bond lengths are slightly overestimated at this level due to the neglect of core-valence correlation. For accurate predictions, all electrons need to be correlated. The corresponding CCSD(T) results again show reasonable convergence with basis set extension, except for the SiH bond length in silene and silane (see Tables I and II) which decreases by about 0.006 \AA when going from the cc-pV(Q,T)Z to the cc-pVQZ basis. Based on previous experience, we would expect a much smaller decrease (cf. the frozen core results). We believe that the cc-pVQZ basis

exaggerates core-valence correlation effects in this particular case, also causing an untypical underestimation of the equilibrium SiH bond length in silane (see Table II). Therefore we prefer the cc-pV(Q,T)Z basis for structural predictions in silene. It should be noted in this connection that the cc-pVnZ basis sets have not been designed to cover core-valence correlation and that the more appropriate cc-pCVnZ sets⁵³ are not yet available for second-row elements.

Based on these observations we adopt the CCSD(T)/cc-pV(Q,T)Z geometry of silene as our best theoretical prediction. We expect an accuracy of 0.003 \AA for the bond lengths and of 0.3 $^\circ$ for the bond angles. The CCSD(T)/cc-pVQZ results for all structural parameters except SiH lie within these error estimates.

Table III reports theoretical equilibrium and ground state rotational constants and inertial defects for the principal isotopomer of silene and for eight less abundant isotopomers, six of which have been measured presently (see experimental section). The equilibrium rotational constants have been computed at the CCSD(T)/cc-pV(Q,T)Z level (see above). They have been corrected for the effects of zero-point nuclear motions (MP2/TZ2Pf) to arrive at the corresponding ground-state values. The inertial defects have been obtained

TABLE III. Computed^a equilibrium (A_e, B_e, C_e) and ground state (A_0, B_0, C_0) rotational constants (MHz) and inertial defects Δ_0 ($\mu \text{\AA}^2$) for several silene (H,H Si=C H,H) isotopomers.

Isotopomer	A_e	B_e	C_e	A_0	B_0	C_0	Δ_0
1,1 28=12 1,1	105 688	14 833	13 007	104 945	14 773	12 928	0.0660
1,1 29=12 1,1	105 688	14 713	12 915	104 945	14 653	12 836	0.0661
2,1 28=12 1,1	81 506	14 087	12 011	81 046	14 036	11 941	0.0812
2,2 28=12 1,1	64 274	13 502	11 158	63 984	13 456	11 095	0.0928
2,2 29=12 1,1	64 274	13 423	11 104	63 984	13 377	11 042	0.0928
1,1 28=12 2,2	78 049	12 654	10 889	77 552	12 610	10 829	0.0762
1,1 29=12 2,2	78 049	12 540	10 804	77 552	12 497	10 745	0.0763
2,2 28=12 2,2	52 885	11 564	9489	52 630	11 529	9441	0.0917
2,2 29=12 2,2	52 885	11 486	9436	52 630	11 451	9389	0.0917

^a A_e, B_e, C_e from CCSD(T)/cc-pV(Q,T)Z; ground-state corrections $A_e - A_0, B_e - B_0, C_e - C_0$ from the MP2/TZ2Pf cubic force field.

TABLE IV. Computed^a quartic centrifugal distortion constants^b (kHz) for several silene (H,H Si=C H,H) isotopomers

Isotopomer	Δ_J	Δ_{JK}	Δ_K	δ_J	δ_K
1,1 28=12 1,1	12.035	161.98	1737.8	1.603	120.84
1,1 29=12 1,1	11.865	160.89	1739.1	1.566	119.47
2,1 28=12 1,1	10.898	133.23	1493.5	1.892	113.70
2,2 28=12 1,1	9.499	148.96	718.62	1.889	108.05
2,2 29=12 1,1	9.380	148.98	718.71	1.852	107.42
1,1 28=12 2,2	8.579	90.36	835.18	1.343	77.08
1,1 29=12 2,2	8.444	89.34	836.33	1.310	76.04
2,2 28=12 2,2	6.827	63.90	407.94	1.415	56.50
2,2 29=12 2,2	6.732	63.94	408.00	1.385	56.09

^aCCSD(T)/TZ2Pf.^bEquilibrium values (A reduction, *I'* representation).

by converting the *ab initio* ground-state rotational constants to inertial moments and forming the appropriate differences.

Table IV lists our most reliable [i.e., CCSD(T)/TZ2Pf] predictions for the equilibrium centrifugal distortion constants of silene and the relevant isotopomers. As in the case of the rotational constants and inertial defects, these data will be compared in a later section with the observed ground-state constants.

IV. SPECTROSCOPIC RESULTS

The first search of the spectrum of silene I was guided by the *ab initio* values of the rotational constants (Table III) and of the centrifugal distortion parameters (Table IV). Silene belongs to the C_{2v} point group of symmetry, the C_2 axis being the axis of the least moment of inertia. The rotational spectrum should then display the characteristic *a* type pattern of a slightly asymmetric top, $\kappa \approx -0.9599$, with the spin statistics corresponding to two pairs of equivalent hydrogen nuclei; this leads to a weight of 10 for $K_a K_c = oo$ and oe , and 6 for ee and eo rotational levels.

In the experimental conditions described previously, a very clean spectrum of silene was observed and 142 rotational lines were measured, corresponding to $6 \leq J \leq 16$ and $K_a \leq 11$ in the 180–473 GHz frequency range. Their frequencies are reported in Table V. These data were fitted to a standard Watson-type *A*-reduced Hamiltonian in the *I'* representation⁵⁴ with a standard deviation of 16.9 kHz, which corresponds to residuals well below the expected experimental accuracy of 50 kHz. As mentioned in Table V, two unresolved K_a -doublets were excluded from the fit. The residuals are given in Table V and the adjusted rotational and centrifugal distortion constants are reported in Table VI. Only two of the sextic centrifugal distortion parameters, Φ_{KJ} and Φ_K , were determined with significance, and they must be considered as fitting terms. The others sextic terms were fixed to zero. The inertial defect $\Delta_0 = 0.061\,158\,u\text{\AA}^2$ is small and characteristic of a planar molecule.

The search of the spectra of the different isotopomers of silene (**Ib**→**Ig**) required a prediction of their rotational constants. The *ab initio* parameters given in Table III were sub-

TABLE V. Rotational frequencies of CH₂SiH₂ (in MHz).

$J_{K_a K_c}$	—	$J_{K_a K_c}$	ν_{obs}	$\Delta \nu'$
7 _{1,7}	—	6 _{1,6}	187 215.875	0.00
7 _{0,7}	—	6 _{0,6}	192 484.327	0.00
7 _{2,6}	—	6 _{2,5}	193 816.055	0.00
7 _{6,2}	—	6 _{6,1}	194 040.530	-0.00
7 _{6,1}	—	6 _{6,0}	194 040.530	-0.00
7 _{5,3}	—	6 _{5,2}	194 087.035	0.00
7 _{5,2}	—	6 _{5,1}	194 087.035	0.01
7 _{4,4}	—	6 _{4,3}	194 148.122 ^b	0.12
7 _{4,3}	—	6 _{4,2}	194 148.122 ^b	-0.12
7 _{3,5}	—	6 _{3,4}	194 241.720	0.02
7 _{3,4}	—	6 _{3,3}	194 275.481	-0.02
7 _{2,5}	—	6 _{2,4}	195 375.042	0.00
7 _{1,6}	—	6 _{1,5}	200 126.595	-0.00
8 _{2,7}	—	7 _{2,6}	221 404.516	-0.00
8 _{7,2}	—	7 _{7,1}	221 718.100	0.02
8 _{6,3}	—	7 _{6,2}	221 770.963	-0.00
8 _{5,4}	—	7 _{5,3}	221 831.488	0.00
8 _{4,5}	—	7 _{4,4}	221 915.119	0.01
8 _{4,4}	—	7 _{4,3}	221 915.794	-0.01
8 _{3,6}	—	7 _{3,5}	222 041.144	-0.00
8 _{3,5}	—	7 _{3,4}	222 108.683	-0.00
8 _{2,6}	—	7 _{2,5}	223 720.766	0.00
8 _{1,7}	—	7 _{1,6}	228 553.620	-0.00
9 _{2,8}	—	8 _{2,7}	248 953.356	0.00
9 _{7,3}	—	8 _{7,2}	249 440.464	-0.00
9 _{6,4}	—	8 _{6,3}	249 505.535	-0.00
9 _{5,5}	—	8 _{5,4}	249 583.055	0.00
9 _{5,4}	—	8 _{5,3}	249 583.055	-0.00
9 _{4,6}	—	8 _{4,5}	249 694.718	0.00
9 _{4,5}	—	8 _{4,4}	249 696.394	0.00
9 _{3,7}	—	8 _{3,6}	249 855.728	-0.00
9 _{3,6}	—	8 _{3,5}	249 979.273	-0.00
9 _{2,7}	—	8 _{2,6}	252 217.843	0.00
9 _{1,8}	—	8 _{1,7}	256 910.073	0.00
10 _{1,10}	—	9 _{1,9}	266 909.664	-0.00
10 _{0,10}	—	9 _{0,9}	272 768.018	-0.00
10 _{2,9}	—	9 _{2,8}	276 457.788	0.00
10 _{8,3}	—	9 _{8,2}	277 092.798	-0.016
10 _{7,4}	—	9 _{7,3}	277 165.559	0.004
10 _{6,4}	—	9 _{6,3}	277 244.764	0.001
10 _{5,6}	—	9 _{5,5}	277 342.599	0.012
10 _{5,5}	—	9 _{5,4}	277 342.599	-0.018
10 _{4,7}	—	9 _{4,6}	277 488.221	0.003
10 _{4,6}	—	9 _{4,5}	277 491.850	-0.001
10 _{3,8}	—	9 _{3,7}	227 684.334	0.034
10 _{3,7}	—	9 _{3,6}	277 895.430	0.004
11 _{0,11}	—	10 _{0,10}	299 137.991	0.003
11 _{2,10}	—	10 _{2,9}	303 913.153	-0.001
11 _{8,4}	—	10 _{8,3}	304 808.250	0.017
11 _{7,5}	—	10 _{7,4}	304 893.620	-0.008
11 _{6,6}	—	10 _{6,5}	304 989.150	-0.008
11 _{5,7}	—	10 _{5,6}	305 111.017	0.029
11 _{5,6}	—	10 _{5,5}	305 111.017	-0.047
11 _{4,8}	—	10 _{4,7}	305 296.902	-0.003
11 _{4,7}	—	10 _{4,6}	305 304.158	-0.003
11 _{3,9}	—	10 _{3,8}	305 524.813	-0.001
11 _{3,8}	—	10 _{3,7}	305 866.445	0.002
11 _{2,9}	—	10 _{2,8}	309 653.473	-0.004
11 _{1,10}	—	10 _{1,9}	313 360.908	-0.005
12 _{2,10}	—	11 _{2,9}	338 562.424	-0.001
12 _{1,11}	—	11 _{1,10}	341 427.245	-0.002
13 _{1,13}	—	12 _{1,12}	346 136.097	0.000
13 _{0,13}	—	12 _{0,12}	351 357.926	-0.008
13 _{2,12}	—	12 _{2,11}	358 658.812	0.002
13 _{11,3}	—	12 _{11,2}	359 922.317	-0.042

TABLE V. (Continued)

$J_{K_a K_c}$	←	$J_{K_a K_c}$	ν_{obs}	$\Delta\nu^a$
13 _{10,4}	←	12 _{10,3}	360 030.631	-0.012
13 _{9,5}	←	12 _{9,4}	360 136.846	0.019
13 _{8,6}	←	12 _{8,5}	360 244.471	0.004
13 _{7,7}	←	12 _{7,6}	360 359.916	-0.002
13 _{6,8}	←	12 _{6,7}	360 495.523	0.004
13 _{5,9}	←	12 _{5,8}	360 678.068 ^b	0.176
13 _{5,8}	←	12 _{5,7}	360 678.068 ^b	-0.190
13 _{4,10}	←	12 _{4,9}	360 964.197	-0.007
13 _{4,9}	←	12 _{4,8}	360 988.288	-0.002
13 _{3,11}	←	12 _{3,10}	361 228.987	-0.003
13 _{3,10}	←	12 _{3,9}	362 016.022	0.003
13 _{2,11}	←	12 _{2,10}	367 564.544	-0.002
13 _{1,12}	←	12 _{1,11}	369 366.943	-0.001
14 _{1,14}	←	13 _{1,13}	372 437.951	0.000
14 _{0,14}	←	13 _{0,13}	377 256.754	0.001
14 _{2,13}	←	13 _{2,12}	385 940.702	0.003
14 _{10,5}	←	13 _{10,4}	387 725.076	-0.026
14 _{9,6}	←	13 _{9,5}	387 843.698	0.000
14 _{8,7}	←	13 _{8,6}	387 965.597	0.003
14 _{7,8}	←	13 _{7,7}	388 098.726	-0.001
14 _{6,9}	←	13 _{6,8}	388 258.513	-0.003
14 _{5,10}	←	13 _{5,9}	388 478.190	0.051
14 _{5,9}	←	13 _{5,8}	388 478.807	-0.063
14 _{4,11}	←	13 _{4,10}	388 824.477	0.000
14 _{4,10}	←	13 _{4,9}	388 865.301	-0.004
14 _{3,12}	←	13 _{3,11}	389 084.169	-0.006
14 _{3,11}	←	13 _{3,10}	390 218.538	0.002
14 _{2,12}	←	13 _{2,11}	396 626.205	0.003
14 _{1,13}	←	13 _{1,12}	397 163.421	0.004
15 _{1,15}	←	14 _{1,14}	398 687.980	0.003
15 _{0,15}	←	14 _{0,14}	403 053.529	0.004
15 _{11,5}	←	14 _{11,4}	415 287.700	0.073
15 _{10,6}	←	14 _{10,5}	415 419.512	0.006
15 _{9,7}	←	14 _{9,6}	415 551.464	0.008
15 _{8,8}	←	14 _{8,7}	415 688.942	0.008
15 _{7,9}	←	14 _{7,8}	415 841.704	-0.002
15 _{6,10}	←	14 _{6,9}	416 028.751	0.004
15 _{5,11}	←	14 _{5,10}	416 290.767	0.038
15 _{5,10}	←	14 _{5,9}	416 292.061	-0.055
15 _{4,12}	←	14 _{4,11}	416 703.148	-0.003
15 _{4,11}	←	14 _{4,10}	416 769.720	-0.003
15 _{3,13}	←	14 _{3,12}	416 934.499	-0.003
15 _{3,12}	←	14 _{3,11}	418 523.212	0.006
15 _{2,13}	←	14 _{2,12}	425 710.887	0.001
15 _{1,14}	←	14 _{1,13}	424 799.595	0.002
16 _{1,16}	←	15 _{1,15}	424 888.185	0.004
16 _{0,16}	←	15 _{0,15}	428 777.249	-0.006
16 _{2,15}	←	15 _{2,14}	440 303.761	0.004
16 _{11,6}	←	15 _{11,5}	442 969.072	-0.011
16 _{10,7}	←	15 _{10,6}	443 113.854	0.006
16 _{9,8}	←	15 _{9,7}	443 260.152	-0.008
16 _{8,9}	←	15 _{8,8}	443 414.652	0.010
16 _{7,10}	←	15 _{7,9}	443 589.142	-0.008
16 _{6,11}	←	15 _{6,10}	443 806.745	0.012
16 _{5,12}	←	15 _{5,11}	444 116.497	-0.002
16 _{5,11}	←	15 _{5,10}	444 118.996	-0.020
16 _{4,13}	←	15 _{4,12}	444 600.275	-0.008
16 _{4,12}	←	15 _{4,11}	444 705.231	-0.002
16 _{3,14}	←	15 _{3,13}	444 773.969	-0.010
16 _{3,13}	←	15 _{3,12}	446 942.708	0.003
16 _{2,14}	←	15 _{2,13}	454 782.248	0.019
16 _{1,15}	←	15 _{1,14}	452 258.556	0.007
17 _{1,17}	←	16 _{1,16}	451 041.093	0.005
17 _{0,17}	←	16 _{0,16}	454 453.819	0.000
17 _{2,16}	←	16 _{2,15}	467 378.516	0.013

TABLE V. (Continued)

$J_{K_a K_c}$	←	$J_{K_a K_c}$	ν_{obs}	$\Delta\nu^a$
17 _{11,7}	←	16 _{11,6}	470 649.645	-0.034
17 _{10,8}	←	16 _{10,7}	470 808.139	0.018
17 _{9,9}	←	16 _{9,8}	470 969.874	0.004
17 _{8,10}	←	16 _{8,9}	471 142.881	0.008
17 _{7,11}	←	16 _{7,10}	471 341.355	-0.001
17 _{6,12}	←	16 _{6,11}	471 593.024	0.030
17 _{6,11}	←	16 _{6,10}	471 593.024	-0.041
17 _{5,13}	←	16 _{5,12}	471 956.265	0.007
17 _{5,12}	←	16 _{5,11}	471 960.639	-0.013
17 _{4,14}	←	16 _{4,13}	472 515.508	-0.005
17 _{4,13}	←	16 _{4,12}	472 676.143	0.004
17 _{3,15}	←	16 _{3,14}	472 596.131	-0.004

^a $\Delta\nu = \nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}$.^bFor these unresolved K_a -doublets, the frequencies were not included in the fit.

sequently corrected⁵⁵ by scaling them with factors obtained by comparing the *ab initio* constants of the parent silene with the experimental values:

$$X_{\text{scal}}^i = X_{\text{ab in}}^i \times (X_{\text{exp}}^p / X_{\text{ab in}}^p). \quad (1)$$

In this formula, X represents any rotational constant; the indices i and p refer to an isotopic substitution and to the parent molecule respectively; *scal*, *exp*, and *ab in* denote the scaled, experimental, and *ab initio* values. Without having any real theoretical basis, this method has often provided good estimates of the rotational constants, the accuracy being always better for the substitution of the heaviest atoms. The spectra were predicted by using the values of the centrifugal distortion constants obtained for the parent molecule.

All isotopic measurements were carried out with the two BWOs in the 340–475 GHz frequency range where the spectrometer was the most sensitive. Small scans of few hundred MHz were large enough to find and identify the most intense lines. They were used in a preliminary least-squares fit in order to refine the scaled molecular constants and to get better predictions. The agreement between these experimental constants and the scaled values confirms, if necessary, the identification of silene.

Except H₂CSiHD, all the observed isotopomers belong to the C_{2v} point group of symmetry. Those with two equivalent deuterium atoms display nuclear spin statistics different from that of the parent compound: The statistical weights are 15 for the *ee* and *eo* levels, and 21 for the *oo* and *oe* levels.

The three ²⁹Si substitutions were observed in natural abundance in the corresponding ²⁸Si parent species. Under our experimental conditions, only the most intense lines were detected: 27 transitions for H₂C²⁹SiH₂, 32 for H₂C²⁹SiD₂ and 20 for D₂C²⁹SiH₂ corresponding respectively to $K_a \leq 4$, $K_a \leq 6$ and $K_a \leq 5$. Concerning the three remaining observed isotopomers, 73 lines with $K_a \leq 10$ were measured for H₂CSiD₂, 70 with $K_a \leq 11$ for H₂CSiHD, and 48 with $K_a \leq 10$ for D₂CSiH₂. All these data were fitted to a standard Watson A -reduced Hamiltonian in the I' representation⁵⁴ with standard deviations varying from 8.5 to 20 kHz.

TABLE VI. Experimental molecular constants in MHz of seven isotopomers of silene in the ground vibrational state.

	$\text{H}_2\text{C}^{28}\text{SiH}_2$	$\text{H}_2\text{C}^{29}\text{SiH}_2$	$\text{H}_2\text{C}^{28}\text{SiHD}$	$\text{H}_2\text{C}^{28}\text{SiD}_2$	$\text{H}_2\text{C}^{29}\text{SiD}_2$	$\text{D}_2\text{C}^{28}\text{SiH}_2$	$\text{D}_2\text{C}^{29}\text{SiH}_2$
A	104 716.60(18)	104 716.54(24)	80 865.836(79)	63 852.718(38)	63 852.88(12)	77 446.61(09)	77 446.17(21)
B	14 786.7020(12)	14 667.2364(21)	14 051.0443(11)	13 471.860 83(94)	13 392.8447(38)	12 623.7769(18)	12 510.013(5)
C	12 936.2854(12)	12 844.7439(20)	11 949.052 47(85)	11 103.152 24(53)	11 049.4255(16)	10 837.6546(14)	10 753.696(39)
Δ_J	0.012 639 5(11)	0.012 461 5(19)	0.011 440 08(98)	0.009 999 60(84)	0.009 875 7(38)	0.009 033 7(98)	0.008 885 3(30)
Δ_{JK}	0.160 858 1(94)	0.159 750(35)	0.129 101(13)	0.142 982(15)	0.142 956(19)	0.094 832(15)	0.093 783(18)
Δ_K	1.908(70)	1.917(77)	1.607(15)	0.8069(46)	0.829(18)	0.952(11)	0.951(31)
δ_J	0.001 733 6(10)	0.001 695 6(19)	0.002 026 84(73)	0.002 027 68(54)	0.001 987 2(22)	0.001 451 77(92)	0.001 413 1(27)
δ_K	0.128 91(44)	0.127 77(49)	0.119 86(15)	0.111 951(61)	0.111 78(26)	0.084 795(94)	0.083 52(31)
Φ_{KJ}	-0.000 000 741(67)	-0.000 000 741 ^a	-0.000 007 49(10)	-0.000 001 30(12)	-0.000 001 30 ^a	0.000 001 54(9)	0.000 001 54 ^a
Φ_K	0.007 04(15)	0.007 04 ^a	0.003 538(85)	0.001 442(50)	0.001 442 ^a	0.002 83(11)	0.002 83 ^a
σ (kHz)	16.9	15.1	12.2	9.3	20.2	8.5	16.0
Number of lines	142	27	70	73	32	48	20

^aConstrained.

All the measured and calculated frequencies for the different isotopic substitutions are available as a supplementary publication for this paper.⁵⁶ The rotational constants and the centrifugal distortion parameters are reported in Table VI together with those of the parent molecule. For the ^{29}Si substitutions, the two determinable sextic centrifugal distortion constants were fixed to the values obtained for the corresponding ^{28}Si species.

The experimentally determined rotational constants are in very good agreement with the values calculated *ab initio*: The relative discrepancies vary between -0.14% and -0.22% for A , between 0.09% and 0.12% for B and between 0.06% and 0.08% for C .

Concerning the centrifugal distortion constants the agreement with the *ab initio* values is generally of the order of 5% or better, except for Δ_K for which it is 10% . This illustrates inter alia the high quality of the theoretical quadratic force field.

V. MOLECULAR STRUCTURE

Due to the high reactivity of the unsubstituted silaalkene I, its structure, particularly the length of the $\text{Si}=\text{C}$ double bond, could not be determined experimentally. The present

spectroscopic study of seven isotopomers of silene provides their accurate rotational constants and thereby enables a determination of the molecular structure.

To eliminate the most important part of the residual centrifugal distortion effects in the rotational constants, they were first transformed to the so-called Watson's determinable parameters A_0 , B_0 , and C_0 ^{54,57} which are given in Table VII. The theoretical rotation-vibration interaction constants which were deduced from the *ab initio* cubic force field (Table III) were combined with the experimental ground state rotational constants to yield the semiexperimental equilibrium rotational constants A_e , B_e , and C_e reported in Table VII. In this table, the corresponding equilibrium moments of inertia (conversion factor from Ref. 58) are also given together with the inertial defects Δ_0 and Δ_e . The equilibrium inertial defect should be zero for a planar molecule. The Δ_e values in Table VII are not exactly zero, but vary between $-0.003 80$ and $-0.006 85 \text{ u}\text{\AA}^2$ for the different isotopic substitutions. This is due to the fact that the equilibrium rotational constants are not purely experimental, but contain corrections from theoretical calculations. Nevertheless, the Δ_e values are very small, which proves the high quality of the theoretical rotation-vibration interaction constants derived from the *ab initio* cubic force field.

TABLE VII. Experimental rotational constants,^a equilibrium rotational constants, equilibrium moments of inertia and inertial defects (Δ_0 and Δ_e) for the seven observed isotopomers of silene.

	$\text{H}_2\text{C}^{28}\text{SiH}_2$	$\text{H}_2\text{C}^{29}\text{SiH}_2$	$\text{H}_2\text{C}^{28}\text{SiHD}$	$\text{H}_2\text{C}^{28}\text{SiD}_2$	$\text{H}_2\text{C}^{29}\text{SiD}_2$	$\text{D}_2\text{C}^{28}\text{SiH}_2$	$\text{D}_2\text{C}^{29}\text{SiH}_2$
A_0 (MHz)	104 716.63	104 716.56	80 865.859	63 852.738	63 852.90	77 446.63	77 446.19
B_0 (MHz)	14 786.6268	14 667.1621	14 050.9525	13 471.795 85	13 392.7799	12 623.7173	12 509.955
C_0 (MHz)	12 936.7328	12 845.1875	11 949.448 22	11 103.543 18	11 049.8157	10 837.9400	10 753.977
A_e (MHz)	105 459.63	105 459.56	81 325.859	64 142.738	64 142.90	77 943.63	77 943.19
B_e (MHz)	14 846.6268	14 727.1621	14 101.9525	13 517.795 85	13 438.7799	12 667.7173	12 552.955
C_e (MHz)	13 015.7328	12 924.1875	12 019.448 22	11 166.543 18	11 111.8157	10 887.9400	10 812.977
I_e^a ($\text{u}\text{\AA}^2$)	4.826 16	4.792 16	6.214 25	7.878 98	7.878 96	6.483 90	6.483 94
I_e^b ($\text{u}\text{\AA}^2$)	34 178 12	34 316 12	35 837 52	37 886 20	37 606 02	39 895 04	40 259 77
I_e^c ($\text{u}\text{\AA}^2$)	39.065 43	39.103 35	42 046 78	45 258 33	45 481 23	46 373 82	46 738 20
Δ_0 ($\text{u}\text{\AA}^2$)	0.061 158	0.061 18	0.075 89	0.086 50	0.086 49	0.070 94	0.070 92
Δ_e ($\text{u}\text{\AA}^2$)	-0.003 83	-0.004 93	-0.004 99	-0.006 85	-0.003 75	-0.005 13	-0.005 51

^aAfter centrifugal distortion corrections leading to the so-called Watson's determinable constants.

TABLE VIII. Experimental equilibrium structure of silene, H_2CSiH_2 and comparison with the *ab initio* geometry at the CCSD(T)/cc-pV(Q,T)Z level of theory.^a

	Experiment	<i>Ab initio</i>
Si=C	1.7039 (18) ^b	1.7043
C-H	1.0819 (12)	1.0824
Si-H	1.4671 (9)	1.4670
HCSi	122.00 (4)	122.06
HSiC	122.39 (3)	122.49

^aDistances are in Å and angles in degrees.

^bThe quoted accuracy corresponds to 15 standard deviations.

The equilibrium structure was deduced from a least-squares fit of the equilibrium rotational constants. These constants were weighted according to an estimate of the accuracy of the theoretical $X_e - X_0$ values where X denotes A , B , or C . This gave an extremely well-behaved fit with a very low condition number ($\chi = 16$) and low standard deviations (typically less than 0.0002 Å for the distances and less than 0.015° for the angles) indicating that the derived structure is likely to be very reliable. To check the sensitivity of the results to the weighting scheme, the iteratively reweighted least-squares method was used with the Tukey's biweight estimate.⁵⁹ The objective of this method is to find suitable weights to compensate for the deficiencies of the model (i.e., inaccuracy of the calculated rovibrational corrections). The derived structure was identical to that obtained with the standard weighted least-squares method but with still smaller standard deviations. The assignment of error limits to the refined parameters is a difficult task because the least-squares fit gives small standard deviations which are certainly too optimistic. The final results are still affected by small systematic errors (on rovibrational corrections) which are not properly taken into account in the least-squares procedure. The experimental equilibrium bond lengths and angles are given in Table VIII with an uncertainty corresponding to 15 standard deviations which seems to be a reasonable estimate of the possible error. These values are in exceptionally good agreement with the CCSD(T)/cc-pV(Q,T)Z theoretical results. Such a high-level correlated *ab initio* calculation with a very large basis set is expected to provide reliable geometries that are accurate to a few thousandths of an angstrom in bond length and to a few tenths of a degree in bond angles.^{40,60,61} Here, the agreement with experiment is even better than expected, i.e., about 0.0005 Å in bond lengths and 0.1° in bond angles.

VI. DISCUSSION

The goal of this work was not only the characterization of silene in the gas phase but also the determination of the equilibrium structure without any additional constraints. The agreement between experiment and theory is remarkable and demonstrates the quality of the CCSD(T)/cc-pV(Q,T)Z theoretical treatment for this type of molecule.

An early CISD calculation in 1986 by Colvin *et al.*¹² with a standard DZP basis set already gave accurate Si=C and C-H bond lengths of 1.703 and 1.083 Å, respectively,

but the Si-H bond length (1.459 Å) was too short by 0.008 Å. The current CCSD(T) calculations with a TZ2Pf basis set overestimate the Si=C double bond length, but predict the correct value when using the larger cc-pV(Q,T)Z or cc-pVQZ basis. Concerning the C-H and Si-H bond lengths, the theoretical results for silene are similar to those obtained for $\text{H}_2\text{C}=\text{S}$ and SiH_4 : the C-H bond length is slightly underestimated at the CCSD(T)/TZ2Pf level, while the Si-H bond length is overestimated. Both in silene and in silane, CCSD(T)/cc-pVQZ gives Si-H bond lengths that are too short by about 0.005 Å whereas the CCSD(T)/cc-pV(Q,T)Z predictions are essentially correct. In general, for bond lengths, the best theoretical values compared to experiment are obtained at the CCSD(T)/cc-pV(Q,T)Z level of theory. The same holds for the bond angles, even though they are well calculated also at lower levels of theory (see Table I).

The experimental determination of the Si=C double bond length in the parent molecule of the silaalkene family is important for reference purposes. The obtained value is in good agreement with the Si=C bond length measured by x-ray crystallography in $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{I}(\text{SiMe}_2\text{Bu}_2)$: 1.702 Å.^{62,63} Larger differences are found in the tetrahydrofuran adduct where the Si=C bond is longer, 1.747 Å,⁶⁴ and in $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{I}$ -adamantyl where it is still longer, 1.764 Å.³ In this last case, the variation is probably due to the bulky 1-adamantyl substituent which twists the double bond by 14.6° and thereby lengthens it.^{11,65} Two measurements of the Si=C double bond length have been made on DMSE (1,1-dimethylsilaethylene), one by microwave spectroscopy which led to a value of 1.692(3) Å,¹⁹ which is 0.012 Å less than our value in silene, and another one obtained by electron diffraction yielding a surprisingly large value of $r_g(\text{Si}=\text{C}) = 1.83(4)$ Å.⁶⁶ This difference cannot be explained only by the fact that electron diffraction does not lead to the true r_e structure but to the r_g one, which corresponds to bond lengths and angles at thermal equilibrium; the r_e bond length should be smaller than r_g by only 0.01–0.02 Å.⁶⁶ The two CH_3 substituents could increase the Si=C bond length, but certainly by much less than 0.1 Å. The early electron diffraction measurement⁶⁶ has been strongly criticized by Schaefer.¹¹ We agree with this criticism. The microwave-based structure of DMSE cannot be used as a reference for the Si=C double bond length because only the parameters of the planar C_2SiC skeleton were determined from the three rotational constants while all other structural parameters were constrained to their *ab initio* predictions.

In a recent paper, Izuha *et al.*⁶⁷ reported the first measurement of the millimeter-wave spectrum of silylidene, H_2CSi , and they estimated the C=Si bond length, 1.695(9) Å, which is in good agreement with our result for silene.

As expected, the Si=C double bond in silene, $r_e(\text{Si}=\text{C}) = 1.704(1)$ Å, is longer than the C=C double bond in ethylene, $r(\text{C}=\text{C}) = 1.3307(3)$ Å,⁶⁸ but shorter than the Si=Si bond in dibridged disilyne, $r(\text{Si}=\text{Si}) = 2.215$ Å,⁶⁹ or in monobridged disilyne, $r(\text{Si}=\text{Si}) = 2.119$ Å.⁷⁰ Even though these bridged molecules belong to the class of non-classical electron deficient compounds where the lines con-

necting neighboring atoms do not represent electron-pair bonds, the Si=Si bond lengths are comparable to that calculated in the lowest-energy C_{2h} isomer of H₂Si=SiH₂ (2.16 Å)⁷¹ and look like double bonds.

The Si=C double bond, $r(\text{Si}=\text{C}) = 1.704(1) \text{ \AA}$ is significantly shorter than the Si-C single bond: in methylsilane, Wong *et al.*⁷² measured a Si-C bond length of 1.864(1) Å. However, this shortening is less pronounced than the shortening of the C-C bond: Harmony⁷³ has determined the length of the C-C single bond in ethane, 1.522(2) Å, and the C=C double bond length in ethylene is 1.331(1) Å.⁶⁸ This difference between the CC and the SiC bonds may be explained by the following argument:⁷⁴ the *s* and *p* orbitals of carbon have a comparable extension and can easily form hybrid orbitals; on the contrary, in silicon, the *p* orbitals are substantially more diffuse than the *s* orbitals and hybridization is not so efficient; therefore, the shortening of the double bond is not so pronounced.

For the C-H bond length (1.0819 Å) and the ∠HCSI angle (122.00°) in silene, there are significant but very small differences from ethylene, $r(\text{CH}) = 1.0809(3) \text{ \AA}$ and ∠CCH = 121.44(3)°.⁶⁸ The Si-H bond length (1.4671 Å) in silene is significantly shorter than in SiH₄ where it is 1.4732(2) Å.⁵² This shortening is quite similar to the behaviour of the C-H bond length (1.0819 Å) which is 1.086 Å in CH₄.⁷⁵

The short lifetime measured for silene confirms the results of Maier, Mihm, and Reisenauer.^{4,5} The IR absorptions due to silene in an Ar-matrix at 10 K disappeared when the temperature was increased up to 35 K, and they also disappeared when the matrix was irradiated in the UV at 254 nm. The observed lifetime definitively rules out the possibility of trapping and storing silene for several months at -196 °C as reported by Auner and Grobe.⁷⁶

Maier *et al.*⁵ suggested that through the irradiation at 254 nm, silene was transformed into methylsilylene CH₃SiH. This can explain the weakness of the signal observed when silene was produced by photolysis of SBO at 193 nm. We plan to study in the near future the conversion of silene to methylsilylene in the gas phase and to measure the millimeter-wave spectrum of this compound.

VII. CONCLUSION

Unsubstituted silene was produced for the first time in the gas phase by pyrolysis of SBO. The observation of the millimeter-wave spectra of seven isotopomers and the theoretical calculation of the rovibrational interaction parameters led to the determination of the equilibrium structure of this molecule. The geometry parameters obtained are in exceptionally good agreement with their *ab initio* counterparts determined at the CCSD(T)/cc-pV(Q,T)Z level of theory. The yield of silene was lower when SCB was pyrolyzed, and much lower when DSCB was used. A photolysis experiment allowed the measurement of the lifetime of silene in the gas phase at low pressure.

ACKNOWLEDGMENTS

The Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne is "Unité de Recherche Associée au CNRS". The experimental part of the research performed in Lille was partially supported by the CNRS (GDR "Physico-Chimie des Molécules Interstellaires et des Grains" and PN PCMI) and by the CERLA. The Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications is supported by the Ministère chargé de la Recherche, by the Région Nord-Pas de Calais, and by the Fonds Européens de Développement Economique des Régions. The theoretical work at Zürich was supported by the Schweizerischer Nationalfonds. The work done in Wuppertal was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft and the Fonds der Chemie. Cooperation between Lille and Wuppertal benefitted from a grant by DAAD and APAPE within the bilateral PROCOPE frame. The VW-Stiftung supported the cooperation between Wuppertal and Prague.

¹G. Raabe and J. Michl, *Chem. Rev.* **85**, 419 (1985).

²L. E. Gusel'nikov and N. S. Nametkin, *Chem. Rev.* **79**, 529 (1979).

³A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. Krishna, M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y. M. Chang, and W. Wong-Ng, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5667 (1982).

⁴G. Maier, G. Mihm, and H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* **93**, 615 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 597 (1981).

⁵G. Maier, G. Mihm, and H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* **117**, 2351 (1984).

⁶P. Rosmus, H. Bock, B. Solouki, G. Maier, and G. Mihm, *Angew. Chem.* **91**, 616 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 598 (1981).

⁷H. B. Schlegel and S. Wolfe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 246.

⁸J. D. Goddard, Y. Yoshioka, and H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7644 (1980).

⁹Y. Yoshioka and H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 7366 (1981).

¹⁰M. Hanamura, S. Nagase, and K. Morokuma, *Tetrahedron Lett.* **22**, 1813 (1981).

¹¹H. F. Schaefer III, *Acc. Chem. Res.* **15**, 283 (1982).

¹²M. E. Colvin, J. Kobayashi, J. Bicerano, and H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **85**, 4563 (1986).

¹³S. K. Shin, K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, and W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 24 (1988).

¹⁴R. S. Grev, G. E. Scuseria, A. C. Scheiner, H. F. Schaefer III, and M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 7337 (1988).

¹⁵J. A. Boatz and M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.* **94**, 7331 (1990).

¹⁶M. D. Allendorf and C. F. Melius, *J. Phys. Chem.* **96**, 428 (1992).

¹⁷E. T. Seidl, R. S. Grev, and H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 3643 (1992).

¹⁸H. Jacobsen and T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 3667 (1994).

¹⁹H. S. Gutowsky, J. Chen, P. J. Hajduk, J. D. Keen, C. Chuang, and T. Emilsson, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 4747 (1991).

²⁰S. Bailleux, M. Bogey, J. Breidung, H. Bürger, R. Fajgar, Y. Liu, J. Pola, M. Senzlober, and W. Thiel, *Angew. Chem.* **108**, 2683 (1996); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **35**, 2513 (1996).

²¹J. Thiem, H. Mohn, and A. Heising, *Synthesis* **1985**, 775.

²²J. Laane, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1144 (1967).

²³E. Gallinella and P. Mirone, *J. Labelled Compounds* **7**, 183 (1971).

²⁴M. Senzlober, Ph.D. thesis, University of Wuppertal, 1997.

²⁵J. L. Destombes, C. Demuyneck, and M. Bogey, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **324**, 147 (1988).

²⁶M. Bogey, H. Bolvin, M. Cordonnier, C. Demuyneck, and J. L. Destombes, *J. Chem. Phys.* **100**, 8614 (1994).

²⁷M. Bogey, S. Civiš, B. Delcroix, C. Demuyneck, A. F. Krupnov, J. Quiger, M. Yu. Tretyakov, and A. Walters, *J. Mol. Spectrosc.* **182**, 85 (1997).

²⁸S. Bailleux, M. Bogey, C. Demuyneck, J. L. Destombes, and A. Walters, *J. Chem. Phys.* **101**, 2729 (1994).

²⁹C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).

³⁰C. Möller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).

³¹C. D. Purvis III and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **76**, 1910 (1982).

- ¹² K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, and M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479 (1989).
- ¹³ A. D. McLean and G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **72**, 5639 (1980).
- ¹⁴ D. E. Woon and T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993).
- ¹⁵ T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **55**, 716 (1971).
- ¹⁶ T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- ¹⁷ D. E. Woon and T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **99**, 1914 (1993).
- ¹⁸ K. A. Peterson, R. A. Kendall, and T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **99**, 1930 (1993).
- ¹⁹ T. J. Lee and P. R. Taylor, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **23**, 199 (1989).
- ²⁰ T. J. Lee and G. E. Scuseria, in *Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy*, edited by S. R. Langhoff (Kluwer, Dordrecht, 1995), p. 47.
- ²¹ A. Komornicki, GRADSCF: An *ab initio* Gradient Program System, Version 9.5, Polyatomics Research Institute, Mountain View, CA, 1988.
- ²² M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. W. Wong, J. B. Foresman, M. A. Robb, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, and J. A. Pople, GAUSSIAN 92/DFT, Revision G.2, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1993.
- ²³ J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, W. J. Lauderdale, and R. J. Bartlett, *Intern. J. Quantum Chem. Symp.* **26**, 879 (1992).
- ²⁴ MOLPRO94 is a package of *ab initio* programs written by H.-J. Werner and P. J. Knowles, with contributions from J. Almlöf, R. D. Amos, M. J. O. Deegan, S. T. Elbert, C. Hampel, W. Meyer, K. A. Peterson, R. M. Pitzer, A. J. Stone, and P. R. Taylor.
- ²⁵ C. Hampel, K. A. Peterson, and H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **190**, 1 (1992).
- ²⁶ W. Schneider and W. Thiel, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 367 (1989).
- ²⁷ I. M. Mills, in *Molecular Spectroscopy: Modern Research*, edited by K. Narahari Rao and C. W. Mathews (Academic, New York, 1972), Vol. 1, p. 115.
- ²⁸ D. A. Clabo, Jr., W. D. Allen, R. B. Remington, Y. Yamaguchi, and H. F. Schaefer III, *Chem. Phys.* **123**, 187 (1988).
- ²⁹ W. Schneider, Ph.D. Thesis, Wuppertal, 1989, and references contained therein.
- ³⁰ W. Thiel, *Mol. Phys.* **68**, 427 (1989).
- ³¹ J. H. Callomon, E. Hirota, T. Iijima, K. Kuchitsu, and W. J. Lafferty, in *Structure Data of Free Polyatomic Molecules*, Landolt-Börnstein, New Series, Vol. II/15, edited by K.-H. Hellwege and A. M. Hellwege (Springer, Berlin, 1987).
- ³² H. Bürger and A. Rahner, in *Vibrational Spectra and Structure*, edited by J. R. Durig (Elsevier, Amsterdam, 1990), Vol. 18, p. 217.
- ³³ D. E. Woon and T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **103**, 4572 (1995).
- ³⁴ J. K. G. Watson, in *Vibrational Spectra and Structure*, edited by J. R. Durig (Elsevier, Amsterdam, 1977), Vol. 6, p. 2.
- ³⁵ M. Bogey, C. Demuyneck and J. L. Destombes, *Chem Phys Lett* **125**, 383 (1986).
- ³⁶ See AIP document No. PAPS JCPSA-106-10016-9 for 9 pages of lists of rotational frequencies for various isotopic substitutions of silene. Order by PAPS number and journal reference, from American Institute of Physics, Physics Auxiliary Publication Service, Carolyn Gehlbach, 500 Sunnyside Boulevard, Woodbury, New York 11797-2999. Fax: 516-576-2223, e-mail: paps@aip.org. The price is \$1.50 for each microfiche (98 pages) or \$5.00 for photocopies of up to 30 pages. Airmail additional. Make checks payable to the American Institute of Physics.
- ³⁷ W. H. Kirchoff, *J. Mol. Spectrosc.* **41**, 333 (1972).
- ³⁸ G. Graner, C. Rossetti, and D. Bailly, *Mol. Phys.* **58**, 627 (1986).
- ³⁹ L. C. Hamilton, in *Regression with Graphics* (Duxbury, Belmont, California, 1992).
- ⁴⁰ J. E. Boggs, in *Accurate Molecular Structures*, edited by A. Domenicano and I. Hargittai (Oxford University, Oxford, 1992), p. 322.
- ⁴¹ P. Botschwina and S. Schmatz, in *The Structure, Energetics and Dynamics of Organic Ions*, edited by T. Baer, C. Y. Ng and I. Powis (Wiley, New York, 1996), p. 1.
- ⁴² N. Wiberg, G. Wagner, and G. Müller, *Angew. Chem.* **97**, 220 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 229 (1985).
- ⁴³ N. Wiberg and G. Wagner, *Chem. Ber.* **119**, 1467 (1986).
- ⁴⁴ N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, and J. Riede, *J. Organomet. Chem.* **271**, 381 (1984).
- ⁴⁵ Y. Apeloig and M. Karmi, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 6676 (1984).
- ⁴⁶ P. G. Mahaffy, G. Gutowsky, and L. K. Montgomery, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2854 (1980).
- ⁴⁷ M. Izuha, S. Yamamoto, and S. Saito, *J. Chem. Phys.* **105**, 4923 (1996).
- ⁴⁸ J. M. L. Martin and P. R. Taylor, *Chem. Phys. Lett.* **248**, 336 (1996).
- ⁴⁹ M. Bogey, H. Bolvin, M. Cordonnier, C. Demuyneck, J. L. Destombes, and A. G. Császár, *J. Chem. Phys.* **100**, 8614 (1994).
- ⁵⁰ M. Cordonnier, M. Bogey, C. Demuyneck, and J. L. Destombes, *J. Chem. Phys.* **97**, 7984 (1992).
- ⁵¹ R. S. Grev, *Adv. Organomet. Chem.* **33**, 125 (1991).
- ⁵² M. Wong, I. Ozier, and W. L. Meerts, *J. Mol. Spectrosc.* **102**, 89 (1983).
- ⁵³ M. D. Harmony, *J. Chem. Phys.* **93**, 7522 (1990).
- ⁵⁴ W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **96**, 262 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 272 (1984).
- ⁵⁵ D. L. Gray and A. G. Robiette, *Mol. Phys.* **37**, 1901 (1979).
- ⁵⁶ N. Auner and J. Grobe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **459**, 15 (1979).

Ab initio study and millimeter-wave spectroscopy of P₂O

Stéphane Bailleux, Marcel Bogey,^{a)} Claire Demuynck, Jean-Luc Destombes, and Yuyan Liu^{b)}

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications, Université des Sciences et Technologies de Lille, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Attila G. Császár

Department of Theoretical Chemistry, Eötvös Loránd University, H-1518 Budapest 112, P.O. Box 32, Hungary

(Received 7 April 1997; accepted 26 June 1997)

The millimeter-wave spectrum of P₂O produced by reacting P₄ vapor with atomic or molecular oxygen directly inside the absorption cell has been observed in 13 vibrational states. Reliable identification of the various vibrationally excited states has been achieved with the help of high-level *ab initio* calculations resulting in accurate geometric data and an anharmonic force field. Careful analysis of the vibrational levels observed resulted in 13 sets of rotational and centrifugal distortion parameters, which have been used, in turn, to determine the equilibrium rotational, quartic centrifugal distortion, and rovibrational interaction constants of P₂O. The $2\nu_1 - \nu_3$ Fermi resonance has been analyzed. © 1997 American Institute of Physics. [S0021-9606(97)01137-9]

I. INTRODUCTION

Interest in the gas-phase chemistry of phosphorus is related to environmental preoccupations,¹ its role in interstellar and circumstellar chemistry,²⁻⁴ and problems concerning the mechanism of its chemical oxidation.^{5,6} Accordingly, a number of experimental⁷⁻¹⁵ and theoretical¹⁶⁻²⁷ studies have been devoted to the characterization of small phosphorus-containing molecules.

Until quite recently, it was customary to regard the bonding properties of first row elements as normal and to consider the structural behavior of their heavier analogs as "abnormal." It is now well established that perhaps the higher row elements behave normally and those from the first row are anomalous.²⁸ To aid structural comparison of first- and related second-row compounds, several high resolution spectroscopic studies have been performed in Lille on small molecules (HNSi,²⁹ Si₂H₂,^{30,31} H₂SiO,³² and H₂CSiH₂).³³

Diphosphorus oxide, P₂O, is related to the well characterized molecule N₂O.³⁴ In the 1990's, several studies using various techniques of molecular electronic structure theory have been published on P₂O.²²⁻²⁷ Lohr²² investigated the structural isomers of several gaseous diphosphorus oxides (P₂O_x, x=1-5) at introductory self-consistent-field (SCF) levels. Energy calculations performed at the SCF and fourth-order Møller-Plesset [(MP4)(SDTQ)] levels established the linear form of P₂O ($\tilde{X}^1\Sigma^+$) to be considerably more stable than the triangular form (¹A₁) with electron correlation stabilizing the linear form. Both the linear and the triangular isomers appeared to be minima on the potential energy surface (PES) of P₂O. Jarrett-Sprague and co-workers²³ determined optimized geometries and harmonic vibrational frequencies of several P_xO_y compounds at the SCF and MP2

levels. Scaling of the quadratic force fields within the scaled quantum mechanical (SQM) force field scheme^{35,36} has also been attempted resulting in rather accurate frequency predictions. Davy *et al.*,²⁴ within the framework of a high-level theoretical study of HP₂O⁺, reported detailed structural and energetic results on the $\tilde{X}^1\Sigma^+$, ¹A₁, and ³B₂ electronic states of P₂O. Ornellas and Aquino²⁵ employed multireference configuration interaction (MR-CI) calculations for the study of the singlet state of P₂O and examined several dissociation channels, as well. Blaszkowski and Nascimento²⁶ used the generalized valence bond (GVB) and GVB-CI techniques in a detailed investigation of the nature of the chemical bonds in P₂O. Both studies concluded that the existence of a fully repulsive ³Π excited electronic state which crosses the ground state PES at relatively low energy would provide a dissociation channel for the molecule at higher temperatures and thus explains the failure to detect P₂O under normal circumstances. Aquino and Taylor²⁷ characterized P₂O⁺ by means of *ab initio* calculations and reported bond lengths, harmonic frequencies, and dissociation energies for the linear form of P₂O. In this latter work, some calculations have been performed at the cc-pVTZ CCSD(T) level employed extensively in this study.

P₂O was first detected in a matrix,^{10,11} where it was formed through a reaction between oxygen atoms and white phosphorus P₄. Using a similar technique of production, Qian *et al.*¹⁵ observed some *P* and *R* infrared lines of this molecule in the gas phase. Recently, more extensive measurements of the ν_3 and $\nu_3 + \nu_2 \leftarrow \nu_2$ band were performed as described in the accompanying article.³⁷

In this article, we present accurate measurements of the rotational spectra of P₂O, produced by a chemiluminescent reaction between the vapor of white phosphorus P₄ and atomic or molecular oxygen, in various vibrational states. Identification of the spectral lines observed proved to be impossible without the help provided by *ab initio* calculations resulting on equilibrium geometry and the anharmonic force field of the molecule.

^{a)}Electronic mail: marcel@lsh.univ-lille.fr

^{b)}Permanent address: Wuhan Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences, P.O. Box 71010, Wuhan 430071, P. R. China.

II. EXPERIMENTAL AND THEORETICAL DETAILS

Since the millimeter-wave spectrometer used in this study and its improvements have been described in detail previously,^{30,38} only the most relevant aspects of these experiments will be discussed here.

Up to 340 GHz, the millimeter-wave power was obtained by harmonic generation from phase-locked Varian klystrons using Schottky barrier diodes mounted in a commercial Custom Microwave multiplier. Above 340 GHz, two Thomson CSF backward-wave oscillators (BWO) emitting in the 340–475 GHz frequency range have been employed. They were phase locked on the emission of a 12–18 GHz Giga Instrument synthesizer. The high output level of these BWO allowed an improved sensitivity in this frequency range, typically 10^{-8} cm⁻¹ for a 10 Hz bandwidth. Detection of the spectral lines has been achieved with a helium cooled InSb detector from QMC Instrument. Source modulation at 40 kHz and lock-in detection at 80 kHz provided a second derivative line shape. A Hewlett–Packard microcomputer ensured frequency scanning, data acquisition, signal processing, and frequency measurement. Under these conditions, the estimated experimental error on the frequency measurement appears to be less than 50 kHz, except for lines with a very poor signal-to-noise ratio.

The absorption cell consisted of a 2 m long, 5 cm i.d. pyrex tube connected on one side to the vacuum pumping system, and on the other side to a cross-shaped glass part. Both ends of the cell were closed by two Teflon windows at Brewster incidence to reduce standing waves. Oxygen was introduced through one side arm of the cross-shaped part, equipped with a 2450 MHz cavity. P₄ vapor seeded in an argon flow was injected through the opposite side arm. Solid white phosphorus cut into small pellets, typical size $3 \times 3 \times 3$ mm³, was stored in a glass container and used without heating, the P₄ vapor pressure being of the order of $3\text{--}4 \times 10^{-2}$ mbar at room temperature. The white phosphorus had to be changed regularly, due to contamination and surface oxidation. The mixing region of the cell could be cooled by flowing liquid nitrogen through a rubber tube wound around it.

In our first experimental setup, atomic oxygen was produced by a 2450 MHz discharge in O₂. It was mixed with P₄ and Ar, the cell being cooled by liquid nitrogen. This cooling was not essential but led to a better signal-to-noise ratio. A moderate microwave power of the order of 30–40 W was coupled to the oxygen plasma. Under these conditions, the optimum partial pressures were 7×10^{-3} mbar O₂ and 8×10^{-2} mbar P₄+Ar. During the second set of experiments, the strongest absorption signals of P₂O have been observed without microwave discharge and without cooling: molecular oxygen with slightly increased partial pressure up to 10^{-2} mbar was simply mixed in the cell with white phosphorus vapor and argon. In the mixing region, a chemiluminescence was observed. During these experiments, a orange-red deposit has been observed on the inner surface of the cell. The absorption signals of P₂O critically depended on the experimental conditions: flow speed, partial pressures, and

deposits inside the cell. In all cases, P₂O was produced in low concentration and the experimental conditions had to be adjusted very carefully in order to make the detection of the spectral lines belonging to P₂O possible, even if, with a calculated dipole moment of nearly 1.7 D, the line intensities should be rather large.

The basis sets selected for this study include the TZ2P and QZ2P basis sets of Ahlrichs,³⁹ and the cc-pVTZ basis set of Dunning and co-workers.⁴⁰ Only the pure spherical components of the basis functions have been employed. Electronic wave functions have been determined at several different levels: self-consistent-field restricted Hartree–Fock (SCF),^{41,42} second-order Møller–Plesset (MP2),⁴³ coupled-cluster singles and doubles (CCSD),⁴⁴ the CCSD level including a perturbative estimation of connected triples,⁴⁵ abbreviated as CCSD(T), and a density functional theory (DFT) approximation usually abbreviated as B3LYP.^{46,47} Geometry optimizations have been performed employing analytic geometric first derivatives at all levels. No orbitals have been kept frozen during the calculations. All *ab initio* computations have been performed with the program systems ACESII⁴⁸ and GAUSSIAN94.⁴⁷

III. THEORETICAL STRUCTURAL RESULTS

Calculated geometries of the two different stable forms of P₂O, linear and triangular, are presented in Table I, together with relative energy estimates of the two forms. The anharmonic (quartic) force field of P₂O, determined at the cc-pVTZ CCSD(T) level of *ab initio* theory, is presented in Table II both in an internal coordinate and in a normal coordinate representation (the latter for ³¹P₂¹⁶O). It has been obtained from altogether 19 analytic force calculations at distorted geometries employing the {stre, stre, bend} set of internal coordinates and displacement sizes of ± 0.02 Å and 0.02 rad. The reference geometry chosen for the force field calculation corresponds to the optimized equilibrium geometry obtained at the same level [cc-pVTZ CCSD(T)] for two reasons: (a) to avoid the difficulties⁴⁹ arising from the choice of a nonstationary reference geometry; and (b) it has been demonstrated several times^{50,51} that at this level of theory there is a particularly advantageous error cancellation resulting in apparently highly accurate (anharmonic) force fields and subsequent vibrational frequency predictions. The cc-pVTZ CCSD(T) quartic force field determined should give^{50–53} a very good representation of the electronic ground state potential energy surface (PES) of P₂O around the true equilibrium structure. Breakdown of the Born–Oppenheimer approximation, on which the concepts of geometry and PES are based, as well as neglect of relativistic effects during the calculations, are expected to produce only marginal changes in the force constants. Therefore, almost all remaining errors in the force field should be assigned to core-core and core-valence correlation effects, not considered explicitly in this study. These have repeatedly been shown^{51,52} to be very important when the calculated anharmonic force field was to approach the ultimate computational result. *Ab initio* values for the equilibrium and ground state rotational constant, the

TABLE I. Theoretical structural results ($r/\text{\AA}$) and relative energies ($\Delta E/\text{cm}^{-1}$) of the linear ($\tilde{X}^1\Sigma^+$) and triangular (1A_1) forms of P₂O.^a

Method	Linear		Triangular		ΔE	Reference
	$r(\text{PP})$	$r(\text{PO})$	$r(\text{PP})$	$r(\text{PO})$		
3-21G* SCF	1.841	1.452	1.934	1.736	1699	22
6-31G* SCF	1.852	1.446	1.939	1.726	1876	22
TZ2P/DZP SCF	1.854/1.851	1.438/1.446	1.933/1.937	1.717/1.721	4370/2921	24
cc-pVTZ B3LYP	1.896	1.480	1.977	1.755	3746	this work
6-31G* MP2	1.922	1.503	2.012	1.776	3643	23
cc-pVTZ MP2	1.920	1.490	2.001	1.762	5120	this work
DZP CASSCF	1.904	1.497	2.035	1.784	4633	24
TZP CASSCF	1.915	1.510	27
TZ2P/DZP CISD	1.878/1.874	1.459/1.477	1.960/1.963	1.741/1.747	3768/2515	24
DZP CCSD	1.894	1.485	1.995	1.764	1870	24
TZ2P CCSD(T)	1.918	1.483	2.017	1.760	3852	this work
QZ2P CCSD(T)	1.916	1.485	2.012	1.754	3149	this work
cc-pVTZ CCSD(T)	1.904	1.481	1.998	1.751	3638	this work

^aThe relative energies are given as $E(\text{triangular})-E(\text{linear})$.

centrifugal distortion constant, the rotation-vibration parameters, and the l -type doubling constant are given in Table III. Harmonic vibrational frequencies and vibrational anharmonicity constants are presented in Table IV. Precision of the quartic force field of P₂O determined can be appreciated from the following: (a) the two measured³⁷ vibrational levels of P₂O (see Table IV) are reproduced with an average error of only 1.1 cm⁻¹; and (b) the accuracy is comparable for the prediction of the only two spectroscopic constants available experimentally, the quartic centrifugal distortion constant D_J (Table III), and the vibrational anharmonicity constant x_{23} (Table IV).

TABLE II. Complete quartic force field of P₂O.^a

Constant	In internal coordinates	Constant	In normal coordinates
$f_{RR}(\text{PP})$	5.210	ω_1	658.3
f_{Rr}	-0.050	ω_2	211.5
$f_{rr}(\text{PO})$	9.544	ω_3	1295.7
f_{aa}	0.314	ϕ_{111}	-145.2
f_{RRR}	-26.301	ϕ_{113}	45.7
f_{RRr}	0.160	ϕ_{122}	50.0
f_{Rrr}	-0.135	ϕ_{133}	-127.7
f_{rrr}	-61.084	ϕ_{223}	173.7
f_{aaR}	-0.910	ϕ_{333}	-339.9
f_{aar}	-0.364	ϕ_{1111}	26.1
f_{RRRR}	101.297	ϕ_{1113}	-10.8
f_{RRRr}	0.672	ϕ_{1122}	-12.1
f_{RRrr}	0.359	ϕ_{1133}	12.4
f_{Rrr}	0.960	ϕ_{1223}	-11.7
f_{rrr}	327.171	ϕ_{1333}	21.2
f_{aaRR}	0.527	ϕ_{2222}	81.7
f_{aaRr}	0.990	ϕ_{2233}	-78.2
f_{aarr}	0.022	ϕ_{3333}	94.9
f_{aaaa}	0.389		

^aUnits of the internal coordinate force constants are consistent with the energy measured in aJ , the stretching motions (r and R) in \AA , and the bending motions (α) in rad. The normal coordinate force constants in cm^{-1} refer to $^{31}\text{P}_2^{16}\text{O}$. The force field has been determined at the cc-pVTZ CCSD(T) level.

IV. EXPERIMENTAL OBSERVATIONS

During the first searches for the rotational spectrum of P₂O, using the reaction between P₄ and atomic oxygen to produce the molecule, we scanned a range of a few GHz around the frequency of the $J=26-25$ line deduced from the rotational constant of Qian *et al.*¹⁵ ($f \approx 199\,530$ MHz). After several unsuccessful attempts, a line was observed at 201 560.541 MHz when the cell was cooled to liquid nitrogen temperature. The identification of this line was confirmed by the observation of many other transitions for different J values: 25 lines were measured between 178 GHz and 473 GHz corresponding to J between 22 and 60. The rotational frequencies observed are given in Table V. A

TABLE III. Geometries (R and r), dipole moment (μ), rotational constants (B), vibration-rotation interaction constants (α), centrifugal distortion constants (D and H), and rotational l -type doubling constants (q) for $\tilde{X}^1\Sigma^+$ of $^{31}\text{P}_2^{16}\text{O}$.

Parameter	Experiment		
	cc-pVTZ CCSD(T)	This work	Ref. 37
$R_e(\text{PP})(\text{\AA})$	1.9044		
$r_e(\text{PO})(\text{\AA})$	1.4806		
μ (debye)	1.67		
B_e (MHz)	3846.04	3917.9729(57) ^a	
B_0 (MHz)	3837.34	3907.669 25(18)	3907.62(17)
α_1 (MHz)	11.21	12.6651(28)	
α_2 (MHz)	-4.75	-5.2211(49) ^b	-5.27(43) ^c
α_3 (MHz)	15.43	18.5060(41)	17.37(3) ^c
D_J (kHz)	0.557	0.578 73(27) ^d	0.598(65) ^e
H_J (Hz)	-0.42×10^{-4}		
q_{01}^r (MHz)	5.278	5.625 95(54)	5.86(16)
q_{01}^h (Hz)	5.78	6.711(99)	
q_{01}^k (Hz)	5.42		

^aThis value corresponds to $B_e + \gamma_{II}$.

^bThis value corresponds to $\alpha_2 + 2\gamma_{II}$.

^cThese values were deduced from a first order expansion of B_v .

^dEquilibrium value (see the text).

^eThis is the ground state value.

TABLE IV. Harmonic vibrational frequencies, vibrational anharmonicity constants, and certain vibrational levels of P₂O (all in units of cm⁻¹).

	cc-pVTZ CCSD(T)	Experiment ^a
ω_1	658.32	
ω_2	211.48	
ω_3	1295.69	
x_{11}	-1.94	
x_{12}	-0.75	
x_{13}	-2.82 -2.72	
x_{22}	-0.31	
x_{23}	-2.84	-2.746(1)
x_{33}	-1.94 -6.35	
x_{ll}	0.33	
(100) ← (000) = ν_1	652.35	
(01 ¹ 0) ← (000) = ν_2	209.08	
(001) ← (000) = ν_3	1278.80	1277.6454(3)
(01 ¹ 1) ← (01 ¹ 0)	1275.96	1274.899(1)
(200) ← (000)	1300.82	

^aReference 37.

least-squares fit of the measured lines to the following well known formula applicable for linear molecules in their ground vibrational state:

$$f = 2B_{\text{eff}}(J+1) - 4D_{\text{eff}}(J+1)^3, \quad (1)$$

led to the determination of the two structural constants: $B_{\text{eff}} = 3876.993\ 33(18)$ MHz and $D_{\text{eff}} = 0.612\ 786(32)$ kHz. This B value did not agree with that of Qian *et al.*¹⁵ However, a shift of their J values by +2 and -2 for the $R(J)$ and $P(J)$ transitions, respectively, led to a much closer B value,

TABLE V. Rotational frequencies of P₂O in the (10⁰1) vibrationally excited state^a (in MHz).

J	f	Δf^b
22	178 311.869	-0.001
23	186 061.755	-0.040
24	193 811.338	-0.029
25	201 560.541	-0.031
27	217 057.795	-0.024
32	255 793.462	-0.011
33	263 539.206	-0.000
34	271 284.439	-0.001
35	279 029.170	0.011
44	348 706.023	-0.016
45	356 444.827	0.025
46	364 182.921	0.033
47	371 920.284	0.001
48	379 657.001	0.030
49	387 392.952	0.012
50	395 128.218	0.045
51	402 862.668	0.012
53	418 329.341	0.029
54	426 061.492	0.035
55	433 792.792	-0.001
56	441 523.278	-0.027
57	449 252.944	-0.035
58	456 981.787	-0.012
59	464 709.740	-0.012
60	472 436.785	-0.038

^aThis state was first wrongly assigned to the vibrational ground state of P₂O^b $\Delta f = f_{\text{obs}} - f_{\text{calc}}$.

$B_{\text{IR}} = 3872.79$ MHz. Nevertheless, it was impossible to fit both spectra together within the experimental uncertainties.

In order to resolve this discrepancy, a very careful scan in a wider frequency range was carried out around the $J = 47 \leftarrow 46$ line. In this frequency region, a powerful BWO was used to improve sensitivity. Numerous lines have been detected when P₄ was mixed with molecular oxygen without cooling the cell. The influence of partial pressures and flow rate has been checked carefully. Finally, 19 lines, including the previously observed one, were attributed to P₂O. A prediction of the 19 corresponding frequencies for other J values was made and the same groups of lines were indeed measured. These observations confirmed that these lines belonged to a linear molecule. The related line frequencies for the various J values were then least squares fitted according to Eq. (1), resulting in a set of 19 $\{B_{\text{eff}}, D_{\text{eff}}\}$ effective constants. The B_{eff} values are listed in the first column of Table VI. The centrifugal distortion parameter D_{eff} are not reported as they proved to be relatively constant, as it should be for different vibrational states of a linear molecule.⁵⁴ Owing to the poor signal-to-noise ratio of most of the lines observed and to the critical dependence of the observations on the experimental conditions, line intensities could not be used as pertinent information for the assignment of the spectrum. Furthermore, due to the large exothermicity of the oxidation of white phosphorus (130 ± 10 kcal mol⁻¹),¹⁰ observation of highly excited vibrational states is likely, and the relative intensities of the rotational transitions in different vibrational states depend on the complex global vibrational relaxation mechanism.

V. SPECTROSCOPIC ANALYSIS

Comparison of the set of B_{eff} and D_{eff} values reported in Tables VI and VII with those deduced from the infrared measurements^{15,37} showed a nice coincidence between the sets (B_3, D_3) and (B_{10}, D_{10}) and the infrared values of the molecular constants in the ground and the ν_3 excited states, respectively:

$$B_{00^0_0} = 3907.62(17) \text{ MHz} \quad D_{00^0_0} = 0.0598(65) \text{ kHz},$$

and

$$B_{00^0_1} = 3890.25(17) \text{ MHz} \quad D_{00^0_1} = 0.0623(67) \text{ kHz}.$$

In order to proceed further with the identification of the spectrum, it proved to be essential to resort to high-quality *ab initio* structural results obtained in this study. The vibrational dependence of the rotational constant B_v is given by

$$B_v = B_e - \sum_{i=1}^3 \alpha_i \left(\nu_i + \frac{d_i}{2} \right) + \sum_{i,j=1}^3 \gamma_{ij} \left(\nu_i + \frac{d_i}{2} \right) \left(\nu_j + \frac{d_j}{2} \right) + \gamma_{ll} l^2 \quad (2)$$

while that of the centrifugal distortion constant by

$$D_v = D_e - \sum_{i=1}^3 \beta_i \left(\nu_i + \frac{d_i}{2} \right). \quad (3)$$

TABLE VI. Comparison between the different sets of B_{eff} (MHz): experimental, calculated with the *ab initio* values of α_i , and calculated with the α_i deduced from the first order analysis of the rotation-vibration interaction.

Experimental		Calculated (<i>ab initio</i> α_i)		Calculated (experimental α_i)	
Level	B_{eff}	Level	B_{eff}	Level	B_{eff}
00 ⁰ 0	3918.0083	02 ⁰ 0	3919.280	02 ⁰ 0	3918.0428
	3915.670 21	01 ¹ / ₀	3915.058	01 ¹ / ₀	3915.670 21
	3910.044 26	01 ¹ ₀	3909.780	01 ¹ ₀	3910.044 26
	3907.669 25	00 ⁰ 0	3907.66925	00 ⁰ 0	3907.669 25
	3903.635 67	11 ¹ / ₀	3903.848	11 ¹ / ₀	3903.7196
	3898.418 32	01 ¹ / ₁	3899.628	01 ¹ / ₁	3898.2820
	3897.994 78	11 ¹ ₀	3898.570	11 ¹ ₀	3898.0788
	3895.712 46	10 ⁰ 0	3896.459	10 ⁰ 0	3895.712 46
	3893.027 91	01 ¹ ₁	3894.350	01 ¹ ₁	3892.6412
	3892.777 19	21 ¹ / ₀	3892.638	21 ¹ / ₀	3891.7629
00 ⁰ 1	3890.274 85	00 ⁰ 1	3892.239	00 ⁰ 1	3890.274 85
	3887.371 25	11 ¹ / ₁	3888.418	11 ¹ / ₁	3886.3252
	3886.3057	21 ¹ ₀	3887.360	21 ¹ ₀	3886.1221
	3885.211 57	20 ⁰ 0	3885.249	20 ⁰ 0	3883.7557
	3882.3004	01 ¹ / ₂	3884.198	01 ¹ / ₂	3880.8876
	3880.6909	11 ¹ ₁	3883.140	11 ¹ ₁	3880.6844
	3876.993 33	10 ⁰ 1	3881.029	10 ⁰ 1	3878.3181
	3876.625 43	01 ¹ ₂	3878.920	01 ¹ ₂	3875.2468
	3874.519 50	00 ⁰ 2	3876.809	00 ⁰ 2	3872.8805
		30 ⁰ 0	3874.039	30 ⁰ 0	3871.7989

In these expressions, the factors α_i , β_i , γ_{ij} , and γ_{ll} are vibration-rotation interaction constants, l is the total vibrational angular momentum along the molecular axis, and d_i is the degeneracy of the i th vibrational mode.⁵⁴ The expansion is truncated after the second-order term in Eq. (2) and after the first-order term in Eq. (3).

If Eq. (2) is truncated after the first order term, B_ν can be written as

$$B_\nu = B_{00^0 0} - \alpha_1 \nu_1 - \alpha_2 \nu_2 - \alpha_3 \nu_3. \quad (4)$$

The *ab initio* values of the first-order vibration-rotation interaction terms α_i given in Table III were used together

TABLE VII. Effective and true molecular constants for the observed vibrational levels of P₂O.

Level	B_{eff} (MHz)	D_{eff} (kHz)	B_ν (MHz)	D_ν (kHz)	q_ν (MHz)	q'_ν (Hz)
02 ² 0	3918.0083(15)	0.613 20(23)	3918.0034(15)	0.613 20(23)		
	3915.6702(27)	0.607 533(51)				
01 ¹ 0			3912.856 03(27)	0.604 178(50)	5.625 95(54)	6.711(99)
00 ⁰ 0	3910.044 26(27)	0.600 822(48)	3907.669 25(18)	0.595 230(31)		
	3907.669 25(18)	0.595 230(31)				
11 ¹ 0	3903.635 67(56)	0.610 988(87)	3900.814 02(36)	0.607 660(55)	5.640 89(71)	6.66(11)
	3897.994 78(15)	0.604 332(23)				
10 ⁰ 0	3895.712 46(19)	0.598 810(33)	3895.712 46(19)	0.598 810(33)		
	3898.418 32(52)	0.619 005(84)				
01 ¹ 1			3895.596 52(51)	0.615 760(81)	5.6411(10)	6.49(16)
00 ⁰ 1	3892.777 19(50)	0.612 515(77)	3890.274 85(35)	0.606 747(60)		
	3890.274 85(35)	0.606 747(60)				
21 ¹ 0	3893.027 91(94)	0.601 07(14)	3890.198 38(77)	0.597 66(12)	5.6567(15)	6.83(11)
	3887.371 25(60)	0.594 240(91)				
20 ⁰ 0	3885.211 57(39)	0.588 796(60)	3885.211 57(39)	0.588 796(60)		
	3886.3057					
11 ¹ 1 ^a			3883.5785	0.6217	5.6583	6.7 ^b
	3880.6909					
01 ¹ 2	3882.3004(35)	0.602 02(54)	3879.4617(22)	0.598 37(34)	5.6750(13)	7.300(68)
	3876.625 43(94)	0.594 72(14)				
10 ⁰ 1	3876.993 33(18)	0.612 786(32)	3876.993 33(18)	0.612 786(32)		
00 ⁰ 2	3874.519 50(92)	0.589 50(14)	3874.519 50(92)	0.589 50(14)		

^aOnly one transition was measured for this level. We used $D_{1111} = D_{10^0 1} - \beta_2$ (see the text).

^bFixed to the mean value of the various q'_ν values.

with the experimental $B_{00^0_0}$ to calculate the B_ν constants of the lowest vibrationally excited states. For the nondegenerate vibrational levels, $B_{\text{eff}} = B_\nu$. However, for a linear triatomic molecule, the bending mode is doubly degenerate. In P₂O, it is predicted to lie at 209 cm⁻¹ (Table IV) and could be easily populated due to the exothermicity of the oxidation of phosphorus. In this degenerate mode and for $l \neq 0$, each transition is split into e and f components by l -type doubling. Both components can be fitted to the effective parameters of Eq. (1). For the Π states, their frequencies are given by

$$f^{f,e} = 2(B_\nu + 2D_\nu l^2 \pm 1/2q_\nu)(J+1) - 4(D_\nu \pm 1/2q_\nu^J)(J+1)^3, \quad (5)$$

where q_ν denotes the l -type doubling constant and q_ν^J its centrifugal distortion correction term. The correspondence between the effective parameters in (1) and the molecular parameters in (5) is clear. The l -type doubling constants $q_{01^1_0}$ and $q_{01^1_0}^J$ were calculated *ab initio* (see Table III) and were used to determine the various B_ν constants. The complete list of the calculated effective rotational constants is given in the fourth column of Table VI together with the corresponding vibrational state identification (third column). They should be compared with the measured values given in the second column of this table. Identification of the fundamental vibrational levels (01¹0) and (10⁰0) was obvious. This led, together with the knowledge of the (00⁰1) level, the ground state, and the first order expansion of B_ν [see Eq. (4)], to an approximate determination of α_1 , α_2 , and α_3 , as follows

$$\alpha_1 = 11.956\,79(37) \text{ MHz}, \quad \alpha_2 = -5.186\,78(45) \text{ MHz},$$

and

$$\alpha_3 = 17.394\,40(53) \text{ MHz}.$$

These values were then used for a more precise prediction of the effective rotational constants of the various vibrational states. The results obtained are given in the sixth column of Table VI. Comparison with the experimental values led to a provisional identification of the observed vibrational levels as given in the first column of Table VII. This completes the first phase of our spectroscopic analysis.

The measured frequencies for the ground and various vibrational states excited by one, two, or three quanta are given in Tables VIII, IX, X, and XI, respectively.

For the tentatively assigned (11¹1) level, the very poor signal-to-noise ratio allowed the observation of the two components of only the $J = 56$ transition:

$$f^f = 442\,587.573 \text{ MHz}$$

$$f^e = 441\,947.485 \text{ MHz}.$$

Identification proved to be relatively easy for most vibrationally excited states and was also supported for the Π levels by the value of q_ν which had to remain nearly constant (see Table VII). Nevertheless, a few problems remained.

The first difficulty concerned the choice between (00⁰2) and (30⁰0), as well as between (01¹2) and (31¹0), which was not obvious when based on the predicted and experi-

TABLE VIII. Rotational frequencies of P₂O in the vibrational ground state (in MHz).

J	f	Δf^a
24	195 346.240	-0.021
25	203 156.900	-0.054
42	335 870.268	0.012
43	343 672.097	0.019
44	351 473.290	0.019
45	359 273.822	0.000
46	367 073.719	0.004
47	374 872.955	0.018
48	382 671.483	0.009
49	390 469.313	0.003
50	398 266.443	0.011
51	406 062.829	0.003
52	413 858.471	-0.005
53	421 653.366	-0.004
54	429 447.493	0.001
55	437 240.832	0.003
56	445 033.346	-0.019
57	452 825.075	-0.012
58	460 615.982	0.001
59	468 406.020	-0.012

$$^a \Delta f = f_{\text{obs}} - f_{\text{calc}}$$

mental parameters of Table VI. We chose the labels (00⁰2) and (01¹2) based on the argument that they contain less quanta. This identification will be checked later in this article.

The second difficulty is related to the identification of the l -component observed for the $2\nu_2$ level, while the third one to the confirmation of the (11¹1) state.

For a nondegenerate level, $B_\nu = B_{\text{eff}}$ and $D_\nu = D_{\text{eff}}$. For the Π states, the true molecular constants can be derived from the effective parameters as follows:

$$q_\nu = B_{\text{eff}}^f - B_{\text{eff}}^e \quad (6)$$

$$q_\nu^J = D_{\text{eff}}^f - D_{\text{eff}}^e \quad (7)$$

$$D_\nu = D_{\text{eff}}^{f/e} \mp \frac{1}{2} q_\nu^J \quad (8)$$

and

$$B_\nu = B_{\text{eff}}^{f/e} \mp \frac{1}{2} q_\nu - 2D_\nu. \quad (9)$$

For the Σ and Δ , $\nu_2 = 2$ states, the transition frequencies are given by⁵⁵

$$f_{l=0} = 2 \left(B_{02^0_0} + 2 \frac{q_{02^0_0}^2}{\delta} \right) (J+1) - 4 \left(D_{02^0_0} + \frac{q_{02^0_0}^2}{\delta} \right) (J+1)^3 \quad (10)$$

$$f_{l=2}^e = 2 \left(B_{02^2_0} + 8D_{02^2_0} - 2 \frac{q_{02^2_0}^2}{\delta} \right) (J+1) - 4 \left(D_{02^2_0} - \frac{q_{02^2_0}^2}{\delta} \right) (J+1)^3 \quad (11)$$

and

TABLE IX. Rotational frequencies of P₂O in vibrational states excited by one quantum (in MHz).

J	(10 ⁰ 0)		(01 ¹ 0)		(01 ¹ /0)		(00 ⁰ 1)	
	f	Δf ^a	f	Δf ^a	f	Δf ^a	f	Δf ^a
23	186 961.099	0.013						
24	194 748.193	-0.005	195 464.651	-0.011	195 745.509	-0.031	194 475.756	-0.065
25	202 534.908	-0.041	203 280.036	-0.026	203 572.143	0.004	202 251.566	-0.069
43	342 618.664	0.003					342 137.456	0.010
44			351 685.077	0.093	352 188.850	-0.023		
45	358 172.395	-0.009	359 490.144	-0.002	360 005.157	0.037	357 669.088	0.035
46	365 948.291	0.000	367 294.730	0.086	367 820.694	-0.002	365 433.861	0.002
47	373 723.527	0.025	375 098.455	-0.010	375 635.571	-0.016	373 198.004	0.024
48	381 498.028	0.004	382 901.609	0.016	383 449.803	0.025	380 961.404	0.001
49			390 704.029	0.014	391 263.270	0.016	388 724.120	0.009
50			398 505.735	0.019	399 076.008	0.006	396 486.116	0.024
51	404 817.310	0.004	406 306.710	0.028	406 888.011	0.005	404 247.358	0.028
53	420 359.799	0.017					419 767.549	0.028
54	428 129.866	0.003	429 705.025	0.003	430 319.384	-0.026	427 526.463	0.020
55	435 899.175	0.021	437 502.916	0.014	438 128.311	0.018	435 284.593	0.028
56	443 667.639	-0.000	445 299.941	-0.033	445 936.364	0.004	443 041.872	0.000
57	451 435.264	-0.042	453 096.198	-0.026	453 743.571	-0.025	450 798.332	-0.016
58	459 202.155	0.016					458 553.953	-0.027
59	466 968.119	-0.005					466 308.715	-0.038
60	474 733.231	-0.016					474 062.612	-0.040

$$^a\Delta f = f_{\text{obs}} - f_{\text{calc}}$$

$$F_{l=2} = 2(B_{02^0} + 8D_{02^0})(J+1) - 4D_{02^0}(J+1)^3, \quad (12)$$

where $\delta = E_{\Delta}^0 - E_{\Sigma}^0$ is the difference between the unperturbed energies of the Δ and Σ states.

It is clear from these formulas that only the e component of the $l=2$ level gives an effective distortion parameter similar to that of the other vibrational states. This has clearly been observed in the case of N₂O³⁴ and HCN.⁵⁵

The term q_{II}^2/δ was estimated with the help of the *ab initio* calculated vibrational anharmonicity constant x_{II} (Table IV):

$$\delta = 4x_{II} + 4\gamma_{II}[J(J+1) - 1] - 4B_{02^0}. \quad (13)$$

Neglecting the term in γ_{II} and using an approximate value of $B_{02^0} = 2B_{01^0} - B_{00^0}$ and the *ab initio* value of x_{II} we obtained

TABLE X. Rotational frequencies of P₂O in vibrational states excited by two quanta (in MHz).

J	(11 ¹ 0)		(11 ¹ /0)		(01 ¹ 1)		(01 ¹ /1)	
	f	Δf ^a	f	Δf ^a	f	Δf ^a	f	Δf ^a
24	194 861.976	0.008	195 143.538	-0.059			194 882.219	-0.009
25	202 653.240	-0.001	202 946.138	0.038			202 674.220	-0.014
53	420 602.776	-0.018	421 207.836	0.018	420 034.136	-0.005	420 639.323	0.028
54	428 377.250	0.008	428 993.340	0.029	427 797.859	-0.004	428 414.080	0.012
55	436 150.886	-0.007	436 778.022	0.024	435 560.791	0.015	436 188.033	0.009
56	443 923.732	-0.000	444 561.841	-0.023	443 322.868	0.002	443 961.180	0.033
57	451 695.752	0.008	452 344.888	-0.005	451 084.108	-0.010	451 733.416	-0.008
58	459 466.916	0.001	460 127.041	-0.032			459 504.781	-0.059
59	467 237.235	0.005	467 908.387	0.000	466 604.052	0.002		
J	(20 ⁰ 0)		(02 ² 0)		(00 ⁰ 2)			
	f	Δf ^a	f	Δf ^a	f	Δf ^a		
25	201 989.619	0.012						
53	419 231.964	-0.029	422 758.677	0.004	418 076.781	-0.023		
54	426 981.439	0.010	430 572.823	-0.010	425 804.832	0.002		
55	434 730.092	0.004	438 386.214	0.031	433 532.092	0.013		
56	442 477.948	-0.008	446 198.681	-0.029	441 258.549	0.014		
57	450 225.003	-0.015	454 010.382	-0.015	448 984.208	0.023		
58	457 971.281	0.021	461 821.249	0.018	456 708.995	-0.020		
59	465 716.680	0.011			464 433.000	-0.009		

$$^a\Delta f = f_{\text{obs}} - f_{\text{calc}}$$

TABLE XI. Rotational frequencies of P₂O in vibrational states excited by three quanta (MHz).

<i>J</i>	(21 ¹ 0)		(21 ^{1/2} 0)		(01 ¹ 2)		(01 ^{1/2} 2)	
	<i>f</i>	Δ <i>f</i> ^a	<i>f</i>	Δ <i>f</i> ^a	<i>f</i>	Δ <i>f</i> ^a	<i>f</i>	Δ <i>f</i> ^a
53			420 068.435	0.008	418 300.952	-0.007		
54	427 215.375	0.004	427 833.038	-0.020			426 652.398	-0.003
55	434 968.145	-0.003	435 596.923	0.027	433 764.292	0.013	434 394.738	-0.011
56	442 720.126	0.000	443 359.921	-0.005	441 494.762	0.014	442 136.336	0.049
57	450 471.282	-0.009	451 122.127	-0.007	449 224.385	-0.018	449 876.948	-0.055
58	458 221.637	0.007	458 883.486	-0.019	456 953.212	-0.017	457 616.899	0.019
59			466 644.043	0.018	464 681.229	0.015		

$$^a\Delta f = f_{\text{obs}} - f_{\text{calc}}$$

$$\delta \cong 23\,900 \text{ MHz.}$$

and

$$\frac{q_v^2}{\delta} \cong 1.3 \text{ kHz using } q_{020} \cong q_{01^10}.$$

This value which is twice as large as the true D_v values, induces a large variation in the D_{eff} value for the $l=0$ and $l=2$, f components.

This observation led us to the conclusion that the $2\nu_2$ lines that we observed correspond to the $l=2$, e component. The two other components were not observed due to a very poor signal-to-noise ratio.

The true B_v and D_v constants have been deduced from Eq. (12):

$$D_{02^20} = D_{\text{eff}} \quad (14)$$

and

$$B_{02^20} = B_{\text{eff}} - 8D_{\text{eff}}. \quad (15)$$

The complete list of the molecular parameters determined is given in Table VII.

The β_i and D_e constants were deduced according to Eq. (3) from D_{00^00} , D_{01^10} , D_{10^00} , and D_{00^01} . These parameters are given in Table XII. The D_v parameter is very sensitive to anharmonic resonances⁵⁷ and it probably explains why the experimental values $D_{n_0^0m}$ are not in closer agreement with the values calculated using Eq. (3). Nevertheless, the $D_{n_1^1m}$ are well predicted with the formula deduced from Eq. (3)

$$D_{n_1^1m} = D_{n_0^0m} - \beta_2 \quad (16)$$

The calculated values of $D_{02^20} = 2D_{01^10} - D_{00^00} = 0.613\,13(13)$ kHz strongly supports our identification of the (02²0) level for which the measured distortion constant is 0.613 20(23) kHz.

In order to confirm the assignment of Table VII for the 13 vibrational states, the equilibrium rotational constant B_e and the rovibrational interaction constants α_i , γ_{ij} , and γ_{ll} [see Eq. (2)] have been determined.

Since no transition was measured in the $2\nu_2$, Σ level, the γ_{ll} parameter could not be determined. This parameter is expected to be very small, based on its value in N₂O,³⁴ HCN,⁵⁵ and OCS.⁵⁶ Therefore, the combinations $\gamma_{22} + \gamma_{ll}$, $\alpha_2 + 2\gamma_{ll}$, and $B_e + \gamma_{ll}$ have been determined instead of γ_{22} , α_2 , γ_{ll} , and B_e . The 10 parameters were deduced from the

molecular constants of 10 vibrational levels: the (21¹0), (01¹2), and (11¹1) levels were not taken into account but their rotational and centrifugal distortion constants were compared to the calculated values deduced from Eqs. (2) and (16). They have been used to check the consistency of our analysis. Each parameter was expressed in terms of B_v combinations and the uncertainty was deduced from the standard deviations of the various B_v values. These constants are listed in Table XII.

In Table XIII, the calculated rotational and centrifugal distortion constants for the (21¹0), (01¹2), and (11¹1) levels are compared with their experimental counterparts. As the lines observed in the (11¹1) vibrational level correspond to a single J value, the centrifugal distortion parameter was fixed to the value deduced from Eq. (16):

$$D_{11^11}^{\text{calc}} = D_{10^01} - \beta_2 = 0.621\,73(11) \text{ kHz}$$

and B_{11^11} was then deduced from Eq. (5).

For the (21¹0) and (01¹2) vibrational levels, the experimental D_v values are in excellent agreement with the calculated ones, the errors are well within the respective standard deviations. The experimental B_v values are also in good agreement, even if the difference is larger for the (01¹2) level, 514 kHz.

As far as the (11¹1) level is concerned, the difference between the experimental and the calculated rotational con-

TABLE XII. Equilibrium rotational and centrifugal distortion constants expansion.

$B_e + \gamma_{ll}$ (MHz)	3917.9729(57)
α_1 (MHz)	12.6651(28)
$\alpha_2 + 2\gamma_{ll}$ (MHz)	-5.2211(49)
α_3 (MHz)	18.5060(41)
γ_{11} (MHz)	0.727 95(48)
γ_{12} (MHz)	-0.085 22(99)
γ_{13} (MHz)	-1.324 73(90)
$\gamma_{22} + \gamma_{ll}$ (MHz)	-0.0197(11)
γ_{23} (MHz)	0.1349(13)
γ_{33} (MHz)	0.819 53(90)
D_e (kHz)	0.578 73(27)
β_1 (Hz)	-3.580(64)
β_2 (Hz)	-8.948(81)
β_3 (Hz)	-11.517(91)
q_1 (kHz)	-14.94(125)
q_3 (kHz)	-15.15(154)

TABLE XIII. Comparison between experimental and calculated molecular parameters for the (21¹0), (01¹2), and (11¹1) vibrational levels.

Constants	Experimental value	Calculated value
B_{21^10} (MHz)	3890.198 38(77)	3890.2279(19)
D_{21^10} (kHz)	0.597 66(12)	0.597 74(14)
B_{01^12} (MHz)	3879.4617(22)	3879.9761(31)
D_{01^12} (kHz)	0.598 37(34)	0.598 45(22)
B_{11^11} (MHz)	3883.5785	3882.2298(20)
q_{11^11} (MHz)	5.6583	5.6560(23)

stant is relatively large, 1.349 MHz. Nevertheless, the experimental B_ν value could be easily adjusted to the calculated value by changing the calculated centrifugal distortion constant by only 1 Hz. Moreover, the first-order expansion of the l -doubling constant q_ν :^{34,56}

$$q_\nu = q_e - \sum_{i=1}^3 q_i \left(\nu_i + \frac{d_i}{2} \right) \quad (17)$$

$$\text{leads to } q_{\nu_1\nu_2\nu_3} = q_{01^10} - q_1\nu_1 - q_2(\nu_2 - 1) - q_3\nu_3 \quad (18)$$

$$\text{and to } q_{11^11} = q_{11^10} + q_{01^11} - q_{01^10}. \quad (19)$$

The calculated value $q_{11^11} = 5.6560(23)$ MHz agrees very well with the experimental value, 5.6583 MHz (Table XIII), and contributes to the confirmation of the identification. The experimental coefficients q_1 and q_3 are given in Table XII.

In order to confirm the identification of the (00⁰2) vibrational state, the rovibrational interaction constants were used to calculate B_{30^00} :

$$B_{30^00}^{\text{calc}} = 3876.1666(75) \text{ MHz.}$$

This value is 1.6471 MHz larger than the experimental value, which seems to corroborate our identification. For the (31¹0) level, the calculated B_ν value is 1.6361 MHz larger than the experimental value which also tends to confirm our identification of the (01¹2) level.

The discrepancies between some experimental centrifugal distortion constants and the calculated values obtained using expansion (3) show that there are probably some anharmonic resonances, which can also explain the discrepancies between the calculated and experimental values of the rotational constants. The *ab initio* calculated energies of the vibrational levels in Table IV show that a Fermi resonance

can occur between $2\nu_1$ and ν_3 even if it should be relatively weak due to the small value of the cubic force constant ϕ_{113} (Table II).

VI. FIRST-ORDER ANHARMONIC RESONANCE

In the case of a Fermi resonance between $2\nu_1$ and ν_3 , the off-diagonal matrix element coupling the vibrational levels in the Hamiltonian is given by⁵⁶

$$\langle \nu_1\nu_2^1\nu_3^1 || \nu_1 - 2, \nu_2^1, \nu_3 + 1 \rangle = \frac{1}{4}\phi_{113} \left\{ \frac{1}{2}\nu_1(\nu_1 - 1)(\nu_3 + 1) \right\}^{1/2},$$

where ϕ_{113} is the cubic force constant in normal coordinates (see Table II). In this expression, we have neglected the ν and J dependence of the force constant.

Many of the observed vibrational levels listed in Table VII could be perturbed by such a resonance but only two pairs of interacting levels have been observed: (20⁰0)-(00⁰1) and (21¹0)-(01¹1). We analyzed the resonance for these two pairs of levels using a least squares procedure through the diagonalization of the Hamiltonian. It led to the determination of unperturbed molecular parameters, of the energy difference between the two interacting levels and of the cubic force constant ϕ_{113} . These parameters are given in Table XIV.

The B rotational constants are modified by less than 1.5 MHz. Nevertheless, these variations may affect considerably the second-order rovibrational interaction parameters. As we did not observe enough vibrational levels to correct all the rotational constants which were used to calculate the α s and γ s, we were not able to determine the true unperturbed B_e parameter.

For the two pairs of levels which have been analyzed, the vibrational energy differences ΔE are roughly constant, 23.6 cm⁻¹, and close to the *ab initio* value, 22.1 cm⁻¹. The experimental value of ϕ_{113} , 55.8 cm⁻¹, differs by 20% from the value calculated *ab initio*, 45.7 cm⁻¹.

VII. CONCLUSION

Synthesis of P₂O by the chemiluminescent reaction of atomic or molecular oxygen with the vapor of white phosphorus led to the detection of the millimeter-wave spectrum of this compound. The exothermicity of the oxidation reaction allowed observation of 13 vibrational states. Identifica-

TABLE XIV. Unperturbed molecular constants in the (20⁰0), (00⁰1), (21¹0), and (01¹1) vibrational levels. Energy differences and cubic force constants.

	(20 ⁰ 0)	(00 ⁰ 1)	(21 ¹ 0)	(01 ¹ 1)
B (MHz)	3883.833 37(26)	3891.652 28(20)	3888.718 86(65)	3897.077 74(63)
D (kHz)	0.572 817(45)	0.622 613(35)	0.609 13(11)	0.604 53(15)
q_1 (MHz)			5.6365(13)	5.6605(13)
q_1' (Hz)			4.55(18)	8.67(20)
ΔE (cm ⁻¹)		23.6613(25)		23.5498(51)
ϕ_{113} (cm ⁻¹)		55.7604(52)		55.899(13)

tion of the lines detected was partially based on high level *ab initio* structural results. The equilibrium rotational constants B_e and D_e , and the rovibrational interaction constants α_i , γ_{ij} , and β_i , were deduced from the various effective B_v and D_v parameters. The weak Fermi resonance between $2\nu_1$ and ν_3 was confirmed and analyzed. High vibrational excitation was observed for both stretching modes (ν_1 and ν_3) but not for the bending mode ν_2 . This is probably due to a fast thermalization of the ν_2 manifold, the various levels being close in energy.

ACKNOWLEDGMENTS

The Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne is "Unité de Recherche Associée au CNRS." The experimental part of the research was partially supported by the CNRS (GDR "Physico-chimie des Molécules et des Grains Interstellaires") and by the CERLA. The Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications is supported by the Ministère chargé de la Recherche, by the Région Nord-Pas de Calais, and by the Fonds Européens de Développement Economique des Régions. Y.L. thanks the European Union for a Human Capital and Mobility postdoctoral fellowship. The authors thank Dr. J. Demaison for his help in the analysis of the Fermi resonance. The work of A.G. Cs. was supported by the Scientific Research Foundation of Hungary (OTKA T024044) and by the Hungarian Ministry of Culture and Education (MKM #517). This work has also been supported by a BALATON travel grant for Hungarian–French collaboration.

¹D. A. Belle-Oudry, S. Satyapal, T. Mussillon, and P. L. Houston, *Chem. Phys. Lett.* **235**, 235 (1995).

²B. E. Turner and J. Bally, *Astrophys. J.* **321**, L75 (1987).

³M. Guélin, J. Cernicharo, G. Paubert, and B. E. Turner, *Astron. Astrophys.* **230**, L9 (1990).

⁴T. J. Millar, *Astron. Astrophys.* **242**, 241 (1991).

⁵P. A. Hamilton and T. P. Murrells, *J. Phys. Chem.* **90**, 182 (1986).

⁶M. E. Fraser and D. H. Stedman, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **79**, 527 (1983).

⁷J. E. Butler, K. Kawaguchi, and E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **101**, 161 (1983).

⁸K. Kawaguchi, S. Saito, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **79**, 629 (1983).

⁹K. Kawaguchi, S. Saito, E. Hirota, and N. Ohashi, *J. Chem. Phys.* **82**, 4893 (1985).

¹⁰L. Andrews and R. Withnall, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 5605 (1988).

¹¹L. Andrews, M. McCluskey, Z. Mielke, and R. Withnall, *J. Mol. Struct.* **222**, 95 (1990).

¹²Z. Mielke, M. McCluskey, and L. Andrews, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 146 (1990).

¹³H. B. Qian, P. B. Davies, I. K. Ahmed, and P. A. Hamilton, *Chem. Phys. Lett.* **235**, 255 (1995).

¹⁴H. B. Qian, *J. Mol. Spectrosc.* **174**, 599 (1995).

¹⁵H. B. Qian, P. B. Davies, and P. A. Hamilton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91**, 2993 (1995).

¹⁶A. Largo, J. R. Flores, C. Barrientos, and J. M. Ugalde, *J. Phys. Chem.* **95**, 170 (1991).

¹⁷A. Largo, P. Redondo, C. Barrientos, and J. M. Ugalde, *J. Phys. Chem.* **95**, 5443 (1991).

¹⁸X. Lopez, C. Sarasola, B. Lecea, A. Largo, C. Barrientos, and J. M. Ugalde, *J. Phys. Chem.* **97**, 4078 (1993).

¹⁹R. D. Davy and S. Holiday, *Chem. Phys. Lett.* **232**, 313 (1995).

²⁰P. J. Bruna, M. Mühlhäuser, and S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Lett.* **180**, 606 (1991).

²¹A. G. Császár, *J. Phys. Chem.* **101**, 201 (1997).

²²L. L. Lohr, *J. Phys. Chem.* **94**, 1807 (1990).

²³S. A. Jarrett-Sprague, I. H. Hillier, and I. R. Gould, *Chem. Phys.* **140**, 27 (1990).

²⁴R. D. Davy, Y. Xie, and H. F. Schaefer, III, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 3697 (1991).

²⁵F. R. Omellas and A. J. A. Aquino, *Theor. Chim. Acta* **79**, 105 (1991).

²⁶S. R. Blaszkowski and M. A. C. Nascimento, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **287**, 67 (1993).

²⁷A. J. A. Aquino and P. R. Taylor, *Chem. Phys. Lett.* **249**, 130 (1996).

²⁸W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **96**, 262 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23**, 272 (1984).

²⁹P. Botschwina, M. Tommek, P. Sebald, M. Bogey, C. Demuynck, J. L. Destombes, and A. Walters, *J. Chem. Phys.* **95**, 7769 (1991).

³⁰M. Bogey, H. Bolvin, M. Cordonnier, C. Demuynck, J. L. Destombes, and A. G. Császár, *J. Chem. Phys.* **100**, 8614 (1994).

³¹M. Cordonnier, M. Bogey, C. Demuynck, and J. L. Destombes, *J. Chem. Phys.* **97**, 7984 (1992).

³²M. Bogey, B. Delcroix, A. Walters, and J. C. Guillemin, *J. Mol. Spectrosc.* **175**, 421 (1996).

³³S. Bailleux, M. Bogey, J. Breidung, H. Bürger, R. Fajgar, Y. Liu, J. Pola, M. Senzlobler, and W. Thiel, *Angew. Chem.* **108**, 2683 (1996); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35**, 2513 (1996).

³⁴B. A. Andreev, A. V. Burenin, E. N. Karyakin, A. F. Krupnov, and S. M. Shapin, *J. Mol. Spectrosc.* **62**, 125 (1976).

³⁵P. Pulay, G. Fogarasi, G. Pongor, J. E. Boggs, and A. Vargha, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7037 (1983).

³⁶W. D. Allen, A. G. Császár, and D. A. Horner, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 6834 (1992).

³⁷I. S. Bell, H. B. Qian, P. A. Hamilton, and P. B. Davies, *J. Chem. Phys.* **107**, XXX (1997), preceding paper.

³⁸J. L. Destombes, C. Demuynck, and M. Bogey, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **324**, 147 (1988).

³⁹A. Schäfer, H. Horn, and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **97**, 2571 (1992).

⁴⁰D. E. Woon and T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993).

⁴¹C. C. J. Roothan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).

⁴²A. Szabó and N. S. Ostlund, in *Modern Quantum Chemistry* (McGraw-Hill, New York, 1989).

⁴³C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).

⁴⁴S. Kucharski and R. J. Bartlett, *Adv. Quantum Chem.* **12**, 281 (1986).

⁴⁵K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, and M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479 (1989).

⁴⁶P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Philos. Soc.* **26**, 376 (1930); A. D. Becke, *Phys. Rev. B* **38**, 3098 (1988); A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993); C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988); S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).

⁴⁷M. J. Frisch *et al.* Gaussian 94, Revision B.2, Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA, 1995.

⁴⁸J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, W. J. Lauderdale, and R. J. Bartlett, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* **26**, 879 (1992).

⁴⁹W. D. Allen and A. G. Császár, *J. Chem. Phys.* **98**, 2983 (1993).

⁵⁰T. J. Lee and J. E. Rice, *J. Chem. Phys.* **94**, 1220 (1991); J. M. L. Martin, P. R. Taylor, and T. J. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **205**, 535 (1993).

⁵¹A. G. Császár, *J. Phys. Chem.* **98**, 8823 (1994); A. G. Császár and W. D. Allen, *J. Chem. Phys.* **104**, 2746 (1996).

⁵²J. M. L. Martin, *Chem. Phys. Lett.* **242**, 343 (1995).

⁵³A. G. Császár, Anharmonic Molecular Force Field in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, edited by P. V. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. Kollmann, and H. F. Schaefer, III (J. Wiley, Chichester, 1997).

⁵⁴W. D. Allen, Y. Yamaguchi, A. G. Császár, D. A. Clabo, Jr., R. B. Remington, and H. F. Schaefer III, *Chem. Phys.* **145**, 427 (1990).

⁵⁵F. C. De Lucia and P. A. Helminger, *J. Chem. Phys.* **67**, 4262 (1977).

⁵⁶A. Fayt, R. Vandenhoute, and J. G. Lahaye, *J. Mol. Spectrosc.* **119**, 233 (1986).

Sub-millimeter Wave Spectroscopy
of the $\text{Ar} \cdot \text{H}_3^+$ and $\text{Ar} \cdot \text{D}_3^+$ Ionic Complexes

S. BAILLEUX, M. BOGEY, H. BOLVIN, S. CIVIŠ,¹

M. CORDONNIER, A. F. KRUPNOV,² M. YU. TRETYAKOV,²

AND A. WALTERS

*Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne
Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications
Université des Sciences et Technologies de Lille
F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

AND L. H. COUDERT

*Laboratoire de Photophysique Moléculaire
Bâtiment 210, Université de Paris-Sud
F-91405 Orsay Cedex, France*

¹Permanent address: J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Dolejškova 3, 182 23 Prague 8, Czech Republic.

²Permanent address: Applied Physics Institute of Russian Academy of Sciences, 46 Uljanova Street, 603 600 Nizhnii Novgorod, Russia.

Pages: 25

Tables: 5

Figures: 5

Suggested Running Title: Sub-millimeter Wave Spectra of $\text{Ar}\cdot\text{H}_3^+$ and $\text{Ar}\cdot\text{D}_3^+$

Proofs to: Laurent H. Coudert
Laboratoire de Photophysique Moléculaire
Bâtiment 210
Université de Paris-Sud
F-91405 Orsay Cedex, France

Fax number: +33 (0)1 69 15 67 77

E-mail: Laurent.Coudert@ppm.u-psud.fr

ABSTRACT

An investigation of the sub-millimeter wave spectra of the ionic complexes $\text{Ar} \cdot \text{H}_3^+$ and $\text{Ar} \cdot \text{D}_3^+$ is presented. These complexes were produced in a negative glow electric discharge, in mixtures of argon with either H_2 or D_2 . About eighty new transitions were assigned in the 485–680 GHz frequency range using a sub-millimeter wave spectrometer built with Russian made BWO sources. These measurements enabled us to observe the first $K_a = 2$ transitions for $\text{Ar} \cdot \text{H}_3^+$ and the first $K_a = 3$ transitions for $\text{Ar} \cdot \text{D}_3^+$. Analyses of the line frequencies were carried out using an IAM-like approach which accounts for the large amplitude internal rotation motion displayed by both species. Insights into the geometry of the intermediate configuration for this large amplitude motion were gained.

1. INTRODUCTION

The weakly bound $\text{Ar} \cdot \text{H}_3^+$ ion and its isotopomers have been for many years the only ionic complexes for which there exists high-resolution data. This is no longer true since two new ionic complexes have been detected recently in a supersonic jet expansion: $\text{Ar} \cdot \text{HCO}^+$ by Fourier transform microwave spectroscopy (1) and $\text{Ar} \cdot \text{HN}_2^+$ by infrared spectroscopy using tunable lead salt diode laser (2). However, the uniqueness of the unusual properties of the $\text{Ar} \cdot \text{H}_3^+$ ion and its isotopomers, for instance, they display internal rotation about an axis perpendicular

to the a -axis, still make their study an attractive field from the experimental as well as from the theoretical point of view. The first high-resolution spectra of the $\text{Ar} \cdot \text{H}_3^+$ and $\text{Ar} \cdot \text{D}_3^+$ ionic complexes were recorded in 1987 (3). Although a few lines were observed for both species, these measurements made it possible to obtain the structure of the ion and showed that it displays a large amplitude internal rotation motion leading to a splitting of the sub-millimeter lines. A detailed analysis of this tunneling motion was proposed in Ref. (4), where the measurements were also extended. Almost at the same time the first ab-initio studies of $\text{Ar} \cdot \text{H}_3^+$ and of all its isotopic species (5) were published, and Escribano and Bunker (6) performed the first calculation of the tunneling splitting, with the help of a semi-rigid bender model Hamiltonian. Except for the measurement of one microwave line of $\text{Ar} \cdot \text{D}_3^+$ which was observed recently in a supersonic-jet expansion (7), there has been no recent high-resolution investigation of the spectra of $\text{Ar} \cdot \text{H}_3^+$ and its isotopomers.

In this paper, we present a reinvestigation of the sub-millimeter wave spectra of $\text{Ar} \cdot \text{H}_3^+$ and $\text{Ar} \cdot \text{D}_3^+$. The measurements were carried out with a new setting of the spectrometer in Lille which was described elsewhere (8,9) and which included Russian made components. Thanks to the extended operating range, it was possible to measure 30 new lines for $\text{Ar} \cdot \text{H}_3^+$ and 50 for its deuterated species and for both species the maximum K_a -value in the data set was increased by one unit. The data were fitted by means of an Internal-Axis-Method-like (IAM-like)

formalism originally set-up to treat the water dimer (10,11) and which turns out to be a convenient tool to calculate tunneling splittings and their rotational dependence in non-rigid molecules (12-14). For both species, this formalism reproduces the observed frequency accurately and allows us to obtain information on the intermediate configuration for the large amplitude motion.

2. EXPERIMENT

The sub-millimeter wave spectrometer used in this study has already been extensively described (15), but its operating range has recently been extended up to more than 900 GHz by Russian constructed BWO tubes. The 2 meter long absorption cell in Pyrex was equipped with a coil for generating a magnetic field which allowed the extension of the negative glow DC discharge in which the ions, $\text{Ar} \cdot \text{H}_3^+$ and its fully substituted isotopomer $\text{Ar} \cdot \text{D}_3^+$, were generated. The plasma made from a mixture of argon and H_2 in the case of $\text{Ar} \cdot \text{H}_3^+$ (H_2 being replaced by D_2 for the production of $\text{Ar} \cdot \text{D}_3^+$) was cooled down by flowing liquid nitrogen in an outer jacket around the cell. Several new measurements have been included using the experimental arrangement described previously (16) based on a Thomson BWO tube working from 415 to 470 GHz and on klystrons sources used with harmonic generation in the range 130–260 GHz. In this work measurements have been extended using a Russian built BWO source (ISTOK) emitting in the range 483–680 GHz. It was phase-locked against a millimeter-wave frequency synthe-

sizer 78–118 GHz (Kvarz, Russia), using a multiplier-mixer equipped with a planar Schottky diode (Institute for Applied Physics, Nizhnii Novgorod, Russia) as described in a previous article (8). Low noise detection was achieved by a liquid helium cooled InSb detector (QMC Instruments, London). The millimeter-wave emission of the synthesizer was modulated at 40 kHz allowing frequency modulation of the power emitted from the BWO tube. The signal detected was demodulated at twice this frequency providing a second derivative line shape. Frequency scanning, data acquisition, signal processing, and frequency measurement were controlled using an HP computer. The best conditions for the generation of the ions were found to be $P(\text{Ar}) = 10$ mTorr, $P(\text{H}_2 \text{ or } \text{D}_2) = 10$ mTorr (all pressures measured with the cell at room temperature) with a discharge voltage of 2 kV and a 21 mA steady current. The lines falling in the range of emission of the source and corresponding to $K_a = 0$ and 1 for $\text{Ar} \cdot \text{H}_3^+$, and $K_a = 0, 1,$ and 2 for $\text{Ar} \cdot \text{D}_3^+$ were predicted from a least-squares analysis using previously measured transitions (3,4) and were easily observed although shifted. We then looked for the previously unobserved $K_a = 2$ doublets of $\text{Ar} \cdot \text{H}_3^+$ and $K_a = 3$ quartets of $\text{Ar} \cdot \text{D}_3^+$. A first attempt at detecting the $\text{Ar} \cdot \text{H}_3^+$ doublets was unsuccessful, even after extending the width of the scan by up to 100 MHz around the predictions. On the other hand, we detected the $\text{Ar} \cdot \text{D}_3^+$ quartets close to the predictions, with an intensity ratio $I(K_a = 3)/I(K_a = 0)$ in good agreement with the theory. However, the K -type and A - E splittings were not observed and the quartets were unresolved. We then decided to search very carefully for the

missing $K_a = 2$ doublets of $\text{Ar} \cdot \text{H}_3^+$, both of symmetry E , corresponding to the $10_{2,9} \leftarrow 9_{2,8}$ and $10_{2,8} \leftarrow 9_{2,7}$ transitions. These lines lie in a range where the Russian source emits a maximum of power. We scanned with the same experimental conditions as described previously but with a higher time constant of the lock-in-amplifier: 300 ms. We then found two extremely weak signals close to the predictions. Scanning for the next $K_a = 2$ components (corresponding to $J = 11$) led also to the detection of two signals as weak as the previous ones. It was then possible to identify all the $K_a = 2$ doublets lying in the range of emission of the source. The line intensities of these components were not as strong as expected. It was possible to measure 30 lines for $\text{Ar} \cdot \text{H}_3^+$ and 50 lines for $\text{Ar} \cdot \text{D}_3^+$ in the new frequency range. Figure 1 shows an example of a newly observed $K_a = 2$ transition of $\text{Ar} \cdot \text{H}_3^+$ (1000 points, 300 ms time-constant). Figure 2 shows the newly detected $K_a = 3$ transition of $\text{Ar} \cdot \text{D}_3^+$. Examples of the stronger $K_a = 1$ for both isotopic species and of an $A-E$ splitting transition of $\text{Ar} \cdot \text{D}_3^+$ are also given for illustration in Figures 3, 4, and 5, respectively. All measured transitions, their observed frequency, and their observed minus calculated difference are listed in Table 3 for $\text{Ar} \cdot \text{H}_3^+$ and in Table 4 for $\text{Ar} \cdot \text{D}_3^+$.

3. THEORY

When calculating the tunneling-rotation energy of $\text{Ar} \cdot \text{H}_3^+$, the Coriolis coupling of the angular momentum generated by the large amplitude motion with the

rotational angular momentum must be considered. As this interaction leads to a rotational dependence of the tunneling splitting, it must be taken into account when attempting to reproduce the microwave data of $\text{Ar} \cdot \text{H}_3^+$ as well as those of $\text{Ar} \cdot \text{D}_3^+$. In this section, the IAM-like formalism of Refs. (10,11), which provides a convenient method for computing this rotational dependence, is applied to such a calculation. When using this IAM-like approach, it is first necessary to obtain the tunneling path(s) connecting the various nonsuperimposable configurations of the molecule in order to determine the contribution of each path to the J and K -dependence of a Hamiltonian tunneling matrix element. In the case of $\text{Ar} \cdot \text{H}_3^+$, applying the IAM-like formalism is straightforward since there are only three nonsuperimposable equilibrium configurations and we will assume that there is only one tunneling path, corresponding to a 120° planar rotation of the H_3^+ group with respect to the argon atom. Using the IAM-like formalism still requires defining the set of coordinates needed to describe the various configurations of the molecule, choosing the symmetry group, generating symmetry-adapted wavefunctions, writing the Hamiltonian matrix, and deriving expressions for the tunneling matrix elements. These various steps will be carried out below. It should be pointed out that the present approach closely parallels that performed in Ref. (14) on the similar molecular system C_2H_3^+ .

A. Coordinate System and Symmetry Considerations

In agreement with Escribano and Bunker (6), we take for the large amplitude

coordinate the angle ρ defined in Fig. 1 of their paper. The equation relating the laboratory-fixed Cartesian coordinates to a set of molecule-fixed reference coordinates is the following:

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{R} + S^{-1}(\chi, \theta, \phi)[\mathbf{a}_i(\rho) + \mathbf{d}_i], \quad i = 0 \text{ to } 3, \quad [1]$$

where \mathbf{R}_i and \mathbf{R} are the position vectors in the laboratory of atom i and of the molecular center of mass, respectively; $S^{-1}(\chi, \theta, \phi)$ represents the usual 3×3 matrix which transforms from the molecule-fixed coordinates to the laboratory-fixed coordinates, and which is characterized by the three Eulerian angles χ , θ , and ϕ ; $\mathbf{a}_i(\rho)$ are reference positions for the atoms, which depend explicitly on the large amplitude coordinate ρ ; and \mathbf{d}_i are infinitesimal vibrational displacement vectors, which will be ignored in the remainder of this paper. The atoms are numbered so that 0 identifies the argon atom, and 1, 2, and 3 identify the three hydrogen atoms H_1 , H_2 , and H_3 , in the same way as in Fig. 1 of Escribano and Bunker’s paper (6). The reference positions $\mathbf{a}_i(\rho)$ can also be defined with the help of this figure. They are such that the molecular center of mass is at the origin of the molecule-fixed axis system. The H_3^+ triangle is contained in the xz -plane; its center of mass and the argon atom are 2.385 \AA apart, according to the results of Ref. (6), and they are both fixed in the xyz -axis system and located on the z -axis. This choice implies, because of the masses of the atoms involved, that the x , y , and z axes are respectively parallel to the b , c , and a axes; the I^r representation being used.

The calculations of Simandiras *et al.* (5) showed that the equilibrium structure of $\text{Ar} \cdot \text{H}_3^+$ has one of the hydrogen atoms at the vertex of the H_3^+ triangle. As can be gathered from Eq. [1], the three nonsuperimposable equilibrium configurations, which will be numbered 1, 2, and 3, can therefore be characterized by equilibrium values of ρ equal respectively to 0, $2\pi/3$, and $4\pi/3$. This allows us to define the vibrational function corresponding to configuration n as:

$$\psi_n(\rho) = \exp -a \left[\rho - (n-1) \frac{2\pi}{3} \right]^2, \quad n = 1, 2, \text{ or } 3. \quad [2]$$

In agreement with Escribano and Bunker (6), we adopt the D_{3h} symmetry group for the present problem. A character table for this group can be found in Table A-9 of Ref. (17) and the effects of the various permutation-inversion symmetry operations on the Eulerian angles and on the large amplitude coordinate ρ of Eq. [1] are given in Table 1 of the present paper. With the help of these tables it can be shown that the vibrational functions of Eq. [2] can be generated applying an appropriate generating operation on the vibrational function of framework 1:

$$\psi_2(\rho) = (132) \psi_1(\rho) \quad \text{and} \quad \psi_3(\rho) = (132)^2 \psi_1(\rho). \quad [3]$$

These equations, along with Eq. [2], allow us to build the three symmetry-adapted linear combinations of vibrational functions $\psi_\Gamma(\rho)$, $\Gamma = A'_1$ or E' , which are the

following:

$$\begin{aligned}
 \psi_{A'_1}(\rho) &= [\psi_1(\rho) + \psi_2(\rho) + \psi_3(\rho)]/\sqrt{3}, \\
 \psi_{E'_a}(\rho) &= [2\psi_1(\rho) - \psi_2(\rho) - \psi_3(\rho)]/\sqrt{6}, \\
 \psi_{E'_b}(\rho) &= [\psi_2(\rho) - \psi_3(\rho)]/\sqrt{2}.
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

In these equations, the two component functions corresponding to the doubly degenerate symmetry species are distinguished by the subscripts a and b and are such that: $(23)|E'_a\rangle = +|E'_a\rangle$ and $(23)|E'_b\rangle = -|E'_b\rangle$. These transformation properties will be taken as standard transformation properties throughout this paper for E' -symmetry as well as for E'' -symmetry functions.

Symmetry-adapted rotational functions turn out also to be more convenient to write the Hamiltonian tunneling matrix elements of the next subsections. These symmetry-adapted rotational functions are Wang combinations of two symmetric top functions:

$$|JK\alpha\rangle = 2^{-1/2} [|J, K\rangle + \alpha|J, -K\rangle],
 \tag{5}$$

where $K \geq 0$, α equal $+1$ or -1 , and $|J, K\rangle$ is the usual symmetric top function (without the dependence on the quantum number M , which is ignored for simplicity). For the special case $K = 0$, α must be set to $+1$ and the factor $2^{-1/2}$ becomes 2^{-1} . In Table 2 the symmetry species of these functions are given and depend on the parity of J and on their asymmetric-top labels.

Combining the vibrational functions of Eq. [2] and the rotational functions of Eq. [5], we can build the reference framework wavefunctions $\Psi_{JK\alpha n}$, $n = 1, 2$, or 3 ,

which in the spirit of the Ref. (10) are needed to solve the rovibrational-tunneling problem:

$$\Psi_{JK\alpha n} = \psi_n(\rho) \cdot |JK\alpha\rangle, \quad n = 1, 2, \text{ or } 3. \quad [6]$$

As it is necessary to block-diagonalize the Hamiltonian matrix, we define, in a similar way, symmetry-adapted linear combinations of the above wavefunctions using the symmetry-adapted vibrational functions of Eqs. [4] and, again, the rotational functions of Eq. [5]. These symmetry-adapted reference framework wavefunctions will be denoted $\Psi_{JK\alpha\Gamma}$, where Γ is their symmetry species, and they are the following:

$$\Psi_{JK\alpha\Gamma} = \psi_{\Gamma'}(\rho) \cdot |JK\alpha\rangle. \quad [7]$$

In this equation, Γ' is the symmetry species of the vibrational function. Remembering that the latter symmetry species is either A'_1 or E' , and that the rotational symmetry species is either A'_1 , A'_2 , A''_1 , or A''_2 , Eq. [7] implies that Γ can be any symmetry species of D_{3h} . When Γ is a nondegenerate symmetry species, the rotational quantum numbers must be such that the rotational symmetry species is Γ . When Γ is a doubly-degenerate symmetry species, the rotational symmetry species can be A'_1 or A'_2 for $\Gamma = E'$, and A''_1 or A''_2 for $\Gamma = E''$. The two component functions constructed with the help of Eq. [7] will obey the standard transformation properties defined in this subsection if Γ and Γ' correspond to the same (a or b) components for an A'_1 and an A''_1 rotational symmetry species, and to different components for an A'_2 and an A''_2 rotational symmetry species.

B. Hamiltonian Matrix

In agreement with the IAM-like approach, the tunneling-rotational Hamiltonian matrix is now set-up using the reference framework wavefunctions of Eq. [6].

We are thus led to consider matrix elements of the form:

$$\langle \Psi_{JK'\alpha'm} | H | \Psi_{JK''\alpha''n} \rangle, \quad [8]$$

where $\Psi_{JK'\alpha'm}$ and $\Psi_{JK''\alpha''n}$ are two reference framework wavefunctions. Since $1 \leq m \leq 3$ and $1 \leq n \leq 3$, the Hamiltonian matrix is of dimension $[3(2J+1)] \times [3(2J+1)]$. It can be decomposed into $(2J+1)^2$ blocks of dimension 3×3 which are obtained by fixing the values of the rotational quantum numbers J , K' , α' , K'' , and α'' , but with $m, n = 1, 2, \text{ or } 3$. The form of these blocks depends on the relative symmetry species of the rotational functions involved in the matrix elements of Eq. [8]. Using symmetry arguments, it can be shown that the matrix elements in these blocks are non vanishing only in two cases. If both rotational symmetry species are identical, then the block is given by:

$$\begin{bmatrix} H_0 & H_{1;2} & H_{1;2} \\ H_{1;2} & H_0 & H_{1;2} \\ H_{1;2} & H_{1;2} & H_0 \end{bmatrix}, \quad [9]$$

where H_0 is a shorthand notation for the non tunneling matrix element $\langle \Psi_{JK'\alpha'1} | H | \Psi_{JK''\alpha''1} \rangle$; and $H_{1;2}$, for the tunneling matrix element $\langle \Psi_{JK'\alpha'1} | H | \Psi_{JK''\alpha''2} \rangle$. If the product of both rotational symmetry species is A'_2 , then the non-diagonal

block has the following form:

$$\begin{bmatrix} 0 & H_{1;2} & -H_{1;2} \\ -H_{1;2} & 0 & H_{1;2} \\ H_{1;2} & -H_{1;2} & 0 \end{bmatrix}, \quad [10]$$

where $H_{1;2}$ is defined as for the previous equation.

The calculation of the tunneling-rotation energy levels is greatly simplified if a block-diagonalization of the Hamiltonian matrix is carried out. This can be performed using symmetry-adapted linear combinations of reference framework wavefunctions, such as those given in Eq. [7], and allows us to split the Hamiltonian matrix into six blocks of different dimension. The matrix elements for the block corresponding to the symmetry species Γ will be written as:

$$H(\Gamma)_{JK'\alpha';JK''\alpha''} = \langle \Psi_{JK'\alpha'\Gamma} | H | \Psi_{JK''\alpha''\Gamma} \rangle. \quad [11]$$

Expressions for these matrix elements can be obtained from Eqs. [9] and [10]. When Γ is one of the four nondegenerate symmetry species, which implies that both rotational symmetry species are the same, then:

$$H(\Gamma = A'_1, A'_2, A''_1, \text{ or } A''_2)_{JK'\alpha';JK''\alpha''} = H_0 + 2H_{1;2}. \quad [12]$$

When Γ is one of the two doubly degenerate symmetry species, the relative symmetries of the two rotational wavefunctions should be considered. When both rotational symmetry species are the same, then:

$$H(\Gamma = E' \text{ or } E'')_{JK'\alpha';JK''\alpha''} = H_0 - H_{1;2}. \quad [13]$$

When the product of the two rotational symmetry species is A'_2 , then:

$$H(\Gamma = E'_a \text{ or } E''_a)_{JK'\alpha';JK''\alpha''} = \pm\sqrt{3}H_{1;2}, \quad [14]$$

where the upper (lower) sign is for a $|JK'\alpha'\rangle$ rotational function of A'_1 or A''_1 (A'_2 or A''_2) symmetry. In Eqs. [12] and [13], the matrix elements of H_0 are those of a Watson-type Hamiltonian written with the S -reduced set of distortion constants and the Γ representation. The derivation of the matrix elements of $H_{1;2}$, which appears in Eqs. [12]–[14], will be carried out in the next subsection.

C. Hamiltonian Tunneling Matrix Elements

To write the Hamiltonian tunneling matrix element between the rovibrational wavefunction centered at configuration 1 and characterized by J and K' , and the rovibrational wavefunction centered at configuration 2 and characterized by J and K'' , we use Eq. (5) of Ref. (11):

$$H_{JK'1;JK''2} = h_{2v} \cdot D^{(J)}(\chi_2, \theta_2, \phi_2)_{K'',K'}, \quad [15]$$

where h_{2v} is a real factor arising from the vibrational integral along the tunneling path; and the three Eulerian-type angles χ_2 , θ_2 , and ϕ_2 , in the IAM-like approach of Ref. (10), describe the rotational dependence of the tunneling splitting. Values for these angles are to be obtained, once the reference positions $\mathbf{a}_i(\rho)$ are known, solving Eqs. (7) and (8) of Ref. (11) which give the relation obeyed by the rotation $T^{-1}(\eta)$ such that $T^{-1}(\eta = +1) = S^{-1}(\chi_2, \theta_2, \phi_2)$. In the present case, due to the fact that the tunneling angular momentum is always parallel to the y -axis of the

molecule-fixed axis system, the only nonzero component of the $\omega(\eta)$ vector will be $\omega_y(\eta)$, and $T^{-1}(\eta = +1)$ turns out to be a rotation about the y -axis. For this reason two of the Eulerian-type angles of Eq. [15], namely χ_2 and ϕ_2 , will vanish.

Equation [15] can be rewritten making use of the reference framework wavefunctions of Eq. [6], the Hamiltonian tunneling matrix element takes then the form:

$$\langle \Psi_{JK'\alpha'1} | H | \Psi_{JK''\alpha''2} \rangle = h_{2v} \langle JK'\alpha' | D(\theta_2) | JK''\alpha'' \rangle, \quad [16]$$

where $D(\theta_2)$ is an operator whose matrix elements can be derived using the results of Ref. (11). We find:

$$\langle JK'\alpha' | D(\theta_2) | JK''\alpha'' \rangle = d^{(J)}(\theta_2)_{K'',K'} + \alpha' d^{(J)}(\theta_2)_{K'',-K'}, \quad [17]$$

if $\alpha'\alpha''(-1)^{K'+K''} = +1$, and

$$\langle JK'\alpha' | D(\theta_2) | JK''\alpha'' \rangle = 0, \quad [18]$$

if $\alpha'\alpha''(-1)^{K'+K''} = -1$. Equation [17] is only valid if K' and $K'' > 0$; if either K' or K'' are zero, the expression on the right of the equation must be divided by $\sqrt{2}$; if both K' and K'' are zero, a division by 2 must be carried out. When expressed in terms of the symmetry species of the rotational functions, the requirement on the rotational quantum numbers for Eq. [17] means that the operator $D(\theta_2)$ has non vanishing matrix elements between two rotational functions provided the product of their symmetry species is either A'_1 or A'_2 , and this is consistent with Eqs [9] and [10]. As can be gathered from Table 2, the latter condition implies, in

terms of asymmetric-top labels, that if one of the rotational functions is E^+ , E^- , O^+ , or O^- then the other one must be O^- , O^+ , E^- , or E^+ , respectively. The expressions given in Eqs. [16], [17], and [18] account for the rotational dependence of the tunneling splitting, however, they do not include any rotation-like distortion contributions. Since these contributions may be important, Eq. [16] will be modified and various distortion operators will be introduced as in Ref. ([11](#)). The Hamiltonian tunneling matrix element thus takes the final expression:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{JK'\alpha'1} | H | \Psi_{JK''\alpha''2} \rangle &= \frac{1}{2} \langle JK'\alpha' | \{ h_{2v} \\ &+ h_{2j} \mathbf{J}^2 + h_{2k} J_z^2 + f_2 (J_+^2 + J_-^2), D(\theta_2 + \theta_{2j} \mathbf{J}^2) \} | JK''\alpha'' \rangle, \end{aligned} \quad [19]$$

where h_{2j} , h_{2k} , f_2 , and θ_{2j} are four constants; \mathbf{J} , J_x , J_y , and J_z are the total angular momentum and its components; $J_{\pm} = J_x \pm iJ_y$; $\{, \}$ is the anticommutator; and the operator D is defined in Eqs. [17] and [18].

4. ANALYSIS

The transitions measured in Refs ([3,4,7](#)) and those reported in the present work were included in a least-squares fit program in which they were given a weight equal to the square of the inverse of their experimental uncertainty. In this analysis the energy was calculated as shown in the previous section, diagonalizing the Hamiltonian sub matrices given in Eqs. [12]–[14]. In addition to some of the parameters of the rotational Hamiltonian, the parameters of Eq. [19] were varied.

Transitions for which the tunneling splitting or the K -type splitting could not be resolved were treated as follows: let f_1 and f_2 be the two frequencies of the unresolved doublet, the transition frequency was then calculated as $(f_1 + f_2)/2$ in the fitting procedure. A similar procedure was also applied to the unresolved quartets observed for $\text{Ar} \cdot \text{D}_3^+$. Forty transitions were fitted with an unit-less standard deviation of 0.65, in the case of $\text{Ar} \cdot \text{H}_3^+$, and 73 transitions with a less satisfactory standard deviation of 1.77, in the case of $\text{Ar} \cdot \text{D}_3^+$. Table 3 lists the assignment, the observed frequency, and observed minus calculated difference for each transition of $\text{Ar} \cdot \text{H}_3^+$; Table 4 lists the same quantities for $\text{Ar} \cdot \text{D}_3^+$. The parameters determined in both analyses, along with their uncertainty, appear in Table 5.

5. STRUCTURAL CALCULATION

In the present section we make use of some of the parameters determined in the line frequency analysis in order to obtain quantitative information on the geometry of the molecule at the intermediate configuration for the large amplitude motion. For this purpose, the angle θ_2 , describing the rotational dependence of the tunneling splitting, will be considered. Starting from a reasonable guess at the reference positions $\mathbf{a}_i(\rho)$; this angle will be calculated theoretically (see Section 3.C) and compared to the value obtained in the analysis. The reference positions will then be slightly adjusted in order to match theoretical and observed

values for this angle. Unfortunately, this procedure can only be applied to the normal species of the complex since it is only for that species that the angle θ_2 was determined with a sufficient accuracy.

The calculation will be carried out using two models, which will be referred to as models I and II. For both models, the nonzero components of the reference positions will be expressed as follows:

$$\begin{aligned} a'_i(\rho)_x &= -r_i(\rho) \sin \left[\rho + (i - 1) \frac{2\pi}{3} \right] , \\ a'_i(\rho)_z &= -r_i(\rho) \cos \left[\rho + (i - 1) \frac{2\pi}{3} \right] , \end{aligned} \tag{20}$$

where $i = 1, 2, \text{ or } 3$ for the three hydrogen atoms, and

$$a'_0(\rho)_z = -R(\rho) , \tag{21}$$

for the argon atom. In these three equations, the prime sign indicates that the reference positions components are given in an $x'y'z'$ -axis system which was chosen for convenience, but which differs from the molecule-fixed axis system of Section 3.A by a ρ -dependent translation along the z -axis.

Model I. This first model is very crude and is based on the one used by Escibano and Bunker (6). As these authors, we assume that the H_3^+ triangle is rigid and unchanged upon complexation; the H–H distance being equal to its zero point value: 0.8763 Å. However, the distance between the argon atom and the center of mass of the H_3^+ ion will be made ρ -dependent and will be such that it is equal to the value obtained by Bunker and Escibano at the equilibrium

configuration: 2.38522 Å. This leads to:

$$\begin{aligned} r_i(\rho) &= 0.8763 \text{ Å}/\sqrt{3}, \quad i = 1, 2, \text{ or } 3, \\ R(\rho) &= 2.38522 \text{ Å} + Q_3(1 - \cos 3\rho). \end{aligned} \tag{22}$$

Escribano and Bunker's model (6) correspond to $Q_3 = 0$ and this yields a calculated value for θ_2 of 5.54° . The expected value, 3.81° , as can be gathered from Table 5, is much smaller than that. An adjustment of Q_3 was, therefore, performed and led to $Q_3 = 0.6 \text{ Å}$. This means that at the intermediate configuration the argon atom is more than 1 Å farther from the H_3^+ ion than at the equilibrium configuration.

Model II. This second model is more refined since it allows the H_3^+ ion to be distorted from its equilateral triangle shape. In agreement with Ref. (4), we assumed the following formulas:

$$\begin{aligned} r_i(\rho) &= \sum_{n=0}^3 P_n \cos n \left[\alpha + (i - 1) \frac{2\pi}{3} \right], \quad i = 1, 2, \text{ or } 3, \\ R(\rho) &= Q_0 + Q_3 \cos 3\rho, \end{aligned} \tag{23}$$

which are equivalent to those given in Section III.B.1 of Ref. (4). Values for the various parameters appearing in these equations are to be taken from Table XV of this reference. In this case, we obtain a calculated value for θ_2 of 5.07° which is again too large, but not as much as with model I. Parameters Q_0 and Q_3 were therefore both adjusted; the sum $Q_0 + Q_3$ being held fixed to 2.412 Å so that the equilibrium configuration described by Eqs. [20], [21], and [23] be the same as the one of Ref (4). This yielded $Q_0 = +3.059 \text{ Å}$ and $Q_3 = -0.647 \text{ Å}$. The parameter Q_0 has been increased of 0.51 Å while Q_3 has been decreased by the

same amount. At the equilibrium configuration, with these values, the argon atom is, again, 1 Å farther from the H_3 ion than predicted in Ref. (4).

The results obtained with models I and II are consistent and suggest that in the planar intermediate configuration for the large amplitude motion the argon atom is much farther away from the H_3^+ ion than assumed previously (4–6). This result, however, should be taken with care since it was obtained from the analysis of a limited number of transitions. This disagreement may also be due to the inadequateness of the present theoretical approach in which only one tunneling path was considered. Contributions from tunneling paths characterized by a non planar intermediate configuration, such as the one identified by number 3 in Fig. 1 of Ref. (5), may have prevented us from obtaining a reliable value for the angle θ_2 .

6. CONCLUSION

In this paper an investigation of the sub-millimeter wave spectra of $\text{Ar} \cdot \text{H}_3^+$ and $\text{Ar} \cdot \text{D}_3^+$ up to 680 GHz was presented. Thanks to the enhanced sensitivity of the spectrometer, a significant number of sub-millimeter rotational transitions could be observed and the first $K_a = 2$ and $K_a = 3$ lines for respectively $\text{Ar} \cdot \text{H}_3^+$ and $\text{Ar} \cdot \text{D}_3^+$ could be recorded. These transitions together with already available data (3,4,7) were analyzed by means of a theoretical approach which accounts for the large amplitude motion displayed by the two species. Assuming that

this motion is a planar 120° rotation of the H_3^+ or the D_3^+ moieties allows us to satisfactorily reproduce the transition frequencies and to retrieve values for the tunneling splitting in both species (see Table 5). Such a determination, impossible solely from the line frequencies, is accomplished here because the theoretical model accounts for the tunneling splitting rotational dependence. The theoretical model also allows us to extract information concerning the geometry of the intermediate configuration for the large amplitude motion. This latter result, at least for the normal species, seems to disagree with the structures obtained previously (4,6).

ACKNOWLEDGMENT

The *Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne* is a “Unité de Recherche Associée au CNRS” and the *Laboratoire de Photophysique Moléculaire* is a “Laboratoire Propre du CNRS.” The *Centre d’études et de Recherches Lasers et Applications* is supported by the Ministère Chargé de la Recherche, the Région Nord-Pas de Calais and by the Fonds Européens de Développement Economique des Régions. The acquisition of new BWO’s was funded in part by an INSU grant from the CNRS. M. Yu. T. thanks the European Union (PECO Contract CIPDCT 94-0614), A. F. K. thanks the Nord-Pas de Calais Region and S. C. thanks the CNRS for supporting their stay in Lille. Russian side of studies was supported in part by Russian Fund for Basic Research (RFBR) Grant N 97-02-16593.

REFERENCES

1. Y. Ohshima, Y. Sumiyoshi, and Y. Endo, *J. Chem. Phys.* **106**, 2977–2979 (1997).
2. T. Speck, H. Linnartz, and J. P. Maier, Fifteenth Colloquium and High Resolution Molecular Spectroscopy, Glasgow, Paper F26, 1997.
3. M. Bogey, H. Bolvin, C. Demuynck, and J.-L. Destombes, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 988–991 (1987).
4. M. Bogey, H. Bolvin, C. Demuynck, J.-L. Destombes, and B. P. van Eijck, *J. Chem. Phys.* **88**, 4120–4126 (1988).
5. E. D. Simandiras, J. F. Gaw, and N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **141**, 166–174 (1987).
6. R. Escribano and P. R. Bunker, *Chem. Phys. Lett.* **143**, 439–444 (1988).
7. Y. Ohshima and Y. Endo, *Chem. Phys. Lett.* **256**, 635–640 (1996).
8. M. Bogey, S. Cavis, B. Delcroix, C. Demuynck, A. F. Krupnov, J. Quiguer, M. Yu. Tretyakov, and A. Walters, *J. Mol. Spectrosc.* **182**, 85–97 (1997).
9. G. Winnewisser, A. F. Krupnov, M. Yu. Tretyakov, M. Liedtke, F. Lewen, A. H. Saleck, R. Schieder, A. P. Shkaev, and S. V. Volokhov, *J. Mol. Spectrosc.* **165**, 294–300 (1994).

10. J. T. Hougen, *J. Mol. Spectrosc.* **114**, 395–426 (1985).
11. L. H. Coudert and J. T. Hougen, *J. Mol. Spectrosc.* **130**, 86–119 (1988).
12. L. H. Coudert, *J. Mol. Spectrosc.* **132**, 13–34 (1988).
13. D. Christen, L. H. Coudert, R. D. Suenram, and F. J. Lovas, *J. Mol. Spectrosc.* **172**, 57–77 (1995).
14. M. Cordonnier and L. H. Coudert, *J. Mol. Spectrosc.* **178**, 59–65 (1996).
15. M. Bogey, H. Bolvin, M. Cordonnier, C. Demuynck, J.-L. Destombes, and A. G. Császár, *J. Chem. Phys.* **100**, 8614–8624 (1994).
16. J.-L. Destombes, M. Bogey, M. Cordonnier, C. Demuynck, and A. Walters, “Molecules and Grains in Space,” (I. Nenner Ed.), Conference Proceedings No. **312**, p. 268, American Institute of Physics, 1994.
17. P. R. Bunker, “Molecules Symmetry and Spectroscopy,” Academic Press, New York, 1979.

CAPTIONS OF TABLES

Table 1. Transformation Properties of the Coordinates under the Operations^a of D_{3h}

Table 2. Symmetry Species of the $|JK\alpha\rangle$ Functions of Eq. [5]

Table 3. Measured Frequencies in the Spectrum of $\text{Ar} \cdot \text{H}_3^+$

Table 4. Measured Frequencies in the Spectrum of $\text{Ar} \cdot \text{D}_3^+$

Table 5. Rotational and Tunneling Parameters^a for $\text{Ar} \cdot \text{H}_3^+$ and $\text{Ar} \cdot \text{D}_3^+$

CAPTIONS OF FIGURES

Figure 1. Recording of the $K_a = 2$ transitions of $\text{Ar} \cdot \text{H}_3^+$: $11_{2,9} \leftarrow 10_{2,8}$ transition near 666 GHz

Figure 2. Recording of the $K_a = 3$ transitions of $\text{Ar} \cdot \text{D}_3^+$: $18_{3,16} \leftarrow 17_{3,15}$ transition near 580 GHz

Figure 3. Recording of the $11_{1,11} \leftarrow 10_{1,10}$ rotational transition of $\text{Ar} \cdot \text{H}_3^+$ near 664 GHz

Figure 4. Recording of the $16_{1,15} \leftarrow 15_{1,14}$ rotational transition of $\text{Ar} \cdot \text{D}_3^+$ near 522 GHz

Figure 5. Tunneling splitting of the $21_{1,21} \leftarrow 20_{1,20}$ transitions of $\text{Ar} \cdot \text{D}_3^+$ near 674 GHz

Table 1

Transformation Properties of the Coordinates
under the Operations^a of D_{3h}

Operations	Rotation ^b	Tunneling ^c
E	χ, θ, ϕ	$+\rho$
(123)	χ, θ, ϕ	$\rho + \frac{2\pi}{3}$
(23)	$\chi + \pi, \theta, \phi$	$-\rho$
E^*	$\pi - \chi, \pi - \theta, \pi + \phi$	$+\rho$

^aThe three operations selected allow us to generate the whole group.

^bThis column gives the effects of the operations of the Eulerian angles.

^cThis column gives the effects of the operations on the large amplitude coordinate ρ .

Table 2

Symmetry Species of the $|JK\alpha\rangle$ Functions of Eq. [5]

Label ^a	Γ (J even)	Γ (J odd)
E^+	A'_1	A''_1
E^-	A''_1	A'_1
O^+	A''_2	A'_2
O^-	A'_2	A''_2

^aIn this column asymmetric-top labels of the rotational functions are given. The letter E and O represent functions of even K and odd K , respectively. The superscripts $+$ and $-$ indicate that $\alpha = +1$ and $\alpha = -1$, respectively.

Table 3

Measured Frequencies in the Spectrum^a of Ar · H₃⁺

J'	K'_a	K'_c	Γ'	J''	K''_a	K''_c	Γ''	Obs. ^b	Diff. ^c	J'	K'_a	K'_c	Γ'	J''	K''_a	K''_c	Γ''	Obs. ^b	Diff. ^c
3	1	3	E''	2	1	2	E'	181846.579(150)	40	9	1	9	A''_2	8	1	8	A'_2	544219.620(150)	-78
3	1	3	A''_2	2	1	2	A'_2	181871.745(100)	122	9	2	8	E'	8	2	7	E''	545681.588(150)	-1
3	0	3	E''	2	0	2	E'	183234.594(100)	-12	9	2	7	E''	8	2	6	E'	545711.035(150)	9
3	1	2	E'	2	1	1	E''	184198.883(100)	-112	9	0	9	E''	8	0	8	E'	548257.711(150)	-26
3	1	2	A'_2	2	1	1	A''_2	184201.462(100)	-81	9	1	8	E'	8	1	7	E''	551144.053(150)	-18
6	1	6	E'	5	1	5	E''	363345.902(40)	-3	9	1	8	A'_2	8	1	7	A''_2	551151.841(150)	73
6	1	6	A'_2	5	1	5	A''_2	363395.763(40)	-6	10	1	10	E'	9	1	9	E''	604194.208(150)	-233
6	0	6	E'	5	0	5	E''	366108.959(40)	-11	10	1	10	A'_2	9	1	9	A''_2	604276.308(150)	-44
6	1	5	E''	5	1	4	E'	368036.116(40)	35	10	2	9	E''	9	2	8	E'	605891.759(150)	-6
6	1	5	A''_2	5	1	4	A'_2	368041.152(40)	-36	10	2	8	E'	9	2	7	E''	605932.090(150)	-12
7	1	7	E''	6	1	6	E'	423707.936(100)	53	10	0	10	E'	9	0	9	E''	608748.208(150)	-19
7	1	7	A''_2	6	1	6	A'_2	423765.918(100)	31	10	1	9	E''	9	1	8	E'	611953.095(150)	-72
7	0	7	E''	6	0	6	E'	426924.223(100)	87	10	1	9	A''_2	9	1	8	A'_2	611961.833(150)	99
7	1	6	E'	6	1	5	E''	429171.519(100)	45	11	1	11	E''	10	1	10	E'	664111.677(150)	180
7	1	6	A'_2	6	1	5	A''_2	429177.481(100)	40	11	1	11	A''_2	10	1	10	A'_2	664201.247(150)	78
8	1	8	E'	7	1	7	E''	483978.901(150)	-40	11	2	10	E'	10	2	9	E''	665967.288(150)	4
8	1	8	A'_2	7	1	7	A''_2	484044.944(150)	-63	11	2	9	E''	10	2	8	E'	666020.866(150)	2
8	1	7	E''	7	1	6	E'	490212.141(150)	14	11	0	11	E''	10	0	10	E'	669102.246(150)	2
8	1	7	A''_2	7	1	6	A'_2	490218.997(150)	40	11	1	10	E'	10	1	9	E''	672624.871(150)	-205
9	1	9	E''	8	1	8	E'	544145.652(150)	-7	11	1	10	A'_2	10	1	9	A''_2	672634.606(150)	88

^aIn addition to the usual rotational quantum numbers, transitions are assigned with the symmetry species Γ' and Γ'' in D_{3h} of the upper and lower levels, respectively.

^bObserved frequencies in MHz. Number in parentheses are uncertainties in the same units as the last digits.

^cObserved minus calculated frequencies in kHz corresponding to the constants in Table 5.

Table 4

Measured Frequencies in the Spectrum^a of Ar · D₃⁺

J'	K'_a	K'_c	Γ'	J''	K''_a	K''_c	Γ''	Obs. ^b	Diff. ^c	J'	K'_a	K'_c	Γ'	J''	K''_a	K''_c	Γ''	Obs. ^b	Diff. ^c
1	0	1	A''_1	0	0	0	A'_1	32616.241(100) <i>d</i>	-8	12	0	12	A'_1	11	0	11	A''_1	390272.418(40)	20
1	0	1	E''	0	0	0	E'	32616.241(100)	-8	12	1	11	E''	11	1	10	E'	392569.456(40)	84
4	1	4	E'	3	1	3	E''	129516.041(60)	146	13	0	13	E''	12	0	12	E'	422580.373(40)	5
4	0	4	A'_1	3	0	3	A''_1	130425.895(60) <i>d</i>	-12	13	0	13	A''_1	12	0	12	A'_1	422581.216(40)	30
4	0	4	E'	3	0	3	E''	130425.895(60)	-12	14	0	14	E'	13	0	13	E''	454837.299(40)	-14
4	1	3	E''	3	1	2	E'	131187.204(60)	-90	14	0	14	A'_1	13	0	13	A''_1	454838.207(40)	12
6	1	6	E'	5	1	5	E''	194199.844(60)	43	15	1	14	E'	14	1	13	E''	489920.609(40) <i>d</i>	105
6	0	6	A'_1	5	0	5	A''_1	195560.542(60) <i>d</i>	-40	15	1	14	A'_2	14	1	13	A''_2	489920.609(40)	105
6	0	6	E'	5	0	5	E''	195560.542(60)	-40	16	1	16	E'	15	1	15	E''	515674.189(40)	-61
6	1	5	E''	5	1	4	E'	196703.637(60)	-84	16	1	16	A'_2	15	1	15	A''_2	515675.617(40)	57
8	1	8	E'	7	1	7	E''	258794.644(60)	41	16	3	14	E'	15	3	13	E''	516465.421(100) <i>q</i>	-243
8	0	8	E'	7	0	7	E''	260600.837(60)	9	16	3	14	A'_2	15	3	13	A''_2	516465.421(100)	-243
8	0	8	A'_1	7	0	7	A''_1	260601.400(60)	67	16	3	13	E''	15	3	12	E'	516465.421(100)	-243
8	1	7	E''	7	1	6	E'	262127.188(60)	-31	16	3	13	A''_2	15	3	12	A'_2	516465.421(100)	-243
11	1	11	E''	10	1	10	E'	355453.705(40)	-33	16	2	15	E''	15	2	14	E'	518054.167(40) <i>d</i>	41
11	2	10	A'_1	10	2	9	A''_1	357105.962(40) <i>d</i>	-38	16	2	15	A''_1	15	2	14	A'_1	518054.167(40)	41
11	2	10	E'	10	2	9	E''	357105.962(40)	-38	16	2	14	E'	15	2	13	E''	518162.605(40) <i>d</i>	142
11	2	9	A''_1	10	2	8	A'_1	357141.252(40) <i>d</i>	-180	16	2	14	A'_1	15	2	13	A''_1	518162.605(40)	142
11	2	9	E''	10	2	8	E'	357141.252(40)	-180	16	0	16	E'	15	0	15	E''	519179.229(40)	6
11	0	11	E''	10	0	10	E'	357915.207(50)	-46	16	0	16	A'_1	15	0	15	A''_1	519180.244(40)	15
11	0	11	A''_1	10	0	10	A'_1	357915.935(50)	-12	16	1	15	E''	15	1	14	E'	522257.575(40) <i>d</i>	133
11	1	10	E'	10	1	9	E''	360019.410(40)	16	16	1	15	A''_2	15	1	14	A'_2	522257.575(40)	133
12	1	12	E'	11	1	11	E''	387595.942(40)	-84	17	1	17	E''	16	1	16	E'	547551.148(40)	-50
12	2	11	A''_1	11	2	10	A'_1	389395.436(40) <i>d</i>	-90	17	1	17	A''_2	16	1	16	A'_2	547552.694(40)	107
12	2	11	E''	11	2	10	E'	389395.436(40)	-90	17	3	15	E''	16	3	14	E'	548388.052(100) <i>q</i>	-76
12	2	10	A'_1	11	2	9	A''_1	389441.402(40) <i>d</i>	-103	17	3	15	A''_2	16	3	14	A'_2	548388.052(100)	-76
12	2	10	E'	11	2	9	E''	389441.402(40)	-103	17	3	14	E'	16	3	13	E''	548388.052(100)	-76
12	0	12	E'	11	0	11	E''	390271.630(40)	-11	17	3	14	A'_2	16	3	13	A''_2	548388.052(100)	-76

^aIn addition to the usual rotational quantum numbers, transitions are assigned with the symmetry species Γ' and Γ'' in D_{3h} of the upper and lower levels, respectively.

^bObserved frequencies in MHz. Numbers in parentheses are uncertainties in the same units as the last digits. The letter *d* (*q*) indicates that the following line (the three following lines) were treated as unresolved doublets (quartets). The first line of this table is from Ref. [7].

Measured Frequencies in the Spectrum^a of Ar · D₃⁺

J'	K'_a	K'_c	Γ'	J''	K''_a	K''_c	Γ''	Obs. ^b	Diff. ^c	J'	K'_a	K'_c	Γ'	J''	K''_a	K''_c	Γ''	Obs. ^b	Diff. ^c
17	2	16	E'	16	2	15	E''	550073.467(40)	-10	19	2	18	A'_1	18	2	17	A''_1	613909.747(40)	103
17	2	16	A'_1	16	2	15	A''_1	550073.924(40)	80	19	2	17	E''	18	2	16	E'	614089.912(40) <i>d</i>	211
17	2	15	E''	16	2	14	E'	550203.507(40) <i>d</i>	192	19	2	17	A''_1	18	2	16	A'_1	614089.912(40)	211
17	2	15	A''_1	16	2	14	A'_1	550203.507(40)	192	19	0	19	E''	18	0	18	E'	615198.734(40)	65
17	0	17	E''	16	0	16	E'	551255.793(40)	26	19	0	19	A''_1	18	0	18	A'_1	615199.894(40)	34
17	0	17	A''_1	16	0	16	A'_1	551256.516(40)	-318	19	1	18	E'	18	1	17	E''	618869.330(40) <i>d</i>	221
18	1	18	E'	17	1	17	E''	579362.991(40)	-14	19	1	18	A'_2	18	1	17	A''_2	618869.330(40)	221
18	1	18	A'_2	17	1	17	A''_2	579364.552(40)	78	20	1	20	E'	19	1	19	E''	642774.644(40)	17
18	3	16	E'	17	3	15	E''	580244.702(100) <i>q</i>	25	20	1	20	A'_2	19	1	19	A''_2	642776.221(40)	-31
18	3	16	A'_2	17	3	15	A''_2	580244.702(100)	25	20	3	18	E'	19	3	17	E''	643743.392(100) <i>q</i>	197
18	3	15	E''	17	3	14	E'	580244.702(100)	25	20	3	18	A'_2	19	3	17	A''_2	643743.392(100)	197
18	3	15	A''_2	17	3	14	A'_2	580244.702(100)	25	20	3	17	E''	19	3	16	E'	643743.392(100)	197
18	2	17	E''	17	2	16	E'	582026.743(40)	42	20	3	17	A''_2	19	3	16	A'_2	643743.392(100)	197
18	2	17	A''_1	17	2	16	A'_1	582027.191(40)	86	20	2	19	E''	19	2	18	E'	645717.400(40)	18
18	2	16	E'	17	2	15	E''	582180.636(40) <i>d</i>	213	20	2	19	A''_1	19	2	18	A'_1	645717.873(40)	6
18	2	16	A'_1	17	2	15	A''_1	582180.636(40)	213	20	2	18	E'	19	2	17	E''	645927.128(40) <i>d</i>	124
18	0	18	E'	17	0	17	E''	583263.742(40)	54	20	2	18	A'_1	19	2	17	A''_1	645927.128(40)	124
18	0	18	A'_1	17	0	17	A''_1	583264.862(40)	44	20	0	20	E'	19	0	19	E''	647056.373(40)	28
18	1	17	E''	17	1	16	E'	586736.247(40) <i>d</i>	220	20	0	20	A'_1	19	0	19	A''_1	647057.584(40)	-12
18	1	17	A'_2	17	1	16	A''_2	586736.247(40)	220	20	1	19	E''	19	1	18	E'	650925.763(40) <i>d</i>	175
19	1	19	E''	18	1	18	E'	611105.541(40)	0	20	1	19	A''_2	19	1	18	A'_2	650925.763(40)	175
19	1	19	A''_2	18	1	18	A'_2	611107.092(40)	2	21	1	21	E''	20	1	20	E'	674366.021(40)	-2
19	3	17	E''	18	3	16	E'	612031.290(100) <i>q</i>	176	21	1	21	A''_2	20	1	20	A'_2	674367.705(40)	-23
19	3	17	A''_2	18	3	16	A'_2	612031.290(100)	176	21	3	19	E''	20	3	18	E'	675376.754(100) <i>q</i>	139
19	3	16	E'	18	3	15	E''	612031.290(100)	176	21	3	19	A''_2	20	3	18	A'_2	675376.754(100)	139
19	3	16	A'_2	18	3	15	A''_2	612031.290(100)	176	21	3	18	E'	20	3	17	E''	675376.754(100)	139
19	2	18	E'	18	2	17	E''	613909.747(40) <i>d</i>	103	21	3	18	A'_2	20	3	17	A''_2	675376.754(100)	139

^aIn addition to the usual rotational quantum numbers, transitions are assigned with the symmetry species Γ' and Γ'' in D_{3h} of the upper and lower levels, respectively.

^bObserved frequencies in MHz. Numbers in parentheses are uncertainties in the same units as the last digits. The letter *d* (*q*) indicates that the following line (the three following lines) were treated as unresolved doublets (quartets). The first line of this table is from Ref. [7].

^cObserved minus calculated frequencies in kHz corresponding to the constants in Table 5.

Table 5

Rotational and Tunneling Parameters^a for Ar · H₃⁺ and Ar · D₃⁺

Constant		Ar · H ₃ ⁺	Ar · D ₃ ⁺
<i>A</i>		1 477 964.2(79000)	745 360.8(64000)
<i>B</i>		30 941.553 8(63)	16 517.556 5(83)
<i>C</i>		30 159.080 2(60)	16 099.304 4(69)
<i>D_{JK}</i>		35.749 8(54)	9.417 8(36)
<i>D_J</i>		0.541 22(10)	0.155 289(15)
<i>d</i> ₁	×10 ³	−11.301(13)	−3.304(18)
<i>d</i> ₂	×10 ³	−1.538(39)	−0.361 8(84)
<i>H_{KKJ}</i>	×10 ³	−211.0(16)	−33.3(13)
<i>H_{KJJ}</i>	×10 ⁶	−644.(74)	−77.3(78)
<i>H_J</i>	×10 ⁶	−30.38(31)	−4.124(13)
<i>h</i> ₁	×10 ⁹		−64.(17)
<i>h</i> ₂	×10 ⁹		14.1(96)
<i>L_{KKJ}</i>	×10 ³		−1.35(11)
<i>L_{KJ}</i>	×10 ⁶		−58.1(85)
<i>h</i> _{2<i>v</i>}		−1 136.2(1700)	−31.15(2900)
<i>h</i> _{2<i>kj</i>}	×10 ³	−493.4(22)	2.04(51)
<i>θ</i> ₂		3.816 3(2900)	2.107(1000)
<i>θ</i> _{2<i>j</i>}	×10 ³	−0.412 30(6800)	

^aAll parameters are given in MHz, except *θ*₂ and *θ*_{2*j*}, which are in degrees. Numbers in parentheses are one standard deviation in the same units as the last digit. In the body of the table, a blank entry means that the constant was fixed to zero.

Figure 1: $11_{2,9} \leftarrow 10_{2,8}, \text{ArH}_3^+$

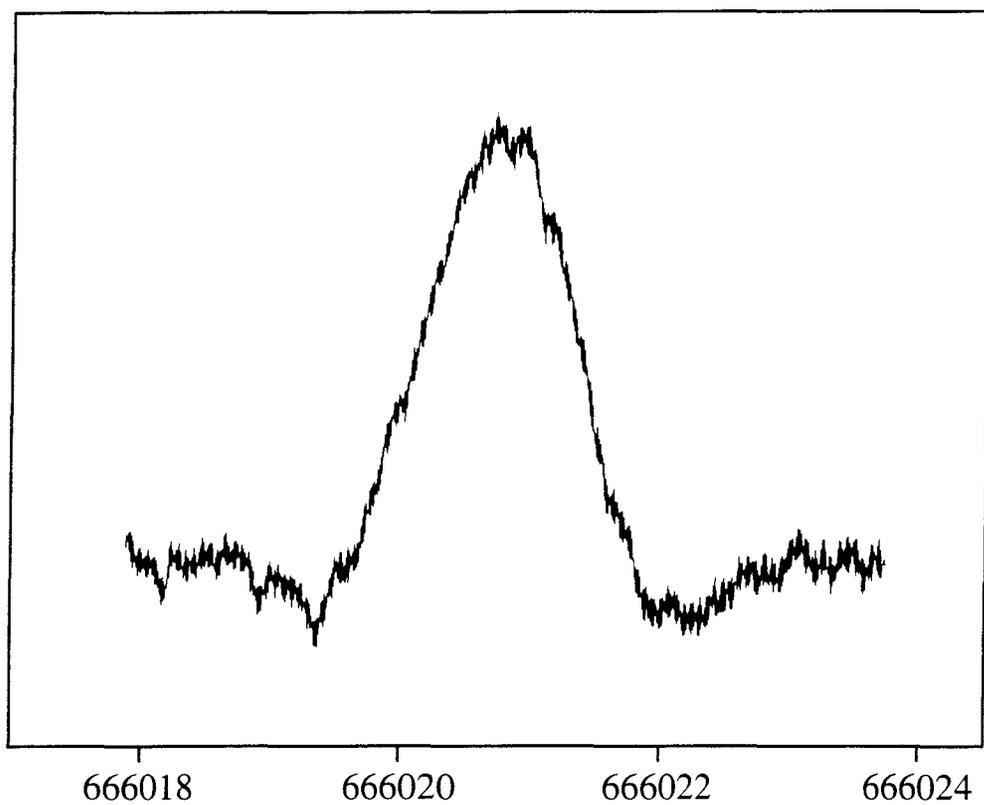


Figure 2: $18_{3,16} \leftarrow 17_{3,15}, \text{ArD}_3^+$

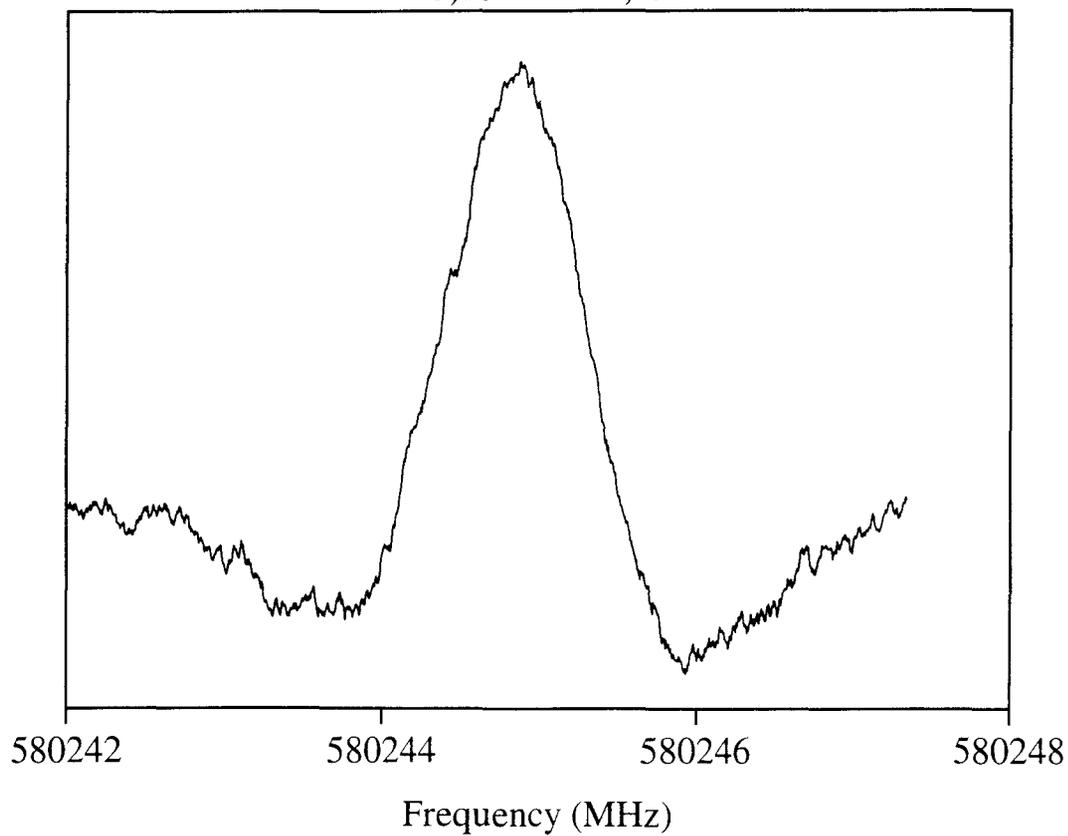


Figure 3: $11_{1,11} \leftarrow 10_{1,10}$ (E), ArH_3^+

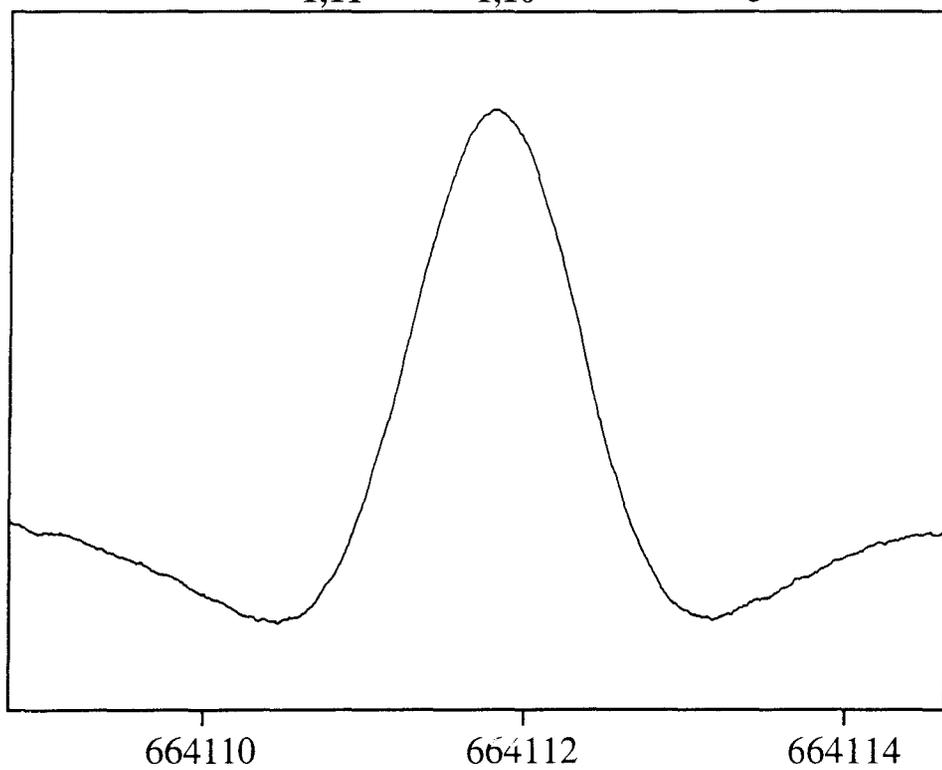


Figure 4: $16_{1,15} \leftarrow 15_{1,14}$, ArD_3^+

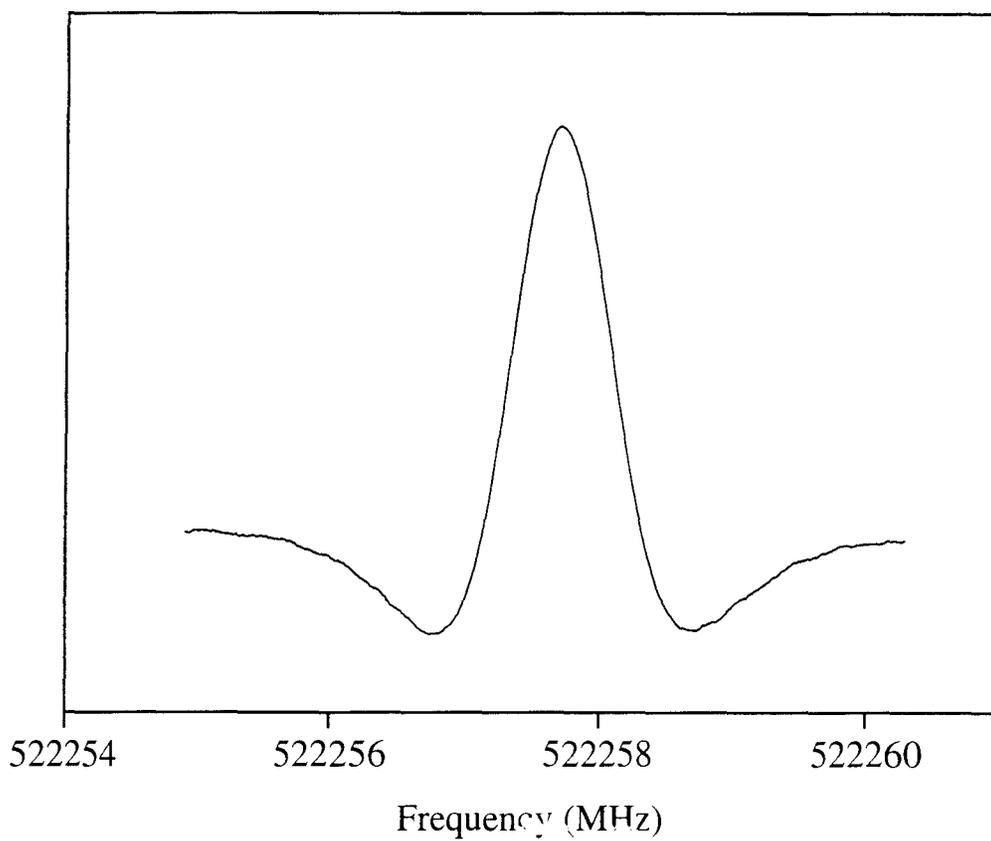
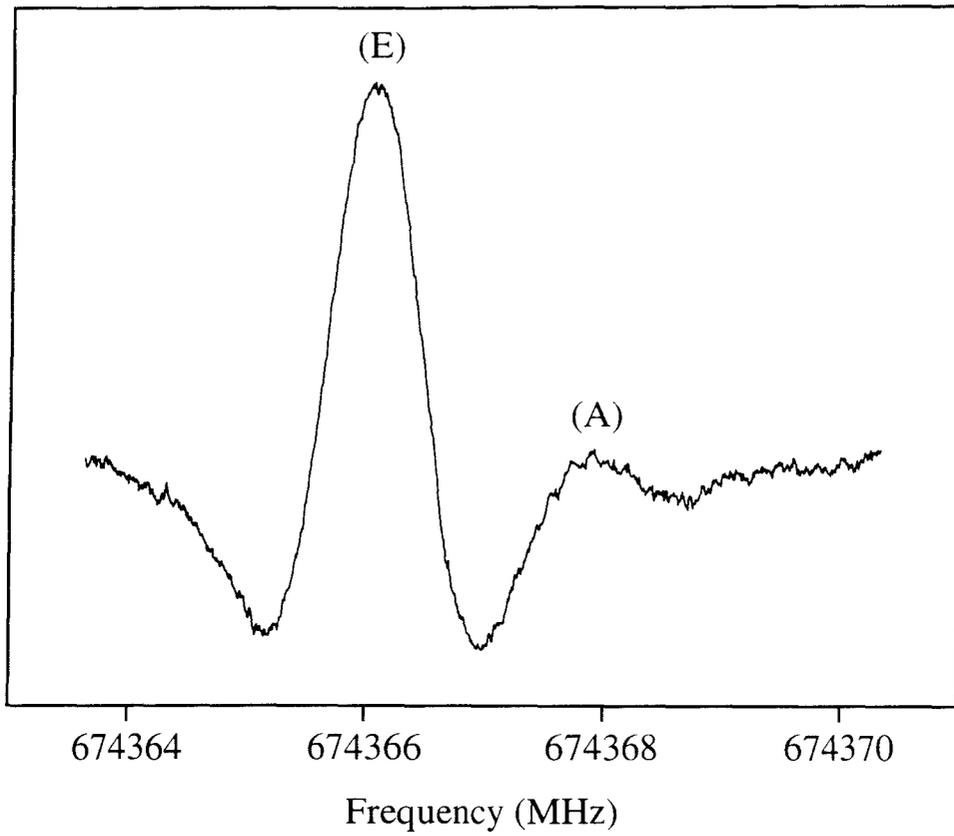


Figure 5: $21_{1,21} \leftarrow 20_{1,20}, \text{ArD}_3^+$



Isobutane

The Rotational Spectrum of Isobutane up to 640 GHz: Splitting of the $|K| = 3$ Transitions

D. Priem, J.-M. Colmont, D. Petitprez, and S. Bailleux

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, URA CNRS 249, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, France

Received November 12, 1996; in revised form March 11, 1997

The ground state rotational spectrum of isobutane has been measured in selected microwave, millimeter-wave, and submillimeter-wave regions. Accurate rotational and centrifugal distortion constants up to the sextic terms have been derived from its analysis. For high- J values, the splitting of the $|K| = 3$ transitions has been observed. A J dependence of the h_3 splitting parameter has been pointed out. © 1997 Academic Press

INTRODUCTION

Few spectroscopic studies have been devoted to the symmetric-top molecule isobutane, or methyl-2-propane, $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$. Lide and colleagues were the first to measure the $J = 1 \leftarrow 0$ and $J = 2 \leftarrow 1$ transitions for the parent species and the $J = 2 \leftarrow 1$ lines for five isotopically substituted species (1, 2). The equilibrium position of the methyl groups determined by a study of the $(\text{CH}_2\text{D})(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ isotopomer shows that the normal form belongs to the C_{3v} point group.

The value of the D_J centrifugal distortion parameter was determined only for the main isotopomer. Measurements of the electric dipole moment from the Stark effect give the value $\mu = 0.132$ D. Approximate structural parameters were also derived. Later, Snyder and Schatschneider (3) analyzed infrared spectra recorded at low resolution (2 cm^{-1}) and calculated a valence force field. Finally, in the seventies, a zero point average structure was determined by combining electron diffraction and microwave spectroscopy data (4).

As far as we know, there has been no recent spectroscopic work on this molecule. It could be interesting to study the $|K| = 3$ splitting. This subject has given rise to several recent papers (see Ref. (5) for more complete references). Cazzoli *et al.* (6) have proposed an empirical rule which gives the order of magnitude of the splitting effect, and they show that it is larger for molecules where $|B_x - B_z|$ is small. With $|B - C|$ and B of about 3 and 7.8 GHz, respectively, isobutane could give rise to observable splittings.

In order to improve the molecular constants and to detect the splitting of the $|K| = 3$ transitions, we have undertaken the measurements of the rotational spectrum of the common species $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$, mainly in the millimeter-wave and submillimeter-wave regions.

EXPERIMENTAL

The sample of isobutane (99.5% pure) was obtained commercially and the spectra have been observed at room temperature using different types of apparatus.

The $J = 1 \leftarrow 0$ transition at about 15 GHz was recorded with a pulse-nozzle Fourier transform microwave spectrometer of Balle-Flygare type (7). This spectrometer, operating in the range 4–20 GHz, has been briefly described in a previous paper (8). It has been slightly modified to allow the injection of the gas parallel to the axis of the resonator. A gas mixture of several percent of isobutane in argon at a stagnation pressure of 1 atm was used. The accuracy of the measured frequency is about 3 kHz.

Measurements in the range 155–234 GHz have been carried out with a computer-controlled millimeter-wave spectrometer using superheterodyne detection (9). The required radiation was generated as harmonics 2 or 3 of the phase-stabilized klystrons.

For higher frequencies, the spectra have been recorded with a video-type spectrometer using phase-stabilized submillimeter backward wave oscillators (BWOs) as sources and a He-cooled InSb bolometer as a detector. The BWOs were supplied by Thomson-CSF (France) for transitions between 450 and 470 GHz and by the ISTOK Research and Production Co. (Russia) for frequencies in the range 528–638 GHz.

The uncertainty in line position for unblended transitions is estimated to be better than 50 kHz.

ASSIGNMENTS AND RESULTS

The assignment of the rotational spectrum has been straightforward. The usual expression of the frequency of a ground vibrational state transition $J + 1, K \leftarrow J, K$, devel-

TABLE 1
Assigned Transitions^b in the Ground State Rotational Spectrum of Isobutane
(Frequencies Are in MHz; E. - C., Experimental - Calculated Frequency)

J	K	Exp. Freq.	E. - C.	J	K	Exp. Freq.	E. - C.	J	K	Exp. Freq.	E. - C.
0	0	15578.784	-0.003	28	17	451323.037	0.015	33	5	528698.275	0.032
1	0	31157.460 *	0.039	28	18	451342.013	-0.007	33	6	528705.206	-0.002
9	1	155762.887	-0.002	28	19	451362.085	-0.025	33	7	528713.314 *	-0.127
9	2	155763.473	0.021	28	20	451383.264	-0.029	33	8	528722.961	0.019
9	3	155764.433	0.043	28	21	451405.602	0.030	33	9	528733.720	0.008
9	4	155765.724	0.021	28	22	451428.937	-0.009	33	10	528745.757	0.007
9	5	155767.402	0.010	28	23	451453.394	-0.024	33	11	528759.057	-0.002
9	6	155769.442	-0.015	29	1	466679.441 *	-0.123	33	12	528773.652	0.014
9	7	155771.850	-0.047	29	2	466681.225	-0.018	33	13	528789.532	0.044
14	1	233596.607 *	-0.079	29	3	466684.061	0.020	33	14	528806.575	-0.035
14	2	233597.528	-0.002	29	4	466687.952	-0.007	33	15	528824.980	-0.026
14	3	233598.945	0.009	29	5	466692.995	-0.002	33	16	528844.687	0.011
14	4	233600.903	-0.001	29	6	466699.149	-0.005	33	17	528865.634	0.012
14	5	233603.440	0.005	29	7	466706.430	-0.002	33	18	528887.887	0.043
14	6	233606.523	-0.006	29	8	466714.830	-0.001	33	19	528911.344	0.000
14	7	233610.168	-0.018	29	9	466724.350	-0.001	33	20	528936.127	0.003
14	8	233614.384	-0.022	29	10	466734.970	-0.023	33	24	529048.056	-0.008
14	9	233619.208	0.019	29	11	466746.732	-0.026	33	26	529111.762	0.012
14	10	233624.541	0.005	29	12	466759.627	-0.018	33	28	529180.610	0.010
14	11	233630.483	0.036	29	13	466773.646	-0.011	33	32	529333.860	0.007
14	12	233636.926	0.004	29	14	466788.762	-0.031	34	3	544176.626	-0.003
14	13	233643.997	0.035	29	15	466805.054	0.000	35	3	559659.857	0.009
14	14	233651.584	0.017	29	16	466822.425	-0.017	37	3	590609.801	0.008
28	1	451166.817 *	-0.125	29	17	466840.925	-0.033	38	3	606076.225	0.002
28	2	451168.525	-0.040	29	18	466860.589	-0.013	40	1	636984.999 *	-0.172
28	3	451171.255	-0.015	29	19	466881.385	0.009	40	2	636987.463	0.010
28	4	451175.065	0.005	29	20	466903.295	0.014	40	4	636996.590	0.010
28	5	451179.909	-0.023	29	21	466926.311	-0.007	40	5	637003.443	0.018
28	6	451185.888	0.001	29	22	466950.486	-0.002	40	6	637011.786	-0.007
28	7	451192.926	0.001	29	23	466975.768	-0.025	40	7	637021.699	0.015
28	8	451201.026	-0.022	29	24	467002.250	0.016	40	8	637033.099	0.002
28	9	451210.269	0.015	29	25	467029.838	0.025	40	9	637045.994	-0.040
28	10	451220.633	0.087	29	26	467058.549	0.017	40	10	637060.496	0.000
28	11	451231.942	0.019	29	27	467088.392	0.001	40	11	637076.470	-0.013
28	12	451244.422	0.036	29	28	467119.343	-0.051	40	12	637093.988	-0.009
28	13	451257.915	-0.021	29	29	467151.543	0.003	40	13	637113.029	-0.009
28	14	451272.591	0.017	33	1	528682.938 *	-0.109	41	3	652439.573	0.011
28	15	451288.326	0.025	33	2	528684.961	0.014	42	3	667881.551	0.019
28	15	451288.326	0.025	33	3	528688.340 *	0.229				
28	16	451305.114	-0.002	33	4	528692.630	0.086				

a) Ref. (2).

b) *J* refers to the lowest state.

*) Transition not included in the fit.

TABLE 2
Ground State Molecular Parameters of Isobutane, and Correlation Coefficients

B	MHz	7789.40618	(26)	1.00				
D_J	kHz	6.35682	(24)	0.90	1.00			
D_{JK}	kHz	-9.3877	(10)	0.29	0.01	1.00		
H_J	mHz	8.022	(70)	0.76	0.96	-0.18	1.00	
H_{JK}	mHz	-33.77	(50)	0.31	0.17	0.85	-0.02	1.00
H_{KJ}	mHz	44.71	(66)	-0.01	-0.21	0.26	-0.20	-0.25

Note. Number of lines, 111. Standard deviation in parentheses is shown in units of the last digit.

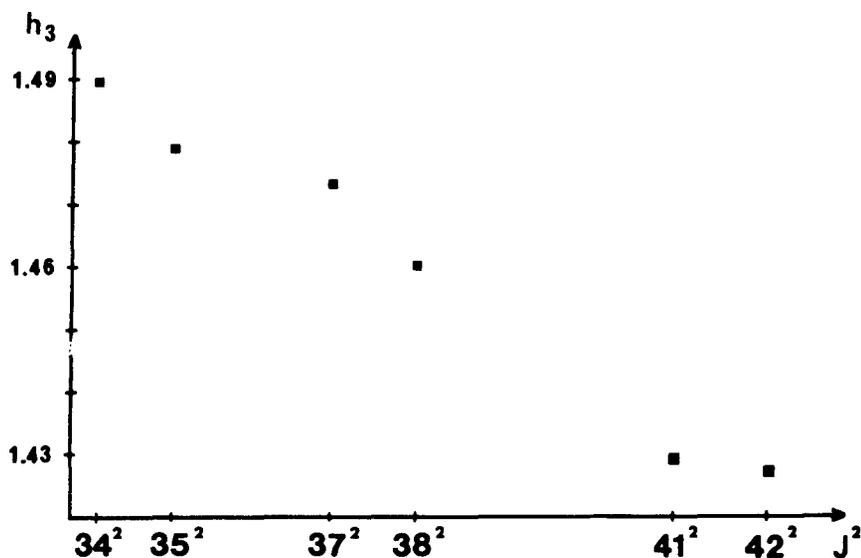


FIG. 1. Plot of the h_3 splitting constant (mHz) versus $(J + 1)^2$.

oped up to the sextic centrifugal distortion parameters, has been considered:

$$\begin{aligned} \nu = & 2B(J + 1) - 4D_J(J + 1)^3 - 2D_{JK} \\ & \times (J + 1)K^2 + H_J(J + 1)^3[(J + 2)^3 - J^3] \quad [1] \\ & + 4H_{JK}(J + 1)^3K^2 + 2H_{KJ}(J + 1)K^4. \end{aligned}$$

The spectroscopic parameters have been derived from a least-squares fit of Eq. [1] to the experimental frequencies listed in Table 1. In this table are also given the differences $E - C$ between experimental and calculated frequencies. The unresolved $K = 0, 1$ lines have not been introduced in the fit, except the $J = 2 \leftarrow 1$ line measured by Lide (2) for which the K structure can be neglected. For J higher than 28, the $|K| = 3$ splitting has been observed. Under these conditions the half-sum of the frequencies of the components has been used in the fit. As usual, the weight of each transition, in the fit, was taken equal to the inverse square of the measurement uncertainty. The molecular parameters derived from 111 lines are gathered in Table 2 together with their standard deviations and the correlation matrix coefficients. It can be seen from Table 2 that there is no strong correlation between the determined parameters, which was also confirmed by the variance decomposition proportion matrix (10). We can see also that according to the fact that isobutane is an oblate symmetric top, the H_J and H_{KJ} sextic parameters have positive values whereas H_{JK} is negative.

Splitting of the $|K| = 3$ Transitions

For C_{3v} -type molecules the rotation-vibration energy levels with $|K| = 3$ belong to A_1 or A_2 symmetry species.

These levels are degenerate to first order, but higher-order rotation-vibration interactions can split them, leading to the so-called A_1 - A_2 splittings (11). When the molecule is not a quasi-spherical top, the part of the reduced Hamiltonian involved in the splitting of the degeneracy can be written as (12)

$$H_{\text{split}} = (h_3^0 + h_3^J J^2)(\mathbf{J}_+^6 + \mathbf{J}_-^6). \quad [2]$$

The energy shifts of the J , $|K| = 3$ levels are given by the first-order perturbation formula:

$$\begin{aligned} \Delta E = & \pm [h_3^0 + h_3^J J(J + 1)]J(J + 1) \\ & \times [J(J + 1) - 2][J(J + 1) - 6]. \quad [3] \end{aligned}$$

The splitting between the two components of the doubling is then given by

$$\Delta\nu = 12h_3(J - 1)J(J + 1)(J + 2)(J + 3), \quad [4]$$

where

$$h_3 = h_3^0 + \frac{4}{3} h_3^J (J + 1)^2. \quad [5]$$

The experimental splittings were analyzed independent of the determination of the other molecular parameters. Our observations have shown that for J lower than 34, a component of the splitting is mixed with another line or is not well resolved; these transitions have not been used afterward. The range of the J quantum numbers investigated ($J = 34$ to 42) allowed us to point out a J dependence of the h_3 constant.

TABLE 3
Measured A_1 - A_2 Splittings of the $|K| = 3$ Transitions
of Isobutane

J^a	K	Frequencies (MHz)	$\Delta\nu_{\text{exp}}$ (MHz)	$\Delta\nu_{\text{exp-cal}}$ (MHz)	h_3 (eff) ^b (mHz)
34	3 ⁺	544176.159	0.935	-0.001	1.4896
	3 ⁻	544177.094			
35	3 ⁺	559659.323	1.069	-0.004	1.4789
	3 ⁻	559660.392			
37	3 ⁺	590609.103	1.396	0.006	1.4733
	3 ⁻	590610.499			
38	3 ⁺	606075.332	1.576	0.001	1.4604
	3 ⁻	606076.908			
41	3 ⁺	652438.456	2.235	-0.005	1.4292
	3 ⁻	652440.691			
42	3 ⁺	667880.296	2.511	0.002	1.4272
	3 ⁻	667882.807			

$$h_3^0 = 1.617(12) \text{ mHz.}$$

$$h_3^J = -0.0000779(79) \text{ mHz.}$$

$$h_3^c = 2.57 \text{ mHz.}$$

^a) J refers to the lowest energy level.

^b) Effective h_3 constant calculated from the experimental splitting.

^c) Predicted value from Eq. [5].

The values of h_3 calculated from Eq. [4] are plotted in Fig. 1 as a function of $(J+1)^2$, which shows a linear dependence on $(J+1)^2$. The splitting parameters h_3^0 and h_3^J have been derived, using formulas [4] and [5], from a least-squares procedure to the $|K| = 3$ measured lines. Table 3 gathers for six J values the observed components of the $|K| = 3$ doubling, the associated splitting $\Delta\nu_{\text{exp}}$, the difference $\Delta\nu_{\text{exp-cal}}$ between the experimental and calculated splitting, and the effective constant h_3 . The two components of the doubling, of A_1 and A_2 symmetry, are labeled A_+ and A_- , following the definition given in Ref. (13): A_+ levels correspond to A_1 and A_- levels correspond to A_2 for even values of J , and the reciprocal for odd values of J . Thus the $A_1 \leftrightarrow A_2$ selection rule converts into $A_+ \leftrightarrow A_+$ and $A_- \leftrightarrow A_-$, which explains the notation used to label the components, namely 3^+ and 3^- .

As the sign of h_3 cannot be determined, it has been assumed positive and the A_- level is conventionally taken to

be higher than the A_+ level (14). Under these conditions, the $J, K = 3^+$ component frequency is lower than that of $J, K = 3^-$.

The values of h_3^0 and h_3^J are also reported in Table 3. It is interesting to compare the h_3 experimental values with the prediction given by the formula of Cazzoli *et al.* (6), where all the parameters are in megahertz:

$$h_3 = 2.3 \times 10^{-21} \frac{B_z^4}{|B_z - B_x|}. \quad [6]$$

If we take $B_z = C \approx 4500$ MHz, calculated from an assumed molecular structure (4), we obtain $h_3 = 2.57 \times 10^{-9}$ MHz, that is, the right order of magnitude even if the calculated value is about 50% higher than the experimental value. In fact, the numerical coefficient in Eq. [6], which gives the size of the dependence of h_3 as a function of the quantity $B_z^4/|B_z - B_x|$, is the result of a least-squares procedure from only eight pyramidal molecules. It can probably be improved. Our work should be considered a step in the improvement of this empirical rule.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported in part by Gaz de France, under Grant 443. The authors thank Dr. J. Demaison for helpful discussions.

REFERENCES

1. D. R. Lide and D. E. Mann, *J. Chem. Phys.* **29**, 914-916 (1958).
2. D. R. Lide, *J. Chem. Phys.* **33**, 1519-1522 (1960).
3. R. G. Snyder and J. H. Schatschneider, *Spectrochim. Acta* **21**, 169-195 (1965).
4. R. L. Hilderbrandt and J. D. Wieser, *J. Mol. Struct.* **15**, 27-36 (1973).
5. P. Dréan, J. M. Colmont, J. Demaison, L. Dore, and C. Degli Espoti, *J. Mol. Spectrosc.* **176**, 23-27 (1996).
6. G. Cazzoli, G. Cotti, L. Dore, and Z. Kisiel, *J. Mol. Spectrosc.* **152**, 467-473 (1993).
7. T. J. Balle and W. H. Flygare, *Rev. Sci. Instrum.* **52**, 33-45 (1981).
8. X. L. Li, R. Bocquet, D. Petitprez, D. Boucher, L. Poteau, and J. Demaison, *J. Mol. Spectrosc.* **172**, 449-455 (1995).
9. J. Burie, D. Boucher, J. Demaison, and A. Dubrulle, *J. Phys.* **43**, 1319-1325 (1982).
10. J. Demaison, J. Cosléou, R. Bocquet, and A. Lessari, *J. Mol. Spectrosc.* **167**, 400-418 (1994).
11. J. K. G. Watson, in "Vibrational Spectra and Structure" (J. Duriez, Ed.), Vol. 6, Elsevier, Amsterdam, 1977.
12. K. Sarka, *J. Mol. Spectrosc.* **134**, 354-361 (1989).
13. A. G. Maki, R. L. Sams, and W. B. Olson, *J. Chem. Phys.* **58**, 4502-4512 (1973).
14. G. Tarrago and M. D. Nhu, *J. Mol. Spectrosc.* **111**, 425-439 (1985).

Ions Négatifs

Submillimeter-wave spectral lines of negative ions (SH⁻ and SD⁻) identified by their Doppler shift.

S. Civiš^{a)}, A. Walters, M. Yu Tretyakov^{b)}, S. Bailleux and M. Bogey

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne,

Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications,

Université des Sciences et Technologies de Lille,

59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

^{a)} Permanent address: J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Dolešková 3, 182 23, Prague 8, Czech Republic.

^{b)} Permanent address: Applied Physics Institute of Russian Academy of Sciences, 46 Uljanova Street, 603 600 Nizhnii Novgorod, Russia.

ABSTRACT

For the first time submillimeter-wave transitions of an anion have been firmly identified. We observed one transition of SH^- ($J = 1 \leftarrow 0$, 564421.869 MHz) and two of SD^- ($J = 1 \leftarrow 0$, 292359.129 MHz; $J = 2 \leftarrow 1$, 584629.519 MHz) created in the positive column of an electric discharge set up in a mixture of H_2S and argon. By studying the Doppler shift brought about by the motion of charged species in the electric field of the discharge we were able to distinguish between positively and negatively charged ions and neutrals. We have hence shown that velocity modulation techniques commonly used for infrared spectroscopy could also be successfully applied for the study of ions in the submillimeter-wave region.

INTRODUCTION

In this paper we will use the term "microwave" in its broadest sense to denote techniques first developed in the cm-wave region regardless of the actual frequency used. That is to say the use of coherent radiation generated by the oscillation of electrons in a resonant cavity and phase-locked against a reference oscillator. In recent years microwave spectroscopy has often been superseded by laser spectroscopy as a means of identifying and studying new molecular species. However, gas-phase microwave spectroscopy, which has been successively extended through the millimeter-wave, and submillimeter-wave region up to frequencies above 1 THz, still holds certain advantages. Firstly, it remains the method by which the most precise approximations of molecular structure can be made. Secondly, it is the spectral region in which the identification of different molecular species in space is most often and most easily carried out. For example, the projected launching of the FIRST space based observatory working in the 0.3 to 3 THz region has given a new impetus to the research for new molecular species measured in this frequency range. Indeed the needs of astrophysicists for precise frequency predictions either in looking for new molecules in different regions of space or for identifying available astronomical spectra has provided much interesting work for microwave spectroscopists. A collaboration between these two scientific communities has already led to the astrophysical identification of a certain number of positive ions^{1,2}.

Despite the measurement of the microwave spectrum of several positive ions produced in the laboratory, no identification of microwave induced transitions of negative ions has previously been reported. This may be due to a combination of different factors. Firstly, the simplest and most chemically stable anions are small light molecules. This means that the first rotational line is already high in frequency (by microwave standards) and the spectrum is sparse. Until recently the availability of suitable sources strong enough for the observation of such short-lived molecules limited microwave spectroscopy to below 500 GHz. SH^- for instance has no rotational transition in this frequency range and SD^- only the first rotational transition. However, the recent availability of Russian-constructed Backward-Wave-Oscillator tubes now makes possible microwave measurements up to and exceeding 1 THz^{3,4}.

The second problem is to find the experimental conditions for producing anions in sufficient quantity to measure their rotational spectrum. As for all reactive molecules these conditions must be carefully optimized but are not necessarily the same at the pressures used for microwave spectroscopy as they are for those at the higher pressures used for infrared measurements. Even in optimum conditions the density of ions formed will be greatly inferior to

that of the stable precursor molecules in the cell. Since these ions also have short lifetimes their time-averaged absorption signals will be weak. The choice of a first candidate negative ion was hence particularly important. One of us (S.C.) had already experience in producing the SD^- anion whose spectrum was measured in the infrared region by diode-laser spectroscopy⁵. He had noticed that transitions of this ion were only of slightly lower intensity than those of the cation SD^+ when both of these ions were produced in the positive column of an electric discharge. Furthermore the ratio of the intensity of nearby transitions of SD^- and SD^+ increased in favor of the anion when the pressure was decreased. The infrared measurements had been carried out at a pressure of about 0.4 Torr. Since microwave spectra are generally taken with around one hundred times smaller pressure, it seemed to him that conditions for the production of the anion would be good. We decided simultaneously to study the hydrosulfide anion (SH^-) since it has also been observed by infrared spectroscopy^{6,7} and could be assumed to have similar chemistry. The infrared results could hence be used to narrow down the choice of experimental conditions and to predict transition frequencies to limit the frequency range to be searched.

Even if optimum conditions can be found to produce an anion and a suitable spectrometer is available for measuring its rotational transitions the major problem remains how to identify a negative ion from a very sparse spectrum. For example, for both of the anions considered only one transition (around 600 GHz) fell in the optimum operating range of our spectrometer. The lines of anions can be expected to be weak and have comparable or smaller intensities than lines of positive ions or of other reactive molecules even maybe those with isotopically less-abundant atoms or in excited vibrational or electronic states. The spectra of these latter may not be documented and are hence difficult to eliminate.

The problem of identifying ions has been solved in the infrared region by a velocity-modulation technique developed by Saykally and co-workers fifteen years ago.⁸ The polarity of the two electrodes generating the discharge is modulated and the generated ions are hence moved back and forward along the discharge cell. This results in a modulation of the frequency of the exciting radiation seen by the ions due to a Doppler shift. By demodulating at the same frequency, lines due to non-charged species are eliminated and positive and negative ions can be discriminated by the relative sign of the first-derivative signal obtained. This has become a standard technique in infrared spectroscopy of ions. However, in the microwave region we are not aware of any published work referring to the successful use of velocity modulation. Extended-negative-glow and hollow-cathode discharges are often employed for the generation of cations and the weakness of the electric field probably leads to an insignificant shift.

Whereas the concentration of cations is expected to be highest in the negative glow region of the discharge⁹ which is hence often enlarged by applying a magnetic field from a solenoid around the discharge cell¹⁰ the concentration of anions is accepted to be small in this region⁹. We hence decided to search for SD^- and SH^- in a positive column discharge and to see if we could distinguish neutrals, positive, and negative ions by the Doppler shift of their transition frequencies.

EXPERIMENT

The Lille microwave spectrometer¹¹⁻¹² works on the simple concept of absorption spectroscopy comprising a variable-frequency source (phase-locked to a reference oscillator), an absorption cell and an extremely low-noise helium-cooled InSb detector (QMC Instruments, London). Reactive molecules are created *in-situ* by setting up a discharge in the absorption cell. We use a flow system to constantly provide fresh precursor gas and to remove final discharge products. The simple design allows a very wide frequency coverage and belies a large sensitivity enhanced by the use of frequency modulation and phase-sensitive detection.

In these experiments microwave power was provided by Russian constructed BWO tubes (ISTOK Research and Production, Fryazino) phase locked against a 78-118 GHz synthesizer (KVARZ, Nizhnii Novgorod) as described in previous articles^{13,3}.

The anions were produced in a positive-column discharge set up in a mixture of H_2S (or D_2S) at a concentration of 4% in argon. The total pressure in the cell, measured at room temperature, was 0.1 mbar. Typical discharge conditions were 3 kV and 100 mA. The discharge cell can be cooled by flowing liquid nitrogen through an outer jacket. The anion lines could be seen at room-temperature but were stronger with cooling. Cooling also helped to eliminate a number of parasite lines.

The technique of velocity modulation was not envisaged when the Lille discharge cell was designed. Due to the larger cell dimensions and lower pressures employed in microwave spectroscopy a diffusion pump is connected directly to the cell in order to provide sufficient pumping speed. The setup requires that the electrode closest to the pump be held at earth potential to prevent arcing. We were hence not able to change electrode polarities. In order to test if the movement of ions in the electric field between the two electrodes creates a measurable Doppler shift we hence proceeded in the following manner. One set of measurements was first taken with the setup A shown in Fig. 1. The millimeter-wave source and detector were then exchanged so that the sense of radiation propagation was reversed, and a second set of frequency measurements

taken with the setup B.

RESULTS

The results are summarized in Table I. We first tested a known positive ion, SH_3^+ , also created in the hydrogen sulfide discharge, to see if we could observe a difference in the frequency measured with the two experimental setups A and B. As can be seen from Fig. 2(a) a line measured around 587 GHz was shifted by about 230 kHz between the two setups. We repeated the measurement eight times for each setup. Fig. 2(b) summarizes the results and shows that the shift is much greater than the spread of frequencies from successive results with the same configuration. It should be noted that the small spread of results for one configuration does not indicate the absolute accuracy of our measurements only the reproducibility of the frequency measurement under the same experimental conditions. These conditions were kept the same for the two sets of measurements. In order to check that the frequency difference was really due to a Doppler shift we also measured a nearby transition of H_2S (with the discharge running). The results showed as expected (since the molecule is neutral) no observable frequency difference between the setups A and B.

Prior to these measurements we had already scanned more than 200 MHz around the predicted frequency for the first rotational transition of SH^- . We had tested all the lines which could not be identified as belonging to known molecules and rejected those which appeared to arise from long-lived or paramagnetic species. We were left with a small number of lines which were good candidates as being due to the SH^- ion but between which we could not distinguish. We then set about measuring the frequency of each one of these candidate lines several times with the setup A and several times with the setup B, without changing discharge conditions. We found one line (and one line only) which had a frequency shift (-220 kHz) opposite to that of SH_3^+ and which we hence identified as belonging to the negative ion.

For SD^- two transitions were available in our operating range, the first rotational transition predicted around 292 GHz and the second around 584 GHz. In both cases we repeated the experimental procedure above (after replacing H_2S by D_2S) and found one single line close to the predictions which shifted in the same direction as the line attributed to SH^- . Fig. 2(c) and (d) illustrate that this shift is opposite to that observed for a positive ion.

In order to see if this Doppler-shift test could generally be applied to ions formed by positive column discharge in other gas mixtures and to further test the validity of the results we applied the same technique to the known molecular ion N_2H^+ . We obtained a shift opposite to that of the anions and in the same direction seen for the cation SH_3^+ .

Fig. 3 depicts a single scan of 30 MHz showing the $J=1 \leftarrow 0$ transition of SH^- and which gives some idea of the relative size of the line, noise and background. The background is due to multiple reflections in the discharge cell. This is a well known problem in microwave absorption spectroscopy which has already been minimized in Lille by the use of Brewster-angle windows at the entrance and exit to the cell. That the background is still relatively large in the figure is an indication of the weakness of the ion signal. The line is shifted slightly to high frequency because of the relatively large time-constant (100 ms) used to decrease the noise. In order to determine correctly the line frequency, measurements were subsequently taken with a smaller time-constant (30 ms) and up and down scans were accumulated separately. Any residual shift was then eliminated by taking the average frequency of the two scans. Successive results were taken with different backgrounds (obtained by moving slightly the position of the detector) in order to verify that the background could not accidentally be the cause of the shifts attributed to the movement of the ions. The frequency shifts quoted in Table I are the differences between the mean of the series of results for setup A and for setup B. The measured center frequencies are the mean of the two series and hence suppose that the shifts are symmetric.

DISCUSSION

Although we scanned a relatively large region around the predictions from the infrared data the measured transitions were finally quite close. As can be seen in Table I the line of SH^- was found only 5 MHz lower than predictions based on the latest infrared measurements.⁷ The first and second transitions of SD^- were found respectively about 9 and 11 MHz lower than predictions; this systematic offset reinforces the case for asserting that the transitions correspond to this negative ion. It should be noted that although the infrared measurements were invaluable in indicating the frequency region where the search for the microwave transitions should be made they were not sufficient alone to identify the microwave transitions. We found other non-identified lines equally close to the predictions, stronger in intensity than the lines finally attributed to the anions and which could not be excluded as candidates without the Doppler-shift test.

In later work on N_2H^+ we discovered that although the direction of the Doppler shift was always the same for a particular ion, the size of the shift depended strongly on experimental conditions. Cooling produced higher shifts indicating higher ion mobility. The largest shifts and ion mobilities were seen with small discharge currents (<10 mA). This may help to explain why these Doppler-shifts have not been commonly reported; ions are often created using currents of

several 100 mA. In this work conditions were optimized for each transition studied and then fixed between runs with the two setups. The relative values of the shifts cannot hence be compared, only the direction of each shift is important. A study of ion mobilities at the lower pressures used for microwave spectroscopy would be interesting but is outside the scope of this article.

The measured line of SH^- , as expected, fits well with the infrared data^{6,7} and, as can be seen in Table II, its inclusion improves somewhat the rotational constants, especially B_e , at the expense of a very slight increase in the standard deviation of the vibrational constants. First work on SD^- indicated that although the infrared lines⁵ fitted well, the $v: 1 \leftarrow 0$, P(5) transition had a larger deviation than the others. This transition was subsequently re-measured at 1784.442 cm^{-1} , using the infrared diode-laser spectrometer in Prague, having been incorrectly attributed in the previous work to a nearby stronger line. This discrepancy was not discernible before inclusion of the microwave data.

The next transition of SD^- lies around 877 GHz. Although we possess BWO tubes capable of working in this region we do not have sufficient sensitivity at present to detect reactive species in such low concentration. The planned future acquisition of an inhomogeneously-tuned InSb bolometer (QMC Instruments) should make this measurement possible and may even allow the second rotational transition of SH^- around 1.1 THz to be found.

CONCLUSION

We have shown that negative ions can be created at the lower gas pressures used for microwave spectroscopy. We have demonstrated that Doppler shifts similar to those already observed in infrared spectroscopy can be used for classing microwave lines as originating from neutral, positively, or negatively charged species. It is, however, important to use the right discharge conditions in order to observe these shifts. The use of a discharge cell allowing the polarity of each of the electrodes to be exchanged would simplify considerably the experimental procedure. Our results indicate a possible source of error in microwave measurements of ions if this shift is not taken into account. They also suggest that it may be possible to use velocity-modulation techniques, currently employed in infrared work, even at relatively low microwave frequencies. The high precision of microwave measurements should facilitate the study of ion mobilities under different conditions.

ACKNOWLEDGEMENTS.

S.C. thanks the CNRS and the Université des Sciences et Technologies de Lille for supporting his stay in Lille. He also thanks the Grant Agency of the Czech Republic for Grant No. 203-95-1056. M.T. thanks the Russian Fund for Basic Research (Grant No. 97-02-16593). The authors thank A. Loftsdottir (an Icelandic undergraduate student visiting the laboratory on an EC exchange program) for her assistance during the experiments. The CERLA is supported by the French Research Ministry, the Nord-Pas de Calais Region and the European Regional Economic Development Fund. The LSH is associated with the CNRS and this work was partly supported by the program "Physico-Chimie des Milieux Interstellaires".

- ¹ J.L. Destombes, C. Demuynck and M. Bogey, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **A324**, 147 (1988).
- ² F. J. Lovas, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **21**, 181 (1992).
- ³ M. Bogey, S. Civiš, B. Delcroix, C. Demuynck, A. F. Krupnov, J. Quiguer, M. Yu. Tretyakov, and A. Walters, *J. Mol. Spectrosc.* **182**, 85 (1997).
- ⁴ S. P. Belov, F. Lewen, Th. Klaus, and G. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **174**, 606 (1995).
- ⁵ Z. Zelinger, A. Bersch, M. Petri, W. Urban, and S. Civiš, *J. Mol. Spectrosc.* **171**, 579 (1995).
- ⁶ M. Gruebele, M. Polak, R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **88**, 1698 (1986).
- ⁷ M. Elhanine, R. Farrenq, G. Guelachvili, and M. Morillon-Chapey, *J. Mol. Spectrosc.* **129**, 240 (1988).
- ⁸ C. S. Gudeman, M. H. Begemann, J. Pfaff, and R. J. Saykally, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 727 (1983).
- ⁹ A. von Engel, *Ionised Gases*, (Clarendon Press, Oxford, 1965).
- ¹⁰ F.C. De Lucia, E. Herbst, G.M. Plummer, and G.A. Blake, *J. Chem. Phys.* **78**, 2312 (1983)
- ¹¹ M. Bogey, H. Bolvin, M. Cordonnier, C. Demuynck, J. L. Destombes, and A. G. Császár, *J. Chem. Phys.* **100**, 8614 (1994).
- ¹² J. L. Destombes, M. Bogey, M. Cordonnier, C. Demuynck, and A. Walters in *Molecules and Grains in Space*, (Ed. I. Nenner, Conference Proceedings No. 312, p268, American Institute of Physics, 1994).
- ¹³ G. Winnewisser, A. F. Krupnov, M. Yu. Tretyakov, M. Liedke, F. Lewen, A. H. Saleck, R. Schieder, A. P. Shkaev, and S. V. Volokhov, *J. Mol. Spectrosc.* **165**, 294 (1994).
- ¹⁴ S.P. Belov, K.M.T. Yamada, G. Winnewisser, L. Poteau, R. Bocquet, J. Demaison, O. Polyansky, and M.Yu. Tretyakov, *J. Mol. Spectrosc.* **173**, 380 (1995).
- ¹⁵ W.C. Ho, C.J. Pursell, D.P. Weliky and T. Oka, *J. Chem. Phys.* **93**, 87 (1990).
- ¹⁶ S.K. Lee, H. Ozeki, S. Saito, and S. Yamamoto, *Chem. Phys. Lett.* **224**, 21 (1994).

TABLE I. Comparison of the Doppler shift between the two experimental setups for neutral, positively and negatively charged species. The mean (unshifted) frequency is also given.

molecule		measured center frequency (MHz)	comparison with previous results or predictions	frequency shift (kHz) between setups A and B
H ₂ S	7 ₅₂ ← 7 ₄₃	555253.983	555253.972 ^a	< 5
N ₂ H ⁺	6 ← 5	558966.528	558965.7 ^b	+36
SH ₃ ⁺	2 ← 1; K = 0	586805.343	586805.550 ^c	+228
SH ⁻	1 ← 0	564421.869	564409.5 ^d ; 564416.8 ^e	-220
SD ⁻	1 ← 0	292359.129	292367.8 ^f	-120
SD ⁻	2 ← 1	584629.519	584640.8 ^f	-131

^a Measurement. Reference 14.

^b Measurement. Reference 15.

^c Measurement. Reference 16.

^d Prediction using infrared measurements from Reference 6.

^e Prediction using infrared measurements from Reference 7.

^f Prediction using infrared measurements from Reference 5.

TABLE II. The addition of one measured rotational transition of SH^- to previous infrared data improves somewhat the fitted rotational constants. The standard deviation of the vibrational constants slightly increases.

Molecular constants cm^{-1}	Reference 6	Reference 7	Inclusion of microwave measurement
ω_e	2645.634(40)	2645.6413(12)	2645.6430(16)
$\omega_e x_e$	52.155(15)	52.15593(44)	52.15630(51)
B_e	9.56270(20)	9.562849(53)	9.562918(14)
α_e	0.29676(14)	0.296750(28)	0.296784(30)
$10^4 \times \gamma_e$	0.52(21)	0.439(96)	0.474(75)
$10^4 \times D_e$	5.012(39)	4.9900(51)	4.9910(27)
$10^6 \times \beta_e$	-2.6(15)	-3.046(91)	-3.17(12)
$10^6 \times H_e$	0.032(11)	0.0135(16)	0.0128(14)

TABLE III. After the inclusion of two measured rotational transitions of SD^- to previous infrared data we were able to determine three new fitted molecular constants and decrease the standard deviation of B_e and D_e . The standard deviation of the previously determined vibrational constants slightly increased.

Molecular constants cm^{-1}	Reference 5	Inclusion of microwave data
ω_e	1899.1500(24)	1898.6399(38)
$\omega_e x_e$	26.6496(12)	26.2428(21)
B_e	4.93154(11)	4.931358(11)
α_e	0.109960(40)	0.110255(22)
$10^4 \times \gamma_e$	—	1.57(20)
$10^4 \times D_e$	1.3569(44)	1.2105(17)
$10^6 \times \beta_e$	—	-4.75(39)
$10^6 \times H_e$	—	3.16(28)

FIGURE CAPTIONS

FIG. 1:

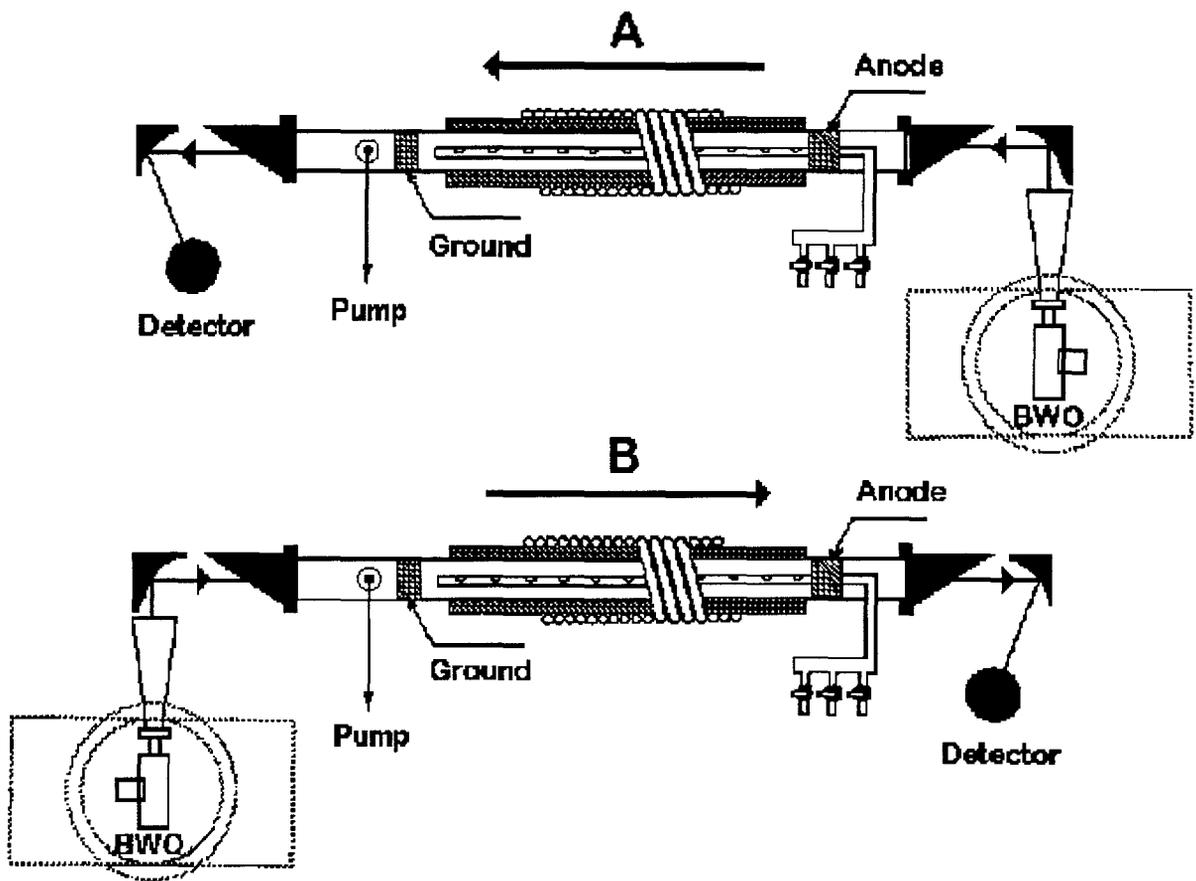
Schematic diagram of experimental setup showing discharge cell, discharge polarity, microwave source and detector. In two successive sets of experiments the position of the detector and source are interchanged so that the electric field is in the same direction (A) or opposite direction (B) to the propagation of microwave energy.

FIG. 2:

The Doppler shift of transition frequencies of the negative ion SD^- (c) and (d) is opposite to that of the positive ion SH_3^+ (a) and (b). In the left hand figures dotted (A) and solid (B) traces show spectral lines recorded with detector and source interchanged. The right hand figures show measured frequencies, from successive experiments. The shift between setups A (\bullet) and B (\bullet) can be seen to be much greater than the spread of results for one setup. For neutral molecules no such shift was observed.

FIG. 3:

Single scan of 30 MHz showing absorption of SH^- compared to noise, and baseline variation due to standing waves set up in cell. For this scan we used frequency modulation at 40 kHz with phase-sensitive detection (PSD) at twice the modulation frequency and 100 ms time constant.



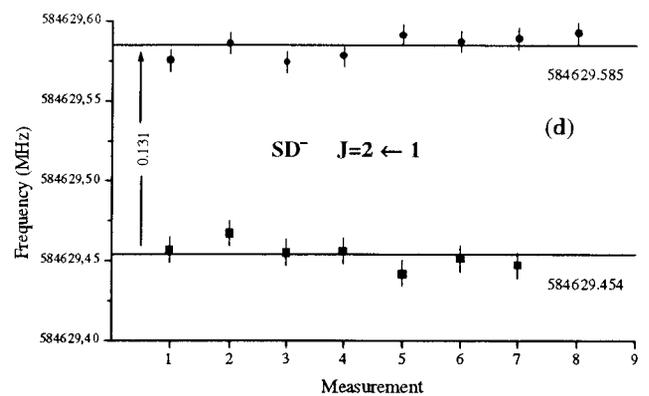
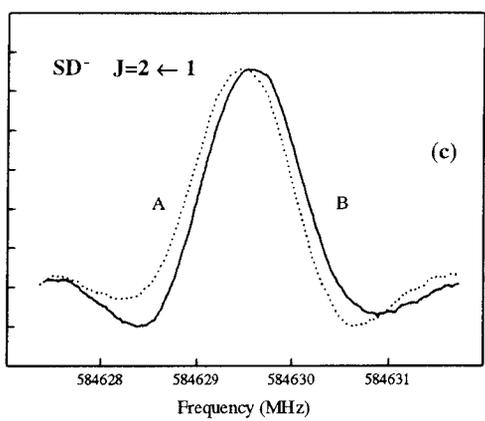
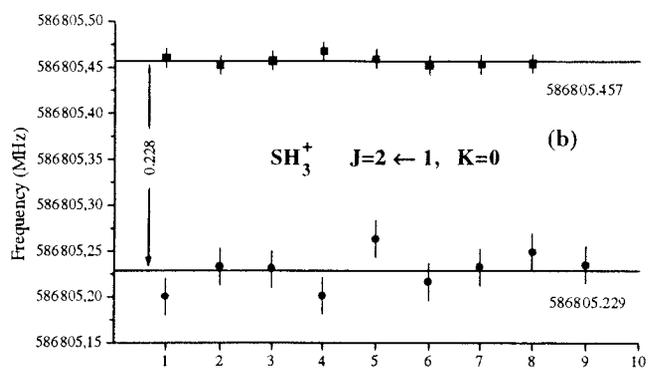
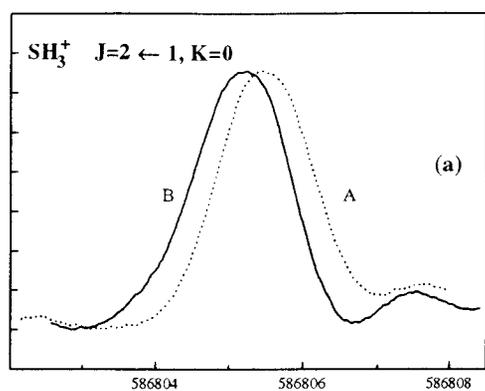
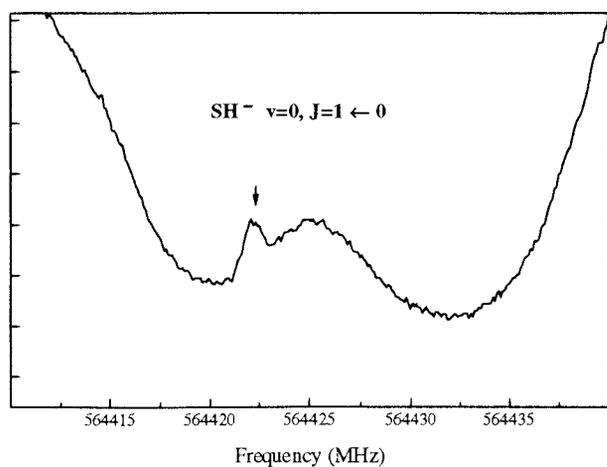


Fig. 3



***1/ Références
Bibliographiques***

- [ALL90] W. D. Allen, Y. Yamaguchi, A. G. Császár, D. A. Clabo Jr, R. B. Remington and H. F. Schaefer III, *Chem. Phys.* **145**, 427 (1990).
- [ALL92] M. D. Allendorf and C. F. Melius, *J. Phys. Chem* **96**, 428 (1992).
- [AMA58] G. Amat and H. H. Nielsen, *J. Mol. Spectrosc.* **2**, 152 (1958).
- [AND76] B. A. Andreev, A. V. Burenin, E. N. Karyakin, A. F. Krupnov and S. M. Shapin, *J. Mol. Spectrosc.* **62**, 125 (1976).
- [AND88] L. Andrews and R. Withnall, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (17), 5605 (1988).
- [AQU96] A. J. A. Aquino and P. R. Taylor, *Chem. Phys. Lett.* **249**, 130 (1996).
- [BAI94] S. Bailleux, M. Bogey, C. Demuynck, J. L. Destombes and A. Walters, *J. Chem. Phys.* **101**, 2729 (1994).
- [BAI96] S. Bailleux, M. Bogey, J. Breidung, H. Bürger, R. Fajgar, Y. Liu, J. Pola, M. Senzlober and W. Thiel, *Angew. Chem., Inter. Ed. Engl.* **35**, 2513 (1996).
- [BAI97a] S. Bailleux, M. Bogey, J. Demaison, H. Bürger, M. Senzlober, J. Breidung, W. Thiel, R. Fajgar and J. Pola, *J. Chem. Phys.* **106** (24), 10016 (1997).
- [BAI97b] S. Bailleux, M. Bogey, C. Demuynck, J. L. Destombes, Y. Liu and A. G. Császár, “ Ab Initio Study and Millimeter-Wave Spectroscopy of P₂O ”, *J. Chem. Phys.*, accepté pour publication.

- [BAI97c] S. Bailleux, M. Bogey, H. Bolvin, S. Civiš, M. Cordonnier, A. F. Krupnov, M. Yu Tretyakov, A. Walters and L. H. Coudert, "Sub-Millimeter Wave Spectroscopy of the Ar·H₃⁺ and Ar·D₃⁺ ionic Complexes", soumis à J. Mol. Spectrosc. pour publication.
- [BAS96] Z. Bastl, H. Bürger, R. Fajgar, D. Pokorná, J. Pola, M. Senzlober, J. Šubrt and M. Urbanová, *Appl. Organomet. Chem.* **10**, 83 (1996).
- [BEA69] B. Beagley, D. W. J. Cruickshank, T. G. Ewitt and K. H. Jost, *Trans. Faraday Soc.* **65**, 1219 (1969).
- [BEA70] J. R. Beattie, K. M. S. Livingstone, G. A. Ozin and D. J. Reynolds, *J. Chem. Soc. A*, 449 (1970).
- [BEL95] D. A. Belle-Oudry, S. Satyapal, T. Mussillon and P. L. Houston, *Chem. Phys. Lett.* **235**, 235 (1995).
- [BEL97a] I. S. Bell, H. B. Qian, P. A. Hamilton and P. B. Davies, *J. Chem. Phys.*, accepté pour publication.
- [BEL97b] I. S. Bell, P. B. Davies and P. A. Hamilton, Fifteenth Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Glasgow, 7 - 11 / 09 / 1997.
- [BHA81] A. A. Bhattacharyya, A. Bhattacharyya, J. J. Oleksik and A. G. Turner, *Inorg. Chim. Acta* **53**, L163 (1981).
- [BLA93] S. R. Blaskowski and M. A. C. Nascimento, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **287**, 67 (1993).
- [BOA90] J. A. Boatz and M. S. Gordon, *J. Phys. Chem* **94**, 7331 (1990).
- [BOC94] R. Bocquet, D. Boucher, W. D. Chen, D. Papoušek, G. Wlodarczak and J. Demaison, *J. Mol. Spectrosc.* **163**, 291 (1994).

- [BOG88] M. Bogey, H. Bolvin, C. Demuynck, J. L. Destombes & B. P. Eijck, *J. Chem. Phys.* **88** (7), 4120 (1988).
- [BOG91] M. Bogey, H. Bolvin, C. Demuynck and J. L. Destombes, *Phys. Rev. Lett.* **66** (4), 413 (1991).
- [BOG92] M. Bogey, M. Cordonnier, C. Demuynck and J.L. Destombes, *Astrophys. J.* **399**, 103 (1992).
- [BOG94] M. Bogey, H. Bolvin, M. Cordonnier, C. Demuynck, J. L. Destombes and A. G. Császár, *J. Chem. Phys.* **100** (12), 8614 (1994).
- [BOG97] M. Bogey, S. Civiš, B. Delcroix, C. Demuynck, A. F. Krupnov, J. Quiguer, M. Yu. Tretyakov and A. Walters, *J. Mol. Spectrosc.* **182**, 85 (1997).
- [BRO75] J. M. Brown, J. T. Hougen, K. P. Huber, J. W. C. Johns, I. Kopp, H. Lefèbvre-Brion, A. J. Merer, D. A. Ramsay, J. Rostas and R. N. Zare, *J. Mol. Spectrosc.* **55**, 500 (1975).
- [BRO77] J. M. Brown and J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **65**, 65 (1977).
- [BRO78] J. M. Brown, M. Kaise, C. M. L. Kerr and D. J. Milton, *Mol. Phys.* **36**, 553 (1978).
- [BRO79] A. G. Brook, J. W. Harris, J. Lennon, M. El Sheikh, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 83 (1979).
- [BRO79] J. M. Brown, E. A. Colbourn, J. K. G. Watson and F. D. Wayne, *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 294 (1979).
- [BRO82] A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. Krishna, M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y. M. Chang and W. Wong-Ng, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5667 (1982).

- [BRO86] J. M. Brown J. E. Schubert, R. J. Saykally and K. M. Evenson, *J. Mol. Spectrosc.* **114**, 421 (1986).
- [BUN79] P. R. Bunker, "Molecular Symmetry and Spectroscopy", Academic, New York, 1979.
- [BUR57] C. A. Burrus and W. Gordy, *J. Chem. Phys.* **26**, 391 (1957).
- [BÜR86] H. Bürger, P. Schulz and J. Kauppinen, *J. Mol. Spectrosc.* **119**, 153 (1986).
- [BÜR87] H. Bürger and P. Schulz, *J. Mol. Spectrosc.* **125**, 140 (1987).
- [BÜR90] H. Bürger and A. Rahner, dans "Vibrational Spectra and Structure", édité par J. R. Durig, (Elsevier, Amsterdam), Vol. 18, P. 217 (1990).
- [BUT83] J. E. Butler, K. Kawaguchi and E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **101**, 161 (1983).
- [CAZ94] G. Cazzoli, L. Cludi, G. Cotti, L. Dore, C. Degli Esposti, M. Bellini and P. de Natale, *J. Mol. Spectrosc.* **163**, 521 (1994).
- [CHA76] O. L. Chapman, C. C. Chang, J. Kolc, M. E. Jung, J. A. Lowe, T. J. Barton and M. L. Turney, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7846 (1976).
- [CHE76] M. R. Chedekel, M. Skoglund, R. L. Kreeger and H. Schechter, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7848 (1976).
- [CIV97] S. Civiš, M. Yu. Tretyakov, A. Walters, S. Bailleux, M. Bogey, "First Identified Submillimeter - Wave Spectral Lines of Negative Ions: SH⁻ and SD⁻", soumis à *Phys. Rev. Lett.* pour publication.
- [COL86] M. E. Colvin, J. Kobayashi, J. Bicerano and H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **85** (8), 4563 (1986).

- [COR92] M. Cordonnier, M. Bogey, C. Demuyne and J. L. Destombes, *J. Chem. Phys.* **97** (11), 7984 (1992).
- [COR94] M. Cordonnier, Thèse de Doctorat, Université des Sciences & Technologies de Lille (France), soutenue le 06/01/1994.
- [CSÁ96] A. G. Császár, Communication Privée (1996).
- [DAI50] F. S. Dainton and H. M. Kimberley, *Trans. Faraday. Soc.* **46**, 629 (1950).
- [DAS65] W. E. Dasent, dans "Non-existent Compounds", Marcel Dekker, New York, N. Y., 1965.
- [DAV68] P. B. Davies and B. A. Thrush, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* **302**, 243 (1968).
- [DAV91] R. D. Davy, Y. Xie and H. F. Schaefer, III, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 3697 (1991).
- [DEL83] F. C. De Lucia, E. Herbst, G. M. Plummer and G. A. Blake, *J. Chem. Phys.* **78**, 2312 (1983).
- [DOU55] G. C. Dousmanis, *Phys. Rev.* **97**, 967 (1955).
- [DRA81] T. J. Drahnak, J. Michl and R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1845 (1981).
- [DYK82] J. M. Dyke, A. Morris and A. Ridha, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **78**, 2077 (1982).
- [FAY86] A. Fayt, R. Vandehaute and J. G. Lahaye, *J. Mol. Spectrosc.* **119**, 233 (1986).

- [FRA84] M. E. Fraser and D. H. Stedman and T. M. Dunn, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **80**, 285 (1984).
- [FRO52] R. A. Frosch and H. M. Froy, *Phys. Rev.* **88** (6), 1337 (1952).
- [GAL71] E. Gallinella and P. Mirone, *J. Labelled Compounds* **7**, 183 (1971).
- [GOD80] J. D. Goddard, Y. Yoshioka and H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7644 (1980).
- [GOR78] M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **54**, 9 (1978).
- [GOR84] W. Gordy and R. L. Cook, "Microwave Molecular Spectra", IIIrd edition, *Techniques of Chemistry*, Vol. XVIII, John Wiley & Sons, 1984.
- [GRA79] D. L. Gray and A. G. Robiette, *Mol. Phys.* **37**, 1901 (1979).
- [GRE88] R. S. Grev, G. E. Scuseria, A. C. Scheiner, H. F. Schaefer III and M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 7337 (1988).
- [GRE91] R. S. Grev, *Adv. Organomet. Chem.* **33**, 125 (1991).
- [GUE90] M. Guelin, J. Cernicharo, G. Paubert and B. E. Turner, *Astron. Astrophys.* **230**, L9 (1990).
- [GUS67] L. E. Gusel'nikov, M. C. Flowers, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1001, 1967.
- [GUS68] L. E. Gusel'nikov, M. C. Flowers, *J. Chem. Soc. B* **419**, 1396 (1968).
- [GUS75] L. E. Gusel'nikov, N. S. Nametkin and V. M. Vdovin, *Acc. Chem. Res.* **8**, 18 (1975)

- [GUS79] L. E. Gusel'nikov and N. S. Nametkin, *Chem. Rev.*, **79**, 529 (1979).
- [GUS80] L. E. Gusel'nikov, V. V. Volkova, V. G. Avakyan and N. S. Nametkin, *J. Organomet. Chem.* **201**, 137 (1980).
- [GUT91] H. S. Gutowski, J. Chen, P. J. Hajduk, J. D. Keen, C. Chuang and T. Emilson, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 4747 (1991).
- [HAM86] P. A. Hamilton and T. P. Murrels, *J. Phys. Chem.* **90**, 182 (1986).
- [HAM92] L. C. Hamilton dans "Regression with Graphics", Duxbury press, Belmont, California (1992).
- [HAN72] Handbook of Physics and Chemistry, 52nd Edition, The Chemical Rubber Co., édité par R. C. Weast (1971-72).
- [HAN81] H. Hanamura, S. Nagase and K. Morokuma, *Tetrahedron Lett.* **22** (19), 1813 (1981).
- [HAR90] M. D. Harmony, *J. Chem. Phys.* **93**, 7522 (1990).
- [HER66] G. Herzberg, "Electronic Spectra and Eletronic Structure of Polyatomic Molecules", Van Nostrand Reinhold, New-York (1966).
- [HIR94] E. Hirota, J. M. Brown, J. T. Hougen, T. Shida and N. Hirota, *Pure & Appl. Chem.* **66** (3), 571 (1994).
- [IZU96] M. Izuha, S. Yamamoto and S. Saito, *J. Chem. Phys.* **105** (12), 4923 (1996).
- [JAC94] H. Jacobsen and T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (9), 3667 (1994).
- [JAR90] S. A. Jarret-Sprague, I. H. Hillier and I. R. Gould, *Chem. Phys.* **140**, 27 (1990).



- [KAW83] K. Kawaguchi, S. Saito and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **79** (2), 629 (1983).
- [KAW85] K. Kawaguchi, S. Saito, E. Hirota and N. Ohashi, *J. Chem. Phys.* **82** (11), 4893 (1985).
- [KEM58] E. C. Kemble, "The Fundamental Principles of Quantum Mechanics", pp. 394-396, Dover, New-York (1958).
- [KIP11] F. S. Kipping, *Proc. J. Chem. Soc.* **27**, 143 (1911)
- [KIR72] W. H. Kirchoff, *J. Mol. Spectrosc.* **41**, 333 (1972).
- [KÖH82] H. J. Köhler and H. Lischka, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5884 (1982).
- [KOP67] I. Kopp and J. T. Hougen, *Can. J. Phys.* **45**, 2581 (1967).
- [KRU96] A. F. Krupnov, M. Yu Tretyakov, M. Bogey, S. Bailleux, A. Walters, B. Delcroix and S. Civiš, *J. Mol. Spectrosc.* **176**, 442-443 (1996).
- [KUT84] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 272 (1984).
- [LAA67] J. Laane, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1144 (1967).
- [LAR80] M. Larzillière and M. E. Jacox., *J. Mol. Spectrosc.* **79**, 132 (1980).
- [LAV90] B. Lavorel, G. Millot, Q. L. Kou, G. Guelachvili, K. Bouzouba, P. Lepage, Vl. G. Tyuterev and G. Pierre, *J. Mol. Spectrosc.* **143**, 35 (1990).
- [LIU95] Y. Liu, Z. A. Liu and P. B. Davies, *J. Mol. Spectrosc.* **171**, 402 (1995).
- [LOH84] L. L. Lohr, *J. Phys. Chem.* **88** (23), 5569 (1984).

- [LOH90] L. L. Lohr, J. Phys. Chem. **94**, 1807 (1990).
- [LUC77] F. C. de Lucia and P. A. Heminger, J. Chem. Phys. **67**, 4262 (1977).
- [MAH80] P. G. Mahaffy, R. Gutowsky and L. K. Montgomery, J. Am. Chem. Soc. **102** (8), 2854 (1980).
- [MAI81] G. Maier, G. Mihm and H. P. Reisenauer, Angew. Chem., Int. Ed. Eng. **20**, 597 (1981).
- [MAI84a] G. Maier, G. Mihm and H. P. Reisenauer, Chem. Ber. **117**, 2351 (1984).
- [MAI84b] G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer and D. Littmann, Chem. Ber. **117**, 2369 (1984).
- [MAL84] A. K. Maltsev, V. N. Kabasheska and O. M. Nefedov, J. Organomet. Chem. **271**, 55 (1984).
- [MAR85] T. P. Marrels, Ph. D. Thesis, University of London, 1985
- [MAR96] J. M. L. Martin and P. R. Taylor, Chem. Phys. Lett. **248**, 336 (1996).
- [MEL71] J. W. Mellor, Inorganic and Theoretical Chemistry, Wiley - Interscience : New-York, Vol. VIII, Supp. III, Phosphorus, chapitres IV & V (1971).
- [MIE89] Z. Mielke and L. Andrews, J. Phys. Chem. **93**, 2971 (1989).
- [MIE90a] Z. Mielke M. Mc Cluskey and L. Andrews, Chem. Phys. Lett. **165**, 146 (1990).
- [MIE90b] Z. Mielke and L. Andrews, Inorganic Chem. **29**, 2773 (1990).

- [MOL91] R. Mollaaghababa, C. A. Gottlieb, J. M. Vrtilek and P. Thaddeus, *Astrophys. J.* **368**, L19 (1991).
- [NAM66] N. S. Nametkin, V. M. Vdovin, L. E. Gusel'nikov and V. I. Zav'yalov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 589 (1966).
- [NEF80] O. M. Nefedov, A. K. Maltsev, V. N. Khabasheska and V. A. Korolev, *J. Organomet. Chem.* **201**, 123 (1980).
- [ORN91] F. R. Ornellas and A. J. A. Aquino, *Theor. Chim. Acta* **79**, 105 (1991).
- [PEL92] G. Pelz, P. Mittler, K. M. Yamada and G. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **156**, 390 (1992).
- [PIT48] K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2140 (1948)
- [PRI97] D. Priem, J. M. Colmont, D. Petitprez and S. Bailleux, *J. Mol. Spectrosc.* **184**, 84 (1997).
- [QIA95a] H. B. Qian, *J. Mol. Spectrosc.* **174**, 599 (1995).
- [QIA95b] H. B. Qian, P. B. Davies, I. K. Ahmad and P. A. Hamilton, *Chem. Phys. Lett.* **235**, 255 (1995).
- [QIA95c] H. B. Qian, P. B. Davies and P. A. Hamilton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91**, 2993 (1995).
- [QIA95d] H. B. Qian, P. A. Hamilton and P. B. Davies, *Communication privée* (1995).
- [RAA85] G. Raabe and J. Michl, *Chem. Rev.* **85**, 419 (1985).
- [ROS81] P. Von Rosmus, H. Bock, B. Solouki, G. Maier and G. Mihm, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 598 (1981).

- [SCH75] H. B. Schlegel, S. Wolfe and K. Mislow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 246 (1975).
- [SCH80] H. Schnöckel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19** (4), 323 (1980).
- [SCH82] H. F. Schaefer III, *Acc. Chem. Res.* **15**, 283 (1982).
- [SEI92] E. T. Seidl, R. S. Grev and H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 3643 (1992).
- [SEN97] M. Senzlober, Ph. D. Thesis, University of Wuppertal (Germany), 1997.
- [SHI88] S. K. Shin, K. K. Irikura, J. L. Beauchamps and W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 24 (1988).
- [TAN84] K. Tanaka, H. Ito and T. Tanaka, *J. Mol. Spectrosc.* **107**, 324 (1984).
- [THI85] J. Thiem, H. Mohn and A. Heesing, *Synthesis*, 775 (1985)
- [THI96] J. Breidung et W. Thiel, communication privée.
- [TIE72] E. Tiemann, E. Renwanz, J. Hoeft and T. Törring, *Z. Naturforsch* **27a**, 1566 (1972).
- [TOY64] M. Toyama, T. Oka and U. Morino, *J. Mol. Spectrosc.* **13**, 193 (1964).
- [TUR87] B. E. Turner and J. Bally, *Astrophys. J.* **321**, L75 (1987).
- [VER75] R. D. Verma and S. R. Singhal, *Can. J. Phys.* **53**, 411 (1975).
- [VON65] A. Von Engel dans "Ionised gases", Clarendon press, Oxford, 1965.

- [WAT77] J. K. G. Watson, dans "Vibrational Spectra and Structure", édité par J. R. Durig, Elsevier, Amsterdam, Vol. 6, (1977).
- [WIB87] N. Wiberg, G. Wagner, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* **6**, 32 (1987).
- [WIN75] M. Winnewisser and B. P. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **41**, 143 (1975).
- [WIN92] T. L. Windhus and M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 9559 (1992).
- [WON83] M. Wong, I. Ozier and W. L. Meerts, *J. Mol. Spectrosc.* **102**, 89 (1983).
- [YAM85] K. M. T. Yamada, F. W. Birss and M. R. Aliev, *J. Mol. Spectrosc.* **112**, 347 (1985).
- [YOS81] Y. Yoshioka and H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7366 (1981).

