



Spectroscopie infrarouge de la molécule $^{28}\text{SiD}_3\text{F}$ autour de 888 cm^{-1}

Abderrahim Jabar et Hamid Najib*

Laboratoire de physique de la matière condensée, Équipe de spectrométrie physique, Université Ibn Tofaïl, Faculté des sciences, Département de physique, B.P. 133, 14000, Kénitra, Maroc.

(Reçu le 06 Septembre 2006, accepté le 28 Décembre 2006)

* Correspondance, courriel : najib195@gmail.com

Résumé

La bande fondamentale ν_3 (A_1 $888,898\text{ cm}^{-1}$) de la molécule $^{28}\text{SiD}_3\text{F}$ a été étudiée par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier avec une résolution de $2,4 \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$. Plus de 2000 raies ont été attribuées et ajustées avec un écart-standard de $0,19 \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ et dix paramètres moléculaires ont été calculés.

Mots-clés : *Spectroscopie, infrarouge, transformée de Fourier, haute-résolution, bande de vibration-rotation, toupie symétrique, SiD_3F , moindres carrés*

Abstract

Infrared spectroscopy of the $^{28}\text{SiD}_3\text{F}$ molecule around 888 cm^{-1}

The ν_3 fundamental band (A_1 888.898 cm^{-1}) of $^{28}\text{SiD}_3\text{F}$ molecule have been studied by FTIR spectroscopy with a resolution of $2.4 \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$. More than 2000 lines have been assigned and fitted with a standard

deviation of $0.19 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ and ten molecular parameters have been calculated.

Keywords : *Spectroscopy, infrared, Fourier transform, high resolution, symmetric top, SiD₃F, rovibrational band, least squares*

1. Introduction

Le Fluorure de Silicium Deutéié SiD₃F est une molécule de type toupie symétrique allongée, c'est-à-dire que son ellipsoïde d'inertie est de révolution; deux de ses moments principaux d'inertie étant égaux ($I_{xx} = I_{yy} > I_{zz}$). C'est une variété isotopique de la molécule légère SiH₃F.

Elle admet un axe de symétrie ternaire C₃ défini par les atomes de Silicium et de Fluor, et trois plans σ_v comprenant chacun l'axe de rotation C₃ et un atome de Deutérium. Elle appartient donc au groupe ponctuel C_{3v}. Étant non linéaire à cinq atomes, elle possède neuf degrés de liberté interne se répartissant en six modes de vibration :

- trois vibrations non dégénérées (ν_1, ν_2, ν_3) de type A₁
- trois vibrations doublement dégénérées (ν_4, ν_5, ν_6) de type E

La molécule SiH₃F, étudiée par différentes techniques de spectroscopie, présente l'immense intérêt de présenter certaines fréquences rovibrationnelles en coïncidence avec les raies du laser CO₂; plus de 100 transitions émises par cette molécule ont été en effet observées [1]. C'est dans le but de faire varier la gamme des lasers moléculaires, rares en infrarouge, mais aussi, en raison de l'importance prise pour le silicium dans l'industrie électronique mondiale, que plusieurs études, par spectroscopie infrarouge à haute résolution, ont été très récemment entreprises sur des molécules de type SiA₃X [2-4], avec A = H ou D et X = F, Cl, Br ou I, afin de déterminer avec précision leurs niveaux d'énergie et leurs structures géométriques d'équilibre.

Dans ce travail, notre contribution porte sur la molécule SiD₃F. Du fait qu'elle soit fluorée, donc hautement corrosive, difficile à manipuler et à stocker, elle n'a pas été beaucoup étudiée dans le passé.

La bande fondamentale ν_3 de cette molécule, qui fait l'objet de cet article, a déjà été localisée par A. Robiette *et al.* en 1971 [5] sur un spectre infrarouge à faible résolution ($0,3 \text{ cm}^{-1}$); seules des valeurs grossières du centre de bande ν_0 et de la constante d'interaction α^B ont été proposées. En 1976, C. Georghiou *et al.* [6] ont étudié cette bande sur un spectre de rotation pure, trois raies seulement ont pu être attribuées et une valeur de α^B calculée. En 1988, Thiel *et al.* [7] ont déterminé par un calcul *ab initio* le champ de force anharmonique de cette molécule et en ont déduit un ensemble de constantes spectroscopiques. Dans tous ces travaux, la structure rovibrationnelle n'a pas été étudiée. Une analyse de cette structure en haute-résolution s'impose donc.

L'objet de ce travail est d'analyser à fond cette bande, sur un enregistrement obtenu par la technique de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, afin de mettre en évidence sa structure rotationnelle en J et K et d'en déduire un ensemble précis et cohérent de paramètres moléculaires, en particulier le centre de bande ν_0 et les constantes rotationnelles A et B dépendant des moments d'inertie de la molécule I_{zz} et $I_{xx} = I_{yy}$.

2. Conditions expérimentales

L'échantillon gazeux SiD_3F a été synthétisé à partir de l'iodure de silicium deutéré SiD_3I et du trifluorure d'antimoine SbF_3 , puis purifié sous vide. SiD_3I a été préparé selon la procédure décrite dans la Réf. [8].

Le spectre infrarouge de la bande fondamentale ν_3 utilisé a été enregistré sur le spectromètre à transformée de Fourier de type Bruker 120 HR [9] du laboratoire Anorganische Chemie de Wuppertal (Allemagne), équipé d'une source globalar, d'une séparatrice en KBr et d'un détecteur LN_2 -MCT 600; la résolution optique nominale étant de $2,4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. La pression du gaz de 0,5 mbar et une longueur optique d'absorption de 28 cm ont été adoptées. L'étalonnage a été réalisé avec les raies de CO_2 [10]. Aucune correction n'a été faite sur les nombres d'onde, puisque le facteur correctif recommandé par l'IUPAC

(International Union of Pure and Applied Chemistry) [11] dans l'intervalle spectral étudié: $750 - 1050 \text{ cm}^{-1}$ est égal à 1. La précision estimée sur les nombres d'onde est de $0,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

3. Description du spectre

Sur la **Figure 1**, on peut voir le spectre condensé de la bande fondamentale ν_3 de $^{28}\text{SiD}_3\text{F}$ qui présente une structure en PQR avec de fortes branches $^{\circ}\text{Q}$. Le spectre s'étend de 750 à 1050 cm^{-1} . Dans la région centrale, les branches $^{\circ}\text{Q}$ sont entassées avec un dégradé en J et K se déployant vers les bas nombres d'onde.

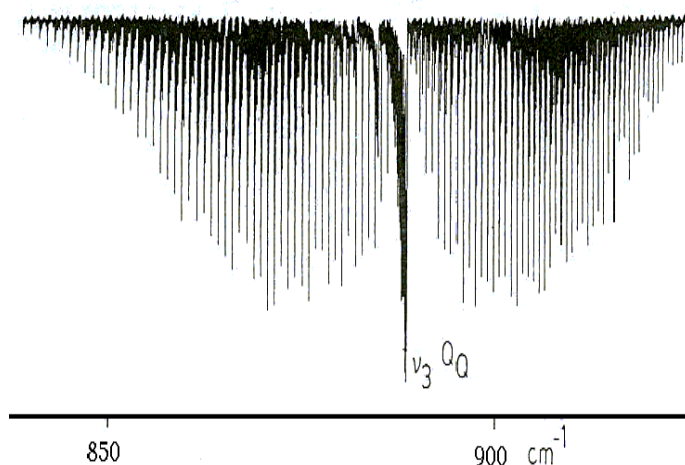


Figure 1 : Spectre condensé de SiD_3F autour de 888 cm^{-1}

L'examen des branches $^{\circ}\text{P}$ (**Figure 2**) et $^{\circ}\text{R}$ (**Figure 3**) montre que dans les deux côtés, les raies forment des motifs régulièrement espacés. Chaque motif correspond à une valeur du nombre quantique J donné. La structure rotationnelle de ces branches est résolue pour $K \neq 0$ et 1 et se dégrade vers les hauts nombres d'onde.

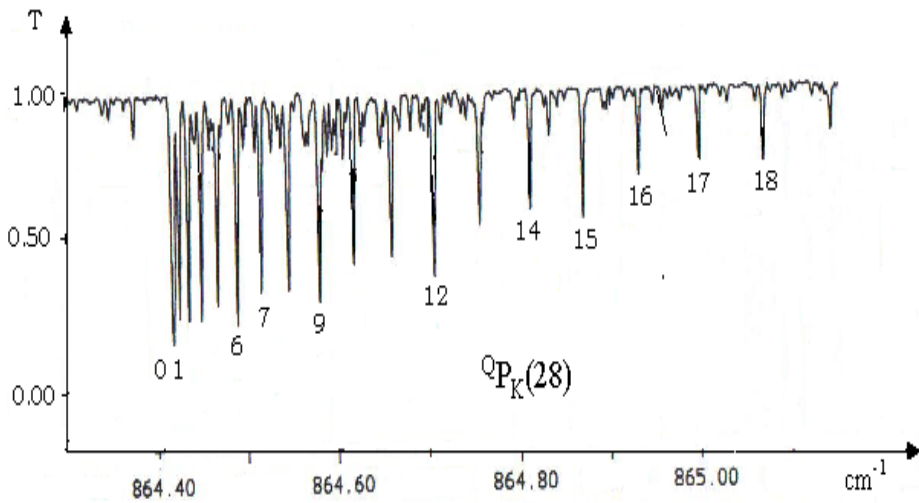


Figure 2 : Motif ${}^Q P_K(28)$ de la bande ν_3 de SiD_3F

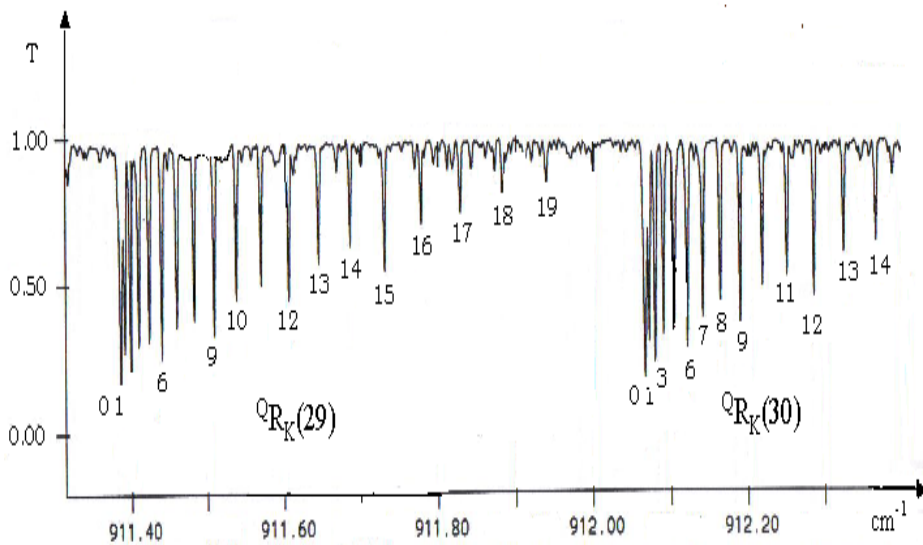


Figure 3 : Motifs ${}^Q R_K(29)$ et ${}^Q R_K(30)$ de la bande ν_3 de SiD_3F

L'attribution des transitions a été faite sans ambiguïté grâce à l'alternance ternaire d'intensité et aux têtes des séries ($K \leq J$) et vérifiée systématiquement par l'utilisation des relations de combinaison du niveau fondamental (GSCD) [12]. Le nombre de raies attribuées

s'élève à plus de 2000 avec des nombres quantiques de rotation atteignant les valeurs maximales: $J_{\max} = 60$ et $K_{\max} = 24$.

4. Résultats et discussion

4-1. Traitement partiel

Le niveau vibrationnel fondamental étant bien connu [13] (**Tableau 1**), nous avons travaillé sur les niveaux de l'état supérieur des transitions plutôt que sur les nombres d'ondes.

Tableau 1 : Constantes du niveau fondamental (cm^{-1}) de $^{28}\text{SiD}_3\text{F}$

A_0	1,424 153 9
B_0	0,408 720 529
$D_J^0 \times 10^{+7}$	3,587 19
$D_{JK}^0 \times 10^{+6}$	4,165 36
$D_K^0 \times 10^{+6}$	2,075
$H_{JJ}^0 \times 10^{+13}$	1,349
$H_{JK}^0 \times 10^{+11}$	1,552 1
$H_{KJ}^0 \times 10^{+11}$	7,235
$H_{KK}^0 \times 10^{+10}$	-2,05

Les énergies de tels niveaux peuvent s'écrire empiriquement sous la forme d'un polynôme en $J (J+1)$:

$$E (J,K) = E (0,K) + B_0J(J+1) + C_0J^2(J+1)^2 + \dots \quad (1)$$

avec $E (0,K) = v_0 + (A - B)K^2 - D_KK^4 + H_KK^6$

$$B_0 = B - D_{JK}K^2 + H_{KJ}K^4$$

$$C_0 = -D_J + H_{JK}K^2$$

Un procédé itératif de moindres carrés [14] calqué sur ce polynôme permet de traiter chaque sous-bande attribuée. Si la sous-bande considérée n'est pas perturbée, les trois premiers paramètres suffisent pour le développement de l'énergie et donnent de bons écarts-standards.

En revanche, si la sous-bande est perturbée, on utilise 4 voire 6 paramètres et l'écart standard varie selon l'importance de la perturbation.

Tableau 2 : *Résultats des calculs de moindres carrés partiels*

Sous-Bandes K	$E_0 = P(1)$	$B_0 = P(2)$	Ecart Standard en 10^{-3} cm^{-1}
1	889,915	0,406 55	0,14
2	892,967	0,406 54	0,14
3	898,053	0,406 52	0,16
4	905,174	0,406 49	0,19
5	914,328	0,406 45	0,18
6	925,516	0,406 41	0,14
7	938,737	0,406 35	0,18
8	953,992	0,406 29	0,12
9	971,279	0,406 22	0,13
10	990,599	0,406 14	0,10
11	1011,951	0,406 05	0,10
12	1035,334	0,405 96	0,11
13	1060,748	0,405 86	0,12
14	1088,192	0,405 74	0,12
15	1117,665	0,405 62	0,10
16	1149,167	0,405 50	0,11
17	1182,696	0,405 36	0,10
18	1218,252	0,405 22	0,11
19	1255,835	0,405 06	0,12
20	1295,441	0,404 90	0,14
21	1337,080	0,404 72	0,17
22	1380,702	0,045 96	0,15
23	1426,395	0,404 38	0,13
24	1474,135	0,404 08	0,12

Avec ce procédé, nous avons traité toutes les sous-bandes identifiées, dans le but de contrôler nos attributions et de vérifier l'existence ou non de perturbation. Les résultats obtenus sont résumés dans le **Tableau 2**.

L'examen de ce tableau montre que toutes les sous-bandes ne sont pas perturbées. En effet, les écarts standards sont inférieurs à $0,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ et la décroissance du paramètre B_0 avec K paraît continue et se révèle tout à fait compatible avec une variation presque parabolique selon la signification $B_0 \# B - D_{JK}K^2$ comme le montre la **Figure 4**.

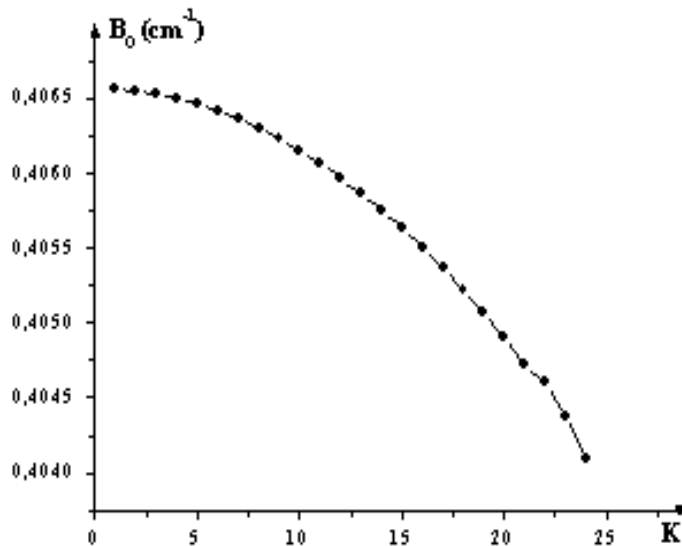


Figure 4 : Variation de B_0 en fonction de K

4-2. Traitement global

Après avoir traité partiellement toutes les sous-bandes identifiées et conformément à la formule classique donnant les nombres d'onde d'une bande parallèle non perturbée jusqu'aux termes sextiques:

$$\begin{aligned}
 \nu = \nu_0 + (A' + A'' - B' + B'')K^2 + (D_K'' - D_K')K^4 + (H_K' - H_{KK}'') K^6 + \\
 (B' - D_{JK}'K^2 + H_{KJ}'K^4)J'(J'+1) - (D_J' - H_{JK}'K^2)J'^2(J'+1)^2 - (B'' - D_{JK}''K^2 + \\
 H_{KJ}''K^4)J(J+1) + (D_J'' - H_{JK}''K^2)J^2(J+1)^2 + H_J'J'^3(J'+1)^3 - H_J''J^3(J+1)^3
 \end{aligned} \tag{2}$$

nous avons effectué un calcul de moindres carrés [15] sur l'ensemble des données expérimentales. Le calcul a bien convergé en reproduisant les 2016 données avec un écart-standard de $0,19 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

Les paramètres moléculaires obtenus sont rassemblés dans le **Tableau 3**. Les précisions indiquées entre parenthèses sont les écarts-standards du calcul de moindres carrés et portent sur le dernier chiffre significatif.

Les résultats obtenus sont très satisfaisants puisque dix paramètres moléculaires relatifs à la bande ν_3 de la molécule SiD₃F sont déterminés avec un écart-standard voisin de la qualité de mesure.

Tableau 3 : Paramètres de ν_3 de ²⁸Si D₃F

Paramètres	Valeurs en cm ⁻¹
ν_0	888,898 610 (19)
A	1,423 781 51 (34)
B	0,406 563 996 (60)
$D_J \times 10^{+7}$	3,505 10 (49)
$D_{JK} \times 10^{+6}$	4,166 46 (35)
$D_K \times 10^{+6}$	2,084 2 (15)
$H_{JJ} \times 10^{+13}$	2,85 (11)
$H_{JK} \times 10^{+11}$	1,731 (11)
$H_{KJ} \times 10^{+11}$	7,235 (57)
$H_{KK} \times 10^{+10}$	-1,842 (19)
Nombre de données: 2016 $J_{\max} = 60$, $K_{\max} = 24$	
Ecart standard $\sigma = 0,19 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	

Les chiffres entre parenthèses sont les précisions statistiques

A partir des **Tableaux 1 et 3**, nous pouvons déduire les constantes d'interaction:

$$\alpha^A = A_0 - A = 3,724 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ et } \alpha^B = B_0 - B = 2,156533 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

La comparaison avec les valeurs expérimentales [5,6] et théoriques [7] disponibles dans la littérature:

Réf. [5] : $\nu_0 = 889,1 \text{ cm}^{-1}$ et $\alpha^B = 2,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$

Réf. [6] : $\alpha^B = 2,161 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$

Réf. [7] : $\alpha^A = -1,54 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ et $\alpha^B = 1,756 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$

montre que notre travail apporte beaucoup de précision sur tous les paramètres relatifs à la bande ν_3 de la molécule toupie symétrique SiD_3F et contribue donc à une meilleure connaissance de cette molécule.

5. Conclusion

L'étude en haute résolution de la bande fondamentale ν_3 de la molécule $^{28}\text{SiD}_3\text{F}$ nous a permis de mettre en évidence la structure rotationnelle en J et K et d'obtenir des résultats précis, puisque les paramètres moléculaires ont été calculés avec un écart standard voisinant la précision sur les nombres d'onde, ce qui justifie que cette bande non perturbée est réellement isolée.

Note : *Les 2016 nombres d'onde expérimentaux et leurs résidus sont classés dans des tableaux lourds à publier. Ils sont gardés en réserve chez les auteurs à la disposition de toute personne intéressée.*

Références

- [1] - D. Papoušek, H. Bürger, A. Rahner, P. Schultz, H. Hollenstein and M. Quack, *J. Mol. Spectrosc.*, 195 (1999) 263-280
- [2] - M. Litz, H. Bürger, L. Féjard, F. L. Constantin, L. Margulès and J. Demaison, *J. Mol. Spectrosc.*, 219 (2003) 238-247
- [3] - J. Demaison, H. Sormova, H. Bürger, L. Margulès S and A. Ceausu-Velcescu, *J. Mol. Spectrosc.*, 232 (2005) 323-300
- [4] - E. B. Mkadmi and H. Bürger, *Spectrochim. Acta Part A*, 61 (2005) 1559-1569
- [5] - A. G. Robiette, G. J. Cartwright, A. R. Hoy and I. M. Mills, *Mol. Phys.*, Vol. 20 N°3 (1971) 541-553
- [6] - C. Georghiou, J. G. Baker and S. R. Jones, *J. Mol. Spectrosc.*, 63 (1976) 89-97

- [7] - W. Thiel, Y. Yamaguchi and H. F. Schaefer, *J. Mol. Spectrosc.*, 132 (1988) 193-206
- [8] - J. E. Gadhi, H. Bürger and E. B. Mkadmi, *J. Mol. Spectrosc.*, 191 (1998) 311-315
- [9] - G. M. Plummer, G. Winnewisser, M. Winnewisser, J. Hahn and K. Reinartz, *J. Mol. Spectrosc.*, 126 (1987) 255-269
- [10] - G. Guelachvili and K. Narahari Rao, "Handbook of Infrared Standards" *Academic Press*, San Diego, CA (1986)
- [11] - G. Guelachvili and 23 others authors, *Pure Appl. Chem.*, 68 (1996) 193-208
- [12] - W. E. Blass and T. H. Edwards, *J. Mol. Spectrosc.*, 24 (1967) 111
- [13] - N. Ben Sari-Zizi , H. Najib , H. Bürger, E. B. Mkadmi, Z. Kiziel, M. Y. Tretyakov, J. Demaison, L. Margulès and P. Pracna, *J. Mol. Spectrosc.*, 197 (1999) 85
- [14] - H. Najib et N. Ben Sari-Zizi, *J. Physique*, 46 (1985) 2075-2081
- [15] - L. O. Halonen, J. Kauppinen and G. L. Caldow, *J. Chem. Phys.*, 81 (1984) 2257