



HAL
open science

Spectroscopie d'émission par transformation de fourier des radicaux SiC et HCSi

Cireasa Raluca

► **To cite this version:**

Cireasa Raluca. Spectroscopie d'émission par transformation de fourier des radicaux SiC et HCSi. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paris Sud - Paris XI, 1999. Français. NNT : . tel-00350300

HAL Id: tel-00350300

<https://theses.hal.science/tel-00350300>

Submitted on 6 Jan 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ORSAY
N° d'ordre 5829

**UNIVERSITE DE PARIS-SUD
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

THESE

présentée
pour obtenir

**le GRADE de DOCTEUR en SCIENCES
de l'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY**

par

DANA RALUCA CIREASA

**SPECTROSCOPIE D'EMISSION
PAR TRANSFORMATION DE FOURIER
DES RADICAUX LIBRES SiC ET HCSi**

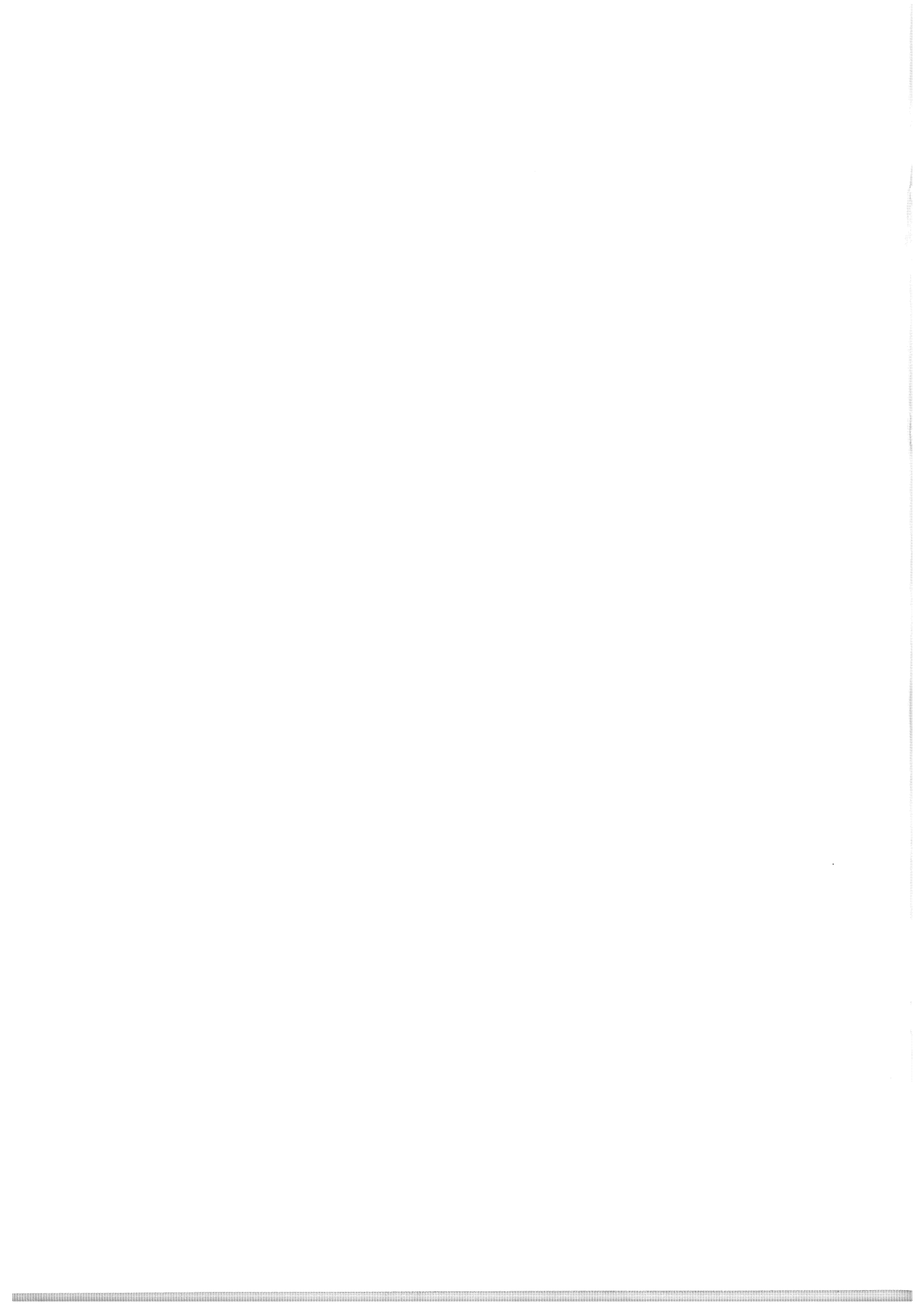
Soutenue le 15 Septembre 1999 devant la Commission d'examen

MM. Iwan Dubois	Professeur (Liège, Belgique)	Rapporteur
Dolorès Gauyacq	Professeur (Orsay)	Présidente
Iancu Iova	Professeur (Bucarest, Roumanie)	Directeur de thèse
Jean-Michel Robbe	Professeur (Lille)	
Amanda Ross	CR1 (Lyon)	Rapporteur
Michel Vervloet	DR2 (Orsay)	Directeur de thèse



DEDIC ACEASTA TEZA PARINTILOR MEI

SI FRATELUI MEU



Sommaire

<u>INTRODUCTION</u>	13
<u>I) PARTIE EXPERIMENTALE</u>	23
1) Introduction : la difficulté du travail expérimental	25
2) L'enregistrement des spectres par la méthode de la spectroscopie à transformée de Fourier	26
2.1) généralités sur la méthode	26
2.2) le spectromètre Brucker IFS120HR et son utilisation pour l'enregistrement des spectres	28
2.2.1) présentation générale de l'instrument et des détecteurs utilisés	28
2.2.2) choix des paramètres d'enregistrement	31
2.2.3) optimisation du signal	33
2.3) les sources d'émissions utilisées	34
2.3.1) généralités	34
2.3.2) les décharges	34
2.3.2.1) décharges Haute Fréquence	34
• décharges micro-onde	35
• décharges Radio-Fréquence	35
2.3.2.2) décharges à courant continu	36
• décharge à cathode creuse	36
• décharge "Tube Schüler"	37
• décharge couronne	39
2.3.3) les flammes	40
3) Conclusion - Bilan du travail expérimental	42
Références	44
<u>II) SPECTROSCOPIE DU RADICAL SiC</u>	45
1) Introduction	47
2) Rappels théoriques sur la molécule diatomique	50
2.1) le Hamiltonien et l'approximation Born-Oppenheimer	50
2.2) le Hamiltonien de structure fine	53
2.3) les cas de couplage de Hund	55
2.3.1) le cas (a) de Hund	56
2.3.2) le cas (b) de Hund	57
2.4) notations de symétrie dans les molécules diatomiques et polyatomiques linéaires	59
2.5) règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques	60
2.6) l'opérateur responsable du dédoublement Λ	61

3) Traitement des spectres	63
3.1) l'analyse spectroscopique	63
3.2) détermination des paramètres moléculaires	65
4) Présentation du radical SiC par comparaison avec les radicaux C₂ et Si₂	67
5) Spectres obtenus	70
5.1) conditions expérimentales d'enregistrement des spectres de SiC	70
5.2) la bande à 6100cm ⁻¹ : la bande 0-0 du système électronique d ¹ Σ ⁺ – b ¹ Π	71
5.2.1) description générale d'une transition ¹ Σ ⁺ – ¹ Π ; spectre observé	71
5.2.2) analyse spectroscopique - détermination des constantes moléculaires pour les états électroniques d ¹ Σ ⁺ et b ¹ Π	76
5.3) la transition C ³ Π - X ³ Π	77
5.3.1) description générale d'une transition ³ Π – ³ Π ; spectre observé	77
5.3.2) analyse spectroscopique - détermination des constantes moléculaires	82
5.3.2.1) l'analyse des bandes observées	82
5.3.2.2) détermination des constantes moléculaires pour l'état C ³ Π	86
5.3.2.3) paramètres moléculaires effectifs pour les niveaux vibrationnels v'= 2, 3, 4	87
5.3.2.4) paramètres moléculaires à l'équilibre	89
5.3.2.5) la critique des paramètres moléculaires ; discussion comparative avec les résultats des travaux antérieurs	90
5.3.3) perturbations?	94
5.3.4) la composante F ₃ (C ³ Π ₀)?	98
Références	100

III) SPECTROSCOPIE DU RADICAL HCSI 103

1) Introduction	105
2) Rappels théoriques sur les molécules polyatomiques linéaires	108
2.1) vibrations et niveaux vibrationnels ; moment angulaire vibronique	108
2.2) les fonction d'ondes vibroniques et les espèces vibroniques	110
2.3) niveaux rotationnels ; interaction vibration-rotation	112
2.4) interaction vibronique ; effet Renner-Teller	113
2.4.1) la nature physique de l'effet Renner-Teller	113
2.4.2) interaction vibronique pour les états doublets	115

1) Perturbations	118
3.1) considérations générales	119
3.2) méthodes de déperturbation	120
4) Présentation du radical HCSi - résumé des calculs <i>ab-initio</i>	122
5) Spectres obtenus	124
5.1) conditions expérimentales	124
5.2) transition $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ du radical HCSi	124
5.2.1) description générale d'une transition $^2\Sigma^+ - ^2\Pi$ pour les molécules linéaires	124
5.2.2) description du spectre obtenu	126
5.3) les arguments justifiant notre attribution : le spectre de la transition $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ du radical HCSi	127
6) Analyse spectroscopique des bandes observées. Détermination des constantes moléculaires	130
6.1) formulation mathématique pour la description des états électroniques $X^2\Pi$ et $A^2\Sigma^+$	130
6.1.1) structure rotationnelle de l'état électronique fondamental $X^2\Pi$	130
6.1.2) structure rotationnelle de l'état électronique excité $A^2\Sigma^+$	131
6.2) la bande $A^2\Sigma^+(000) - X^2\Pi(000)$	132
6.2.1) description de la bande	132
6.2.2) détermination des constantes moléculaires	135
6.3) la bande $A^2\Sigma^+(100) - X^2\Pi(000)$	139
6.3.1) description de la bande	139
6.3.2) détermination des constantes moléculaires	142
6.4) la bande $A^2\Sigma^+(000) - X^2\Pi(100)$	145
6.4.1) description de la bande	145
6.4.2) détermination des constantes moléculaires	148
7) Perturbations	151
7.1) perturbations du niveau vibrationnel (100) de l'état $X^2\Pi$	151
7.2) perturbations du niveau vibrationnel (100) de l'état $A^2\Sigma^+$	156
Références	160
 <u>CONCLUSION</u>	 165



Introduction

Puisque le silicium et le carbone s'inscrivent parmi les dix premiers éléments chimiques de l'Univers, leurs composés chimiques s'y trouvent aussi avec une grande abondance. Le silicium est le deuxième plus abondant élément chimique de l'écorce terrestre et son composé avec le carbone, le carbure de silicium (SiC) existe sous la forme naturelle cristalline appelée carborundum.

Le carborundum, est connu depuis plus d'un siècle comme abrasif, mais l'existence du carbure de silicium semble être plus ancienne, car sa présence a été mise en évidence sur des météorites dont la date de naissance remonte à celle du système solaire.

Le carbure de silicium (SiC) cristallin existe sous 70 formes structurales différentes qui peuvent être groupées dans deux catégories : α -SiC qui présente des structures hexagonales ou rhomboédriques et β -SiC qui présente une structure cubique. La transformation de phase de la forme β -SiC à la forme α -SiC est possible à hautes températures, mais la transformation inverse est peu probable du point de vue de la thermodynamique. En chauffant les cristaux hexagonaux de α -SiC jusqu'à la sublimation, la phase gazeuse contient surtout des vapeurs de Si, SiC₂, Si₂C, Si₂, les vapeurs de SiC étant présentes en très faibles concentrations [1]. Toutefois, dans des conditions de non-équilibre thermodynamique, on peut s'attendre à ce que le radical SiC apparaisse dans des concentrations plus importantes.

Les espèces composées de carbone et de silicium sont donc présentes dans de nombreux contextes et suscitent de l'intérêt dans de multiples domaines de la physique. Nous allons maintenant brièvement exposer l'importance dans le domaine de l'astrophysique et de la physique des matériaux, de radicaux libres tels que, entre autres SiC et HCSi.

L'importance de l'étude spectroscopique des radicaux SiC et HCSi

- L'importance astrophysique

Le carbure de silicium existe dans l'espace, tantôt en phase solide, tantôt en phase gazeuse. En accord avec les modèles de condensation à l'équilibre, des poussières de carbure de silicium ont été détectées dans l'atmosphère des étoiles riches en carbone. Les émissions provenant de ces étoiles présentent des structures vers 11.0-11.5 μm attribuables au mode d'élongation de la liaison Si-C dans les grains de SiC, présumé sous la forme α -SiC [2-5]. Malgré son abondance dans l'atmosphère stellaire, les études d'absorption ont été incapables de mettre en évidence sa présence dans le milieu interstellaire. Il semble toutefois être présent dans les spectres d'absorption de certaines étoiles riches en carbone, comme, par exemple, l'étoile AFGL 5625 [6] dont le spectre d'absorption est présenté dans la *Figure 1*.

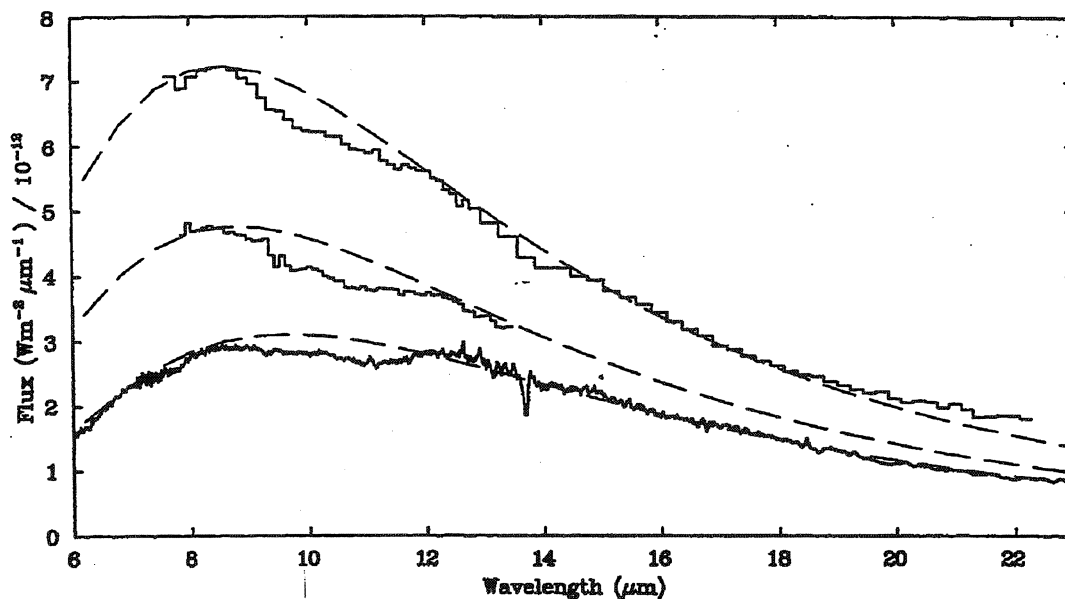


Figure 1. Spectres de l'étoile riche en carbone AFGL 5625 observés depuis différents satellites. La bande large située entre 9 et 12 μm est en partie due à l'absorption de SiC dans des grains. [6]

Si un autre radical silicié, SiC_2 , a été détecté dans des atmosphères stellaires depuis longtemps [7-11], une signature spectroscopique de SiC en phase gazeuse, n'a pu être obtenue qu'en 1989 par l'étude de Cernicharo et al. [12] (*Figure 2*). Il a été d'ailleurs identifié dans l'atmosphère de la même étoile que le radical SiC_2 , l'étoile IRC+10216.

L'enregistrement en 1926 [7, 8] des bandes "bleues-vertes" d'absorption constitue la première détection du radical SiC_2 dans les enveloppes des étoiles riches en carbone. Mais, ce n'est qu'en 1956 [9] que ces bandes seront attribuées à une transition électronique du radical SiC_2 . En fait, elles correspondent à la transition $\tilde{\text{A}}^1\text{B}_2 - \tilde{\text{X}}^1\text{A}_1$ dont la bande (000)-(000) est située à 20085.25 cm^{-1} [13]. Ultérieurement, dans l'étoile IRC+10216, 9 raies ont été attribuées au spectre millimétrique de ce radical [10] et ensuite une autre transition dans le domaine centimétrique a été détectée [11]. Cette dernière étude détermine une abondance de SiC_2 relative à H_2 , intermédiaire entre celles de SiS et SiO .

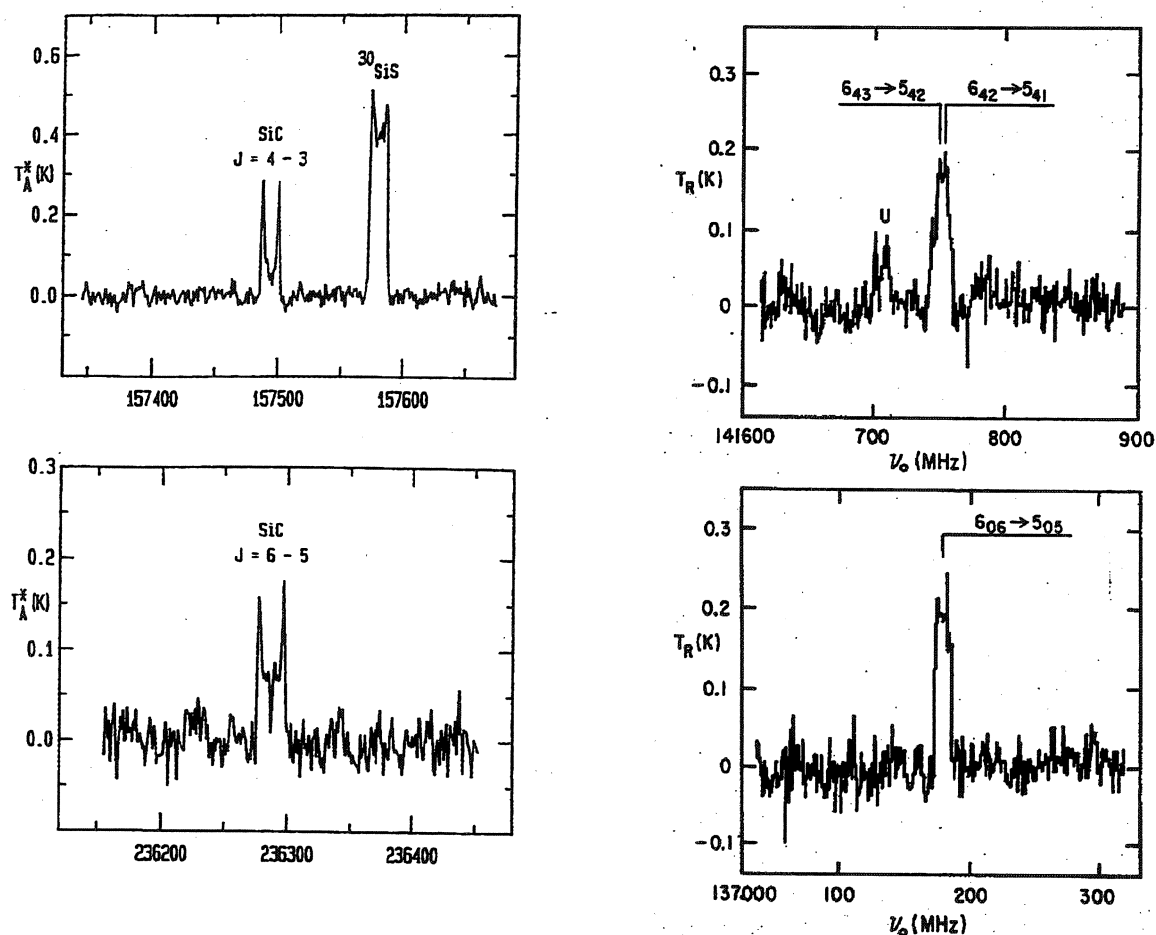


Figure 2. Raies d'absorption de SiC (à gauche) et de SiC_2 (à droite) observées dans l'étoile IRC+10216

En revanche, pour le radical SiC seulement la détection de 7 raies correspondant au spectre millimétrique a été reportée. La forme des raies observées (*Figure 2*) est caractéristique d'une couche circumstellaire de SiC bien résolu et en expansion, plus éloignée du centre de l'étoile que la couche de SiC₂ [12]. Cela indique que le mécanisme probable pour la production de SiC peut être la photodissociation de SiC₂ par le champ de radiation interstellaire à une distance de 3×10^{16} cm de l'étoile. De plus, il a été montré que l'épaisseur de la couche de SiC est supérieure à celle de SiC₂.

Le radical HCSi n'a jamais été identifié dans l'espace. Mais, il existe des spéculations sur l'existence possible de réactions chimiques des molécules siliciés comme SiC, SiC₂, SiC₄, identifiées dans les enveloppes stellaires ou les nuages interstellaires, avec l'hydrogène moléculaire, H₂, existant dans les mêmes sources [14-17]. On peut penser que de telles réactions peuvent faire apparaître ou intervenir le radical HCSi.

L'importance pour les processus en phase vapeur portant sur la production des matériaux à base de silicium

Ses caractéristiques exceptionnelles : grande dureté, faible densité, résistance à hautes températures, inertie chimique manifestée par une très bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation, grande résistance aux rayonnements ionisants, propriétés électriques et optiques spécifiques, biocompatibilité, font du carbure de silicium, SiC, ce qu'on appelle un matériau avancé. Grâce à ses qualités, il se prête à un nombre important d'applications technologiques comme par exemple, à la fabrication de composants électroniques travaillant à hautes températures et hautes puissances, à la fabrication de certains types de composants optiques (dépôts multicouches pour des miroirs et diviseurs de faisceau dans le domaine de rayons X, miroirs pour le domaine VUV, X), à la fabrication des prothèses, à la fabrication de composants utilisés dans l'industrie aéronautique. C'est pourquoi l'intérêt pour la production de ce matériau sous diverses formes telles que poudres céramiques, couches minces ou solide macroscopique, ne cesse d'augmenter. De ces nombreuses exploitations, il émane un nombre accru de recherches qui ont pour but de produire des échantillons avec des compositions chimiques (stœchiométrie) et propriétés physico-chimiques (cristallinité,...) bien contrôlées.

Les techniques de fabrication des dépôts et des poudres de carbure de silicium les plus utilisées sont les techniques CVD (Chemical Vapour Deposition) et la technique de l'ablation

laser ou par faisceaux d'ions ou électrons. Dans tous les cas, des produits en phase gazeuse interviennent pendant les processus de formation de SiC en phase solide. On s'attend donc, que les processus en phase gazeuse aient, selon la technique utilisée, une certaine influence dans les caractéristiques physico-chimiques du matériau.

Les précurseurs gazeux typiques employés par les méthodes CVD pour les dépôts de carbure de silicium sont des mélanges de silane et d'hydrocarbures [18-21] ou des organosilanes [22-26]. Leur décomposition à haute température, dans différents types de décharges électriques ou par laser, conduit à des espèces moléculaires ou atomiques contenant du silicium. Certaines de ces espèces, surtout les radicaux libres, sont très réactives avec d'autres molécules non-saturées ou avec les surfaces. Cette grande réactivité chimique leur confère un rôle important dans les mécanismes de dépôts. Pour établir leur rôle il est nécessaire de réaliser la corrélation entre les processus en phase gazeuse et les processus en phase solide ou sur les surfaces. Pour ceci, il faut bien caractériser la phase gazeuse du point de vue des espèces existantes et des mécanismes réactionnels.

Les techniques de spectroscopie moléculaire représentent des outils puissants pour l'identification de toutes les espèces présentes dans le milieu gazeux. Puisque les radicaux libres sont des espèces instables, les méthodes de diagnostic envisageant leur détection doivent être non perturbatrices et bien adaptées aux caractéristiques des méthodes utilisées pour la production de SiC en phase solide.

Une étude spectroscopique *in situ* pourra fournir des renseignements tantôt sur la nature, sur les états énergétiques et sur la densité des espèces, tantôt sur certains paramètres des plasmas : densité et température des électrons et ainsi, sur les processus collisionnels et les mécanismes réactionnels.

En ce qui concerne les mécanismes réactionnels, des nombreuses modélisations ont été faites pour différentes méthodes utilisées pour la production de SiC en phase solide. Pour les valider, il est nécessaire d'identifier dans les expériences respectives, les espèces susceptibles d'être impliquées dans les réactions prédites.

Une méthode de production des poudres céramiques de SiC utilise les réactions chimiques induites par le laser à CO₂ dans les organosilanes ou les mélanges de silane et hydrocarbures à des pressions de quelques centaines de Torr et des puissances de laser jusqu'à quelques centaines de Watt [27]. Ces réactions sont exothermiques et déterminent l'apparition d'une flamme dans la zone de réaction. Les études spectroscopiques qui ont examiné l'émission provenant de cette flamme indiquent que dans les conditions expérimentales typiques, les émissions dominantes sont dues à la radiation du corps noir qui provient des

particules solides très chaudes. De surcroît, les grandes pressions et températures de travail impliquent des effets d'élargissement qui empêchent l'obtention d'informations sur les espèces présentes dans le milieu gazeux et dans ce cas, les techniques de spectroscopie moléculaire semblent inappropriées. Pour ces raisons, il est nécessaire de réaliser des études à basses pressions. L'existence de ces espèces à hautes pressions doit être vérifiée par d'autres analyses et par la modélisation (bases théoriques). En absence d'informations spectroscopiques, le modèle proposé pour la formation de SiC en phase solide a été basé sur un processus de carbonation du silicium liquide à hautes puissances de laser [28-31].

Des études de diagnostic par résonance CARS (Coherent anti-Stokes Raman Scattering) réalisées à basses pressions [32] identifient (en plus des espèces déjà identifiées Si, SiH, SiH₂, C₂ [33]) le radical SiC₂ dans les émissions provenant de plusieurs mélanges de silane et de hydrocarbures (*Figure 3*). La présence des structures moléculaires de SiC₂ est corrélée à la stoechiométrie et cristallinité du produit solide et par conséquent, ce radical est proposé comme un intermédiaire en phase gazeuse pour la formation de SiC solide.

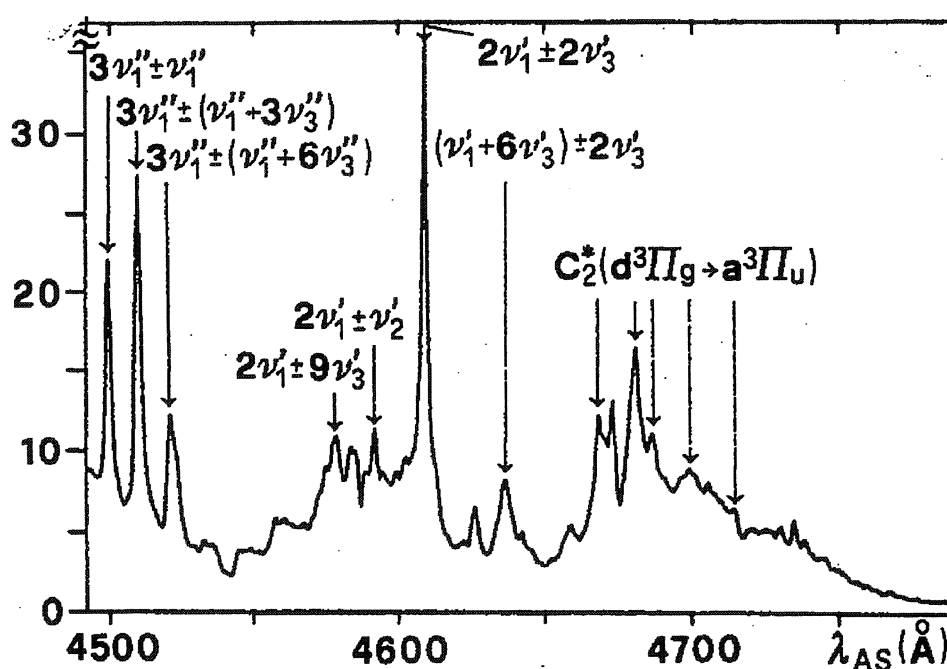


Figure 3. Spectre CARS présenté dans la référence [32].

Par contre, une étude de spectrométrie de masse effectuée dans des conditions expérimentales semblables indique aussi la présence des radicaux SiC et Si₂C [34] (*Figure 4*).

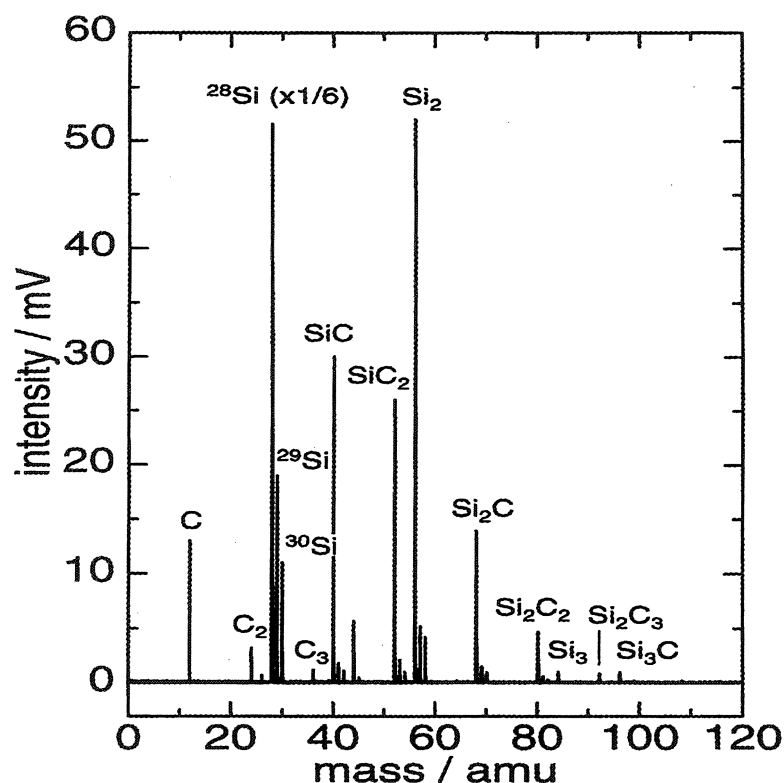


Figure 4. Spectre de masse observé à la suite d'une réaction chimique induite par laser à CO_2 dans un mélange de silane et acétylène.

Parmi les méthodes de dépôts de SiC sous la forme de couches minces, l'ablation laser des cibles de Si/SiC avec ou sans atmosphère réactive et les procédés PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) sont très souvent utilisés.

En ce qui concerne l'ablation laser, la présence dans le plasma de radicaux libres tels que SiO, SiN, Si_2 a été mise en évidence par la méthode de spectroscopie optique d'émission (OES) [35-36] lors de la formation de dépôts de SiO_2 et de Si_3N_4 . Pour la formation des couches minces de SiC, il n'existe pas d'informations issues de spectres optiques d'émission sur la présence des radicaux contenant Si et C dans le plasma d'ablation. Il existe une étude de spectrométrie de masse LIMA (Laser Ionisation Mass Analysis) qui signale l'existence des ions Si^+ , SiC^+ , SiC_2^+ , Si_2C^+ , $(\text{SiC})_2^+$ dans le panache de l'ablation d'une cible de SiC [41]. Par contre, deux études spectroscopiques combinant la technique de fluorescence induite par laser (LIF) à l'ablation laser ont pu détecter la transition $\text{C}^3\Pi\text{-X}^3\Pi$ de SiC [37-39] et la transition $\tilde{\text{A}}^1\text{B}_2\text{-X}^1\text{A}_1$ de SiC_2 [40]. Donc, on peut penser que ces deux espèces doivent exister dans certains plasmas d'ablation.

Il ressort de ce bref examen de l'importance de radicaux contenant du silicium et du carbone dans les domaines de l'astrophysique et de la physique des matériaux qu'une meilleure connaissance de ces radicaux (mécanismes de formation, structures...) s'impose. C'est pour cette raison que le travail de thèse que nous présentons ici s'est tourné vers la spectroscopie de tels radicaux : SiC et HCSi.

Le mémoire de thèse est structuré en trois parties qui contiennent principalement les différentes méthodes que nous avons abordées pour obtenir les résultats présentés, leurs traitements et leurs interprétations.

Dans la première partie qui porte sur le travail expérimental, nous allons décrire très brièvement la méthode de la spectroscopie par transformation de Fourier employée pour l'enregistrement des spectres, puis présenter les différentes sources utilisées dans le but de produire les radicaux recherchés.

La deuxième partie est consacrée à l'exploitation des spectres d'émission obtenus pour la caractérisation de certains états électroniques du radical SiC. Quelques rappels théoriques sur la spectroscopie des molécules diatomiques et sur le traitement des données spectroscopiques préfacent le travail. Deux transitions électroniques ont été observées dans le domaine infrarouge vers 6100 cm^{-1} ($d^1\Sigma^+ - b^1\Pi$) et dans la région violette ($C^3\Pi - X^3\Pi$). Grâce à la méthode utilisée pour produire et étudier le radical SiC : décharge de courant continu, nous avons pu enregistrer un spectre rotationnellement plus chaud, pour la transition $C^3\Pi - X^3\Pi$, par rapport aux spectres détectés antérieurement à notre travail. Dans cette partie, l'accent sera surtout mis sur l'interprétation du spectre correspondant à la transition $C^3\Pi - X^3\Pi$.

La troisième partie est dédiée à l'étude d'une molécule triatomique linéaire, HCSi. Cette partie aussi est préfacée par des rappels théoriques sur la spectroscopie des molécules polyatomiques linéaires. Nous rapportons la première détection en phase gazeuse et la première identification de ce radical. L'analyse spectroscopique et la détermination de constantes indiquent l'existence des perturbations rotationnelles dans le niveau (100) de l'état excité et d'une perturbation globale dans le niveau (100) de l'état électronique fondamental.

REFERENCES

- [1] J. Drowart, G. de Maria, M. Inghram, *J. Chem. Phys.* **29** (5), 1015 (1958)
- [2] J. A. Hackwell, *Astron. Astrophys.* **21**, 329 (1972)
- [3] R. Traffers, M. Cohen, *Astrophys. J.* **188**, 545 (1974)
- [4] A. K. Speck, R. J. Barlow, C. J. Skinner, *MNRAS* **188** 545 (1974)
- [5] R. Papoular, *Astron. Astrophys.* **204**, 138 (1988)
- [6] R. J. Sylvester, "Emission from Carbon-Rich Stellar Envelopes" in "Solid Interstellar Matter : the ISO Revolution", ed. L. d'Hendecourt, C. Joblin, A. Jones, Springer EDP Sciences, Les Ulis (1999)
- [7] P. W. Merrill, *Publ. Astron. Soc. Pac.* **38**, 175 (1926)
- [8] R. F. Sanford, *Publ. Astron. Soc. Pac.* **38**, 177 (1926)
- [9] B. Kleman, *Astrophys. J.* **123**, 162 (1956)
- [10] P. Thaddeus, S. E. Cummins, R. A. Linke, *Astrophys. J.* **283**, L45 (1984)
- [11] C. A. Gotlieb, J. M. Vrtilik, P. Thaddeus, *Astrophys. J.* **343**, L29 (1989)
- [12] J. Cernicharo, C. A. Gotlieb, M. Guélin, P. Thaddeus, J. M. Vrtilik, *Astrophys. J.* **341**, L25 (1981)
- [13] H. Bredohl, I. Dubois, H. Leclercq, F. Mélen, *J. Mol. Spectrosc.* **128**, 399 (1988)
- [14] S. W. Włodek, D. K. Bohme, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 2396 (1988)
- [15] E. Herbst, T. Millar, S. W. Włodek, D. K. Bohme, *Astron. Astrophys.* **222**, 205 (1989)
- [16] D. K. Bohme, *J. Mass. Spectrom. Ion Process.* **100**, 719 (1990)
- [17] D. K. Bohme, *Adv. Gas Phase Ion Chem.* **1**, 225 (1992)
- [18] P. Liaw, R. F. Davis, *J. Electrochem. Soc.* **132**, 642 (1985)
- [19] S. Nishino, H. Suhara, H. Ono, H. Matsunami, *J. Appl. Phys.* **61**, 4889 (1987)
- [20] J. A. Powell, L. G. Matus, M. A. Kuczmariski, *J. Electrochem. Soc.* **134**, 1558 (1987)
- [21] M. Balog, A. Reisman, M. Berkenblit, *J. Electron. Matter.* **9**, 669 (1980)
- [22] S. Motojima, M. J. Hasegawa, *J. Vac. Sci. Technol. A.* **8**, 3763 (1990)
- [23] M. G. So, J. S. Chun, *J. Vac. Sci. Technol. A.* **6**, 5 (1988)
- [24] D. J. Cheng, W. J. Shyy, D. H. Kuo, M. H. Hon, *J. Electrochem. Soc.* **134**, 3145 (1987)
- [25] W. V. Muench, E. J. Pettenpaul, *J. Electrochem. Soc.* **125**, 294 (1978)

- [26] A. W. C. Kemenade, C. F. Stemfoort, *J. Cryst. Growth* **12**, 13 (1972)
- [27] J. S. Haggerty, R. W. Cannon, "Sinterable Powders from Laser-Driven Reactions" in "Laser Induced Chemical Processes", ed. J. I. Steinfeld, Plenum Press, New York (1981)
- [28] R. W. Cannon, S. C. Danfort, H. J. Flint, J. S. Haggerty, R. A. Marne, *J. Am. Ceram. Soc.* **65**, 324 (1982)
- [29] M. Cauchetier, O. Croix, M. Luce, *Adv. Ceram. Mat.* **3**, 548 (1988)
- [30] F. Curcio, G. Ghiglione, M. Musci, C. A. Nannetti, *Appl. Surf. Sci.* **36**, 52 (1989)
- [31] R. Fantoni, E. Borsella, S. Piccirillo, S. Enzo, *J. Mater. Res.* **5**, 143 (1990)
- [32] R. Fantoni, F. Bijnen, N. Djuric, S. Piccirillo, *Appl. Phys. B* **52**, 176 (1991)
- [33] E. Borsella, R. Fantoni, *Chem. Phys. Lett.* **150** (6), 542 (1988)
- [34] F. Huisken, communication privée
- [35] E. Fogarassy, Proceedings "Ecole Thématique du CNRS sur l'Ablation Laser", (1996)
- [36] W. Marine, V. Tokarev, M. Gerri, E. Fogarassy, *Thin Solid Films* **241**, 103 (1994)
- [37] M. Ebben, M. Drabbels, J. J. ter Meulen, *J. Chem. Phys.* **95** (4), 2292 (1991)
- [38] T. J. Butenhoff, E. A. Rohlfing, *J. Chem. Phys.* **95** (6), 3939 (1991)
- [39] M. Ebben, M. Drabbels, J. J. ter Meulen, *Chem. Phys. Lett.* **176**, 404 (1991)
- [40] T. J. Butenhoff, E. A. Rohlfing, *J. Chem. Phys.* **95** (1), 1 (1991)
- [41] M. Balooch, R. J. Tench, W. J. Siekhaus, M. J. Allen, A. L. Connor, D. R. Olander, *Appl. Phys. Lett.* **57** (15), 1540 (1990)

Partie Expérimentale

1. Introduction : les difficultés du travail expérimental

L'étude expérimentale des espèces transitoires, radicalaires ou ioniques constitue une tâche assez difficile à cause de leur instabilité et de leur grande réactivité.

Dans un premier temps, nous allons exposer les difficultés rencontrées dans l'étude des radicaux siliciés par spectroscopie d'émission à transformée de Fourier, qui constitue le sujet de cette thèse. Il s'agit des problèmes rencontrés généralement dans toutes les études de radicaux, ainsi que des problèmes spécifiques à l'étude de ce type de radicaux. Les difficultés sont de deux types :

- difficulté expérimentale : produire ces radicaux assez efficacement pour détecter leur signature spectroscopique.
- difficulté d'analyse : identifier les transitions et mener une analyse spectroscopique à terme.

Dans le choix de la source susceptible de produire les radicaux siliciés à étudier interviennent plusieurs critères qui sont déterminés, à la fois, par leurs caractéristiques physico-chimiques et par les contraintes engendrées par la méthode d'étude. Il est bien connu que les molécules contenant du silicium et du carbone ont tendance à former des dépôts. Dans nos conditions expérimentales, ces dépôts engendrent des instabilités d'émission alors que la spectroscopie par transformée de Fourier exige des sources d'une grande stabilité.

Puisque les moments de transition des radicaux recherchés sont assez faibles, pour pouvoir entamer une analyse, il faut enregistrer des spectres avec un rapport signal/bruit (S/B) satisfaisant. Des efforts ont donc été développés afin d'augmenter la sensibilité des dispositifs employés. Nous allons décrire plus en détail ce type de difficulté, ainsi que les solutions trouvées pour optimiser le signal moléculaire d'intérêt, dans le sous-chapitre §2.2.3.

Dans les sources utilisées, constituées généralement par divers types de plasmas, lors de la fragmentation des précurseurs gazeux, nous avons créé un large éventail d'espèces. A défaut de sélectivité en ce qui concerne la méthode employée pour l'enregistrement des spectres, les

spectres obtenus sont très congestionnés. Ainsi, les transitions d'intérêt, déjà très faibles, apparaissent "noyées" dans les autres transitions moléculaires souvent beaucoup plus fortes. Cela entraîne une difficulté dans l'identification de raies appartenant aux transitions étudiées. Malheureusement, dans notre cas, il a été impossible de s'en affranchir. Par conséquent, notre travail d'identification de raies a été particulièrement difficile pour la transition $C^3\Pi-X^3\Pi$ du radical SiC s'étalant dans la région $23700-25000\text{ cm}^{-1}$ où existe une grande densité de raies atomiques et moléculaires.

Au fil de ce chapitre nous reviendrons illustrer et détailler les problèmes rencontrés aux différents stades de notre travail et surtout nous présenterons les solutions que nous proposons.

2. L'enregistrement des spectres par la méthode de la spectroscopie à transformée de Fourier

2.1. Généralités sur la méthode

L'idée fondamentale de la spectroscopie par transformée de Fourier est basée sur la corrélation entre le phénomène d'interférence de la lumière et l'analyse Fourier.

Généralement, un spectromètre à transformée de Fourier est un interféromètre Michelson équipé de deux miroirs, dont un mobile qui introduit une différence de marche variable entre les deux faisceaux divisés par la séparatrice (*Figure 1*). Par interférence, ils vont former un système d'anneaux localisés à l'infini qui sera recueilli à l'aide d'une lentille convergente disposée sur la voie de sortie de l'interféromètre, dans son plan focal, sur un diaphragme avec une ouverture très fine et dont le centre coïncide avec celui du système de franges. La puissance lumineuse qui traverse le diaphragme est mesurée par un détecteur. Pendant la détection, le miroir mobile se déplace sur une distance δ bien déterminée. Le signal détecté en fonction de la différence de marche constitue l'interférogramme.

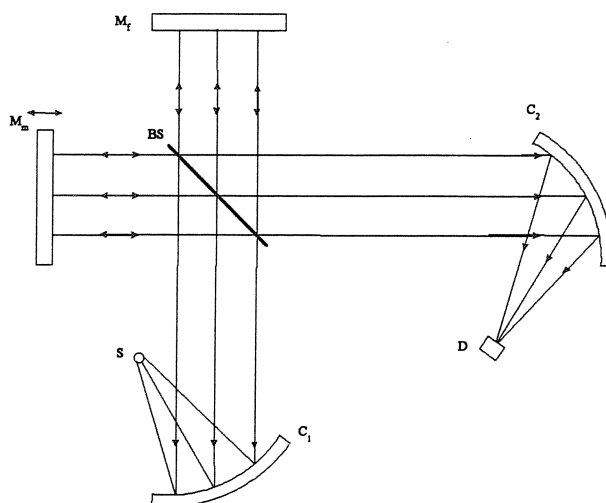


Figure 1. *L'interféromètre de Michelson*

M_f : miroir fixe ; M_m : miroir mobile ; BS : lame séparatrice ;

C_1, C_2 : collecteurs ; S : source ; D : détecteur

La deuxième opération dans l'enregistrement des spectres consiste à calculer la transformée de Fourier inverse du signal enregistré par le détecteur. Ce calcul doit tenir compte dans les limites d'intégration des limitations physiques introduites par la différence de marche finie et par l'étendue finie de faisceau. Ainsi, le spectre obtenu sera, en fait, une convolution du spectre idéal (limites d'intégration infinies) par une fonction d'appareil qui rend compte de ces limitations physiques.

Grâce à l'avantage Jacquinot (étendue) lié au principe de fonctionnement d'un spectromètre à transformée de Fourier, on peut obtenir un pouvoir de résolution (inversement proportionnel à la résolution) aussi grand que 10^6 . Pour un tel spectromètre, la résolution est inversement proportionnelle au déplacement du miroir mobile, tandis que pour le spectromètre à réseau, la résolution est inversement proportionnelle au produit du nombre de traits du réseau par l'ordre de diffraction dans lequel on travaille ($R \sim (kN)^{-1}$). C'est pourquoi, pour atteindre une même résolution avec le dernier, il faut souvent travailler dans un ordre de diffraction supérieur qui impliquera une diminution de l'intensité de la lumière détectée. De surcroît, l'avantage Jacquinot montre quantitativement que pour une même résolution, le spectromètre à transformée de Fourier reçoit plus de lumière qu'un spectromètre à réseau. Ces deux arguments confirment la supériorité des spectromètres à transformée de Fourier par rapport aux spectromètres à réseau, du point de vue de la résolution.

Une description plus détaillée de la méthode de la spectroscopie par transformée de Fourier est présentée dans les références [5-13].

2.2. Le spectromètre Bruker IFS 120HR et son utilisation pour l'enregistrement des spectres

2.2.1. Présentation générale de l'instrument et des détecteurs utilisés

Dans cette thèse nous avons utilisé pour l'enregistrement des spectres d'émission un spectromètre Bruker IFS 120HR à haute résolution, dont le schéma de principe est présenté dans la *Figure 2*. Ce type de spectromètre a une construction modulaire avec plusieurs compartiments : le compartiment des sources (S), le compartiment de l'interféromètre (I), le compartiment des échantillons (E), le compartiment des détecteurs (D), connectés par un système des miroirs mobiles.

Les avantages les plus importants et intéressants des interféromètres à transformée de Fourier se retrouvent dans les caractéristiques spectrales performantes de cet instrument, telles que : une résolution aussi grande que 0.0015 cm^{-1} , un pouvoir de résolution de l'ordre 10^6 , une très bonne calibration des nombres d'onde- qui peut attendre des valeurs de calibration relative de 0.5×10^{-7} et absolue de $5 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$.

Ce type de spectromètre est utilisable pour des études d'absorption, étant équipé avec plusieurs sources qui couvrent un spectre large de fréquences, de l'infrarouge à l'ultraviolet, ainsi que pour des études d'émission. Pour l'enregistrement des spectres d'émission, l'admission de la lumière à l'intérieur du spectromètre se fait à travers une fenêtre indiquée sur la *Figure 2* par le symbole E1. Un système lentille convergente ($f=150 \text{ mm}$) - miroir, placé dans le compartiment des sources, dirige et focalise la lumière sur le diaphragme d'entrée, marqué AC sur le schéma. Le parcours ultérieur des rayons de lumière est indiqué sur la *Figure 2*. Pour assurer l'interférence, le faisceau de lumière sera divisé en deux par une séparatrice qu'on doit changer selon le domaine spectral à explorer : de $400\text{-}4800 \text{ cm}^{-1}$, séparatrice en KBr au dépôt de Ge, de $1000\text{-}10000 \text{ cm}^{-1}$, séparatrice en CaF_2 au dépôt de Si, de $8000\text{-}25000 \text{ cm}^{-1}$, séparatrice en quartz au dépôt diélectrique, de $8000\text{-}45000 \text{ cm}^{-1}$, séparatrice en quartz au

IFS 120 HR

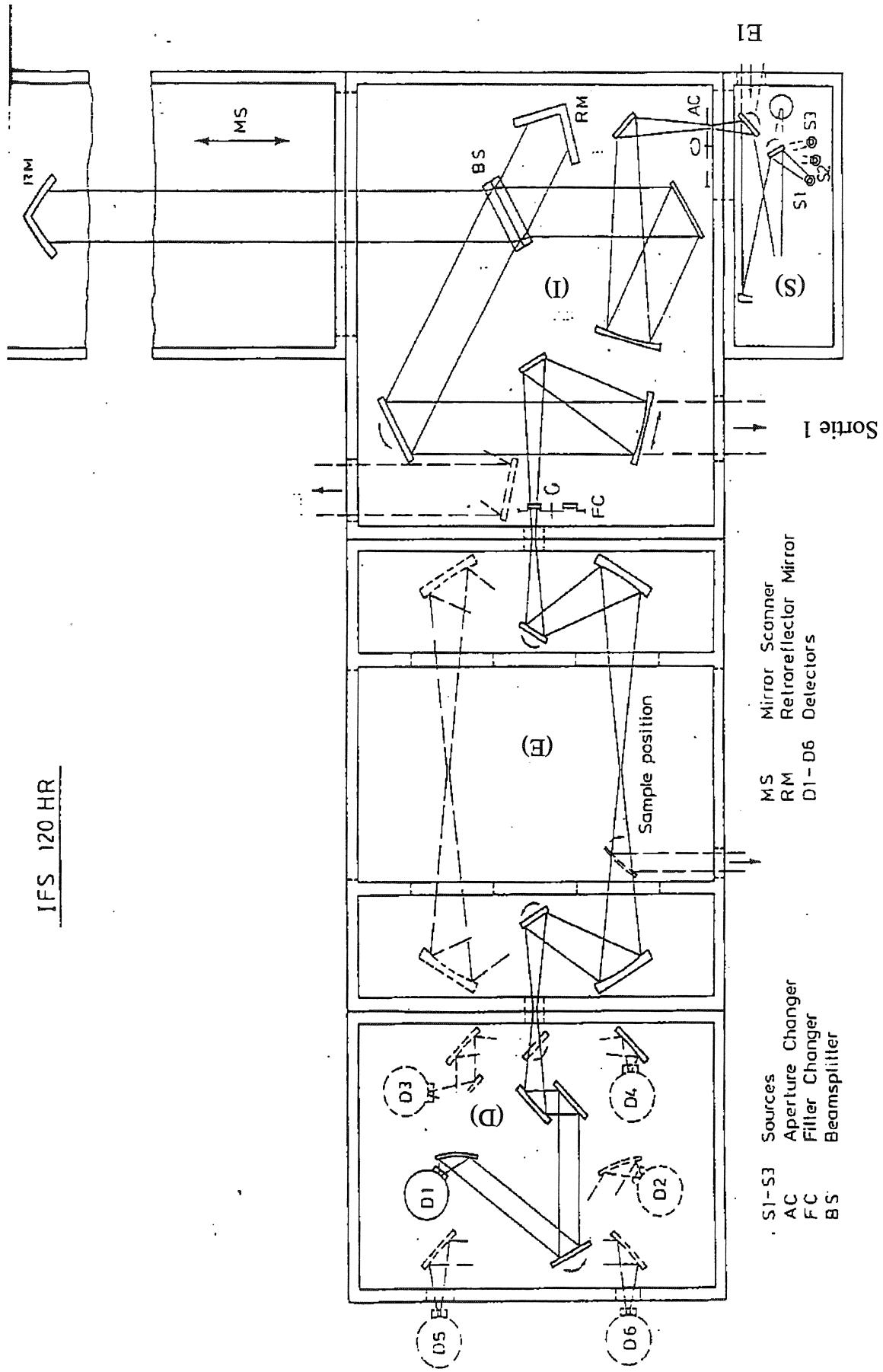


Figure 2. Le spectrometre Brucker IFS 120 HR

dépôt de Al. Deux coins de cube jouent les rôles des miroirs fixe et mobile. Après l'interférence, la lumière sera envoyée à l'aide d'un système de miroirs sur le détecteur adéquat (correspondant au domaine spectral à enregistrer). Le signal provenant du détecteur, amplifié par un amplificateur, va constituer l'interférogramme à manipuler mathématiquement afin d'obtenir le spectre. Ce signal analogique sera numérisé par le convertisseur analogique-digital (ADC) pour ensuite permettre le calcul numérique de la transformée de Fourier par la méthode Fast Fourier Transform (F.F.T.).

Le calcul du spectre, ainsi que le "pilotage" de l'appareil, c'est-à-dire, le choix des paramètres de travail et l'alignement de certaines composantes optiques, est fait à l'aide d'un ordinateur et du logiciel OPUS élaboré par la compagnie constructrice Bruker.

- Les détecteurs

Etant donnée la difficulté dans la détection des émissions très faibles des radicaux siliciés recherchés, les détecteurs ont joué un rôle important dans l'enregistrement des spectres. Nous présentons quelques caractéristiques des détecteurs qui nous ont permis de détecter ces transitions.

Dans la région infrarouge nous avons utilisé deux détecteurs très sensibles : un détecteur en germanium hyper pur et une photodiode au silicium à effet d'avalanche.

Le détecteur en germanium hyper pur est un modèle EO-817L (fabriqué par la compagnie North Coast Scientific Corporation) refroidi à l'azote liquide qui donne une réponse spectrale dans l'intervalle 0.8-1.7 μm . Outre sa grande sensibilité exprimée par un seuil de détection très bas, $\text{NEP}=10^{-15}\text{W/Hz}$ (Noise Equivalent Power), il possède une grande surface active de 25 mm^2 qui facilite la collection de la lumière et minimise les problèmes d'alignement. (détection spécifique de $5 \times 10^{14} \text{ cmHz}^{1/2}\text{W}^{-1}$). Malheureusement, ce détecteur est très lent (temps de réponse d'ordre de la milliseconde) et donc, il n'est pas très approprié pour le spectromètre à transformée de Fourier (à balayage continu), car son utilisation impose le travail à des petites vitesses de déplacement du miroir mobile pour lesquelles les vibrations mécaniques deviennent gênantes. Cependant, grâce à lui, nous avons pu détecter la transition $d^1\Sigma^+ - b^1\Pi$ de SiC située vers 6100 cm^{-1} .

D'autre part, la photodiode au silicium à effet d'avalanche, modèle C30954E (fabriquée par la compagnie EG&G Optoelectronics), avec les caractéristiques suivantes : réponse spectrale dans le domaine : 400-1150 nm, seuil de détection très bas, $\text{NEP}=14 \times 10^{-15} \text{ W/Hz}$,

nous a permis de détecter la transition $A^2\Sigma^+-X^2\Pi$ de HCSi dans la région de 10500 à 13100 cm^{-1} .

Dans la région visible nous avons utilisé un tube photomultiplicateur Hamamatsu 1P21 avec une photocathode en Sb-Cs ayant le maximum de réponse à 400 nm dans le domaine spectral 300-650 nm. Dans cette région nous avons détecté plusieurs transitions de différents radicaux siliciés : les transitions $C^3\Pi-X^3\Pi$ de SiC, $A^2\Delta-X^2\Pi$ de SiH et $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ de SiH⁺.

2.2.2. Choix des paramètres d'enregistrement

Pour obtenir le spectre d'une certaine espèce, outre le choix judicieux de la source qui la produira, le choix des paramètres d'enregistrement reste le choix le plus important. En conséquence, la qualité des spectres, c'est-à-dire, résolution, rapport signal/bruit S/B , forme des raies, sera en relation directe avec les valeurs choisies des paramètres.

Le spectromètre Bruker IFS 120HR par l'intermédiaire du logiciel OPUS propose une série de paramètres à établir avant chaque enregistrement de spectre. OPUS est un logiciel qui gère à la fois l'alignement de certains composants optiques et de détection du spectromètre, la partie mécanique et électronique de ces composants et la partie de calcul numérique nécessaire à produire la transformée de Fourier.

Donc, dans un premier temps il faut établir les paramètres liés au processus d'alignement de l'instrument et à l'acquisition des données à traiter par transformée de Fourier. Le choix de la résolution est très important et il détermine le choix d'autres paramètres, ainsi que par exemple, la distance sur laquelle le miroir mobile va se déplacer. La valeur de la résolution doit être établie en tenant compte de la largeur Doppler, de l'élargissement par pression et de la largeur instrumentale des raies. La largeur expérimentale des raies, et donc, mesurable, sera le résultat d'une convolution de toutes ces valeurs, selon la formule :

$$\Delta\nu = \sqrt{(\Delta\nu_{\text{Dop}})^2 + (\Delta\nu_{\text{pres}})^2 + (\Delta\nu_{\text{instr}})^2} \quad (1).$$

L'ouverture du diaphragme d'entrée sera aussi déterminée par la valeur de la résolution de manière que l'inéquation suivante soit respectée :

$$A[\text{mm}] < 2 * F[\text{mm}] * \left(\frac{\delta\sigma}{\sigma}\right)^{1/2}, \quad (2)$$

où A est le diamètre du diaphragme, F , la focale du collimateur ($F=420$ mm pour le spectromètre IFS 120HR), $\delta\sigma$, la résolution et σ , la fréquence. Elle doit être adaptée aussi à l'intensité de la source et à la sensibilité des détecteurs. Un autre paramètre à préciser selon le type de détecteur utilisé est la vitesse de déplacement du miroir mobile qui doit être corrélée aux temps de réponse du détecteur et avoir une valeur permettant de dominer le bruit de type $1/f$ et vibrationnel.

En ce qui concerne l'acquisition de données il faut bien définir le domaine spectral à enregistrer. A cette fin, il est nécessaire de préciser les limites supérieure et inférieure "désirées" du spectre à mesurer, à partir desquelles seront calculées les limites réelles ("*folding limits*") et ensuite le pas d'échantillonnage de l'interférogramme. Le pas d'échantillonnage fournit le nombre de points de l'interférogramme pour lesquels la transformée de Fourier inverse sera calculée.

Parce qu'un nombre trop grand des points dans l'interférogramme augmente le temps de calcul, surtout pour les spectres à haute résolution, il est nécessaire de réduire le domaine spectral à enregistrer. De surcroît, il est inutile de collecter la lumière dans des intervalles spectraux sans intérêt, cela augmenterait le niveau de bruit. Pour ce faire on a utilisé des filtres optiques et électroniques. Les filtres doivent être choisis de façon que l'intensité du spectre en dehors des limites de repliage ("*folding limits*") soit nulle, sinon une réplique de ce spectre sera repliée dans le domaine spectral d'intérêt produisant des fausses structures (artefacts).

Une autre série de paramètres à établir est liée aux paramètres de calcul de la transformée de Fourier de l'interférogramme. Les interférogrammes étant toujours asymétriques, pour les symétriser nous avons choisi la méthode standard de correction de phase, dite méthode de Mertz. Pour obtenir un plus grand nombre de points d'interpolation et ainsi une meilleure allure de raies nous avons utilisé une option qui nous a permis de rajouter des zéros à chaque extrémité de l'interférogramme au coût d'une augmentation du temps de calcul. Pour améliorer la forme de raies, c'est-à-dire, pour supprimer les lobes artificiels apparus à cause de la différence de marche finie (apodisation des raies), le logiciel OPUS nous propose plusieurs fonctions d'apodisation avec lesquelles on peut multiplier l'interférogramme. Mais comme cette opération implique un élargissement des raies et que l'étude des molécules recherchées a demandé des enregistrements à haute résolution nous n'avons pas apodisé l'interférogramme pour ne pas détériorer la résolution.

2.2.3. Optimisation du signal

Les intensités des émissions des espèces étudiées étant très faibles, le premier pas à faire a été d'extraire le signal utile du bruit et, ultérieurement, d'acquérir un certain rapport S/B permettant une analyse spectroscopique.

Le logiciel OPUS nous a permis de réaliser l'optimisation du signal en temps réel, en visualisant sur l'écran de l'ordinateur l'interférogramme, ainsi que le spectre à basse résolution.

Après avoir optimisé l'émission de la source, afin d'obtenir un meilleur signal, nous avons amélioré la détection. Dans ce but, outre l'utilisation des détecteurs très sensibles, nous avons réduit le parcours optique de la lumière dans le spectromètre avant sa détection. Ainsi, nous avons évité des atténuations du signal dues aux miroirs en disposant le détecteur à la sortie 1 (de 9 à 11 miroirs de moins) soit dans le compartiment d'échantillons (E) (de 5 à 7 miroirs de moins) (*Figure 2*).

Lors de l'optimisation du signal, de grands efforts ont été fournis pour la discrimination entre les émissions d'intérêt et les autres émissions moléculaires et atomiques. Ces dernières gênaient l'observation des raies d'émission qui nous intéressent à cause de la dynamique limitée du convertisseur analogique-digital (ADC) du spectromètre. En effet, ce convertisseur fonctionnant sur 16 bits, il ne permet pas d'observer des signaux moins intenses qu'une fraction $1/65536$ de l'intensité du plus fort signal. Ainsi, en ajustant les paramètres régissant le fonctionnement des décharges, nous avons réussi à limiter l'importance des raies atomiques en améliorant le signal moléculaire d'intérêt.

Dans le cas du spectromètre à transformée de Fourier, le rapport S/B est directement proportionnel à la racine carrée du temps d'enregistrement qui est, à son tour, proportionnel au nombre de balayages ("scans") du miroir mobile. Pour obtenir un rapport S/B satisfaisant pour les spectres des transitions recherchées, nous avons choisi de réaliser un grand nombre de "scans", et donc, d'acquisitions d'interférogrammes. Ultérieurement, celles-ci ont été additionnées et l'interférogramme résultant a subi la transformation de Fourier inverse qui nous a fourni les spectres.

2.3. Les sources d'émission utilisées. Spectres obtenus.

2.3.1. Généralités

Comme nous l'avons déjà précisé, le choix de la source d'émission est très important pour la spectroscopie des radicaux libres. Premièrement, comme condition fondamentale à satisfaire, une telle source doit être susceptible de produire en concentration détectable les radicaux recherchés. De plus, la technique de la spectroscopie par transformée de Fourier impose des conditions supplémentaires à remplir par une source d'émission : un grand degré de stabilité temporelle pour la source (sources stables et continues) et la minimisation des émissions atomiques très fortes. Ainsi, malgré les avantages qu'elle offre, cette technique réduit beaucoup le nombre de sources utilisables pour les études d'émission que nous avons entreprises.

Le but de cette thèse a été d'étudier les radicaux libres siliciés susceptibles de se former dans les réactions chimiques induites par le laser à CO₂ conduisant à la formation de poudres céramiques et couches minces siliciés. L'inexistence d'un laser approprié au laboratoire nous a dirigés vers les sources utilisées dans les procédés de dépôts de couches minces assistés par plasma, PCVD (Plasma Chemical Vapor Deposition). A cette fin nous avons utilisé plusieurs types de décharges électriques : haute fréquence, courant continu (cathode creuse, couronne, tube Schüller) établies soit dans des gaz purs, soit dans des mélanges de gaz. Comme précurseurs de silicium nous avons utilisé tantôt le silane, SiH₄, tantôt les organosilanes : hexaméthyl disilane, Si₂(CH₃)₆, (HMDS), hexaméthyl disiloxane, Si₂O(CH₃)₆, (HMDSO) et tétraéthoxysilane, Si(OC₂H₅)₄, (TEOS).

2.3.2. Les décharges

2.3.2.1. Décharges haute fréquence

Suivant le domaine de la fréquence d'excitation, il existe deux types de décharges hautes fréquences : les décharges micro-ondes et les décharges radiofréquences. Dans les deux

cas, le principe de la création du plasma est le même : une décharge électrique créée dans le gaz par l'intermédiaire d'une structure d'excitation qui lui transfère l'énergie fournie par le générateur. L'optimisation de ce transfert d'énergie est faite à l'aide d'un adaptateur qui peut être constitué de divers éléments de circuit électrique : antennes, courts-circuits, bobines, capacités, ...

- *Décharges micro-ondes*

Pour produire un plasma par décharge micro-onde on a utilisé un système de type résonant, c'est-à-dire un plasma placé dans une cavité. Pour ce faire, on a employé un générateur micro-onde à une fréquence de 2450 MHz et une puissance maximale de 200 W dans un intervalle de puissances de 40-100 W. Dans la cavité micro-onde nous avons introduit un tube en quartz, dans lequel nous avons établi un flux de gaz. Un court-circuit variable permettait de modifier les dimensions de la cavité pour optimiser le transfert d'énergie.

A fin d'obtenir des spectres des radicaux siliciés, plusieurs gaz et vapeurs donneurs de silicium, comme : SiH_4 , $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$, $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6$, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ont été utilisés. Selon le gaz et les puissances utilisés, nous avons varié les pressions totales dans l'intervalle de 0.5 à 1.5 mbar. En ce qui concerne les organosilanes qui sont des produits en phase liquide, mais avec des pressions de vapeur assez importantes : à partir de 30.5 mbar à une température de 20°C pour le HMDS la plus basse, nous avons produit des décharges soit dans les vapeurs pures, soit dans des mélanges avec de gaz rares. En revanche, le silane a été utilisé dans des mélanges avec l'argon (Ar) ou hélium (He) et le méthane (CH_4), comme fournisseur de carbone, dans un intervalle de pressions totales de 0.45 à 1 mbar et à une pression partielle allant jusqu'à 50% de la pression totale. Du point de vue spectroscopique et ainsi que pour la stabilité de la décharge, les meilleurs résultats ont été obtenus pour les mélanges dans lesquels le silane et le méthane étaient présents sous forme de traces.

- *Décharges Radio-Fréquence*

Pour établir une telle décharge nous avons utilisé un générateur de radiofréquence Géral ARF301 à 13.56 MHz et puissance maximale de 300 W, qui fournissait de l'énergie aux gaz s'écoulant dans un tube. Le couplage entre le générateur et le plasma, a été réalisé en

plaçant directement le tube à décharge à l'intérieur de la bobine du circuit d'adaptation. Par l'intermédiaire de la capacité variable du circuit d'adaptation on a optimisé le transfert d'énergie et en conséquence, la stabilité de la décharge. Afin d'obtenir les meilleures conditions pour les émissions d'intérêt, nous avons fait varier la puissance du générateur (de 15 à 35 W), ainsi que les pressions partielles et totales des gaz. Nous avons enregistré plusieurs spectres d'émission provenant des mélanges de silane et d'éthylène avec de l'argon ou de l'hélium à des pressions totales allant de 0.05 à 2 mbar pour les mélanges dans l'argon et d'environ une centaine de mbar pour les mélanges dans l'hélium. En ce qui concerne le silane et l'éthylène, les meilleures conditions de stabilité de la décharge et d'émission spectrale (détection de transitions recherchées, rapport S/B satisfaisant) ont été obtenues pour des pressions extrêmement faibles (traces).

2.3.2.2. Les décharges de courant continu

Nous avons travaillé avec trois types de décharges de courant continu : décharge utilisant une cathode creuse, décharge couronne et décharge avec des électrodes classiques dans un tube Schüler.

- *Décharge à cathode creuse*

Les avantages des cathodes creuses sont bien connus : densités de courant de 10^2 à 10^3 fois plus grandes par rapport à une cathode normale, effet d'arrachement des matériaux existant sur la surface interne de la cathode. Ceci nous a fait penser qu'il serait intéressant de les combiner dans une expérience qui envisageait l'obtention des radicaux recherchés en partant de précurseurs gazeux (siliciés et carbonés) susceptibles de former des dépôts siliciés et carbonés sur la surface interne de la cathode.

Dans ce but nous avons repris et modifié le modèle de cathode creuse utilisée par Majewski pour produire le radical H_3^+ [1]. Un schéma de principe de la géométrie des électrodes est montré dans la *Figure 3*. La cathode est un cylindre en cuivre refroidi à l'eau avec un diamètre intérieur de 7 mm et une longueur de canal de 115 mm. L'anode, qui a la forme d'une boucle de rayon de 10 mm, est construite à partir d'un tuyau de cuivre à l'intérieur duquel circule un flux d'eau pour le refroidissement.

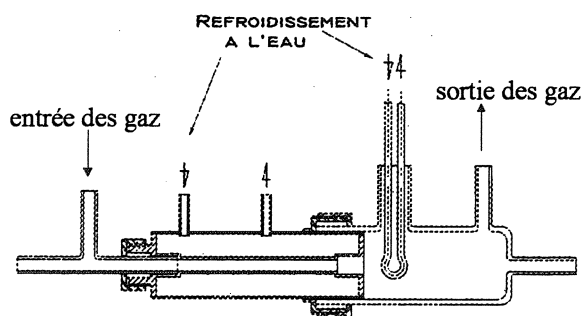


Figure 3. Schéma de principe d'une décharge à cathode creuse

Nous avons utilisé ce type de source en régime haute tension ($U=1-2\text{kV}$) fourni par un générateur de haute tension ATNE (tension maximale de 10kV et courant maximal de 2.5A). Une résistance de ballast formée par deux résistances de $10\text{ k}\Omega$ connectées soit en série, soit en parallèle, nous a permis de varier le courant de la décharge de 3 à 250 mA pour les tensions de travail. Comme pour les autres décharges, nous avons étudié les émissions provenant de différents mélanges de gaz : silane, monoxyde de carbone et argon, silane et hélium, hexaméthyl disiloxane et hélium. Pour les mélanges en argon, les décharges ont été amorcées à des pressions totales variant entre 1.3 et 3 mbar , tandis que pour les mélanges en hélium, les pressions totales ont été supérieures à 100 mbar .

- *Décharge "Tube Schüller"*

Dans ce cas, la source d'émission est une décharge de courant continu avec des électrodes métalliques placées dans un tube en verre équipé de deux pièges à azote liquide. Le tube que nous avons utilisé est une version mise au point par H. Chauvin et S. Leach [2] et modifiée par D.Cossart pour étudier les radicaux benzyl et xylol [3].

Pour ce type de décharge, nous avons travaillé avec un seul mélange de gaz : des vapeurs de hexaméthyl disilane (HMDS) diluées dans l'hélium, à des pressions totales d'environ 5 mbar . Pour des raisons de stabilité de la décharge, la pression partielle de l'hexaméthyl disilane a été maintenue toujours extrêmement faible. Un changement de couleur

de la décharge virant de rouge-violet (décharge dans l'hélium pur) au gris-rose témoignait de la présence de l'organosilane.

Parce que cette source nous a donné les meilleurs et les plus intéressants résultats, nous allons mettre en évidence ses avantages. Un schéma de ce tube à décharge est présenté dans la *Figure 4*. Le même générateur de haute tension ATNE (utilisé pour la décharge cathode creuse) a été employé pour appliquer une tension de 3kV entre les électrodes. Selon la pression de travail, des courants allant jusqu'à une centaine de mA ont été atteints. Pour ces conditions de pression, courant et tension, la décharge était très stable et pouvait fonctionner en continu pendant plusieurs heures. Ceci nous a permis de faire de longs enregistrements de spectres, nécessaires pour acquérir un rapport signal/bruit (S/B) satisfaisant pour les transitions d'intérêt. Cette grande stabilité temporelle est due à la présence des pièges à azote liquide qui empêchent la formation des dépôts sur les électrodes - sources d'instabilité pour la décharge. En fait, leur rôle est de piéger tout produit de décomposition se trouvant dans la proximité des électrodes et ainsi, de maintenir une décharge "propre". Dans ce cas, les radicaux d'intérêt se trouvent dans la région de la colonne positive et non plus, dans la région de lumière négative, comme pour le cas d'une décharge à cathode creuse. La lumière de couleur gris-rose de la colonne positive a été focalisée sur le diaphragme d'entrée du spectromètre à transformée de Fourier. Cette source nous a permis d'obtenir les spectres des radicaux SiC et HCSi.

- *Décharge couronne*

Nous avons utilisé ce type de décharge dans l'espoir d'obtenir un meilleur spectre de la transition $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ de l'ion moléculaire SiH^+ , enregistré antérieurement dans une décharge à cathode creuse. Dans ce cas, l'ion moléculaire SiH^+ est produit par l'ionisation Penning du silane à travers des collisions avec des atomes métastables d'hélium (photoionisation dissociative). Les deux gaz arrivaient par deux tubes disposés sur le même axe en vis-à-vis dans une cellule où régnait un vide primaire de 10^{-2} mbar. Les états métastables d'hélium ont été créés par une décharge de type couronne réalisée à l'aide d'une électrode métallique très pointue qui passait au long du tube en quartz. Le courant de travail a été varié entre 5 et 10 mA. La pointe de l'électrode était disposée très près de la sortie du tube de sorte que les atomes métastables se créaient juste à la sortie du tube. Pour optimiser le signal provenant de l'ion SiH^+ , nous avons varié la distance entre les deux tubes de 0.5 à 2.5 cm. La formation

rapide de dépôts siliciés à la sortie du tube par lequel le silane était amené rendait la décharge instable. Cela nous a empêché d'utiliser cette source pour faire les longs enregistrements nécessaires pour l'acquisition d'un spectre plus riche en information.

2.3.3. Les flammes

Comme nous l'avons déjà précisé, l'inexistence d'un laser continu à CO₂ approprié au laboratoire, nous a empêché de faire une investigation par spectroscopie à transformée de Fourier des émissions présentes pendant les processus chimiques en phase gazeuse induits par le laser.

Au Service de Photons, Atomes et Molécules du CEA- Centre d'Etudes de Saclay, il existe un dispositif expérimental pour la production des poudres céramiques à base de silicium par des réactions chimiques induites par laser à CO₂ en phase gazeuse. Nous avons alors envisagé de réaliser une étude préliminaire à basse résolution de l'émission issue de ces réactions, par spectroscopie optique, à l'aide d'un monochromateur équipé d'une camera CCD.

Le dispositif expérimental utilisé pour la production des poudres siliciées consistait dans un réacteur dans lequel un flux de gaz formé par un mélange de silane et acétylène dilué dans l'hélium entrant perpendiculairement par rapport au faisceau laser [4]. La pression dans la chambre à réaction était variée de 720 à 420 torr. En ce qui concerne la puissance laser, elle a été ajustée de manière que la flamme de réaction ne s'éteigne pas (puissance minimale 40W). L'émission provenant de cette flamme a été focalisée sur la fente d'entrée d'un monochromateur HR460 Imaging Spectrograph commandé par ordinateur et équipé des deux réseaux holographiques : un à 300 traits/mm et résolution de 0.3 nm et l'autre à 1800 traits/mm et résolution de 0.05 nm. La lumière dispersée par le réseau était ensuite collectée par une camera CCD refroidie à azote liquide ayant une réponse spectrale entre 200-1000 nm et une efficacité quantique de 75% à 600-700 nm.

La source étant très intense et le détecteur extrêmement sensible, il a fallu travailler avec des atténuateurs de lumière : densités optiques et filtres colorés, pour ne pas saturer la camera. Même dans ces conditions, les "spectres" enregistrés présentaient des structures qui se

sont avérées n'être que des artefacts. La source de ces artefacts peut être la lumière parasite due aux réflexions sur les parois internes du monochromateur.

En fait, dans notre travail, nous avons rencontré les problèmes mentionnés dans l'introduction de ce mémoire : un fort continuum thermique issu probablement des émissions des particules solides très chaudes et des pressions de travail trop grandes. Par ailleurs, le système d'enregistrement ne permettait que des très faibles dispersions.

Ceci nous a convaincu que le système de détection n'était pas adapté à la source d'émission utilisée.

2. Conclusion – Bilan des expériences

Le radical SiC est un radical qui a résisté longtemps à la détection spectroscopique. Différentes expériences ont été envisagées pour trouver une méthode efficace et reproductible pour le produire et très peu y ont réussi.

Nous avons décrit au cours de ce chapitre les expériences que nous avons tentées dans la quête d'une source capable de produire ce radical dans un état excité nous permettant l'enregistrement d'un spectre d'émission. Parmi les nombreux types des décharges que nous avons essayées, une seule s'est montrée efficace. De surcroît, cette source nous a permis de détecter une transition électronique d'un nouveau radical, HCSi. En fait, cette transition était obtenue auparavant dans un spectre d'absorption en matrice, mais était attribuée à la transition jamais identifiée $B^3\Sigma^+ - X^3\Pi$ du radical SiC.

La source qui nous a permis l'enregistrement des spectres d'émission de SiC et HCSi est la décharge de courant continu utilisant un tube de type Schüler fonctionnant dans des conditions semblables pour les deux radicaux.

En conclusion de ce chapitre nous résumons dans le *Tableau 1* les résultats les plus intéressants et les conditions dans lesquelles ils ont été obtenus.

Type de décharge	Conditions expérimentales		Mélanges gazeux	Espèces identifiées (diatomiques, triatomiques)	Domaine spectral (cm ⁻¹)
	P(W)/I(mA)	p _{tot} /par(mbar)			
micro-ondes	50 W	1/traces	Ar+SiH ₄	SiH(A ² Δ-X ² Π), H ₂ , ArH (transitions Rydberg-Rydberg)	4500-8000, 19000-25000
	50 W	0.6-0.85/ traces	Ar+HMDS	SiH(A ² Δ-X ² Π), H ₂ , CH(A ² Δ-X ² Π), C ₂ (Swan, Phillips, Ballik-Ramsay, Deslandres-d'Azambuja)	4500-7800, 20000-27000
radiofréquence	30-35 W	0.1-0.2/ traces	Ar+SiH ₄	SiH(A ² Δ-X ² Π), H ₂	
	30 W	qqs. centaines/ traces	He+SiH ₄	SiH(A ² Δ-X ² Π)-très faible, H ₂	19000-26000
cathode creuse	3-70 mA	1-3/traces	Ar+SiH ₄	SiH(A ² Δ-X ² Π), H ₂ , CuH(A ¹ Σ ⁺ -X ¹ Σ ⁺)	
	200-250 mA	>100/traces	He+SiH ₄	SiH(A ² Δ-X ² Π), SiH ⁺ (A ¹ Π-X ¹ Σ ⁺), H ₂ , CuH(A ¹ Σ ⁺ -X ¹ Σ ⁺), He ₂ (f-b)	17000-26000
couronne	5-10 mA	qqs. centaines/ traces	Ar+SiH ₄	SiH(A ² Δ-X ² Π)-très faible, H ₂	
	5-10 mA	qqs. centaines/ traces	He+SiH ₄	SiH(A ² Δ-X ² Π), SiH ⁺ (A ¹ Π-X ¹ Σ ⁺), H ₂	18000-26500
c.c. (tube Schüller)	100-120 mA	4.5-5	He+HMDS	SiC(C ³ Π-X ³ Π), SiH(A ² Δ-X ² Π), CH(A ² Δ-X ² Π), C ₂ (Swan), H ₂	16500-25000
				HCSi(A ² Σ ⁺ -X ² Π), SiC(d ¹ Σ ⁺ -b ¹ Π), C ₂ (Ballik-Ramsay, Phillips, B ¹ Σ _g ⁺ -A ¹ Π _u , B ¹ Δ _g -A ¹ Π _u), H ₂	5500-7500 9500-13500

Tableau 1. Récapitulatif des expériences menées

REFERENCES

- [1] W. A. Majewski, M. D. Marshall, A. R. W. McKellar, J. W. C. Johns, J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **122**, 341 (1987)
- [2] H. Chauvin, S. Leach, *C. R. Acad. Sc.* **231**, 1482 (1950)
- [3] C. Cossart-Magos, D. Cosart, S. Leach, *Chem. Phys.* **1**, 306 (1972)
- [4] J. M. Lihrmann, M. Cauchetier, *J. Europ. Ceram. Soc.* **13**, 41 (1994)
- [5] R.J.Bell, *Introductory Fourier Transform Spectroscopy*, Academic Press, New York (1972)
- [6] R.Bracewell, *The Fourier Transform and Its Applications*, McGraw-Hill, New York (1965)
- [7] J.W.Brault, *Fourier Transform Spectrometry*, communication privée
- [8] J.Connes, *J.Phys.Radium* **19**, 197 (1958)
- [9] J.Connes, *Revue d'Optique* **2**, 2 (1961)
- [10] J.Connes, *Revue d'Optique* **3**, 116 (1961)
- [11] J.Connes, *Revue d'Optique* **4**, 171 (1961)
- [12] P.Fellgett, *J.Phys.Radium* **19**, 187 (1958)
- [13] P.Jacquinet, *J.Phys.Radium* **19**, 223 (1958)

Spectroscopie
du
Radical SiC

1. Introduction

Autant en laboratoire que dans l'espace, le radical SiC a longtemps échappé à la détection spectroscopique. Son importance astrophysique a déterminé Herzberg, il y a environ 70 ans, de tenter d'obtenir en laboratoire un spectre optique attribuable à ce radical [9]. Depuis, un grand nombre d'autres tentatives lui ont été consacrées pour la plupart, malheureusement, infructueuses. Et c'est ainsi que SiC s'est créé la renommée de molécule évasive. Finalement, ce défi spectroscopique a été relevé en 1988, par Bernath et al. [1] qui obtenaient pour la première fois un spectre de ce radical : une transition électronique dans l'infrarouge, vers 6100 cm^{-1} .

Malgré les grandes difficultés rencontrées pour la détection expérimentale de ce radical, son importance dans les domaines de l'astrophysique et de la science des matériaux a poussé de nombreux travaux théoriques [2-7, 29-31, 34] à se porter sur son étude.

En 1974, Lutz et al. [2], mènent la première étude théorique pour établir la nature de l'état fondamental et des premiers états excités. Suite à des calculs *ab-initio* au niveau SCF-CI, ils déterminent que l'état le plus bas en énergie et donc, l'état fondamental, est un état de symétrie $^3\Pi$, suivi par les états $^3\Sigma^-$ et $^1\Sigma^+$. Au même niveau de théorie, pour les états étudiés, ils calculent les constantes moléculaires T_e , ω_e , B_e , dont ils se servent après pour faire des prédictions sur le spectre rotationnel et vibrationnel et la transition électronique entre les deux premiers états électroniques.

En utilisant des calculs *ab-initio* au niveau MRD-CI, Bruna et al. [3] raffinent les résultats précédents et calculent les potentiels, les énergies et les fréquences de vibration de trois autres états singulet, $^1\Pi$, $^1\Delta$, $^1\Sigma^+$.

Afin de mieux caractériser l'état fondamental, Cooper [4] calcule une constante spin-orbite de -37.7 cm^{-1} qui s'avèrera, à travers la détermination expérimentale, être une bonne estimation.

Une étude comparative sur les états fondamentaux des molécules isovalentes déjà identifiées expérimentalement, C_2 , Si_2 et du radical SiC est entreprise à plusieurs niveaux de théorie dans le but d'améliorer sa caractérisation avec des constantes moléculaires plus

précises. Par la méthode CAS-CCI, McMichael Rohlffing et al. [5] déduisent alors une valeur de $975 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ pour la fréquence de vibration.

Larsson [6] calcule pour la première fois les deux états électroniques, $C^3\Pi$ et $B^3\Sigma^+$, connectés optiquement à l'état fondamental par des transitions dans le domaine visible. Des facteurs de Franck-Condon sont calculés pour les deux transitions possibles. Les potentiels de ces états, ainsi que celui de l'état fondamental, sont calculés au niveau CASSCF et une analyse rovibrationnelle de ceux-ci a permis la détermination des constantes moléculaires. Par la suite, les résultats expérimentaux obtenus sur les états $C^3\Pi$ et $X^3\Pi$ démontreront un bon accord avec ces calculs.

Bauschlicher et al. [7] reprennent l'étude comparative des deux premiers états électroniques des radicaux C_2 , Si_2 et SiC . Dans l'approche CASSCF/MRCI, sur la base d'une comparaison avec les résultats obtenus pour C_2 et Si_2 , ils proposent de meilleures estimations des constantes moléculaires pour les états électroniques du radical SiC .

Comme nous l'avons déjà précisé au début de ce survol des travaux théoriques et expérimentaux qui ont précédé notre étude, il a fallu attendre la fin des années 80 pour avoir la première signature spectroscopique du radical SiC . Celle-ci nous parvient par la transition électronique $d^1\Sigma^+ - b^1\Pi$ observée par Bernath et al. [1] dans l'infrarouge moyen. Cette transition a été identifiée dans l'émission provenant d'une décharge de courant continu dans le néon. Le radical a été créé par l'arrachement et la vaporisation du matériau d'une cathode creuse construite dans un mélange de poudres de carbure de silicium (SiC) et cuivre (Cu). De plus, dans la même émission, mais vers des plus basses fréquences, ils ont identifié une bande de la transition $A^3\Sigma^- - X^3\Pi$ [8]. Par ailleurs, des ensembles de constantes moléculaires sont calculés par différentes méthodes *ab-initio*, pour les premiers six états électroniques [1].

Les premières informations expérimentales sur l'état fondamental sont obtenues lors de l'obtention dans le laboratoire du spectre micro-onde par Cernicharo et al. [9]. Cette fois-ci, le radical SiC a été obtenu dans une décharge de courant continu dans un mélange de silane (SiH_4), monoxyde de carbone (CO) et acétylène (C_2H_2). D'ailleurs, dans ce même type de décharge le radical SiC_2 avait été produit auparavant [10]. Grâce à cette identification en laboratoire, des raies détectées auparavant dans l'enveloppe stellaire de IRC+10216 seront finalement attribuées sans ambiguïté aux transitions rotationnelles dans l'état fondamental de SiC . De surcroît, la caractérisation complète de l'état fondamental, par des constantes

moléculaires précises, a permis d'enclencher l'analyse de l'autre bande issue de la transition $A^3\Sigma^- - X^3\Pi$ [8]. D'autres travaux postérieurs sur des transitions dans le domaine micro-onde étendent l'étude de l'état fondamental au premier niveau vibrationnel excité et réalisent une étude de structure hyperfine sur les deux espèces isotopiques ^{29}SiC , Si^{13}C [11-12].

Ebben et al. [13-14], en combinant la détection par technique LIF (fluorescence induite par laser) à un jet supersonique obtiennent la transition $C^3\Pi - X^3\Pi$ située dans la région violette. Le spectre identifié consiste en six bandes reliant les niveaux vibrationnels $v'=0-6$ de l'état $C^3\Pi$ au niveau vibrationnel fondamental de l'état $X^3\Pi$. Suite à l'analyse de ces bandes, ils caractérisent pour la première fois l'état électronique excité, en déterminant ses constantes moléculaires : T_e , ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e , α_e , A_e , α_{Ae} . De surcroît, des durées de vie radiatives des niveaux vibrationnels $v'=0-6$ ont été estimées à partir de la décroissance exponentielle du signal de fluorescence. Une distribution anormale d'intensité a été observée dans les spectres de fluorescence. Une variation exponentielle avec la distance internucléaire est supposée pour le moment de transition pour rendre compte de cette distribution, ainsi que de la variation vibrationnelle de la durée de vie radiative. Dans ce travail, ils déterminent aussi les constantes vibrationnelles de l'état fondamental.

Le même système électronique, $C^3\Pi (v'=0-8) - X^3\Pi (v''=0-5)$, a été obtenu par Butenhoff et al. [15] dans une expérience semblable de LIF. Ils déterminent les constantes moléculaires effectives et les constantes à l'équilibre pour les deux états électroniques. Entre ces deux dernières études, l'accord des valeurs des constantes vibrationnelles est satisfaisant pour l'état fondamental mais il n'en est pas de même dans l'état excité. Plus loin dans ce chapitre, nous allons reprendre ces valeurs et expliquer ce désaccord.

De surcroît, l'enregistrement en absorption des mêmes neuf bandes, connectant le niveau $v''=0$ aux niveaux $v'=0-8$, observées auparavant par Butenhoff et al. [15] a été reporté par une étude en matrice de néon [16].

La transition $C^3\Pi - X^3\Pi$ a été aussi enregistrée en superposant un champ magnétique à une décharge de courant continu utilisant une cathode composite de SiC/Cu [18].

D'autres expériences ont permis d'approfondir l'étude des états électroniques mentionnés au-dessus à travers de : l'observation d'une transition de vibration-rotation [17] et de la détection de trois bandes vibrationnelles du système électronique $A^3\Sigma^- - X^3\Pi$ [19].

2. Rappels théoriques sur la molécule diatomique

2.1. L'hamiltonien et l'approximation Born-Oppenheimer

Pour décrire un système moléculaire diatomique, on construit l'opérateur énergie : l'hamiltonien H , qui doit prendre en compte les contributions dues à l'ensemble des électrons et aux deux noyaux.

Si on étudie la molécule diatomique dans le repère fixe du laboratoire (système de coordonnées polaires : R – distance internucléaire, θ , ϕ – angles d'orientation de l'axe internucléaire ; *Figure 1*) l'hamiltonien total peut être exprimé par la somme de trois opérateurs :

$$H = T^N(R, \theta, \phi) + T^e(r) + V(r, R), \quad (1)$$

où T^N correspond à l'énergie cinétique des noyaux, T^e correspond à l'énergie cinétique des électrons et $V(r, R)$ est un terme d'énergie potentielle due aux interactions électrostatiques entre les électrons, entre les électrons et les noyaux et entre les deux noyaux.

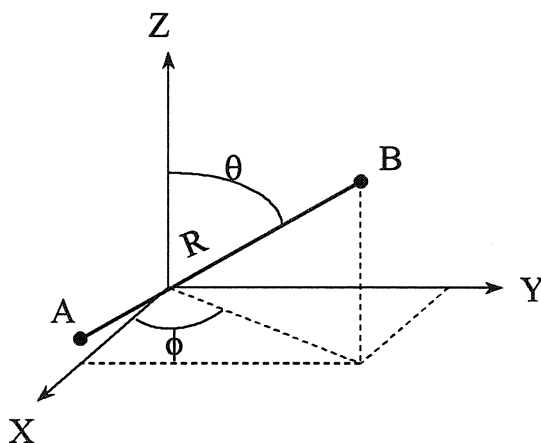


Figure 1. Représentation en coordonnées polaires de la molécule diatomique dans le repère du laboratoire

Les opérateurs d'énergie cinétique s'écrivent :

- l'opérateur électronique

$$T^e(r) = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad (2)$$

- l'opérateur nucléaire :

$$T^N(R, \theta, \phi) = \frac{-\hbar^2}{2\mu R^2} \left[\frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi^2} \right] \quad (3)$$

($\mu = \frac{M_A \times M_B}{M_A + M_B}$ - masse nucléaire réduite, M_A et M_B - masses des noyaux, m - masse de

l'électron). Où encore, on peut décomposer l'opérateur énergie cinétique nucléaire dans une partie purement radiale et une autre qui inclut une contribution angulaire correspondant au mouvement de rotation des noyaux :

$$T^N(R, \theta, \phi) = T^N(R) + H^{rot}(R, \theta, \phi). \quad (4)$$

En résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (5)$$

pour l'opérateur H ainsi défini, on obtient d'une part ses valeurs propres, E_i , qui représentent les niveaux d'énergie du système moléculaire et d'autre part les fonctions propres, Ψ_i . Mais, pour un tel système, l'équation de Schrödinger n'a pas des solutions exactes. Alors, pour déterminer E_i et Ψ_i , il faut faire des approximations qui permettront ensuite de découpler les variables électroniques et nucléaires dans l'expression de l'hamiltonien – l'approximation Born-Oppenheimer. Cette approximation permet de factoriser la fonction d'onde dans une partie électronique et une partie nucléaire qui rend compte des mouvements de vibration et de rotation des noyaux :

$$\Psi_{i,v}^{BO} = \Phi_{i,\Lambda,S,\Sigma}(r, R) \chi_v(R, \theta, \phi) \quad (6)$$

(dans les formules suivantes certains indices seront ignorés pour alléger l'écriture des formules).

En effet, l'approximation Born-Oppenheimer consiste à séparer complètement les mouvements des électrons et ceux de noyaux. Le contenu physique de cette séparation est lié à la grande différence de vitesse des électrons et des noyaux, qui elle-même est liée à leur différence de masses. Ainsi, dans leurs mouvements, les électrons "rapides" voient les noyaux

gelés à la distance internucléaire, R . Du point de vue mathématique, il faudra résoudre l'équation de Schrödinger pour chaque configuration instantanée de noyaux qui crée un potentiel dans lequel les électrons se déplacent.

Si maintenant, on injecte la fonction d'onde factorisée dans l'équation Schrödinger pour le hamiltonien à variables séparées (1), les énergies du système se calculent comme suit en intégrant sur les coordonnées électroniques :

$$\langle \Phi_i | T^N + T^e + V | \Phi_i \rangle_r \chi = E_i \langle \Phi_i | \Phi_i \rangle_r \chi. \quad (7)$$

La relation précédente peut être encore mise sous la forme :

$$\langle \Phi_i | T^N | \Phi_i \rangle_r \chi + \langle \Phi_i | T^e + V | \Phi_i \rangle_r \chi = E_i \langle \Phi_i | \Phi_i \rangle_r \chi. \quad (8)$$

Puisque les fonctions d'onde Φ_i sont normalisées et en négligeant la variation des fonctions d'onde électroniques avec la coordonnée nucléaire, R , l'expression précédente peut être approchée par :

$$T^N \chi + \langle \Phi_i | T^e + V | \Phi_i \rangle_r \chi = E_i \chi. \quad (9)$$

Dans le deuxième terme on retrouve la partie électronique de l'hamiltonien total et des fonctions d'onde totales, Φ_i , qui constituent, d'ailleurs, les fonctions propres de cet hamiltonien électronique avec les valeurs propres E_i^{el} ($\langle \Phi_i | T^e + V | \Phi_i \rangle_r = E_i^{el}(R)$). E_i^{el} sont obtenues en résolvant l'équation Schrödinger électronique :

$$[T^e + V] \Phi_i = E_i^{el}(R) \Phi_i. \quad (10)$$

En remplaçant alors, l'intégrale $\langle \Phi_i | T^e + V | \Phi_i \rangle_r$, par sa valeur, $E_i^{el}(R)$, on obtient l'équation Schrödinger nucléaire :

$$[T^N(R, \theta, \phi) + E_i^{el}(R)] \chi(R, \theta, \phi) = E_i \chi(R, \theta, \phi), \quad (11)$$

qui peut encore s'écrire,

$$[T^N(R) + H^{rot} + E_i^{el}(R)] \chi(R, \theta, \phi) = E_i \chi(R, \theta, \phi). \quad (12)$$

En poussant plus loin l'approximation, la fonction d'onde nucléaire peut être factorisée dans une fonction d'onde vibrationnelle qui dépend seulement de la distance internucléaire et une fonction d'onde rotationnelle qui dépend des angles d'orientation de la molécule dans le repère du laboratoire :

$$\chi(R, \theta, \phi) = \chi_{vib}(R) \chi_{rot}(\theta, \phi). \quad (13)$$

La fonction d'onde rotationnelle est une fonction propre de l'opérateur H^{rot} dont les valeurs propres sont $\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1)$ et la fonction d'onde vibrationnelle est une fonction propre de :

$$\left[T^N(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1) + E_i^{el}(R) \right] \chi(R) = E_i \chi(R). \quad (14)$$

L'ensemble de valeurs $E_i^{el}(R)$ constitue ce qu'on appelle les courbes de potentiel pour le problème nucléaire. Elles ne correspondent à aucun observable physique. En considérant le terme jusque là négligé $\langle \Phi_i | T^N | \Phi_i \rangle_r$, dans la représentation adiabatique les courbes de potentiel s'expriment :

$$E_i^{ad}(R) = E_i^{el}(R) + \langle \Phi_i | T^N | \Phi_i \rangle_r. \quad (15)$$

Un ensemble de fonction d'onde Ψ_i représente les solutions exactes de l'équation de Schrödinger à condition que l'opérateur H mis sous la forme matricielle puisse être diagonalisé dans cette base de fonction d'onde :

$$(a) \quad \langle \Psi_i | H | \Psi_i \rangle = E_i \quad (16)$$

$$(b) \quad \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle = 0 \text{ pour } i \neq j. \quad (17)$$

2.2. L'hamiltonien de structure fine

L'hamiltonien défini par la relation (1) constitue l'hamiltonien non-relativiste auquel il faut rajouter la partie impliquant le spin des électrons et des noyaux. Principalement, ces contributions proviennent de l'interaction magnétique créée par le mouvement orbital des électrons autour de l'axe internucléaire ou par le mouvement de rotation des noyaux sur le spin des électrons et à une moindre échelle, des interactions entre les spins des électrons différents. Comme effet général, ces interactions lèvent la dégénérescence de spin des niveaux d'un état électronique et sont à l'origine du "dédoublement de spin", appelé aussi dédoublement en champ nul, car il existe en absence d'un champ électromagnétique extérieur. De surcroît, une telle interaction peut mélanger non seulement des états électroniques de même multiplicité,

mais aussi des états des multiplicités différentes. Donc, elles sont à l'origine des transitions interdites, perturbations homogènes, prédissociations.

- l'opérateur spin-orbite

Cet opérateur décrit le couplage entre le moment angulaire de spin et le moment angulaire orbital de l'électron. Il peut être mis sous une forme mono-électronique :

$$H^{SO} = \sum_i \hat{a}_i \vec{l}_i \vec{s}_i \quad (19)$$

avec $\hat{a}_i \vec{l}_i = \sum_k \frac{\alpha^2}{2} \frac{Z_{eff,k}}{r_{ik}^3} \vec{l}_{ik}$ et où $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$ est la constante de structure fine, \hat{a}_i est un opérateur

qui agit sur la partie radiale de la fonction d'onde, \vec{l}_{ik} est le moment angulaire orbital de l'électron i par rapport au noyau k et \vec{s}_i est le moment angulaire de spin de l'électron i , $Z_{eff,k}$ est la charge effective du noyau k qui prend en compte l'effet d'écrantage des noyaux par l'interaction spin-autre orbite ($Z_{eff,k} < Z_k$) et r_{ik} représente la distance électrons-noyaux.

En développant le produit scalaire $\vec{l}_i \vec{s}_i$, l'opérateur (19) prend la forme suivante:

$$H^{SO} = \sum_i \hat{a}_i l_{zi} s_{zi} + \frac{1}{2} \sum_i \hat{a}_i (l_i^+ s_i^- + l_i^- s_i^+) \quad (20)$$

où l_i^\pm, s_i^\pm sont des opérateurs qui ont la forme générale $u^\pm = u_x \pm i u_y$ et $l_{(x,y,z)i}, s_{(x,y,z)i}$ sont les projections des moments angulaires orbital et de spin de l'électron i dans le repère de la molécule.

- l'opérateur spin-rotation

Cet opérateur décrit l'interaction entre le spin des électrons et le champ magnétique créé par le mouvement de rotation de noyaux. Dans la base du cas (a) de Hund (§2.3.1) la forme effective de cet opérateur s'écrit :

$$H^{SR} = \gamma \vec{R} \vec{S} = \gamma (\vec{J} - \vec{L} - \vec{S}) \vec{S} = \gamma (\vec{N} - \vec{L}) \vec{S}, \quad (21)$$

tandis que pour le cas(b) il prend la forme suivante :

$$H^{SR} = \gamma \vec{N} \vec{S}. \quad (22)$$

Ses éléments de matrices sont plus faibles et on peut estimer leur ordre de grandeur par

la relation : $\frac{H^{SR}}{H^{SO}} \cong -\frac{m}{M} \propto \frac{\gamma}{A}$.

- l'opérateur spin-spin

Il est dû à l'interaction entre les dipôles magnétiques associés aux spins de deux électrons différents. Par conséquent, c'est un opérateur bi-électronique qui prend une forme compliquée. Les éléments diagonaux de cet opérateur ont, en général, les valeurs les plus significatives et peuvent être mis sous la forme effective suivante :

$$H^{ss} = \frac{2}{3} \lambda (3S_z^2 - S^2). \quad (23)$$

2.3. Les cas de couplage de Hund

L'approximation Born-Oppenheimer repose sur la séparation des mouvements électroniques et nucléaires qui permet de décrire la molécule par un hamiltonien $H=H_0+H'$. Le terme H_0 inclut les contributions indépendantes des mouvements électroniques, de vibration et de rotation et H' rend compte de toutes les interactions entre ceux-ci. Les termes de H' sont considérés négligeables par rapport aux termes de H_0 et peuvent être traités comme des perturbations de second ordre. Ils s'expriment par des couplages entre les moments angulaires de la molécule.

Les plus importants moments angulaires d'une molécule diatomique sont :

- le moment angulaire orbital électronique, $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ (Λ associé à la valeur propre de la projection L_z sur l'axe internucléaire)
- le moment angulaire dû au spin électronique, \vec{S} (Σ associé à la valeur propre de la projection S_z sur l'axe internucléaire)
- le moment angulaire dû à la rotation des noyaux, \vec{R}
- le moment angulaire dû au spin nucléaire, \vec{I}
- le moment angulaire total sans le spin nucléaire, $\vec{J} = \vec{R} + \vec{L} + \vec{S}$
- le moment angulaire total, $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$
- le moment angulaire total de l'électron, $\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$

Les cas de Hund sont des cas limites de couplage entre les différents moments angulaires de la molécule et correspondent à l'interaction entre le mouvement électronique et celui de rotation. En revanche, l'interaction entre la vibration et le mouvement électronique est

exprimée par le choix des niveaux vibrationnels ajustés à la courbe de potentiel qui décrit l'état électronique.

La grandeur de ces couplages intervient dans le hamiltonien total et détermine ainsi, la structure rotationnelle des niveaux vibrationnels d'un état électronique. Selon leur importance relative aux autres termes de l'hamiltonien du système moléculaire, cinq cas de Hund peuvent être définis. Le *Tableau 1* présente ces cas du point de vue des nombres quantiques utilisés pour décrire les états électroniques, les expressions d'énergie rotationnelle et les relations entre les différents termes de l'hamiltonien total.

Cas	Bons nombres quantiques	E^{rot}	Ecart énergétique
a	$\Lambda S \Sigma \Omega J$	$B[J(J+1) - \Omega^2]$	$\Delta E^{\Lambda v} \gg \Delta E^{\text{so}} \gg \Delta E^{\text{rot}}$
b	$\Lambda S N J$	$B[N(N+1) - \Lambda^2]$	$\Delta E^{\Lambda v} \gg \Delta E^{\text{rot}} \gg \Delta E^{\text{so}}$
c	ΩJ	$B[J(J+1) - \Omega^2]$	$\Delta E^{\text{so}} > \Delta E^{\Lambda v} \gg \Delta E^{\text{rot}}$
d	$\Lambda \Lambda^+ N^+ N$	$B[N^+(N^+ + 1) - \Lambda^{+2}]$	$\Delta E^{\text{rot}} \gg \Delta E^{\Lambda v} \gg \Delta E^{\text{so}}$
e	$\Lambda \Lambda^+ \Sigma^+ \Omega^+ J^+ J$	$B[J^+(J^+ + 1) - \Omega^{+2}]$	$\Delta E^{\text{rot}} \gg \Delta E^{\Lambda v}, \Delta E^{\text{so}}$

Tableau 1. Les cas de Hund

Puisque les deux radicaux étudiés dans cette thèse impliquent des transitions entre états qui peuvent être traités, pour l'ensemble des valeurs du nombre quantique de rotation J observés, comme de purs cas (a) et (b) de Hund nous allons nous contenter de présenter ici seulement ces deux cas.

La notation utilisée pour désigner des états électroniques dans les cas (a) et (b) de Hund est la suivante : $^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$ où $\Lambda=0, 1, 2, 3, \dots$ correspondent aux états électroniques $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$.

2.3.1 Le cas (a) de Hund

Les molécules dans le cas (a) de Hund obéissent tout à fait à l'approximation Born-Oppenheimer et les principaux termes de l'hamiltonien respectent la condition :

$$H^{\text{ev}} \gg H^{\text{so}} \gg H^{\text{rot}},$$

où le premier terme fournit l'énergie électronique et vibrationnelle (leur somme est appelée énergie vibronique), le deuxième fournit la partie correspondante à l'interaction spin-orbite et

le dernier fournit l'énergie rotationnelle. Par conséquent, la même condition est respectée par les écarts énergétiques.

Intuitivement, ce cas de couplage peut être décrit de la façon suivante : le champ électrostatique domine toutes les interactions et impose l'axe internucléaire comme axe de quantification. Ainsi, la composante Λ de \vec{L} sera bien définie et par l'intermédiaire du terme de couplage spin-orbite AL_zS_z , \vec{S} sera aussi quantifié le long de l'axe internucléaire, ayant comme composante Σ . Néanmoins, ces deux moments angulaires précessent indépendamment autour de l'axe internucléaire. Le moment angulaire de rotation, \vec{R} , est toujours perpendiculaire à cet axe. De plus, le module de la résultante $\vec{J} = \vec{R} + \vec{L} + \vec{S}$ et sa composante $\Omega = \Lambda + \Sigma$ sur l'axe internucléaire sont aussi de bons nombres quantiques. A partir de ces nombres quantiques on peut construire des bases de fonctions d'onde moléculaires dans lesquelles on peut diagonaliser le hamiltonien pour calculer les niveaux d'énergie.

Ce cas, comme d'ailleurs tous les cas de Hund, peut être représenté sous une forme vectorielle (*Figure 2*).

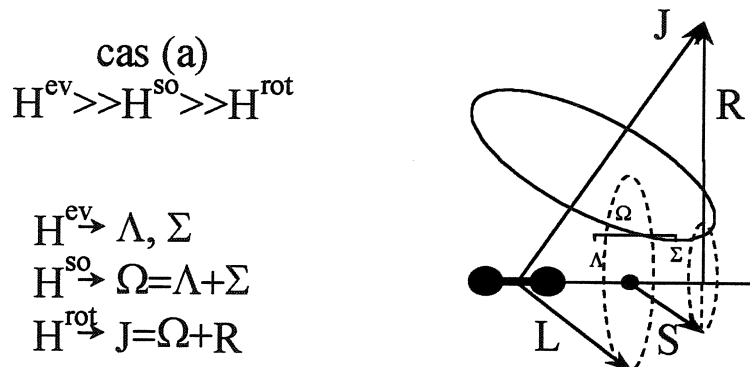


Figure 2. Représentation vectorielle du cas (a) de Hund

2.3.2. Le cas (b) de Hund

Dans ce cas l'approximation Born-Oppenheimer reste valable, mais la relation entre les termes les plus significatifs de l'hamiltonien devient :

$$H^{ev} \gg H^{rot} \gg H^{so},$$

et il en de même pour les écarts énergétiques.

La faiblesse de l'interaction spin-orbite empêche le couplage du moment angulaire de spin à l'axe internucléaire. Par contre, le champ électrostatique reste toujours dominant et définit cet axe comme axe de quantification pour le moment angulaire orbital électronique, \vec{L} qui précesse toujours autour de cet axe. Donc, L et Λ restent des bons nombres quantiques, ainsi que la résultante, \vec{N} , formée par la somme de Λ et R . Comme on peut voir sur la *Figure 3*, ce moment angulaire se combine vectoriellement avec le moment angulaire de spin et forme le moment angulaire total $\vec{J} = \vec{N} + \vec{S}$.

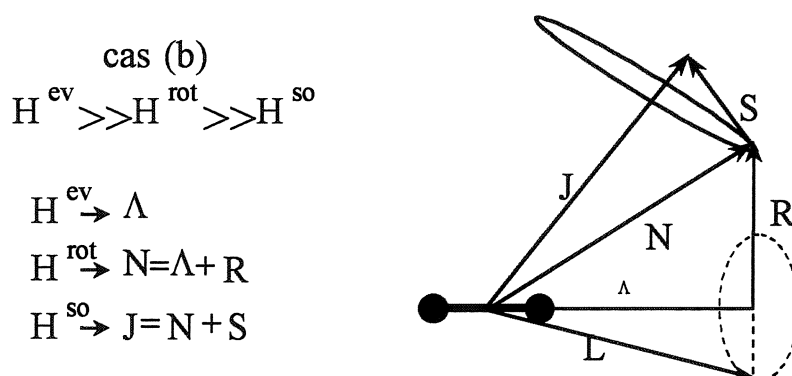


Figure 3. Représentation vectorielle du cas (b) de Hund

Donc, au fur et à mesure que la rotation moléculaire devient importante, le passage du cas (a) au cas (b) de Hund, induit une dégradation dans la structure fine due au spin des électrons.

Les cas de Hund sont très importants, car ils permettent de prévoir la structure rotationnelle d'un état électronique donné et à l'inverse, à partir de l'observation de la structure rotationnelle d'un certain état, on peut obtenir des informations sur les valeurs relatives des différents couplages intramoléculaires. De surcroît, ils fournissent les bases de fonctions d'onde appropriées pour interpréter un grand nombre de transitions moléculaires, des phénomènes de perturbations, prédissociations, autoionisations.

En fait, les molécules se trouvent presque toujours dans des cas de couplage intermédiaires, cependant, elles peuvent être traitées dans la base de fonction d'onde suivant le cas le plus rapprochant.

2.4. Notations de symétrie dans les molécules diatomiques et polyatomiques linéaires

Nous allons résumer ici, seulement les notations de symétrie communes aux molécules aux molécules diatomiques et polyatomiques linéaires, car les notations caractéristiques aux dernières, liées aux symétries des états vibroniques, seront présentées dans la partie consacrée au radical HCSi.

Les notations de symétrie sont établies en fonction de l'effet des opérations de symétrie des groupes $C_{\infty v}$ (molécule hétéronucléaire ou linéaire non-symétrique) et $D_{\infty h}$ (molécule homonucléaire ou linéaire symétrique), définies dans le référentiel moléculaire ou du laboratoire, sur les différentes parties de la fonction d'onde totale.

- *notations définies par rapport à la symétrie de la fonction d'onde électronique*

(a) *états électroniques Σ^+ et Σ^-*

Un état avec $\Lambda=0$ est désigné Σ^+ ou Σ^- en fonction de la parité de la fonction d'onde électronique impliquée par l'opération de réflexion par rapport à un plan qui contient les noyaux. Si la fonction d'onde électronique ne change pas de signe, c'est-à-dire, si elle est paire, l'état est de symétrie Σ^+ , dans le cas contraire, l'état sera de symétrie Σ^- .

(b) *états électroniques de parité g/u (gerade/ungerade)*

Cette notation est utilisée seulement pour les molécules homonucléaires et linéaires symétriques et est liée à la parité de la fonction d'onde électronique impliquée par l'opération d'inversion par rapport au centre d'inversion de la molécule. On a un état désigné *g* si la fonction est paire, *u* si elle est impaire.

- *notations définies par rapport à la symétrie de la fonction d'onde totale*

(c) *niveaux rovibroniques de parité +/-*

En appliquant l'opération de réflexion par rapport à un plan qui contient l'axe internucléaire sur la fonction d'onde totale on obtient la parité de celle-ci et des niveaux vibroniques. Pour un état Σ^+ , les niveaux rovibroniques avec J pair sont pairs (+) et ceux avec J impair sont impairs (-). Pour l'état Σ^- , la parité est inversée. En ce qui concerne les états avec $\Lambda \neq 0$, pour chaque J , il existe deux niveaux rovibroniques dont un sera pair (+) et l'autre impair (-).

(d) niveaux rovibroniques de parité s/a (symétriques/antisymétriques)

Cette notation est valable seulement pour les molécules homonucléaires et linéaires symétriques. Suite à la permutation des noyaux, la fonction d'onde totale peut avoir un comportement pair ou impair et les niveaux rovibroniques sont désignés symétriques (*s*) ou antisymétriques (*a*). Pour les états *g*, les niveaux (+) sont (*s*) et les niveaux (-) sont (*a*) ; pour les états *u*, c'est le contraire.

(e) niveaux rovibroniques de parité e/f

Cette notation adoptée en 1975 [20] propose une désignation des niveaux rovibroniques indépendamment du cas de Hund auquel l'état électronique correspond.

La convention, généralement admise est :

- pour *J* entier les niveaux *e* ont la parité $(-1)^J$
 les niveaux *f* ont la parité $-(-1)^J$
- pour *J* demi-entier les niveaux *e* ont la parité $(-1)^{J-1/2}$
 les niveaux *f* ont la parité $-(-1)^{J-1/2}$

2.5. Règles de sélections pour les transitions dipolaires électriques

En général, les règles de sélections qui gouvernent les transitions électroniques, dipolaires permises, sont les mêmes pour les molécules diatomiques et les molécules polyatomiques linéaires, c'est-à-dire :

- règles non basées sur la symétrie

- (1) $\Delta S=0$
- (2) $\Delta J=0, \pm 1$ ($\Delta N=0, \pm 1$ pour un cas (b) de Hund) et $J=0 \leftrightarrow J=0$;
 $\Delta J \neq 0$ pour une transition $\Sigma-\Sigma$
- (3) $\Delta \Lambda=0, \pm 1$ ($\Delta \Omega=0, \pm 1$ pour un cas (c) de Hund)

- règles basées sur la symétrie

- (4) $\pm \leftrightarrow \mp$
- (5) $\Sigma^{\pm} \leftrightarrow \Sigma^{\pm}$, $0^{\pm} \leftrightarrow 0^{\pm}$,
- (6) $g \leftrightarrow u$
- (7) $s \leftrightarrow a$
- (8) $e \leftrightarrow f$ pour raies *Q*, $e \leftrightarrow e$, $f \leftrightarrow f$ pour raies *P*, *R*

Les valeurs permises de Δv (v est le nombre quantique de vibration) sont régies par le principe Franck-Condon qui prévoit qu'on ne peut pas accéder par transition optique à une région de la surface de potentiel autre que celle "balayée" par la fonction d'onde vibrationnelle initiale.

2.6. L'opérateur responsable du dédoublement Λ

L'approximation Born-Oppenheimer considère que les états électroniques sont isolés. En réalité, cela ce n'est pas vrai et il faut prendre en compte dans le hamiltonien décrivant l'état électronique d'intérêt, les effets dus à la présence d'autres états voisins. Si les états électroniques sont suffisamment éloignés en énergie on peut traiter leur interaction comme une perturbation de second ordre.

Le dédoublement Λ est le résultat d'un tel type d'interaction entre les états de symétrie Π avec tous les états de symétrie Σ voisins. Il se manifeste par la levée de dégénérescence de l'état avec $\Lambda \neq 0$, Π , i.e. par le dédoublement des niveaux rotationnels de symétrie e et f qui ne seront plus confondus.

Pour des états $^{2S+1}\Pi$, Brown et Merer [21] proposent d'exprimer cet opérateur sous la forme effective générale :

$$H^{LD} = \frac{1}{2}(o_v + p_v + q_v)(S_+^2 + S_-^2) - \frac{1}{2}(p_v + 2q_v)(J_+S_+ + J_-S_-) + \frac{1}{2}q_v(J_+^2 + J_-^2),$$

forme valable pour un cas (a) de Hund. Les paramètres o_v , p_v et q_v sont les paramètres de dédoublement Λ . Pour les cas (a) de Hund, les paramètres de dédoublement Λ mesurables expérimentalement seront plutôt les coefficients marqués entre parenthèses qui correspondent à des combinaisons de o_v , p_v , q_v .

A l'aide de ces paramètres on peut exprimer les séparations entre les niveaux de symétrie e et f de façon suivante :

- état $^1\Pi$: $T_f - T_e = -q_v J(J+1)$
- état $^2\Pi_{1/2}$: $T_f - T_e = (p_v + 2q_v)(J+1/2) + \dots$
- état $^2\Pi_{3/2}$: $T_f - T_e = \frac{2B_v q_v}{A_v - 2B_v} (J-1/2)(J-1/2)(J+3/2) + \dots$

- état ${}^3\Pi_0$: $T_f - T_e = 2(o_v + p_v + q_v) + \dots$

- état ${}^3\Pi_1$: $T_f - T_e = \{q_v + 4B_v(p_v + 2q_v)/(A_v - 2\lambda_v)\}J(J+1) + \dots$

-état ${}^3\Pi_2$:

$$T_f - T_e = 2\left\{ -D_v q_v / (A_v - 2B_v) + 2 \left[B_v^2 q_v - B_v D_v (p_v + 2q_v) \right] / \left[(A_v + 2\lambda_v - 4B_v)(A_v - 2B_v) \right] \right. \\ \left. + B_v^2 q_v / (A_v + 2\lambda_v - 4B_v)^2 + 2B_v^3 (p_v + 2q_v) / \left[(A_v - 2B_v)(A_v + 2\lambda_v - 4B_v)^2 \right] \right\} \times (J-1)J(J+1)(J+2) + \dots$$

3. Traitement des spectres

Les informations qu'on peut extraire à partir d'un spectre sont : les fréquences des raies, les intensités et les largeurs de raies. Elles constituent les données expérimentales. Le traitement de ces données comporte deux étapes bien distinctes : dans un premier temps, l'analyse spectroscopique (appelée dans le jargon des spectroscopistes "dépouillement" des spectres) et ensuite la détermination des constantes moléculaires.

3.1. L'analyse spectroscopique

L'enclenchement de la première étape débute par la séparation formelle des raies observées dans plusieurs séries des raies (branches, sous-bandes, bandes) qui respectent certaines progressions en fréquence. Chaque série de raies correspond à une transition entre deux niveaux de vibration, tandis que chaque raie d'une progression devra être classée par l'intermédiaire du nombre quantique de rotation J , indiquant le niveau rotationnel inférieur de la transition. Si la transition identifiée est une transition électronique, a priori, à partir du spectre on pourrait obtenir des informations sur les deux états électroniques ainsi connectés. Puisque les transitions qu'on étudie dans cette thèse sont des transitions électroniques nous allons présenter surtout, les informations en rapport avec celles-ci.

Cette partie du traitement est très importante, car de l'exactitude des attributions tous les calculs et les conclusions ultérieures en dépendent. L'attribution des raies est, en général, facilitée quand des informations sur la transition ou au moins, sur un état impliqué dans la transition, préexistent déjà. De surcroît, en absence des perturbations, les transitions électroniques, selon les états impliqués, présentent des empreintes typiques dont une description exhaustive est donnée par Herzberg [22]. Par conséquent, nous pouvons avoir ainsi, des informations sur la nature et le cas de couplage de Hund des états impliqués dans la transition identifiée. Après avoir fait la classification des raies obéissant à une progression en J , lorsqu'un des états électroniques de la transition est déjà bien connu, on peut vérifier et valider les attributions par la méthode des différences des combinaisons. Elles consistent à construire des différences entre les fréquences des raies de différentes branches d'une bande vibrationnelle. Il existe deux types de différences :

-différences d'ordre 2 qui donnent la distance entre deux niveaux vibrationnels séparés par $\Delta J=2$

$$\text{pour l'état inférieur : } R(J-1) - P(J+1) = F''(J+1) - F''(J-1) = \Delta_2 F''(J) \quad (24)$$

$$\text{pour l'état supérieur : } R(J) - P(J) = F'(J+1) - F'(J-1) = \Delta_2 F'(J) \quad (25)$$

-différences d'ordre 1 qui donnent la distance entre deux niveaux vibrationnels consécutifs, mais qui en revanche sont applicables seulement aux bandes comportant des branches Q

$$R(J) - Q(J) = F'(J+1) - F'(J) = \Delta_1 F'(J) \quad (26)$$

$$Q(J+1) - P(J+1) = F'(J+1) - F'(J) = \Delta_1 F'(J) \quad (27)$$

$$R(J) - Q(J+1) = F''(J+1) - F''(J) = \Delta_1 F''(J) \quad (28)$$

$$Q(J) - P(J+1) = F''(J+1) - F''(J) = \Delta_1 F''(J) \quad (29)$$

où $F''(J)$ et $F'(J)$ représente les termes rotationnels de l'état inférieur, respectivement, supérieur.

Les relations (24) et (25) sont strictes, dans le sens que la coïncidence entre les valeurs calculées ou déterminées dans d'autres expériences et nos valeurs observées, doit s'inscrire dans la limite de la précision des mesures. Elles sont valables, même si les états sont perturbés. De surcroît, cette coïncidence doit être retrouvée pour toutes les bandes impliquant le niveau vibrationnel auquel elles correspondent, même s'il s'agit d'une autre bande du même système ou d'un autre système électronique. En revanche, pour des considérants de symétrie, les relations (26)-(29), sont valables seulement pour des états électroniques avec $A \neq 0$ (§5.2.1).

Généralement, on représente les niveaux d'énergie par la relation suivante :

$$T = T_e + G(v) + F(J) \quad (30)$$

ou T_e correspond à l'énergie électronique, $G(v)$ et $F(J)$ sont les termes vibrationnel et respectivement, rotationnel et peuvent être exprimés par des développements polynomiaux :

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (31)$$

$$F(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 + \dots \quad (32)$$

Par leur intermédiaire, on peut écrire les différences d'ordre 1 et 2 en fonction des constantes moléculaires à l'équilibre :

$$\Delta_1 F(J) = 2B_v (J+1) \quad (33)$$

$$\Delta_2 F(J) = 4B_v \left(J + \frac{1}{2} \right). \quad (34)$$

En ce qui concerne la partie vibrationnelle, en négligeant les termes d'ordre deux on peut construire les différences [22] :

$$\Delta G_{v+1/2} = G(v+1) - G(v) = \omega_e - 2\omega_e x_e - 2\omega_e x_e v \quad (35)$$

$$\Delta^2 G_{v+1} = \Delta G_{v+3/2} - \Delta G_{v+1/2} = -2\omega_e x_e \quad (36)$$

A partir de ces relations de différences entre des branches ou des bandes d'un même système moléculaire on peut déterminer par des méthodes graphiques les paramètres effectifs B_v , D_v et les constantes vibrationnelles à l'équilibre.

Une fois l'analyse achevée, il faut identifier l'espèce moléculaire responsable de la transition. Parfois, l'identification est triviale ou évidente, mais si l'espèce est nouvelle on peut avoir recours aux résultats des calculs *ab-initio* s'ils existent. La substitution isotopique est aussi un moyen d'identifier l'espèce et de confirmer une attribution.

3.2. Détermination des paramètres moléculaires

Par l'analyse spectroscopique, le spectre est traduit par des séries des fréquences des raies auxquelles on attache des nombres quantiques : v , J . Les fréquences correspondent aux différences entre deux niveaux énergétiques.

La deuxième étape dans le traitement de données consiste à déterminer les paramètres moléculaires qui caractérisent les états entre lesquels la transition a lieu. Pour cela il faut avoir fait une bonne attribution au moins du point de vue électronique et rotationnel.

La méthode statistique la plus utilisée pour calculer les paramètres moléculaires est la méthode des moindres carrés. Elle consiste à ajuster les paramètres moléculaires afin de minimiser la somme des carrés des différences entre les valeurs observées (fréquences ou termes énergétiques) et celles calculées par un modèle utilisant ces paramètres. Les valeurs des paramètres qui satisfont cette condition représente des estimations des "vraies" valeurs.

Le modèle utilisé dans la procédure des moindres carrés dépend des données à traiter, mais il est fréquent, comme d'ailleurs dans notre cas, d'utiliser soit un hamiltonien effectif qui doit être diagonalisé pour avoir les énergies des niveaux impliqués dans la transition, soit directement les expressions analytiques décrivant ces niveaux.

Les paramètres moléculaires impliqués dans une transition peuvent être déterminés par deux méthodes différentes de moindres carrés :

- l'ajustement de un seul état, pour lequel ils sont calculés séparément pour les deux états à partir, par exemple, des différences de combinaisons ou des expressions des termes énergétiques,
- l'ajustement de plusieurs états, pour lequel ils sont déterminés simultanément avec ceux de l'autre état à partir des fréquences correspondant aux transitions observées.

Outre les valeurs estimées des constantes moléculaires recherchées, les résultats d'un traitement des données par cette méthode nous fournissent des informations sur la précision dans leur détermination, sur les corrélations entre celles-ci [23], sur la validité du modèle, sur la qualité des données.

La qualité d'un traitement de moindres carrés se reflète dans la valeur de l'écart type et dans la précision de la détermination des constantes. Ces deux critères de qualité sont évidemment influencés par la qualité des données.

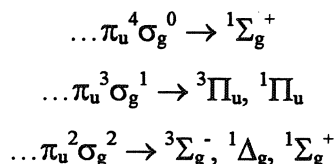
Pour exprimer les valeurs des constantes moléculaires déterminées avec cette méthode, on utilise les limites de confiance. Ces limites sont établies à partir des valeurs des constantes moléculaires et de leur précision. Elles définissent l'intervalle dans lequel on doit retrouver la "vraie" valeur [23] : $a \pm t \sigma_a$, où a est la valeur déterminée pour la constante moléculaire, σ_a représente la précision et t (Student's t-factor) est une fonction du degré de confiance et qui dépend de nombre de données et de paramètres à déterminer. Dans la pratique, les limites de confiance de 95% pour lesquelles t est approximé à 2 et de 99% pour lesquelles t est approximé à 3, sont les plus souvent utilisées.

4. Présentation du radical SiC en comparaison avec les radicaux C₂ et Si₂

Puisque les radicaux C₂, Si₂ et SiC sont formés d'atomes provenant du même groupe IV du tableau périodique des éléments chimiques, ils ont un nombre identique d'électrons de valence : 8. Par conséquent, les configurations électroniques à construire avec ces électrons seront les mêmes pour les trois radicaux. C'est pour cela que, souvent, dans les calculs *ab-initio* pour SiC, les radicaux C₂ et Si₂, d'ailleurs mieux connus, ont servi de test.

Nous avons donc pensé qu'il serait intéressant de résumer les résultats *ab-initio* et expérimentaux sur ces trois radicaux en ne considérant pour C₂ et Si₂ que les états et les transitions correspondant à ceux de SiC pour lesquels nous avons des informations, soit par nos travaux, soit par des travaux antérieurs.

Chaque façon de distribuer les huit électrons de valence sur les orbitales moléculaires détermine une configuration électronique. A partir de ces configurations, on peut déterminer les états électroniques. Pour les trois radicaux qui nous intéressent, les états électroniques les plus bas en énergie sont donnés par les configurations électroniques suivantes [5] :



La *Figure 4* montre les courbes de potentiel associées aux premiers états issus de ces configurations pour les molécules pour SiC, Si₂ et C₂.

On remarque sur ces graphiques que malgré une ressemblance du point de vue des formes des courbes correspondant à un même état, l'espacement entre états diffère beaucoup d'une molécule à l'autre (*Tableau 2*) [3]. D'ailleurs, même les états fondamentaux sont différents d'un radical à l'autre : ${}^1\Sigma_g^+$ pour C₂, ${}^3\Sigma_g^-$ pour Si₂ et ${}^3\Pi$ pour SiC. Tandis que pour SiC l'état fondamental semble être bien représenté par une seule configuration électronique, pour les deux autres radicaux il existe une compétition entre deux configurations électroniques. Ainsi, l'établissement de l'état fondamental pour ceux-ci a été assez controversé et ce n'est que par expérience qu'on a pu le décider.

Du point de vue expérimental, il existe beaucoup plus d'informations sur les deux radicaux homonucléaires, C₂ et Si₂. Mais, comme nous l'avons déjà précisé en début du sous-

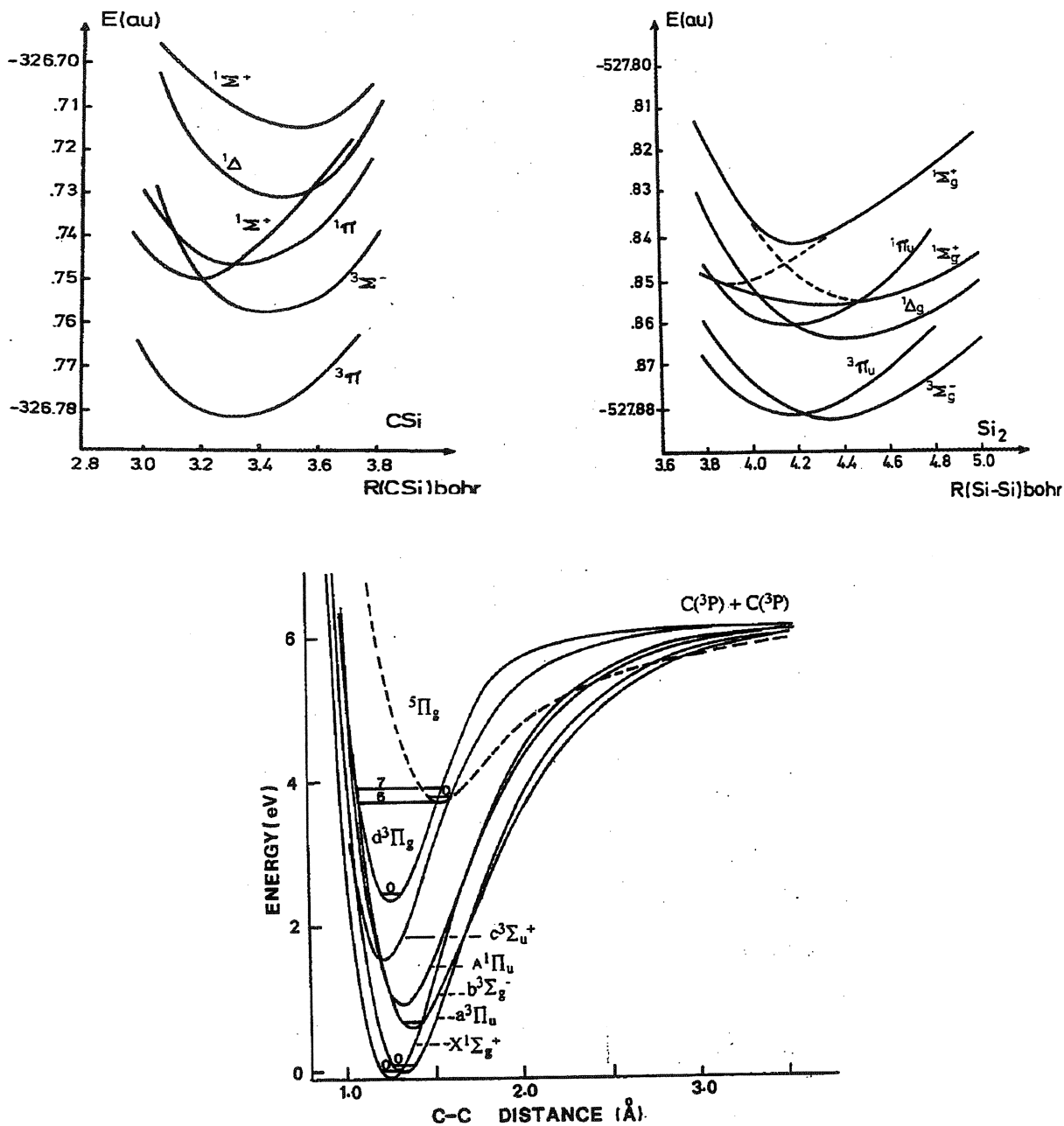


Figure 4. Courbes de potentiels calculées pour SiC (en haut à gauche) [3],
Si₂ (en haut à droite) [3] et C₂ (en bas) [24]

chapitre nous allons rappeler ici, dans le *Tableau 2*, seulement leurs transitions correspondant aux celles identifiées aussi pour le radical SiC.

Radical	C ₂	SiC	Si ₂
Transition (ν_{00} en cm ⁻¹)	b ³ Σ _g ⁻ - a ³ Π _u (Ballik-Ramsay) 5632 [25]	A ³ Σ ⁻ - X ³ Π 3723.1 [19]	-
	B ¹ Σ _g ⁺ - A ¹ Π _u 6928 [25]	d ¹ Σ ⁺ - b ¹ Π 6103.453 [1]	d ¹ Σ _g ⁺ - b ¹ Π _u 4962.627 [33]
	d ³ Π _{g,i} - a ³ Π _{u,i} (Swan) 19378.44 [32]	C ³ Π _i - X ³ Π _i 22830.4 [15]	L ³ Π _{g,i} - D ³ Π _{u,i} 28602.2 [32]

Tableau 2. Transitions électroniques des radicaux isovalents C₂, SiC, Si₂, correspondantes seulement aux transitions électroniques observées de SiC

5. Spectres obtenus

5.1.) Conditions expérimentales d'enregistrement des spectres de SiC

Dans les spectres que nous avons enregistrés, deux transitions électroniques du radical SiC ont été identifiées : la transition $d^1\Sigma^+ - b^1\Pi$ vers 6100 cm^{-1} et la transition $C^3\Pi - X^3\Pi$, dans la région $23700\text{--}25000\text{ cm}^{-1}$. Dans les deux cas, le radical SiC a été produit dans la décharge de courant continu établie dans un mélange de HMDS ($\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$) sous forme de traces et d'hélium s'écoulant dans un tube de type Schüller.

La transition dans l'infrarouge a été enregistrée sous vide avec une résolution de 0.025 cm^{-1} . Le spectre obtenu consiste dans un nombre de 80 interférogrammes ajoutés. Pour calibrer le spectre, nous avons utilisé les fréquences de la bande 0–0 de la transition $B^1\Sigma_g^+ - A^1\Pi_u$ du radical C_2 aussi présente dans cette région spectrale. Celles-ci ont été comparées aux valeurs rapportées dans la référence [25]. Puisque les différences obtenues sont inférieures à 0.002 cm^{-1} , nous n'avons pas jugé utile de calibrer ce spectre et on considère que la précision du pointage est de l'ordre de $\pm 0.002\text{ cm}^{-1}$.

La transition dans la région violette a été enregistrée sous vide avec une résolution de 0.1 cm^{-1} . Dans ce cas, nous avons dû faire un compromis en ce qui concerne la résolution pour acquérir des intensités raisonnables pour pouvoir entamer une analyse. De surcroît, pour améliorer le rapport S/B (signal/bruit) nous avons fait des enregistrements aussi longs (210 interférogrammes) que la condition de stabilité de la décharge nous le permettait. Encore une fois nous avons choisi de faire la calibration de notre spectre en utilisant une transition bien connue, présente dans le même domaine spectral, la transition $A^2\Delta - X^2\Pi$ du radical SiH. Nous avons calibré les fréquences de cette transition par rapport aux fréquences données dans la référence [26] et ensuite nous avons calibré notre spectre. Dans ces conditions, on peut estimer une précision de calibration de $\pm 0.003\text{ cm}^{-1}$ pour les raies les plus intenses et bien résolues.

En particulier dans ce dernier cas, pour la calibration, nous avons voulu éviter d'introduire d'autres espèces atomiques pour plusieurs raisons. D'une part les raies atomiques

sont très fortes et elles risquent de saturer le convertisseur analogique-digital (ADC) du spectromètre et d'autre part, les spectres sont déjà extrêmement congestionnés. Nous avons donc profité des transitions déjà présentes dans nos spectres pour les calibrer.

5.2. La bande à 6100 cm^{-1} - la bande 0-0 du système électronique

$d^1\Sigma^+ - b^1\Pi$

La bande 0-0 de la transition électronique $d^1\Sigma^+ - b^1\Pi$ a été le premier spectre identifié comme provenant du radical SiC [1]. Et jusqu'à présent seulement cette bande avait pu être identifiée.

5.2.1. Description générale d'une transition $^1\Sigma^+ - ^1\Pi$. Spectre observé.

Une transition du type $^1\Sigma^+ - ^1\Pi$ ou $^1\Pi - ^1\Sigma^+$ comporte une structure très simple formée de trois branches : P , Q , R .

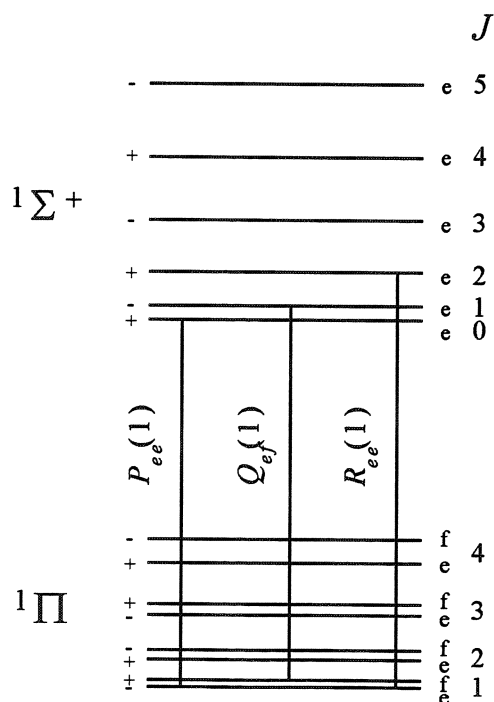


Figure 5. Diagramme d'énergie pour une transition de type $^1\Sigma^+ - ^1\Pi$

Les valeurs du nombre quantique de rotation J pour les premières raies de chaque branche nous indiquent le type de transition. Ainsi, dans notre cas, pour une transition de type ${}^1\Sigma^+ - {}^1\Pi$, les premières raies sont : $P(1)$, $Q(1)$, $R(1)$ (Figure 5, 6), alors que pour une transition de type ${}^1\Pi - {}^1\Sigma^+$ les premières raies sont : $P(2)$, $Q(1)$, $R(0)$. En ce qui concerne les intensités des raies, les branches P sont un peu plus fortes que les branches R , l'inverse étant valable pour l'autre type de transition, toutefois la branche Q restant toujours la plus forte. Cette différence est évidente pour les petites valeurs de J .

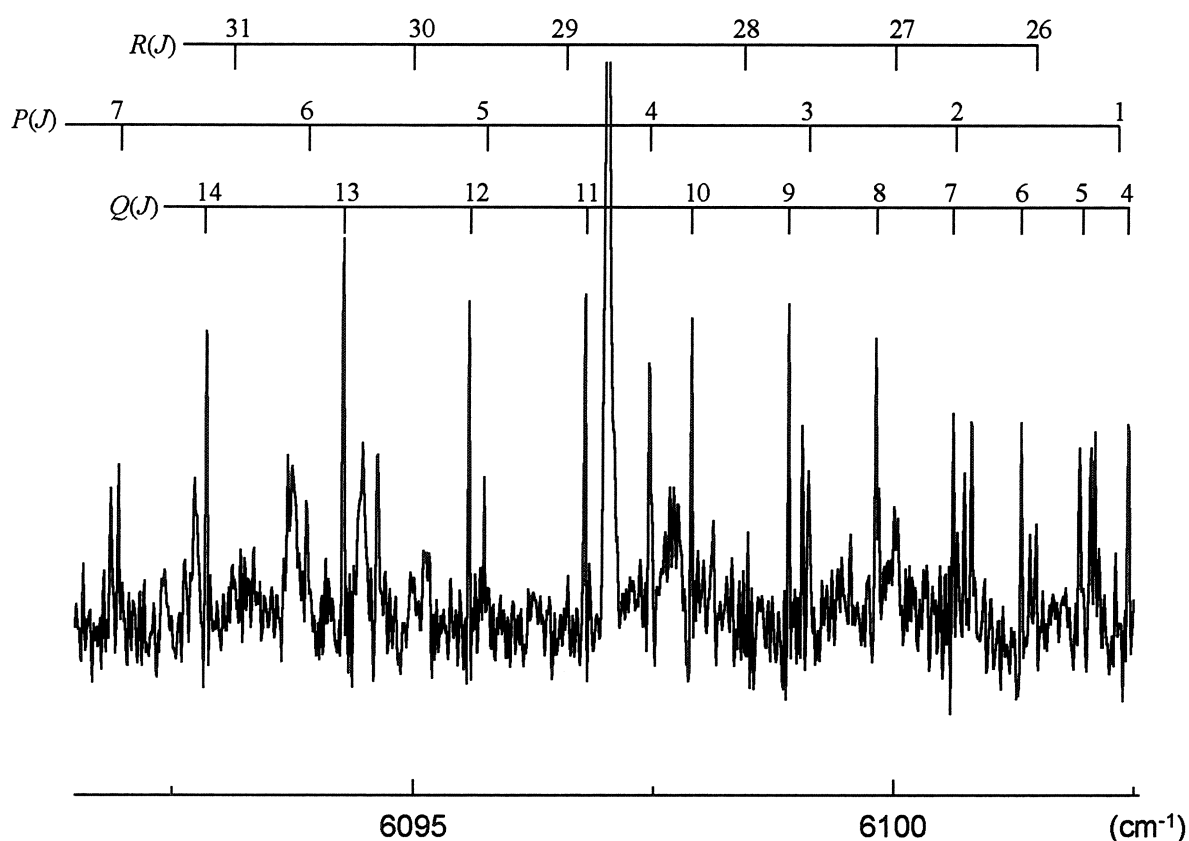


Figure 6. *Extrait du spectre de la bande 0-0 de la transition $d^1\Sigma^+ - b^1\Pi$ obtenue dans ce travail*

A cause de la présence du dédoublement Λ dans l'état ${}^1\Pi$, qui se manifeste par le dédoublement des niveaux rotationnels de parité e et f , les relations des combinaisons de différences d'ordre 1 ne sont plus correctes. Cela est dû aux règles de sélections qui imposent que les branches P et R connectent des niveaux rotationnels de même symétrie, c'est-à-dire des niveaux e , car l'état ${}^1\Sigma^+$ ne présente que des niveaux de symétrie e , tandis la branche Q

connecte des niveaux de symétries différentes. A partir de relations de différences de combinaison, on peut définir un défaut de combinaison ε :

$$R(J) - Q(J) = Q(J+1) - P(J+1) + \varepsilon = \Delta_1 F'(J) \quad (37)$$

$$R(J) - Q(J+1) = Q(J) - P(J+1) + \varepsilon = \Delta_1 F''(J) \quad (38)$$

Pour la plupart des molécules, ce défaut de combinaison a une valeur très petite. Il correspond en fait, à la somme de dédoublements de termes rotationnels consécutifs, J et $J+1$, et donc, les paramètres de dédoublement, q , peut être estimé par la relation :

$$\frac{1}{2}\varepsilon = qJ(J+1) \quad (39)$$

Le spectre que nous avons enregistré dans la région 6040-6112 cm^{-1} présente les caractéristiques d'une transition $^1\Sigma^+ - ^1\Pi$.

Cette bande a été déjà identifiée [1], comme étant la bande 0-0. Une vue résolue de la région de la tête de bande de notre spectre est présentée à la même échelle avec le spectre fourni dans la référence [1] dans la *Figure 7*. En comparant ces deux spectres on peut constater que le spectre que nous avons enregistré est mieux résolu. Par ailleurs, le rapport signal sur bruit pour les raies les plus intenses ($Q(11)$, $Q(12)$, $Q(13)$) est deux à trois fois plus grand que celui rapporté dans la même référence, alors que le temps d'enregistrement est réduit d'un facteur deux. (*Figure 6*).

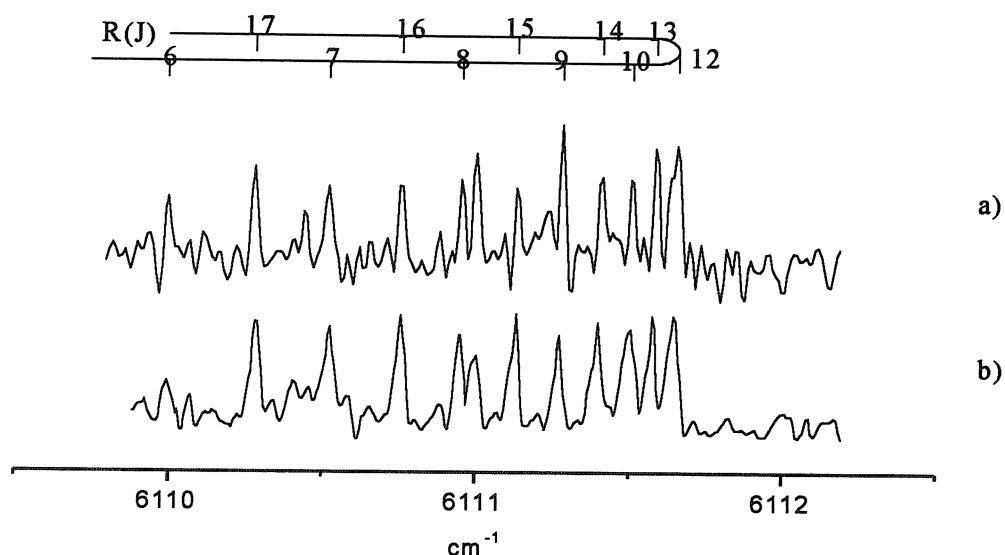


Figure 7. Vue comparative de la tête de la bande 0-0 de la transition $d^1\Sigma^+ - b^1\Pi$ obtenu dans ce travail (a) et dans la référence [1] (b)

La meilleure qualité de notre spectre est sûrement en grande partie due à la meilleure sensibilité du détecteur utilisé, le détecteur à Germanium.

Grâce à cela, nous avons pu identifier les premières valeurs de J pour chaque branche. L'observation de la raie $P(1)$ a confirmé que la bande correspond vraiment à une transition de type ${}^1\Sigma^+ - {}^1\Pi$.

Dans notre spectre nous avons identifié deux structures moléculaires de plus faible intensité, présentant une grande ressemblance avec la tête de la bande 0-0. Elles sont situées à 6035.446 cm^{-1} et 5985.563 cm^{-1} . De surcroît, du point de vue de l'intensité, ces deux structures corrélient avec les intensités prédites pour les bandes 1-1 et 2-2 du même système moléculaire. En utilisant des courbes de potentiel théoriques, les facteurs Franck-Condon calculés pour ces trois bandes sont : $q_{0-0}=0.831$, $q_{1-1}=0.575$, $q_{2-2}=0.406$ [1]. Dans la *Figure 8* nous avons représenté la tête de la bande 0-0 et les deux autres structures à la même échelle. On peut ainsi observer que leurs intensités relatives vérifient assez bien les rapports des facteurs Franck-Condon calculés. Pour valider que les deux structures sont les têtes des branches R des bandes 1-1 et 2-2, il est nécessaire d'identifier aussi les branches Q et P qui devraient normalement être plus intenses et de là, il serait possible de tenter une analyse. Pour ce faire, il serait nécessaire d'avoir un spectre d'une meilleure qualité surtout du point de vue du rapport S/B.

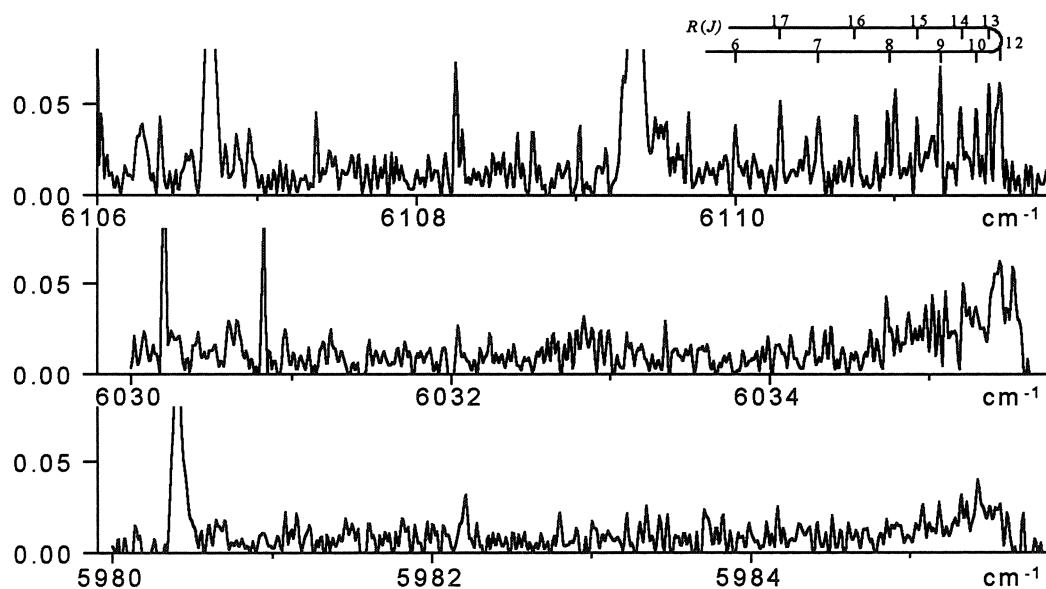


Figure 8. Spectre du haut : tête de la bande 0-0

Spectres du bas : structures observées à 6035.446 cm^{-1} et 5985.563 cm^{-1}

<i>J</i>	<i>P</i>	<i>Q</i>	<i>R</i>
1	6102.308	6103.355	
2	6100.669	6103.151	6106.868
3	6099.115		
4	6097.460	6102.443	6108.634
5	6095.739	6101.936	6109.372
6	6093.894	6101.333	6109.999
7	6091.951	6100.623	6110.524
8	6089.902	6099.817	6110.958
9	6087.754	6098.910	6111.287
10	6085.507	6097.898	6111.513
11	6083.156	6096.789	
12	6080.709	6095.580	6111.661
13	6078.162	6094.271	6111.592
14	6075.510	6092.861	6111.414
15	6072.761	6091.350	6111.139
16	6069.915	6089.742	6110.760
17	6066.966	6088.025	6110.283
18	6063.918	6086.219	6109.708
19	6060.766	6084.309	6109.024
20	6057.521	6082.301	6108.244
21	6054.177	6080.195	6107.370
22	6050.734	6077.989	6106.398
23	6047.187	6075.681	6105.320
24	6043.552	6073.280	6104.139
25	6039.813	6070.778	6102.860
26	6035.981	6068.178	6101.480
27	6032.041	6065.477	6100.001
28		6062.684	6098.441
29		6059.791	6096.613
30		6056.798	6094.976
31		6053.713	6093.133
32		6050.532	6091.160
33			6089.170
34			6086.950
35		6040.406	6084.690
36			6082.340
37			6079.888
38		6029.413	6077.358
39			6074.699
40		6021.622	

Tableau 3. *Fréquences des raies identifiées dans notre spectre (bande 0-0)*

5.2.2. Analyse spectroscopique. Détermination des constantes moléculaires pour les états électroniques $d^1\Sigma^+$ et $b^1\Pi$

L'analyse rotationnelle de la bande 0–0 n'a posé aucun problème, car les branches suivent un comportement sans perturbations. D'ailleurs, nos attributions basées sur des combinaisons de différences sont en bon accord avec celles présentées dans la référence [1].

Les raies que nous avons attribuées sont reportées dans le *Tableau 3*. Le spectre obtenu est rotationnellement plus froid par rapport à celui de la référence [1], pour lequel des dernières raies observées sont : $P(49)$, $Q(52)$, $R(43)$.

Fit	Travail présent	Référence [1]
$d^1\Sigma^+$		
B	0.6194468(7)	0.61945(2)
10^7D	9.952(5)	9.97(2)
$10^{12}H$	1.0(1.0)	3.0(9)
ν	6103.4518(2)	6103.4527(7)
$b^1\Pi$		
B	0.6699956(5)	0.66999(2)
10^7D	13.625(5)	13.57(6)
10^5q_0	7.1(1)	7.0(2)
10^8q_D	2.1(1)	2.3(1)
D.S. (écart type)	0.0032 (86)*	0.003

*la valeur en parenthèse représente le nombre de données utilisées dans l'ajustement

Tableau 4. Constantes moléculaires effectives des niveaux vibrationnels $\nu=0$ des états $d^1\Sigma^+$ et $b^1\Pi$

Pour déterminer les constantes moléculaires des deux états impliqués dans la transition, nous avons procédé à un ajustement multi-états, par la méthode de moindres carrés non-linéaires, sur un ensemble de 86 raies.

Pour décrire les niveaux rotationnels des deux états, nous avons utilisé les expressions mathématiques suivantes [22] :

$$F(J) = BJ(J+1) - D[J(J+1)]^2 + H[J(J+1)]^3 \pm \delta_{\Lambda,I} [J(J+1)/2][q + q_D J(J+1)] \quad (40)$$

où $\delta_{\Lambda,I}$ vaut 0 pour l'état $^1\Sigma^+$ et 1 pour l'état $^1\Pi$.

Ensuite, à partir de ces valeurs et en nous basant sur les règles de sélection, nous avons calculé les fréquences des transitions. Huit paramètres moléculaires : quatre pour l'état $^1\Sigma^+$ et quatre pour l'état $^1\Pi$, ont été ajustés pour retrouver les valeurs observées expérimentalement.

Les valeurs des constantes moléculaires ainsi calculées sont présentées dans le *Tableau 4*. Pour comparaison, dans le même tableau nous avons indiqué sous une forme identique les valeurs déterminées dans la référence [1].

On peut remarquer que les deux ensembles de constantes moléculaires sont en très bon accord. Ceci était d'ailleurs attendu, car dans les deux cas on dispose d'ensembles de données d'aussi bonne qualité du point de vue de la calibration de fréquences.

En ce qui concerne, les constantes rotationnelles, B' , D' , B'' et D'' des deux états, nous obtenons de meilleures précisions, les valeurs obtenues étant en très bon accord avec les anciennes. Par contre, nous n'avons pas pu déterminer la constante H' , qui a une très faible valeur. Cette impossibilité est due au fait que, comme nous l'avons précisé auparavant, notre spectre est rotationnellement plus froid et nous disposons donc de transitions pour de valeurs de J moins élevés. Ceci pourrait être la raison pour laquelle les autres constantes moléculaires sont déterminées avec une meilleure précision.

5.3. La transition $C^3\Pi-X^3\Pi$

Plusieurs bandes de ce système moléculaire ont été déjà observées dans deux expériences antérieures à notre travail [12-14]. Comme nous l'avons déjà mentionné au début de ce chapitre, il s'agit d'études de fluorescence induite par laser (LIF) réalisées sur des radicaux SiC produits dans des sources qui combinent la vaporisation induite par laser avec les jets moléculaires. Evidemment, les spectres ainsi obtenus sont rotationnellement froids.

5.3.1. Description générale d'une transition $^3\Pi-^3\Pi$. Spectre observé

Lorsque les deux états $^3\Pi$ appartiennent au cas (a) de Hund, le spectre d'une transition de type $^3\Pi-^3\Pi$ consiste en trois sous-bandes : $^3\Pi_0-^3\Pi_0$, $^3\Pi_1-^3\Pi_1$, $^3\Pi_2-^3\Pi_2$, dont les origines de bande sont espacées par la valeur $|A'-A''|$ représentant la différence entre les constantes spin-orbite des deux états. La règle de sélection $\Delta\Sigma=0$, valable pour ce cas de

couplage, interdit les transitions entre les composantes de spin ayant des valeurs différentes pour le nombre quantique Ω . Les deux sous-bandes avec $\Omega \neq 0$ présentent trois branches : P , R et une branche Q beaucoup plus faible, tandis que l'autre sous-bande, ne présente que les branches P et R (Figure 9). L'effet de dédoublement Λ conduit à un dédoublement dans les branches. Pour une telle transition les relations de combinaisons de différences d'ordre 2 sont caractéristiques de chaque sous-état, ${}^3\Pi_i$, car les constantes rotationnelles effectives, B_{eff} , sont différentes [22].

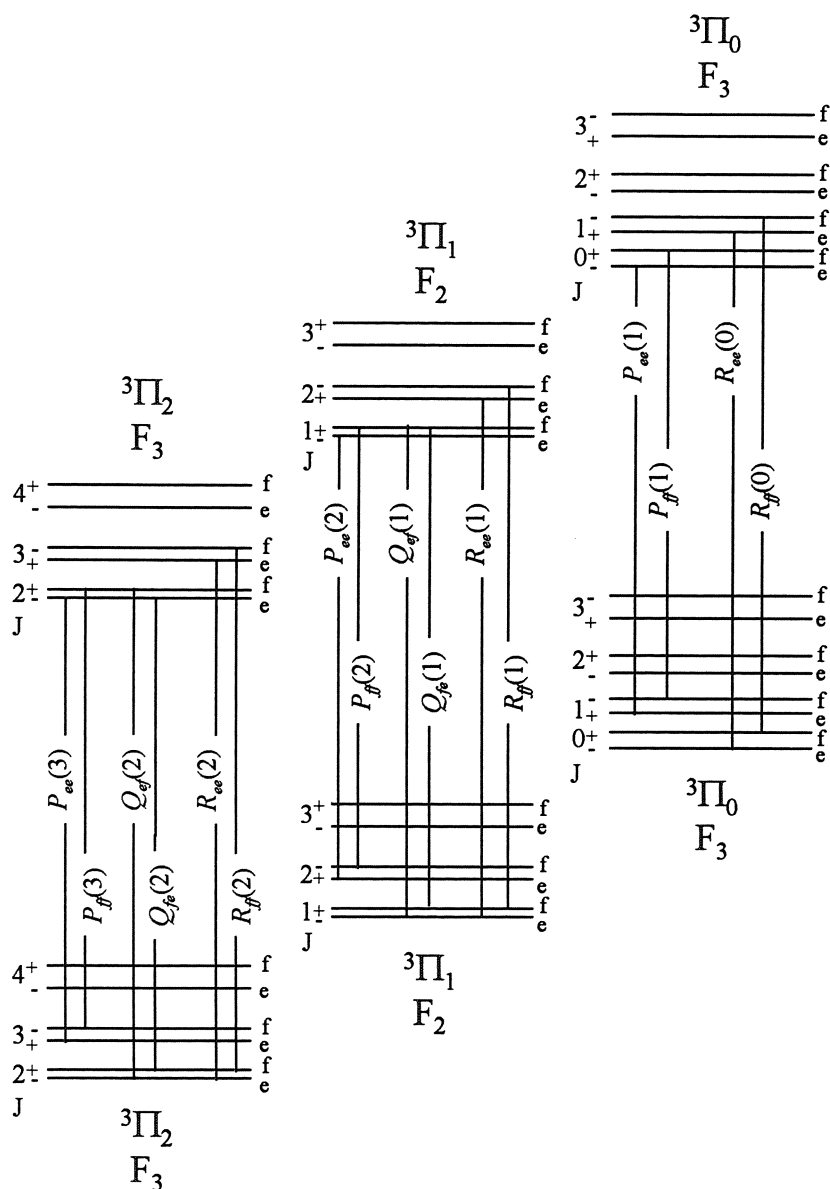


Figure 9. Diagramme d'énergie pour une transition de type ${}^3\Pi - {}^3\Pi$

Dans la région spectrale de 23700 à 25000 cm^{-1} nous avons identifié trois bandes moléculaires de très faible intensité, présentant l'allure caractéristique de ce type de transition. Il s'est avéré qu'elles appartenaient au système moléculaire $\text{C}^3\Pi\text{-X}^3\Pi$ du radical SiC.

Les têtes de bandes se forment dans les branches *R* (bandes dégradées vers le rouge) indiquant que la constante rotationnelle de l'état supérieur est plus petite que celle de l'état inférieur. Ces têtes de bandes sont séparées d'environ 11-12 cm^{-1} et donc, on peut déduire que la différence entre les constantes spin-orbite des deux états est approximativement égale à cette valeur. Dans notre spectre, les têtes de bandes sont moins marquées que dans les spectres de fluorescence (LIF), car ce domaine spectral est fortement recouvert par des émissions provenant d'autres espèces moléculaires. De surcroît, elles se forment à des petites valeurs de *J* pour lesquelles les raies ont de faibles intensités. Dans notre spectre, nous avons identifié avec précision, seulement les deux sous-bandes connectant les composantes de spin les plus basses en énergie. Puisque les deux états $^3\Pi$ sont des états inversés (constante spin-orbite négative, $A < 0$), nous avons donc identifié les sous-bandes : $^3\Pi_1\text{-}^3\Pi_1$, $^3\Pi_2\text{-}^3\Pi_2$, pour lesquelles nous n'avons pas observé un dédoublement des raies – dédoublement *A*. En ce qui concerne la troisième sous-bande $^3\Pi_0\text{-}^3\Pi_0$, nous ne pouvons pas, pour l'instant, proposer une identification catégorique.

Pour la comparaison, nous montrons dans les *Figures 10* et *11* des parties des bandes 2-0 et 3-0 de notre spectre et de ceux présentés dans les références [13, 15]. Sur ces figures, on peut remarquer facilement que notre spectre est mieux résolu. Par ailleurs, la source que nous avons utilisée pour produire le radical SiC étant une décharge, elle nous a fourni des espèces rotationnellement plus excitées, et par conséquent, notre spectre s'étend à des valeurs plus élevées de *J*.

Par rapport aux travaux précédents et du point de vue de la qualité du spectre, nous apportons un spectre mieux résolu et mieux calibré, ce qui permet un meilleur pointage des raies.

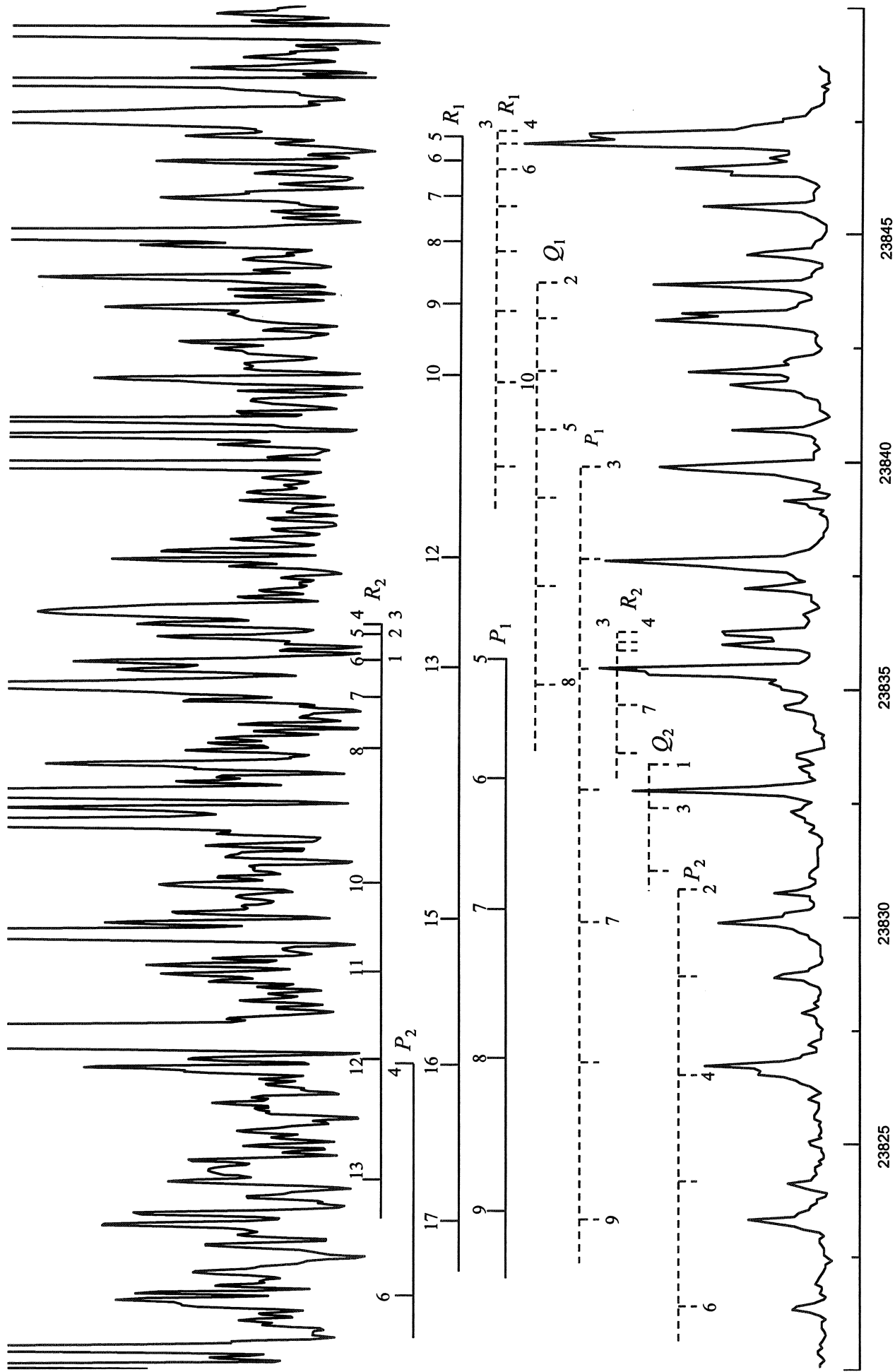


Figure 9. Extrait de la bandes 2-0
 en haut: notre spectre
 en bas: le spectre de la référence [15]

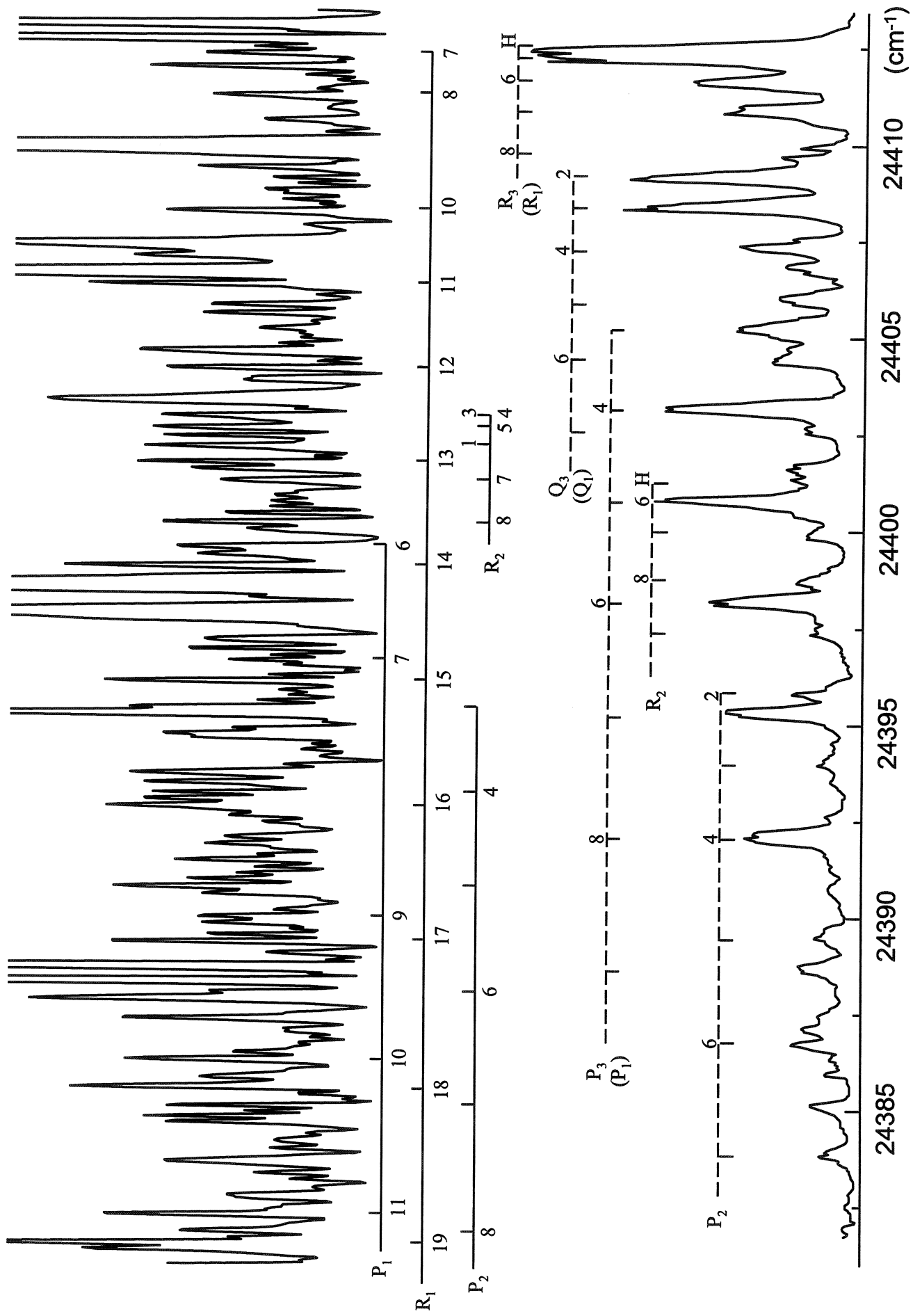


Figure 10. Extrait du spectre de la bande 3-0

en haut.: notre spectre

en bas : spectre de la référence [13]

5.3.2.) Analyse spectroscopique. Détermination des constantes moléculaires.

5.3.2.1. L'analyse des bandes observées

L'analyse de ces bandes s'est avérée être une tâche très difficile à cause de la faiblesse des raies, mais surtout, à cause de la grande densité des raies étrangères dans les régions spectrales d'intérêt. La présence de ces raies rend la structure rotationnelle des branches méconnaissable ou difficilement reconnaissable à première vue. Ceci est particulièrement marqué dans la bande 2-0 dont plusieurs parties et souvent, des raies consécutives sont recouvertes par des raies larges et très fortes de SiH, qui s'étendent sur une région de 23816 à 23798 cm^{-1} . Toutefois, pour les bandes 2-0 et 3-0, grâce aux spectres fournis dans les références [13] et [15], nous avons pu enclencher un début d'attribution. Pour prolonger l'identification des raies nous avons utilisé la méthode de combinaisons des différences d'ordre deux dans l'état inférieur. Le niveau vibrationnel $v''=0$ de l'état fondamental est très bien caractérisé par plusieurs études [8, 9, 17]. Cela nous a permis de déterminer des valeurs très précises pour les différences d'ordre deux. Nous les avons calculées en utilisant les constantes moléculaires déterminées dans une étude réalisée dans le domaine micro-onde [9]. Ensuite, nous avons vérifié la précision de ces valeurs avec des valeurs expérimentales que nous avons déduites à partir des données de la référence [8]. Le bon accord entre celles-ci nous a rassuré sur la précision des valeurs extrapolées.

Certaines des raies présentées ci-dessus ne respectent pas rigoureusement les différences de combinaisons calculées. Leur attribution est cependant justifiée puisqu'elles s'inscrivent sans ambiguïté dans le développement rotationnel des branches. Le fait que leurs fréquences pointées n'obéissent pas parfaitement aux règles de différences de combinaisons s'explique par la présence de raies d'autres espèces à proximité dans (ou en dessous de) la limite de résolution. On remarque d'ailleurs sur les spectres que ces raies sont soit élargies soit forment un épaulement de raies étrangères.

Les raies attribuées pour chaque bande sont regroupées dans les *Tableaux 5, 6 et 7*.

J	P ₁	R ₁	P ₂	R ₂
0				
1				23835.6437
2		23847.1816		23836.1833
3				23836.4587
4			23826.7048	23836.4587
5	23835.6437	23847.1816		23836.1833
6	23832.9855	23846.6176	23821.5719	
7	23830.1163	23845.8219	23818.6190	23834.7817
8	23826.8861	23844.7738	23815.3223	23833.6842
9	23823.4901	23843.4207		
10	23819.7941	23841.8515	23807.9978	23830.7261
11				23828.7788
12		23837.8735		23826.6120
13	23807.0967	23835.4630	23795.0216	23824.1916
14			23790.1293	23821.4526
15		23829.8922		
16	23792.0324	23826.7048		
17	23786.4734	23823.2434		
18	23780.6348	23819.5281	23767.8992	23807.8434
19	23774.5354		23761.6990	
20			23755.1603	

Tableau 5. Fréquences des raies identifiées pour la bande 2-0

J	P ₁	R ₁	P ₂	R ₂
0				
1				24402.1917
2				
3			24395.4496	24402.9892
4		24414.0346	24393.2400	24402.9892
5		24413.7559	24390.8021	24402.6733
6	24399.5995		24388.0794	
7	24396.6770	24412.3618	24385.1170	24401.3117
8		24411.2907	24381.8641	24400.2180
9	24390.0286		24378.3457	
10	24386.3143	24408.2784		
11	24382.2902	24406.3768	24370.4294	
12	24378.0218	24404.2289		
13		24401.7778	24361.4683	
14	24368.7175	24399.0928		
15	24363.6313	24396.1290		
16	24358.3077	24392.8883		
17	24352.7026	24389.3704		
18		24385.5949		
19	24340.6657	24381.5496		
20	24334.2485	24377.2085		
21				
22	24320.5632	24367.7420		
23	24313.3291	24362.5978		
24	24305.8097			
25	24298.0186			
26				
27	24281.6025			

Tableau 6. Fréquences des raies identifiées pour la bande 3-0

J	P ₁	R ₁	P ₂	R ₂
0				
1				
2				
3				24956.7328
4		24967.8394		24956.7328
5		24967.5343	24944.5575	24956.4155
6				
7		24966.0880		24954.9541
8	24947.2251	24964.9514	24935.5413	24953.8044
9	24943.7307	24963.5663		
10	24939.9981	24961.8902	24928.1523	
11	24935.9444	24959.9335	24924.0129	24948.7393
12	24931.6477	24957.7413	24919.5938	
13		24955.2705	24914.9534	24943.9181
14	24922.2511	24952.4870		
15	24917.1079			
16	24911.7048		24899.2579	
17	24906.0513	24942.6045		
18	24900.1086			
19		24934.6054		
20	24887.3772	24930.2060		
21	24880.6026			
22	24873.5733			

Tableau 7. Fréquences des raies identifiées pour la bande 4-0

5.3.2.2. Détermination des constantes moléculaires pour l'état $C^3\Pi$

Considérant que les études antérieures [8, 9, 17] ont fourni des constantes moléculaires pour le niveau fondamental avec une meilleure précision que celle que nous aurions pu apporter, nous nous sommes contentés de caractériser seulement l'état supérieur, $C^3\Pi$.

Par conséquent, nous avons procédé à un ajustement mono-état par la méthode de moindres carrés non-linéaires sur des ensembles de fréquences de raies ayant un bon pointage. Les termes rotationnels pour les différents niveaux vibrationnels de chaque état électronique ont été calculés en diagonalisant l'hamiltonien effectif décrivant les états $^3\Pi$ [21]. Ensuite, à partir de ces valeurs et sur la base des règles de sélection, nous avons calculé les transitions à ajuster aux valeurs expérimentales.

- Le hamiltonien effectif pour les états de symétrie $^3\Pi$

Pour décrire les deux états $C^3\Pi$ et $X^3\Pi$ nous avons utilisé l'hamiltonien effectif proposé par Brown et Merer [27]. L'hamiltonien effectif est un opérateur qui reflète dans ses paramètres effectifs les interactions du second ordre entre les états électroniques Born-Oppenheimer. Par cette approche, la tâche expérimentale qui consiste à déterminer les paramètres moléculaires est séparée de la tâche théorique qui doit les interpréter. Cette approche est valable si l'état n'est pas fortement perturbé par un autre état électronique très proche en énergie, c'est-à-dire, si la théorie des perturbations du deuxième ordre peut être appliquée.

Les éléments de matrice de la partie rotationnelle de ce hamiltonien effectif pour des états $^3\Pi$, sont présentés dans le *Tableau 8*.

Fonctions d'onde (Ω)	$ 0\rangle$	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$
$\langle 0 $	$-A+(B-A_D+2\lambda_D/3)(x+2)+2\lambda/3-2\gamma-D(x^2+6x+4)\mp(o+p+q)$	$-(2x)^{1/2}[B^*-1/2A_D-\lambda_D/3\mp 1/2(p+2q)-2D(x+2)]$	$-[x(x-2)]^{1/2}(2D\pm 1/2q)$
$\langle 1 $	symétrique	$-4\lambda/3+(B-4\lambda_D/3)(x+2)-2\gamma-D(x^2+8x)\mp 1/2qx$	$-[2(x-2)]^{1/2}[B^*+1/2A_D-\lambda_D/3-2Dx]$
$\langle 2 $	symétrique	symétrique	$A+(B+A_D+2\lambda_D/3)(x-2)+2\lambda/3-D(x^2-2x)$

$$B^*=B-1/2\gamma$$

$$x=J(J+1)$$

Tableau 8. *Eléments de matrice pour un état $^3\Pi$*

5.3.2.3. Paramètres moléculaires effectifs pour les niveaux vibrationnels $v'=2, 3, 4$

Dans un premier temps, la méthode des moindres carrés non-linéaires a été employée pour des ajustements bande par bande dans le but de déterminer les paramètres moléculaires effectifs caractérisant chaque niveau vibrationnel observé : $v'=2, 3, 4$. Par cette procédure nous avons ajusté un nombre de sept paramètres moléculaires, à savoir : $\nu_0, B_v, A_v, D_v, \lambda, \gamma, \lambda_D$. La constante de distorsion centrifuge A_D qui rend compte de la dépendance en J de la constante spin-orbite A_v , a été fixée à zéro car elle est fortement corrélée avec la constante spin-rotation γ . Pour ce qui est des paramètres de dédoublement $\Lambda, \alpha_v, p_v, q_v$ ou plutôt les paramètres mesurables expérimentalement pour un état $^3\Pi$ (cas (a) de Hund), $\alpha_v+p_v+q_v, p_v+2q_v, q_v$, nous les avons mis à zéro, car nul dédoublement n'a été observé dans les raies identifiées.

Pour calculer les niveaux rotationnels du niveau $v''=0$ de l'état fondamental nous avons pris en considération les mêmes sept constantes moléculaires : $\nu_0, B_v, A_v, D_v, \lambda, \gamma, \lambda_D$. Elles ont

été fixées aux valeurs déterminées dans la référence [8] qui sont en très bon accord avec l'ensemble obtenu dans les références [9, 17].

Pour chaque bande, la première démarche que nous avons adoptée a été d'ajuster seulement les constantes moléculaires ν_0 , B_v , A_v déterminées auparavant dans la référence [15], ignorant les autres constantes rotationnelles. En fait, en ce qui concerne la constante spin-orbite A_v , puisque nous prenons en compte seulement les sous-états $^3\Pi_2$ et $^3\Pi_1$, nous déterminons plutôt la séparation entre ces deux sous-états. Ces ajustements ont conduit à des différences entre les valeurs observées et celles calculées variant de 0.01 à 0.07 cm^{-1} , totalement insatisfaisantes au regard de la qualité de nos données. Les trois constantes moléculaires ν_0 , B_v , A_v calculées pour chacune des bandes 2-0, 3-0 et 4-0 sont présentées dans les *Tableaux 9, 10 et 11*. Dans une colonne voisine nous avons aussi fait la liste des valeurs présentées dans les travaux antérieurs.

Afin d'améliorer l'écart type et les résidus sur les fréquences des raies, nous avons introduit, au fur et à mesure, des constantes rotationnelles supplémentaires jusqu'à l'obtention de résultats satisfaisants. Ainsi, nous avons minimisé les résidus (les écarts entre les valeurs observées et celles calculées) en dessous de 0.02 cm^{-1} . En fait, l'observation des raies provenant des niveaux rotationnels de J plus élevés requiert la prise en compte de ces constantes rotationnelles qui sont susceptibles d'avoir une influence non négligeable avec l'augmentation en J . Les valeurs obtenues pour les sept constantes moléculaires sont regroupées dans les dernières colonnes des mêmes *Tableaux 9, 10 et 11*.

Constantes effectives $C^3\Pi$	Référence [15] Composantes F_3, F_2	Travail présent Composantes F_3, F_2	Travail présent Composante F_3, F_2
ν	23833.8(2)	23834.032(6)	23833.996(1)
B	0.54187(9)	0.54102(4)	0.541594(7)
A	-31.117(8)	-31.019(12)	-31.033(2)
$10^6 D$	-	-	1.74(2)
$10^3 \gamma$	-	-	8.9(4)
$10^2 \lambda$	-	-	-6.0(2)
$10^4 \lambda_D$	-	-	2.6(2)
N (nombre de raies)	-	53	53
D.S. (écart type)	-	0.0495	0.0147

Tableau 9. Constantes moléculaires effectives pour le niveau $\nu'=2$ de l'état $C^3\Pi$

Constantes effectives $C^3\Pi$	Références [15,13] Composantes F_3, F_2		Travail présent Composantes F_3, F_2	Travail présent Composante F_3, F_2
	ν	24400.7(2)	24399.5(1)	24400.662(7)
B	0.54101(11)	0.54088(75)	0.53925(3)	0.540327(6)
A	-31.101(11)	-31.100(49)	-30.982(16)	-30.971(3)
$10^6 D$	-	-	-	2.12(1)
$10^3 \gamma$	-	-	-	8.0(3)
$10^2 \lambda$	-	-	-	-5.3(2)
$10^4 \lambda_D$	-	-	-	-1.2(3)
N (nombre de raies)	-	-	54	54
D.S. (écart type)	-	-	0.0684	0.0159

Tableau 10. Constantes moléculaires effectives pour le niveau $\nu'=3$ de l'état $C^3\Pi$

Constantes effectives $C^3\Pi$	Référence [15]	Travail présent	Travail présent
	Composantes F_3	Composantes F_3, F_2	Composante F_3, F_2
ν	24954.6(5)	24954.443(3)	24954.389(2)
B	0.53860(54)	0.53790(2)	0.53848(1)
A	-31.0(fixée)	-30.998(6)	-30.965(3)
$10^6 D$	-	-	2.01(5)
$10^3 \gamma$	-	-	4.6(6)
$10^2 \lambda$	-	-	-2.7(2)
$10^4 \lambda_D$	-	-	-0.82(29)
N (nombre de raies)	-	36	36
D.S. (écart type)	-	0.0223	0.0141

Tableau 11. Constantes moléculaires effectives pour le niveau $\nu'=4$ de l'état $C^3\Pi$

5.3.2.4. Paramètres moléculaires à l'équilibre

Les constantes effectives peuvent s'exprimer en fonction des constantes moléculaires à l'équilibre par les relations :

$$B_\nu = B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (41)$$

$$A_\nu = A_e - \alpha_A \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (42)$$

$$T_v = T_e + \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (43)$$

Pour déterminer les paramètres moléculaires à l'équilibre nous avons ajusté simultanément les fréquences des raies des trois bandes. Pour ce faire, dans le calcul des niveaux d'énergie nous avons remplacé les constantes effectives par les expressions ci-dessus.

En ce qui concerne les constantes vibrationnelles ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ et les constantes T_e , A_v et α_A , il nous a été impossible de les déterminer par cette méthode. Pour les constantes rotationnelles d'équilibre, en considérant γ_e égal à zéro, nous avons obtenu $B_e = 0.5457(6) \text{ cm}^{-1}$ et $\alpha_e 10^2 = 4.8(3) \text{ cm}^{-1}$. En prenant en compte dans le développement le terme d'ordre supérieur, le nouvel ensemble de constantes d'équilibre devient : $B_e = 0.5512(5) \text{ cm}^{-1}$, $\alpha_e 10^2 = 4.3(2) \text{ cm}^{-1}$ et $\gamma_e 10^5 = -6.7(7) \text{ cm}^{-1}$.

A cause des problèmes rencontrés dans cette première méthode, nous avons tenté une autre démarche : l'ajustement direct des constantes effectives par les mêmes expressions. Le nombre de données à ajuster par la deuxième méthode est significativement réduit, car on utilise trois constantes effectives déterminées dans les ajustements bande par bande pour les trois niveaux vibrationnels observés. Par conséquent, la précision dans la détermination des constantes sera beaucoup détériorée. Encore une fois, il nous a été impossible d'obtenir les constantes vibrationnelles et le terme électronique, même en fixant à zéro la constante $\omega_e y_e$, pour que le système d'équation soit défini. En ce qui concerne les constantes spin-orbite et rotationnelles, nous n'avons pas réussi à obtenir des résultats satisfaisants.

5.3.2.5 La critique des paramètres moléculaires. Discussions comparatives avec les résultats des travaux antérieurs

Une inspection des valeurs des paramètres moléculaires issues des différents ajustements nous indique un comportement anormal de ceux-ci avec le nombre quantique de vibration v . Pour vérifier ce comportement, nous allons nous servir des résultats obtenus précédemment à notre étude et rapportés dans les références [13, 15]. Dans la suite de cette discussion, nous ferons appel à la référence [15] par le sigle B&R et à la référence [13] par le sigle ED&M.

Afin de faciliter la comparaison avec les résultats de B&R qui fournissent les constantes effectives : ν_0 , A_v , B_v pour les premiers huit niveaux vibrationnels de l'état supérieur, nous

allons représenter graphiquement leurs dépendances en v . Sur ces graphiques, *Figure 12*, nous allons représenter aussi nos valeurs expérimentales.

En ce qui concerne les séparations vibrationnelles, $\Delta G_{v+1/2}$, on peut remarquer un très bon accord entre nos valeurs et celles de B&R, car les origines des bandes sont elles-mêmes dans un très bon accord. Puisque, nous avons observé seulement trois niveaux vibrationnels, à partir des deux séparations vibrationnelles $\Delta G_{v+1/2}$ nous pouvons déterminer seulement deux constantes vibrationnelles, $\omega_e = 598.44 \text{ cm}^{-1}$ et $\omega_e x_e = 12.75 \text{ cm}^{-1}$. Par contre, le comportement des valeurs expérimentales de B&R avec le nombre quantique de vibration montre une dépendance de $\Delta G_{v+1/2}$ manifestement non-linéaire. Un ajustement de celles-ci par une expansion polynomiale [22] produit des constantes vibrationnelles ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ en bon accord avec les valeurs fournies dans B&R. Par contre, l'ensemble de constantes vibrationnelles déterminées dans ED&M est différent, car comme nous l'avons déjà signalé, ces données présentent un problème de calibration. Si maintenant, on veut recalculer les origines des bandes avec les ensembles de constantes vibrationnelles B&R et ED&M, on trouve des valeurs décalées par rapport aux valeurs expérimentales sauf pour le niveau $v=0$.

Sur la *Figure 12(a)* nous avons marqué une courbe en pointillé qui unit les points expérimentaux pour les différences $\Delta G_{v+1/2}$ mesurées dans B&R. L'allure de cette courbe suggère que la courbe de potentiel de l'état $C^3\Pi$ ne peut pas être décrite par un potentiel de Morse. En outre, la courbure de celle-ci est de sens contraire à ce qu'on aurait attendu.

On peut signaler aussi, un assez bon accord entre les valeurs effectives des constantes rotationnelles issues de notre travail et celles de B&R (*Figure 12(b)*). Cependant, pour le niveau $v=3$, les intervalles de confiance ne se recouvrent pas dans les limites de 99% et 95%. En revanche, la valeur déterminée dans ED&M recouvre les intervalles de confiance des deux autres valeurs. Si on ne considère que les trois valeurs de v communes à notre étude et à B&R, $v=3, 4, 5$, le comportement non-linéaire n'est pas évident. En revanche, pour l'ensemble des huit valeurs de B&R, cette non-linéarité est prononcée. Cela transparait dans l'impossibilité des auteurs de déterminer une valeur pour la constante α_e , ainsi que dans l'obtention d'une valeur pour la constante γ_e trop grande, c'est-à-dire, du même ordre de grandeur que celui attendu pour α_e , pour rendre compte de la forte non-linéarité.

Si pour les constantes ν_0 et B_v nous avons trouvé une relativement bonne concordance avec les valeurs déterminées dans les études précédentes, pour les valeurs effectives de la constante spin-orbite A_v , ce n'est plus le cas. Sur la *Figure 12(c)*, on peut remarquer un

comportement anormal de cette constante et de plus, différent pour les deux ensembles des valeurs considérés : celui constitué de nos valeurs et celui constitué des valeurs de B&R. La différence la plus évidente est présente pour le niveau $v'=3$, pour lequel l'écart entre les valeurs des constantes rotationnelles est aussi le plus marqué. Encore une fois, la constante calculée dans ED&M inclut dans son intervalle de confiance les intervalles de confiances de nos valeurs et ceux de B&R. En considérant maintenant tout l'ensemble des valeurs déterminées dans B&R, on observe que cette constante a un comportement oscillant pour le domaine vibrationnel étudié. De surcroît, les valeurs que nous avons déterminées pour les constantes d'équilibre, $A_e = -31.17(1) \text{ cm}^{-1}$ et $\alpha_e = 0.051(6) \text{ cm}^{-1}$, ne coïncident pas avec les valeurs calculées dans ED&M ($A_e = -31.46(6) \text{ cm}^{-1}$ et $\alpha_e = 0.095(15) \text{ cm}^{-1}$). Ces deux dernières remarques (comportement oscillant de A_v et différences entre les valeurs à l'équilibre) nous indiquent que le développement linéaire est inadéquat dans ce cas.

Par rapport aux constantes effectives déterminées dans les études précédentes, pour reproduire nos données, nous avons été obligés d'introduire des constantes rotationnelles supplémentaires : D_v , λ , λ_D , γ . Tous ces paramètres ont des comportements non-linéaires avec le nombre quantique de vibration. On remarque surtout, que la constante de distorsion centrifuge présente des variations aussi grandes que 22% pour $v'=3$ par rapport au niveau $v'=2$ et que la constante d'interaction spin-spin λ et la constante de spin-rotation γ présentent des variations d'environ 50% pour $v'=4$ par rapport au niveau $v'=2$. En absence de perturbations, la variation de ces constantes avec le nombre quantique doit être beaucoup plus lente et monotone. En ce qui concerne la constante de distorsion centrifuge λ_D qui décrit la variation de la constante spin-spin avec le nombre quantique de rotation J , son comportement est oscillant. Dans notre cas, cette dernière constante peut être considérée comme le témoin des constantes que nous avons négligées dans nos procédures de moindres carrés et qui dans le hamiltonien effectif se présente sous une forme fonctionnelle similaire. Il ne faut pas chercher à donner un sens physique aux valeurs qu'elle prend car elle est introduite simplement dans le but d'améliorer l'ajustement des données.

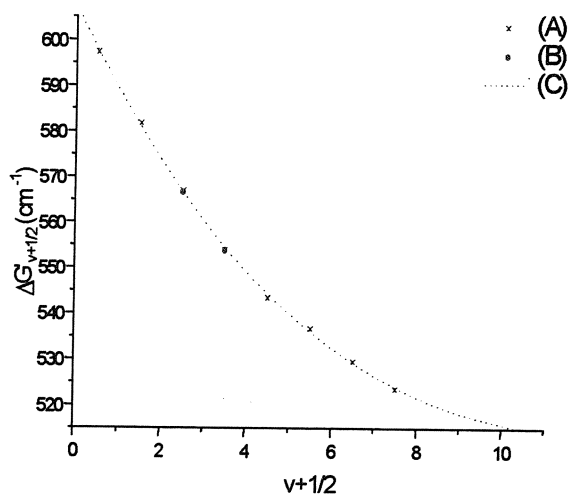


Figure a

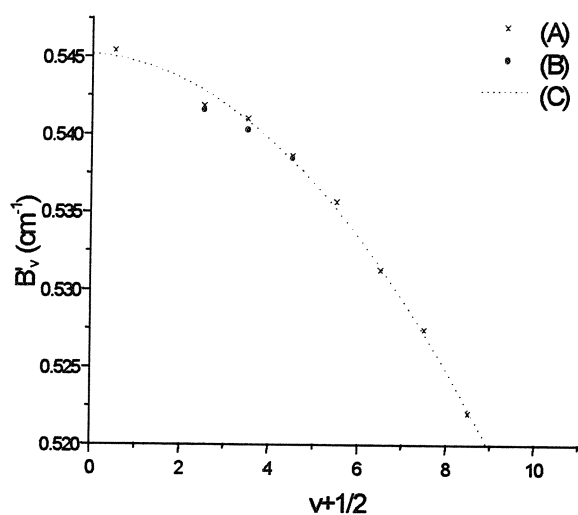


Figure b

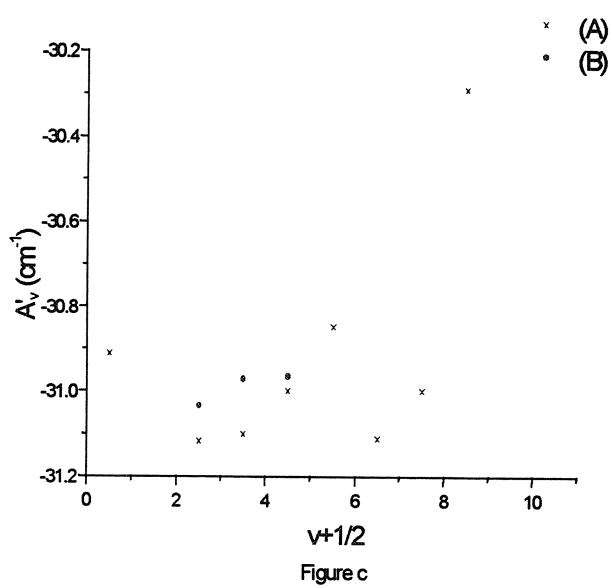


Figure c

Figure 12.(a) $\Delta G'_{v+1/2}$ en fonction de $v+1/2$ (b) $B'_{v+1/2}$ en fonction de $v+1/2$ (c) $A'_{v+1/2}$ en fonction de $v+1/2$

(A) référence [15]

(B) notre travail

(C) fit polynomiale d'ordre 2 sur (A)

5.3.3. Perturbations ?

Nous avons vu dans le sous-chapitre précédent que le comportement des paramètres moléculaires déterminés à partir de nos données expérimentales présente une non-linéarité en v . Ensuite sur la base d'une comparaison extensive de nos résultats avec ceux obtenus antérieurement, nous avons pu "extrapoler" et confirmer ce comportement frappant. Il est évident que le prochain pas sera de tenter d'en trouver une explication. Dans l'état actuel des connaissances expérimentales et théoriques sur cette transition et sur la structure électronique du radical SiC dans ce domaine d'énergie, il sera difficile de donner une explication catégorique et nous allons donc nous limiter à faire des conjectures.

Pour essayer d'interpréter et d'expliquer le comportement non-linéaire en v de ces constantes moléculaires, nous suggérons deux hypothèses :

- une dépendance des parties diagonales et hors-diagonales des paramètres d'interaction de spin avec la distance internucléaire, R ,
- l'existence de perturbations par d'autres états électroniques.

La dépendance des paramètres d'interaction de spin avec le nombre quantique de vibration provient d'une dépendance des éléments de matrice correspondants avec la distance internucléaire, R . En général, la variation des parties diagonales est différente et plus importante que celle des termes non-diagonaux. En ce qui concerne la variation de la partie diagonale de la constante spin-orbite, deux causes sont proposées pour en rendre compte [27] :

- la variation avec la distance R de l'orbitale moléculaire ouverte ($\lambda \neq 0$) qui est responsable de la valeur de l'interaction spin-orbite.
- la variation avec la distance R de la configuration électronique dominante.

Selon les calculs *ab-initio* réalisés par Larsson [6], l'état fondamental est représenté par la configuration $\dots 5\sigma^2 6\sigma^2 7\sigma 2\pi^3$ qui reste dominante jusqu'à $R=5.0$ u.a.. En revanche, l'état électronique $C^3\Pi$ présenterait un changement rapide de configuration électronique avec la distance internucléaire, R . Tandis qu'à $R=3.30$ u.a. la configuration électronique dominante est $\dots 5\sigma^2 6\sigma 7\sigma^2 2\pi^3$, à la géométrie d'équilibre $R=3.60$ u.a., la configuration électronique dominante devient $\dots 5\sigma^2 6\sigma 7\sigma^2 2\pi^2 3\pi$. De surcroît, pour l'état $C^3\Pi$, le changement peut conduire au fait que l'état électronique ne pourra plus être décrit par une seule configuration électronique, mais par un mélange des configurations.

Une autre hypothèse que nous proposons repose sur l'existence des interactions entre l'état $C^3\Pi$ et d'autres états éloignés en énergie. Les états $^3\Pi$ sont des détecteurs sensibles et de bons discriminants sur la symétrie du perturbateur.

Dans le sous-chapitre précédent, nous avons déjà remarqué que la constante effective spin-orbite A_v et les origines de bandes ν_0 présentent apparemment les comportements les plus anormaux avec le nombre quantique de vibration. Ceci nous fait penser que la perturbation doit affecter la composante de spin centrale, F_2 , de symétrie $^3\Pi_1$ qui sera déplacée par une interaction de type spin-orbite.

Les éléments de matrice non-diagonaux de l'opérateur spin-orbite, H^{SO} couplent seulement des états pour lesquels $\Delta\Omega=0$, produisant des perturbations homogènes. Or, il existe plusieurs états susceptibles d'interagir avec le sous-état $^3\Pi_1$, notamment, les états de symétrie $^3\Sigma_1^\pm$, $^1\Pi$, $^3\Delta_1$. Mais, comme nous l'avons déjà précisé le domaine d'énergie dans lequel se trouve l'état $C^3\Pi$ est très peu connu.

Dans le sous-chapitre §2.2 nous avons choisi d'écrire l'opérateur spin-orbite sous la forme effective (20). Les éléments de matrice non-diagonaux $l_{zi} \cdot s_{zi}$ induisent surtout des perturbations entre des états ayant la même configuration électronique et satisfaisant, bien sûr, les règles de sélections : $\Delta\Lambda=\Delta\Sigma=0$ et $\Delta S=\pm 1$. Ainsi, un état éloigné de symétrie $^1\Pi$ issu d'une même configuration électronique peut interagir avec la composante $^3\Pi_1$. L'effet de cette interaction : $\langle ^3\Pi_{1,v} | H^{SO} | ^1\Pi_{1,v'} \rangle$ est proportionnel à l'intégrale de recouvrement vibrationnel $\langle v|v' \rangle$ et il en résulte un déplacement du second ordre qui va altérer la séparation équidistante entre les sous-états $^3\Pi_i$.

L'interaction entre le sous-état $^3\Pi_1$ et des états qui diffèrent de celui-ci par $\Delta\Lambda=-\Delta\Sigma=\pm 1$ est régie par les éléments de matrice $l_i^+ \cdot s_i^- + l_i^- \cdot s_i^+$ et est proportionnelle à l'intégrale de recouvrement vibrationnel $\langle v|v' \rangle$. Des calculs *ab-initio* [6,29] prédisent l'existence des états $^3\Sigma^+$ (... $5\sigma^2 6\sigma 7\sigma 2\pi^4$), $^3\Delta$ dans le voisinage de l'état $^3\Pi$. Les composantes $^3\Sigma_{1\ e/f}^+$, $^3\Delta_{1\ e/f}$ de ces états satisfont aux règles de sélection énoncées ci-dessus et donc, elles peuvent interagir avec la composante $^3\Pi_{1\ e/f}$.

Pour visualiser qualitativement les intégrales de recouvrement vibrationnel entre l'état $^3\Pi$ et les états $^3\Sigma^+$ et $^3\Delta$, nous avons présenté dans la *Figure 13*, les courbes de potentiel calculées à différents niveaux de théorie.

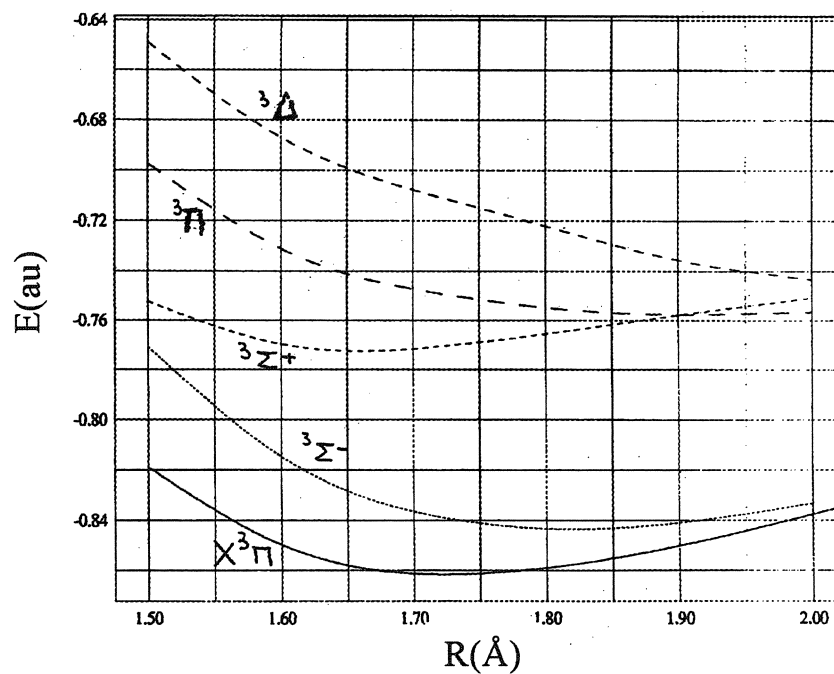
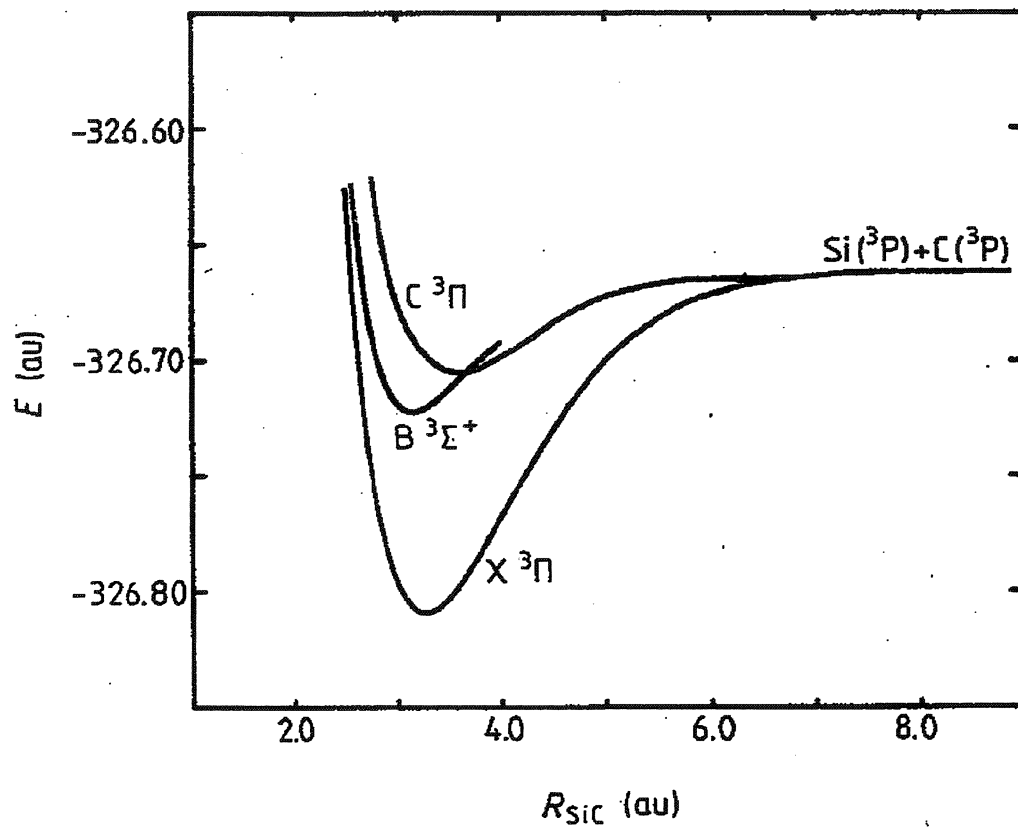


Figure 13. Courbes de potentiel d'états électroniques susceptibles

d'interagir avec l'état $C^3\Pi$.

en haut : référence [6] ; en bas : référence [28]

En ce qui concerne l'interaction avec l'état ${}^3\Sigma^+$, on observe un croisement de leurs courbes de potentiel dans la proximité de la distance d'équilibre de l'état ${}^3\Pi$. Par ailleurs, les intégrales de recouvrement vibrationnel dans cette région semblent être assez importantes. Par conséquent, conformément au principe Franck-Condon pour les perturbations on peut s'attendre à des interactions mutuelles entre différents niveaux vibrationnels de ces deux états.

D'une part, à partir des valeurs proposées par les calculs *ab-initio* [6, 28] pour les énergies électroniques et les constantes vibrationnelles de ces deux états, nous avons calculé leurs termes vibroniques pour des valeurs du nombre quantique de vibration allant de $v=0$ à $v=8$. Dans le *Tableau 12* nous avons rassemblé les résultats obtenus. Une inspection de ces valeurs nous montre que certains niveaux vibrationnels de l'état $C^3\Pi$ ont une énergie proche de celle des niveaux vibrationnels appartenant à l'état ${}^3\Sigma^+$. Par exemple, pour les deux ensembles des constantes moléculaires, les niveaux $v=0$ et $v=3$ de l'état $C^3\Pi$ se retrouvent toujours proches en énergie de niveaux de v différents de l'autre état. Quelle que soit la précision des calculs auxquels nous faisons appel et leurs erreurs par rapport aux quantités réelles des énergies et des constantes vibrationnelles, leurs valeurs relatives permettent dans tous les cas d'envisager un tel type d'interaction entre ces deux états.

Nombre quantique de vibration, v	Référence [6]		Référence [28]	
	$B^3\Sigma^+$	$C^3\Pi$	$C^3\Pi$	$B^3\Sigma^+$
0	19410.8	23075.9	23108.8	20097.2
1	20324.4	23691.7	23685	21069.2
2	21238	24307.5	24261.2	22041.2
3	22151.6	24923.3	24837.4	23013.2
4	23065.2	25539.1	25413.6	23985.2
5	23978.8	26154.9	25989.8	24957.2
6	24892.4	26770.7	26566	25929.2
7	25806	27386.5	27142.2	26901.2
8	26719.6	28002.3	27718.4	27873.2
9	27633.2	28618.1	28294.6	28845.2
10	28546.8	29233.9	28870.8	29817.2

Tableau 12. Termes vibroniques pour les niveaux $v=0$ à 10 pour les états $B^3\Sigma^+$ et $C^3\Pi$ d'après les références [6, 28]

Il faut, cependant, garder à l'esprit que les énergies de ces niveaux vibrationnels sont obtenues sur la base des calculs *ab-initio* et que les conclusions que l'on en tire n'ont qu'une valeur qualitative.

D'autre part, dans le sous-chapitre précédent, nous avons vu que l'allure des courbes représentant la variation de A_v et $\Delta G_{v+1/2}$ avec le nombre quantique de vibration semble indiquer un comportement anormal pour $v=0$. Ce fait peut se corrélérer avec la prédiction d'un croisement entre la courbe de potentiel de l'état $^3\Sigma^+$ et celle de l'état $^3\Pi$ à proximité de la distance d'équilibre de l'état $^3\Pi$, donc à proximité du niveau vibrationnel $v=0$. Dans un tel cas, le niveau $v=0$ risque d'être fortement perturbé et par conséquent, déplacé en énergie par rapport à sa position non-perturbée. Alors, les constantes T_e , ω_e , $\omega_x e$, $\omega_y e$ calculées en prenant en compte ce niveau seront forcément "contaminées" par la perturbation. Une courbe $\Delta G_{v+1/2}$ présentant une allure très semblable à celle de la *Figure 12(a)* a été obtenue pour l'état $^1\Sigma$ de AgH [22], sa courbure inattendue étant due à un croisement évité avec un autre état de même symétrie.

La présomption d'une interaction entre les états $^3\Pi$ et $^3\Sigma^+$ semble justifiée, mais le problème à traiter est compliqué d'autant qu'un croisement évité de l'état $B^3\Sigma^+$ ($\dots 5\sigma^2 6\sigma 7\sigma 2\pi^4$) avec un autre état $^3\Sigma^+$ ($\dots 5\sigma^2 6\sigma^2 7\sigma^2 2\pi 3\pi$) a été prédit [6] à partir d'une distance internucléaire $R > 4.0$ u.a..

Dans ces conditions une analyse de la perturbation des valeurs des constantes moléculaires, suivie par un traitement de déperturbation, paraît difficilement possible avec les seules données dont nous disposons.

5.3.4. La composante F_3 ($C^3\Pi_0$) ?

On peut enfin se poser la question : Pourquoi n'arrive-t-on pas à identifier sans ambiguïté la transition $C^3\Pi_0 - X^3\Pi_0$? A priori, les premiers niveaux rotationnels du sous-état $C^3\Pi_0$ devraient être peuplés, car nous avons observé des transitions provenant des niveaux rotationnels des sous-états $^3\Pi_2$ et $^3\Pi_1$, se situant dans la même région énergétique.

On sait que les niveaux rotationnels des sous-états $^3\Pi_0$, $^3\Pi_1$, $^3\Pi_2$ (dans un cas (a) de Hund) présentent un dédoublement des niveaux de parité e et f , proportionnel aux combinaisons des constantes de dédoublement Λ : $\alpha_v + p_v + q_v$, $p_v + 2q_v$ et respectivement, q_v [21] (§2.4). Par conséquent, le dédoublement le plus significatif apparaît pour les sous-états $^3\Pi_0$,

tandis que pour les sous-états ${}^3\Pi_2$ il n'est observable qu'aux grandes valeurs de J et avec des enregistrements à très haute résolution.

Le dédoublement Λ pour l'état fondamental $X^3\Pi$ a été déjà mesuré pour les niveaux $v''=0$ et $v''=1$ [8, 9, 11, 17]. Ainsi, à partir de ces constantes déterminées dans la référence [17] pour $v''=0$ nous avons estimé les dédoublements attendus pour le domaine des nombres quantiques de rotation intervenant dans les transitions identifiées dans notre spectre. Lorsque pour la composante ${}^3\Pi_0$, le dédoublement atteint environ 1.8 cm^{-1} dès $J=0$, pour les composantes ${}^3\Pi_1$ et ${}^3\Pi_2$, il vaudra seulement environ 0.1 cm^{-1} à $J=15$ et respectivement, environ 0.001 cm^{-1} à $J=20$. Puisque sa valeur est inversement proportionnelle à l'écart énergétique entre l'état Π et les états Σ [21], pour l'état fondamental $X^3\Pi$ de SiC, la plus grande contribution est due à l'interaction avec l'état le plus proche, $A^3\Sigma^-$.

Dans la limite de notre résolution, nous n'avons pas identifié de raies dédoublées ou élargies dans notre spectre. Pour la sous-bande ${}^3\Pi_1 - {}^3\Pi_1$, en fonction des signes et grandeurs des dédoublements des deux sous-états, un tel effet peut se manifester. Cependant, il ne faut pas oublier que la composante F_2 de l'état supérieur semble être fortement perturbée, mais si le perturbateur est l'état ${}^3\Sigma_1^+$, les deux niveaux e et f seront affectés.

Maintenant, en ce qui concerne, le sous-état ${}^3\Pi_0$, il peut subir aussi, par l'intermédiaire de l'opérateur spin-orbite, une interaction avec l'état ${}^3\Sigma^+$. En revanche, cette fois-ci seulement les niveaux de parité f seront perturbés, car le sous-état avec lequel il interagit, ${}^3\Sigma_0^+$, ne présente que des niveaux de parité f . On peut alors imaginer que, même dans la situation pour laquelle on ne devrait pas observer de dédoublements de raies dans cette sous-bande, il peut en apparaître suite à cette perturbation. Dans ce cas, les raies qui se dédoublent deviennent d'une part deux fois plus faibles et sont d'autre part déplacées par rapport aux positions attendues. Cela pourrait être une raison à la difficulté de proposer une identification catégorique de cette sous-bande sous la réserve que les suppositions faites sur l'état $C^3\Pi$ soient vérifiées.

REFERENCES

- [1] P. F. Bernath, S. A. Rogers, L. C. O'Brien, C. R. Brazier, *Phys.Rev. Lett.* **60** (3), 197 (1988)
- [2] B. L. Lutz, J. A. Ryan, *Astrophys. J.* **194**, 753 (1974)
- [3] P. J. Bruna, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *J. Chem. Phys.* **72** (10), 5437 (1980)
- [4] D. L. Cooper, *Astrophys. J.* **265**, 808 (1983)
- [5] C. McMichael Rohlffing, R. L. Martin, *J. Phys. Chem.* **90**, 2043 (1986)
- [6] M. Larsson, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **19**, L261 (1986)
- [7] C. W. Bauschlicher, Jr. and S. R. Langhoff, *J. Chem. Phys.* **87** (5), 2919 (1987)
- [8] C. R. Brazier, L. C. O'Brien, P. F. Bernath, *J. Chem. Phys.* **91** (12), 7384 (1989)
- [9] J. Cernicharo, C. A. Gottlieb, M. Guélin, P. Thaddeus, J. M. Vrtilék, *Astrophys. J.* **341**, L25, (1989)
- [10] C. A. Gottlieb, J. M. Vrtilék, P. Thaddeus, *Astrophys. J.* **343**, L29 (1989)
- [11] R. Mollaaghababa, C. A. Gottlieb, J. M. Vrtilék, P. Thaddeus, *Astrophys. J.* **352**, L21 (1990)
- [12] R. Mollaaghababa, C. A. Gottlieb, P. Thaddeus, *J. Chem. Phys.* **98** (2), 968 (1993)
- [13] M. Ebben, M. Drabbels, J. J. ter Meulen, *Chem. Phys. Lett.* **176**, 404 (1991)
- [14] M. Ebben, M. Drabbels, J. J. ter Meulen, *J. Chem. Phys.* **95** (4), 2292 (1991)
- [15] T. J. Butenhoff, E. A. Rohlffing, *J. Chem. Phys.* **95** (6), 3939 (1991)
- [16] M. Grutter, P. Freivogel, J. P. Maier, *J. Phys. Chem. A* **101**, 275 (1997)
- [17] M. Wienkoop, P. Mürtz, P. C. Schumann, M. Havenith, W. Urban, *Chem. Phys.* **225**, 17 (1997)
- [18] D. Cossart, M. Elhanine, *Chem. Phys. Lett.* **285**, 83 (1998)
- [19] M. N. Deo, communication privée
- [20] J. M. Brown, J. T. Hougen, K. P. Huber, J. W. C. Johns, I. Kopp, H. Lefevre-Brion, D. A. Ramsay, J. Rostas, R. N. Zare, *J. Mol. Spectrosc.* **55**, 500 (1975)
- [21] J. M. Brown, A. J. Merer, *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 488 (1979)
- [22] G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure : I. Spectra of Diatomic Molecules.", D. Van Nostrand Co., Princeton (1950)
- [23] D. L. Albritton, A. L. Schmeltekopf, R. N. Zare, "Molecular Spectroscopy : Modern Research II", Academic Press, New York (1976)

- [24] P. Caubet, G. Dorthe, *Chem. Phys. Lett.* **218**, 529 (1994)
- [25] M. Douay, R. Nietmann, P. F. Bernath, *J. Mol. Spectrosc.* **131**(2), 261 (1988)
- [26] S. Stamou, D. Mataras, D. Rapakoulis, *Chem. Phys.* **218**, 57 (1997)
- [27] H. Lefebvre-Brion, R. W. Field "Perturbations in the Spectre of Diatomic Molecules", Academic Press, Orlando (1986)
- [28] J. M. Robbe, communication privée
- [29] F. Müller-Plathe, L. Laaksonen, *Chem. Phys. Lett.* **160** (2), 175 (1989)
- [30] J. L. M. Martin, J. P. Francois, R. Gijbels, *J. Chem. Phys.* **92** (11), 6655 (1990)
- [31] D. McLean, B. Liu, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **97** (11), 8459 (1992)
- [32] K. P. Huber, G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure : IV. Constants of Diatomic Molecules", van Nostrand Reinhold Co., New York (1979)
- [33] S. P. Davis, J. W. Brault, *J. Opt. Soc. Am. B* **4** (1), 20 (1987)
- [34] F. L. Sefyani, J. Schamps, *Astrophys. J.* **434** (2), 816 (1994)



Spectroscopie
du
Radical HCSi

1. Introduction

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le premier chapitre, ce radical a une importance potentielle pour l'astrophysique. Malgré cela, très peu d'études théoriques et expérimentales lui ont été dédiées, tandis que le radical isovalent C_2H a reçu considérablement plus d'intérêt spectroscopique. Outre son importance astrophysique, HCSi constitue un bon candidat pour l'étude théorique des réactions d'isomérisations, car pour la classe des molécules de type HAB à laquelle il appartient, la réaction d'isomérisation peut être étudiée comme un simple transfert de l'atome d'hydrogène d'une extrémité à l'autre de la molécule AB. C'est d'ailleurs cette importance théorique qui a ouvert un champ d'intérêt pour ce radical.

Le travail mené antérieurement à notre étude sur ce radical et son isomère consiste en deux études théoriques [1, 2, 3] qui, suite à des calculs *ab-initio*, ont déterminé leurs structures électroniques et leurs géométries dans les divers états électroniques, suivi par des expériences d'absorption en matrices [4, 5] qui mettent en évidence le mode d'élongation de la liaison C-Si et une transition électronique sur le premier état excité.

En utilisant la méthode MRD-CI (MultiReferences Double excitation Configuration Interaction) sur une base d'orbitales atomiques (AO) appropriées, Buenker et al. [1] établissent les courbes de potentiel pour les états fondamentaux et les premiers états excités des deux isomères, ainsi que les géométries correspondantes. Suite à ces calculs, ils obtiennent que les deux isomères, HCSi et HSiC, ont des géométries linéaires pour les états électronique étudiés, ainsi que la même symétrie $^2\Pi$ pour les états fondamentaux et $^2\Sigma^+$ pour les premiers états excités situés à 10107.9 cm^{-1} (28.9 kcal/mol) et respectivement, 1993.6 cm^{-1} (5.7 kcal/mol) au-dessus des états fondamentaux. De surcroît, dans leur étude, ils concluent que, HCSi est l'isomère le plus stable et que l'état fondamental de HSiC a une énergie de 21475 cm^{-1} (61.4 kcal/mol).

La deuxième étude *ab-initio* sur les structures électroniques et les géométries moléculaires de HCSi et son isomère est menée par Robbe et al. [2,3], qui fournissent aussi

quelques valeurs des paramètres moléculaires. En faisant des calculs au niveau MR-CI pour l'isomère HCSi, ils produisent des résultats semblables à ceux obtenus auparavant, c'est-à-dire, la même géométrie et symétrie pour les deux états électroniques étudiés et une valeur de 12200 cm^{-1} pour l'énergie de l'état excité. En revanche, pour l'isomère HSiC, les calculs MR-CI montrent que la structure de symétrie ${}^2A'$, la plus stable de l'isomère, correspond à une géométrie courbée. Les valeurs des angles et des distances internucléaires à l'équilibre sont déterminées pour tous les états électroniques calculés des deux isomères. Un ensemble des paramètres moléculaires est calculé pour le niveau fondamental du radical HCSi. De surcroît, une approche variationnelle au-delà de l'approximation Born-Oppenheimer est appliquée aux potentiels de l'état fondamental pour calculer les niveaux vibroniques de symétrie ${}^2\Pi$ et ${}^2\Sigma^+$, jusqu'à 4000 cm^{-1} .

Dans un sous-chapitre suivant nous allons pouvoir remarquer le bon accord de ces derniers résultats théoriques avec les valeurs que nous avons déterminées expérimentalement. En sachant que ces calculs *ab-initio* ont été faits avant la détection expérimentale, on peut d'autant plus apprécier l'excellente qualité de ceux-ci.

La première détection et identification expérimentale du radical HCSi a été réalisée dans une expérience d'absorption en matrice d'argon [4]. Des produits de la photolyse VUV, par la radiation Lyman α (121 nm) de l'hydrogène, d'un mélange de SiH_4 et CH_4 ont été condensés à une température de 10 K, dans une matrice d'argon. Dans la région spectrale de 600-3500 cm^{-1} , plusieurs structures sont attribuées à la transition connectant les niveaux vibrationnels (000) et (100) de l'état fondamental de HCSi et de ses espèces isotopiques. La bonne concordance des déplacements isotopiques, calculés par la méthode *ab-initio* CCSD(T) (Coupled Cluster with Single, Double and partial inclusion of Triple excitation), avec les valeurs expérimentales, confirme cette attribution, ainsi que la valeur de 1010.4 cm^{-1} pour la fréquence d'élongation de la liaison C-Si.

Au même moment que ces expériences d'absorption dans des matrices d'argon furent réalisées, nous avons obtenu pour la première fois en phase gazeuse un spectre d'émission du radical HCSi [21]. Ce spectre est constitué de trois bandes : (100)-(000), (000)-(000), (000)-(100) que nous avons attribuées à la transition électronique $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$, jamais identifiée auparavant.

En fait, la transition électronique de HCSi que nous avons étudiée a été détectée pour la première fois [5] dans un spectre d'absorption d'une matrice de Ne piégeant des anions SiC⁻. En bombardant une cible de carbure de silicium (SiC) avec un faisceau de cations de césium (Cs⁺) ayant une énergie de 1KeV, des agrégats anioniques de SiC ont été produits. Ensuite, par le biais d'une sélection en masse, les anions SiC⁻ ont été condensés en excès de néon, à une température de 5 K et neutralisés par le photodétachement des électrons avec une lampe à mercure. Les spectres enregistrés dans la région 10000-15000 cm⁻¹ présentent une progression de quatre bandes vibrationnelles, dont les origines sont : 11749 cm⁻¹, 12919 cm⁻¹, 14076 cm⁻¹, 15227 cm⁻¹. Malgré le grand désaccord énergétique, l'état électronique B³Σ⁺ étant prévu par les calculs *ab-initio* [3, 6] vers 18900 cm⁻¹, celles-ci ont été attribuées aux bandes 0-0, 1-0, 2-0, 3-0 de la transition B³Σ⁺-X³Π du radical SiC. L'intervalle énergétique entre les deux premiers niveaux vibrationnels ($\Delta G'_{1/2}=1170$ cm⁻¹) de l'état électronique excité est en bon accord avec notre valeur déduite de l'analyse du spectre d'émission du radical HCSi en phase gazeuse.

Récemment, des études de fluorescence induite par laser couplée à une décharge pulsée dans le tétraméthylsilane (TMS) [7] ont permis d'observer plusieurs bandes de la transition A²Σ⁺-X²Π et confirment les valeurs des constantes que nous avons déterminées pour la bande (000)-(000).

On peut remarquer que les deux études *ab-initio* indiquent que l'isomère le plus stable, et donc, favorisé pour la détection expérimentale, est le radical HCSi. D'ailleurs, cela a été confirmé par les expériences effectuées en matrice et en phase gazeuse, qui mettent en évidence la bonne concordance entre les résultats théoriques et les résultats expérimentaux.

2. Rappels théoriques sur les molécules polyatomiques linéaires

Dans cette section nous allons faire quelques rappels théoriques sur la structure énergétique des systèmes moléculaires polyatomiques linéaires, plus spécifiquement sur la structure vibrationnelle et rotationnelle de ceux-ci.

2.1. Vibrations et niveaux vibrationnels. Moments angulaires vibroniques.

Une molécule polyatomique formée par N atomes présente $3N-5$ ou $3N-6$ modes normaux de vibrations selon que sa géométrie est linéaire ou non-linéaire. Donc, pour une molécule triatomique linéaire, il existe 4 modes normaux de vibrations : ν_1 , ν_2 (désigne deux modes dégénérés ν_{2a} , ν_{2b}) et ν_3 . Le mode ν_1 correspond à la vibration d'élongation symétrique et ν_3 à l'élongation asymétrique, tandis que le mode ν_2 correspond aux vibrations de pliage pour lesquelles les noyaux vibrent perpendiculairement à l'axe internucléaire (*Figure 1*).

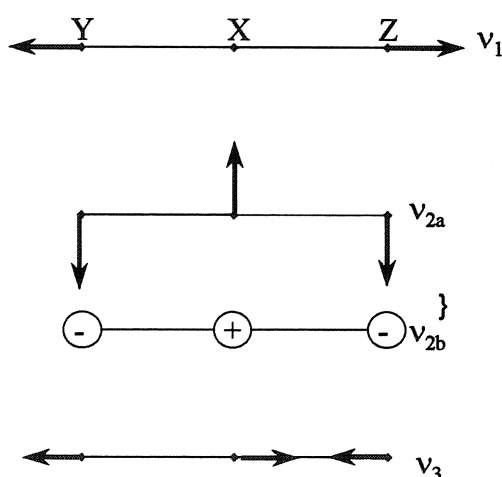


Figure 1. Les modes de vibrations d'une molécule triatomique linéaire

Puisque ces dernières vibrations, perpendiculaires à l'axe moléculaire (et en particulier, contenues dans deux plans perpendiculaires un par rapport à l'autre), sont équivalentes, ce mode est doublement dégénéré. Par rapport à l'inversion des noyaux, on peut dire de façon générale que, les modes d'élongations, ν_1, ν_3 , ont une symétrie σ^+ , le mode de pliage ayant une symétrie π .

Dans l'approximation harmonique, l'énergie vibrationnelle d'une molécule polyatomique s'écrit :

$$G(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots) = \sum_i \omega_i \left(\nu_i + \frac{d_i}{2} \right) \quad (1)$$

où ω_i est la fréquence de vibration (exprimée en cm^{-1}) du mode de vibration ν_i , ν_i représente le nombre quantique de vibration et d_i est égal à 1 pour les états non-dégénérés et 2 pour les états doublement dégénérés.

Si maintenant, on prend en compte l'interaction des différents modes de vibration et les contributions anharmoniques, l'expression de l'énergie totale de vibration devient :

$$G(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots) = \sum_i \omega_i \left(\nu_i + \frac{d_i}{2} \right) + \sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik} \left(\nu_i + \frac{d_i}{2} \right) \left(\nu_{ki} + \frac{d_k}{2} \right) + \dots + \sum_i \sum_{k \geq i} g_{ik} l_i l_k \quad (2)$$

où x_{ik} et g_{ik} sont les constantes d'anharmonicité. Par contre, cette formule ne décrit plus bien la structure des niveaux vibrationnels en présence des perturbations vibrationnelles, comme par exemple, les perturbations dues aux résonances de Fermi (les perturbations de Fermi apparaissent entre deux niveaux vibrationnels de même symétrie qui sont proches en énergie).

Le dernier terme dans la formule (2) peut être non nul seulement pour les vibrations dégénérées, car il est dû à l'existence d'un moment angulaire vibrationnel, \vec{G} , dont la composante sur l'axe internucléaire, z , a pour valeurs propres les quantités $l_i \hbar / 2\pi$, avec $l_i = \nu_i, \nu_i - 2, \nu_i - 4, \dots, 1$ ou 0 . Exprimée en coordonnées polaires dans le repère moléculaire, la projection sur l'axe internucléaire, $G_z \left(G_z = -\frac{\partial}{\partial \chi} \right)$, où χ est l'angle d'Euler, est formellement identique au moment angulaire de rotation autour de l'axe z de la molécule non-linéaire, J_z . Autrement dit, lorsqu'on passe de la molécule triatomique linéaire à la molécule pliée, il y a une conversion de degré de liberté de vibration en degré de liberté de rotation : le mode ν_2 n'est plus dégénéré, et le mouvement de rotation autour de l'axe z devient possible.

Dans le cadre de l'approximation Born-Oppenheimer on peut définir des niveaux vibroniques : tous les niveaux vibrationnels d'un état électronique, et l'énergie vibronique correspondante comme la somme de l'énergie électronique et de l'énergie vibrationnelle :

$$E_{ev} = E_e + E_v. \quad (3)$$

Dans les états électroniques dégénérés, le moment angulaire vibrationnel est couplé au moment angulaire électronique avec lequel il forme une résultante appelée moment angulaire vibronique, K . Les valeurs propres du moment angulaire vibronique sont données par les quantités $Kh/2\pi$ où $K = |\pm A \pm I|$. Le nombre quantique $I \left(I = \left| \sum_i (\pm I_i) \right| \right)$ rend compte de toutes les vibrations dégénérées. En conséquence, le nombre quantique vibronique prends les valeurs : $K=0, 1, 2, \dots$ qui correspondent aux états vibroniques de symétries : $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$. Les signes \pm indiquent les deux orientations possibles de ces moments angulaires par rapport à l'axe internucléaire z . Dans la *Figure 2* nous avons illustré la structure des niveaux vibroniques pour des états électroniques Σ et Π .

De surcroît, on peut définir un moment angulaire vibronique incluant le spin électronique, P , pour les états dont le moment angulaire de spin est couplé au moment angulaire orbital, en étant la résultante du moment angulaire électronique total, Ω ($\Omega = |A + \Sigma|$) et du moment angulaire vibrationnel, \vec{I} . Le moment angulaire vibronique est caractérisé par le nombre quantique $P = |\pm \Omega \pm I|$. Toutefois, pour des interactions spin-orbite qui ne sont pas très fortes, pour la classification de l'ensemble des niveaux vibroniques on utilise toujours le nombre quantique K , tandis que le nombre quantique P est employé seulement pour individualiser les niveaux d'une certaine composante de spin.

2.2. Les fonctions d'onde vibroniques et les espèces vibroniques

A l'équilibre ($Q=0$), les fonctions d'onde associées aux valeurs propres E_{ev} sont données par le produit :

$$\Psi_{ev} = \Psi_e(q, Q=0)\Psi_v(Q), \quad (4)$$

où q et Q sont respectivement, les coordonnées électroniques et vibrationnelles. Alors, les symétries des fonctions d'onde vibroniques sont obtenues en faisant le produit direct des symétries des fonctions d'onde Ψ_e et Ψ_v . Donc, les espèces vibroniques doivent appartenir à

une des espèces (représentations) du groupe ponctuel de symétrie auquel appartient la molécule dans la conformation d'équilibre. Pour les vibrations dégénérées ($l \neq 0$, vibrations de pliage), il existe plusieurs espèces vibroniques issues d'une combinaison des espèces électroniques et vibrationnelles. Celles-ci correspondent aux diverses valeurs de l et à l'ordre zéro ont la même énergie (Figure 2).

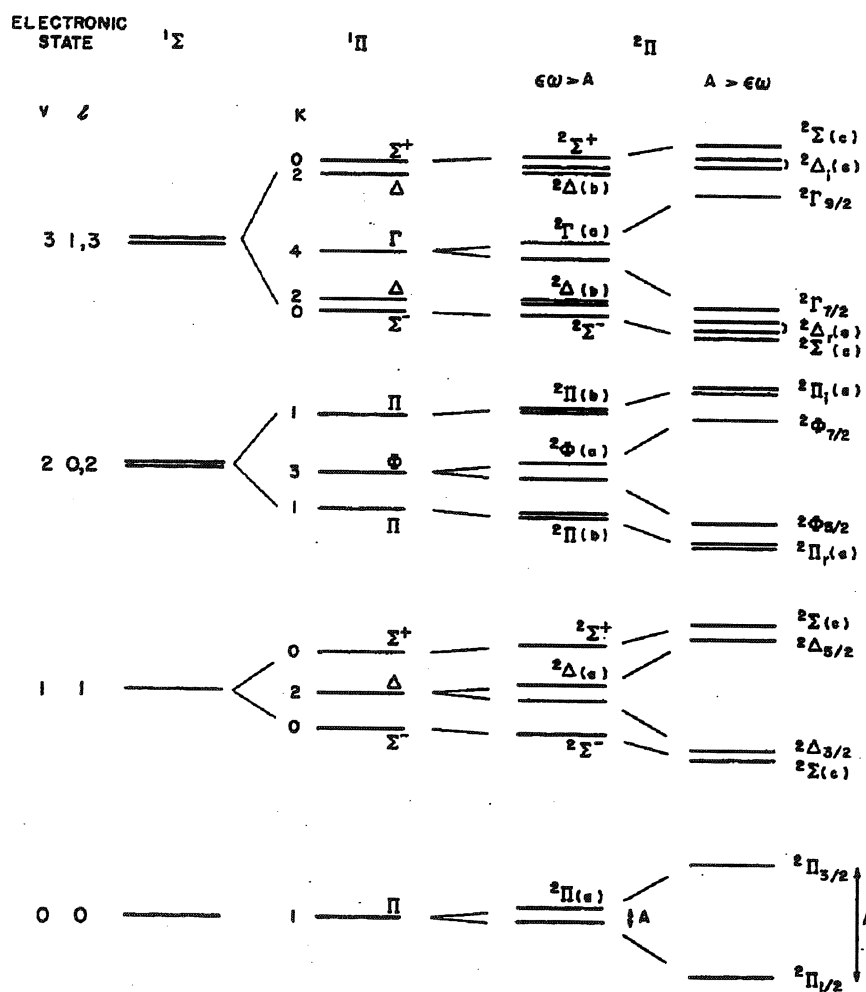


Figure 2. La structure des niveaux vibroniques pour des états électroniques Σ et Π

2.3. Niveaux rotationnels. Interaction rotation-vibration.

Les niveaux rotationnels des états vibrationnels non-dégénérés sont décrits par la même formule employée pour les molécules diatomiques :

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (5)$$

En revanche, pour les niveaux vibrationnels dégénérés, la formule ci-dessus se modifie ainsi :

$$F_v(J) = B_v [J(J+1) - l_i^2] + \dots \quad (6)$$

Toutefois, le terme $-B_v l_i^2$, constant pour un niveau vibrationnel, est souvent inclus dans l'énergie vibrationnelle. On réobtient alors exactement la formule des niveaux non-dégénérés et des molécules diatomiques.

Cette fois-ci, la dépendance de la constante rotationnelle B_v avec le nombre quantique de vibration v , doit tenir compte de tous les modes de vibrations :

$$B_v = B_e - \sum_i \alpha_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) + \dots \quad (7)$$

où $d_i=1$ ou 2 , B_e est la constante rotationnelle à l'équilibre et les constantes rotationnelles α_i prennent des valeurs différentes pour chaque mode de vibration.

En ce qui concerne, les interactions entre le mouvement de rotation et le moment angulaire de spin électronique (spin-rotation) et les interactions entre le mouvement de rotation et le moment orbital angulaire des électrons, Λ , (le dédoublement Λ) on peut les décrire avec les mêmes formules utilisées pour le cas de la molécule diatomique (§2.2 de la partie consacrée à SiC).

Par ailleurs, pour les états vibroniques dégénérés avec des valeurs non nulles pour le nombre quantique l_i , l'interaction du moment angulaire vibrationnel avec le mouvement de rotation détermine l'apparition d'un effet similaire au dédoublement Λ , appelé *l-type doubling*. Pour un état vibronique de symétrie Π , le dédoublement de type l est décrit par la même formule que le dédoublement Λ :

$$\Delta v = q_i J(J+1) \quad (8)$$

où la constante de dédoublement, q_i , qui est en générale plus grande que la constante q de dédoublement Λ , est donnée de façon générale par la formule :

$$q_i = \frac{B_e^2}{\omega_i} \left(1 + 4 \sum_k \frac{\zeta_{ik}^2 \omega_i^2}{\omega_k^2 - \omega_i^2} \right) (v_i + 1) \quad (9)$$

où ζ_{ik} représente les coefficients Coriolis qui interviennent lors d'une interaction entre deux modes de vibration de symétries différentes, très proches en énergie. La somme sur k , prend en compte tous les niveaux avec lesquels le niveau ω_i interagit par le biais de l'interaction de Coriolis.

Comme c'est le cas des molécules diatomiques, cet effet est plus important pour les états Π . Le voisinage des états Σ , détermine l'apparition de *l-type résonance* dans les états électroniques Δ .

2.4. Interaction vibronique. Effet Renner-Teller

2.4.1. La nature physique de l'effet Renner-Teller

Une molécule parfaitement linéaire possède une symétrie cylindrique qui détermine la dégénérescence des états électroniques dont les fonctions d'onde sont des vecteurs orthogonaux. En analogie avec un point de vue classique, on peut imaginer que ces deux fonctions d'onde orthogonales correspondent à des mouvements circulaires de l'électron autour de l'axe de la molécule dans les deux sens.

Pour lever cette dégénérescence, il "suffit de plier" la molécule, car la nouvelle disposition des charges nucléaires détermine l'apparition d'un moment électrostatique multipolaire qui perturbera les mouvements électroniques. On aura donc, un couplage du mouvement électronique à la configuration instantanée de la molécule. Ainsi, les deux fonctions potentielles associées présenteront des comportements différents avec le pliage de la molécule comme dans la *Figure 3*, elles ne seront donc plus dégénérées. Ce couplage entre le moment angulaire électronique, \vec{L} , et le moment angulaire vibrationnel, \vec{G} , porte le nom de couplage vibronique ou effet Renner-Teller.

Pour des couplages vibroniques plus forts, les deux courbes de potentiel deviendront comme dans la *Figure 3b*. La courbe V correspond à une géométrie linéaire, tandis que V' correspond à une géométrie pliée, parce qu'elle atteint un premier minimum pour $\rho < 0$ et un second pour $\rho > 0$, ρ étant la coordonnée associée au mouvement de pliage. Dans ce cas,

l'approximation Born-Oppenheimer ne sera plus valable, car sur la *Figure 3b* on trouve des régions sur les courbes de potentiel pour lesquelles l'espacement vibrationnel sera plus grand que l'intervalle énergétique électronique.

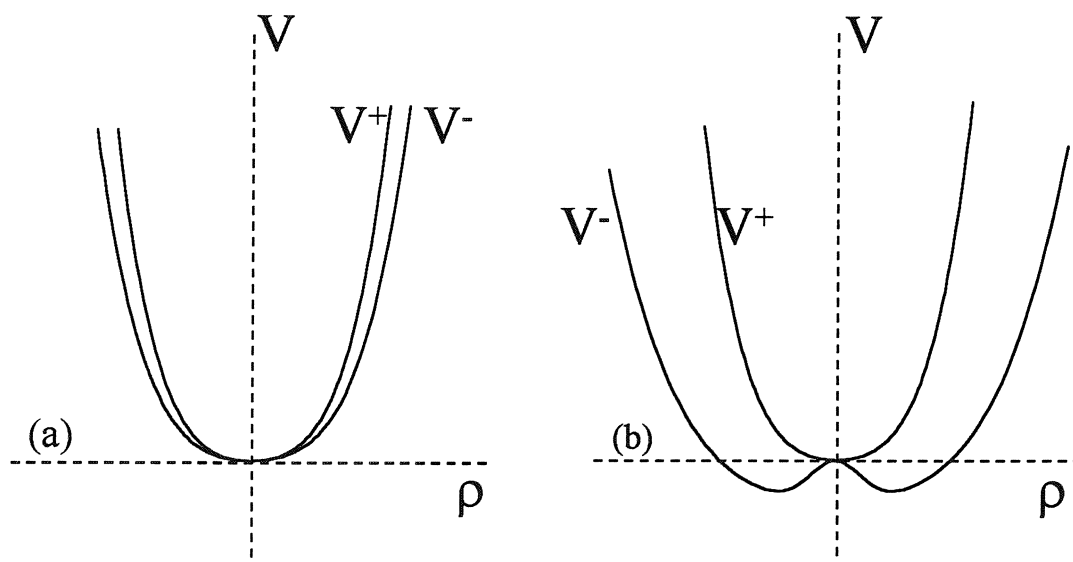


Figure 3. Les fonctions potentielles pour la vibration de pliage des états électroniques Π d'une molécule triatomique linéaire.

(a) interaction vibroniques faibles

(b) interactions vibroniques fortes

Dans une approximation d'ordre zéro, en absence de l'interaction vibronique, les deux courbes de potentiel non-dégénérées, V^+ et V^- , peuvent être représentées par un développement en série en fonction de la coordonnée de pliage, ρ :

$$V^0 = a\rho^2 + b\rho^4 + \dots \quad (10)$$

La séparation entre les deux composantes, appelées composantes Renner-Teller, peut être représentée de la même façon :

$$V^+ - V^- = \alpha\rho^2 + \beta\rho^4 + \dots \quad (11)$$

Pour $\frac{1}{2}\alpha > a$ la courbe V^- a l'aspect représenté dans la *Figure 3b*. Le rapport $\epsilon = \frac{\alpha}{2a}$ est

appelé constante Renner-Teller et caractérise la grandeur du couplage vibronique.

2.4.2. Interaction vibronique pour les états doublet

Il faut maintenant déterminer l'effet du couplage vibronique sur les niveaux vibrationnels de pliage. Renner [8] a montré que seuls les niveaux vibroniques de symétrie Σ peuvent être attribués sans ambiguïté à l'une ou l'autre des deux courbes de potentiel, tandis que les niveaux de symétrie Π , Δ ,... appartiennent aux deux.

Puisque l'état fondamental du radical HCSi est de symétrie ${}^2\Pi$, on se contentera ici de discuter seulement sur les modifications induites par l'effet Renner-Teller dans la structure énergétique des niveaux vibroniques des états électroniques doublet.

Pople [9] fut le premier à tenir compte du spin électronique dans ses calculs sur l'interaction vibronique. Ses résultats ont été corrigés par Hougen [10] qui propose les formules mathématiques suivantes [20] pour la description du comportement des niveaux vibroniques en fonction du nombre quantique K :

- pour $K=v_2+1$ (niveau unique)

$$G\left(v_2, K, \pm \frac{1}{2}\right) = \omega_2(v_2 + 1) \pm \frac{1}{2}A - \frac{1}{8}\epsilon^2 \omega_2 K(K + 1) \quad (12)$$

(la quantité $\pm \frac{1}{2}$ représente les deux valeurs du nombre quantique de spin Σ)

- pour $K < v_2 + 1$

$$G^+\left(v_2, K, \pm \frac{1}{2}\right) = \omega_2\left(1 - \frac{1}{8}\epsilon^2\right)(v_2 + 1) + \frac{1}{2}A_{v_2, K}^* \mp \frac{\epsilon^2 A \omega_2 K (v_2 + 1)}{8A_{v_2, K}^*} \quad (13)$$

$$G^-\left(v_2, K, \pm \frac{1}{2}\right) = \omega_2\left(1 - \frac{1}{8}\epsilon^2\right)(v_2 + 1) - \frac{1}{2}A_{v_2, K}^* \pm \frac{\epsilon^2 A \omega_2 K (v_2 + 1)}{8A_{v_2, K}^*} \quad (14)$$

où $A_{v_2, K}^*$ représente la constante spin-orbite modifiée par l'interaction vibronique qui prend les valeurs :

$$A_{v_2, K}^* = \sqrt{A^2 + \epsilon^2 \omega_2^2 [(v_2 + 1)^2 - K^2]} \quad (15)$$

Ces niveaux vibroniques sont illustrés dans le diagramme d'énergies, *Figure 4*, en corrélation avec les niveaux vibroniques en absence de l'effet Renner-Teller, mais en considérant l'interaction spin-orbite ou inversement.

On peut remarquer dans la *Figure 4* que la prise en compte de l'effet Renner-Teller, pour un état avec une constante spin-orbite raisonnablement grande détermine une augmentation importante dans la séparation des deux composantes vibroniques seulement pour les niveaux avec $K < v_2 + 1$. Si la constante spin-orbite reste plus petite que la quantité $\epsilon \omega_2$, l'énergie vibronique de ces niveaux se simplifie de la façon suivante :

$$G^+\left(v_2, K, \pm \frac{1}{2}\right) = \omega_2 \left(1 - \frac{1}{8} \epsilon^2\right) (v_2 + 1) + \frac{1}{2} \epsilon \omega_2 \sqrt{(v_2 + 1)^2 - K^2} \mp \frac{\epsilon AK(v_2 + 1)}{8\sqrt{(v_2 + 1)^2 - K^2}} \quad (16)$$

$$G^-\left(v_2, K, \pm \frac{1}{2}\right) = \omega_2 \left(1 - \frac{1}{8} \epsilon^2\right) (v_2 + 1) - \frac{1}{2} \epsilon \omega_2 \sqrt{(v_2 + 1)^2 - K^2} \pm \frac{\epsilon AK(v_2 + 1)}{8\sqrt{(v_2 + 1)^2 - K^2}} \quad (17).$$

Si on regarde maintenant ce qui se passe lorsqu'on superpose l'interaction spin-orbite au couplage vibronique, on constate que cette fois-ci la corrélation des niveaux peut être faite de deux façons (*Figure 4*) : les niveaux en coïncidence corrélerent soit avec les niveaux de la même composante, soit avec les niveaux correspondant à des composantes différentes.

En ce qui concerne les états de symétrie ${}^2\Sigma$ ($K=0$), la présence simultanée de l'interaction vibronique et de l'interaction spin-orbite détermine la répulsion des deux composantes vibroniques à une distance égale à $A_{v_2, K=0}^* = \sqrt{A^2 + \epsilon^2 \omega_2^2 (v_2 + 1)^2}$.

3. Perturbations

Reconnaître une perturbation.

En général, les perturbations dans la structure fine d'une bande vibrationnelle sont repérables par l'apparition d'irrégularités locales dans les développements des branches qui se manifestent sous la forme de déplacements des raies, ou/et de modifications d'intensités des raies ou même, par l'apparition d'extra-raies (perturbations rotationnelles). Il existe pourtant, des perturbations qu'on peut repérer seulement lors de la détermination des paramètres moléculaires dont les valeurs seront affectées (perturbations vibrationnelles).

Pour les perturbations rotationnelles, ce sont les termes rotationnels qui seront affectés et ceci peut être illustré comme dans la *Figure 5a*.

Les perturbations vibrationnelles (*Figure 5b*) se manifestent par le déplacement global des niveaux en interactions, donc des irrégularités dans la structure des niveaux vibrationnels.

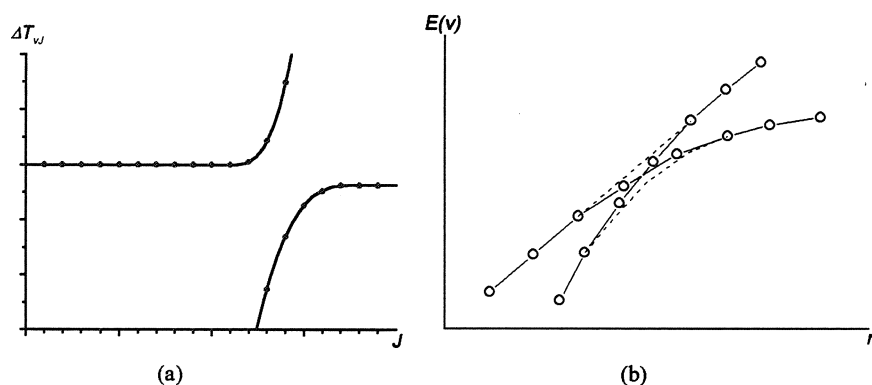


Figure 5. (a) : *Perturbation rotationnelle*

(b) : *Perturbation vibrationnelle*

Si l'on détecte une perturbation pour une certaine valeur de J dans la branche P , on doit l'observer aussi dans la branche R correspondante, $R(J)$ ou $R(J-2)$. En fonction de la raie pour laquelle on retrouve la perturbation, on déduit quel niveau est perturbé : le niveau inférieur pour $R(J)$ ou le niveau supérieur pour $R(J-2)$.

3.1. Considérations générales

On peut donc, définir la perturbation soit par une représentation physique intuitive, soit par une représentation matricielle. Intuitivement, on peut voir la perturbation comme une répulsion mutuelle entre deux niveaux proches en énergie. Par conséquent, les deux niveaux subissent un même décalage en énergie, mais, en sens contraire et qui est inversement proportionnel à la séparation entre ceux-ci. Dans la proximité de la perturbation, les niveaux vont s'emprunter réciproquement leurs caractéristiques. La fonction d'onde de chaque niveau perturbé deviendra un mélange des deux fonctions d'ondes initiales, il en est de même pour les énergies perturbées.

Pour avoir les énergies des niveaux perturbés il faut résoudre l'équation séculaire suivante :

$$\begin{vmatrix} E_1 - E & H'_{12} \\ H'_{12} & E_2 - E \end{vmatrix} = 0, \quad (18)$$

où E_1 et E_2 représentent les énergies non perturbées qui sont calculées dans l'approximation d'ordre zéro, tandis que E représente l'énergie perturbée par l'interaction H'_{12} ($H'_{12} = H'_{21}$ *, opérateur hermitique). Les solutions de cette équation :

$$E = \frac{1}{2}(E_1 + E_2) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4H'^2_{12}} \quad (19)$$

sont représentées dans la *Figure 6*. On obtient donc que la distance entre les niveaux perturbés au point du croisement, $E_1=E_2$, est approximativement égale à $2H'_{12}$ et cela nous permet de pouvoir estimer la grandeur de l'élément de perturbation, H'_{12} . D'une façon analogue, on peut déterminer les coefficients de mélange pour les nouvelles fonctions d'onde qui correspondent aux valeurs propres.

La relation (19) nous montre qu'une coïncidence énergétique entre deux niveaux ne suffit pas pour avoir des perturbations, car l'annulation du terme H'_{12} conduit aux mêmes valeurs E_1, E_2 , des énergies non perturbées. C'est, en fait, la valeur de l'élément de matrice $H'_{12} = \int \psi_1^* H_{12} \psi_2 d\tau$ qui détermine l'apparition et l'importance des perturbations. A partir des conditions de non annulation de cette intégrale on retrouve les règles de sélections :

- (1) $\Delta J=0$
- (2) $\Delta S=0$
- (3) $\Delta \Lambda=0, \pm 1$ ($\Delta \Lambda=0$ -perturbations homogènes, $\Delta \Lambda=\pm 1$ -perturbations hétérogènes)
 $\Delta \Omega=0, \pm 1$
- (4) $+ \leftrightarrow -$ (un état Σ^+ ne perturbe pas un état Σ^-)
- (5) $s \leftrightarrow a$
- (6) $e \leftrightarrow f$

En ce qui concerne les valeurs que le nombre quantique vibrationnel peut prendre, il faut que l'intégrale de recouvrement vibrationnel entre les deux niveaux proches en énergie soit raisonnablement grande. Plus physiquement, cela signifie qu'il faut que la transition d'un état à l'autre puisse se faire sans un grand changement des positions nucléaires, les niveaux vibrationnels se situant dans le voisinage d'un croisement des courbes de potentiel.

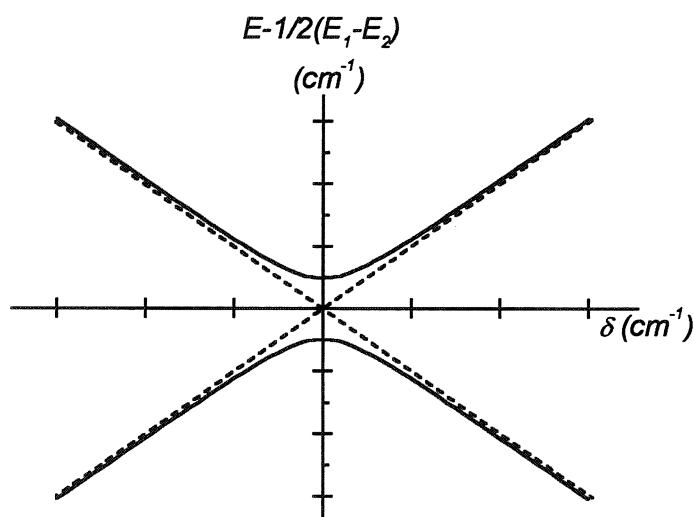


Figure 6. Comportement de deux niveaux d'énergie perturbés (traits continus) en fonction de la séparation entre les niveaux non-perturbés (traits pointillés).

3.2. Méthodes de déperturbation

L'objectif principal d'un traitement de déperturbation est la caractérisation quantitative du mécanisme de la perturbation, accompagnée de la détermination des paramètres de perturbation et des états perturbateurs.

Comme l'étude des perturbations suppose d'aller au-delà de l'approximation Born-Oppenheimer, le modèle de déperturbation implique l'utilisation de l'hamiltonien exact, H , qui contient l'hamiltonien d'interaction, H' , dans les éléments non-diagonaux. Le traitement de déperturbation consiste alors à diagonaliser l'hamiltonien exact dans la base des niveaux en interaction, états propres de H_0 . Un ajustement des énergies observées avec cet hamiltonien effectif fournit les constantes moléculaires déperturbées ainsi que les paramètres de perturbation.

Ce modèle doit décrire aussi bien les niveaux perturbés, ainsi que les niveaux non-perturbés. La qualité de l'ajustement, c'est-à-dire les écarts "observé-calculé", établit la crédibilité du modèle, réduit les mauvaises attributions des raies et permet d'étendre les attributions et même d'extrapoler et prédire les conséquences des perturbations sur d'autres niveaux.

4. Présentation du radical HCSi - résumé des calculs *ab-initio*

Nous allons maintenant faire une présentation générique du radical HCSi et de son isomère, HSiC, en résumant une partie des résultats des calculs *ab-initio* concernant sa géométrie et sa structure électronique.

L'atome d'hydrogène apporte un électron aux 8 électrons de valence, partagés entre le carbone et le silicium. Les 9 électrons de valence se distribuent sur les orbitales moléculaires pour donner les configurations électroniques correspondantes aux différents états électroniques dont la géométrie est linéaire ou pliée.

En ce qui concerne le radical HCSi, l'état fondamental et son premier état excité sont respectivement donnés par les configurations : $\dots 7\sigma^2 2\pi^3$ (état de symétrie ${}^2\Pi$) et, $\dots 7\sigma 2\pi^4$ (état de symétrie ${}^2\Sigma^+$). Tandis que le radical HCSi a une géométrie linéaire pour les deux états électroniques mentionnés, son isomère préfère plutôt une géométrie pliée pour l'état fondamental.

Dans la *Figure 7* nous présentons les géométries d'équilibre (distances internucléaires et angles de pliage) et le diagramme énergétique des états électroniques du radical HCSi, de l'état de transition et du radical HSiC, obtenues suite à des calculs *ab-initio* au niveau MR-CI [2].

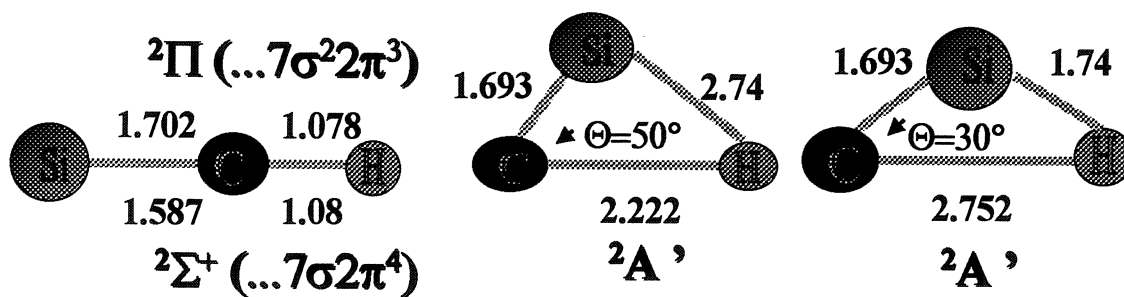
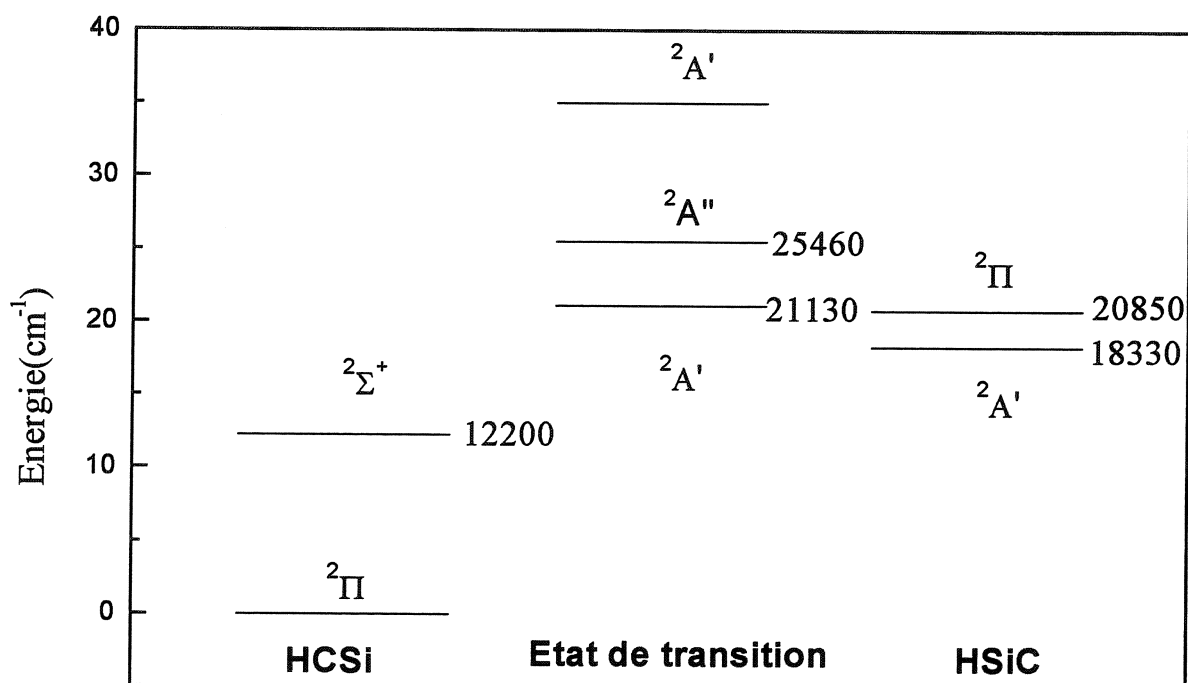


Figure 7. Etats électroniques et géométries du radical HCSi, de l'état de transition et de l'isomère HSiC.

5. Spectres obtenus

5.1. Conditions expérimentales

Le radical HCSi a été produit dans le même type de décharge que le radical SiC : une décharge de courant continu établie dans un tube de type Schüller. Les mêmes paramètres de travail pour les pressions et le courant ont été utilisés, car ils se sont avérés favorables à la production du radical.

Un spectre de l'émission provenant de la décharge a été enregistré sous vide dans une région spectrale de 9500 cm^{-1} à 13500 cm^{-1} et avec une résolution de 0.05 cm^{-1} .

Bien que moins denses dans cette région spectrale, la présence des raies étrangères reste aussi gênante. C'est pourquoi encore une fois, nous avons évité d'introduire d'autres espèces pour réaliser la calibration du spectre. Par exemple, l'introduction de l'argon (Ar) aurait peut être impliqué la pollution du spectre avec les bandes connues du radical ArH.

5.2. Transition $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ du radical HCSi

5.2.1. Description générale d'une transition de type $^2\Sigma^+ - ^2\Pi$ pour les molécules linéaires

Quand dans les deux états électroniques impliqués dans une transition, la molécule a une géométrie linéaire, son spectre présente une structure moins compliquée que celle correspondante à une transition électronique d'une molécule non-linéaire. Il devient encore plus simple, si dans cette transition il n'y a pas des modes de pliage excités. Dans ce cas, l'aspect de la transition sera exactement le même que celui correspondant à une transition du même type pour une molécule diatomique.

Pour une transition électronique de type $^2\Sigma^+ - ^2\Pi$, la structure des bandes dépend du cas de couplage (cas (a), (b) ou (c) de Hund) auquel l'état $^2\Pi$ appartient. Toutefois, l'excitation

d'un mode de pliage induira la complication du spectre, due aux effets des interactions vibroniques.

Dans le cas du radical HCSi, l'état électronique fondamental $^2\Pi$ est un cas (a) de Hund et nous nous contenterons de décrire ici, le spectre d'une transition de type $^2\Sigma^+ - ^2\Pi(a)$.

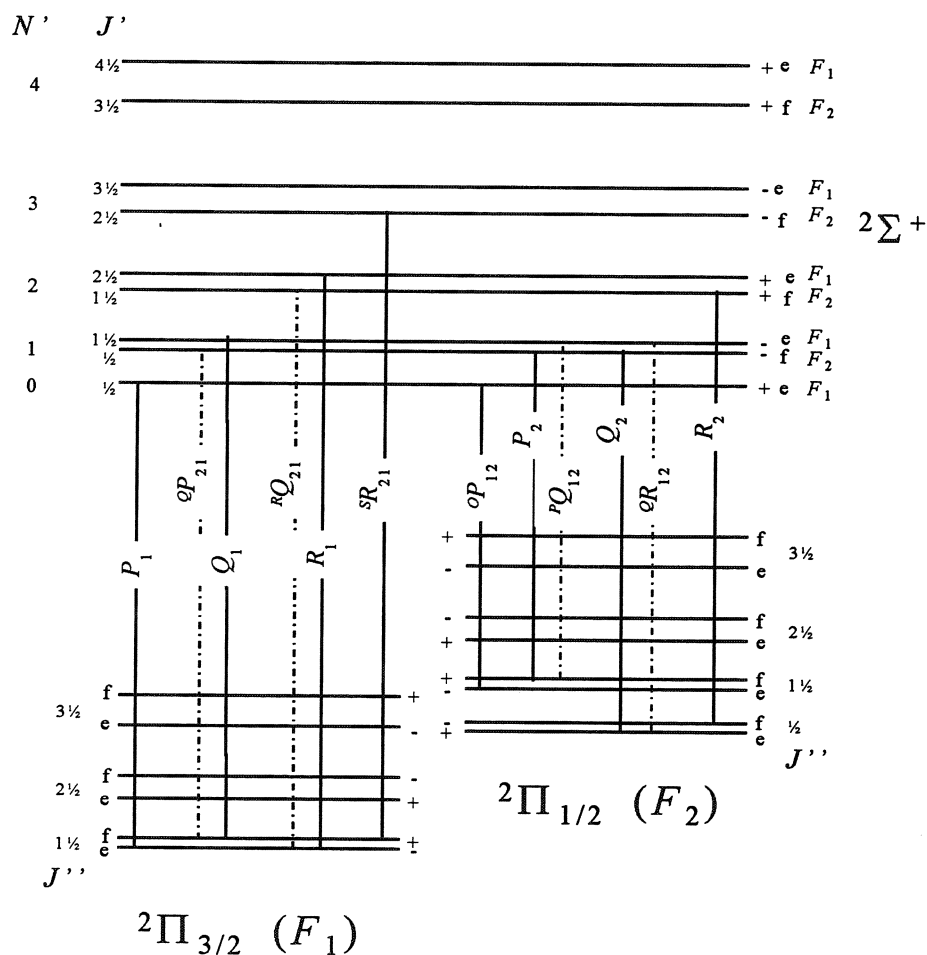


Figure 8. Schéma d'une transition de type $^2\Sigma^+ - ^2\Pi(a)$ pour un état $^2\Pi$ inversé

La séparation des deux composantes de spin, $^2\Pi_{1/2}$ et $^2\Pi_{3/2}$, détermine l'apparition dans chaque bande à deux sous-bandes, $^2\Sigma^+ - ^2\Pi_{1/2}$ et $^2\Sigma^+ - ^2\Pi_{3/2}$, séparées par la valeur de la constante spin-orbite. Plus elle est grande, plus les deux sous-bandes seront distinctes. Il existe alors, deux origines de bande dont la séparation est approximative constante pour les bandes d'un même système moléculaire. Pour chaque sous-bande il peut exister un maximum de six branches : trois branches principales, désignées soit P_1, Q_1, R_1 , soit P_2, Q_2, R_2 , issues des

transition entre les composantes de spin F_1 , respectivement F_2 , et trois branches satellites, désignées soit P_{12} , Q_{12} , R_{12} , soit P_{21} , Q_{21} , R_{21} correspondant à des transition F_1-F_2 , respectivement, F_2-F_1 (*Figure 8*). Une sous-bande sera composée des branches P_1 , Q_1 , R_1 , P_{12} , Q_{12} , R_{12} ou des branches P_2 , Q_2 , R_2 , P_{21} , Q_{21} , R_{21} . Si le dédoublement de spin dans l'état $^2\Sigma^+$ est très petit et si l'état $^2\Pi$ est un état régulier, c'est-à-dire la valeur de la constante spin-orbite est positive, les branches satellites Q_{12} , R_{12} , P_{21} et Q_{21} coïncident respectivement avec les branches principales P_1 , Q_1 , Q_2 et R_2 . En revanche, pour un état inversé les branches satellites Q_{12} , R_{12} , P_{21} et Q_{21} coïncideront avec les branches principales P_2 , Q_2 , Q_1 et respectivement, R_1 . Dans la présence d'une valeur raisonnable de dédoublement de spin dans l'état $^2\Sigma^+$ et surtout pour une bonne résolution, ces branches se séparent et pour des petites valeurs de J ont des intensités comparables. Les deux autres branches satellites, P_{12} et R_{21} , sont des branches qui ont la forme des branches O et respectivement S , pour une transition de cas(a) vers cas(b) de Hund de l'état $^2\Pi$, car on a $\Delta N = \pm 2$. Leurs intensités sont beaucoup plus faibles que les intensités des autres branches.

5.2.2. Description du spectre obtenu

Dans la région 10700-13100 cm^{-1} nous avons pu identifier plusieurs structures moléculaires de faible intensité. Elles forment trois bandes très bien séparées l'une par rapport à l'autre, présentant le même aspect et ayant à peu près les mêmes intensités. Ces considérations nous ont fait penser que ces bandes devaient appartenir à un même système moléculaire, dont l'émetteur devrait être un radical issu lors de la fragmentation du précurseur gazeux utilisé, l'hexaméthylsilane, $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$.

Toutes ces bandes sont recouvertes par des raies d'hydrogène moléculaire, facilement identifiables par leur grande largeur (environ 0.25 cm^{-1}) et leur plus fortes intensités.

Nous pouvons remarquer sur les vues générales des bandes présentées dans les *Figures 10*, *11* et *12* que la bande est divisée en deux sous-bandes bien distinctes et totalement séparées, présentant deux têtes de bandes chacune. La liste avec les fréquences des têtes de bande est donnée dans le *Tableau 1*.

(000)-(100)	(000)-(000)	(100)-(000)	Branche
10702.576	11715.146*	12881.543	P ₁₂
10716.103	11729.831*	12897.373	Q ₁₂
10775.049	11788.885	12955.693	P ₁
10786.482	11801.049	12968.728	Q ₁

* valeurs calculées

Tableau 1. Fréquences des têtes des bandes du système moléculaire $A^2\Sigma^+-X^2\Pi$

Une analyse de chaque sous-bande montre l'existence de deux branches dédoublées et de deux autres branches. On compte donc, six branches en tout pour chaque sous-bande. Ayant en esprit la description faite dans le sous-chapitre précédent, sur la transition $^2\Sigma^+-^2\Pi(a)$, on peut remarquer la vraisemblance de celle-ci avec nos observations. Ce fait suggère alors, que notre spectre doit être attribué à une transition du même type, $^2\Sigma^+-^2\Pi(a)$.

5.3. Les arguments justifiant notre attribution : le spectre de la transition $A^2\Sigma^+-X^2\Pi$ du radical HCSi

Nous proposons d'attribuer ce spectre, c'est-à-dire, les trois bandes identifiées dans la région 10700-13100 cm^{-1} , à la transition $A^2\Sigma^+-X^2\Pi$ du radical HCSi. L'identification vibrationnelle de celles-ci est la suivante : la bande située dans la région : 10700-10850 cm^{-1} correspond à la bande (000)-(100), la bande située dans la région : 11700-11850 cm^{-1} correspond à la bande (000)-(000) et la bande située dans la région : 12850-13050 cm^{-1} correspond à la bande (100)-(000).

Les deux bandes (000)-(000) et (100)-(000) situées à 11715.146 cm^{-1} (valeur calculée) et 12881.543 cm^{-1} coïncident dans la limite d'un déplacement matrice-phase gazeuse ($\sim 35\text{cm}^{-1}$) avec des bandes observées auparavant dans le spectre d'absorption en matrice de néon [5] et situées à 11749 cm^{-1} et 12919 cm^{-1} (Figure 9). La séparation énergétique entre les niveaux vibrationnels $v=0$ et $v=1$ de l'état supérieur déduite à partir de nos données (1167.686 cm^{-1}) est en bon accord avec la valeur déterminée à partir de ces spectres en matrice (1170 cm^{-1}). Cela

confirme le fait que les bandes que nous observons en phase gazeuse correspondent au même système moléculaire que les bandes observées en matrice.

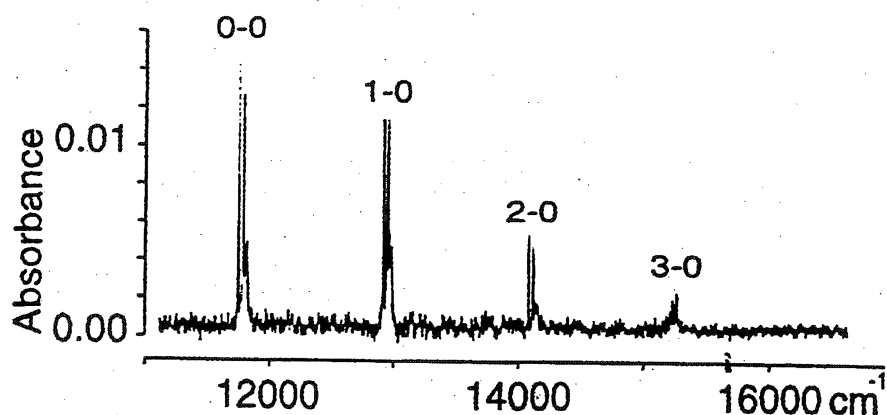


Figure 9. Spectre observé dans une matrice de néon [5]

L'aspect et l'analyse rotationnelle des trois bandes, ainsi que les constantes moléculaires obtenues par la méthode des moindres carrés non-linéaires montrent que ce spectre appartient à la transition $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(a)$ du radical HCSi. Puisque ce système de bandes a été attribué à la transition $B^3\Sigma^+ - X^3\Pi$ de SiC [5], nous considérons nécessaire de présenter les arguments infirmant cette attribution et confirmant notre hypothèse :

(a) la structure doublet des bandes observées en phase gazeuse

La structure doublet des bandes observées en phase gazeuse constitue un premier argument qui soutient l'hypothèse d'une transition de type doublet-doublet au lieu d'une transition de type triplet-triplet, à l'origine de ces bandes. Par conséquent, la possibilité que SiC soit l'émetteur du système de bandes d'émission et absorption doit être exclue. Il faut exclure aussi bien les ions SiC^- , SiC^+ , car pour le premier, l'intensité du système de bandes observées en matrice ne se corrèle pas avec celles des autres transitions connues, tandis que le deuxième n'aurait pas pu se former dans ce type d'expérience.

(b) bon accord entre les valeurs expérimentales et ab-initio des constantes moléculaires

Le très bon accord entre les constantes moléculaire que nous avons déterminées et celles fournies par les calculs *ab-initio* de Robbe et al.[2], constituent un argument important en faveur de notre attribution. Ainsi, les valeurs obtenues pour l'énergie électronique de l'état supérieur ($\nu_{0,0}=11766.722 \text{ cm}^{-1}$), pour la constante rotationnelle ($B_{(000)}'' = 0.58043 \text{ cm}^{-1}$) et pour la constante spin-orbite ($A_{(000)}=-69.816 \text{ cm}^{-1}$) de l'état $X^2\Pi$ sont en excellente concordance avec les valeurs *ab-initio* ($T_e=12200 \text{ cm}^{-1}$, $B_e''=0.5737 \text{ cm}^{-1}$, $A = -64 \text{ cm}^{-1}$). Les mêmes calculs *ab-initio* fournissent une valeur plus petite pour la distance internucléaire d'équilibre de l'état excité ($r(\text{C-Si})=1.587$) par rapport à la valeur de l'état électronique fondamental ($r(\text{C-Si})=1.702$), indiquant que la constante rotationnelle, B_e' de celle-ci est plus grande que la constante rotationnelle de l'état fondamental. Ceci détermine une dégradation des bandes vers le violet, fait qui corrèle très bien avec nos observations expérimentales. De surcroît, comme nous l'avons déjà précisé, les deux calculs *ab-initio* [1,2] prédisent que l'isomère HCSi est linéaire dans les deux états électroniques, $A^2\Sigma^+$ et $X^2\Pi$. Cela explique pourquoi les bandes observées ont la même structure que les bandes des molécules diatomiques issues d'une telle transition.

6. Analyse spectroscopique des bandes observées.

Détermination des constantes moléculaires

Pour faire l'attribution vibrationnelle des bandes nous nous sommes basés sur l'attribution proposée pour le spectre d'absorption observé en matrice de néon [5] puisque nos spectres contiennent les deux premières bandes de la progression vue dans cette étude. En ce qui concerne l'attribution rotationnelle, nous avons profité du fait que le dédoublement Λ n'est pas observable pour les premiers J , pour construire des différences de combinaison d'ordre 1 et, toujours pour ces premiers J , nous avons pu estimer les différences de combinaison d'ordre 2 grâce à la valeur de B_e et $\alpha_{1,2,3}$ fournie par les calculs *ab-initio*.

6.1. Formulation mathématique pour la description des états électroniques $X^2\Pi$ et $A^2\Sigma^+$

6.1.1. Structure rotationnelle de l'état électronique fondamental $X^2\Pi$

En ce qui concerne la structure rotationnelle, nous avons utilisé un modèle basé sur les expressions des niveaux énergétiques proposées par Hougen [10] (formalisme Hill-Van Vleck) pour un cas(a) de Hund. Pour mieux reproduire la structure rotationnelle du radical NCO, Bolman et al. [11] ont développé le modèle pour rendre compte de contributions dues à l'interaction spin-rotation et à l'effet de la distorsion centrifuge.

Puisque les transitions que nous avons observées n'impliquent pas le mode de pliage, nous allons alors présenter ici, seulement les expressions mathématiques décrivant les états vibroniques de symétrie $^2\Pi_{1/2}$ et $^2\Pi_{3/2}$, pour des niveaux vibrationnels pour lesquels $v_2=0$ et donc, $K=|A+I|=1$:

$$F''(J>K-1/2)=B''x-D''[x^2+(J+1/2)^2]\pm 1/2[4(B^*-1/2\gamma'')^2x+(A''-2B^*K)^2]^{1/2}+(\pm)\Phi(J) \quad (20)$$

où $B^*=B''-2D''x$ et $x=(J+1/2)^2-K^2$.

Pour un état inversé, comme c'est d'ailleurs le cas du radical HCSi, les signes +/- devant la racine carrée correspondent aux composantes de spin F_2 (${}^2\Pi_{1/2}$) / F_1 (${}^2\Pi_{3/2}$), tandis que les signes +/- devant le terme $\Phi(J)$ correspondent aux niveaux de symétrie f/e . Donc, dans ces formules, $\Phi(J)$ représente la correction pour le dédoublement Λ dont l'expression a été calculée par Mulliken et Christy [12] :

$$\Phi(J) = \frac{1}{2}(J + 1/2) \left\{ \left[1 \pm \frac{2-Y}{X} \right] (1/2p + q) \pm \frac{2}{X} q (J - 1/2)(J + 3/2) \right\} \quad (21)$$

où $X = \left[Y(Y-4) + 4(J + 1/2)^2 \right]^{1/2}$ et $Y = A''/B''$

et pour les signes +/- on a la même convention qu'au dessus relativement aux composantes de spin F_2/F_1 .

6.1.2. Structure rotationnelle de l'état électronique excité $A^2\Sigma^+$

Etant un cas (b) de Hund, les expressions mathématiques décrivant un tel état sont beaucoup plus simple. Puisque pour l'état excité nous n'avons pas non plus observé des états impliquant le mode de pliage, nous avons choisi encore une fois de donner seulement les expressions caractérisant les états vibroniques de symétrie ${}^2\Sigma^+$ ($v_2=0, K=|l|=0$). Les formules que nous avons utilisé sont présentées ci-dessous:

$$F'_1(N) = B'N(N+1) - D'N^2(N+1)^2 + 1/2\gamma'N \quad (22)$$

$$F'_2(N) = B'N(N+1) - D'N^2(N+1)^2 - 1/2\gamma'(N+1) \quad (23)$$

où γ' représente la constante d'interaction spin-rotation. La composante de spin F'_1 correspond aux niveaux pour lesquels $J=N+1/2$, tandis que la composante de spin F'_2 correspond aux niveaux pour lesquels $J=N-1/2$.

La séparation entre les deux composantes de spin est proportionnelle à la constante spin-rotation :

$$\Delta F'(N) = F'_1(N) - F'_2(N) = \gamma'(N + 1/2) \quad (24)$$

6.2. La bande $A^2\Sigma^+(000)$ - $X^2\Pi(000)$

6.2.1. Description de la bande

La bande (000)-(000) s'étale sur environ 150 cm^{-1} dans la région 11715 - 11860 cm^{-1} où toutes les douze branches sont présentes. Puisque l'état fondamental est un état inversé, la constante spin-orbite ayant une valeur négative, la sous-bande située aux grandes longueurs d'onde sera donc, $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{1/2}$ et non plus, la sous-bandes $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{3/2}$ comme dans le cas d'un état $^2\Pi$ régulier. Les deux sous-bandes ont des intensités et des structures rotationnelles comparables. Ceci peut être remarqué sur la *Figure 10a* présentant une vue complète de la bande (000)-(000) et sur le *Tableau 3* qui contient les fréquences des transitions. Le même type de comportement se retrouve d'ailleurs dans les deux autres bandes observées.

Aux plus basses fréquences et bien séparée des autres branches, se trouve la branche satellite $^oP_{12}$ pour laquelle on peut observer des raies jusqu'à $J=24.5$. Elle forme une tête à $J=18.5$, mais qui est masquée par une raie intense de H_2 . La fréquence calculée de la tête de bande est de $11715.146 \text{ cm}^{-1}$. En revanche, l'autre branche P , la branche principale P_2 , est plus intense et plus développée en J , la dernière raie étant observée pour $J=28.5$. Quoique moins forte au début que sa satellite $^PQ_{12}$, elle l'égale en intensité pour devenir après plus forte et finalement avoir la même intensité. La branche $^PQ_{12}$ est deux à trois fois plus forte que la branche $^oP_{12}$. Elle est observée jusqu'à $J=28.5$, le maximum d'intensité étant à $J=12.5$. Comme pour la branche $^oP_{12}$, la tête de bande est recouverte par une autre raie forte de H_2 (*Figure 10a*). Selon nos calculs, la fréquence de la tête de bande a une valeur de $11729.831 \text{ cm}^{-1}$ et correspond à $J=5.5$. La branche la plus intense est la branche Q_2 , qui, d'ailleurs, est aussi la plus développée, la dernière raie étant observée pour $J=32.5$. Beaucoup moins forte, sa satellite, $^oR_{12}$, a une intensité à peu près égale à celle de la branche $^oP_{12}$. Elle est la moins étalée dans cette sous-bande, allant seulement jusqu'à $J=20.5$. La branche R_2 est la seule branche qui s'étale aussi dans la région de l'autre sous-bande, la dernière raie observée étant à $11816.499 \text{ cm}^{-1}$ pour $J=25.5$.

L'autre sous-bande commence à $11788.885 \text{ cm}^{-1}$ par la tête de bande de la branche P_1 . On peut remarquer sur la *Figure 10b*, que dans ce cas la tête de bande qui se forme à $J=15.5$

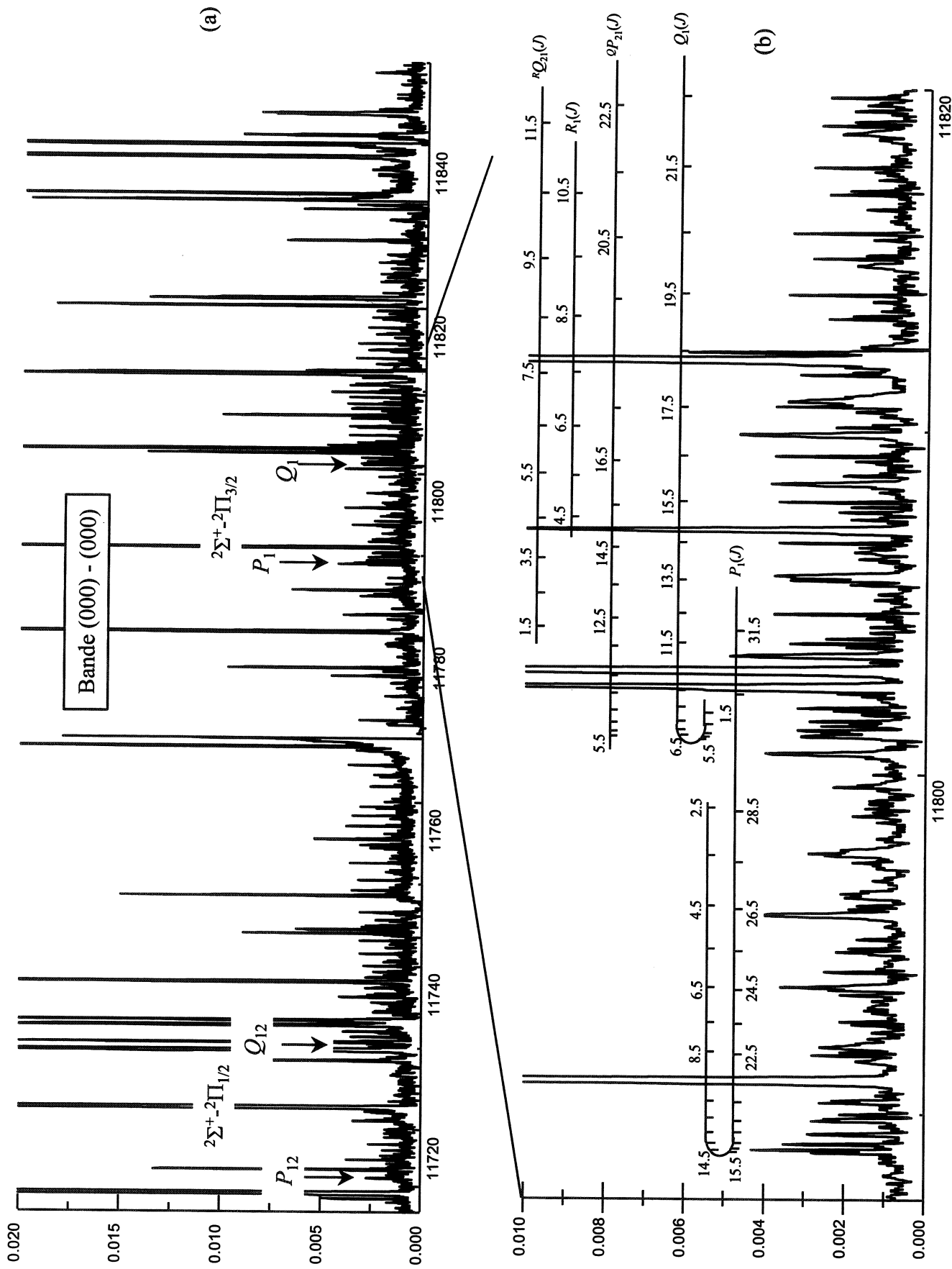


Figure 10. Vues de la bande (000)-(000)

J	P ₁	Q ₁	^Q P ₂₁	R ₁	^R Q ₂₁	^S R ₂₁	^O P ₁₂	P ₂	^P Q ₁₂	Q ₂	^O R ₁₂	R ₂
0.5												
1.5	11800.488	11801.745	11801.745		11804.288							
2.5	11798.885	11801.416	11801.416		11805.223		11727.837	11730.364	11730.364	11734.176	11734.176	11739.243
3.5	11797.400	11801.219			11806.259		11726.281			11735.146		11741.489
4.5	11796.031			11807.498	11807.426	11815.050	11724.834			11736.224		11743.854
5.5	11794.789	11801.143	11801.094	11808.787	11808.713	11817.589	11723.492			11737.414		11746.288
6.5	11793.660	11801.290	11801.219	11810.197	11810.119		11722.227			11738.692	11738.771	11748.847
7.5	11792.655	11801.553	11801.481	11811.728	11811.648	11823.074	11721.087			11740.078	11740.157	11751.493
8.5	11791.761	11801.935	11801.853	11813.375	11813.291	11825.991	11720.044	11730.112	11730.193	11741.567	11741.653	11754.251
9.5		11802.433	11802.353	11815.147	11815.050	11829.016	11719.103	11730.435	11730.515	11743.157	11743.242	11757.084
10.5	11790.344			11817.037	11816.937		11718.256		11730.946	11744.842	11744.931	11760.056
11.5	11789.811	11803.798	11803.694	11819.047	11818.935	11835.456	11717.508	11731.368	11731.469	11746.624	11746.737	11763.113
12.5		11804.657	11804.535		11821.058	11838.824	11716.874	11731.990	11732.092	11748.513	11748.637	11766.283
13.5	11789.136	11805.629	11805.504	11823.427	11823.295	11842.343	11716.330	11732.699		11750.504	11750.642	11769.532
14.5	11788.962	11806.730	11806.598	11825.796	11825.652		11715.888		11733.655	11752.591	11752.726	11772.885
15.5	11788.885	11807.944	11807.801	11828.284	11828.131	11849.703	11715.557	11734.447	11734.582	11754.790	11754.931	
16.5	11788.962	11809.276	11809.134	11830.872	11830.721			11735.469	11735.615	11757.084	11757.227	11779.904
17.5	11789.136	11810.727	11810.583	11833.616	11833.431			11736.590	11736.749	11759.473	11759.634	11783.574
18.5	11789.433	11812.294		11836.445	11836.266			11737.821	11737.985	11761.961	11762.134	11787.329
19.5	11789.881	11813.988	11813.796	11839.401	11839.216			11739.140	11739.328	11764.563		
20.5	11790.417	11815.790	11815.604	11842.482				11740.579	11740.758		11767.454	11795.161
21.5		11817.715	11817.517	11845.673	11845.473		11715.658		11742.307	11770.062		11799.216
22.5	11791.848	11819.755	11819.541	11848.969	11848.774		11716.037	11743.754	11743.944	11772.961		11803.411
23.5	11792.738	11821.900		11852.416	11852.176		11716.527	11745.478	11745.686	11775.962		11807.654
24.5	11793.748	11824.192					11717.087	11747.315	11747.537	11779.048		
25.5	11794.889	11826.579						11749.263	11749.491	11782.266		11816.499
26.5	11796.139							11751.306		11785.581		
27.5		11831.724						11753.470	11753.714			
28.5	11798.986	11834.461						11755.700	11755.965			
29.5												
30.5	11802.282											
31.5	11804.125											

Tableau 3. Fréquences des raies de la bande 000-000 de la transition $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$

est bien marquée et résolue. Pour la branche P_1 , des raies allant jusqu'à $J=31.5$ ont été identifiées. La deuxième tête de bande de cette sous-bande est formée par la branche Q_1 à $J=4.5$ et correspond à une fréquence de $11801.094 \text{ cm}^{-1}$. Elle est aussi bien marquée que l'autre, mais moins bien résolue, car, en général, les têtes des branches Q sont plus congestionnées. Cette branche est deux fois plus intense (maximum d'intensité à $J=16.5$) que les autres deux branches principales, P_1 et R_1 , et se développe jusqu'à $J=28.5$. La branche satellite qui l'accompagne, ${}^Q P_{21}$, est deux à trois fois plus faible et elle ne s'étale que jusqu'à $J=22.5$. Dans l'autre couple de branches principale-satellite, R_1 et ${}^R Q_{21}$, le rapport d'intensités est plus équilibré, la branche ${}^R Q_{21}$ étant deux fois plus forte que la branche ${}^Q P_{21}$. La branche la plus faible et la moins développée (raies observées jusqu'à $J=15.5$) de la bande est la branche ${}^S R_{21}$.

6.2.2. Détermination des constantes moléculaires

Suite à l'analyse rotationnelle de cette bande moléculaire, qui n'a posé aucune difficulté, 219 raies ont été identifiées et attribuées. Ni le comportement dans la progression en J des branches, ni le traitement de réduction de données aux constantes moléculaires,

n'indiquent l'existence de perturbations des niveaux rotationnels impliqués dans la transition. Cela nous a permis d'utiliser la plupart des données expérimentales, c'est-à-dire, 197 raies, pour la détermination des constantes moléculaires caractérisant les niveaux vibrationnels fondamentaux des deux états électroniques. Le grand nombre de raies observées pour cette bande, ainsi que la bonne qualité de données nous a permis de déterminer un ensemble de paramètres moléculaires de bonne qualité.

Pour la détermination des constantes moléculaires deux stratégies ont été abordées : l'ajustement simultané des deux niveaux électroniques et l'ajustement séparé de chaque niveau. Dans les deux cas nous avons employé la méthode des moindres carrés non-linéaires pour ajuster les paramètres moléculaires de façon à mieux reproduire les données expérimentales ou les combinaison de celles-ci.

Dans un premier temps, nous avons effectué l'ajustement simultané des deux niveaux vibrationnels fondamentaux, (000), des états électroniques $A^2\Sigma^+$ et $X^2\Pi$. Le fit a été fait sur les valeurs des fréquences des transitions à l'aide d'un programme de moindres carrés non-linéaires non-ponderées, en attribuant le même poids à toutes les fréquences. Dans le

programme que nous avons réalisé, les transitions sont calculées à partir des expressions mathématiques présentées dans un sous-chapitre antérieur. Ce programme a comme objectif de trouver le meilleur ensemble de paramètres moléculaires avec lequel on simule le mieux les transitions observées. Les premières étapes ont consisté à estimer certaines constantes à partir de l'analyse rotationnelle : ν_0 , A'' , B' , B'' , γ' , qui ont constitué l'ensemble des constantes initiales dans le programme d'ajustement. En ce qui concerne les constantes de dédoublement de spin : les constantes interaction spin-orbit A'' , A''_D et la constante d'interaction spin-rotation γ'' , nous avons choisi de déterminer seulement A'' et γ'' , car pour un état ${}^2\Pi$, les constantes A''_D et γ'' sont totalement corrélées.

Dans l'ajustement final nous avons fait varier toutes les constantes moléculaires utilisées pour décrire les deux états électroniques et pour calculer les transitions rotationnelles entre ceux-ci. Ainsi, nous avons déterminé 6 constantes moléculaires (B''_v, D''_v, A'' , γ'' , p'' , q'') pour l'état inférieur de la transition, $X^2\Pi$, et 3 constantes moléculaires (B'_v, D'_v, γ') pour l'état supérieur de la transition, $A^2\Sigma^+$ et la fréquence de l'origine de bande, ν_0 . Leurs valeurs effectives, accompagnées par la précision dans leur détermination, qui représente une déviation standard, ainsi que la déviation standard de l'ajustement sont exposé dans la deuxième colonne du *Tableau 4*. Nous pouvons remarquer la bonne valeur de la déviation standard (D.S.=0.0067) et les bonnes précisions dans la détermination de la plupart des constantes moléculaires.

Il est bien connu que, dans un ajustement simultané de deux niveaux vibrationnels, à part les corrélations habituelles entre les constantes moléculaires d'un même niveau, il existe des corrélations supplémentaires entre celles-ci et les constantes moléculaires caractérisant l'autre niveau impliqué dans la transition. Cela transparaît dans les valeurs similaires des précisions de certains paramètres. Comme c'était d'ailleurs attendu, les corrélations entre les constantes rotationnelles B'_v, D'_v, B''_v, D''_v , ont été les plus fortes que nous ayons trouvé. En revanche, un peu plus surprenante a été la forte corrélation (-0.768) obtenue entre la constante spin-orbite A''_v et la constante spin-rotation γ'' du même état électronique. Malheureusement, cela se manifeste dans l'impossibilité d'avoir une bonne précision dans la détermination de la valeur de la constante spin-rotation γ'' . De surcroît, cette constante présente aussi une corrélation non négligeable avec la constante spin-rotation de l'état supérieur, γ' , qui est toutefois beaucoup mieux déterminée.

Fit	Ajustement simultané des états	Ajustement séparé des états
Constante		
A²Σ⁺		
<i>B</i>	0.63537(4)	0.63542(5)
10 ⁶ <i>D</i>	0.63(6)	0.69(6)
10 ² <i>γ</i>	0.902(7)	0.855(7)
<i>v</i> ₀	11766.722(1)	11766.722(1)
X²Π		
<i>B</i>	0.58043(4)	0.580481(7)
10 ⁶ <i>D</i>	0.61(5)	0.68(1)
<i>A</i>	-69.816(2)	-69.815(2)
10 ² <i>γ</i>	0.045(31)	-0.007(30)
10 ² <i>p</i>	0.23(1)	0.24(1)
10 ³ <i>q</i>	-0.14(1)	-0.13(1)
N (nombre de raies)	197	197 / 114 ^a
D.S.	0.0067	0.0080 / 0.0096 ^a

^a valeurs correspondant à l'ajustement séparé de l'état supérieur

Tableau 4. Les constantes moléculaires pour les niveaux vibrationnels (000) des états électroniques X²Π et A²Σ⁺, déterminées à partir raies observées dans la bande (000)-(000)

Comme nous l'avons déjà précisé, le radical HCSi présente un intérêt astrophysique potentiel et pour sa détection dans l'espace, il sera utile de déterminer des constantes moléculaires capables de simuler avec une grande fidélité son spectre infrarouge et micro-onde. Pour pouvoir faire de bonnes prédictions il est nécessaire d'avoir des constantes d'une grande précision.

C'est pourquoi nous avons reconsidéré le problème de l'ajustement en "découplant" les deux états électroniques dans des ajustements séparés. Parce que l'état supérieur est un état de symétrie ²Σ⁺, les expressions mathématiques qui le décrivent sont bien plus simples que celles qui décrivent l'état fondamental de symétrie ²Π. Nous avons alors décidé de déterminer d'abord les constantes moléculaires caractérisant l'état supérieur à partir des différences de combinaisons et de la séparation entre les deux composantes de spin dans cet état.

Les valeurs des nouveaux paramètres moléculaires sont présentées dans la dernière colonne du même tableau (*Tableau 4*).

Par ailleurs, la constante d'interaction spin-rotation *γ'* peut être obtenue directement de la séparation entre les composantes de spin *F*'₁(*N*) et *F*'₂(*N*) qui est déterminée par la grandeur

de cette constante et par le nombre quantique de rotation N (§6.1.2, formule 24). La valeur ainsi déterminée est quasiment identique pour les décimales significatives à la valeur issue de l'ajustement considérant en plus les différences de combinaisons. En revanche, ces valeurs diffèrent substantiellement par rapport à la valeur déterminée dans l'ajustement simultané des deux états électroniques. En principe, en absence de perturbation, cette nouvelle valeur doit mieux approcher la vraie valeur, car elle est libre de toute "contamination" de la part des autres constantes moléculaires. Par contre, en ce qui concerne les nouvelles valeurs de B'_v et D'_v , leurs intervalles de confiance recouvrent les intervalles de confiances des anciennes valeurs et les valeurs sont quasiment les mêmes dans la limite de la précision de la détermination.

Ensuite, pour recalculer les constantes de l'état fondamental, nous avons procédé à un nouvel ajustement des fréquences des transitions dans lequel les valeurs des constantes du niveau supérieur ont été fixées aux nouvelles valeurs obtenues. Les résultats ainsi obtenus se trouvent dans la dernière colonne du *Tableau 4*. En comparant les deux ensembles des valeurs, on peut remarquer que les constantes A'' , p'' et q'' n'ont subi aucune amélioration au niveau de la précision et qu'elles restent, d'ailleurs, presque identiques aux anciennes, dans la limite de la précision. Cela était prévisible, parce que les corrélations entre ces constantes moléculaires du niveau fondamental et les constantes moléculaires du niveau excité, $A^2\Sigma^+$ sont très faibles. En revanche, une amélioration de la précision est apportée aux constantes rotationnelles, B''_v et D''_v , les nouvelles valeurs étant différentes par rapport aux anciennes, respectivement, dans la cinquième et troisième décimale. Mais, dans la limite de confiance de 99%, les nouvelles valeurs et leurs intervalles de confiance sont incluses dans les intervalles de confiance des anciennes valeurs. Malgré, cette approche qui consiste à ajuster séparément les deux états, nous n'avons pas réussi à améliorer la précision sur la détermination de la constante spin-rotation γ'' mais au contraire nous avons obtenu un résultat complètement différent aussi bien pour sa valeur, que pour la précision. Si, maintenant on regarde les deux valeurs de γ'' , nous allons remarquer que dans la limite de confiance de 99%, ainsi que pour 95%, les intervalles de confiance de ces valeurs incluent la valeur zéro. Alors, à ces niveaux de confiance, la valeur estimée pour γ'' n'est pas significative [13]. Autrement dit, dans le cadre de notre modèle et avec la qualité de nos données, nous ne pouvons pas la déterminer et donc, on peut la négliger.

6.3. La bande $A^2\Sigma^+(100)-X^2\Pi(000)$

6.3.1. Description de la bande

La bande (100)-(000) couvre l'intervalle spectral 12881 cm^{-1} - 13032 cm^{-1} , ayant donc, à peu près la même étendue que la bande (000)-(000), environ 150 cm^{-1} . Dans ce cas aussi, toutes les branches ont été observées. Une vue complète de cette bande et une partie de la sous-bande $A^2\Sigma^+-X^2\Pi_{3/2}$ sont présentées dans la *Figure 11a* et *b*. Pour représenter cette partie du spectre nous avons utilisé la même échelle que pour la bande (000)-(000) dans la *Figure 10a*, on peut donc constater par comparaison, que les deux bandes ont des intensités et des développements en J semblables. La liste de toutes les fréquences des transitions observées est contenue dans le *Tableau 5*.

Bien qu'à première vue les *Figures 10a* et *11a* et les *Tableaux 3* et *5* montrent un comportement similaire pour les deux bandes vibrationnelles (000)-(000) et (100)-(000), dans la structure rotationnelle de la bande (100)-(000) nous avons détecté des déplacements de certaines fréquences. Cet effet apparaît dans toutes les branches et indique l'existence de perturbations rotationnelles. Leurs absences dans les deux autres bandes vibrationnelles (000)-(000) et (000)-(100), suggère que l'état perturbé est le niveau vibronique (100) de l'état excité, $A^2\Sigma^+$. Ces perturbations sont locales et présentent un maximum à $N=10$ pour le niveau F_{2f} et à $N=21$ pour le niveau F_{1e} . Nous allons y revenir plus en détail ultérieurement.

En admettant que la sensibilité spectrale du système d'enregistrement (les courbes de réponse du détecteur, les courbes de transmission et de réflexion de l'optique) ne varie pas dans le domaine spectral d'intérêt, on peut faire des appréciations comparatives en ce qui concerne les intensités des différentes bandes. Les rapports d'intensités entre les branches d'une même sous-bande sont comparables à ceux de la bande (000)-(000). Les branches Q_1 et Q_2 sont mieux développées que leurs homologues dans l'autre bande, mais, le maximum d'intensité reste toujours à $J=16.5$. Pour cette bande toutes les têtes de bande sont visibles et assez bien résolues. Dans la sous-bande $A^2\Sigma^+-X^2\Pi_{1/2}$, les têtes se forment à 12881.543 cm^{-1} ($J=19.5$) pour la branche ${}^oP_{12}$ et à 12897.373 cm^{-1} ($J=6.5$) pour la branche ${}^pQ_{12}$. Pour l'autre

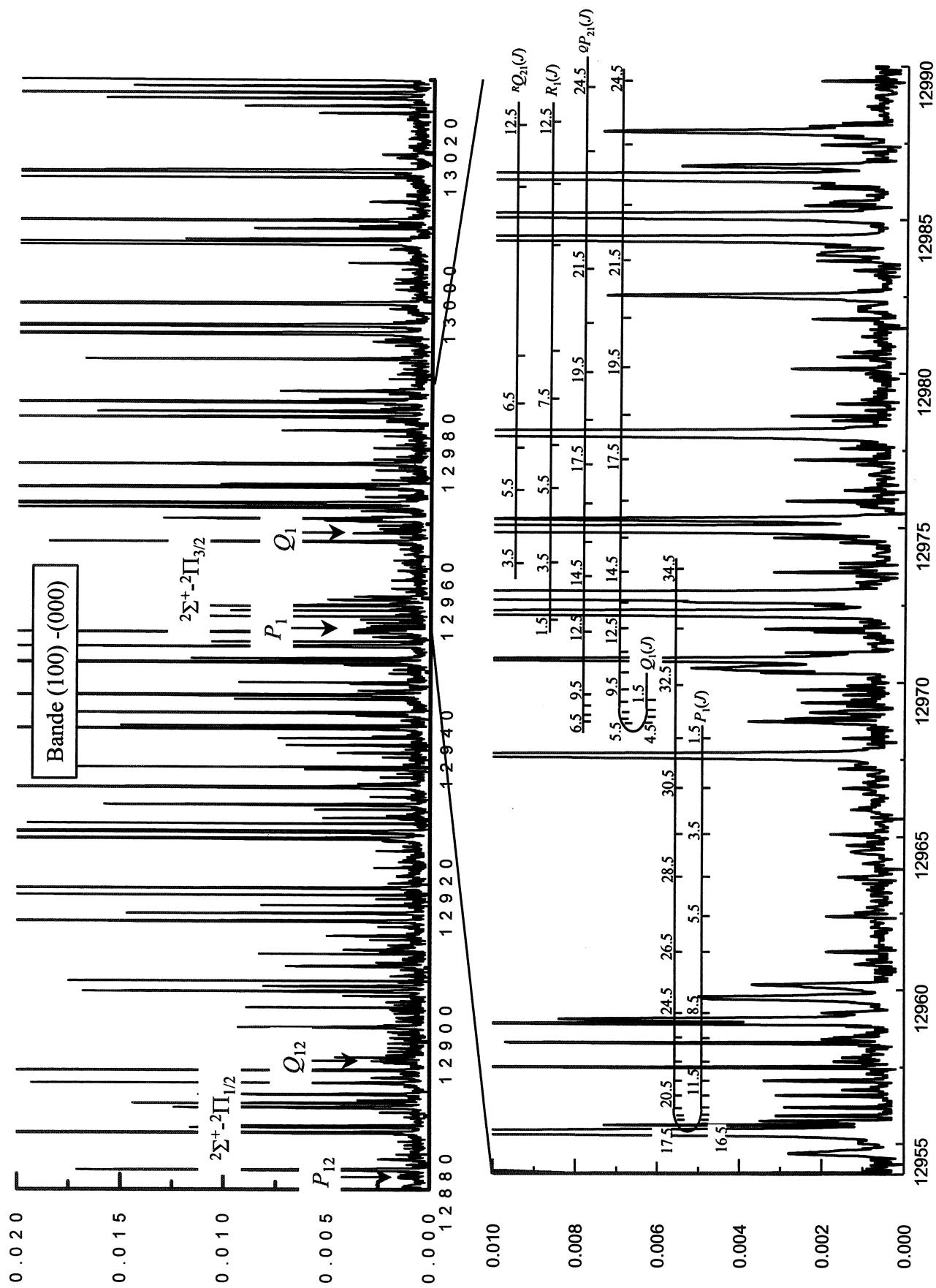


Figure 11. Vue de la bande (100)-(000)

J	P ₁	Q ₁	^o P ₂₁	R ₁	^R Q ₂₁	^S R ₂₁	^o P ₁₂	P ₂	^P Q ₁₂	Q ₂	^o R ₁₂	R ₂
0.5										12900.187		
1.5	12968.188	12969.435		12971.954		12975.701				12900.938		
2.5	12966.581	12969.088										
3.5	12965.073	12968.816			12973.862	12980.161				12902.743		
4.5	12963.693	12968.728					12892.420		12897.517	12903.783		
5.5	12962.397	12968.728		12976.297	12976.220				12897.374	12904.927	12905.005	
6.5	12961.246	12968.816		12977.659	12977.570	12987.684	12889.813		12897.374	12906.152		
7.5		12969.018	12968.934	12979.162	12979.020			12897.374				12918.759
8.5	12959.257	12969.344	12969.231	12980.708	12980.546		12887.501	12897.517	12897.606	12908.826	12908.975	
9.5	12958.405	12969.767	12969.600			12996.196	12886.499		12897.849	12910.499	12910.499	
10.5	12957.683	12970.311		12984.138		12999.212	12885.579	12898.054	12898.198	12912.050	12912.122	
11.5	12957.062	12970.963		12986.116	12986.034	13002.446	12884.763	12898.561	12898.635	12913.727	12913.807	12930.100
12.5	12956.577	12971.731	12971.638	12988.145	12988.047	13005.698	12884.045	12899.079	12899.166	12915.496	12915.605	12933.118
13.5	12956.195	12972.596		12990.278	12990.159		12883.394	12899.679	12899.791			12936.274
14.5	12955.922	12973.584	12973.449	12992.524	12992.390			12900.385	12900.513	12919.334	12919.471	12939.528
15.5	12955.755	12974.682	12974.538	12994.891	12994.766		12882.400	12901.180	12901.320	12921.419	12921.542	12942.814
16.5	12955.693	12975.880		12997.354	12997.202		12882.042	12902.104	12902.221	12923.557	12923.717	
17.5	12955.755	12977.204	12977.062				12881.788	12903.076	12903.225	12925.808	12925.962	12949.753
18.5	12955.922	12978.621	12978.477	13002.605	13002.446		12881.629	12904.162	12904.312	12928.150		
19.5	12956.195	12980.161	12980.001	13005.385			12881.543	12905.334	12905.480	12930.586	12930.868	12957.062
20.5	12956.577	12981.775	12981.625				12881.543			12933.118	12933.420	12960.849
21.5	12957.062	12983.676	12983.376	13011.380			12881.629	12907.970		12935.741		12964.725
22.5	12957.683	12985.469		13014.503			12881.927		12909.668	12938.457		12968.728
23.5	12958.472	12987.434	12987.210				12882.235	12910.988	12911.217	12941.268	12941.504	
24.5	12959.257	12989.516	12989.290	13021.071					12912.885			
25.5		12991.702		13024.543			12883.096		12914.620	12947.211		
26.5	12961.246	12994.025								12950.295		
27.5	0.000	12996.438		13031.781			12884.381					
28.5	12963.693	12998.961								12956.764		
29.5	12965.073	13001.598										
30.5	12966.581	13004.337								12963.620		
31.5	12968.188	13007.189								12967.198		
32.5		13010.148										
33.5		13013.218										
34.5		13016.392										
35.5		13019.668										

Tableau 5. Fréquences des raies de la bande (100)-(000) de la transition $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$

sous-bande les têtes correspondent à $J=16.5$ et une fréquence de $12955.693 \text{ cm}^{-1}$ pour la branche P_1 et à $J=5.5$ et $12968.728 \text{ cm}^{-1}$ pour la branche Q_1 .

6.3.2. Détermination des constantes moléculaires

Même si nous avons identifié et attribué un nombre de raies à peu près égal au nombre de raies identifié dans la bande (000)-(000), la présence de la perturbation qui se manifeste par des déplacements en fréquence, nous a obligé de ne pas considérer les raies perturbées dans les procédures d'ajustement. Par conséquent, pour la détermination des constantes moléculaires caractérisant le premier niveau vibrationnel excité de l'état supérieur, $A^2\Sigma^+$ nous avons utilisé seulement 175 raies.

En recherchant à obtenir des paramètres moléculaires d'une très bonne qualité, à nouveau nous avons procédé à la confrontation des résultats issus de deux procédures différentes. D'une part, nous avons employé la méthode des moindres carrés non-linéaire pour déterminer l'ensemble de paramètres moléculaires pour le niveau (100) qui reproduit le mieux les données expérimentales, les fréquences de transitions. Dans cet ajustement nous avons fixé les paramètres moléculaires du niveau (000) de l'état fondamental aux valeurs déterminées dans l'ajustement simultané de la bande (000)-(000). D'autre part, nous avons utilisé la même méthode des moindres carrés non-linéaires pour obtenir un ensemble de paramètres moléculaires qui reproduit les différences des combinaisons et les différences entre les composantes de spin, dans ce même niveau (100).

Avec la première procédure, nous avons pu déterminer un ensemble de 4 constantes moléculaires nécessaires pour décrire le niveau vibrationnel excité (100) de l'état $A^2\Sigma^+$, libres de toute corrélation explicite avec les constantes du niveau inférieur (000) $X^2\Pi$. Les valeurs effectives des constantes moléculaires ainsi déterminées : l'origine de bande, ν_0 , la constante rotationnelle, B'_v , la constante de distorsion centrifuge, D'_v , et la constante spin-rotation γ' , et leurs précisions égales à une déviation standard, sont présentées dans la deuxième colonne du *Tableau 6*.

Fit	1 ^{ère} méthode	2 ^{ème} méthode
Constante		
A²Σ⁺		
<i>B</i>	0.631422(8)	0.6315(1)
10 ⁶ <i>D</i>	0.60(1)	0.77(17)
10 ² <i>γ</i>	0.918(9) 0.92(1)	0.84(2)
<i>ν</i> ₀	12934.407(2)	12934.409(2)
X²Π		
<i>B</i>	0.58043(4) ^a	0.58051(1)
10 ⁶ <i>D</i>	0.61(5) ^a	0.78(1)
<i>A</i>	-69.816(2) ^a	-69.815(3)
10 ² <i>γ</i>	0.045(31) ^a	-0.04(5)
10 ² <i>p</i>	0.23(1) ^a	0.21(2)
10 ³ <i>q</i>	-0.14(1) ^a	-0.13(1)
N (nombre de raies)	175	175 / 52 ^b
D.S.	0.0107	0.0119 / 0.0144 ^b

^a fixé à la valeur déterminée dans l'ajustement simultané de la bande (000)-(000)

^b valeurs correspondant à l'ajustement séparé de l'état supérieur

Tableau 6. Les constantes moléculaires pour le niveau vibrationnel (100) de l'état A²Σ⁺, déterminées à partir raies observées dans la bande (100)-(000)

En ce qui concerne les précisions sur la détermination des constantes moléculaires, nous pouvons remarquer que celles-ci sont meilleures, sauf pour la fréquence de l'origine de bande ν_0 et la constante spin-rotation γ' par rapport aux valeurs obtenues pour le niveau (000) de l'état excité, dans l'ajustement global de la bande (000)-(000). En revanche, la déviation standard du fit est moins bonne, D.S.=0.0107, sûrement à cause du nombre plus réduit de données utilisées dans cet ajustement. Cette explication doit aussi rendre compte de la petite détérioration dans la précision obtenue pour les constantes moléculaires ν_0 , et γ' , car elles ne sont pas influencées ou peu influencées, par les paramètres moléculaires de l'état inférieur de la transition, ne présentant que des faibles corrélations avec ceux-ci. Par contre, l'amélioration des valeurs obtenues pour les constantes B'_v, D'_v est due à l'exclusion des fortes corrélations entre les constantes moléculaires du niveau supérieur avec celles du niveau inférieur, grâce à la procédure d'ajustement utilisée – ajustement d'un seul état.

Dans un deuxième temps, nous avons appliqué la même procédure employée lors de la détermination des constantes moléculaires caractérisant le niveau vibrationnel (000) de l'état électronique excité, en utilisant comme données les différences de combinaisons et la

séparation entre les deux composantes de spin dans ce même état. Les nouvelles valeurs des paramètres moléculaires sont présentées dans la dernière colonne du *Tableau 6*, à côté des anciennes valeurs, pour faciliter la comparaison.

Comme auparavant, nous avons déterminé au préalable la constante d'interaction spin-rotation γ' directement de la séparation entre les composantes de spin $F_1'(N)$ et $F_2'(N)$. Sa valeur est quasiment identique pour les décimales significatives à la valeur issue du fit prenant en compte aussi les différences de combinaisons, mais elle diffère complètement de la valeur obtenue par ajustement des fréquences des transitions. De surcroît, nous pouvons remarquer que seulement dans la limite de confiance de 99%, l'intervalle de confiance de la nouvelle valeur inclura l'ancienne valeur de γ' et recouvrera l'intervalle de confiance de celle-ci. Puisque nous n'avons pas considéré les raies perturbées dans ces ajustements, cette nouvelle valeur de la constante interaction spin-rotation estimera mieux la vraie valeur, car elle est indépendante des valeurs d'autres constantes moléculaires et des précisions de celles-ci. Malgré ces procédures d'ajustement qui empêchent les corrélations avec les constantes moléculaires du niveau inférieur de la transition, on constate une moins bonne précision dans la détermination du paramètre moléculaire caractérisant l'interaction de spin-rotation. Cela est aussi le cas pour les nouvelles valeurs de B'_v et D'_v , dont, en revanche, les intervalles de confiance dans les limites de 99% et 95%, incluent les anciennes valeurs ainsi que leurs intervalles de confiance. Tandis que pour la constante de rotation, B'_v , la nouvelle valeur coïncide à quatre décimales près à l'ancienne valeur, pour la constante D'_v , nous avons obtenu une valeur complètement différente et une plus mauvaise précision. Nous supposons que cette dégradation générale de la précision est due à la réduction du nombre de données utilisées dans ce cas, seulement 52, par rapport aux 175 données utilisées pour l'ajustement des fréquences des transitions. Comme nous l'avons déjà vu dans un sous-chapitre antérieur (§ 6.2), traitant la bande (000)-(000), l'utilisation de cette approche apporte plutôt une amélioration dans la précision des constantes moléculaires de l'état supérieur, $A^2\Sigma^+$, quand un plus grand nombre de données est utilisé.

Pour vérifier la qualité des paramètres moléculaires ainsi déterminés, nous les avons utilisés pour refaire un ajustement des fréquences des transitions dans le but de réobtenir un ensemble de paramètres moléculaires pour l'état inférieur de la transition, (000) $X^2\Pi$. Les résultats se trouvent dans la dernière colonne du *Tableau 6*.

En fait, cette vérification consiste à comparer les valeurs recalculées des constantes moléculaires du niveau (000) de l'état fondamental aux valeurs déterminées par la même

approche lors de l'ajustement de la bande (000)-(000). Encore une fois, nous pouvons remarquer qu'en ce qui concerne les constantes A'' , p'' et q'' on retrouve soit exactement les mêmes valeurs, soit la même valeur dans la limite de la décimale significative, mais, cette fois-ci, avec une petite détérioration de la précision. Au contraire, pour les constantes rotationnelles B_v'' et D_v'' , on obtient des valeurs sensiblement différentes, dans la quatrième et respectivement, la première décimale significative. Dans la limite de confiance de 99%, l'intervalle de confiance dans la détermination de la constante B_v'' , inclut la valeur obtenue dans l'ajustement de la bande (000)-(000) et son intervalle de confiance. Malheureusement, cela n'est pas le cas pour la constante D_v'' , pour laquelle les deux intervalles de confiance ne se recouvrent pas dans aucune limite de confiance. Ce comportement est explicable, car ces deux constantes rotationnelles sont fortement corrélées aux constantes du niveau supérieur qui sont mal déterminées à cause de manque de données.

6.4. La bande $A^2\Sigma^+(000)$ - $X^2\Pi(100)$

6.4.1. Description de la bande

Dans la *Figure 12a et b* nous avons représenté, à la même échelle (de fréquences et d'intensité) que pour les deux autres bandes, la région de 10700 cm^{-1} à 10860 cm^{-1} sur laquelle s'étalent toutes les branches de la bande (000)-(100), ainsi qu'une partie de la sous-bande $A^2\Sigma^+-X^2\Pi_{3/2}$. Ceci nous permet de confirmer la ressemblance avec les autres deux bandes du point de vue du développement en J et de l'intensité. Une liste contenant les raies identifiées et attribuées est présentée dans le *Tableau 7*.

En comparant les *Tableaux 5 et 7*, on peut remarquer que les développements en J sont similaires. Par ailleurs, on observe que les deux sous-bande se rapprochent. La distance entre les têtes de bandes Q_{12} et Q_2 , diminue à 70.379 cm^{-1} , de 71.288 cm^{-1} pour la bande (000)-(000) et 71.355 cm^{-1} pour la bande (100)-(000). Pour cette bande toutes les têtes de bandes sont visibles et assez bien résolues. Dans la sous-bande $A^2\Sigma^+-X^2\Pi_{1/2}$, les têtes se forment à 10702.576 cm^{-1} pour $J=16.5$ dans la branche $^oP_{12}$ et à 10716.103 cm^{-1} pour $J=5.5$ dans la branche $^PQ_{12}$. Pour l'autre sous-bande les têtes correspondent à $J=14.5$ et une fréquence de

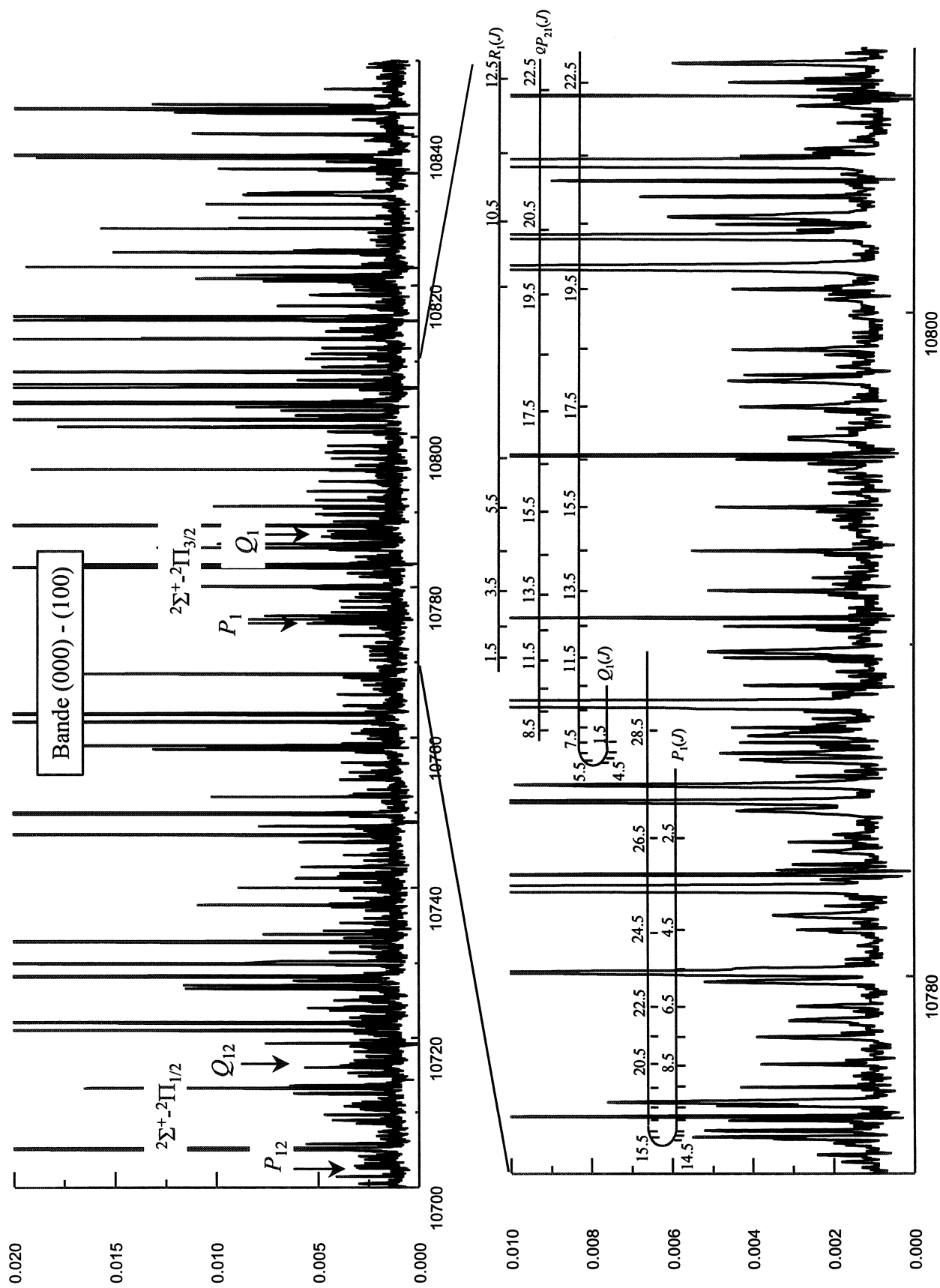


Figure 12. Vues de la bande $(000)-(100)$

J	P ₁	Q ₁	Q _{P₂₁}	R ₁	R ^R Q ₂₁	S ^S R ₂₁	P ₂	P ^P Q ₁₂	Q ₂	Q ^Q R ₁₂	R ₂
0.5								10717.380	10718.628		
1.5		10787.061		10789.601				10716.887	10719.435	10719.435	10723.222
2.5	10784.186	10786.742		10790.552					10720.341	10720.341	
3.5		10786.552		10791.627				10716.278	10721.331		
4.5	10781.398	10786.482		10792.834		10800.410	10716.103		10722.450	10722.518	
5.5		10786.552						10716.103	10723.677	10723.742	10732.565
6.5		10786.742		10795.635	10795.593	10805.740	10716.103	10716.173	10725.014	10725.086	10735.163
7.5	10778.174	10787.061	10786.986				10716.278	10716.358	10726.457		10737.877
8.5	10777.329	10787.510	10787.433			10811.563	10716.561	10716.639	10728.011		10740.695
9.5	10776.635	10788.076	10787.994	10800.796	10800.715	10814.657	10716.954	10717.033	10729.673		10743.626
10.5	10776.063	10788.778	10788.691	10802.763	10802.676	10817.902	10717.449	10717.533	10731.422	10731.544	10746.659
11.5	10775.623	10789.601	10789.512	10804.854	10804.762	10821.253	10718.060	10718.165	10733.317	10733.438	
12.5	10775.307	10790.552	10790.435	10807.076	10806.967		10718.768	10718.889	10735.306	10735.438	10753.066
13.5	10775.120	10791.627	10791.503	10809.429	10809.296	10828.336	10719.594	10719.725	10737.404		10756.425
14.5	10775.049	10792.834	10792.700	10811.899	10811.759		10720.535	10720.665	10739.611	10739.747	10759.899
15.5	10775.120	10794.164	10794.024	10814.501	10814.347	10835.920	10721.577	10721.719	10741.920	10742.060	10763.484
16.5	10775.307	10795.592	10795.474	10817.217	10817.061	10839.894	10722.731	10722.879	10744.340	10744.500	10767.167
17.5	10775.623	10797.181	10797.039	10820.071	10819.898	10844.013	10723.998	10724.158	10746.873		10770.969
18.5	10776.063	10798.892	10798.738	10823.055	10822.883	10848.233	10725.377	10725.541	10749.508		10774.874
19.5	10776.635	10800.715	10800.550	10826.152	10825.963	10852.591	10726.836		10752.267	10752.434	
20.5	10777.329	10802.676	10802.500	10829.382			10728.449	10728.628		10755.312	
21.5		10804.762		10832.738			10730.165	10730.342	10758.090	10758.287	
22.5	10779.087	10806.967		10836.195	10835.997		10731.966	10732.169	10761.166		
23.5		10809.296	11809.094	10839.814	10839.598		10733.886	10734.073	10764.338		
24.5		10811.759					10735.923	10736.138	10767.635		
25.5		10814.347					10738.035	10738.290	10771.047		
26.5		10817.061	10816.806	10851.410			10740.332	10740.561	10774.582		
27.5		10819.898						10742.949			
28.5	10787.433			10859.752				10745.456			
29.5											
30.5											
31.5											
32.5		10835.92									

Tableau 7. Fréquences des raies de la bande (000)-(100)

10775.049cm⁻¹ pour la branche P_1 et à $J=4.5$ et une fréquence de 10786.482 cm⁻¹ pour la branche Q_1 .

6.4.2. Détermination des constantes moléculaires

Parmi les raies identifiées nous n'avons pas décelé des perturbations évidentes, dans le sens que nous n'avons pas trouvé d'irrégularités dans la structure rotationnelle. Par conséquent, pour la détermination des constantes moléculaires pour le niveau vibrationnel (100) de l'état fondamental, X²Π, nous avons utilisé 229 raies.

Nous avons abordé le traitement de cet ensemble de données de la même manière dont nous avons procédé pour les deux autres bandes, par l'ajustement direct des fréquences des transitions et ensuite par l'ajustement des différences de combinaisons de celles-ci.

Dans la première procédure, nous avons fixé les constantes du niveau (000) de l'état A²Σ⁺ aux valeurs déterminées préalablement dans l'ajustement simultané de la bande (000)-(000). Ceci nous a permis d'obtenir un ensemble de 6 paramètres moléculaires (B_v'' , D_v'' , A'' , γ'' , p'' , q'') pour le niveau (100) de l'état fondamental et de calculer la fréquence de l'origine de bande, ν_0 . Les valeurs effectives de ces constantes accompagnées par leurs précisions (une déviation standard) ont été groupées dans la deuxième colonne du *Tableau 8*.

Il est bien connu que l'ajustement d'un seul état produit des meilleures précisions sur la détermination des constantes susceptibles d'enclencher des fortes corrélations avec les constantes de l'autre état impliqué dans la transition. Ceci transparait dans le *Tableau 8*, dans l'amélioration des précisions des constantes B_v'' , D_v'' , ainsi que dans les valeurs identiques obtenues pour les précisions des constantes A'' , p'' , q'' et ν_0 , par rapport à celles déterminées suite à l'ajustement multi-états de la bande (000)-(000) (*Tableau 4*). En revanche, fait totalement inattendu, nous pouvons remarquer une surprenante "amélioration" dans la précision pour la constante spin-rotation γ'' . En fait, la valeur absolue de la précision est inchangée, l'amélioration apparente étant le résultat d'une modification avec deux ordres de grandeur de la valeur absolue de la constante par rapport à la valeur déterminée pour le niveau (000) (*Tableau 4*). Ce résultat devient encore plus intrigant quand on s'aperçoit que la constante spin-orbite, A'' a subi aussi une modification de 0.844 cm⁻¹ par rapport à la valeur du niveau (000). En même temps, on remarque que les constantes de dédoublement A , p'' et q'' , varient sensiblement de 40% et respectivement 100%. On peut donc aussi suspecter une

modification de la valeur de l'origine de bande et de la constante rotationnelle, B_v'' . On se pose, alors, la question : "quel est le responsable de ces valeurs anormales des constantes moléculaires ?" Puisque toutes les raies de la bande suivent les progressions en J , les valeurs anormales des constantes peuvent être mises sur le compte d'une perturbation vibrationnelle et nous pouvons suspecter la manifestation d'une résonance de Fermi.

Fit	1 ^{ère} méthode	2 ^{ème} méthode
Constante		
A²Σ⁺		
B	0.63537(4) ^a	0.63542(5)
$10^6 D$	0.63(6) ^a	0.69(6)
$10^2 \gamma$	0.902(7) ^a	0.855(7)
ν_0	10752.429(1)	10752.429(1)
X²Π		
B	0.576667(7)	0.576720(8)
$10^6 D$	0.71(1)	0.78(1)
A	-68.972(2)	-68.971(2)
$10^2 \gamma$	1.54(3)	1.50(3)
$10^2 p$	0.31(1)	0.32(1)
$10^3 q$	-0.27(1)	-0.28(1)
N (nombre de raies)	229	197 / 114 ^b
D.S.	0.0075	0.0083 / 0.0096 ^b

^a fixé à la valeur déterminée dans l'ajustement simultané de la bande (000)-(000)

^b valeurs correspondant à l'ajustement séparé de l'état supérieur

Tableau 8. Les constantes moléculaires pour le niveau vibrationnel (100) de l'état X²Π, déterminées à partir raies observées dans la bande (000)-(100)

La deuxième approche dans la détermination des constantes moléculaires du niveau (100) a consisté à refaire l'ajustement des fréquences avec un autre ensemble des constantes pour le niveau (000) de l'état A²Σ⁺. Pour cela nous avons fixé les constantes moléculaires du niveau (000) aux valeurs déterminées à partir des différences de combinaisons calculées avec les fréquences de la bande (000)-(000). Dans la dernière colonne du *Tableau 8* sont rapportés les deux ensembles des constantes utilisés et, respectivement déterminés, dans cet ajustement. On peut constater que l'on obtient encore, avec cette deuxième méthode, des valeurs anormales pour certaines constantes moléculaires.

Pour les constantes A'' , p'' , q'' , qui ne présentent que des faibles corrélations avec les constantes du niveau excité, on retrouve les anciennes valeurs à une décimale significative près. Comme les précisions restent identiques, les nouveaux intervalles de confiances de 99% et 95% recouvrent les anciens. En revanche, pour les deux constantes rotationnelles, B_v'' et D_v'' , on obtient de valeurs sensiblement différentes dont les intervalles de confiances ne se recouvrent dans aucune limite de confiance. Toutefois, la nouvelle valeur de la constante centrifuge est identique à la valeur obtenue par la même méthode d'ajustement pour le niveau (000) (*Tableau 4*). Ceci est en concordance avec le fait que les constantes de distorsion centrifuge ne varient pas ou varient très peu avec le numéro quantique de vibration. L'origine de la bande garde exactement la même valeur et la même précision. En ce qui concerne la constante spin-rotation qui semble apparemment la plus influencée par la présence de la perturbation, on remarque qu'elle prend de nouveau une signification numérique : son intervalle de confiance n'inclut plus la valeur zéro. Dans la limite de confiance de 99% et 95% les intervalles de confiance des deux valeurs déterminées pour ce niveau vibrationnel se recouvrent. En fait, la constante spin-orbite mesurable expérimentalement est une constante effective qui englobe dans sa valeur les contributions directes de l'opérateur spin-rotation H^{SR} , ainsi que les contributions du second ordre des opérateurs H^{SO} et H^{rot} . Ces contributions du second ordre augmentent avec les effets spin-orbite [14] et pourraient donc justifier la grande modification de γ'' , car la constante spin-orbite A'' varie aussi.

7. Perturbations

7.1. Perturbation du niveau vibrationnel (100) de l'état $X^2\Pi$

Les valeurs anormales des constantes moléculaires obtenues suite aux deux ajustements de la bande (000)-(100) nous indiquent l'existence d'une perturbation globale dans le niveau (100) de l'état fondamental. On peut soupçonner qu'une résonance de Fermi entre les niveaux vibroniques (100) et (020) soit à l'origine de cette perturbation vibrationnelle.

Les résonances de Fermi apparaissent entre deux états vibroniques de même symétrie proches en énergie. Elles se manifestent comme toute perturbation par des répulsions entre les niveaux en résonance et donc, conduisent au déplacement global de ceux-ci. C'est pourquoi les termes rotationnels suivent toujours une progression en J , avec cependant une constante rotationnelle effective, B_v , différente de ce que l'on attendait.

Les résonances de Fermi sont souvent rencontrées dans la spectroscopie des molécules polyatomiques. Dans les molécules triatomiques, elles se manifestent entre les composantes du mode de pliage ν_2 et le mode d'élongation symétrique ν_1 quand $2\nu_2 \approx \nu_1$.

Pour le radical HCSi, suite à des calculs *ab-initio*, Robbe et al. [2] fournissent pour l'état électronique fondamental, $X^2\Pi$, les fréquences de vibration suivantes : 1011.9 cm^{-1} pour la fréquence du mode d'élongation symétrique, ν_1 , correspondant à la liaison Si-C, et 469.9 cm^{-1} et 538.8 cm^{-1} pour les deux composantes Renner-Teller du mode de pliage, ν_2 . On constate que la condition $2\nu_2 \approx \nu_1$ est respectée.

Dans notre spectre nous n'avons pas identifié des transitions impliquant les niveaux vibroniques (020). Une interprétation des anomalies dans les valeurs des constantes moléculaires du niveau (100) est difficile en absence d'informations sur le niveau (020). C'est pour cela que nous avons eu recours aux valeurs *ab-initio* [2, 3] qui prédisent la localisation des niveaux vibroniques (020) suspectés d'être en interaction avec le niveau (100). D'autre part, nous avons appuyé l'interprétation de nos résultats en les comparant à des cas similaires d'interactions de Fermi se manifestant dans d'autres molécules triatomiques linéaires.

Pour la comparaison, nous avons choisi les molécules CO_2^+ ($A=-159.9 \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon=-0.188 \text{ cm}^{-1}$ [17]) et NCO ($A=-96.08 \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon=-0.1436 \text{ cm}^{-1}$ [17]) pour leur ressemblance du point de vue spectroscopique avec le radical HCSi ($A=-68.972 \text{ cm}^{-1}$ [21], $\epsilon=-0.137 \text{ cm}^{-1}$ [2]). Les diagrammes avec les énergies des niveaux vibroniques (100) et (020) de NCO et CO_2^+ sont présentés dans la *Figure 13*.

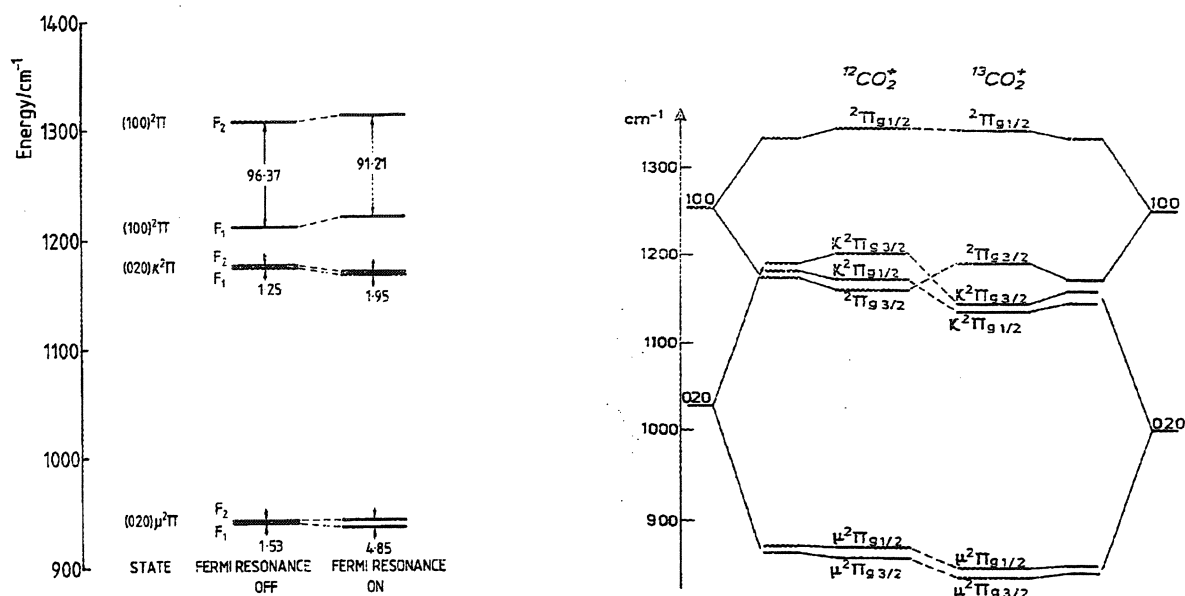


Figure 13. Diagramme d'énergie des niveaux vibroniques (100) et (020) de l'état fondamental des radicaux NCO [15] (à gauche) et CO_2^+ [16] (à droite)

Dans ces diagrammes nous pouvons visualiser de quelle façon la localisation des niveaux vibroniques non-perturbés détermine les sens et les grandeurs des déplacements dus aux interactions de Fermi. On peut, par exemple, remarquer que lors du passage de la composante Renner-Teller supérieure $\kappa^2\Pi$ de l'isotope $^{13}\text{CO}_2^+$, à une énergie inférieure par rapport à la composante $^2\Pi_{3/2}$, la valeur perturbée de la constante spin-orbite va diminuer et non plus, augmenter comme dans le cas de l'isotope $^{12}\text{CO}_2^+$.

Pour pousser plus loin la comparaison, nous allons examiner plus en détail le cas du radical NCO . L'état électronique fondamental est aussi un état $^2\Pi$ inversé dont les principales constantes moléculaire du niveau vibronique (100) sont présentées dans le *Tableau 9*. Le premier état excité étant un état $^2\Sigma^+$, il existe une transition électronique du type $^2\Sigma^+-^2\Pi$ [15, 17]. Pour cette transition, la résonance de Fermi entre les niveaux vibroniques (100) et (020)

de l'état $X^2\Pi$ a été mise en évidence par l'identification de deux extra-bandes connectant le niveau (000) de l'état $A^2\Sigma^+$ avec les deux niveaux de symétrie $^2\Pi$ du niveau vibronique (020). Normalement, le principe de Franck-Condon prévoit que les transitions avec $\Delta v_2 \neq 0$ soit extrêmement faibles, voire inobservables. Les résonances, notamment les résonances de Fermi, peuvent renforcer leurs intensités et les rendre détectables expérimentalement.

Pour estimer l'effet de la résonance de Fermi sur les constantes moléculaires du niveau (100) du radical NCO nous avons appliqué le même traitement non-déperturbatif que celui utilisé pour le radical HCSi. Les constantes effectives pour la bande (000)-(100) déduites à partir des données expérimentales de Hemmerling et al. [17] se trouvent dans la troisième colonne du *Tableau 9*.

Radical Constantes	NCO		HCSi
	Constantes déperturbées ^a	Constantes perturbées	Constantes perturbées
Etat fondamental $X^2\Pi$			
B	0.38808(8)	0.38866(2)	0.576667(7)
$10^6 D$	0.152	0.09(1)	0.71(1)
A	-96.08	-90.278(8)	-68.972(2)
$10^2 \gamma$	-0.107	11.3(1)	1.54(3)
$10^2 p$	0.263	0.44(3)	0.31(1)
$10^3 q$	-0.494	-0.18(2)	-0.27(1)
ν_0	-	21483.733(6)	10752.429(1)
N (nombre de raies)	-	196	197
D.S.	-	0.0269	0.0083
Niveaux vibroniques	NCO Valeurs ^b expérimentales	HCSi	
		Calculs <i>ab-initio</i> ^c	Valeurs expérimentales
$G_{100} (^2\Pi_{1/2})$	1364.05(20)	1065.9	1081.2
$G_{100} (^2\Pi_{3/2})$	1272.83(20)	1000.2	1012.3
$G_{020} (\kappa^2\Pi_{1/2})$	1221.84(20)	1130.2	-
$G_{020} (\kappa^2\Pi_{3/2})$	1219.88(20)	1134.7	-
$G_{020} (\mu^2\Pi_{1/2})$	994.76(20)	919.4	-
$G_{020} (\mu^2\Pi_{3/2})$	989.90(20)	914.1	-

^a valeurs fournies dans la référence [17]

^b valeurs déterminées dans la référence [15]

^c valeurs calculées dans la référence [3]

Tableau 9. Constantes moléculaires effectives pour les bandes

(000) $A^2\Sigma^+$ -(100) $X^2\Pi$ des radicaux NCO et HCSi

Les valeurs perturbées pour l'origine de bande et pour la constante spin-orbite sont en accord avec les déplacements des deux composantes de spin vers des énergies supérieures suite à la perturbation. Par ailleurs, on observe que toutes les constantes moléculaires ont subi des modifications par rapport aux valeurs normales, non-perturbées. L'effet le plus frappant, est l'augmentation avec deux ordres de grandeur de la constante spin-rotation γ .

Si maintenant, on compare les valeurs perturbées des constantes moléculaires de HCSi avec celles de NCO, on constate que l'effet de la résonance de Fermi sur les modifications des constantes D'' , p'' , q'' et γ'' est presque identique. Alors, en ce qui concerne, la constante rotationnelle B'' on peut s'attendre à un effet similaire : une faible augmentation dans la quatrième décimale. Par contre, pour les constantes vibrationnelles et électroniques $G_{v_1v_2v_3}$ et ν_0 , nous ne retrouvons plus les mêmes effets, car, comme nous l'avons déjà précisé, ils sont déterminés par la localisation des états vibroniques en résonance.

En fait, pour apprécier l'effet de l'interaction de Fermi sur les paramètres moléculaires, on peut faire appel à la représentation matricielle de l'hamiltonien effectif des états (100) et (020) [15]. Dans cette représentation, à la fois l'effet Renner-Teller et l'interaction de Fermi sont pris en compte. Les blocs hors-diagonaux 2×4 et 4×2 contiennent les paramètres W_1 et W_2 responsables de l'interaction de Fermi, qui, pour le radical NCO, sont de l'ordre de $W_1 = 22 \text{ cm}^{-1}$ et $W_2 = -0.3 \text{ cm}^{-1}$. Les valeurs des éléments d'interaction dans lesquels ces paramètres interviennent ne varient pas avec le nombre quantique de rotation J , on peut donc s'attendre qu'ils influencent plus fortement les termes de cette matrice indépendants de J . Cela d'ailleurs transparaît dans leurs coefficients de corrélation avec les paramètres moléculaires que nous avons déterminés. D'autre part, le couplage de Fermi présente une dépendance en J proportionnelle, pour le couple (100)-(020), au terme $\delta J(J+1)$ [22-24] où δ est une constante non-nulle qui dépend seulement de la nature de la molécule. Pour les molécules triatomiques linéaires, cette constante est de l'ordre 10^{-4} - 10^{-3} cm^{-1} et par conséquent, elle devrait être considérée pour des valeurs élevée de J ($\delta J(J+1) \approx 10^{-2}$ pour $J=10$). Les constantes de même ordre de grandeur, comme par exemple q et D qui est facteur d'un terme quartique en J , doivent ressentir le plus l'influence de ce terme.

Pour essayer d'expliquer les modifications des termes vibrationnels et de l'origine de bande par rapport aux valeurs attendues, nous allons construire le diagramme des niveaux en interaction. Dans ce but, nous avons déterminé les valeurs expérimentales pour les énergies des deux composantes de spin du niveau vibronique (100). Leurs valeurs sont calculées par rapport

à la composante de spin de plus basse énergie du niveau (000). Sur les deux composantes de spin, ${}^2\Pi_{1/2}$ et ${}^2\Pi_{3/2}$, nous avons fait la correction $-BJ(J+1)$ pour éliminer complètement la partie rotationnelle correspondant à $J=0.5$ et, respectivement $J=1.5$. Comme nous l'avons déjà mentionné auparavant nous n'avons pas identifié des transitions connectant les niveaux vibroniques (020) et, donc, nous ne pouvons pas fournir les valeurs perturbées de ceux-ci. Par ailleurs, nous avons utilisé pour comparaison les valeurs calculées [3] pour les niveaux en interaction (100) et (020). La *Figure 14* illustre le diagramme énergétique des niveaux calculés [3] et observés.

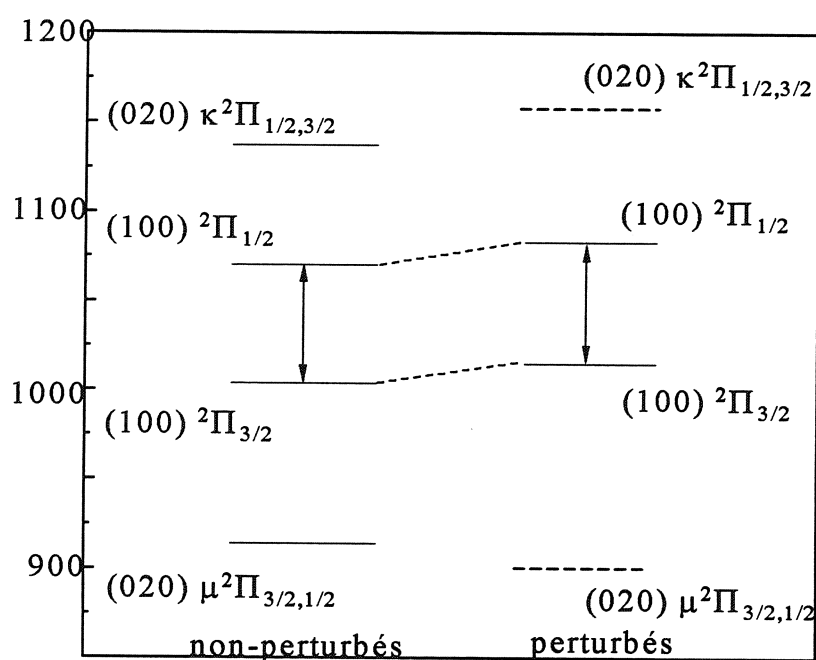


Figure 14. Diagramme d'énergie des niveaux vibroniques (100) et (020) de l'état $X^2\Pi$ du radical HCSi. Les niveaux vibroniques observés sont représentés à droite par trait plein, le trait en pointillé désignant la position hypothétique des niveaux vibroniques (020)

Ce diagramme d'énergie suggère que si les niveaux vibroniques, $\kappa^2\Pi$ et $\mu^2\Pi$ sont effectivement dans le voisinage des valeurs calculées, la composante de spin $F_2({}^2\Pi_{1/2})$ du niveau (100) doit se déplacer plutôt vers des énergies inférieures par rapport à la valeur non-perturbée. Dans ce cas, nous aurions dû obtenir une valeur beaucoup plus diminuée pour la

constante spin-orbite non-déperturbée. Au contraire, nous avons mesuré une énergie supérieure pour cette composante de spin par rapport à la valeur calculée. Par conséquent, nous supposons que les deux composantes Renner-Teller doivent se trouver à des plus basses énergies que celles prévues par les calculs *ab-initio* et que leur séparation a été sous-estimée comme, d'ailleurs Robbe et al. [2] le signalent à titre d'avertissement.

7.2. Perturbations dans le niveau vibrationnel (100) de l'état $A^2\Sigma^+$

Nous avons identifié des irrégularités dans la structure rotationnelle de la bande (100)-(000) qui se manifestent par des déplacements des fréquences. Les déplacements sont présents dans les deux composantes de spin, mais à différentes valeurs du nombre quantique N .

Nous allons maintenant essayer d'extraire à partir des données expérimentales, toutes les informations possibles caractérisant les perturbations, pour tenter d'identifier l'état perturbateur. Cependant, nous ne pourrions pas l'identifier d'une façon univoque puisque pour une perturbation rotationnelle dans un état électronique excité, des données supplémentaires sont nécessaires : soit l'observation expérimentale de l'état perturbateur, soit d'un autre état perturbé par celui-ci. Il est rare que l'observation d'une seule perturbation puisse fournir une caractérisation spectroscopique du niveau perturbateur.

Pour représenter la perturbation, nous avons choisi de tracer la déviation des valeurs observées pour la séparation, $\Delta F'_{12}$, entre les deux composantes de spin, F'_{1e} et F'_{2f} , par rapport aux valeurs calculées, en fonction de nombre quantique de rotation, N . Notre choix est motivé par la faiblesse de la perturbation qui dans un tel graphe peut bien être mise en évidence. L'observation expérimentale des branches satellites, nous a permis de calculer aussi les différences entre les fréquences des celles-ci et celles des branches principales correspondantes, pour une même valeur de J . Analytiquement, la distance entre les deux composantes de spin, F_{1e} et F_{2f} , est donnée par le terme $\gamma\left(N + \frac{1}{2}\right)$ (formule 24, §6.1.2). Nous l'avons calculé en utilisant la valeur de la constante spin-rotation γ' obtenue dans l'ajustement séparé du niveau (100) de $A^2\Sigma^+$ (Tableau 6). La différence entre la valeur calculée de la séparation des composantes de spin et celle déterminée expérimentalement est présentée dans la Figure 15. En absence de perturbations, cette différence "observé-calculé" doit fluctuer

autour de zéro. Toutes les déviations par rapport à cette valeur qui dépassent la précision de mesure expérimentale indiquent l'existence des perturbations rotationnelles. Sur le graphe, on peut identifier deux régions très localisées où on trouve de telles déviations de grandeurs différentes, qui restent cependant faibles. La première est localisée autour de $N=10$ et correspond à une perturbation dans le niveau F_{2f} et la deuxième est localisée autour $N=21$ et correspond à une perturbation dans le niveau F_{1e} .

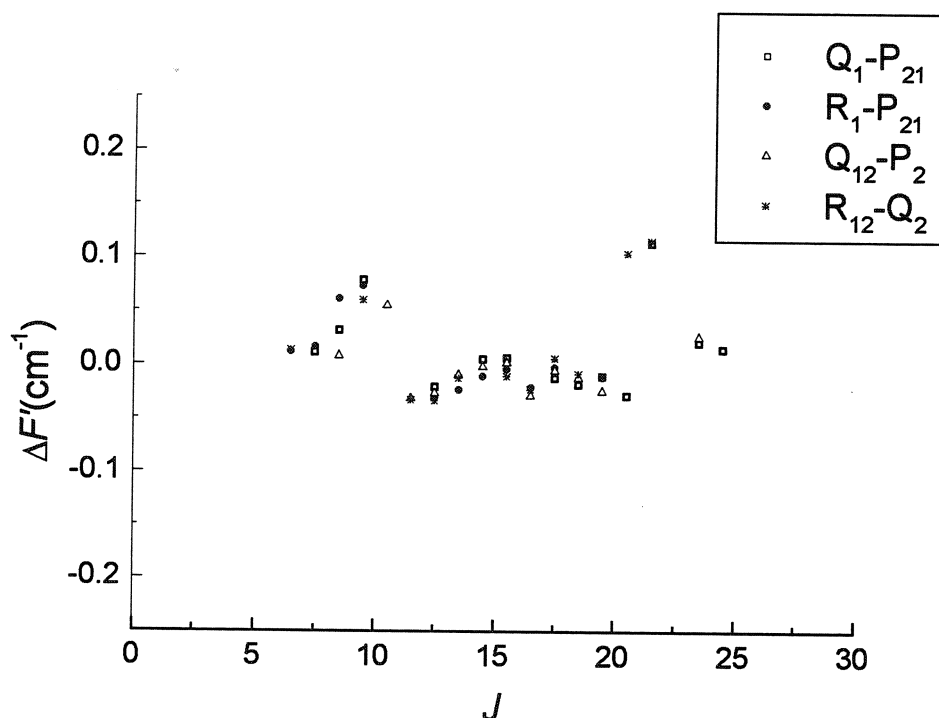


Figure 15. Différence entre la valeur calculée de la séparation des composantes de spin et celle déterminée expérimentalement en fonction de J

Nous avons déjà vu qu'une autre manière de représenter les perturbations est de tracer le comportement de la constante de rotation effective, B_{eff} , en fonction de nombre quantique de rotation J . Normalement, le sens de la déviation de cette constante dans le voisinage de la perturbation indique quelle est la grandeur de la constante de rotation du niveau perturbateur par rapport à celle du niveau perturbé. La constante de rotation effective pour l'état supérieur

est donnée par $B_{eff} = \frac{R(J) - P(J)}{4\left(J + \frac{1}{2}\right)}$. Nous avons calculé la constante rotationnelle effective à

partir des différences entre les branches principales, ainsi que entre les branches satellites. La représentation graphique des différences : $R_2(J) - P_2(J)$ et $R_{21}(J) - P_{21}(J)$ pour la composante F_{2f} et respectivement, $R_1(J) - P_1(J)$ et $R_{12}(J) - P_{12}(J)$ pour la composante F_{1e} , fournit, cependant, des informations peu concluantes. Ceci, s'explique par le fait que les deux perturbations se situent à proximité des têtes de bande où les raies sont généralement moins bien pointées.

Pour commencer la recherche des états perturbateurs possibles nous avons estimé la distance énergétique entre les niveaux présentant le maximum de perturbation, $F_{1e}(N=21)$ et $F_{2f}(N=10)$. En absence de perturbations, ces niveaux doivent se trouver à une distance de 222.287 cm^{-1} environ. En principe, entre les deux niveaux perturbateurs correspondant à $J=9.5$ et à $J=21.5$, on doit retrouver à peu près la même distance énergétique que entre les niveaux F_{1e} et F_{2f} non-perturbés.

Pour résumer les informations acquises sur les niveaux perturbés, on peut conclure qu'il faut trouver des niveaux perturbateurs séparés par une valeur d'environ 222.287 cm^{-1} et qui déterminent des déplacements vers des énergies plus grandes pour les deux composantes de spin, F_{1e} et F_{2f} .

Selon les règles de sélections, on ne peut avoir que des états perturbateurs de symétrie $^2\Sigma$ et $^2\Pi$.

En ce qui concerne, les niveaux de symétrie $^2\Sigma$, on est tenté de penser au niveau (020). Dans plusieurs molécules, comme par exemple : NCO [18], et CO₂ [19] ce niveau est considéré responsable de perturbations dans le niveau (100) qui se manifestent surtout par une "anomalie" dans la valeur de la constante de distorsion centrifuge, D_v . Normalement, cette constante reste quasiment constante avec le nombre quantique de vibration. Dans les deux molécules mentionnées au-dessus, les constantes de distorsion centrifuge pour les niveaux vibrationnels (100) et (020), se modifient de telle façon que leur moyenne reste égale à la valeur du niveau (000). En représentant graphiquement pour les niveaux (100) et (020) la quantité $\nu_{v_1 v_2 v_3 - 000} - \nu_{000 - 000} + \Delta B J(J+1)$ en fonction de $J(J+1)$, les auteurs des références [18] et [19] obtiennent deux courbes qui se repoussent. Ce n'est pas ce que nous avons observé en appliquant cette méthode à nos résultats. Pour le niveau observé (100) nous avons obtenu une droite. Ceci suggère que le niveau étudié est caractérisé par une constante de

distorsion centrifuge égale à celle du niveau (000). Donc, une résonance de Fermi de ce type peut être exclue.

D'ailleurs, si l'état perturbateur avait été le niveau (020) de symétrie ${}^2\Sigma^+$, les règles de sélection imposent des perturbations de type $e \leftrightarrow e$ et $f \leftrightarrow f$ pour les états ${}^2\Sigma^+$. Comme les niveaux e et f sont très proches en énergies, on aurait dû retrouver des perturbations dans les deux composantes aux même valeurs de N . On peut donc, conclure que le niveau (020) ${}^2\Sigma$ ne peut pas être rendu responsable pour les deux perturbations locales. De surcroît, les calculs ab-initio [3] montrent que la condition $2\nu_2 \approx \nu_1$ n'est pas remplie.

Alors, les niveaux perturbateurs doivent être des niveaux vibroniques très excités de l'état fondamental. Dans ce cas, il serait impossible de trouver le perturbateur, à cause de la grande densité d'états dans cette région d'énergie. On peut quand même conclure qu'un niveau vibronique, plus précisément ses composantes de spin F_1 et F_2 , de symétrie ${}^2\Pi$ qui n'implique pas de vibration de pliage excité ne peut pas être un perturbateur unique.

REFERENCES

- [1] R. J. Bunker, P. J. Bruna, S. D. Peyerimhoff, *Isr. J. Chem.* **19**, 309 (1980)
- [2] J. M. Robbe, H. Lavendy, J. P. Flament, G. Chambaud, *Chem. Phys. Lett.* **267**, 91 (1997)
- [3] J. M. Robbe, communication privée
- [4] D. S. Han, C. M. L. Rittby, W. R. M. Graham, *J. Chem. Phys.* **108** (9), 3504 (1998)
- [5] M. Grutter, P. Freivogel, J. P. Maier, *J. Phys. Chem.* **101**, 275 (1997)
- [6] M. Larson *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **19**, L621 (1986)
- [7] T. C. Smith, H. Li, D. Clouthier, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 6068 (1999)
- [8] R. Renner, E. Teller, *Z. Physik. Chem. B.* **21**, 410 (1933) ; R. Renner, *Z. Physik.* **92**, 172 (1934)
- [9] J. A. Pople, *Mol. Phys.* **3**, 16 (1960)
- [10] J. T. Hougen, *J. Chem. Phys.* **36**, 519 (1962)
- [11] P. S. H. Bolman, J. M. Brown, A. Carrington, I. Kopp, D. A. Ramsay, *Proc. R. Soc. Lond. A.* **343**, 17 (1975)
- [12] R. S. Mulliken, A. Christy, *Phys. Rev.* **38**, 97 (1931)
- [13] D. L. Albritton, A. L. Schmeltekopf, R. N. Zare, "Molecular Spectroscopy : Modern Research II", Academic Press, New York (1976)
- [14] H. Lefebvre-Brion, R. W. Field, "Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules.", Academic press, Orlando (1986)
- [15] D. R. Woodward, D. A. Fletcher, J. M. Brown, *Mol. Phys.* **62**, 517 (1987)
- [16] C. Larcher, D. Gauyacq, J. Rostas, *J. Chim. Phys.* **77** (7/8), 654 (1980)
- [17] B. Hemmerling, M. Vervloet, *Mol. Phys.* **78** (6), 1423 (1993)
- [18] R. N. Dixon, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **252**, 165, (1960)
- [19] K. Rossman, W. L. France, K. Narahari Rao, H. H. Nielsen, *J. Chem. Phys.* **24** (5), 1007, (1956)
- [20] G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure : III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules.", D. Van Nostrand Co., New York, (1966)
- [21] R. Cireasa, D. Cossart, M. Vervloet, *Eur. Phys. J. D* **2**, 199 (1998)

- [22] S. Maes, *J. Mol. Spectrosc.* **9**, 204 (1962)
- [23] G. Amat, M. Pimbert, *J. Mol. Spectrosc.* **16**, 278 (1965)
- [24] J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **132**, 477 (1988)



Conclusions
et
Perspectives

Le but de cette thèse était d'étudier des radicaux siliciés, notamment le radical SiC, en utilisant la méthode de la spectroscopie d'émission par transformée de Fourier. Il est bien connu que la production du radical SiC en concentrations détectables présente de grande difficulté. Dans un premier temps il a fallu trouver une source à la fois capable de le produire et appropriée à notre technique d'enregistrement.

Les résultats présentés dans ce mémoire montrent qu'en utilisant une décharge de courant continu établie dans un tube de Schüller dans un mélange d'hélium et d'héxaméthyl disilane, il a été possible de créer de manière efficace et reproductible le radical SiC, ainsi qu'un nouveau radical, HCSi.

Pour les régions spectrales explorées, l'utilisation de cette décharge et de détecteurs très sensibles, nous a permis de détecter, deux transitions électroniques du radical SiC : $d^1\Sigma^+ - b^1\Pi$ vers 6100 cm^{-1} (la bande 0-0), $C^3\Pi - X^3\Pi$ entre $23700-25000\text{ cm}^{-1}$ (les bandes 2-0, 3-0, 4-0) et une transition électronique du radical HCSi $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ entre $10700-13100\text{ cm}^{-1}$ (les bandes (000)-(000), (100)-(000), (000)-(100)).

En ce qui concerne, la transition de SiC observée dans l'infrarouge, nous avons obtenu un meilleur spectre que celui obtenu dans le travail antérieur qui permet d'affirmer avec certitude, par l'observation de la raie $P(1)$, que cette transition est de type $^1\Sigma^+ - ^1\Pi$. Dans ce domaine spectral, nous avons détecté deux possibles structures moléculaires qui ressemblent à la tête de bande de la bande 0-0. De surcroît, leurs intensités semblent se corrélérer aux facteurs de Franck-Condon calculés (à partir des courbes de potentiel *ab-initio*) pour les bandes 1-1 et 2-2 jamais détectées, du même système électronique.

Grâce à la technique employée pour la création des radicaux, le spectre de la transition $C^3\Pi - X^3\Pi$ est rotationnellement plus chaud que ceux obtenus en jet supersonique. Ceci nous a permis la détermination d'un ensemble de constantes moléculaires plus étendu et d'une meilleure précision. L'examen des valeurs de ces constantes moléculaires indique un comportement anormal avec le nombre quantique de vibration. Une comparaison extensive avec les valeurs déterminées dans les travaux antérieurs, ainsi que l'examen de celles-ci, confirment ce comportement. Pour en rendre compte nous avons suggéré deux hypothèses : une dépendance des constantes d'interaction de spin avec la distance internucléaire et la

manifestation de perturbations de type spin-orbite par d'autres états électroniques proches en énergie.

A priori, dans cette région spectrale, nous aurions dû observer la sous-bande ${}^3\Pi_0-{}^3\Pi_0$, mais nous ne pouvons pas lui attribuer des raies de façon catégorique. Cependant, nous avons proposé la présence d'une perturbation des niveaux du sous-état $C^3\Pi_0$, due à une interaction de type spin-orbite, comme possible explication pour la difficulté de détecter ou d'identifier cette bande.

Outre les deux transitions électroniques du radical SiC, cette source d'émission nous a permis de détecter pour la première fois en phase gazeuse un nouveau radical silicié, HCSi. L'analyse spectroscopique de ce spectre nous a conduit à réattribuer des bandes d'absorption observées en matrice de néon à la transition $A^2\Sigma^+-X^2\Pi$ de ce radical. Les ensembles de constantes moléculaires déterminées pour les niveaux vibroniques observés sont en bon accord avec les calculs *ab-initio*. De surcroît, nous avons mis en évidence l'existence d'une interaction de type Fermi entre les niveaux vibroniques (100) et (020) de l'état $X^2\Pi$, en examinant le comportement anormal de certaines constantes moléculaires du niveau (100).

En résumant les résultats de notre travail, nous pouvons constater que l'ensemble de données dont nous disposons pour l'instant est insuffisant pour une caractérisation complète des états électroniques étudiés, ainsi que pour l'analyse des perturbations présentes.

Pour confirmer les hypothèses que nous avons émises en ce qui concerne les perturbations et pour mieux caractériser les états électroniques étudiés, il serait nécessaire d'acquérir plus d'informations expérimentales. Pour cela il faut enregistrer des meilleurs spectres (moins congestionnés, meilleur rapport S/B, plus riches en informations spectrales) en envisageant plusieurs possibilités :

- optimiser la production des radicaux de la source
- réaliser une excitation sélective des transitions des espèces à étudier
- utiliser des méthodes plus sensibles pour l'enregistrement des spectres.

Pour améliorer la qualité des spectres obtenus, il faut, dans un premier temps, s'affranchir des émissions étrangères qui polluent le spectre à étudier. L'utilisation des produits moins riches en hydrogène que le hexaméthyl disilane, comme par exemple, le triméthyl chlorosilane (C_3H_9ClSi), le méthyl trichlorosilane (CH_3Cl_3Si), le diméthyl disilane ($C_2H_6Cl_2Si$), permettrait de réduire les raies fortes et gênantes de H_2 . De plus, la présence du

chlore facilite la disparition de l'hydrogène moléculaire par réaction chimique. Des expériences préliminaires utilisant le méthyl trichlorosilane dans le même type de décharge ont fourni des résultats satisfaisants de ce point de vue. Une autre solution pour "décongestionner" les spectres sera d'envisager un autre type de source qui permettrait une production plus sélective des radicaux. Par exemple, une source qui emploie les réactions chimiques induites par le laser à CO₂ dans des organosilanes ou dans des mélanges de silane et hydrocarbures devra être adaptée aux contraintes d'enregistrement des spectres à haute résolution. (basses pressions ; §2.3.3 de la partie expérimentale)

Une augmentation du rapport S/B pourrait conduire à l'observation des structures de très faible intensité qui, pour l'instant, sont à la limite de la détection de notre système. Cela est envisageable en couplant notre source à des techniques plus sensibles comme par exemple : ICLAS (InterCavity Laser Absorption Spectroscopy) ou CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy). La technique ICLAS a été déjà utilisée pour l'étude du radical SiH₂ obtenu par décharge radio-fréquence dans le silane (K.Tachibana et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 2588, (1992)). L'efficacité de ce type de détection est d'autant plus grande si dans le domaine exploré il n'existe pas beaucoup des transitions dues à d'autres espèces que celles à étudier. Ainsi, nous pourrions vérifier si les deux structures détectées dans la même région spectrale que la bande 0-0 de la transitions d¹Σ⁺-b¹Π de SiC correspondent aux bandes 1-1 et 2-2 du même système moléculaire. En ce qui concerne le radical HCSi, il serait possible d'observer des bandes impliquant la vibration de pliage et ainsi, accéder à plus d'information sur les états électroniques, sur les mécanismes de perturbation et, notamment, sur l'interaction de Fermi entre les niveaux (100) et (020) et l'effet Renner-Teller.

Quant à la transition C³Π-X³Π de SiC, pour élucider la nature des perturbations présentes dans l'état excité, C³Π, il est nécessaire de s'affranchir des émissions très intenses des autres espèces telles que C₂, SiH, CH, H₂, H, ... qui recouvrent ce domaine spectral et le spectre à étudier. Dans le cas de la source que nous avons utilisée (décharge de courant continu établie dans un tube de Schüller/ organosilanes) la formation de celles-ci apparaît lors de la formation du radical SiC. Une discrimination entre le signal provenant de SiC et ceux des espèces étrangères ne pourra être possible qu'en envisageant une méthode sélective d'excitation et/ou de détection, comme par exemple, la fluorescence induite par laser (LIF), la spectroscopie optogalvanique.

