Observation de transitions de la molécule $^{29}\text{SiH}_4$ dans le spectre Raman stimulé de la bande ν_1 du silane en abondance naturelle

B. Lavorel, R. Saint-Loup, G. Pierre, H. Berger

► To cite this version:

B. Lavorel, R. Saint-Loup, G. Pierre, H. Berger. Observation de transitions de la molécule $^{29}\text{SiH}_4$ dans le spectre Raman stimulé de la bande ν_1 du silane en abondance naturelle. *Journal de Physique Lettres*, 1984, 45 (7), pp.295-300. 10.1051/jphyslet:01984004507029500 . jpa-00232346

HAL Id: jpa-00232346

<https://hal.science/jpa-00232346>

Submitted on 1 Jan 1984

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.

Classification
Physics Abstracts
33.20F

Observation de transitions de la molécule $^{29}\text{SiH}_4$ dans le spectre Raman stimulé de la bande ν_1 du silane en abondance naturelle

B. Lavorel, R. Saint-Loup, G. Pierre et H. Berger

Laboratoire de Spectronomie Moléculaire de l'Université de Dijon (*),
6, boulevard Gabriel, 21100 Dijon, France

(Reçu le 12 janvier 1984, accepté le 6 février 1984)

Résumé. — Le spectre Raman stimulé du silane a été enregistré entre $2\,183$ et $2\,187\text{ cm}^{-1}$ sur le spectromètre Raman de Dijon, dont la résolution instrumentale est de $0,0025\text{ cm}^{-1}$. La résolution du spectre essentiellement limitée par l'effet Doppler est de $0,006\text{ cm}^{-1}$ à une pression de $7,5$ torr. Cette étude a permis de mettre en évidence des transitions appartenant à l'espèce isotopique $^{29}\text{SiH}_4$ et de mesurer le déplacement isotopique entre les centres de la bande ν_1 pour les espèces $^{28}\text{SiH}_4$ et $^{29}\text{SiH}_4$.

Abstract. — The stimulated Raman spectrum of silane has been recorded between $2\,183$ and $2\,187\text{ cm}^{-1}$ with the Raman spectrometer of Dijon which has an instrumental resolution of 0.0025 cm^{-1} . The resolution of the spectrum, essentially limited by the Doppler broadening, is about 0.006 cm^{-1} at 7.5 torr pressure. In this study we assigned transitions which belong to $^{29}\text{SiH}_4$ and we measured the isotopic shift of ν_1 band origins for isotopic species $^{28}\text{SiH}_4$ and $^{29}\text{SiH}_4$.

1. Introduction.

Plusieurs études ont déjà été consacrées à la molécule de silane $^{28}\text{SiH}_4$. L'état vibrationnel de base [1, 2] et les états excités correspondant aux bandes ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 ont été étudiés en spectroscopie infrarouge [3, 5] et Raman [5, 6]. Par contre, les espèces isotopiques $^{29}\text{SiH}_4$ et $^{30}\text{SiH}_4$ dont les abondances naturelles sont $4,70\%$ et $3,09\%$ n'ont pas été étudiées jusqu'alors. Nous présentons dans cette lettre le spectre Raman du silane en abondance naturelle obtenu par spectroscopie Raman inverse. Nous avons mis en évidence dans ce spectre des transitions appartenant à l'espèce isotopique $^{29}\text{SiH}_4$. Les fréquences des raies intenses de la molécule $^{28}\text{SiH}_4$ ont été mesurées en Raman par Owyong *et al.* [6]. Ces raies sont utilisées ici pour réaliser l'étalonnage du spectre de l'espèce $^{29}\text{SiH}_4$.

2. Dispositif expérimental.

Cette expérience a été réalisée à partir d'un processus de diffusion Raman stimulée. Le spectromètre décrit dans une publication antérieure [7] a été modifié pour en accroître la sensibilité.

Dans une expérience de diffusion Raman stimulée (Fig. 1), on peut observer une amplification de l'onde de fréquence ω_2 ou une atténuation de l'onde de fréquence ω_1 ; ce choix dépend de la

(*) Equipe de recherche associée au CNRS, n° 599.

néaires, mais croisées dans la cuve à diffusion de façon à rendre plus facile la séparation des faisceaux après interaction et à éviter la création de signaux Raman « parasites » dans les éléments de l'optique, notamment dans les fenêtres de la cuve.

Un système dispersif constitué de deux prismes de Pellin-Brocca et d'un réseau, suivi d'un filtrage spatial, permet d'isoler le signal à la fréquence ω_1 . Un modulateur électro-optique ne transmet le faisceau sonde sur le détecteur que pendant des intervalles de 50 μ s, ce qui permet de réduire la puissance moyenne sur le détecteur et d'éviter ainsi le phénomène de saturation de la photodiode. Un filtre passe-haut isole le « pic d'absorption » correspondant à l'atténuation de l'onde ω_1 .

Le signal, mesuré grâce à un échantillonneur bloqueur rapide, est moyenné dans un système d'acquisition de données. Enfin, les données sont stockées sur disquette.

3. Résultats et discussion.

Le spectre observé, constitué de plusieurs enregistrements d'un cm^{-1} environ, est représenté sur la figure 3a. La résolution obtenue est de $0,006 \text{ cm}^{-1}$ à une pression de 7,5 torr et une température de 294 K. Les raies les plus intenses du spectre correspondent aux transitions permises de la branche Q de la molécule $^{28}\text{SiH}_4$.

Un spectre calculé a été obtenu à partir de l'analyse des données infrarouges enregistrées sur le spectromètre à transformée de Fourier du Laboratoire d'Infrarouge d'Orsay [9]. Cette analyse porte sur les trois espèces isotopiques du silane et a permis de prévoir les spectres calculés des figures 3b, 3c et 3d.

En comparant le spectre expérimental et le spectre calculé de $^{28}\text{SiH}_4$ (Figs. 3a et 3b), on peut voir qu'un certain nombre de raies faibles numérotées sur le spectre expérimental, n'appartiennent pas à la bande ν_1 de $^{28}\text{SiH}_4$.

Ces transitions correspondent à la branche Q de l'espèce isotopique $^{29}\text{SiH}_4$. Le spectre calculé de la molécule $^{29}\text{SiH}_4$, déduit de l'analyse infrarouge [9] est en bon accord avec le spectre expérimental.

A priori, on aurait pu s'attendre à observer de la même façon la branche Q de l'isotope $^{30}\text{SiH}_4$; mais, comme le montre le spectre calculé (Fig. 3d), les raies du $^{30}\text{SiH}_4$ sont nettement plus faibles que celles du $^{29}\text{SiH}_4$. Il y a deux raisons à ce phénomène :

— La proportion de cette espèce est légèrement plus faible (4,7 % pour $^{29}\text{SiH}_4$ et 3,1 % pour $^{30}\text{SiH}_4$).

— L'hybridation entre les niveaux $\nu_1 = 1$ et $\nu_3 = 1$ essentiellement due au déplacement isotopique du centre de bande de ν_3 est plus important pour cet isotope. Il en résulte un éclatement tétraédrique plus important, supprimant le recouvrement de raies dès les faibles valeurs de J et un respect moins rigoureux de la règle de sélection ΔR et $\Delta n = 0$ qui a pour effet de distribuer l'intensité sur un plus grand nombre de transitions.

En général le spectre d'absorption de l'iode [8], enregistré simultanément, permet d'effectuer l'étalonnage des spectres Raman. Ici, nous avons utilisé comme étalons les fréquences des sommets des raies Raman pointés sur le spectre calculé. Pour réaliser le tracé du spectre calculé, le profil de raie utilisé est un profil de Voigt, résultant des élargissements collisionnels ($0,003 \text{ cm}^{-1}$ de largeur à mi-hauteur) et Doppler ($0,0047 \text{ cm}^{-1}$) et de la fonction d'appareil assimilée à une fonction Gaussienne ($0,0025 \text{ cm}^{-1}$).

Nous avons préféré comme étalon le spectre calculé de $^{28}\text{SiH}_4$ au spectre expérimental [6] car ce dernier n'était pas enregistré dans les mêmes conditions de résolution et de pression que notre spectre, ce qui peut modifier la position du sommet des raies. D'autre part, les données expérimentales du spectre infrarouge du silane sont très précises et l'analyse reproduit ces données avec une précision de l'ordre de $0,0005 \text{ cm}^{-1}$ [9].

Les fréquences et les attributions des raies observées de $^{29}\text{SiH}_4$ sont indiquées dans le tableau I.

Fig. 3. — Spectres Raman du silane : a) expérimental (abondance naturelle); b), c), d) spectres calculés des espèces $^{28}\text{SiH}_4$, $^{29}\text{SiH}_4$ et $^{30}\text{SiH}_4$.

[Raman spectra of silane : a) experimental (natural silane); b), c), d) synthetic spectra of $^{28}\text{SiH}_4$, $^{29}\text{SiH}_4$ and $^{30}\text{SiH}_4$.]

Tableau I. — *Transitions Raman de ²⁹SiH₄.*
[Raman transitions of ²⁹SiH₄.]

ATTRIBUTION	FREQUENCE OBSERVEE (cm ⁻¹)	FREQUENCE CALCULEE[*] (cm ⁻¹)	OBS - CALC. (cm ⁻¹)	CENTRE DE STRUCTURE (cm ⁻¹)
Q ₁ F ₁	2 186.7893	2 186.7925	-.0032	2 186.7893
E Q ₂ F ₂	2 186.7177	2 186.7197	-.0020	2 186.7177
A ₂ F ₁ F ₂ Q ₃	2 186.6014	2 186.6035	-.0021	2 186.6014
A ₁ E F ₁ F ₂ Q ₄	2 186.4540	2 186.4531	+.0009	2 186.4540
F ₁ F ₂ Q ₅	2 186.2550	2 186.2539	+.0011	2 186.2431
E F ₁ Q ₅	2 186.2302	2 186.2285	+.0017	
A ₂ E F ₂ Q ₆	2 186.0122	2 186.0132	-.0010	2 185,9872
A ₁ F ₁ F ₂ Q ₆	2 185.9580	2 185.9628	-.0048	
F ₁ F ₂ Q ₇	2 185.7280	2 185.7280	+.0000	2 185.6817
A ₂ E F ₁ F ₂ Q ₇	2 185.6589	2 185.6567	+.0022	

[*] : Fréquence du sommet pointé sur le spectre calculé de ²⁹SiH₄. [9]

Les fréquences des raies observées ont été mesurées puis comparées aux fréquences des sommets correspondants pointés sur le spectre calculé [9]. L'écart type sur l'ensemble de ces données est de 0,0023 cm⁻¹.
Nous avons ensuite déterminé pour chaque valeur de *J* le centre de la structure tétraédrique (Tableau I) et en utilisant une régression polynomiale de degré deux en *J*(*J* + 1), nous en avons déduit les paramètres suivants :

$$\alpha_1 - \alpha_0 = 2\,186,827(3)\,\text{cm}^{-1}$$
$$\beta_1 - \beta_0 = -18,2(3) \times 10^{-3}\,\text{cm}^{-1}$$
$$\gamma_1 - \gamma_0 = -4,2(5) \times 10^{-5}\,\text{cm}^{-1}.$$

Ces paramètres correspondent à une étude de la bande *ν*₁ considérée sans interaction explicite avec la bande *ν*₃, donc différent notablement de ceux obtenus dans la référence [9].

Le déplacement isotopique entre les espèces $^{28}\text{SiH}_4$ et $^{29}\text{SiH}_4$ est de $-0,045\text{ cm}^{-1}$. En utilisant une relation linéaire entre ν_1 et $(m_{\text{Si}})^{-1/2}$ on prévoit le centre de bande du 3^e isotope : $\nu_1(^{30}\text{SiH}_4) = 2\,186,784\text{ cm}^{-1}$, soit un déplacement isotopique de $-0,088\text{ cm}^{-1}$ entre $^{28}\text{SiH}_4$ et $^{30}\text{SiH}_4$.

En conclusion, à partir du spectre Raman stimulé du silane en abondance naturelle, nous avons identifié et mesuré la fréquence des raies observées de la bande ν_1 de $^{29}\text{SiH}_4$. La précision sur les mesures est de $0,003\text{ cm}^{-1}$. A partir de ces données, nous avons déterminé le déplacement isotopique par rapport à l'isotope principal, du centre de la bande ν_1 de $^{29}\text{SiH}_4$ et prévu celui de la molécule $^{30}\text{SiH}_4$.

Remerciements.

Les auteurs remercient R. Chaux et Ch. Wenger pour leur participation à la réalisation de l'électronique du dispositif expérimental [10].

Ce travail a bénéficié du soutien financier de la Direction des Recherches, Etudes et Techniques (Contrat 81-132).

Bibliographie

- [1] OZIER, I., LEES, R. M. et GERRY, M. C. L., *Can. J. Phys.* **54** (1976) 1094-1105.
 - [2] PIERRE, G., VALENTIN, A., HENRY, L., *Can. J. Phys.* (à paraître).
 - [3] CABANA, A., GRAY, D. L., ROBIETTE, A. G. et PIERRE, G., *Mol. Phys.* **36** (1978) 1503-1516.
 - [4] GRAY, D. L., ROBIETTE, A. G. et JOHNS, J. W. C., *Mol. Phys.* **34** (1977) 1437-1453.
 - [5] PIERRE, G., CHAMPION, J. P., KOZLOV, D. N. et SMIRNOV, V. V., *J. Physique* **43** (1982) 1429-1436.
 - [6] OWYOUNG, A., ESHRICK, P., ROBIETTE, A. G. et McDOWELL, R. S., *J. Mol. Spectrosc.* **86** (1981) 209-215.
 - [7] MAO, S. Q., SAINT-LOUP, R., ABOUMAJD, A., LEPAGE, P., BERGER, H. et ROBIETTE, A. G., *J. Raman Spectrosc.* **13** (1982) 257-261.
 - [8] GERSTENKORN, S., LUC, P., *Atlas du spectre d'absorption de la molécule d'iode 14 800-20 000 cm^{-1}* (Editions du C.N.R.S.).
 - [9] LEPAGE, P., BOUZOUBA, K., PIERRE, G. et GUELACHVILI, G., Colloque de Spectronomie Moléculaire de Tours (1983) papier en préparation.
 - [10] CHAUX, R. et WENGER, Ch., Micro-bulletin du C.N.R.S. (à paraître).
-