

50376
1986
233

LABORATOIRE DE SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE

50376
1986
233

N° d'ordre : 79

THÈSE DE DOCTORAT

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN PHYSIQUE

par

Marc DOUAY



ANALYSES ROTATIONNELLE ET HYPERFINE DE LA TRANSITION ELECTRONIQUE $A^6\Sigma^+ - X^6\Sigma^+$ DU RADICAL MnS PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION SATUREE

Soutenu le 18 Décembre 1986 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président :	M. B.	MACKE,	Professeur à l'Université de Lille
Rapporteurs :	M. A.J.	MERER,	Professeur à l'Université de Vancouver (Canada)
	M. J.	SCHAMPS,	Professeur à l'Université de Lille
	M. J.	VERGES,	Directeur de Recherche au CNRS, Laboratoire Aimé Cotton (Orsay)
Examineurs :	M. H.	ARDITTY,	Président Directeur Général de la Société PHOTONETICS
	M. B.	PINCHEMEL,	Maître de Conférences à l'Université de Lille

U.F.R. DE PHYSIQUE

Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Techniques de Lille - Flandres-Artois -, dans le Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire, Unité associée au C.N.R.S. sous n° 779.

Que Monsieur Joël SCHAMPS, Professeur à l'Université de Lille I, trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour le soutien et l'intérêt qu'il a accordés à mon travail depuis mon entrée dans son Laboratoire.

J'exprime ma sincère gratitude à Monsieur Anthony J. MERER, Professeur à l'Université de Vancouver, qui a bien voulu me faire profiter, dans une correspondance suivie, de son expérience relative à l'analyse des transitions entre états de haute multiplicité. Je le remercie en outre d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail.

Je remercie Monsieur Bruno MACKÉ, Professeur à l'Université de Lille I, pour avoir bien voulu me faire l'honneur de présider le jury.

Je remercie Monsieur Hervé ARDITTY, Président Directeur Général de la Société PHOTONETICS, qui, par un Contrat Industriel de Formation par la Recherche avec son entreprise, a permis la réalisation d'une partie de ce travail.

Je remercie Monsieur Jean VERGES, Directeur de Recherche au C.N.R.S. au Laboratoire Aimé Cotton à Orsay de l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant d'en être rapporteur.

Bernard PINCHEMEL, Maître de Conférences à l'Université de Lille I, m'a proposé ce travail et l'a dirigé. Je tiens à le remercier particulièrement pour l'aide active qu'il m'a apportée tant dans la partie expérimentale que pour l'interprétation des spectres.

J'adresse également mes remerciements aux membres du Laboratoire, et plus spécialement à Claude DUFOUR, pour leurs conseils pendant les quatre années que j'ai passées dans le Laboratoire.

Il me reste à exprimer mes remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué à la réalisation matérielle de ce mémoire, Messieurs FAUQUEMBERGUE et CAREY qui se sont chargés du tirage et plus particulièrement Marie-Thérèse WALASIAK qui a dactylographié avec rapidité et compétence ce mémoire.

S O M M A I R E

<u>PARTIE I</u> - INTRODUCTION	p. 1
<u>PARTIE II</u> - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.....	p. 7
A - INTRODUCTION.....	p. 9
B - SPECTRES D'EMISSION.....	p. 9
C - SPECTRES DE FLUORESCENCE DISPERSEE.....	p. 11
1) La source.....	p. 11
2) Le laser.....	p. 13
3) Le spectrographe et le système de détection.....	p. 13
4) Observation par spectroscopie de fluores- cence dispersée de la bande 0-0 de MnS.....	p. 13
D - RELATION DE COMBINAISON R-P POUR LES PREMIERS NIVEAUX DE ROTATION A L'AIDE D'UN LASER MONOMODE..	p. 15
E - SPECTROSCOPIE D'EXCITATION DES BANDES 0-1 ET 0-3..	p. 17
F - SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION SATUREE : STRUCTURE HYPERFINE EN FLUORESCENCE INTERMODULEE.....	p. 23
<u>PARTIE III</u> - ETUDE THEORIQUE DE LA STRUCTURE D'UN ETAT $6\Sigma^+$	p. 27
A - INTRODUCTION.....	p. 29
B - MATRICE DE STRUCTURE FINE.....	p. 30
1) Introduction.....	p. 30
2) Matrice d'un état $6\Sigma^+$ dans la base du cas (a) de Hund.....	p. 31
3) Matrice d'un état $6\Sigma^+$ dans la base du cas (b) de Hund.....	p. 37
4) Termes d'interaction d'ordre supérieur.....	p. 40
C - MATRICE DE LA STRUCTURE HYPERFINE.....	p. 43
1) Influence du spin-nucléaire sur les raies fines.....	p. 43
2) Hamiltonien de structure hyperfine d'un état 6Σ	p. 45
3) Différents cas de couplage de Hund.....	p. 47
D - CONCLUSION.....	p. 56

PARTIE IV - ETUDE DE LA VIBRATION POUR LES TRANSITIONS

A-X ET B-X DE MnS p. 57

A - TRANSITION A-X..... p. 59

1) Le spectre de vibration..... p. 59

2) Facteurs de Franck-Condon..... p. 59

3) Détermination des constantes de vibration..... p. 61

B - TRANSITION B-X..... p. 61

PARTIE V - ANALYSE DE LA TRANSITION $A^6\Sigma^+ - X^6\Sigma^+$

A - INTRODUCTION..... p. 67

B - ANALYSE DE LA STRUCTURE FINE..... p. 69

1) Aspect général des bandes..... p. 69

2) Traitement numérique..... p. 75

3) Analyse de la structure de rotation des bandes 0-3, 0-1 et 0-0 de la transition $A^6\Sigma^+ - X^6\Sigma^+$ de MnS..... p. 76

4) Analyse de la bande 0-1 à partir des spectres d'absorption saturée..... p. 85

5) Détermination des constantes de structure fine..... p. 89

C - PERTURBATIONS DANS LA BANDE 0-1..... p. 97

D - ANALYSE DE LA STRUCTURE HYPERFINE..... p. 104

1) Introduction..... p. 104

2) Traitement numérique..... p. 105

3) Analyse des spectres hyperfins..... p. 107

E - CONCLUSION..... p. 119

PARTIE VI - CONCLUSION..... p. 121

A - INTERPRETATION DE LA VALEUR DES PARAMETRES DE STRUCTURES FINE ET HYPERFINE..... p. 123

1) Le paramètre d'interaction spin-rotation γ p. 123

2) Le paramètre d'interaction spin-spin λ p. 126

3) Les paramètres de structure hyperfine..... p. 126

B - CONCLUSION..... p. 128

REFERENCES p. 131

ANNEXES p. 139

PARTIE I

INTRODUCTION

Les études expérimentales et théoriques concernant les composés d'éléments de transition à couche d ouverte se sont multipliées ces dernières années. Parallèlement, les performances des lasers continus monomodes se sont considérablement développées. Elles permettent maintenant d'analyser les spectres très denses et très complexes des transitions de hautes multiplicités de spin électronique grâce à différentes techniques de spectroscopie à très haute résolution.

L'observation de ces spectres permet de comprendre le rôle des électrons d dans la liaison chimique, de tester la validité des calculs théoriques sur le remplissage des orbitales moléculaires et leur répartition autour des noyaux ainsi que de préciser le type d'excitation électronique conduisant à des états excités.

Le travail présenté dans ce mémoire porte principalement sur la transition $A^6\Sigma^+ - X^6\Sigma^+$ du sulfure de manganèse MnS. En 1974, deux systèmes de bandes du sulfure de manganèse ont été identifiés et analysés vibrationnellement par Monjazebe et Mohan (1) et par Biron, Boulet et Ruamps (2). Ils consistent en une dizaine de séquences de vibration dégradées vers le rouge entre $16\ 000\ \text{cm}^{-1}$ et $20\ 000\ \text{cm}^{-1}$ pour le système A-X et quelques bandes vers $22\ 500\ \text{cm}^{-1}$ pour le système B-X. Monjazebe et Mohan (1) ont montré en effet que les constantes de vibration des états inférieurs des deux transitions sont les mêmes. En 1982, Baumann, Van Zee et Weltner (3) ont réalisé des études en résonance de spin électronique dans l'état fondamental $X^6\Sigma^+$ de MnS, leur travail a permis de caractériser certaines constantes de structure fine et hyperfine de cet état.

Dés travaux expérimentaux et théoriques sur MnO (4, 5), réalisés dans notre laboratoire, ont montré sans ambiguïté que la transition A-X de MnO, équivalente à celle que nous allons analyser sur MnS dans.

ce mémoire, est une transition ${}^6\Sigma^+ - {}^6\Sigma^+$. Gordon and Merer (6) ont réalisé une étude très complète de la structure rotationnelle du système $A {}^6\Sigma^+ - X {}^6\Sigma^+$ de MnO et ont pu mettre en évidence un nouveau type de perturbation entre les niveaux hyperfins. Leur travail a été un excellent guide pour notre étude.

Les spectres d'émission du système A-X réalisés à haute résolution (250 000) montrent que la structure des bandes est très dense. Cela se comprend aisément puisque la transition $A {}^6\Sigma^+ - X {}^6\Sigma^+$ met en jeu 12 branches (6 branches R et 6 branches P pour une multiplicité de spin 6) se développant à partir d'une même origine en l'absence d'interaction spin-orbite du 1er ordre. La présence d'un spin nucléaire égal à 5/2 dans le noyau de manganèse va créer une séparation de chaque niveau de rotation en six composantes hyperfines qui vont induire un élargissement hyperfin des raies de rotation. Enfin, le sulfure de manganèse étant une molécule plus lourde que l'oxyde de manganèse, les constantes de rotation de MnS sont deux fois moins grandes que celles de MnO. Paradoxalement, bien que très dense, la structure des bandes de MnS est plus régulière que celle des bandes de MnO qui sont affectées d'un grand nombre de perturbations.

Dans ce travail, nous avons utilisé diverses possibilités offertes par le laser, principalement la spectroscopie d'excitation et la spectroscopie d'absorption saturée.

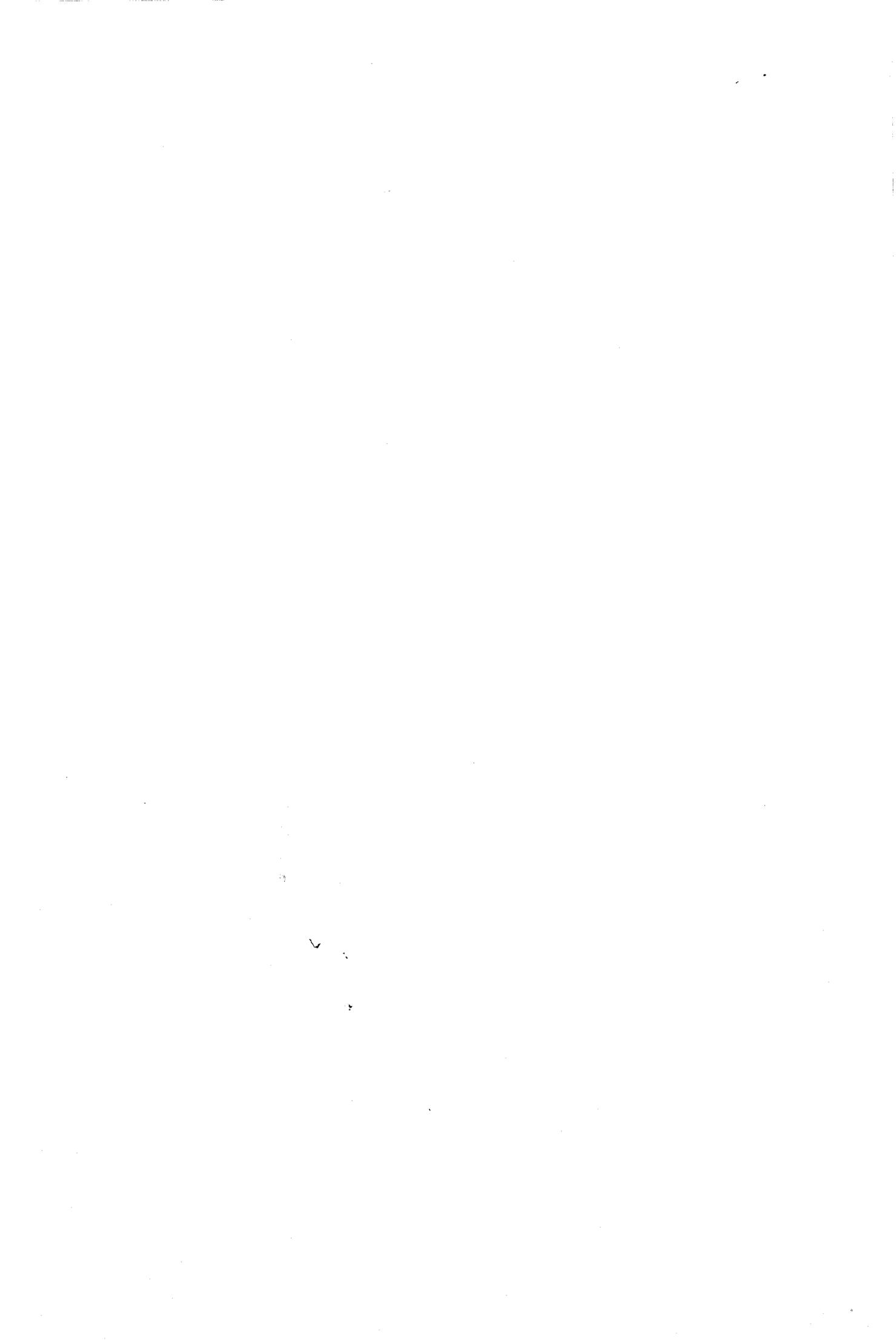
La spectroscopie d'excitation donne un spectre du même type qu'un spectre d'émission mais de résolution théorique d'un million. Cette technique est facile à mettre en oeuvre depuis que le laboratoire s'est équipé du dispositif "AUTOSCAN" d'automatisation du laser en anneau Cohérent. Mais nous constatons qu'elle n'est pas assez performante, même pour analyser la structure fine, compte tenu de l'élargissement hyperfin qui réduit la résolution pratique de la méthode à 400 000.

Nous avons donc utilisé une méthode de spectroscopie d'absorption saturée : la fluorescence intermodulée décrite par Sorem et Schalow (7). Cette méthode permet de s'affranchir presque totalement du profil Doppler des raies et la résolution qui en résulte s'accroît d'un facteur 20. Cette résolution effective de 8 millions va permettre l'observation de la structure hyperfine du sulfure de manganèse de la transition $A {}^6\Sigma^+ - X {}^6\Sigma^+$.

Nous avons étudié les structures fines et hyperfines en utilisant des techniques de traitement numérique des matrices représentant les états ${}^6\Sigma^+$ de la transition. Ces états ${}^6\Sigma^+$ se caractérisent par une interaction entre la structure fine et la structure hyperfine qui se traduit par un couplage entre les niveaux de parités différentes e et f. Il est donc nécessaire de traiter la matrice totale de chaque état ${}^6\Sigma$ en tenant simultanément compte des interactions fines et hyperfines lors du traitement de la structure hyperfine.

La détermination des paramètres d'interaction spin-spin (λ) et spin-rotation (γ) de chaque état va se révéler difficile : seuls $\Delta\gamma = \gamma' - \gamma''$ et $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda''$ peuvent être déduits d'une transition ne comportant que des branches de types P et R. A cette difficulté inhérente à une transition $\Sigma - \Sigma$ viennent s'ajouter des perturbations rotationnelles dans l'état A ${}^6\Sigma^+$ et des perturbations hyperfines de certains niveaux de chacun des états A et X sous l'influence du couplage entre niveaux e et f.

En outre, ces états ${}^6\Sigma^+$ correspondent à un cas de couplage intermédiaire entre les cas de couplages (a) et (b) de Hund. La complexité du problème ne permet pas de calculer avec une grande précision tous les paramètres qui rendent compte de la structure de la transition A-X de MnS, en particulier les constantes λ et γ ne pourront être déterminées qu'approximativement à partir de l'étude de la structure hyperfine.



PARTIE II

DISPOSITIFS

EXPERIMENTAUX

A - INTRODUCTION

Le spectre électronique de la transition ${}^6\Sigma^+ - {}^6\Sigma^+$ de MnS se développe entre 490 nm et 600 nm et sa détection ne comporte pas de difficulté particulière.

La complexité du spectre résultant d'une transition entre états de haute multiplicité de spin nous a conduit à aborder l'étude de plusieurs façons en fonction des moyens dont nous disposions. Il faut cependant noter que toutes ces approches ont contribué à l'analyse de la transition. Même si les spectres d'excitation ou d'absorption saturée mettant en oeuvre des techniques expérimentales très élaborées ont joué un rôle décisif dans l'analyse, les spectres d'émission plus "classiques" réalisés à partir d'un four de King et d'un spectrographe à réseau ont été très utiles pour l'analyse de bandes difficiles d'accès pour le laser tout en permettant un gain de temps appréciable.

B - SPECTRES D'EMISSION

Le spectre d'émission de MnS a été mis en évidence simultanément par Monjazebe et Mohan (1) et Biron et al (2) à partir de l'émission thermique d'un four de King, nous avons repris cette technique pour obtenir les premiers spectres à haute résolution dans les conditions expérimentales suivantes :

- mélange de manganèse et de soufre chauffé à 2200 K et sous une pression de 300 Torr d'argon ;

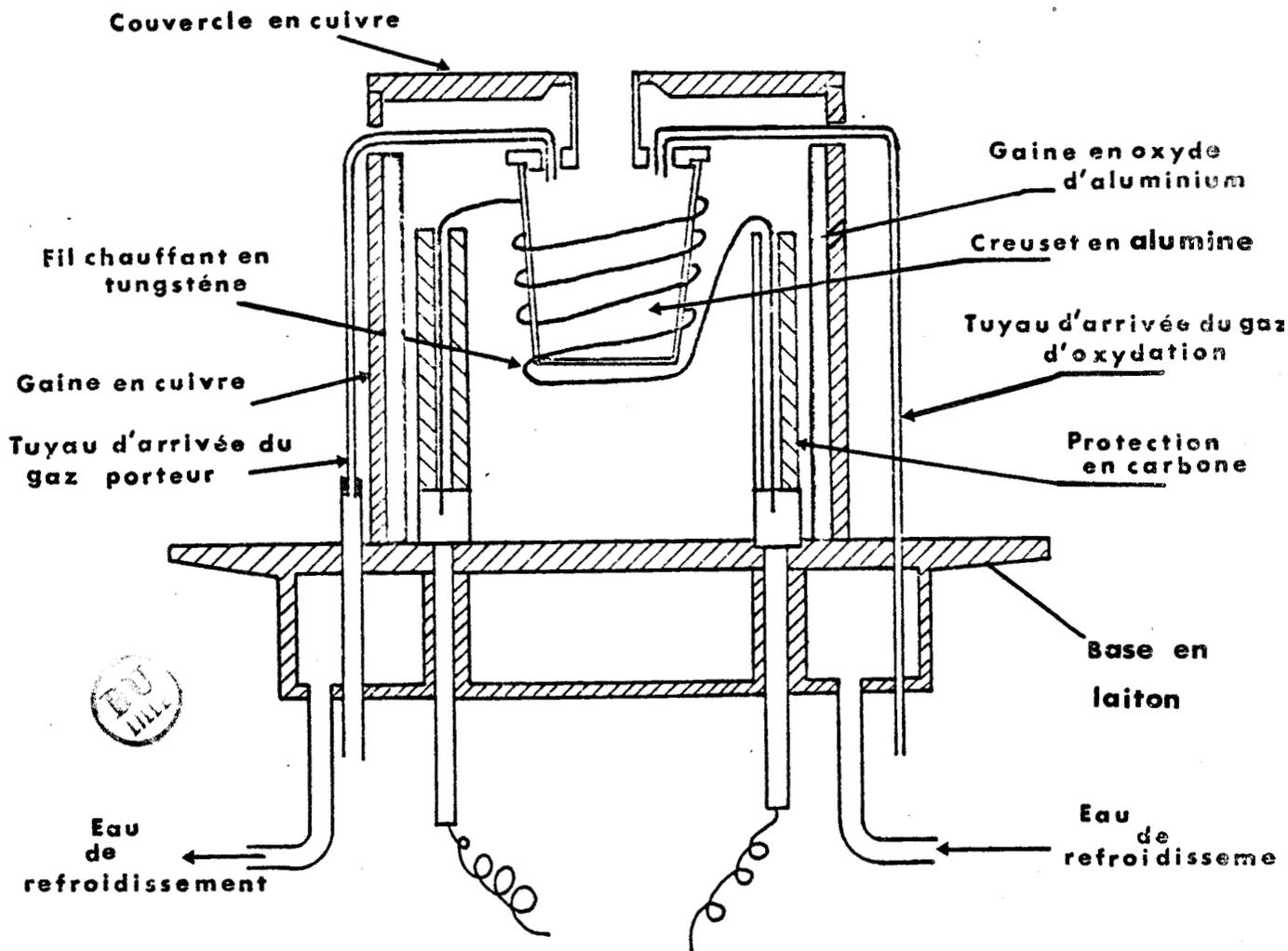


FIGURE 1 : LA SOURCE DE BROIDA

- spectromètre, de 4 mètres de focale, équipé d'un réseau comportant 1200 traits par mm, de dimension 220x110 mm, utilisé dans le 2nd ordre et donnant une résolution effective de 250 000 (dispersion 0,9 Å/mm). Les spectres ont été enregistrés sur des films Kodak de type 103-AF ; le spectre de référence utilisé est celui du Thorium émis par une lampe à décharge. L'aspect peu encourageant des spectres obtenus dans ces conditions nous a conduit à nous tourner vers les méthodes d'excitation sélective par laser. Cependant l'analyse de la bande 0-0 a été réalisée à partir du spectre d'émission au four de King, une fois connues les constantes de rotation du niveau $v' = 0$ de l'état supérieur de la transition, déterminées lors de l'analyse de la bande 0-3 et 0-1.

Les spectres d'émission obtenus à partir d'une cathode creuse refroidie à l'azote liquide n'ont pas apporté d'information supplémentaire dans la mesure où il n'a pas été possible d'éliminer complètement le spectre d'émission de MnO qui se situe dans la même région spectrale.

C - SPECTRES DE FLUORESCENCE DISPERSÉE

1) La source

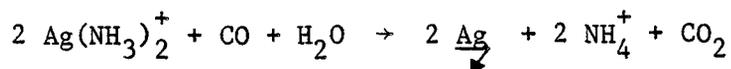
Le four de King se prête mal aux expériences de fluorescence induite par laser, car il est difficile de confiner pendant un temps assez long la vapeur de sulfure de manganèse. Nous avons utilisé la source de Broïda qui depuis sa mise au point a connu une utilisation intensive en spectroscopie laser. Elle a été décrite en détail (8,9) (figure 1) et nous nous contenterons de rappeler les caractéristiques principales qui lui confèrent son intérêt ainsi que les modifications que nous lui avons apportées. La pression de fonctionnement est relativement basse (0,5 à 5 Torr), l'émission thermique est faible et la source fonctionne plusieurs heures dans des conditions de stabilité

satisfaisante. En faisant varier la puissance du chauffage il est possible d'ajuster assez finement la tension de vapeur du métal (de l'ordre de 3×10^{-2} Torr à 1300 K pour le manganèse) et un réglage du débit d'oxydant permet d'optimiser le signal. Pour faire réagir les vapeurs du manganèse avec le sulfure de carbone (OCS) qui sort du brûleur ou du tube en inox, on utilise l'argon comme gaz porteur. La température de la réaction mesurée à l'aide d'un thermocouple est de l'ordre de 500 K. La réaction chimique qui se produit est alors la suivante :

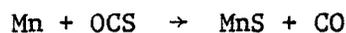


La fluorescence observée, après vérification avec les fréquences de vibration données par M. Biron (2) nous permet d'affirmer qu'il y a formation de sulfure de manganèse.

La présence d'oxyde de carbone est confirmée par le test au nitrate d'argent ammoniacal : on fait barboter les gaz de sortie dans une éprouvette contenant le nitrate d'argent ammoniacal, puis on recueille l'éprouvette que l'on bouche et agite : un dépôt noir d'argent apparaît lentement (10).



puis des trainées jaunes apparaissent indiquant la formation de carbonate d'argent. Ainsi nous vérifions que la réaction :



se réalise dans les conditions expérimentales précédemment décrites.

Afin de favoriser la réaction chimique, nous avons remplacé le brûleur classique par un deuxième injecteur dirigé à l'intérieur du creuset, dans ces conditions, le manganèse réagit avec OCS à une température beaucoup plus élevée ce qui permet, à fluorescence égale, de réduire sensiblement le débit d'OCS, au grand soulagement des utili-

sateurs des bureaux voisins du laboratoire.

Il est très difficile de définir des conditions strictes de fonctionnement pour la source de Brořda, la reproductibilité des paramètres de fonctionnement n'ayant parfois pas beaucoup de rapport avec la qualité de la fluorescence émise, le doigté de l'expérimentateur est alors le seul garant de la réussite de l'expérience.

2) Le laser

Les expériences décrites ici ont été réalisées avec un laser à colorant continu multimode pompé par un laser à argon de 4 Watts. Le colorant utilisé est la rodhamine 6G qui donne vers $17\,400\text{ cm}^{-1}$ une puissance 300 mW pour une largeur de raie de l'ordre de $0,1\text{ cm}^{-1}$ (3 GHz). Le faisceau laser est haché à une fréquence égale à 900 Hz.

3) Le spectrographe et le système de détection

Pour disperser la fluorescence, nous avons utilisé un spectrographe, de 3 mètres de focale, à double passage (THR Jobin-Yvon), équipé d'un réseau holographique de 2400 traits par mm et une largeur des fentes d'entrée et sortie de $50\text{ }\mu\text{m}$. La lumière dispersée par le spectrographe est détectée par un photomultiplicateur Hamamatsu R928 associé à un amplificateur à détection synchrone calé sur la référence 900 Hz. Un second amplificateur à détection synchrone permet d'enregistrer simultanément le spectre de Thorium utilisé comme spectre de référence et haché à une fréquence de 360 Hz. Les deux signaux sont recueillis sur les deux voies d'un enregistreur.

4) Observation par spectroscopie de fluorescence dispersée de la bande 0-0 de MnS

La fréquence de la raie émise par le laser est calée sur celle de la tête R de la bande 0-3 de MnS ($17\,407\text{ cm}^{-1}$) et nous observons la

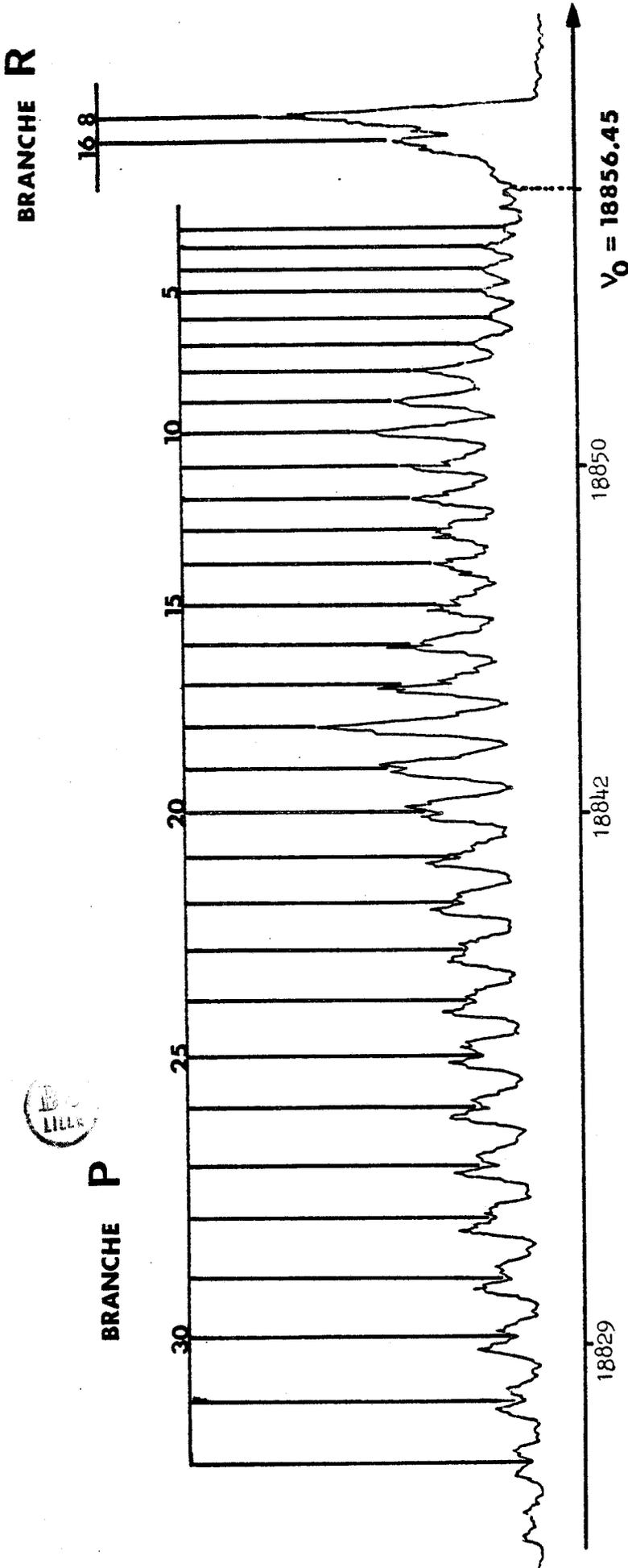


FIGURE 2 : Spectre de la bande 0-0 de la transition $A^6\Sigma^+ - X^6\Sigma^+$

On observe un renforcement de l'intensité des raies P_{10} , R_8 d'une part et P_{18} et R_{16} d'autre part. Ces raies proviennent du peuplement par le laser des niveaux $N' = 9$ et $N' = 17$ du niveau de vibration $v' = 0$ de l'état supérieur de la transition, à partir des raies R_8 et R_{16} de la bande 0-3.

Les autres raies proviennent de niveaux peuplés par collision à partir des niveaux $N' = 9$ et $N' = 17$.

fluorescence émise vers $18\,850\text{ cm}^{-1}$ par la bande 0-0 (figure 2). On observe dans chacune des branches R et P deux maximums qui correspondent aux niveaux de rotation de l'état $v' = 0$ de l'état supérieur peuplé par le laser à partir de la bande 0-3. En déplaçant la fréquence de la raie laser, on observe un déplacement des raies les plus intenses. Il est plus inhabituel de voir se développer une branche sur plus de trente raies lors d'une excitation par une raie laser étroite. Ce phénomène est vraisemblablement dû à des transferts d'énergie liés aux collisions inélastiques entre les molécules MnS et le gaz porteur.

Il est tout à fait illusoire d'espérer obtenir une grande précision de l'analyse d'une telle bande compte-tenu de la largeur des raies ($0,8\text{ cm}^{-1}$) et de la présence d'une seule branche P analysable. Néanmoins les relations de combinaison, entre raies P et R, correspondant à des maximums, associées au traitement statistique des raies de la branche P nous ont permis de définir la numérotation des raies de la bande 0-0 et une évaluation satisfaisante des constantes de rotation et de distorsion centrifuge. Ce type d'expérimentation aurait pu se faire aussi sur les bandes 0-1, 0-2, 0-3 de la transition $A^6\Sigma^+ - X^6\Sigma^+$ mais ces bandes étant accessibles au laser, la spectroscopie d'excitation est alors tout à fait indiquée.

D - RELATION DE COMBINAISON R-P POUR LES PREMIERS NIVEAUX

DE ROTATION A L'AIDE D'UN LASER MONOMODE

Nous avons utilisé un dispositif expérimental en tout point semblable à celui décrit précédemment, à l'exception du laser. Nous utilisons maintenant un laser en anneau monomode Coherent 699-21. La largeur spectrale de la raie laser est inférieure à 3 MHz et permet une excitation sélective des raies de rotation.

Il a été ainsi possible d'exciter les niveaux de rotation correspondant à des valeurs de N comprises entre 1 et 5, cela permet de

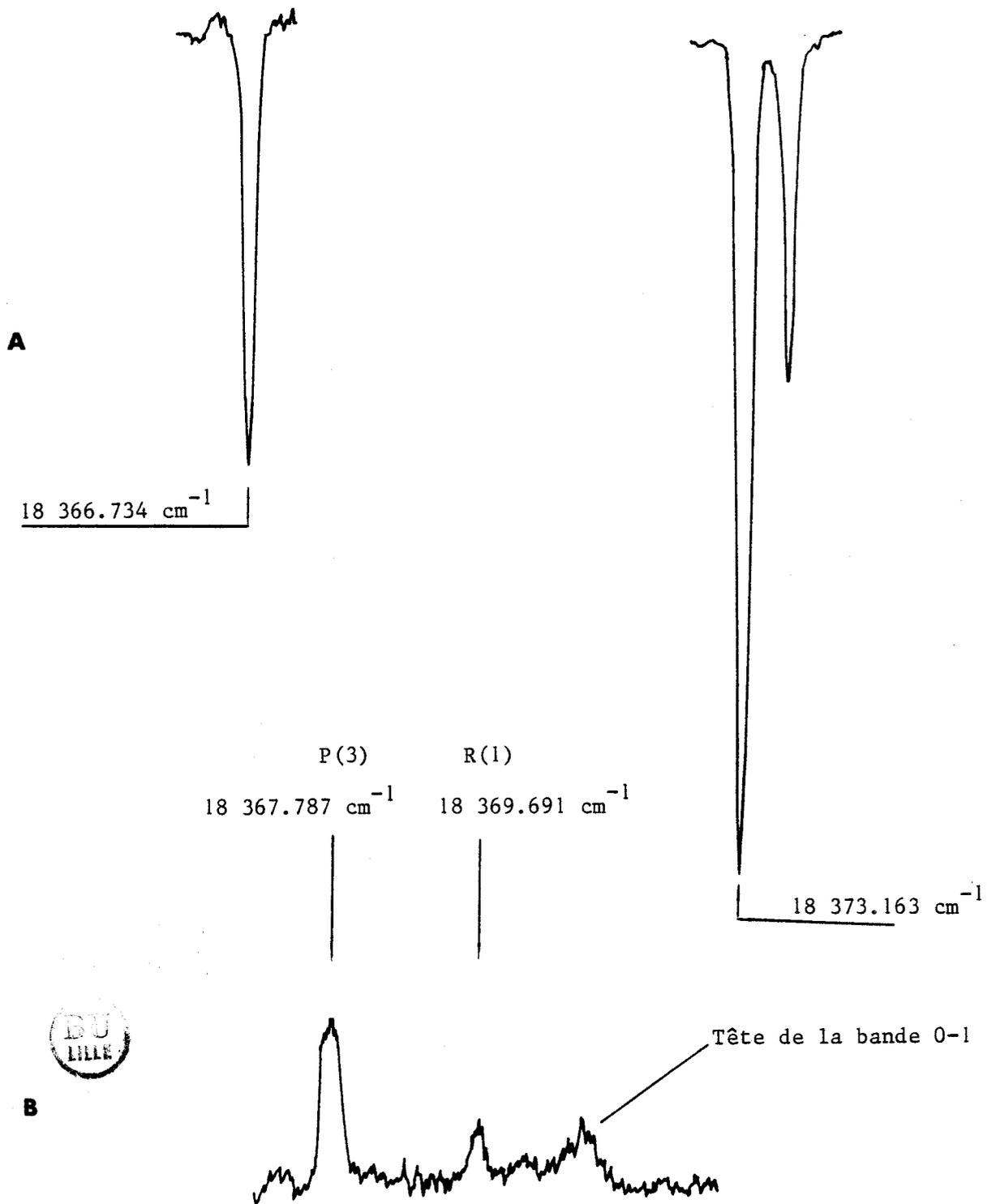


FIGURE 3 : Exemple de spectre de fluorescence dispersée.

- A - Spectre du thorium
- B - Spectre de MnS : bande 0-1

définir très précisément la numérotation des raies grâce aux relations de combinaison qui sont très précises pour les faibles valeurs de N . Les mesures ont été faites dans les bandes 0-0 et 0-1 à partir d'une excitation réalisée dans la bande 0-3 afin d'éliminer l'émission intense de la raie laser. Ainsi en peuplant les niveaux de rotation $N' = 1, 2, 3, 4, 5$ de l'état supérieur $A^6\Sigma^+$ ($v' = 0$) avec le laser on enregistre les deux raies R et P provenant de la transition entre ces niveaux et les niveaux $N'' = N' \pm 1$ de l'état inférieur des bandes 0-0 et 0-1 (figure 3).

La numérotation des raies est alors aisée, car une erreur de numérotation pour des valeurs de N basses (de 1 à 4) correspond alors à une erreur de 20 à 50 % sur les relations de combinaison et donc bien supérieure à l'incertitude expérimentale qui est de l'ordre de 1 %. Cette étude de la numérotation est le complément indispensable de l'analyse des spectres d'excitation que nous allons présenter maintenant.

E - SPECTROSCOPIE D'EXCITATION DES BANDES 0-1 ET 0-3

L'achat par le laboratoire d'un dispositif d'asservissement du laser en anneau monomode a ouvert de nouvelles possibilités dans l'analyse de MnS. Il a en effet été possible d'enregistrer "en continu" les spectres des bandes 0-1 et 0-3 qui se situent dans la zone spectrale des rhodamines 6G et 110 pompées par un laser à argon CR4 de 4 Watts.

L'intérêt majeur de la spectroscopie d'excitation réside dans l'accroissement de la résolution qui n'est plus limitée que par la largeur Doppler des raies du spectre. A la température de fonctionnement de la source la résolution théorique est de l'ordre de 1 million, trois fois plus grande que celle obtenue en utilisant les spectrographes dont dispose le laboratoire. Elle est cependant réduite dans la pratique à 400 000 car certaines raies sont considérablement élargies par la présence de composantes hyperfines. Il est alors possible d'observer la structure fine provenant des interactions spin-spin et

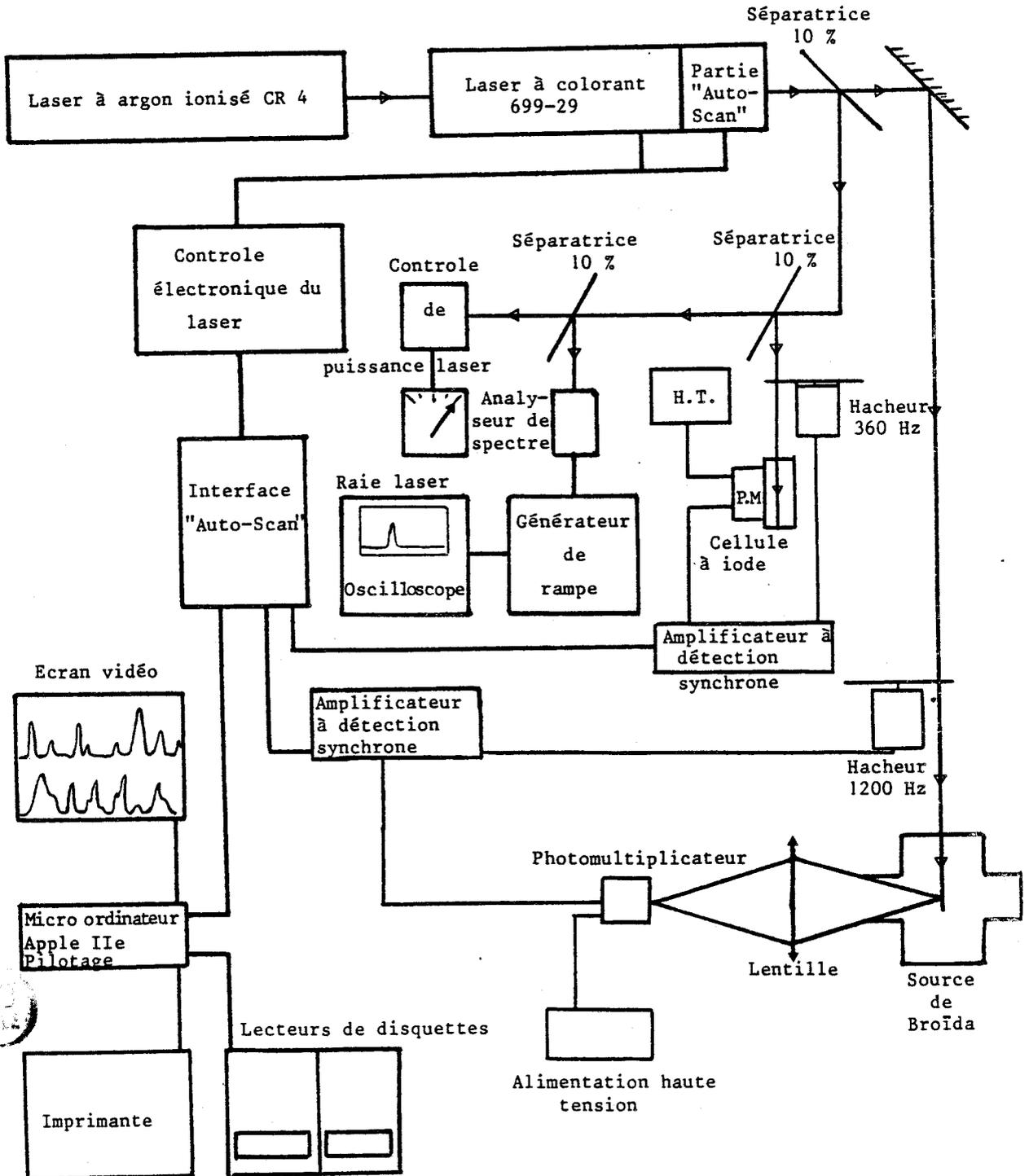


FIGURE 4 : Schéma d'ensemble du dispositif expérimental utilisé pour la réalisation des spectres d'excitation.

spin-rotation.

Dans ce type d'expérience, on fait varier continuellement la fréquence du laser monomode et on enregistre directement la fluorescence émise par les molécules au moyen d'un photomultiplicateur sans passer par un spectromètre. L'intensité du signal est proportionnelle à l'intensité de la raie du spectre moléculaire balayée par la raie laser, puisque la fluorescence est produite par les transitions issues du niveau supérieur lui-même peuplé par le laser au cours de son déplacement en fréquence. La détection se fait dans des conditions très favorables puisqu'il n'y a aucune perte de luminosité liée à l'introduction du spectrographe entre la fluorescence et le photomultiplicateur (figure 4).

La source utilisée pour produire MnS est la source de Broïda et il suffit de hacher le faisceau laser et d'enregistrer le signal au moyen d'un amplificateur à détection synchrone pour s'affranchir de la chimiluminescence de la réaction $Mn+OCS$. La lumière laser diffusée par la source est éliminée en plaçant un filtre devant le photomultiplicateur afin de n'enregistrer que la lumière provenant des autres séquences de la transition. Par exemple, dans le cas de MnS un filtre passe-bas coupant les longueurs d'onde supérieures à 535 nm permet d'enregistrer les spectres d'excitation des bandes 0-3 (574 nm) et 0-1 (544 nm) à partir de la fluorescence émise par la bande 0-0 (530 nm).

Mis à part sa très grande résolution, un spectre d'excitation est en tout point identique à un spectre d'émission classique. Dans le spectre d'excitation on n'utilise pas en effet les possibilités d'excitation sélective des niveaux d'énergie par le rayonnement laser. Toutefois, il est possible de "trier" les raies en associant un monochromateur de faible résolution que l'on utilise comme filtre à bande étroite (figure 5). Cette technique déjà largement décrite (11) permet en particulier d'enregistrer sélectivement une branche (figure 15) dans un spectre et donc de simplifier l'aspect du spectre, tout en identifiant sans ambiguïté la nature R ou P des branches. Nous avons utilisé cette technique pour MnS (figure 16). Malheureusement les phénomènes collisionnels déjà évoqués ont rendu cette

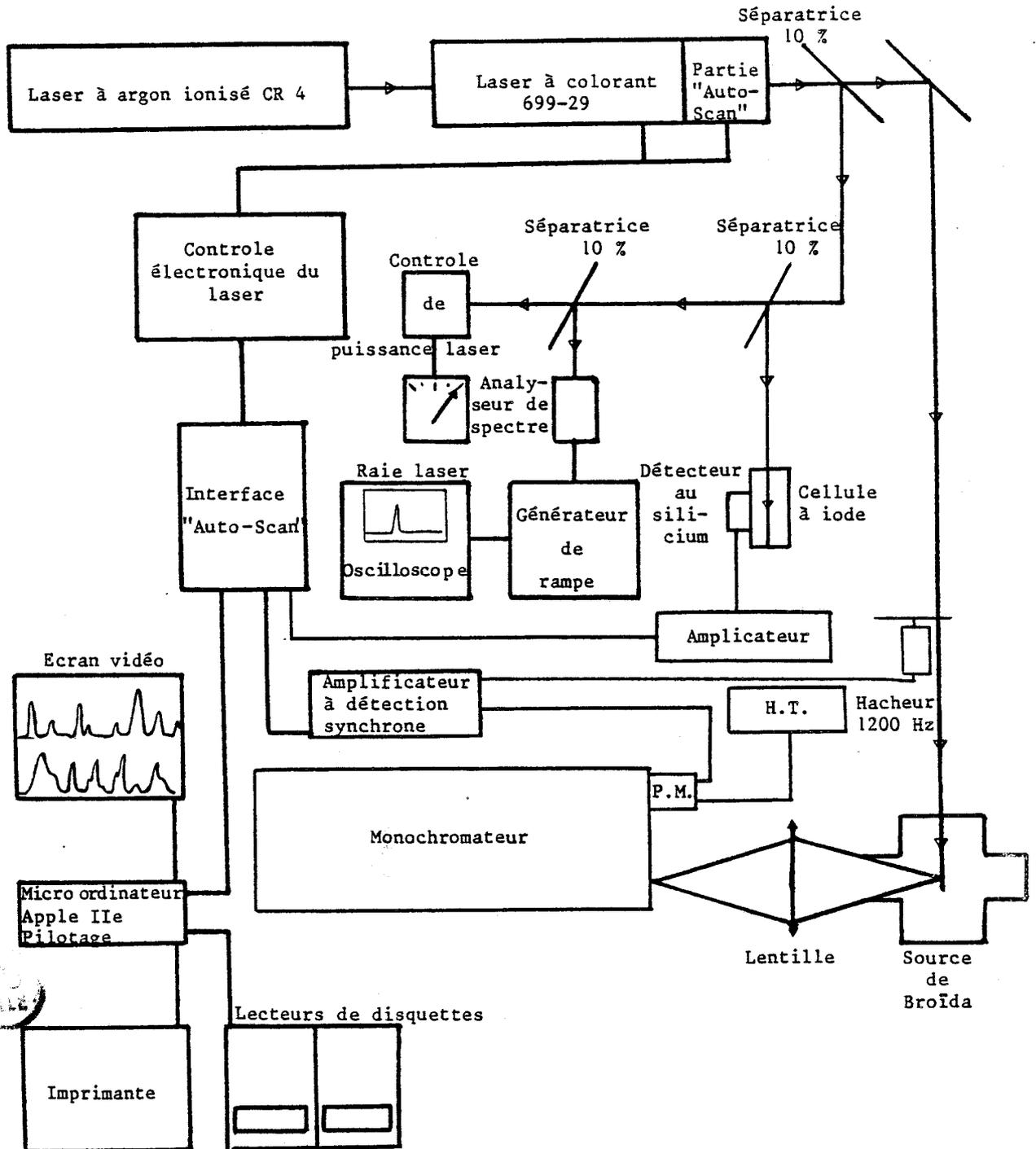


FIGURE 5 : Schéma d'ensemble du dispositif expérimental utilisé pour la réalisation des spectres de fluorescence dispersée.

méthode moins efficace que dans le cas de CaBr (11).

Les spectres d'excitation des bandes 0-1 et 0-3 ont été réalisés au moyen d'un laser Coherent 699-29 qui est la version automatisée (dispositif "Autoscan") du laser en anneau 699-21.

Il n'est bien sûr pas question ici de faire une description exhaustive du dispositif d'asservissement du laser puisque le manuel d'emploi donne toutes les indications à ce sujet. Rappelons brièvement qu'un dispositif externe au laser mesure la fréquence du laser en deux temps : une mesure grossière permet de déterminer la zone large de 0,1 nm dans laquelle se situe le laser en analysant la différence de rotation de la lumière polarisée du laser dans la traversée de deux barreaux de quartz de longueurs différentes. La mesure précise est ensuite réalisée en décomptant les anneaux produits par deux étalons Fabry-Pérot, d'intervalles spectraux libres respectifs de 10 et 12,5 GHz. La précision obtenue sur la mesure de la fréquence est alors voisine de 0.006 cm^{-1} (200 MHz). Il faut noter cependant que cette mesure ne se fait pas par référence à une fréquence fixe (laser hélium-néon par exemple), il n'est donc pas possible de s'affranchir complètement d'un décalage systématique de la fréquence. Le second intérêt du dispositif "Autoscan" est de permettre l'enregistrement de spectres de façon continue, alors que les lasers monomodes non automatisés ne peuvent balayer en une seule fois plus de $1,5 \text{ cm}^{-1}$ (45 GHz). Dans le laser 699-29 tous les éléments optiques sont asservis, il est donc possible de sélectionner une fréquence quelconque (dans la zone de réponse du colorant). A partir de cette valeur, par séquence de $0,33 \text{ cm}^{-1}$ (10 GHz), le laser peut balayer une gamme de fréquences très étendue, le "raccordement" entre deux séquences étant réalisé par le système. Il est possible d'enregistrer simultanément trois signaux différents, de choisir la vitesse de balayage du laser et le nombre de points de mesure. Enfin le stockage sur disquette des informations et un programme de pointé des raies semi-automatique donnent une très grande souplesse à l'appareil. On peut estimer à un facteur 10 le gain de temps réalisé par rapport à l'utilisation d'un système non asservi. Afin d'optimiser la puissance du laser, il est possible d'ajuster le maximum des courbes de réponse des colorants (rhodamine 6G pour la bande 0-3 située à

17 400 cm^{-1} et rhodamine 110 pour la bande 0-1 située à 18 370 cm^{-1}) en modifiant le PH des colorants à l'aide de solutions tampons (12).

En augmentant l'acidité de la solution des colorants on "déplace" le colorant de 100 à 200 cm^{-1} vers les grandes longueurs d'onde, en rendant basique la solution, le déplacement s'effectue vers le bleu. Il s'agit d'une manipulation tout à fait empirique qui n'améliore pas en général la stabilité et la durée de vie du colorant.

Comme nous l'avons déjà noté, le dispositif "Autoscan" ne permet pas de réaliser une calibration absolue du spectre, nous avons donc enregistré simultanément le spectre de fluorescence du manganèse et celui de l'iode dont les fréquences de raies ont été mesurées par Gerstenkorn et Luc (13). Les spectres d'excitation ont permis d'analyser la structure de rotation de MnS. La présence de 12 branches dans chaque bande rend le spectre excessivement dense et les superpositions fréquentes des raies ne facilitent pas l'identification de toutes les branches. La structure hyperfine créée par le spin nucléaire du manganèse ajoute à la complexité du spectre ; en effet les raies de rotation peuvent avoir leur six composantes hyperfines étalées sur des largeurs variant de 0,03 cm^{-1} à 0,15 cm^{-1} sans toutefois être résolues. La superposition des profils doppler de deux ou plusieurs composantes hyperfines crée des renforcements d'intensité faisant croire à la présence de raies de rotation à des endroits érronés (figure 12).

Le spectre de MnS se situe à la limite des possibilités offertes par la spectroscopie d'excitation, seules les raies à structure hyperfine serrée de largeur 0,03 cm^{-1} peuvent être facilement identifiées. Les raies de largeur 0,15 cm^{-1} étant pratiquement confondues avec le fond continu. Il a donc été nécessaire d'enregistrer le spectre de MnS sans élargissement doppler par spectroscopie d'absorption saturée.

F - SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION SATURÉE : STRUCTURE HYPERFINE

EN FLUORESCENCE INTERMODULÉE

Les techniques de spectroscopie d'absorption saturée ont pour objet de s'affranchir de la largeur doppler des raies de rotation qui réduit considérablement la résolution en spectroscopie dans le domaine visible. Les différentes méthodes de spectroscopie d'absorption saturée ont été résumées par Toschek (14). Nous avons utilisé la spectroscopie de fluorescence intermodulée qui est relativement aisée à mettre en oeuvre et qui a été décrite dans un bon nombre de publications (CaBr (15), CaF (16), VO (17)..) depuis sa mise au point par Sorem et Schalow (7).

L'objet de toutes ces techniques est d'éliminer l'élargissement doppler des raies en n'enregistrant que la fluorescence émise par des molécules se déplaçant dans une seule direction, celle du détecteur. Le faisceau laser est partagé en deux par une lame semi-réfléchissante, chaque faisceau est haché à une fréquence différente. Les deux faisceaux sont dirigés dans la source de Broïda selon une même direction mais en sens opposés. Les deux faisceaux ne sont vus à une même fréquence (figure 6) (celle du laser) que par les molécules qui se déplacent perpendiculairement aux deux faisceaux, Sorem et Schalow ont montré que lorsque la fréquence du laser est en résonance avec une raie du spectre, un signal de fluorescence est émis à une fréquence de modulation égale à la somme des fréquences de modulation des deux faisceaux laser.

Le croisement dans la source de Broïda peut être schématisé par la figure 7. Après calcul on obtient la puissance de la fluorescence égale à la somme des fréquences de modulation ($\omega_1 + \omega_2$) (7)

$$F(\omega, \omega_1 + \omega_2) = -\frac{1}{8} \Gamma_1 \kappa A L I_0 \times \frac{I_0}{I_{\text{sat.}}} \cos(\omega_1 + \omega_2)t$$
$$\times \frac{\gamma^2}{(\omega - \Omega_0)^2 + \gamma^2}$$

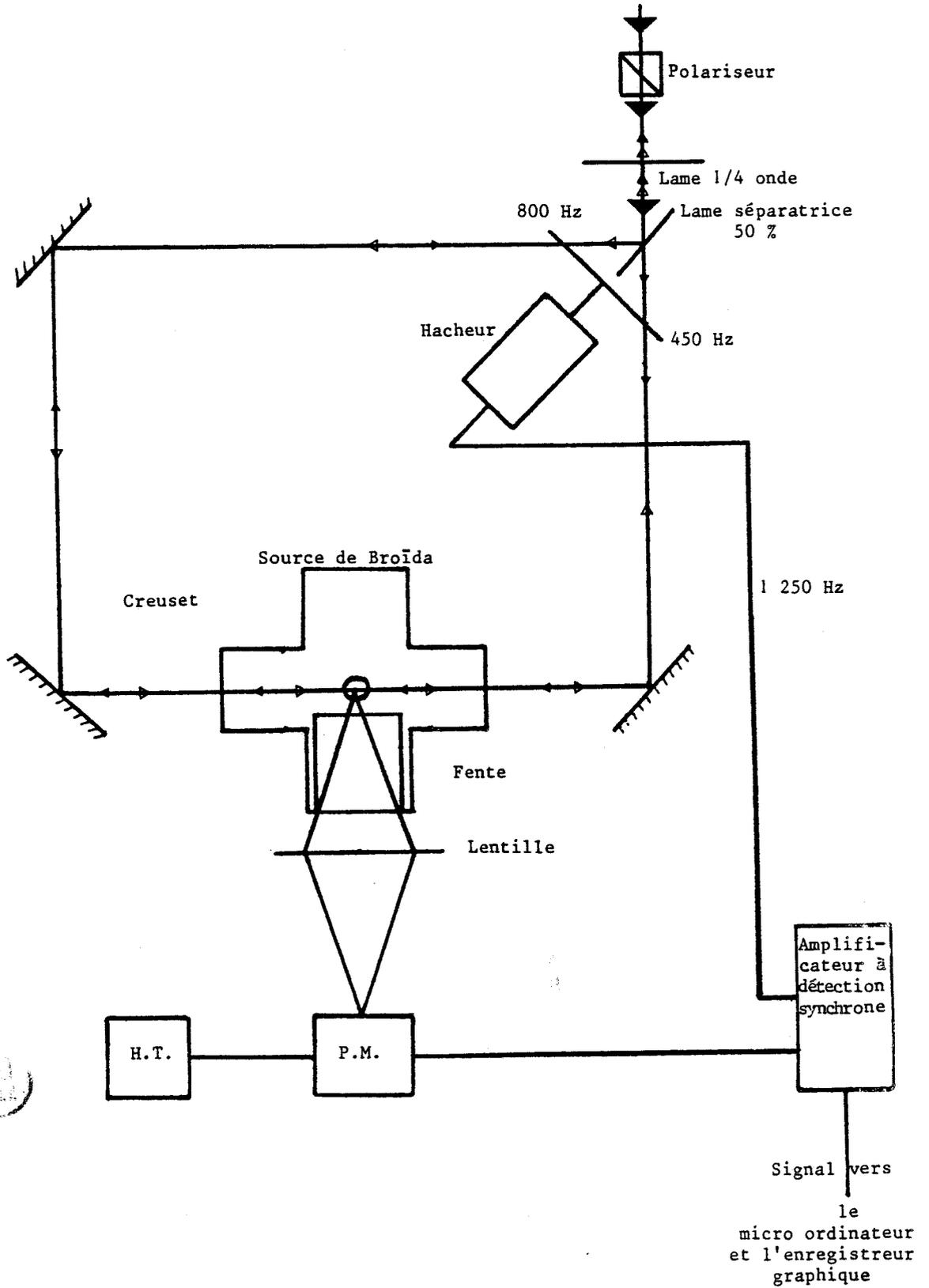


FIGURE 6 : Schéma d'ensemble du dispositif expérimental utilisé pour la réalisation des spectres de fluorescence intermodulée.

avec

Ω_0 : fréquence de transition

$I_{\text{sat.}}$ est l'intensité pour saturer la transition

κ est une constante de proportionnalité

γ : élargissement homogène

ω : fréquence du laser

ω_1 et ω_2 : fréquences de "hachage" des faisceaux

Γ_1 : proportionnel au coefficient d'absorption.

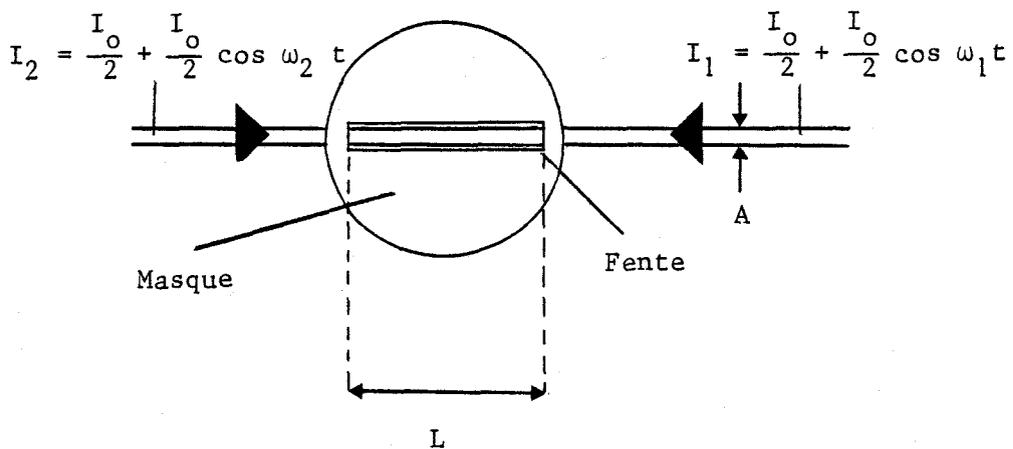


FIGURE 7 - Croisement des faisceaux laser.

Si la technique est simple dans son principe, elle est assez délicate à mettre en oeuvre. En effet, le signal de fluorescence intermodulée est mélangé avec les fluorescences très intenses créées par les deux faisceaux laser. On peut en effet estimer l'intensité de la fluorescence intermodulée à 1 % de la totalité du signal reçu par le photomultiplicateur. La géométrie des faisceaux, l'ajustement de la phase de détection, la stabilité de la source, l'intensité de la fluorescence, la pression régnant dans la source, sont autant de facteurs expérimentaux qui conditionnent la qualité du spectre enregistré.

Il faut aussi noter que la vitesse d'enregistrement doit être 20 à 50 fois plus lente que celle requise pour un spectre d'excitation afin de pouvoir utiliser une constante de temps égale à une seconde

et plus parfois. Pour donner un ordre d'idée, il faut 2,5 minutes pour enregistrer un spectre de $0,3 \text{ cm}^{-1}$ (10 GHz). Des tests réalisés sur le spectre de l'iode ont nécessité des temps d'enregistrement de 10 à 15 minutes pour $0,3 \text{ cm}^{-1}$. Nous nous trouvons là aux limites de l'utilisation de la fonction "Autoscan" du laser en anneau. En effet, il n'est plus possible d'enregistrer le spectre de façon continue puisque la précision requise est supérieure à celle des spécifications de l'appareil. Les spectres sont donc enregistrés par séquences séparées comportant un recouvrement avec les séquences voisines. Dans ces conditions, on imagine aisément le temps qui a été nécessaire à l'enregistrement de 70 cm^{-1} de la bande 0-1 de MnS, compte-tenu de toutes les contraintes expérimentales devant être respectées.

En contrepartie, cela se traduit par une augmentation très importante de la résolution comme le montre la figure 17. La résolution du spectre d'excitation calculée à partir de la largeur à mi-hauteur est de 400 000 pour les raies issues des composantes de spin électronique F_3, F_4 tandis que la résolution du spectre d'absorption saturée de MnS est de l'ordre de 8 millions, ce qui représente un gain d'un facteur 20.

L'étalonnage repose sur le spectre de l'iode et sur les cannelures d'un étalon de Fabry-Pérot confocal de 10 cm de longueur donnant une frange tous les 750 MHz (0.025 cm^{-1}), ce qui est tout à fait insuffisant pour permettre une mesure absolue de la fréquence des raies hyperfines, par contre la mesure de l'écart entre les composantes hyperfines d'une même raie de rotation sera suffisante pour analyser la structure hyperfine.

PARTIE III

ÉTUDE THÉORIQUE DE
LA STRUCTURE D'UN ÉTAT ${}^6\Sigma^+$

A - INTRODUCTION

- - - - -

Le spectre d'une transition entre états de haute multiplicité est caractérisé par la présence d'une structure fine qui trouve son origine dans les interactions spin-spin et spin-rotation dont les hamiltoniens viennent s'ajouter au hamiltonien de rotation. Si pour des états de multiplicité 1, 2 ou 3, il est possible de diagonaliser l'expression littérale de la matrice d'un état électronique pour définir des équations représentant l'évolution des raies de rotation, il n'en est plus de même lorsque l'on s'intéresse à des états de haute multiplicité de spin. En effet les opérateurs représentant la rotation des noyaux, l'interaction spin-spin et l'interaction magnétique hyperfine ne commutent pas (19), il n'est donc pas possible de trouver une base dans laquelle ces opérateurs donnent des éléments de matrice uniquement diagonaux de l'état étudié. Il faut donc utiliser des matrices littérales non diagonales pour calculer les niveaux d'énergie des états étudiés, soit pour simuler un spectre à partir de constantes fixées, soit encore pour calculer ces constantes par identification avec le spectre expérimental à l'aide d'un programme-statistique de calcul numérique par moindre carré.

Dans ce chapitre nous allons décrire les contributions des différentes interactions qui caractérisent un état ${}^6\Sigma^+$, justifier le choix des bases retenues et construire la matrice de l'état dans chacune des deux bases retenues.

B - MATRICE DE STRUCTURE FINE

1) Introduction

Le hamiltonien d'une molécule diatomique dans l'approximation de Born-Oppenheimer se décompose de la façon suivante :

$$H = H_{ev} + H_r + H_{SO} + H_{SS} + H_{SR} + H_D + H_{HFS}$$

- avec :
- H_{ev} : Hamiltonien vibro-électronique
 - H_R : Hamiltonien de rotation
 - H_{SO} : Hamiltonien d'interaction spin-orbite
 - H_{SS} : Hamiltonien d'interaction spin-spin
 - H_{SR} : Hamiltonien d'interaction spin-rotation
 - H_D : Hamiltonien dû à la distorsion centrifuge
 - H_{HFS} : Hamiltonien dû à l'interaction nucléaire magnétique.

Rappelons brièvement que :

Moment cinétique	Nombre quantique	
	de projection sur l'axe internucléaire	associé au module
Orbital électronique \vec{L}	Λ	L
Rotation pure \vec{R}	nul	R
Total sans spin $\vec{N} = \vec{R} + \vec{L}$	Λ	N
Spin électronique \vec{S}	Σ	S
Total électronique $\vec{J}_a = \vec{L} + \vec{S}$	Ω	-
Total $\vec{J} = \vec{R} + \vec{L} + \vec{S}$	Ω	J
Spin nucléaire \vec{I}		I
Total avec spin nucléaire $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$		F

Dans un état Σ la projection Λ sur l'axe internucléaire du moment orbital électronique L est nulle, par conséquent la projection Σ sur l'axe internucléaire du spin électronique S et la projection du moment angulaire total $\Omega = \Lambda + \Sigma$ sur l'axe internucléaire sont égales.

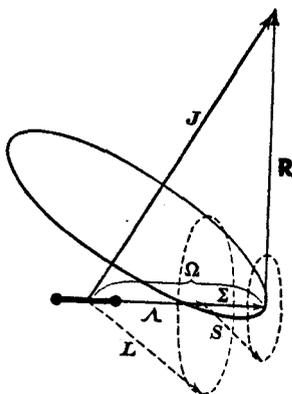
La projection de L sur l'axe internucléaire étant nulle, l'interaction spin-orbite du 1er ordre s'annule et le moment orbital de spin électronique S est alors directement couplé avec le moment de rotation N des noyaux. Ce type de couplage est caractéristique du cas (b) de Hund (18).

La base du cas (a) de Hund est en général associée à la représentation des états des molécules qui possèdent une projection non nulle sur l'axe internucléaire du moment orbital électronique.

Comme nous l'avons noté dans l'introduction, il n'existe pas de base dans laquelle la matrice d'un état de multiplicité supérieure ou égale à 4 puisse être écrite littéralement sous forme diagonale.

Dans la base du cas (b) de Hund, a priori plus propice à la représentation d'un état ${}^6\Sigma^+$, l'interaction spin-spin fait apparaître des termes hors diagonaux qui couplent des niveaux à $\Delta N = \pm 2$, ce qui suppose la manipulation d'une matrice de dimension 18×18 pour chaque état. Par contre, dans la base du cas (a) de Hund la matrice d'un état ${}^6\Sigma$ est de dimension 6×6 donc beaucoup plus simple à utiliser dans les calculs.

2) Matrice d'un état ${}^6\Sigma^+$ dans la base du cas (a) de Hund



Dans le cas (a) de Hund, le couplage entre l'axe internucléaire et les projections Λ de L , moment angulaire orbital électronique et Σ de S , moment angulaire du spin électronique, sont plus forts que les autres types de couplages notamment ceux dûs à la rotation.

La base est choisie dans ce cas pour que H_{SO} soit diagonal. Les vecteurs de base du cas (a) de Hund sont notés $|L, \Lambda, S, \Sigma, \Omega, J, M\rangle$, ils peuvent s'écrire sans ambiguïté $|\Omega\rangle$ et dans notre cas $|\Sigma\rangle$ pour une valeur donnée. Pour une multiplicité de spin 6 ($S = 5/2$), Σ prend 6 valeurs $\pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2$.

Une transformation de Kronig permet de décomposer la matrice en deux blocs notés e et f suivant la notation de Kopp et Hougen (19) relative à la symétrie par rapport à un plan passant par les noyaux. Les sous-états e correspondent aux vecteurs de base

$$|\Sigma + \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|+\Sigma\rangle + |-\Sigma\rangle]$$

les sous-états f correspondent aux vecteurs de base

$$|\Sigma - \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|+\Sigma\rangle - |-\Sigma\rangle]$$

Dans la base du cas (a) les états e correspondant aux vecteurs $|\Sigma + \rangle$ ne sont pas couplés aux états f correspondant aux vecteurs $|\Sigma - \rangle$. De ce fait, on peut réduire la matrice de structure fine dans le cas (a) d'un état ${}^6\Sigma$ à deux matrices 3x3, ce qui permet des gains importants de temps de calcul.

On obtient dans la base du cas (a) les différents hamiltoniens :

$$H_R = B(\mathbf{J} - \mathbf{S})^2$$

$$H_D = -D(\mathbf{J} - \mathbf{S})^4$$

$$H_{SS} = \frac{2}{3} \lambda (3S_z^2 - \mathbf{S}^2)$$

$$H_{SR} = \gamma(\mathbf{J} - \mathbf{S})\mathbf{S}$$

$$H_{SO} = \text{ALS est nul au 1er ordre du fait de la projection}$$

nulle de L sur l'axe internucléaire .

avec B : constante de rotation

D : constante de distorsion centrifuge de rotation

λ : constante due à l'interaction spin-spin

γ : constante due à l'interaction spin-rotation

Les calculs détaillés des différentes contributions de ces constantes dans la matrice du cas (a) se trouvent dans la thèse d'état de B. Pinchemel (9).

On obtient alors la matrice constituée de 2 blocs 3×3 , l'un relatif aux niveaux e (signes supérieurs), l'autre relatif aux niveaux f (signes inférieurs). Cette matrice donnée par Gordon et Merer (6) est présentée dans la table 1 . Ces matrices sont symétriques, et seul le triangle supérieur figure dans la table 1.

Dans le but de rendre les expressions plus maniables, on a posé :

$$Z = (J + \frac{3}{2})(J - \frac{1}{2})$$

Après diagonalisation on obtient trois niveaux d'énergie e notés (F_1 , F_3 et F_5) et trois niveaux d'énergie f notés (F_2 , F_4 et F_6). Rappelons que sous l'influence de l'interaction spin-spin les niveaux se regroupent deux à deux (figure 8) et que sous l'influence spin-rotation les 6 niveaux s'écartent les uns des autres (figure 9).

	$ 5/2 \pm \rangle$	$ 3/2 \pm \rangle$	$ 1/2 \pm \rangle$
$\langle 5/2 \pm $	$T_0 + \frac{20}{3}\lambda - \frac{5}{2}\gamma$ $+ (Z-3)[B - D(Z+2)]$	$[5(Z-3)]^{1/2} [\frac{1}{2}\gamma - B + D(2Z+2)]$	$-D[40Z(Z-3)]^{1/2}$
$\langle 3/2 \pm $		$T_0 - \frac{4}{3}\lambda - \frac{13}{2}\gamma + B(Z+5)$ $- D(Z^2+23Z+10)$	$(8Z)^{1/2} [\frac{1}{2}\gamma - B + D(2Z+14+3(Z+1)^{1/2})]$
$\langle 1/2 \pm $			$T_0 - \frac{16}{3}\lambda - \frac{17}{2}\gamma \pm \frac{3}{2}\gamma(Z+1)^{1/2} + B(Z+9+3(Z+1))^{1/2}$ $- D[Z^2 + 35Z + 90 \mp 6(Z+9)(Z+1)^{1/2}]$

Table 1

Matrice d'un état $6\Sigma^+$ dans le cas de couplage (a) de Hund, ($Z = (J + 3/2)(J - 1/2)$).

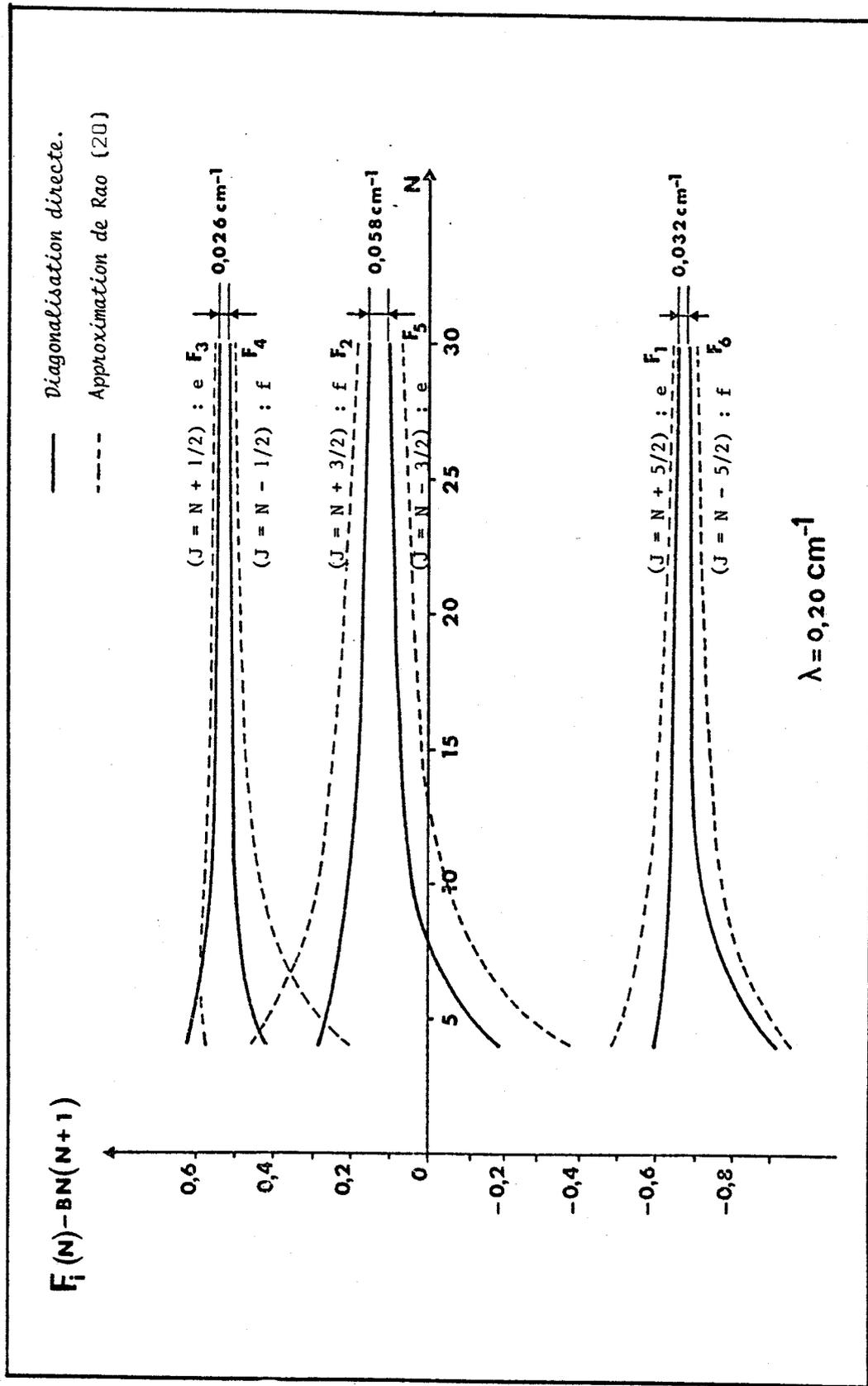


FIGURE 8 : évolution des niveaux d'énergie dans l'état $\chi^6\Sigma^+$ en fonction de N , sous l'influence de l'interaction spin-spin



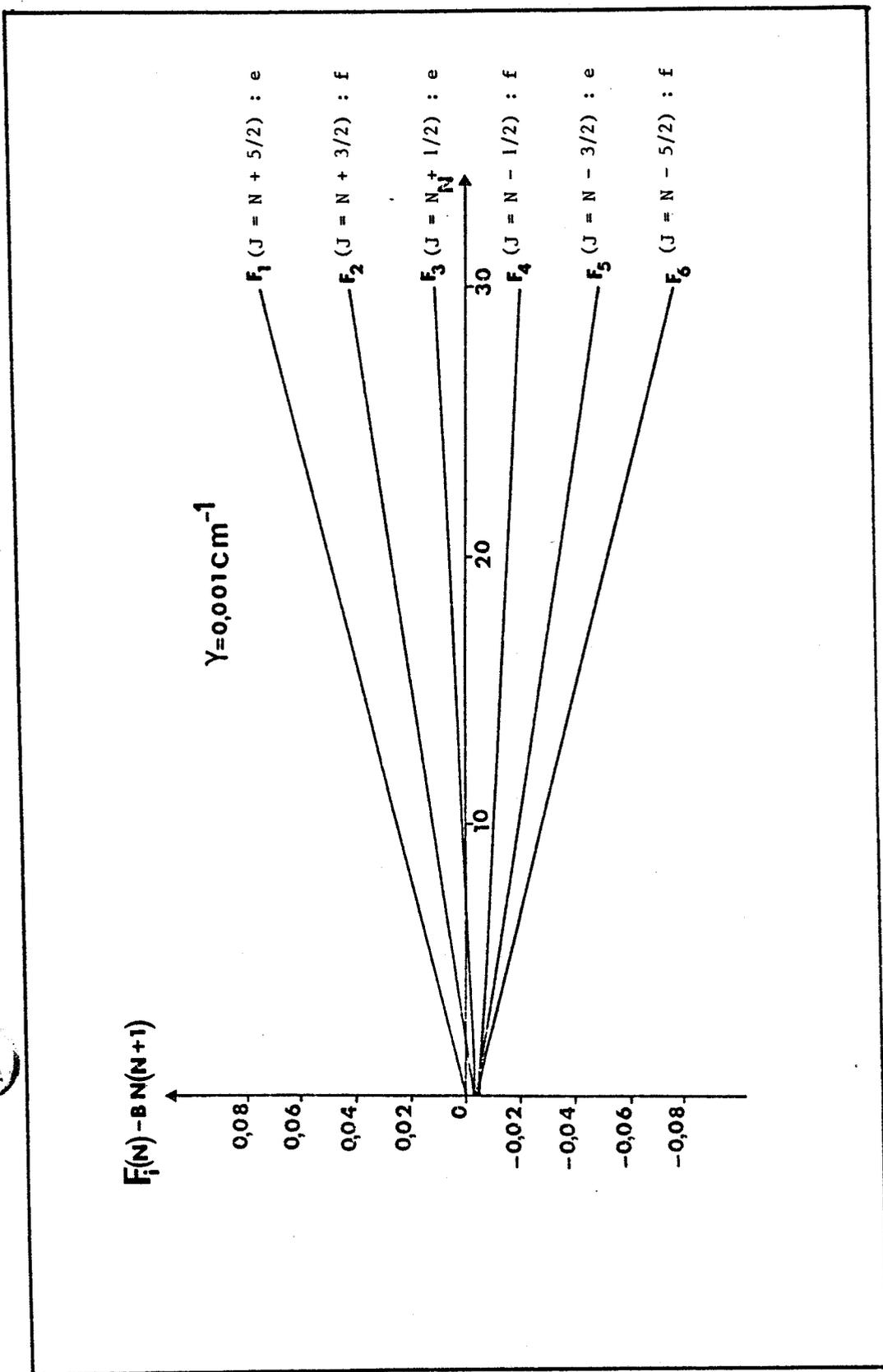
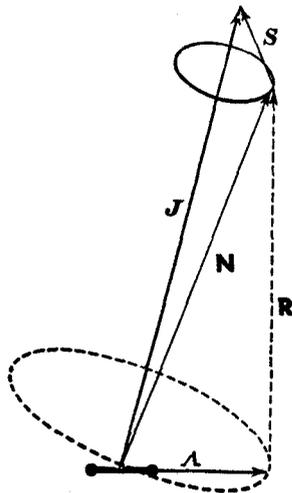


FIGURE 9 : évolution des niveaux d'énergie en fonction de N, sous l'influence de l'interaction spin-rotation.

3) Matrice d'un état ${}^6\Sigma^+$ dans la base du cas (b) de Hund



La représentation matricielle d'un état Σ dans le cas (b) est intéressante dans la mesure où N est un "bon nombre quantique" pour les hamiltoniens de rotation, de distorsion centrifuge et de spin-rotation qui sont diagonaux en N . Le formalisme du cas (b) est donc commode pour "visualiser" les niveaux d'énergie même en présence du hamiltonien spin-spin (état Σ de multiplicité de spin ≥ 3) qui couple des niveaux à $\Delta N = \pm 2$.

En effet lorsque λ reste petit, l'influence des termes hors diagonaux est faible et l'interaction spin-spin est assez bien rendue par les termes diagonaux en N du hamiltonien d'interaction spin-spin (approximation de Rao (20)). Si λ est grand devant B (constante de rotation) les termes hors diagonaux prennent de l'importance mais

(a) Elements diagonaux < NJF|H|NJF >

$$F_1(J = N + \frac{5}{2}) : e \quad - \frac{10}{3}\lambda[1 - 3/(2N + 3)] + \frac{5}{2}N + \frac{5}{2}Y_D N^2(N + 1)$$

$$F_6(J = N - \frac{5}{2}) : f \quad - \frac{10}{3}\lambda[1 + 3/(2N - 1)] - \frac{5}{2}Y(N + 1) - \frac{5}{2}Y_D N^2(N + 1)$$

$$F_2(J = N + \frac{3}{2}) : f \quad \frac{2}{3}\lambda[1 + 27/(2N + 3)] + \frac{1}{2}Y(3N - 5) + \frac{1}{2}Y_D N(N + 1)(3N - 5)$$

$$F_5(J = N - \frac{3}{2}) : e \quad \frac{2}{3}\lambda[1 - 27/(2N - 1)] - \frac{1}{2}Y(3N + 8) - \frac{1}{2}Y_D N(N + 1)(3N + 8)$$

$$F_3(J = N + \frac{1}{2}) : e \quad \frac{2}{3}\lambda[4 + 27/(2N + 3) - 15/(2N - 1)] + \frac{1}{2}Y(N - 8) + \frac{1}{2}Y_D N(N + 1)(N - 8)$$

$$F_4(J = N - \frac{1}{2}) : f \quad \frac{2}{3}\lambda[4 - 27/(2N - 1) + 15/(2N + 3)] - \frac{1}{2}Y(N + 9) - \frac{1}{2}Y_D N(N + 1)(N + 9)$$

(b) Elements hors diagonaux

$$\begin{aligned} < N-2, JF H NJF > = \frac{\lambda}{2} [(N + J + \frac{5}{2})(N + J + \frac{7}{2})(N + J - \frac{5}{2})(N + J - \frac{7}{2})(N - J + \frac{3}{2})(N - J + \frac{5}{2}) \\ & \times (J - N + \frac{7}{2})(J - N + \frac{9}{2}) / \{(2N - 1)^2(2N + 1)(2N - 3)\}]^{1/2} \end{aligned}$$

Table 2

Matrice d'un état ${}^6\Sigma^+$ dans le cas de couplage (b) de Hund. Aux éléments diagonaux, il convient d'ajouter les contributions de la rotation égales pour les niveaux $(F_1 \dots F_6) : BN(N+1) - DN^2(N+1)^2$.



alors ce type de couplage s'éloigne du cas (b) de Hund pour tendre vers un cas (a) ; dans ce cas, l'usage de la matrice du cas (a) est pleinement justifié.

Dans un état ${}^6\Sigma$, les vecteurs de base du cas (b) sont notés $|NASJ\rangle$ et plus simplement $|NSJ\rangle$. Rappelons que $J = N + S$ ce qui se traduit par 6 valeurs de J pour chaque valeur de N dans le cas d'un état ${}^6\Sigma$ ($S = 5/2$).

Les hamiltoniens sont exprimés (17,21,22) par :

$$\begin{aligned} H_{\text{rot}} &= B N^2 - D N^2 \\ H_{\text{SS}} &= (2/3) (3S_z^2 - S^2) \\ H_{\text{SR}} &= \gamma NS \end{aligned}$$

Dans la base du cas (b) les éléments de matrice s'expriment par :

$$\begin{aligned} \langle NSJ | H_{\text{rot+spin-rot}} | NSJ \rangle &= BN(N+1) - DN^2(N+1)^2 - (\gamma/2)[N(N+1) \\ &\quad + S(S+1) - J(J+1)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle N'SJ | H_{\text{spin-spin}} | NSJ \rangle &= \frac{2}{3} \lambda (-1)^{N+S+J} \begin{Bmatrix} J & S & N' \\ & & \\ 2 & N & S \end{Bmatrix} [S(S+1)(2S+1) \\ &\quad \times (2S-1)(2S+3)]^{1/2} (-1)^{N'} \begin{Bmatrix} N' & 2 & N \\ & & \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix} [(2N+1)(2N'+1)]^{1/2} \end{aligned}$$

après calcul, à partir des symboles 3j et 6j de Wigner (23,24) on obtient la matrice de la table 2. On constate que l'influence des paramètres λ (faibles devant B) et γ sur la structure fine est aisée à mettre en évidence dans les termes diagonaux, les coefficients numériques qui les précèdent, donnent directement l'évolution des niveaux représentés dans les figures 8 et 9.

4) Termes d'interaction d'ordre supérieur

Il est nécessaire de tenir compte d'interaction d'ordre supérieur (SO, SS, SR) lorsque l'on analyse le spectre d'une molécule lourde. Ces interactions ont deux origines distinctes. L'une est la distorsion centrifuge : on obtient des paramètres γ_D et λ_D qui jouent le même rôle par rapport à γ et λ que D par rapport à B. L'autre donne naissance aux interactions de troisième ordre à partir des interactions faibles de l'état étudié avec des états électroniques voisins. Il est en général difficile de déterminer la contribution de ces interactions au spectre étudié. Dans le cas de MnS, et bien que nous ayons analysé la bande 0-1 jusqu'à $N = 75$, seule la distorsion centrifuge agissant sur l'interaction spin-rotation a pu être mise en évidence (paramètre γ_D), il a été possible de calculer le paramètre spin rotation γ_S mais avec une faible précision et nous ne lui accordons guère de signification.

Kovacs (25) pour la distorsion centrifuge, Brown et Milton (26) pour les interactions du 3ème ordre ont donné les formules générales permettant de calculer les éléments de matrice de ces diverses interactions. Nous ne détaillerons ci-dessous que les éléments de matrice (paramètres γ_D et γ_S) que nous avons effectivement pris en compte dans le cas de MnS.

a) Hamiltonien spin-rotation de distorsion centrifuge

Dans le cas (a) de Hund les éléments de matrice s'écrivent :

$$\langle S\Sigma J\Omega | H_{SR} | S\Sigma J\Omega \rangle = \gamma_D \langle S\Sigma J\Omega | \hat{R}^2 (\hat{R} \hat{S}) | S\Sigma J\Omega \rangle$$

$$\langle S\Sigma J\Omega | \hat{R}^2 (\hat{R} \hat{S}) | S\Sigma J\Omega \rangle = - [f(S,\Sigma)^2 + 2f(J,\Omega) f(S,\Sigma) + \Omega\Sigma]$$

$$\begin{aligned} \langle S\Sigma J\Omega | \hat{R}^4 (\hat{R} \hat{S}) | S\Sigma J\Omega \rangle = & - \{ [f(J,\Omega) f(S,\Sigma) + \Omega\Sigma] [3f(J,\Omega) + 6f(S,\Sigma) - 2] \\ & + [2\Omega^2 + f(S,\Sigma)^2] f(S,\Sigma) + \Sigma(2\Sigma + \Omega)f(J,\Omega) \} \end{aligned}$$

avec

$$g_3(x,y) = g_2(x,y \pm 2) = x(x+1) - (y \pm 2)(y \pm 3).$$

$$f(x,y) = x(x+1) - y^2 ; g_1(x,y) = x(x+1) - y(y \pm 1)$$

$$g_2(x,y) = g_1(x,y \pm 1) = x(x+1) - (y \pm 1)(y \pm 2)$$

les termes hors diagonaux s'écrivent :

$$\langle S\Sigma J\Omega | H_{SR} | S\Sigma \pm 1, J\Omega \pm 1 \rangle = \gamma_D \langle S\Sigma J\Omega | \hat{R}^2 (\hat{R} \hat{S}) | S\Sigma \pm 1, J\Omega \pm 1 \rangle$$

et

$$\langle S\Sigma J\Omega | H_{SR} | S\Sigma \pm 2, J, \Omega \pm 2 \rangle = \gamma_D \langle S\Sigma J\Omega | \hat{R}^2 (\hat{R} \hat{S}) | S\Sigma \pm 2, J\Omega \pm 2 \rangle$$

avec

$$\langle S\Sigma J\Omega | \hat{R}^2 (\hat{R} \hat{S}) | S, \Sigma \pm 1, J, \Omega \pm 1 \rangle = -\frac{1}{2} [g_1(J, \Omega) + 3g_1(S, \Sigma) - 2] \\ [g_1(J, \Omega)g_1(S, \Sigma)]^{1/2}$$

$$\langle S\Sigma J\Omega | \hat{R}^2 (\hat{R} \hat{S}) | S, \Sigma \pm 2, J, \Omega \pm 2 \rangle = -\frac{1}{2} [g_1(J, \Omega)g_1(S, \Sigma)g_2(J, \Omega)g_2(S, \Sigma)]^{1/2}$$

b) Hamiltonien spin-rotation du 3ème ordre

Dans le cas (a) de Hund, les éléments de matrice s'écrivent :

$$\langle S\Sigma J\Omega | H_{SR}^{(3)} | S, \Sigma \pm 1, J, \Omega \pm 1 \rangle = -\frac{1}{2} \gamma_S [S(S+1) - 5\Sigma(\Sigma \pm 1) - 2] \times \\ [J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)]^{1/2} [S(S+1) - \Sigma(\Sigma \pm 1)]^{1/2}$$

on obtient alors pour un état $6\Sigma^+$ l'interaction spin-rotation d'ordre 2 et 3 dans le cas (a) de Hund :

	$ 5/2 \pm \rangle$	$ 3/2 \pm \rangle$	$ 1/2 \pm \rangle$
$\langle 5/2 \pm $	$-5\gamma_D(Z-3)$	$+\frac{1}{2}\gamma_D[Z+10][5(Z-3)]^{1/2}$ $+6\gamma_S[5(Z-3)]^{1/2}$	$-\gamma_D[10Z(Z-3)]^{1/2}$
$\langle 3/2 \pm $		$-13\gamma_D(Z+25/13)$	$+\gamma_D[(Z+22)(2Z)]^{1/2} \mp 3(2Z)^{1/2}(Z+1)^{1/2}$ $-3\gamma_S Z^{1/2}$
$\langle 1/2 \pm $			$\pm \frac{3}{2}\gamma_D(Z+26)(Z+1)^{1/2}$ $\mp 12\gamma_S(Z+1)^{1/2}$

La matrice étant symétrique, seule une demi-matrice a été écrite.

Dans le cas (b), les Hamiltoniens d'interaction de spin-rotation et d'interaction spin-spin de distorsion centrifuge sont :

$$H_{SR}^2 = \gamma_D (\mathbf{N} \cdot \mathbf{S}) \mathbf{N}^2$$

$$H_{SS}^2 = \frac{1}{3} \lambda_D [(3S_z^2 - S^2) \mathbf{N}^2 + \mathbf{N}^2 (3S_z^2 - S^2)]$$

Seul le calcul des éléments de matrice de γ_D a été réalisé et reporté dans la table 2 et dans la matrice générale englobant aussi la structure hyperfine. Le terme en γ_S d'interaction d'ordre 3 est donné (17) par :

$$\begin{aligned}
 & \langle N'SJ | H_{\text{spin-rot}} | NSJ \rangle \\
 &= (1/4) [(2N+1)(2N'+1)J(J+1)(2J+1)]^{1/2} [2(2S-2)(2S-1) \\
 & \quad \times 2S(2S+1)(2S+2)(2S+3)(2S+4)/3]^{1/2} \gamma_S \sum_{x=2,4} (2x+1) \\
 & \quad \times \begin{pmatrix} 3 & x & 1 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix} (-1)^{N'} \begin{pmatrix} N' & x & N \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N' & N & x \\ S & S & 3 \\ J & J & 1 \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

Son expression assez lourde n'a pas été calculée dans la mesure où nous n'avons pas utilisé la matrice du cas (b) de Hund pour le traitement numérique de MnS pour la structure fine.

La figure 10 montre l'influence de l'interaction spin-rotation d'ordre supérieur sur les niveaux de rotation.

C - MATRICE DE LA STRUCTURE HYPERFINE

1) Influence du spin-nucléaire sur les raies fines.

Pour chaque valeur de N, chacun des 6 niveaux d'énergie calculés précédemment dans le cas (a) ou dans le cas (b) de Hund se sépare en différentes composantes hyperfines sous l'influence des spins nucléaires des noyaux qui composent la molécule.

Si on considère deux atomes A et B de spin nucléaire I_1 et I_2 respectivement, le spin nucléaire total I_T de la molécule AB est compris entre $|I_1 - I_2|$ et $|I_1 + I_2|$ et pour chaque valeur de I_T il existe donc $2I_T + 1$ valeurs de F ($F = J + I$ moment angulaire total).

Dans le cas de MnS, le noyau de manganèse Mn a un spin nucléaire égal à 5/2 tandis que celui du soufre est nul. On obtient alors un spin total I_T égal à 5/2, chaque niveau de rotation est donc divisé en six sous-niveaux hyperfins $F = J + I$, I variant de -5/2 à +5/2.

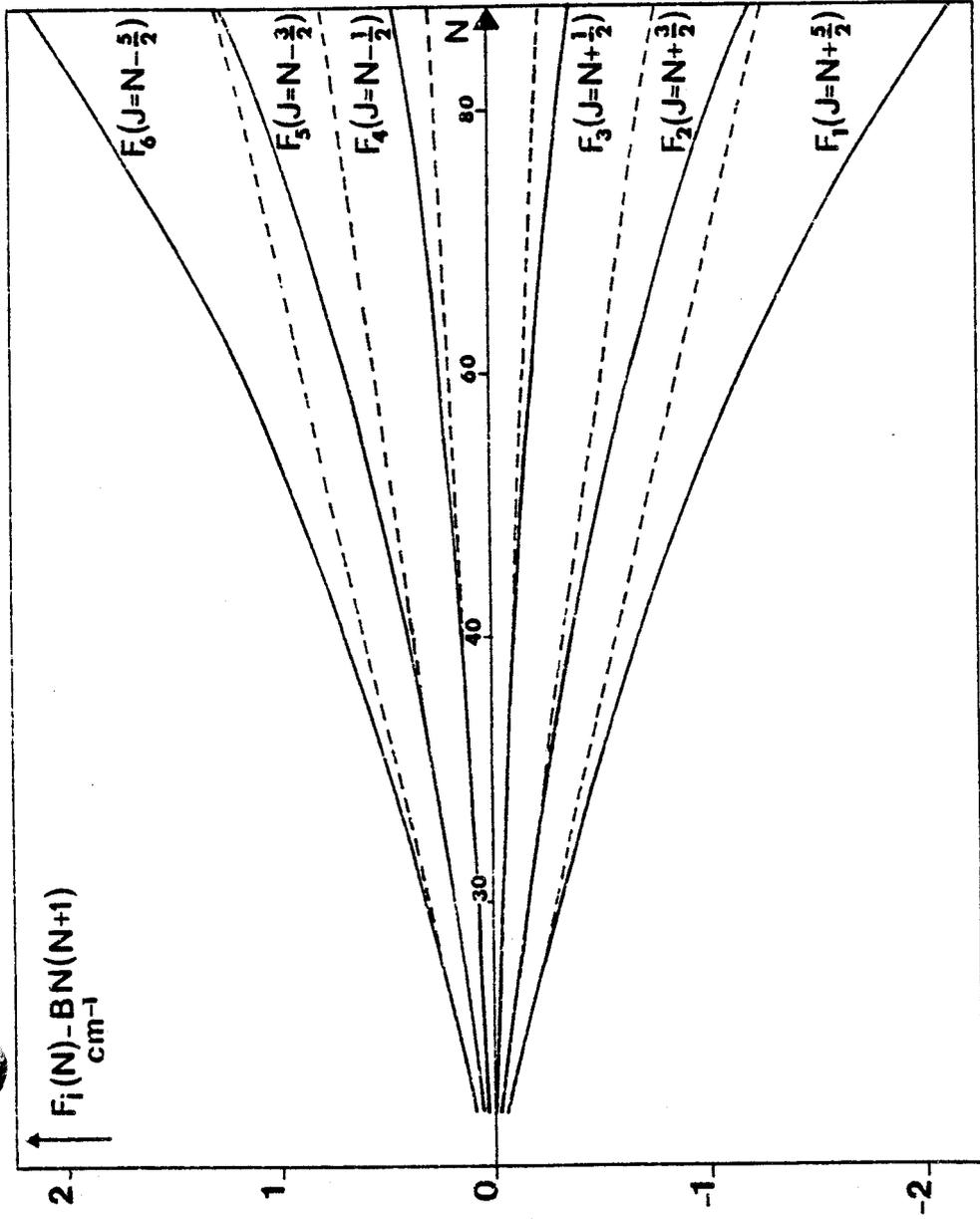


FIGURE 10 : Influence de l'interaction spin rotation sur la structure fine d'un état $6\Sigma^+$.

- Lignes en pointillés : évolution de l'écartement dû à l'interaction spin rotation en l'absence des termes d'ordre 3 et 4 (γ_S et γ_D)
- Lignes continues : évolution de l'écartement sous l'influence simultanée de γ , γ_S et γ_D

2) Hamiltonien de structure hyperfine d'un état ${}^6\Sigma$

L'étude fondamentale sur les interactions hyperfines magnétiques a été réalisée par Frosch et Foley (27). Dunn (28) a pour sa part écrit une synthèse très didactique du formalisme des interactions hyperfines illustrées par de nombreux exemples. Nous ne reprendrons ici que les grandes lignes de son travail.

a - Interaction spin nucléaire-rotation

Cette interaction est beaucoup plus fréquemment mise en évidence en spectroscopie micro-onde. Son hamiltonien existe si $S \geq 0$ et $I \geq 1/2$

$$H_{SN-R} = C_I \mathbf{I} \cdot \mathbf{N}$$

b - Interaction magnétique hyperfine

On peut distinguer deux types d'interactions qui interviennent si $S \geq 1/2$ et $I \geq 1/2$.

α - Interaction spin nucléaire - moment orbital électronique

Le mouvement orbital de l'électron crée un champ magnétique et donc une interaction avec le spin nucléaire

$$H = a \vec{I} \cdot \vec{L}$$

cette contribution n'existe pas dans le cas des états Σ ($\Lambda = 0$).

β - Interaction spin nucléaire - spin électronique

$$H = b_F \mathbf{I} \mathbf{S} + \frac{1}{3} c (3I_z S_z - \mathbf{I} \mathbf{S}) - \frac{1}{2} d (I_+ S_+ e^{-2i\phi} + I_- S_- e^{2i\phi})$$

Les deux premiers termes représentent l'interaction dipolaire entre le spin nucléaire et le spin électronique; le premier terme caractérise plus particulièrement la contribution des électrons de type s dont la distribution électronique est sphérique autour du noyau possédant un spin nucléaire, aussi b_F est appelé terme de contact de Fermi. Enfin le 3ème terme appelé dédoublement Λ hyperfin n'existe que pour des états Π , il n'intervient pas dans le cas des états ${}^6\Sigma^+$ de MnS. Pour une molécule linéaire et pour un état Σ on obtient donc :

$$H = b \mathbf{I} \mathbf{S} + c I_z S_z$$

avec $b = b_F - \frac{1}{3} c$

b_F , terme de contact de Fermi est aussi parfois noté a_c (17).

c - Interaction quadripolaire électrique

Aux effets magnétiques hyperfins et à l'interaction spin nucléaire-rotation, s'ajoute l'interaction due au quadripole électrique, lorsque le spin nucléaire est supérieur ou égal à 1.

Cette interaction liée à la répartition non sphérique des charges dans le noyau donne alors l'hamiltonien suivant :

$$H_Q = \frac{e q Q (3I_z^2 - \mathbf{I}^2)}{4I(2I - 1)}$$

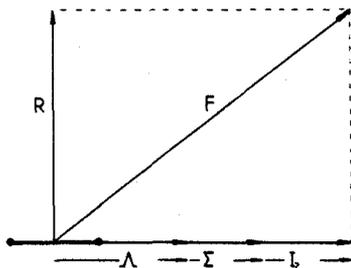
Dans le cas de MnS nous n'avons pas pu mettre en évidence l'influence de l'interaction quadripolaire électrique. Nous avons cependant calculé les éléments de matrice correspondants pour un état ${}^6\Sigma$. Ces formules fastidieuses à calculer sont regroupées dans l'annexe 1.

3) Différents cas de couplage de Hund

L'interaction du spin nucléaire avec les différents moments angulaires de la molécule va donner naissance à une subdivision des cas de Hund.

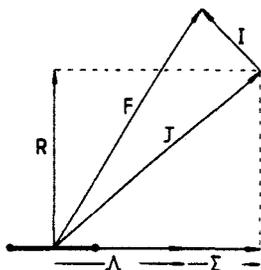
Le cas de couplage (a) de Hund se sépare en 2 cas, le cas (a_α) (couplage de I avec l'axe internucléaire) et le cas (a_β) (couplage de I avec J) en structure hyperfine et le cas (b) de Hund se sépare en 3 cas : les cas ($b_{\beta N}$), ($b_{\beta S}$) et ($b_{\beta J}$) suivant que le spin nucléaire I se couple avec N, S ou J respectivement.

a - Le cas de couplage (a_α)



Le couplage du spin nucléaire avec l'axe internucléaire doit être assez fort pour que la projection I_z du spin nucléaire soit sur l'axe internucléaire. Mais ce couplage est faible et l'influence de la rotation suffit à rendre ce type de couplage peu fréquent. Il n'a jamais été observé expérimentalement.

b - Le cas de couplage (a_{β})



Base : $|LASEJ\Omega IF \rangle$

$\Lambda \neq 0$ et $S \neq 0$

Si $\Lambda \neq 0$ et $S \neq 0$, dans ce cas, I n'est plus couplé à l'axe internucléaire mais à J .

L'expression de l'énergie :

$$W = \frac{\Omega}{2} [a\Lambda + (b+c)\Sigma] [F(F+1) - I(J+1) - J(J+1)] / J(J+1)$$

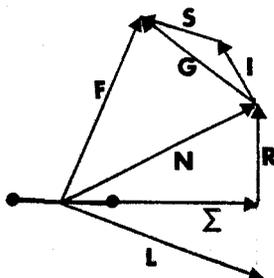
montre que l'espacement des raies hyperfines dans une même raie fine va décroître lorsque J augmente.

Dans le cas de MnS , l'espacement croît légèrement, cela indique que nous ne sommes pas dans un cas a_{β} .

c - Le cas de couplage ($b_{\beta N}$)

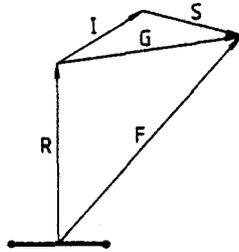
Dans le cas de couplage $b_{\beta N}$ appelé aussi $b_{\beta R}$ ($R = N$ si $\Lambda = 0$) le spin nucléaire I est couplé à R et forme F_1 . F_1 se couple à S pour former F . Ce type de couplage n'a encore jamais été observé car le couplage de I avec S est beaucoup plus important que celui qui existe entre I et N .

d - Le cas de couplage ($b_{\beta S}$)



Base : $|NAISGF \rangle$

Pour un état Σ on a :



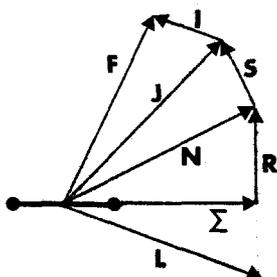
Dans ce cas, **I** se couple à **S** et forme **G**.

Dans le cas ($b_{\beta S}$) l'influence de la rotation est faible devant les autres interactions, le couplage de type ($b_{\beta S}$) est donc caractéristique des faibles valeurs de **N**, le "découplage" de **I** et **S** se produit lorsque **N** augmente.

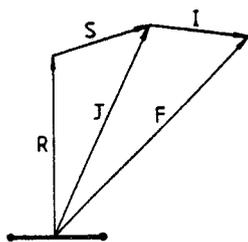
Comme le précise Dunn (28), les éléments de transition peuvent être de bons candidats pour le cas de couplage ($b_{\beta S}$) comme c'est le cas pour ScO (29,30). Il faut que **N** soit faiblement couplé à **J** ce qui se traduit par une interaction spin-rotation peu importante et donc par une faible valeur de γ . Ceci est le cas de MnS puisque Baumann et al (3) donnent $\gamma = -0,003 \text{ cm}^{-1}$ pour l'état fondamental de MnS à partir des spectres de résonance de spin électronique. On peut cependant remarquer avec Dunn que la multiplicité élevée des états de la transition $A^6\Sigma^+ - X^6\Sigma^+$ de MnS rend le cas de couplage ($b_{\beta S}$) peut probable car l'interaction spin-spin et les interactions pseudo-quadrupolaires associées sont suffisantes pour que le cas de couplage ne soit plus un cas ($b_{\beta S}$) pur pour les états $^6\Sigma$ de MnS qui tendent vers un cas de couplage ($b_{\beta J}$).

e - Le cas de couplage ($b_{\beta J}$)

Dans ce cas le spin électronique **S** est couplé à **N** pour donner **J** lui-même couplé à **I** pour donner **F**.



Base : $|\text{NSJIF}\rangle$



Ce type de couplage est le plus fréquemment rencontré pour les états Σ de haute multiplicité de spin électronique pour lesquels on observe que le couplage **NS** est plus important que le couplage **IS**, en particulier dans le sulfure de manganèse où les interactions spin-spin et spin-rotation jouent un rôle important sur les niveaux d'énergie (figures 8 et 9).

En traitant le Hamiltonien d'interaction magnétique hyperfine dans la base du cas $(b_{\beta J}) (|NSJIF \rangle)$, on obtient les éléments de matrice :

$$\begin{aligned}
 \langle N'SJ'IF | H_{\text{mag.hfs}} | NSJIF \rangle = & \\
 & (-1)^{J+I+F} \begin{Bmatrix} F & I & J' \\ & & 1 & J & I \end{Bmatrix} [(2J+1)(2J'+1)I(I+1)(2I+1)]^{1/2} \left[(-1)^{N+S+J'+1} \right. \\
 & \times \begin{Bmatrix} S & J' & N \\ & & J & S & 1 \end{Bmatrix} [S(S+1)(2S+1)]^{1/2} a_c - \frac{1}{3} c [30(2N+1)(2N'+1) \\
 & \times S(S+1)(2S+1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} N' & N & 2 \\ S & S & 1 \\ J' & J & 1 \end{Bmatrix} (-1)^{N'} \begin{Bmatrix} N' & 2 & N \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix} + (-1)^{N+S+J'+1} \\
 & \left. \times \begin{Bmatrix} N & J' & S \\ & & J & N & 1 \end{Bmatrix} [N(N+1)(2N+1)]^{1/2} c_I \right]
 \end{aligned}$$

Les calculs se font à partir des symboles $3j$ et $6j$ de Wigner (23,24). Cheung, Hansen et Merer ont recalculé les symboles $9j$ de Wigner donnés

par Mizushima (31) car ceux-ci contenaient quelques erreurs. Ces expressions des symboles $9j$ de Wigner recalculées ont été regroupées en annexe 2. Les éléments de matrice diagonaux sont :

($F_1, F_2, F_3, F_4, F_5, F_6$ sont les six niveaux fins, voir figures 8 et 9).

$$F_1 (J = N + \frac{5}{2}) : +5f(\mathbf{I}, \mathbf{J}) [b+c / (2N+3)] / (2N+5)$$

$$F_6 (J = N - \frac{5}{2}) : -5f(\mathbf{I}, \mathbf{J}) [b-c / (2N-1)] / (2N-3)$$

$$F_2 (J = N + \frac{3}{2}) : +f(\mathbf{I}, \mathbf{J}) [(3N + \frac{25}{2})b + c \{ 18 / (2N+3) + \frac{13}{2} \}] / [2(N + \frac{3}{2})(N + \frac{5}{2})]$$

$$F_5 (J = N - \frac{3}{2}) : -f(\mathbf{I}, \mathbf{J}) [(3N - \frac{19}{2})b + c \{ 18 / (2N-1) - \frac{13}{2} \}] / [2(N - \frac{3}{2})(N - \frac{1}{2})]$$

$$F_3 (J = N + \frac{1}{2}) : +f(\mathbf{I}, \mathbf{J}) [(N + \frac{19}{2})b - c \{ 10 / (2N-1) - 18(2N+3) - \frac{17}{2} \}] / [2(N + \frac{1}{2})(N + \frac{3}{2})]$$

$$F_4 (J = N - \frac{1}{2}) : -f(\mathbf{I}, \mathbf{J}) [(N - \frac{17}{2})b - c \{ 10 / (2N+3) - 18(2N-1) + \frac{17}{2} \}] / [2(N - \frac{1}{2})(N + \frac{1}{2})]$$

Les éléments hors diagonaux sont :

$$\begin{aligned} \langle N-2, JF | H | NJF \rangle &= \frac{1}{4} [cf(\mathbf{I}, \mathbf{J}) / \{ J(J+1) \}] [(N+J+\frac{5}{2})(N+J+\frac{7}{2})(N+J-\frac{5}{2})(N+J-\frac{7}{2})(N-J+\frac{3}{2}) \\ &\quad \times (N-J+\frac{5}{2})(J-N+\frac{7}{2})(J-N+\frac{9}{2}) / \{ (2N-1)^2(2N+1)(2N-3) \}]^{1/2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle N, J-1, F | H | NJF \rangle &= \frac{1}{4} [(J+F+\frac{7}{2})(J-F+\frac{5}{2})(J+F-\frac{5}{2})(F-J+\frac{7}{2})(N+J+\frac{7}{2})(J-N+\frac{5}{2})(N+J-\frac{5}{2}) \\ &\quad \times (N-J+\frac{7}{2}) / \{ J^2(2J-1)(2J+1) \}]^{1/2} [b+c \{ -\frac{35}{4} + N(N+1) + J(J+1) \\ &\quad + N^2(N+J+\frac{9}{2})(N+J-\frac{3}{2}) \} \div [(2N+1)(2N+3)] - (N+1)^2(N-J+\frac{5}{2}) \\ &\quad \times (J-N+\frac{7}{2}) / (4N^2-1)] / \{ 6N(N+1) \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle N-2, J+1, F | H | NJF \rangle &= -c \left[\left(J+F+\frac{9}{2} \right) \left(J-F+\frac{7}{2} \right) \left(J+F-\frac{3}{2} \right) \left(F-J+\frac{5}{2} \right) \left(J+N+\frac{7}{2} \right) \left(N-J+\frac{5}{2} \right) \left(J+N-\frac{5}{2} \right) \right. \\ &\quad \times \left. \left(J-N+\frac{7}{2} \right) \left(N-J+\frac{1}{2} \right) \left(N-J+\frac{3}{2} \right) \left(J-N+\frac{9}{2} \right) \left(J-N+\frac{11}{2} \right) / \{ (2J+1) (2J+3) \right. \\ &\quad \left. \times (2N+1) (2N-3) \} \right]^{1/2} / [8(J+1) (2N-1)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle N-2, J-1, F | H | NJF \rangle &= c \left[\left(F+J+\frac{7}{2} \right) \left(J-F+\frac{5}{2} \right) \left(F+J-\frac{5}{2} \right) \left(F-J+\frac{7}{2} \right) \left(J+N+\frac{7}{2} \right) \left(N-J+\frac{5}{2} \right) \left(J+N-\frac{5}{2} \right) \right. \\ &\quad \times \left. \left(J-N+\frac{7}{2} \right) \left(J+N+\frac{3}{2} \right) \left(J+N+\frac{5}{2} \right) \left(J+N-\frac{9}{2} \right) \left(J+N-\frac{7}{2} \right) / \{ (2J-1) (2J+1) \right. \\ &\quad \left. \times (2N+1) (2N-3) \} \right]^{1/2} / [8J(2N-1)] \end{aligned}$$

avec $f(I, J) = -\frac{1}{2} [I(I+1) + J(J+1) - F(F+1)]$

Ces éléments de matrice donnés par Gordon et Merer (6) ont été corrigés par Cheung, Hansen et Merer (17) par suite de l'erreur introduite par les symboles $9j$ de Mizushima (31). A ces éléments de matrice, il convient d'ajouter la contribution des hamiltoniens rotationnel et de distorsion centrifuge diagonaux en N , J et F , ses éléments sont égaux à :

$$T_0 + B N(N+1) - D N^2(N+1)^2$$

Les expressions des éléments de matrice provenant du hamiltonien d'interaction magnétique nucléaire donnent des informations intéressantes concernant l'aspect des raies de rotation d'une transition ${}^6\Sigma-{}^6\Sigma$. On observe en effet que la structure hyperfine va élargir de façon différente les niveaux de rotation compte-tenu du coefficient du terme devant b (1 pour les niveaux F_3 et F_4 , 3 pour les niveaux F_2 et F_5 et 5 pour les niveaux F_1 et F_6). Ceci permettra d'identifier aisément les branches issues des niveaux F_3 et F_4 dans le spectre d'excitation et en spectroscopie subdoppler d'identifier avec certitude toutes les raies du spectre. Remarquons également que pour les valeurs élevées de N et en négligeant les termes hors diagonaux en N et en J les raies comportent six composantes quasi-équidistantes (structure de Landé). Les termes hors diagonaux vont apporter des modifications au schéma de type Landé surtout

à bas N et sur les niveaux F_3 et F_4 proches en énergie et couplés par le terme $\langle J | H_{\text{hfs}} | J+1 \rangle$

4) Matrice fine et hyperfine finale

En posant $b = b_F - 1/3c$ les éléments diagonaux dans le cas ($b_{\beta J}$) pour $S = I = 5/2$, $\Lambda = 0$ sont :

$$\langle NJF H NJF \rangle = T_0 + B N(N+1) - D N^2(N+1)^2 +$$

pour

$$F_1(J = N + \frac{5}{2}) : -\frac{10}{3}\lambda[1-3/(2N+3)] + \frac{5}{2}\gamma_N + \frac{5}{2}\gamma_D N^2(N+1) + 5f(\mathbf{I}, \mathbf{J})[b+c/(2N+3)] /$$

$$(2N+5) - \frac{eQq \chi N}{2I(2I-1)(N+2)(2N+5)(2N+3)}$$

$$F_6(J = N - \frac{5}{2}) : -\frac{10}{3}\lambda[1+3/(2N-1)] - \frac{5}{2}\gamma(N+1) - \frac{5}{2}\gamma_D N^2(N+1) - 5f(\mathbf{I}, \mathbf{J})[b-c/(2N-1)] /$$

$$(2N-3) - \frac{eQq \chi(N+1)}{2I(2I-1)(2N-3)(N-1)(2N-1)}$$

$$F_2(J = N + \frac{3}{2}) : \frac{2}{3}\lambda[1+27/(2N+3)] + \frac{1}{2}\gamma(3N-5) + \frac{1}{2}\gamma_D N(N+1)(3N-5) + f(\mathbf{I}, \mathbf{J})[(3N+\frac{25}{2})b$$

$$+ c\{18/(2N+3)+\frac{13}{2}\}] / [2(N+\frac{3}{2})(N+\frac{5}{2})] - \frac{eQq \chi[2N^2+5N-15]}{2I(2I-1)(N+1)(2N+5)(2N+3)^2}$$

$$F_5(J = N - \frac{3}{2}) : \frac{2}{3}\lambda[1-27/(2N-1)] - \frac{1}{2}\gamma(3N+8) - \frac{1}{2}\gamma_D N(N+1)(3N+8) - f(\mathbf{I}, \mathbf{J})[(3N-\frac{19}{2})b$$

$$+ c\{18/(2N-1)-\frac{13}{2}\}] / [2(N-\frac{3}{2})(N-\frac{1}{2})] - \frac{eQq \chi[2N^2-N-18]}{2I(2I-1)N(2N-3)(2N-1)^2}$$

$$F_3(J = N + \frac{1}{2}) : \frac{2}{3}\lambda[4+27/(2N+3)-15/(2N-1)] + \frac{1}{2}\gamma(N-8) + \frac{1}{2}\gamma_D N(N+1)(N-8) \\ + f(I,J)[(N+\frac{19}{2})b - c\{10/(2N-1)-18/(2N+3)-\frac{17}{2}\}] / \\ eQq [4N^4+12N^3-43N^2-78N+108] \chi \\ [2(N+\frac{1}{2})(N+\frac{3}{2})] - \frac{2I(2I-1)N(2N+1)(2N+3)^2(N+2)(2N-1)}{2I(2I-1)N(2N+1)(2N+3)^2(N+2)(2N-1)}$$

$$F_4(J = N - \frac{1}{2}) : \frac{2}{3}\lambda[4-27/(2N-1)+15/(2N+3)] - \frac{1}{2}\gamma(N+9) - \frac{1}{2}\gamma_D N(N+1)(N+9) \\ - f(I,J)[(N-\frac{17}{2})b - c\{10/(2N+3)-18/(2N-1)+\frac{17}{2}\}] / \\ eQq [4N^4+4N^3-55N^2-28N+135] \chi \\ [2(N-\frac{1}{2})(N+\frac{1}{2})] - \frac{2I(2I-1)(N-1)(2N-1)^2(2N+1)(N+1)(2N+3)}{2I(2I-1)(N-1)(2N-1)^2(2N+1)(N+1)(2N+3)}$$

avec $f(I,J) = \frac{1}{2}[I(I+1)+J(J+1)-F(F+1)]$

$$\chi = \frac{3}{4} c(c+1) - I(I+1) J(J+1)$$

$$c = F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)$$

Les éléments hors diagonaux sont :

$$\langle N-2, JF | H | NJF \rangle = \frac{1}{4} [2\lambda + cf(I,J) \{J(J+1)\} + \frac{eQq \chi}{I(2I-1)(2J-1)(2J+3)J(J+1)}] \\ \times [(N+J+\frac{5}{2})(N+J+\frac{7}{2})(N+J-\frac{5}{2})(N+J-\frac{7}{2})(N-J+\frac{3}{2}) \\ \times (N-J+\frac{5}{2})(J-N+\frac{7}{2})(J-N+\frac{9}{2}) / \{ (2N-1)^2(2N+1)(2N-3) \}]^{1/2}$$

$$\langle N, J-1, F | H | NJF \rangle = \frac{1}{4} [(J+F+\frac{7}{2})(J-F+\frac{5}{2})(J+F-\frac{5}{2})(F-J+\frac{7}{2})(N+J+\frac{7}{2})(J-N+\frac{5}{2})(N+J-\frac{5}{2}) \\ \times (N-J+\frac{7}{2}) / \{ J^2(2J-1)(2J+1) \}]^{1/2} [b+c\{-\frac{35}{4}+N(N+1)+J(J+1) \\ +N^2(N+J+\frac{9}{2})(N+J-\frac{3}{2}) / \{ (2N+1)(2N+3) \} - (N+1)^2(N-J+\frac{5}{2})(J-N+\frac{7}{2}) / \\ (4N^2-1) \} / \{ 6N(N+1) \}] - \frac{3eQq f(F,I,J) f(N,S,J)}{8I(2I-1)(J-1)(2J-1)(J+1)(2N-1)(2N+3)}$$

$$\times [\frac{(F+I+J+1)(I+J-F)(F-I+J)(F+I-J+1)(N+J-\frac{5}{2})(J-N+\frac{5}{2})(N+J-\frac{7}{2})(N-J+\frac{7}{2})}{J(2J+1)}]$$

$$\begin{aligned} \langle N-2, J+1, F | H | NJF \rangle &= \left\{ -d \left(J+F+\frac{9}{2} \right) \left(J-F+\frac{7}{2} \right) \left(J+F-\frac{3}{2} \right) \left(F-J+\frac{5}{2} \right) \right\}^{1/2} / \\ & \frac{8(J+1)(2N-1) - \frac{3eQq f(F, I, J+1)}{8I(2I-1)J(2J+4)(2N-1)}}{\left[\frac{(F+I+J+2)(I+J-F+1)(F-I+J+1)(F+I-J)}{(2J+3)(2J+2)} \right]^{1/2}} \\ & \times \left[\frac{\left(J-N+\frac{7}{2} \right) \left(N-J+\frac{1}{2} \right) \left(N-J+\frac{3}{2} \right) \left(J-N+\frac{9}{2} \right) \left(J-N+\frac{11}{2} \right)}{(2J+1)(2J+3)(2N+1)(2N-3)} \right]^{1/2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle N-2, J-1, F | H | NJF \rangle &= \left\{ d \left(F+J+\frac{7}{2} \right) \left(J-F+\frac{5}{2} \right) \left(F+J-\frac{5}{2} \right) \left(F-J+\frac{7}{2} \right) \right\}^{1/2} \\ & - \frac{3eQq f(F, I, J)}{I(2I-1)(2J-2)(2J+2)} \times \left[(F+I+J+1)(I+J-F) \right. \\ & \times (F-I+J)(F+I-J+1) \left. \right]^{1/2} \times \left[\left(J+N+\frac{7}{2} \right) \left(N-J+\frac{5}{2} \right) \right. \\ & \times \left. \left(J+N-\frac{5}{2} \right) \left(J-N+\frac{7}{2} \right) \left(J+N+\frac{3}{2} \right) \left(J+N+\frac{5}{2} \right) \left(J+N-\frac{9}{2} \right) \left(J+N-\frac{7}{2} \right) \right] / \\ & \left\{ (2J-1)(2J+1)(2N+1)(2N-3) \right\}^{1/2} / \left[8J(2N-1) \right] \end{aligned}$$

avec $f(a, b, c) = (a+b+1)(a-b)-c^2+1$

Les termes hors diagonaux correspondant à $\Delta N = \pm 2$ ont peu d'influence dans la mesure où les écarts entre les niveaux de rotation correspondant sont égaux à $4BN$, par contre le terme diagonal en N mais hors diagonal en J ($\Delta J = \pm 1$) est responsable de l'aspect tout à fait particulier des niveaux F_3 et F_4 pour lesquels J est égal à $N + 1/2$ et $N - 1/2$ respectivement. Pour ces niveaux (F_3 et F_4) on peut s'attendre à voir le schéma de Landé fortement déformé.

D - CONCLUSION

Cette étude séparant la structure fine de la structure hyperfine permet de mieux apprécier les influences de l'une et de l'autre, mais pour des composés d'éléments de transition, la réalité n'est pas aussi simple comme le montrent les travaux sur MnO (6) et VO (17). Par exemple, dans un état ${}^6\Sigma^+$, les éléments hors diagonaux $\langle NF | H_{\text{HFS}} | N, J \pm 1 \rangle$ induits par le spin nucléaire, couplent des éléments de matrice qui correspondent à des niveaux e et f. Ce couplage sera donc lié à la différence d'énergie entre ces niveaux et dépendra fortement de l'interaction spin-spin et spin-rotation. Il ne sera donc pas possible de traiter séparément les contributions des interactions fines et hyperfines, et il sera nécessaire de procéder à un traitement global du hamiltonien complet.

PARTIE IV

ETUDE DE LA VIBRATION POUR

LES TRANSITIONS A-X ET B-X DE MNS

A - TRANSITION A-X

1) Le spectre de vibration

A faible dispersion, le spectre d'émission du sulfure de manganèse consiste en une dizaine de séquences de vibrations dégradées vers le rouge entre 16000 cm^{-1} et 20000 cm^{-1} . On n'observe en général que deux à quatre bandes par séquence, dont certaines présentent une tête floue difficile à préciser comme le montrent les analyses vibrationnelles réalisées presque simultanément par Monjazez et al (1) et par Biron et al (2) en 1974 (Table 3).

2) Facteurs de Franck-Condon

La connaissance des constantes de vibration et de rotation (Table 10) nous permet de définir les courbes de potentiel de l'état inférieur et de l'état supérieur de la transition, et donc de calculer les facteurs de Franck-Condon (Table 4).

On constate un très bon accord avec les intensités observées par Biron (Table 3). Il est à noter que l'intensité visuelle est influencée par l'aspect du spectre puisque la première tête d'une séquence est, en général, plus nette que les autres bandes de la séquence.

Table 3

v', v''	$\nu_{v', v''}$ (cm ⁻¹)	v', v''	$\nu_{v', v''}$ (cm ⁻¹)
5-1.....	20 189,15 (*)	0-1.....	18 370,89
3-0.....	19 956,07	1-2.....	18 257,15 (*)
4-1.....	19 830,57 (*)	0-2.....	17 887,56 (*)
5-2.....	19 707,08 (*)	0-3.....	17 407,75
2-0.....	19 593,05	1-4.....	17 300,56
3-1.....	19 470,43 (*)	2-5.....	17 194,61
1-0.....	19 227,29	3-6.....	17 089,76 (*)
2-1.....	19 107,04 (*)	1-5.....	16 827,74
0-0.....	18 858,20	2-6.....	16 724,23 (*)
2-2.....	18 623,59 (*)		
3-3.....	18 505,46 (*)		

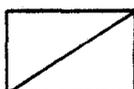
(*) Mesures assez peu précises correspondant à des têtes relativement floues.

Analyse vibrationnelle réalisée par M. Biron en 1974(4).

Table 4

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5	6
0	0.294	0.355	0.222	0.092	0.028	0.007	0.001
1	0.359	0.015	0.102	0.229	0.178	0.082	0.026
2	0.222	0.106	0.141	0.000	0.118	0.196	0.137
3	0.090	0.233	0.000	0.144	0.044	0.024	0.150
4	0.027	0.178	0.121	0.042	0.065	0.104	0.001
5	0.006	0.081	0.197	0.026	0.099	0.007	0.112
6	0.001	0.025	0.137	0.150	0.001	0.106	0.006

Facteurs de Franck - Condon.



Transition non observée par M. Biron

*

Voir table 3

3) Détermination des constantes de vibration

L'analyse de la structure rotationnelle a permis de déterminer les origines des bandes suivantes :

$v' - v''$	fréquence (en cm^{-1})
0-0	18 856.45 (2)
0-1	18 369.121 (5)
0-3	17 405.63 (2)

Ces valeurs permettent de calculer les constantes de vibration de l'état inférieur de la transition A-X de MnS

$$\omega_e'' = 491.051 (9) \text{ cm}^{-1}$$
$$\omega_e'' x_e'' = 1.861 (5) \text{ cm}^{-1}$$

celles de l'état supérieur données par Biron sont :

$$\omega_e' = 371.50 \text{ cm}^{-1}$$
$$\omega_e' x_e' = 1.30 \text{ cm}^{-1}$$

B - TRANSITION B-X

Monjazez et Mohan (1) ont mis en évidence une seconde transition composée de bandes dégradées vers le rouge située vers 4400 Å et ont proposé un classement de vibration qui montre que l'état inférieur est le même que celui de la transition A-X. Ne pouvant atteindre cette région spectrale avec le laser à colorant, nous avons profité d'une coïncidence entre la raie du laser à argon située à 4579 Å et la tête de la bande 0-1 ($\nu = 4576.6 \text{ Å}$). En dispersant la fluorescence avec

un monochromateur de faible résolution, nous avons enregistré un signal correspondant aux bandes 0-0 et 0-2 déjà observées par Monjazez et al. Nous avons également observé un signal très faible à 4790 Å là où doit se situer la bande 0-3 du système B-X dont la position peut être calculée à partir des constantes de vibration ($\omega' = 466.0 \text{ cm}^{-1}$ et $\omega_e' x_e' = 2.0 \text{ cm}^{-1}$ d'après Monjazez et al (1)). Même à faible dispersion la bande (0-0) est composée de deux groupes de raies non résolues. On peut donc supposer que la fluorescence émise correspond à deux branches R et P provenant d'une transition radiative entre les états B($v' = 0$) et X($v'' = 0$). La couleur verte de la fluorescence suggère qu'une partie du signal provient de la transition A-X. Ceci est étayé par l'aspect diffus de la bande 0-0 du système A-X enregistrée à travers le spectrographe lorsque le laser excite le niveau $v' = 0$ de l'état B. Il est donc probable que le niveau $v' = 0$ de l'état A est peuplé principalement par un processus de relaxation collisionnel à partir du niveau $v' = 0$ de l'état B, ce qui se traduit par un peuplement uniforme des niveaux de rotation de l'état A($v' = 0$). Comme le spectre de la transition A-X s'étend sur plus de 3000 cm^{-1} , nous devons examiner l'hypothèse d'un peuplement direct par le laser d'un niveau de vibration élevé de l'état A. Cela semble assez peu probable dans la mesure où la bande du système A-X située à 4790 Å est la bande 9-2 qui n'a jamais été observée en émission, le facteur de Franck-Condon correspondant étant très petit.

La transition B-X de MnS a donc été observée en émission par Monjazez et al, en fluorescence induite par laser, son existence est clairement établie et nous pouvons affirmer que l'état inférieur de la transition est le même que celui de la transition A-X. Il paraît donc tout à fait justifié de lever les doutes émis par les auteurs de tables de données spectroscopiques (32) sur cette transition dont les têtes de bandes observées sont dans la table 5. L'état inférieur des transitions A-X et B-X est un état ${}^6\Sigma^+$, l'état B peut donc être de symétrie ${}^6\Sigma$ ou ${}^6\Pi$ compte-tenu des règles de sélection ($\Delta\Lambda = 0, \pm 1, \Delta S = 0$). Si l'on se réfère aux calculs théoriques effectués sur MnO, un état ${}^6\Pi$ se trouve au voisinage de l'état ${}^6\Sigma^+$. Bauschlicher et al (33,34,35) ont fait des études théoriques dans lesquelles ils comparent les oxydes et les sulfures d'éléments de transition. En général, la

nature des états situés les plus bas en énergie est la même pour des sulfures et les oxydes. On peut donc supposer que l'état B de MnS est un état ${}^6\Pi$. Cette hypothèse ne trouvera sa confirmation que dans l'analyse rotationnelle de la transition B-X.

Table 5

Têtes de bandes observées (en nm) pour la transition B-X

(0-0)	447.9		
(0-1)	457.66	(1-0)	438.81
(0-2)	467.99	(2-0)	430.15
(0-3)	479.3	(3-0)	421.75

PARTIE V

ANALYSE DE
LA TRANSITION $A^6\Sigma^+ - X^6\Sigma^+$

A - INTRODUCTION

La nature des états mis en jeu dans la transition A-X de MnS ne se pose plus. Les travaux tant théoriques (4) qu'expérimentaux (3, 5, 6, 36) réalisés sur MnO montrent que les deux états sont des états ${}^6\Sigma^+$. La multiplicité élevée s'explique par la position centrale du manganèse dans la 4ème période de la table de Mendeleiev (atomes à couche d ouverte), ce qui se traduit par une configuration électronique moléculaire la plus basse ayant trois orbitales ouvertes ($\sigma \pi^2 \delta^2$), l'état le plus bas en énergie de cette configuration est donc un état ${}^6\Sigma^+$ en application de la règle de Hund.

Gordon et Merer (6) ont publié en 1980 une étude de la structure fine très complète de la transition correspondante de MnO. Il est donc naturel de comparer les spectres de MnO et de MnS. Le contraste des spectres d'émission est manifeste : à la structure très tourmentée de MnO correspond une régularité parfaite des bandes de MnS. Des caractéristiques communes peuvent être notées : une structure très dense, des raies de largeurs variées, l'absence de branche de type Q, typique d'une transition entre états Σ .

Un autre exemple de transition ${}^6\Sigma^+ - {}^6\Sigma^+$ a été observé dans CrH (37,38), mais s'agissant d'un hydrure, les points de comparaison avec MnO et MnS sont peu nombreux. L'étude de la transition $C^4\Sigma^- - X^4\Sigma^-$ de VO par Cheung, Hansen et Merer (17) est aussi un excellent exemple de transition entre états Σ de multiplicité élevée.

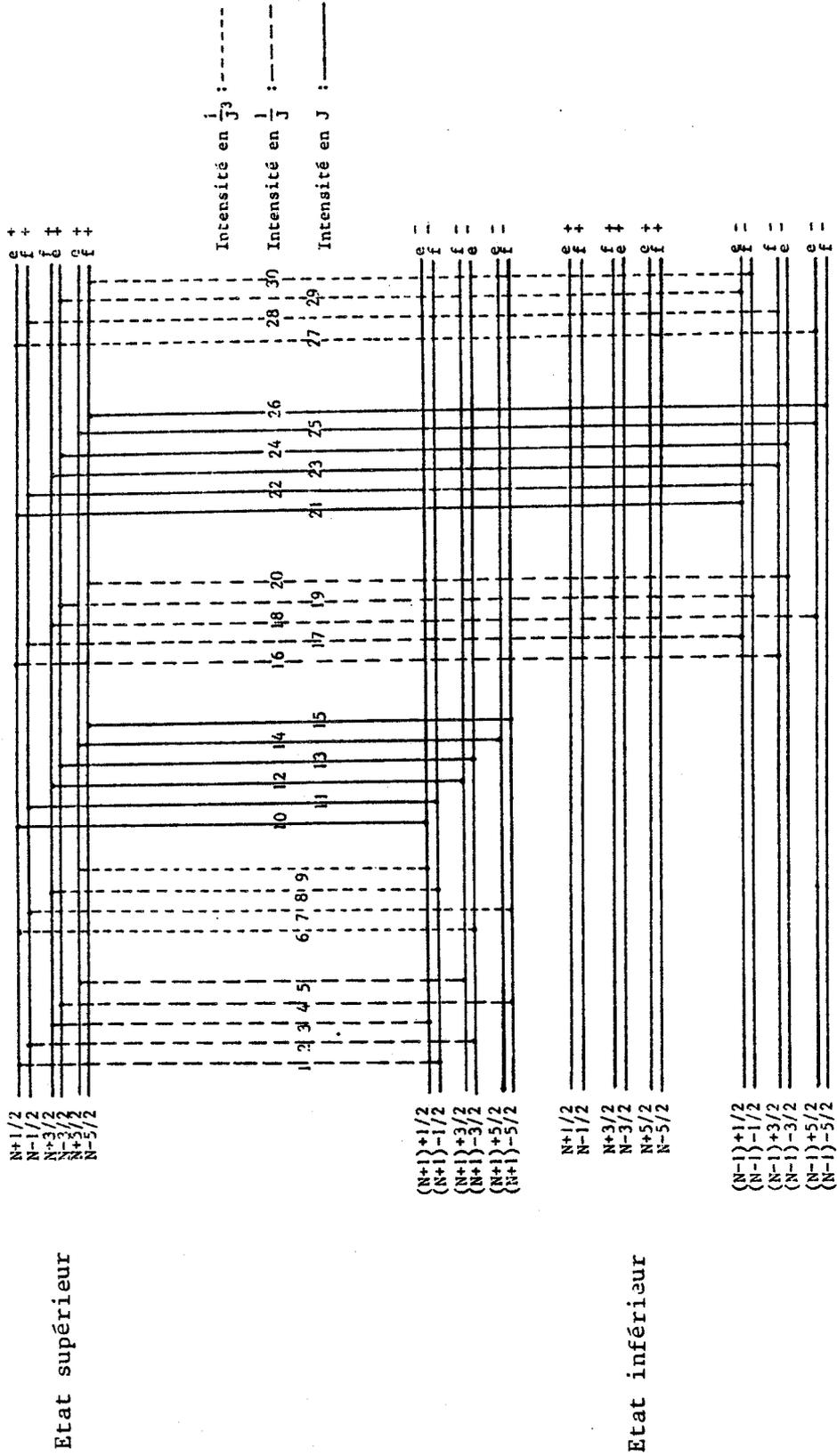


FIGURE 11 : Transitions rotationnelles dans un état $6\Sigma^+$.

B - ANALYSE DE LA STRUCTURE FINE

1) Aspect général des bandes

Nous avons vu que chaque niveau de rotation d'un état ${}^6\Sigma$ est composé de six sous-niveaux provenant des interactions spin-spin et spin-rotation (figures 8 et 9).

Dans l'hypothèse d'un cas de couplage de type (b) de Hund à chaque valeur de N correspond donc six valeurs de J. Les règles de sélection des transitions entre niveaux de rotation donnent un nombre élevé de types de raies (figure 11 et table 6), mais certaines d'entre elles dont l'intensité évolue en $1/J$ ou en $1/J^3$ (39) n'apparaissent pas dans le spectre (sauf pour les deux ou trois premières valeurs de N). Une transition ${}^6\Sigma-{}^6\Sigma$ est donc constituée de six branches R et de six branches P. La notation des branches sera la même que celle des niveaux entre lesquels les raies qui la composent transitent, par exemple, la branche P_1 sera constituée des raies de rotation situées entre les niveaux dont les composantes de spin électronique sont : $F_1[N', J'=N'+5/2]$ de l'état supérieur et $F_1[N'', J''=N''+5/2]$ de l'état fondamental. Il suffit donc de se reporter à la table 6 pour identifier immédiatement les niveaux d'énergie qui correspondent à une branche donnée. C'est la raison pour laquelle nous avons développé le formalisme du cas (b) de Hund bien que nous ne l'ayons pas utilisé dans le traitement numérique des données expérimentales en structure de rotation. La contribution du hamiltonien hyperfin aux niveaux de structure fine peut être mise en évidence en simplifiant les termes qui apparaissent dans la matrice du cas (b). Schématiquement, la contribution de la structure hyperfine est $|b|$ pour les niveaux 3 et 4, $|3b|$ pour les niveaux 2 et 5 et $|5b|$ pour les niveaux 1 et 6 (b le terme de contact de Fermi).

L'interaction hyperfine prédominante étant due au terme de contact de Fermi b, la contribution à la largeur des raies de rotation peut s'écrire :

Intensité en $\frac{1}{J}$		Intensité en $\frac{1}{J^3}$		Intensité en J	
N°	Branche	N°	Branche	N°	Branche
1	$P_{Q_{34}}^{ef}$	6	$P_{R_{35}}^{ee}$	10	P_{33}^{ee}
2	$P_{Q_{45}}^{fe}$	7	$P_{R_{46}}^{ff}$	11	P_{44}^{ff}
3	$P_{Q_{23}}^{fe}$	8	$P_{R_{24}}^{ff}$	12	P_{22}^{ff}
4	$P_{Q_{56}}^{ef}$	9	$P_{R_{13}}^{ee}$	13	P_{55}^{ee}
5	$P_{Q_{12}}^{ef}$			14	P_{11}^{ee}
				15	P_{66}^{ff}
16	$R_{Q_{32}}^{ef}$	27	$R_{P_{31}}^{ee}$	21	R_{33}^{ee}
17	$R_{Q_{43}}^{fe}$	28	$R_{P_{42}}^{ff}$	22	R_{44}^{ff}
18	$R_{Q_{21}}^{fe}$	29	$R_{P_{53}}^{ee}$	23	R_{22}^{ff}
19	$R_{Q_{54}}^{ef}$	30	$R_{P_{64}}^{ff}$	24	R_{55}^{ee}
20	$R_{Q_{65}}^{ff}$			25	R_{11}^{ee}
				26	R_{66}^{ff}

Table 6

Noms et intensités des branches de la transition $A^6\Sigma^+ - X^6\Sigma^+$ du sulfure de manganèse (Intensités données par Kovacs (39)).

$$\Delta E_{\text{hfs}_{1,6}}(F) = \mp \frac{5}{2}(b'-b'') \left\{ \frac{35}{4} + J(J+1) - F(F+1) \right\} / (2N + 1 \pm 4)$$

$$\Delta E_{\text{hfs}_{2,5}}(F) = \mp \frac{1}{2} \left(3N + \frac{3}{2} \pm 11 \right) (b'-b'') \left\{ \frac{35}{4} + J(J+1) - F(F+1) \right\} / \left(2N \pm \frac{3}{2} \right) \left(N + 1 \pm \frac{3}{2} \right)$$

$$\Delta E_{\text{hfs}_{3,4}}(F) = \mp \frac{1}{2} \left(N + \frac{1}{2} \pm 8 \right) (b'-b'') \left\{ \frac{35}{4} + J(J+1) - F(F+1) \right\} / \left(2N \pm \frac{1}{2} \right) \left(N + 1 \pm \frac{1}{2} \right)$$

Les signes \mp et \pm dans les expressions se rapportent aux raies de rotation issues des différentes composantes de spin électronique : (1,6) (2,5) (3,4). Ces expressions montrent que les raies hyperfines doivent exhiber un espacement de type de Landé (28) dû au terme entre accolades dans les expressions ΔE_{hfs} dans les rapports 5, 3, 1 pour les types (1,6) (2,5) et (3,4) respectivement sans tenir compte des termes hors diagonaux notamment pour les types (3,4) où les éléments de matrice $\langle J | H_{\text{Hfs}} | J \pm 1 \rangle$ sont très influents. Les raies de type 3 et 4 sont les plus intenses, les six composantes hyperfines étant très regroupées (figure 12) par contre les raies de type 1 et 6 seront presque invisibles car très étalées. L'inconvénient majeur qui en résulte dans les spectres d'excitation est que la position des raies 1, 2, 5 et 6 sera difficile à repérer sur des critères de largeur. A N supérieur à 70, une identification sera possible (figure 13) mais à N plus faible des recouvrements de composantes hyperfines appartenant à des raies différentes font croire à la présence de raies qui n'existent pas dans la réalité (figure 12). Par contre dans les spectres d'absorption saturée cette structure hyperfine sera une véritable "signature" permettant d'identifier sans ambiguïté la nature 1-6, 2-5 ou 3-4 des raies.

Ces propriétés de la structure hyperfine ont bien sûr été observées par Gordon et Merer dans MnO, mais MnS étant une molécule plus lourde les constantes de rotation sont deux fois plus petites,

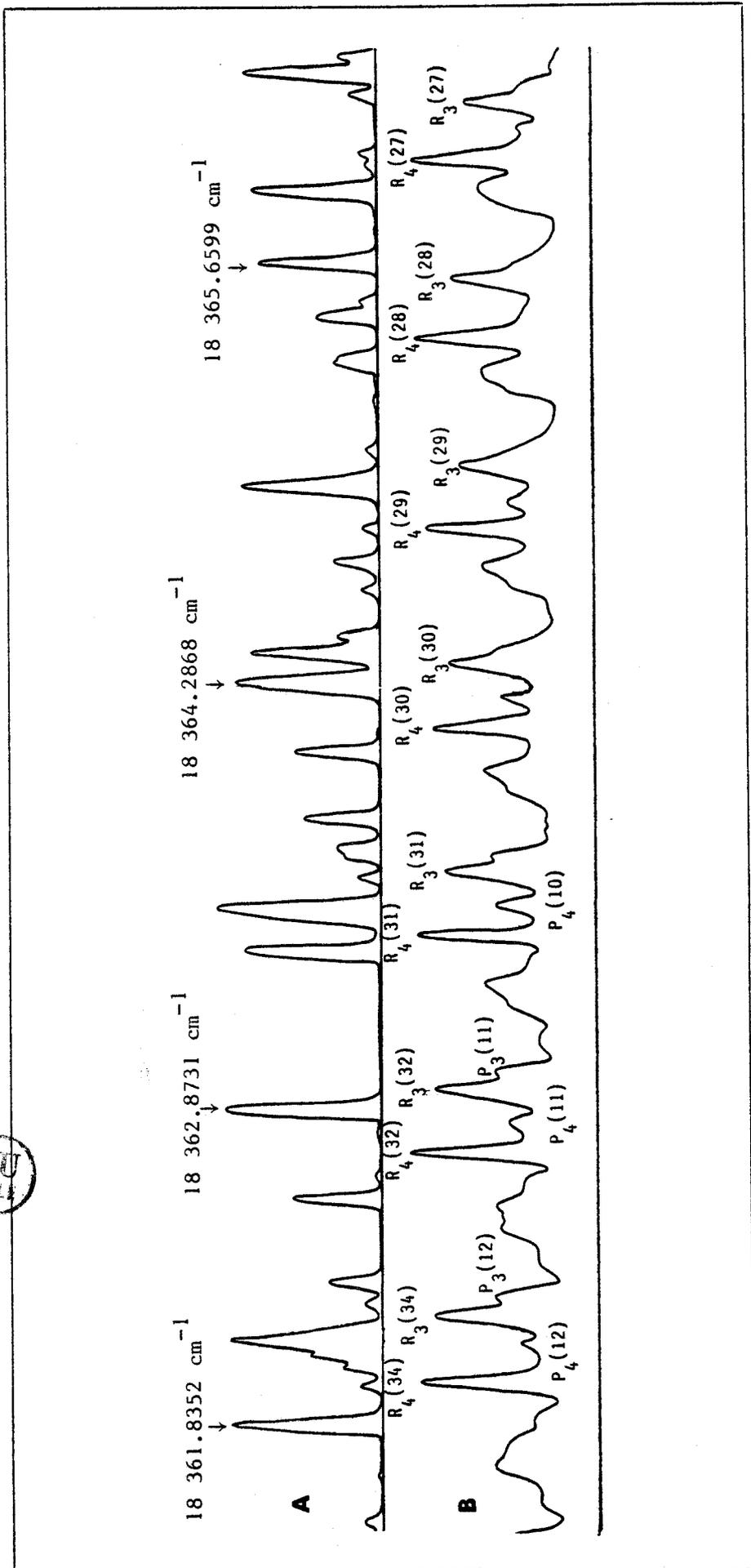


FIGURE 12 : L'identification des raies de type 3 et 4 (structure hyperfine étroite) est aisée. La superposition des autres raies de type 1, 2, 5 et 6 (structures hyperfines larges) se traduit par des renforcements d'intensité sans rapport avec la position réelle des raies (exemple pris dans la bande 0-1).

A - Spectre d'iode (Référence)

B - Spectre d'excitation de la bande 0-1

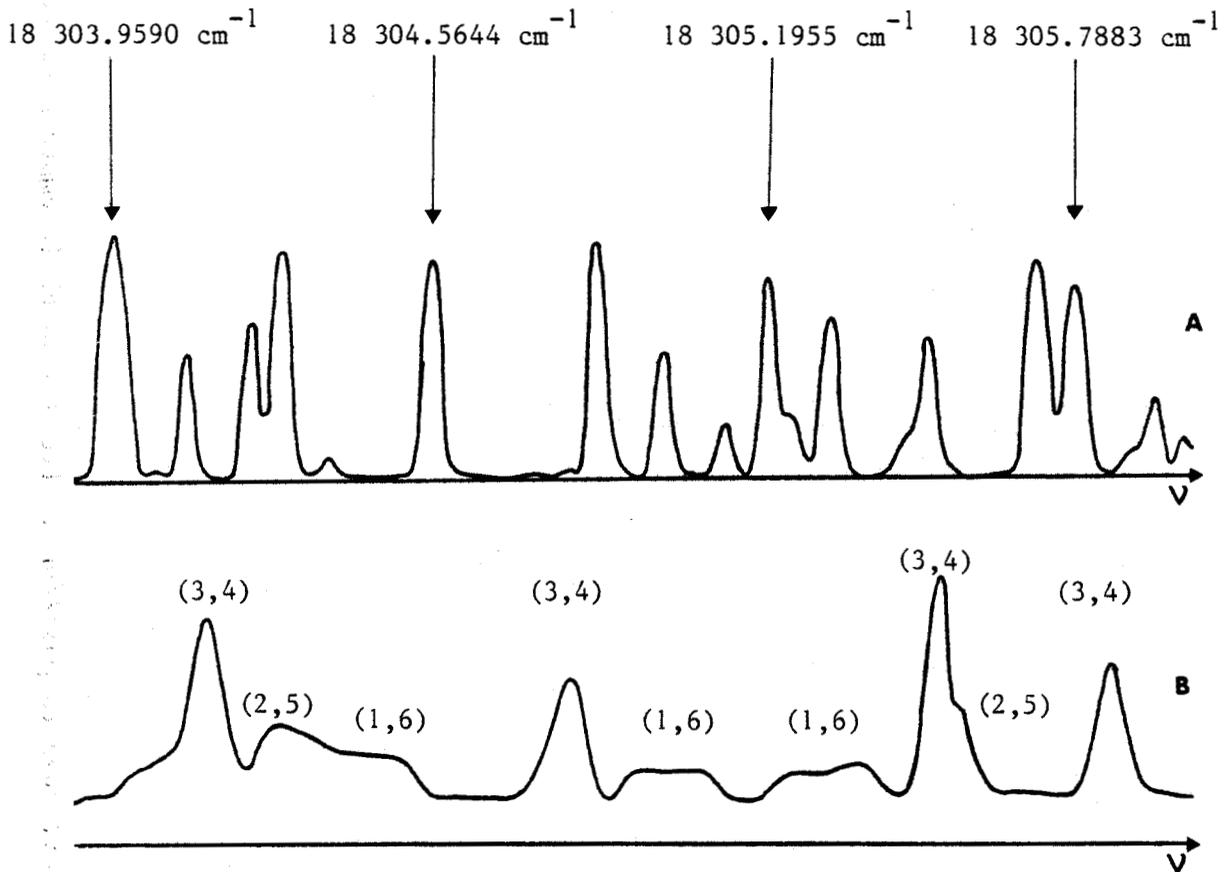


FIGURE 13 : Spectre d'excitation de MnS à N voisin de 70. L'identification des raies suivant leur élargissement hyperfin dans le profil Doppler est possible à ces valeurs de N. (Exemple pris dans la bande 0-1)

A - Spectre de l'iode (Référence)

B - Spectre d'excitation de MnS, (entre parenthèses : type de la raie).



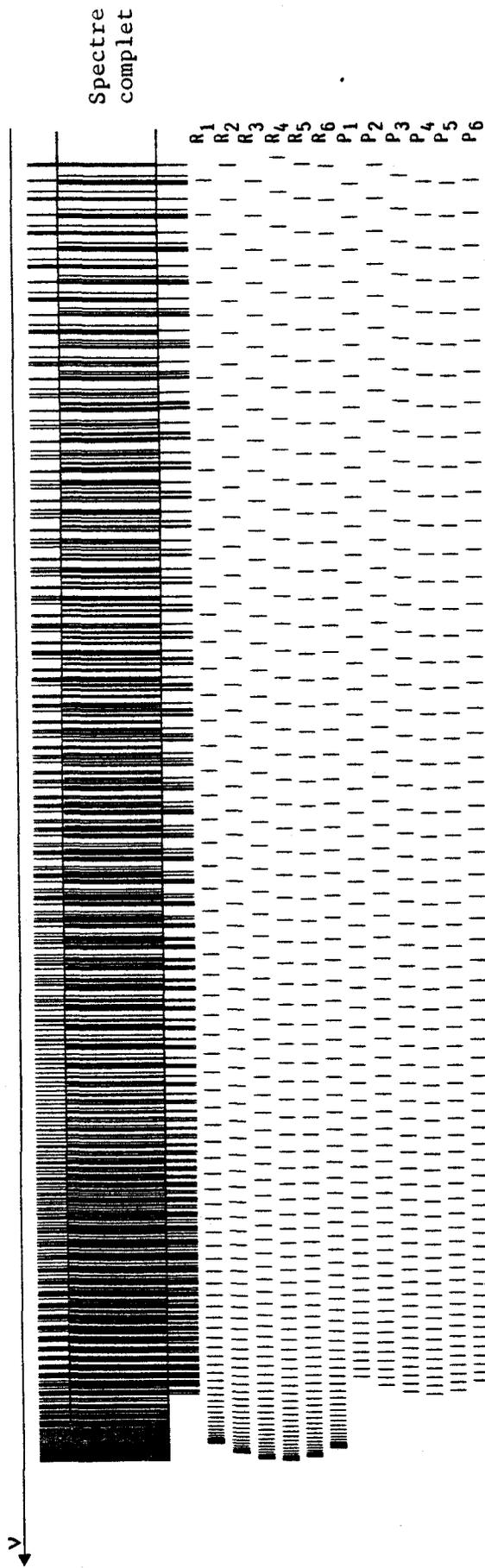


FIGURE 14: Tracé Benson du spectre du sulfure de manganèse calculé à partir des constantes des composantes de spin (3 et 4) de la bande 0-1 (Table 14).

ce qui rend la structure encore plus dense (figures 12 et 14).

2) Traitement numérique

Avant d'analyser en détail les bandes de la transition A-X de MnO, nous allons décrire les méthodes de calcul employées pour traiter numériquement les données expérimentales et en déduire les constantes des états électroniques. Rappelons qu'il n'existe pas de formules littérales (équations de branches) pour décrire l'évolution des branches d'une transition ${}^6\Sigma-{}^6\Sigma$. Nous devons donc prendre comme point de départ les matrices qui représentent les deux états de cette transition.

Le nombre de paramètres mis en jeu nous a conduit à développer un programme de simulation numérique permettant de caractériser l'influence relative des paramètres de structure fine et hyperfine. Le programme a été établi pour les deux types de couplage (a) et (b) de Hund. Le premier étant plus adapté à l'étude de la structure fine, le second à l'étude de la structure hyperfine.

Le traitement de la structure fine dans le cas de couplage (a) de Hund ne pose pas de problème tant que les paramètres de structure fine λ et γ restent petits. En effet les niveaux d'énergie calculés en fonction de J peuvent être reordonnés en N en se basant simplement sur la nature e et f des niveaux de rotation et sur leur ordre en énergie (figures 8 et 9). Le calcul des fréquences des raies qui transitent entre les niveaux d'énergie est donc aisé à déterminer. Il n'en est pas de même lorsque λ ou γ deviennent grands ($\lambda > B$ constante de rotation, $\gamma > 0.1 \text{ cm}^{-1}$) ou lorsque leurs signes relatifs créent des croisements entre les niveaux fins. La nature e ou f des niveaux reste bien sûr valable, mais lors de ces croisements, l'ordre de ces niveaux est changé. Les raies calculées sur l'ordre précédant le croisement n'ont alors plus de signification. Il faut donc identifier individuellement les niveaux d'énergie et recalculer les fréquences des raies pour les comparer aux données expérimentales.

Le second programme permet le traitement statistique des données expérimentales utilisant une méthode de moindres carrés non linéaire

pondérée (40). A l'origine ce programme a été écrit pour les états de multiplicité 2 et 3 par Stern et al (41) et révisé par Kotlar et al (42). Nous l'avons adapté aux états ${}^6\Sigma$ en modifiant la partie du programme qui décrit les états électroniques et en adaptant les autres parties du programme au traitement des matrices de grande dimension. Ce programme impose une grande précision dans la description des raies expérimentales (nature e ou f des niveaux, type de transition, numérotation des niveaux d'énergie). Son emploi suppose donc une bonne connaissance *a priori* de la transition. La pondération des valeurs permet de tenir compte de la qualité des pointés expérimentaux.

A partir d'un jeu de constantes, le programme effectue par une méthode de moindres carrés un calcul en plusieurs interactions jusqu'à ce que l'évolution de la variance globale du calcul soit inférieure à une valeur fixée par l'utilisateur.

3) Analyse de la structure de rotation des bandes 0-3, 0-1 et 0-0 de la transition $A\,{}^6\Sigma^+ - X\,{}^6\Sigma^+$ de MnS.

a) Introduction

L'étude a porté principalement sur la bande 0-1 qui est une des plus intenses du spectre (table 3) bien qu'elle soit plus difficile d'accès pour le laser que la bande 0-3 dans la mesure où la rhodamine 110 a un rendement moins élevé que la rhodamine 6G.

b) Etude des bandes 0-1 et 0-3 en spectroscopie d'excitation

Nous avons vu dans la seconde partie de ce travail que l'étude de la transition A-X de MnS a fait appel à plusieurs approches expérimentales. L'analyse de la structure de rotation (hors structure fine) a été relativement aisée. Les relations de combinaison :

$$R(N-1) - P(N+1) = 4 B''(N+1/2)$$

$$R(N) - P(N) = 4 B'(N+1/2)$$

utilisées sur les premières raies obtenues par fluorescence dispersée nous ont donné sans ambiguïté la numérotation des raies et des valeurs de B' et B'' sur lesquelles la précision est de l'ordre de 1 %, c'est-à-dire nettement supérieure à l'évolution de ces constantes déduites à partir d'une mauvaise numérotation des raies (≈ 20 %).

Les règles de sélection pour une transition rovibronique sont : $\Delta J = 0, \pm 1$ et $+\leftrightarrow -$ ou $-\leftrightarrow +$ (pour la parité totale) et expliquent la présence de raies R et P et l'absence de raies de type Q pour une transition $\Sigma-\Sigma$ (une raie de type Q oblige une transition interdite : $+\leftrightarrow +$ ou $-\leftrightarrow -$). Par conséquent l'étude de la structure fine d'une transition $\Sigma-\Sigma$ est difficile à mener à bien ; l'absence de branche Q empêche toute relation de combinaison permettant d'isoler l'influence d'un des paramètres λ ou γ d'un état. Seules sont accessibles les différences $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda''$ et $\Delta\gamma = \gamma' - \gamma''$. Rappelons que les spectres d'excitation réalisés en utilisant le monochromateur ont permis une détermination sans équivoque de la nature R et P des raies (figures 15 et 16).

L'analyse à partir des spectres d'excitation a été basée principalement sur les branches de type 3 et 4 dont la structure hyperfine "étroite" se traduit par un renforcement de l'intensité (figure 16) et très peu de raies de type 1, 2, 5, 6 ont été identifiées. Le traitement statistique des raies des tables 7 et 8 basées principalement sur les types 3 et 4 (beaucoup plus nombreuses) ont permis (Table 9) une bonne détermination des constantes de rotation B et de distorsion centrifuge D des états A et X. La détermination des quantités $\Delta\lambda$ et $\Delta\gamma$ s'est révélée plus difficile. En effet il est très difficile de séparer l'influence des interactions spin-spin et spin-rotation sur la position des raies. Si on regarde les figures 8 et 9, on peut observer que l'évolution de l'écart entre les raies de type 3 et 4 est caractéristique de $\Delta\gamma$, par contre la valeur de $\Delta\lambda$ est beaucoup plus sensible à la séparation entre les groupes de deux raies (3,4) (2,5) et (1,6) qu'à l'évolution entre les deux raies d'un même groupe. Il est donc

Table 7

Raies de rotation de la bande (0-0) de la transition $A^6\Sigma^+ - X^6\Sigma^+$ de $MnS \cdot (cm^{-1})$

	P_4	P_3	P_2	R_5	R_4	R_3
18			18 844.33			
19			43.30*			
20			18 843.32*			
21			41.27*			
22			40.15*			
23			39.01*			
24			37.82*			
25			36.62*			
26			35.42*			
27			34.10*			
28			32.82*			
29			31.52*			
30					18 851.24	
31					50.56	
32					49.80	
33					49.08	
34	18 823.80	18 823.97			48.22	18 848.45
35	-	-			47.35	47.58
36	-	-			46.43	46.69
37	18.95	-			45.51	45.78
38	17.27	-		18 844.46	44.57	44.77
39	15.58	15.73		43.36*	43.58	43.81
40	18 813.84	18 814.03		18 842.32*	18 842.54	18 842.78
41	12.10	12.09		41.27*	41.46	41.76
42	10.24	10.52		40.15*	40.36	40.61
43	08.41	08.68		39.01*	39.19	39.48
44	06.56	06.79		37.82*	38.02	38.34
45	04.63	04.90		36.62*	36.86	37.18
46	02.69	02.96		35.42*	35.62	35.91
47	00.69	01.01		34.10*	34.34	34.63
48	798.66	-		32.82*	33.02	33.35
49	96.64	-		31.52*	31.67	31.93
50	18 794.56	-			18 830.27	18 830.62
51	92.42	-			28.84	29.21
52	90.28	-			27.40	27.75
53	88.06	-			25.91	26.22
54	85.85	786.18			24.37	24.75
55	83.61	83.89			22.83	23.15
56	81.30	81.56			21.20	21.59
57	78.96	-			19.59	19.97
58	76.62	-			17.91	18.28
59	74.20	74.51			16.24	16.56
60	18 771.77	18 772.14			18 814.46	18 814.84
61	69.30	69.65			12.69	13.08
62	66.74	67.16			10.88	11.28
63	64.17	64.59			09.01	09.48
64	61.57	62.01			07.13	07.58
65	58.92	59.44			05.18	05.67
66	56.23	56.79			03.21	03.73
67	53.60	54.12			01.21	01.76
68	50.89	51.39			799.18	799.87
69	48.10	48.66			97.09	97.64
70	18 745.32	-			18 794.99	18 795.55
71	42.46	43.03			92.85	93.40
72	39.59	40.17			90.64	91.29
73	36.69	37.29			88.42	89.06
74	33.72	-			86.18	86.86
75	30.76	31.37			83.89	84.64
76	27.68	28.41			81.56	82.43
77	24.65	-			79.19	-
78					76.75	
79					74.28	
80					18 771.84	
81					69.30	
82					66.74	
83					64.17	
84					61.57	
85					58.92	
86					56.23	
87					53.44	
88					50.64	
89					47.82	
90					18 744.97	
91					42.03	
92					39.13	
93					36.15	
94					33.15	
95					30.10	
96					-	
97					23.90	
98					20.58	

* Raies superposées

Table 8

Raies de rotation de la bande (0-3) de la transition $A^6\Sigma^+ - X^6\Sigma^+$ de MnS (cm^{-1})

	P ₄	P ₃	P ₂	R ₄	R ₃	R ₂
5			17 403.502*			
6		17 402.809*	02.975*			
7		02.249*	02.429*			
8		01.677*	01.829*			
9		01.047*	01.217*			
10		17 400.406*	17 400.578*			
11		399.742*	399.925*			
12		99.040	99.231*			
13		98.306	98.502*			
14		97.559	97.738*			
15		96.779	96.961*			
16		95.962	96.153*			
17		95.122	95.316*			
18		94.252	94.439*			
19		93.351	93.546*			
20		17 392.430	17 392.633*			
21		91.476	91.683*			
22	17 390.332	90.491	90.726*	17 406.323		
23	89.316	89.493	89.721*	06.013	17 406.184	
24	88.281	88.449	88.674*	05.683	05.858	
25	87.210	87.382	87.605*	05.319	05.504	
26	86.111	86.281	86.534*	04.929	05.110	
27	84.977	85.160	85.407*	04.517	04.691	
28	83.824	84.004	84.261*	04.067	04.258	
29	82.637	82.822	83.107*	03.588	03.785	
30	17 381.421	17 381.613	17 381.893*	17 403.078	17 403.277	
31	80.179	80.366	80.641*	02.543	02.749	17 403.040*
32	78.909	79.111	79.401*	01.978	02.187	02.509*
33	77.604	77.808	78.125*	01.379	01.600	01.914*
34	76.268	76.476	76.802*	00.760	00.980	01.302*
35	74.913	75.124		00.109	00.333	00.663*
36	73.520	73.739		399.427	399.660	399.973*
37	72.104	72.324		98.708	98.947	99.299*
38	70.659	70.887		97.970	98.211	98.577*
39	69.185	69.420		97.202	97.442	97.825*
40	17 367.672	17 367.917		17 396.402	17 396.643	17 397.032*
41	66.152	66.399		95.573	95.823	96.202*
42	64.583	64.838		94.706	94.970	95.381*
43	62.997	63.256		93.824	94.096	94.483*
44	61.359	61.640		92.907	93.189	93.574*
45	59.713	59.998		91.941	92.260	92.642*
46	58.028	58.325		90.981	91.280	91.683*
47	56.333	56.619		89.970	90.267	90.697*
48	54.592	54.887		88.938	89.244	89.661*
49	52.825	53.134*		87.872	88.180	88.619*
50	17 351.021	17 351.350*		17 386.776	17 387.095	17 387.546*
51	49.205	49.518*		85.645	85.976	86.454*
52	47.340	47.657*		84.490	84.826	85.333*
53	45.460	45.787		83.306	83.654	84.174*
54	43.546	43.880		82.091	82.446	83.015*
55	41.599	41.950		80.843	81.212	81.818*
56	39.621*	39.979		79.571	79.949	80.589*
57	37.613*	37.986		78.261	78.649	79.267*
58	35.590*	35.966		76.925	77.329	77.965*
59	33.520*	33.909		75.554	75.969	76.650*
60	17 331.419*	17 331.827		17 374.154	17 374.584	
61	29.298	29.708		-	73.156	
62	27.143	27.558*		71.272*	71.717	
63	24.953	25.392*		69.780*	70.242	
64	22.739	23.186*		68.257*	68.742	
65	20.491	20.957*		66.714*	67.209	
66	18.229	18.705*		65.149*	65.658	
67	15.901	16.412		63.566*	64.061	
68	13.574	14.082		61.883	62.370*	
69	11.216	11.757		60.212	60.721	
70				17 358.512	17 359.064	
71				56.773	57.360	
72				55.005	55.625	
73				53.205*	53.854	
74				51.350*	52.045	
75				49.518*	50.234	
76				47.657*	48.368	
77				45.702	46.486	
78				43.755	44.587	
79				41.764	42.654	
80				17 339.741	17 340.697	
81				37.686*	38.697*	
82				35.590*	36.601*	
83				33.520*		
84				31.379*		
85				29.193*		
86				26.980*		
87				24.735*		
88				22.463*		
89				20.174		
90				17 317.850		

* Raies superposées



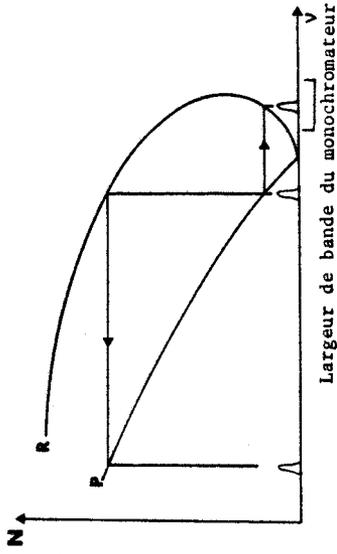


	v	B	$10^7 D$	$\lambda' - \lambda''$	$10^3 (\gamma' - \gamma'')$	$10^5 (\gamma'_S - \gamma''_S)$	$10^7 (\gamma'_D - \gamma''_D)$
${}^6\Sigma^+$	0	0.177814(21)	1.55(3)				
$X^6\Sigma^+$	3	0.192083(21)	1.22(4)	0.066(7)	5.37(78)	-11.(6)	8.4(2)
	0	0.194955*(49)	1.18*(6)	0.0549*(94)	7.(1)	-31.(10)	8.3(6)

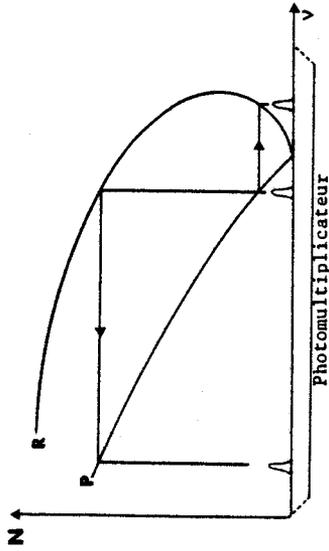
* Ces paramètres ont été déterminés avec le paramètre équivalent du niveau $v' = 0$ de l'état excité égal à la valeur obtenue par l'analyse de la bande 0-1.
 Les nombres entre parenthèses sont les incertitudes à 1σ .

Table 9

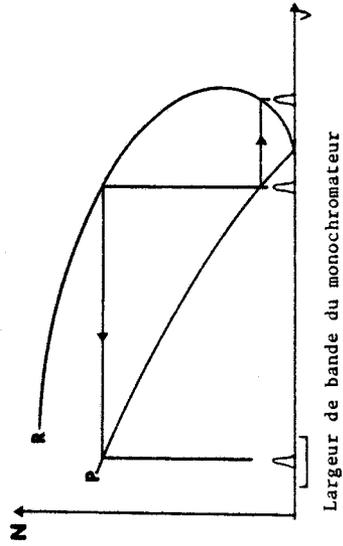
Paramètres de la transition $A^6\Sigma^+ - X^6\Sigma^+$ de MnS (en cm^{-1}).



(A) La fluorescence enregistrée à travers le monochromateur provient des raies P qui se trouvent dans la zone balayée par le laser. Les raies R ne sont pas enregistrées puisque leur fluorescence est en dehors de la bande du spectrographe.



(B) Le photomultiplicateur enregistre toute la fluorescence provenant à la fois des branches R et P situées dans la zone balayée par le laser.



(C) La fluorescence enregistrée à travers le monochromateur provient des raies R qui se trouvent dans la zone balayée par le laser. Les raies P ne sont pas enregistrées puisque leur fluorescence est en dehors de la bande du spectrographe.



FIGURE 15 : Spectroscopie d'excitation et de fluorescence dispersée

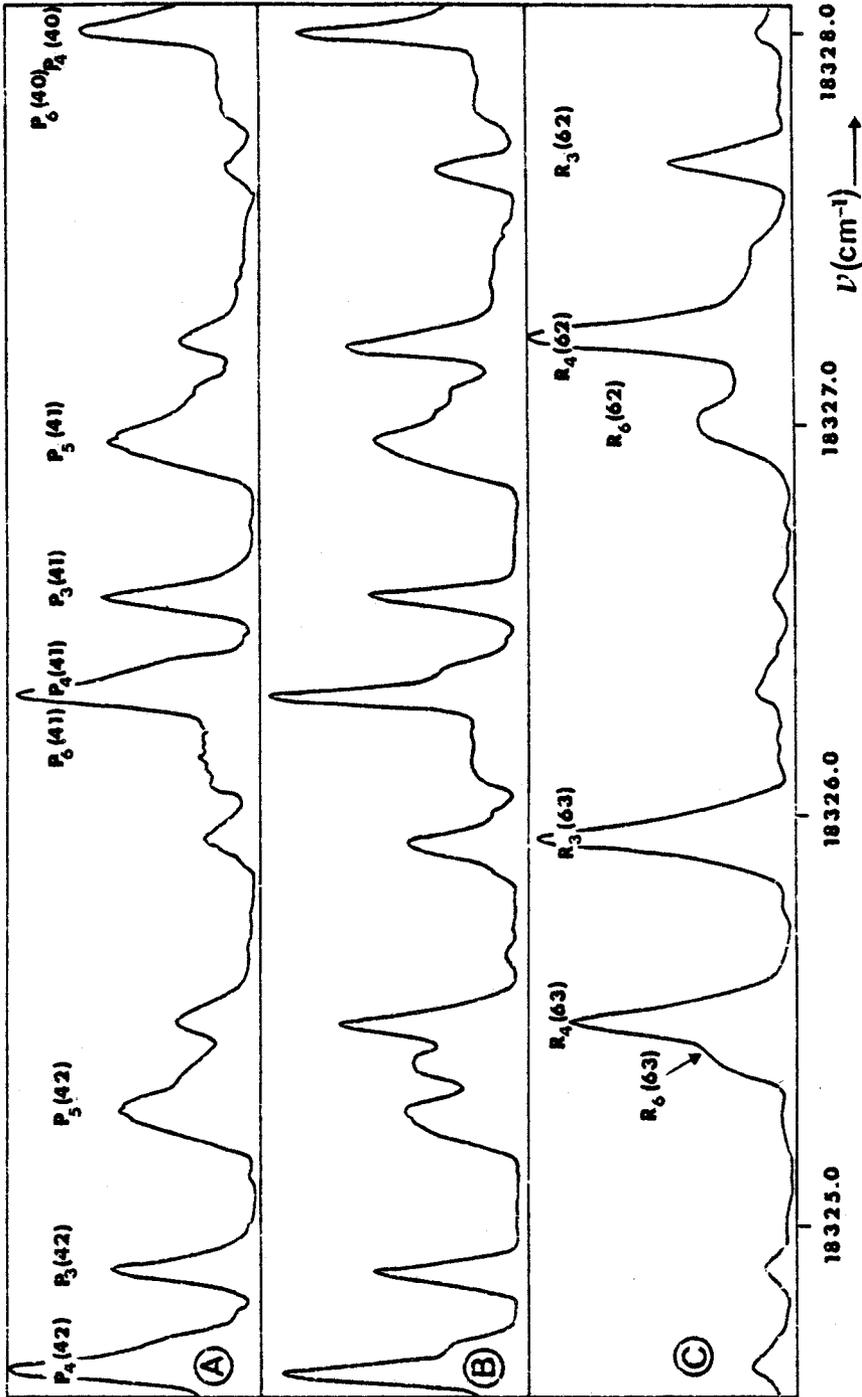


FIGURE 16 : Spectre d'excitation de la bande 0-1 de la transition $A^6\Sigma^+ - X^6\Sigma^+$ de MnS .

A - Spectres de fluorescence dispersée des raies P de MnS

B - Spectres d'excitation de MnS

C - Spectres de fluorescence dispersée des raies R de MnS .

(voir les commentaires sur la figure 15).



ω_e	ω_e^x	B_e	$10^4 x\alpha_e$	$10^4 x\alpha_e$ (Pekeris)	$10^7 xD_e$	$10^7 xD_e$ (Kratzer)	r_e (Å)
491.051(9)	1.861(5)	0.19544(5)	9.4(3)	9.7	1.15(2)	1.24	2.0663(6)

Table 10

Constantes d'équilibre de l'état $X^6\Sigma^+$ de MnS (toutes les constantes sont en cm^{-1} , les nombres entre parenthèses sont les incertitudes à 1σ).



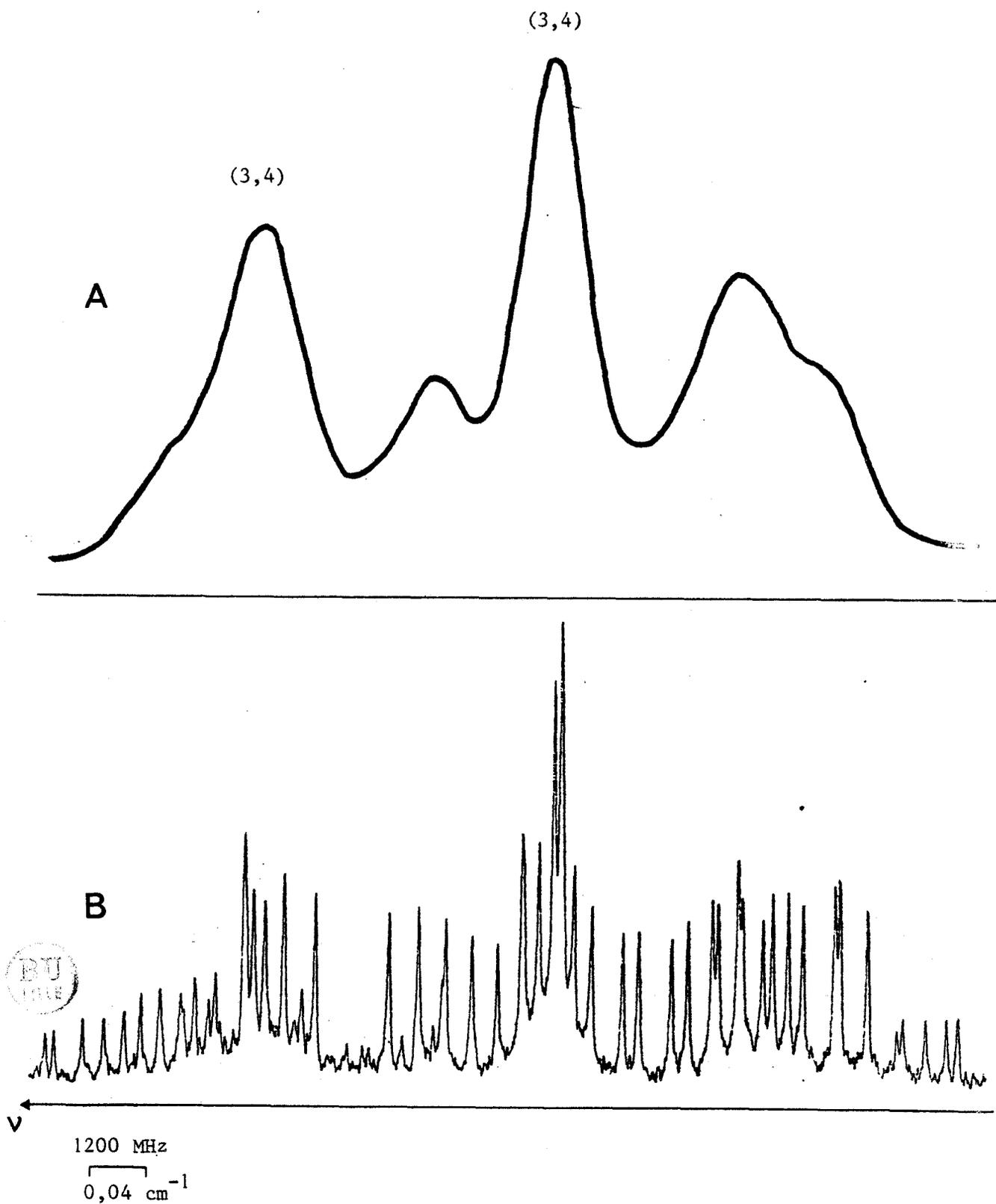


FIGURE 17 - Comparaison de la spectroscopie d'excitation et de la spectroscopie de fluorescence intermodulée.

A - Spectre d'excitation (résolution expérimentale 400.000)

B - Spectre d'absorption saturée (résolution expérimentale 8 millions).

indispensable d'identifier avec certitude la position des raies 1, 2, 5 et 6 pour calculer l'influence de l'interaction spin-spin.

Les spectres d'excitation des bandes 0-1 et 0-3 (tables 13 et 8) associés à l'analyse du spectre d'émission de la bande 0-0 (table 7) nous ont permis de déterminer les constantes d'équilibre de l'état fondamental de l'état $X^6\Sigma^+$ de MnS (table 10).

Rappelons que les spectres d'excitation ont été étalonnés à partir de l'atlas du spectre de la molécule d'iode I_2 de Gerstenkorn et Luc (13) et que nous avons tenu compte de l'erreur relevée par les mêmes auteurs (43) en soustrayant 0.0056 cm^{-1} aux fréquences mesurées.

4) Analyse de la bande 0-1 à partir des spectres d'absorption saturée

La figure 17 se passe de commentaires, et montre l'intérêt de la spectroscopie d'absorption saturée. La suppression du profil Doppler des raies hyperfines permet d'identifier la totalité des branches et en particulier les raies P très faibles situées aux deux extrémités de l'enregistrement (figure 17). La présence de six composantes hyperfines par raie de rotation se traduit par un spectre hyperfin très dense, mais l'identification des raies R et P se fait aisément grâce aux intensités respectives des branches. Comme nous l'avons noté, la structure hyperfine permet d'identifier sans ambiguïté le type des branches à partir de l'écartement des composantes hyperfines. On observe cependant un grand nombre de recouvrements entre raies hyperfines appartenant à des raies de rotations différentes. Seule une diminution sensible de la pression régnant dans la source de Brořda permettrait d'augmenter la résolution déjà importante (8 millions), mais cela se ferait au détriment de l'intensité du signal détecté. Nous avons ainsi identifié toutes les raies situées entre $18\,300 \text{ cm}^{-1}$ ($N = 73$) et $18\,370 \text{ cm}^{-1}$ proches de l'origine de la bande, même des extra raies dues à des perturbations ont été découvertes et pointées. Aux environs de l'origine et de la tête de la bande, les raies sont tellement denses que les recouvrements en structure hyperfine sont très fréquents et l'identification, notamment des raies de bas N, R et P peu intenses, n'a pu se faire.

Composantes de spin	Structure fine J =	Structure hyperfine F =
F ₁	$N + \frac{5}{2}$	N N+1 N+2 N+3 N+4 N+5
F ₂	$N + \frac{3}{2}$	N-1 N N+1 N+2 N+3 N+4
F ₃	$N + \frac{1}{2}$	N-2 N-1 N N+1 N+2 N+3
F ₄	$N - \frac{1}{2}$	N-3 N-2 N-1 N N+1 N+2
F ₅	$N - \frac{3}{2}$	N-4 N-3 N-2 N-1 N N+1
F ₆	$N - \frac{5}{2}$	N-5 N-4 N-3 N-2 N-1 N

Table 11

Numérotation des niveaux fins et hyperfins en fonction de N (nombre quantique de rotation) par composante de spin.

N	Nombres de composantes hyperfines n dans les raies R ou P											
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	P ₆
-2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-1	4	2	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0
0	6	4	0	0	0	0	4	2	0	0	0	0
1	6	6	4	0	0	0	6	4	2	0	0	0
2	6	6	6	4	0	0	6	6	4	2	0	0
3	6	6	6	6	0	0	6	6	6	4	0	0
4	6	6	6	6	6	0	6	6	6	6	4	0
5	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	4
6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6

Table 12

Composantes hyperfines présentes dans les raies de rotation à bas N.

La valeur 0 indique que cette raie n'existe pas (valeurs négatives de J).



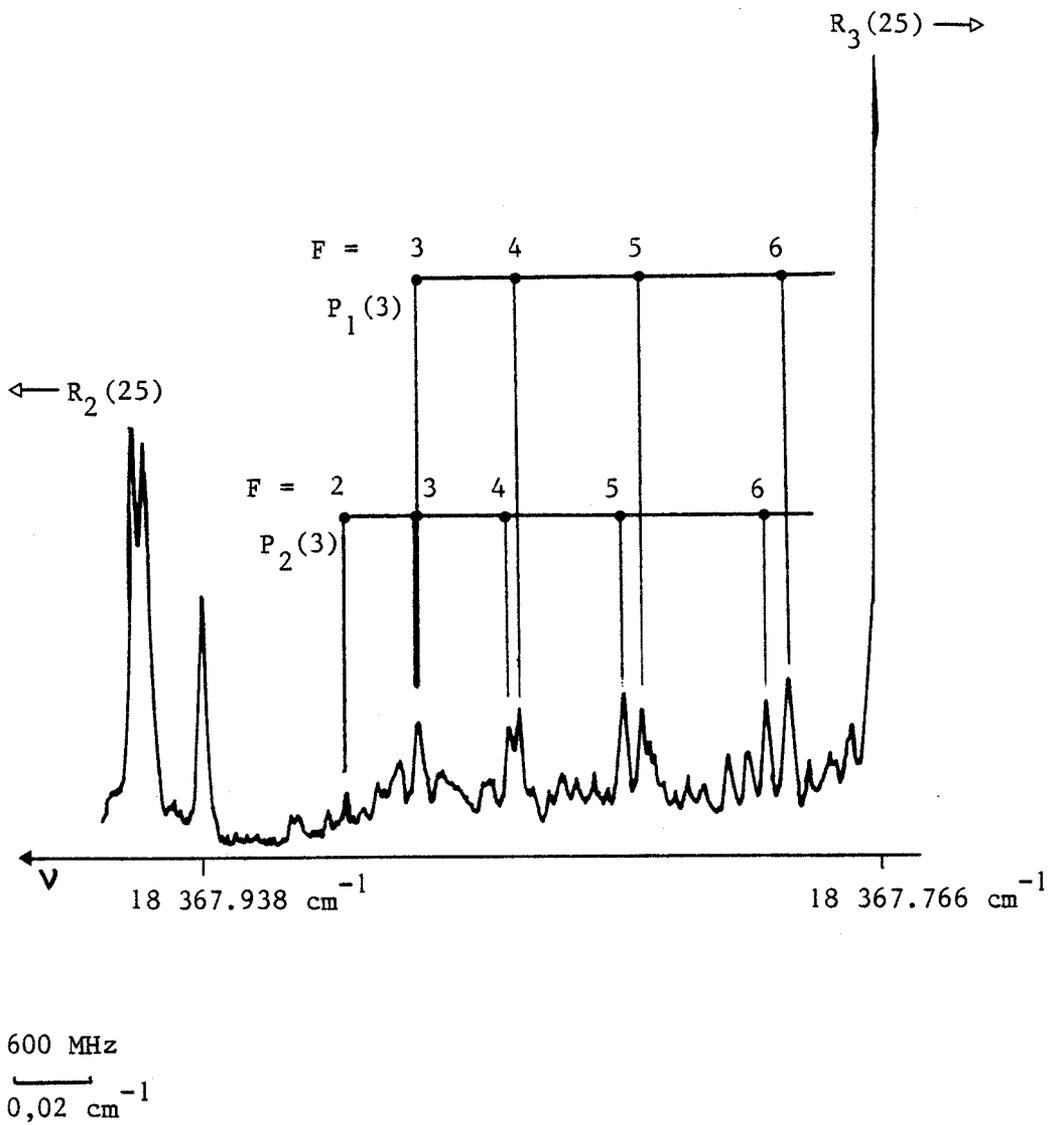


FIGURE 18: Spectroscopie d'absorption saturée des raies $P_1(3)$ et $P_2(3)$.

Paradoxalement ce sont maintenant pour les raies de rotation de types 3 et 4 (structure hyperfine étroite) que la mesure de la fréquence va être la moins précise : sans aborder maintenant l'étude de la structure hyperfine, on observe que les raies 1, 2, 5 et 6 présentent une structure hyperfine dont les raies sont très régulièrement espacées. Compte-tenu de l'action du hamiltonien hyperfin, on peut affirmer que les composantes hyperfines s'ordonnent de façon symétrique de part et d'autre de la position qu'aurait la raie en l'absence de structure hyperfine. L'aspect des raies 3 et 4 est plus déroutant, l'une présente un étalement hyperfin très irrégulier, l'autre un étalement hyperfin dégradé. Nous verrons que ces structures traduisent les interactions entre hamiltoniens de structure fine et de structure hyperfine. L'estimation du "milieu" de ces raies est donc moins aisée, notons cependant que ces raies ayant une structure hyperfine étroite, l'incertitude sur la mesure est de l'ordre de 0.005 cm^{-1} .

Il subsiste une dernière indétermination sur la nature des branches puisque l'aspect des structures hyperfines ne permet pas de dire si nous sommes en présence d'une branche de type 1 ou 6, 2 ou 5, 3 ou 4. Cette indétermination est levée grâce à l'observation des toutes premières raies pour lesquelles des raies de rotation ou des raies hyperfines sont présentes ou absentes suivant la nature des branches (tables 11, 12 et figure 18) (chapitre V-D).

La table 13 regroupe toutes les raies observées de la bande 0-1 de la transition A-X de MnS, les quelques raies manquantes pour des valeurs de N élevées correspondent à une zone "oubliée" expérimentalement.

5) Détermination des constantes de structure fine

Mis à part les zones perturbées qui apparaissent sur certaines branches à N élevé, la qualité des spectres expérimentaux et l'observation de toutes les branches doit en principe lever les indéterminations qui subsistaient dans l'étude des spectres d'excitation.

La numérotation des raies et les constantes de rotation B' et B'' sont

Table 13

Raies de rotation de la bande (0-1) de la transition $A^6\Sigma^+ - X^6\Sigma^+$ de MnS (cm^{-1})

	R_4	R_3	P_4	P_3
9				18 364.390
10			18 363.551	18 363.712
11			362.834	362.995
12			362.100	362.238
13			361.327	361.465
14			360.512	360.653
15			359.670	359.821
16			358.792	358.947
17	18 370.338		357.888	358.028
18	370.107	18 370.266	356.966	357.103
19	369.850	369.995	355.981	356.135
20	18 369.544	18 369.704	18 354.981	18 355.135
21	369.221	369.374	354.934	354.088
22	368.858	369.016	352.869	353.021
23	368.468	368.628	351.760	351.924
24	368.040	368.204	350.630	350.791
25	367.580	367.747	349.460	349.636
26	367.086	367.254	348.259	348.423
27	366.562	366.742	347.027	347.201
28	366.009	366.193	345.761	345.939
29	365.413	365.597	344.466	344.645
30	18 364.793	18 364.985	18 343.132	18 343.317
31	364.133	364.334	341.766	341.962
32	363.443	363.650	340.369	340.564
33	362.715	362.933	338.939	339.143
34	361.970	362.177	337.452	337.684
35	361.175	361.383	335.980	336.197
36	360.354	360.577	334.455	334.673
37	359.500	359.737	332.896	333.115
38	358.608	358.844	331.299	331.528
39	357.687	357.932	329.674	329.910
40	18 356.738	18 356.986	18 328.018	18 328.255
41	355.754	356.009	326.323	326.566
42	354.723	354.990	324.597	324.852
43	353.667	353.941	322.837	323.102
44	352.582	352.852	321.039	321.316
45	351.463	351.751		
46	350.305	350.613		
47	349.118	349.418		
48	347.906	348.201		
49	346.641	346.950	311.583	311.892
50	18 345.352	18 345.673	18 309.590	18 309.909
51	344.020	344.360	307.573	307.892
52	342.670	343.007	305.516	305.840
53	341.276	341.627		
54	339.851	340.213		
55	338.396	338.761		
56	336.899	337.281		
57	335.371	335.764		
58	333.810	334.213		
59	332.214	332.628		
60	18 330.586	18 331.005		
61	328.914	329.353		
62	327.219	327.671		
63	325.487	325.958		
64	323.722	324.203		
65	321.919	322.420		
66	320.078	320.602		
67				
68				
69				
70	18 312.387			
71	310.379	310.971		
72	308.337	308.957		
73	306.265	306.904		
74		304.811		

Table 13

Raies de rotation de la bande (0-1) de la transition $A^6\Sigma^+ - X^6\Sigma^+$ de MnS (cm^{-1})

	R_6	R_1	P_6	P_1
5				
6				18 366.295
7				365.714
8				365.117
9				364.481
10				18 363.811
11				363.104
12				362.376
13				361.613
14				360.814
15				359.984
16			18 358.836	359.120
17			357.930	358.217
18	18 370.122		356.966	357.298
19	369.850		355.989	356.341
20	18 369.543		18 354.973	18 355.344
21	369.212		353.930	354.316
22	368.841	18 369.272	352.852	353.265
23	368.449	368.891	351.744	352.179
24	368.012	368.477	350.613	351.057
25	367.546	368.040	349.432	349.903
26	367.049	367.556	348.221	348.708
27	366.515	367.049	346.983	347.496
28	365.954	366.504	345.710	346.241
29	365.357	365.931	344.408	344.963
30	18 364.731	18 365.325	18 343.070	18 343.649
31	364.065	364.688	341.698	342.299
32	363.367	364.010	340.297	340.903
33	362.635	363.301	338.859	339.506
34	361.882	362.562	337.395	338.060
35	361.083	361.797	335.892	336.580
36	360.257	360.990	334.358	335.072
37	359.403	360.158	332.790	333.507
38	358.501	359.284	331.189	331.950
39	357.571	358.387	329.556	330.348
40	18 356.610 ^P	18 357.452	18 327.893	18 328.701
41	355.615 ^P	356.486	326.192	327.029
42	354.585 ^P	355.486	324.459 ^P	325.298
43	353.509 ^P	354.455	322.691 ^P	323.587
44	352.414 ^P	353.391	320.886 ^P	321.818
45	351.268 ^P	352.294		320.014
46	350.095 ^P	351.165		
47	348.875 ^P	350.002		
48	347.612 ^P	348.811		
49	346.256 ^P	347.562	311.339 ^P	312.484
50	18 344.854 ^P	18 346.320 ^P	18 309.300 ^P	18 310.530
51	344.725 ^P	345.037 ^P	307.203 ^P	308.505
52	343.039 ^P	343.722 ^P	305.005 ^P	306.498
53	341.478 ^P	342.380 ^P		
54	339.967 ^P	340.999 ^P		
55	338.461 ^P	339.625 ^P		
56	336.932 ^P	338.226 ^P		
57	335.383 ^P	336.820 ^P		
58	333.804 ^P	335.448 ^P		
59	332.197 ^P	334.177 ^P		
60	18 330.560	18 333.136 ^P		
61	328.881	328.569 ^P		
62	327.180	327.364 ^P		
63	325.441	325.958 ^P		
64	323.670	324.374 ^P		
65	321.867	322.705 ^P		
66	320.026	320.976 ^P		
67				
68				
69				
70	18 312.327			
71	310.314	311.360 ^P		
72	308.266	309.387 ^P		
73	306.183	307.367		
74		305.304		

^P Raies perturbées déplacées de plus de 0.05 cm^{-1}



Table 13

Raies de rotation de la bande (0-1) de la transition $A^6\Sigma^+ - X^6\Sigma^+$ de MnS (cm^{-1})

	R_5	R_2	P_5	P_2
5				
6				18 366.335
7				365.755
8				365.151
9				364.510
10				18 363.813
11				363.126
12				362.394
13				361.628
14				360.826
15				359.990
16			18 358.912	359.120
17			357.992	358.225
18			357.061	357.296
19			356.085	356.336
20			18 355.073	18 355.336
21	18 369.313		354.036	354.311
22	368.947		352.962	353.250
23	368.554	18 368.868	351.852	352.161
24	368.123	368.456	350.711	351.027
25	367.659	368.008	349.541	349.878
26	367.165	367.520	348.338	348.680
27	366.632	367.012	347.102	347.463
28	366.080	366.464	345.833	346.204
29	365.481	365.889	344.535	344.924
30	18 364.858	18 365.277	18 343.198	18 343.605
31	364.197	364.636	341.829	342.251
32	363.504	363.955	340.429	340.871
33	362.774	363.240	338.995	339.452
34	362.023	362.502	337.535	338.001
35	361.235	361.732	336.035	336.520
36	360.406	360.923	334.504	335.006
37	359.550	360.085	332.942	333.458
38	358.658	359.310	331.347	331.878
39	357.733	358.304	329.717	330.272
40	18 356.777	18 357.367	18 328.059	18 328.622
41	355.798	356.398	326.363	326.945
42	354.761	355.390	324.633	325.237
43	353.708	354.349	322.871	323.493
44	352.620	353.286	321.072	321.721
45	351.495	352.180		319.913
46	350.340	351.033		
47	349.150	349.875		
48	347.937	348.675		
49	346.669	347.447	311.613	312.356
50	18 345.379	18 346.178	18 309.621	18 310.390
51	344.054	344.883	307.595	308.384
52	342.689	343.554	305.540	306.351
53	341.302	342.192		
54	339.876 ^P	340.804		
55	338.418 ^P	339.376		
56	336.920 ^P	337.918		
57	335.392 ^P	336.433		
58	333.829 ^P	334.908		
59	332.233 ^P	333.373		
60	18 330.606 ^P	18 331.789		
61	328.937 ^P	330.241		
62	327.237 ^P			
63	325.503 ^P	327.015		
64	323.738 ^P	325.410		
65	321.936 ^P	323.847		
66	320.097 ^P	322.391		
67		321.144		
68				
69				
70		18 317.995		
71	310.390 ^P	310.449		
72	308.345 ^P	308.678		
73	306.265 ^P	306.786		
74		304.811		

^P Raies perturbées déplacées de plus de 0.05 cm^{-1}

connues, les interactions spin-spin et spin-rotation ainsi que les paramètres d'ordres supérieurs restent à déterminer.

On conçoit aisément que même si on ne peut accéder aux quantités $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda''$ et $\Delta\gamma = \gamma' - \gamma''$, les positions des raies fines appartenant à une même valeur de N doivent correspondre à la position des niveaux d'énergie d'un état ${}^6\Sigma$ fictif dont les constantes de structure fine seraient égales à $\Delta\lambda$ et $\Delta\gamma$ (hypothèse du cas (b) de Hund). Pour une valeur de N , les six raies P ou les six raies R doivent être placées suivant un schéma correspondant à un "mélange" des deux figures 8 et 9 qui traduisent les influences individuelles de λ et γ dont les effets sur les positions des niveaux sont bien différenciés. Ceci est parfaitement vérifié dans le cas de MnO (6), les six raies R ou P sont disposées en trois groupes de deux raies qui eux-mêmes respectent un écart entre eux dans le rapport 2:1 caractéristique de l'interaction spin-spin.

Les valeurs relatives de $\Delta\lambda$ et $\Delta\gamma$ sont très différentes pour MnS puisque nous avons déjà noté que $\Delta\lambda$ doit être faible (pas de têtes multiples comme dans MnO). Comme nous avons parfaitement identifié la nature des branches, il est possible d'éliminer l'effet de l'interaction spin-rotation (paramètre γ) sur la position des raies en calculant les positions moyennes des raies 1-6, 2-5 et 3-4, ces trois positions doivent respecter des distances respectives dans le rapport 2 : 1 caractéristique de l'interaction spin-spin si l'on s'en tient au formalisme du cas (b) de Hund. Or nous constatons que même pour les valeurs élevées de N ($N \sim 73$), où le formalisme du cas de couplage (b) de Hund est en principe le plus adapté, il n'est pas possible de mettre en évidence une telle disposition des raies. De plus les écarts entre les raies de même type (1-6, 2-5, 3-4) ne suivent pas le schéma de la figure 9 qui représente l'interaction spin-rotation.

Cela nous conduit donc à considérer que la transition observée a lieu entre deux états Σ dont les constantes d'interaction spin-spin sont grandes et pratiquement égales. En conséquence le formalisme du cas (b) de Hund n'est plus aussi bien adapté au traitement de la transition. Ceci est à rapprocher des résultats de Baumann, Van Zee et Weltner (3) qui ont étudié l'état fondamental de MnS par spectroscopie RSE

Composantes de spin électronique	B	$10^7 D$	$\lambda' - \lambda''$	$10^3 (\gamma' - \gamma'')$	$10^7 (\gamma_D' - \gamma_D'')$	Variance de calcul
$A^6\Sigma^+$						*
$F_3 - F_4$ ($\pm 1/2$)	0.17788(3)	1.71(7)				
$F_2 - F_5$ ($\pm 3/2$)	0.17789(2)	1.61(8)				
$F_1 - F_6$ ($\pm 5/2$)	0.17783(7)	1.0(3)				
$X^6\Sigma^+$						
$F_3 - F_4$ ($\pm 1/2$)	0.19408(3)	1.39(7)	+0.17(8)	+4.79(7)	+5.7(2)	0.032
$F_2 - F_5$ ($\pm 3/2$)	0.19404(3)	1.28(5)	+0.011(3)	+4.05(4)	+4.0(2)	0.015
$F_1 - F_6$ ($\pm 5/2$)	0.19393(8)	0.6(3)	-0.02(1)	+4.18(5)	-1.5(2)	0.12

* La variance permet une comparaison des différents calculs mais n'a pas de signification par elle-même.
 Les nombres entre parenthèses sont les incertitudes à 1σ .

Table 14

Constantes de la bande 0-1 par composantes de spin ($F_3 - F_4$), ($F_2 - F_5$), ($F_1 - F_6$), $\Omega = 1/2, 3/2, 5/2$.

(Resonance de Spin Electronique) et ont montré que λ'' doit être, en valeur absolue, supérieur à 1 cm^{-1} , c'est-à-dire supérieur à cinq fois la valeur de la constante de rotation B. L'absence de limite supérieure à la valeur de λ'' permet toutes les suppositions. Si λ'' est proche de 1 cm^{-1} , on peut estimer à 6 cm^{-1} la distance maximale séparant les six niveaux fins d'un même niveau de rotation à N élevé ; or l'écart entre deux niveaux de rotation consécutifs est de l'ordre de $2 BN$ soit environ 6 cm^{-1} pour $N = 15$ et 30 cm^{-1} pour $N = 75$. Le spectre observé correspondrait alors à une situation intermédiaire entre le cas de couplage (a) de Hund aux basses valeurs de N et le cas de couplage (b) de Hund pour les grandes valeurs de N. Dans la transition étudiée, cela ne semble pas être le cas puisque même à $N = 73$ les raies fines ne respectent pas le schéma attendu dans l'hypothèse du cas (b) de Hund. Il faudrait que λ'' et par conséquent λ' ($\Delta\lambda$ très faible) soit de l'ordre de 5 cm^{-1} pour que la transition respecte une structure du type cas (a) de Hund à $N = 73$.

Si nous prenons l'hypothèse d'un cas (a) correspondant à une valeur élevée de l'interaction spin-spin, les niveaux d'énergie se groupent deux par deux. On obtient trois "sous-bandes" qui dans la notation du cas (a) correspondent à des composantes $\Omega (= \Sigma) = 1/2, 3/2$ et $5/2$. En observant les valeurs des coefficients placés devant λ dans les termes diagonaux de la matrice du cas (a), on constate que, pour une valeur de J donnée, les trois groupes de raies sont toujours disposés dans le rapport 2:1 pour une largeur totale égale à 12λ . Cependant dans ce cas l'influence de l'interaction spin-rotation (γ) devient négligeable pour les composantes $\Omega = 3/2$ et $\Omega = 5/2$ par rapport à son influence sur les niveaux e et f de la composante $\Omega = 1/2$. Ce n'est pas ce que l'on observe dans l'analyse des données expérimentales.

Il est certain cependant que nous pouvons admettre que les valeurs de λ dans les états A et X sont très voisines, les raies de structure fine peuvent être considérées comme le résultat d'une différence réalisée entre deux phénomènes de grande ampleur pratiquement égaux. C'est pour cette raison que nous avons calculé les constantes de structure fine pour chaque composante, $\Omega = 1/2, 3/2, 5/2$ (table 14).

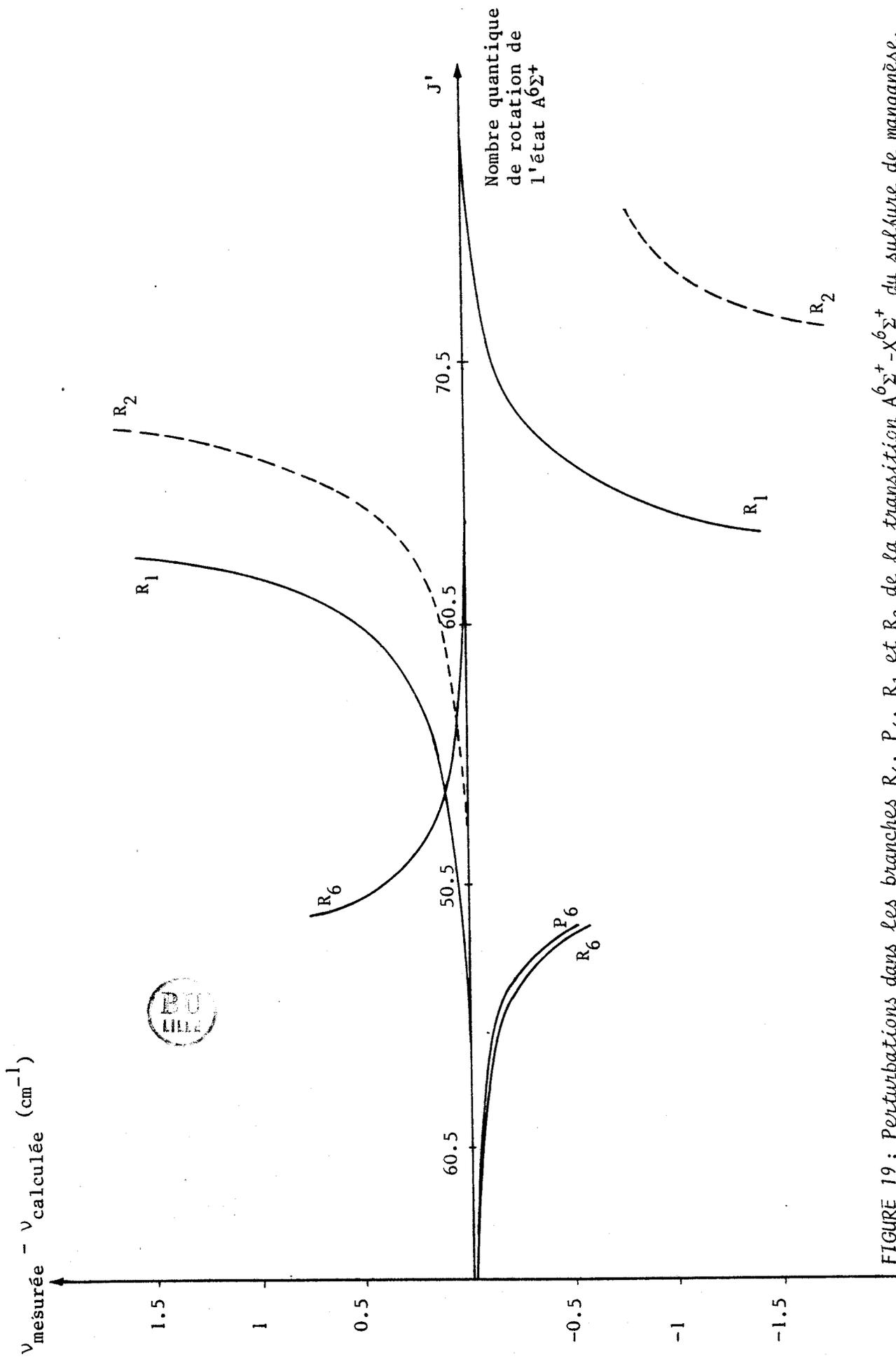


FIGURE 19 : Perturbations dans les branches R_6 , P_6 , R_1 et R_2 de la transition $A^6\Sigma^+ - X^6\Sigma^+$ du sulfure de manganèse.

Nous constatons qu'il a été nécessaire d'introduire un paramètre γ_D traduisant la distorsion centrifuge sur le paramètre γ d'interaction spin-rotation. L'apparent désaccord des constantes de distorsion centrifuge D est lié à la présence de perturbations dans les niveaux de rotation (chapitre VC). Ces perturbations se produisent à N élevé pour les niveaux F_1 et F_6 , c'est-à-dire dans la zone où la position des raies influe de façon significative sur les valeurs de D .

L'analyse des bandes 0-3 et 0-0 obtenues respectivement en spectroscopie d'excitation et en spectroscopie d'émission n'ont pas apporté de précision sur la structure fine de la transition A-X.

C - PERTURBATIONS DANS LA BANDE 0-1

Nous avons observé trois perturbations dans les branches de type 1, 6 et 2. Sur la figure 19 nous avons reporté les différences entre les raies calculées (positions qu'elles devraient occuper en l'absence de perturbations) et les raies perturbées du spectre en fonction de J' nombre de rotation de l'état supérieur $A^6\Sigma^+$. Les branches P_6 et R_6 sont perturbées au même $J' = 48.5$, cela prouve que l'état perturbé dans la transition $A^6\Sigma^+ - X^6\Sigma^+$ du sulfure de manganèse est l'état excité $A^6\Sigma^+$.

Nous avons observé des raies supplémentaires au voisinage des raies perturbées que nous pouvons attribuer à une transition entre l'état perturbant et l'état fondamental. La présence de ces raies supplémentaires a permis de calculer approximativement la constante de rotation de l'état perturbant. Il est en effet possible de calculer la position non perturbée des raies de la branche R_6 de la transition A-X et donc d'en déduire le déplacement subit par ces raies au maximum de la perturbation. Comme nous avons observé quatre extra raies consécutives issues de l'état perturbant les branches R_6 et P_6 , nous avons pu établir la numérotation des extra raies (perturbation à $\Delta J = 0$ (18)). Dans l'état perturbant les positions non perturbées des raies ont été

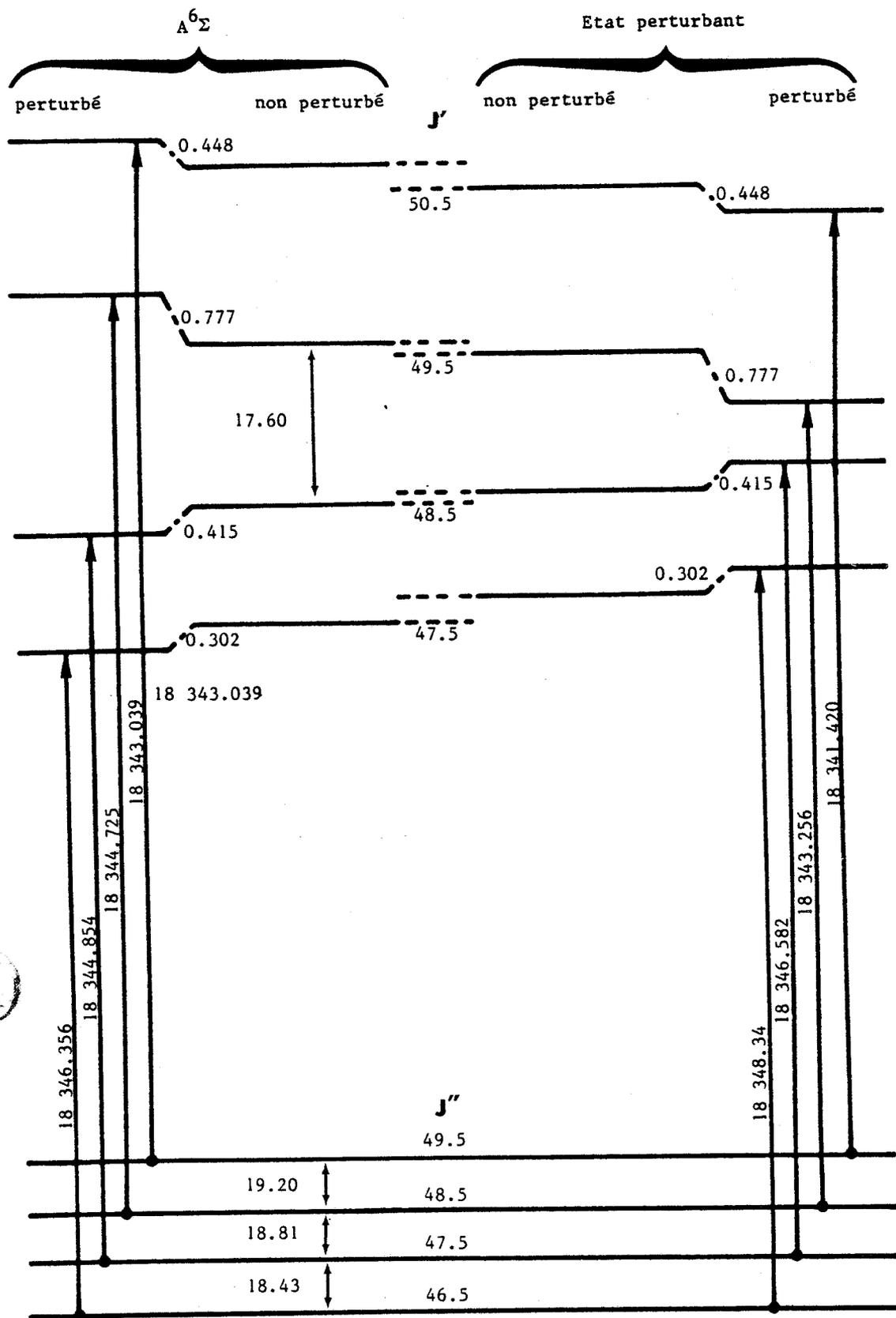


FIGURE 20 : Perturbations des niveaux d'énergie de l'état $A^6\Sigma^+$ pour la branche R_6 à $N = 50$ et $N = 51$.

déplacées en sens opposés de la même quantité (figure 20) que les raies du système A-X (18). La détermination de ces positions a pu se faire aisément et la constante de rotation B' de l'état perturbant a été calculée à partir des extra raies suivantes issues de la perturbation de la branche R₆ : (figure 21)

$$\begin{array}{l}
 18\ 341.420\ \text{cm}^{-1} \\
 18\ 343.256\ \text{cm}^{-1} \\
 18\ 346.582\ \text{cm}^{-1} \\
 18\ 348.340\ \text{cm}^{-1}
 \end{array}
 \quad
 B'_{\text{perturbant}} = 0.169\ (2)\ \text{cm}^{-1}$$

Gordon et Merer (6) ont observé une très forte perturbation dans MnO entre les niveaux $v' = 0$ de l'état $A^6\Sigma^+$ et le niveau $v'' = 25$ de l'état fondamental $X^6\Sigma^+$. Ils obtiennent en effet une bonne concordance entre les constantes de rotation obtenues d'une part expérimentalement et d'autre part par extrapolation du B'' à partir des constantes d'équilibre. Le même raisonnement appliqué à MnS montre que le niveau de vibration de l'état fondamental voisin du niveau $v' = 0$ de l'état $A^6\Sigma^+$ est le niveau $v'' = 46$ dont la constante de rotation est $B''_{46} = 0.151\ \text{cm}^{-1}$. Cette valeur est sujette à caution car l'extrapolation réalisée à partir des constantes d'équilibre n'a pas beaucoup de signification lorsque la valeur de v est aussi grande.

La présence d'un état excité au voisinage de l'état A peut être envisagée, les calculs théoriques réalisés sur MnO (4) montrent qu'un état $^6\Pi$ se trouve au voisinage de l'état $A^6\Sigma^+$. Une transition $^6\Pi-^6\Sigma$ n'est pas interdite donc pour MnS, il est logique de considérer que cet état supérieur est celui correspondant à la transition B-X que nous avons observée vers $22\ 300\ \text{cm}^{-1}$. Pour que l'état perturbant ne soit observable qu'au niveau de la perturbation sur quelques valeurs de N, il faut supposer que la transition entre cet état et l'état fondamental soit interdite et que l'état perturbant a emprunté son énergie à l'état A dans la zone d'interaction entre les deux états. On peut donc envisager un état de multiplicité de spin électronique différent. Dans MnO (4), si l'on s'en réfère aux calculs théoriques, les plus

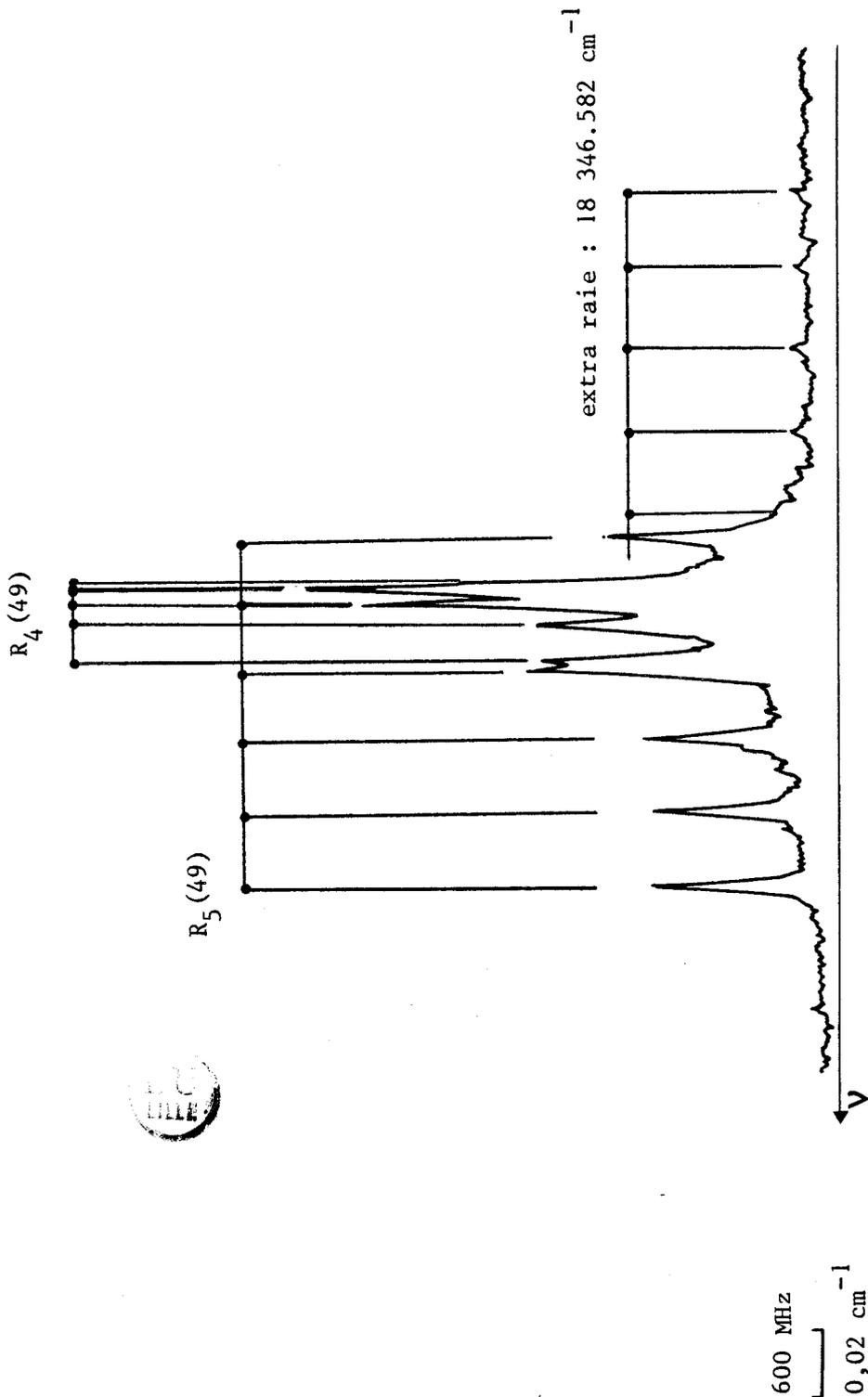


FIGURE 21 : Exemple d'une raie provenant d'une transition entre l'état perturbant et l'état fondamental dans la zone des perturbations de la branche R_6 de la bande 0-1.

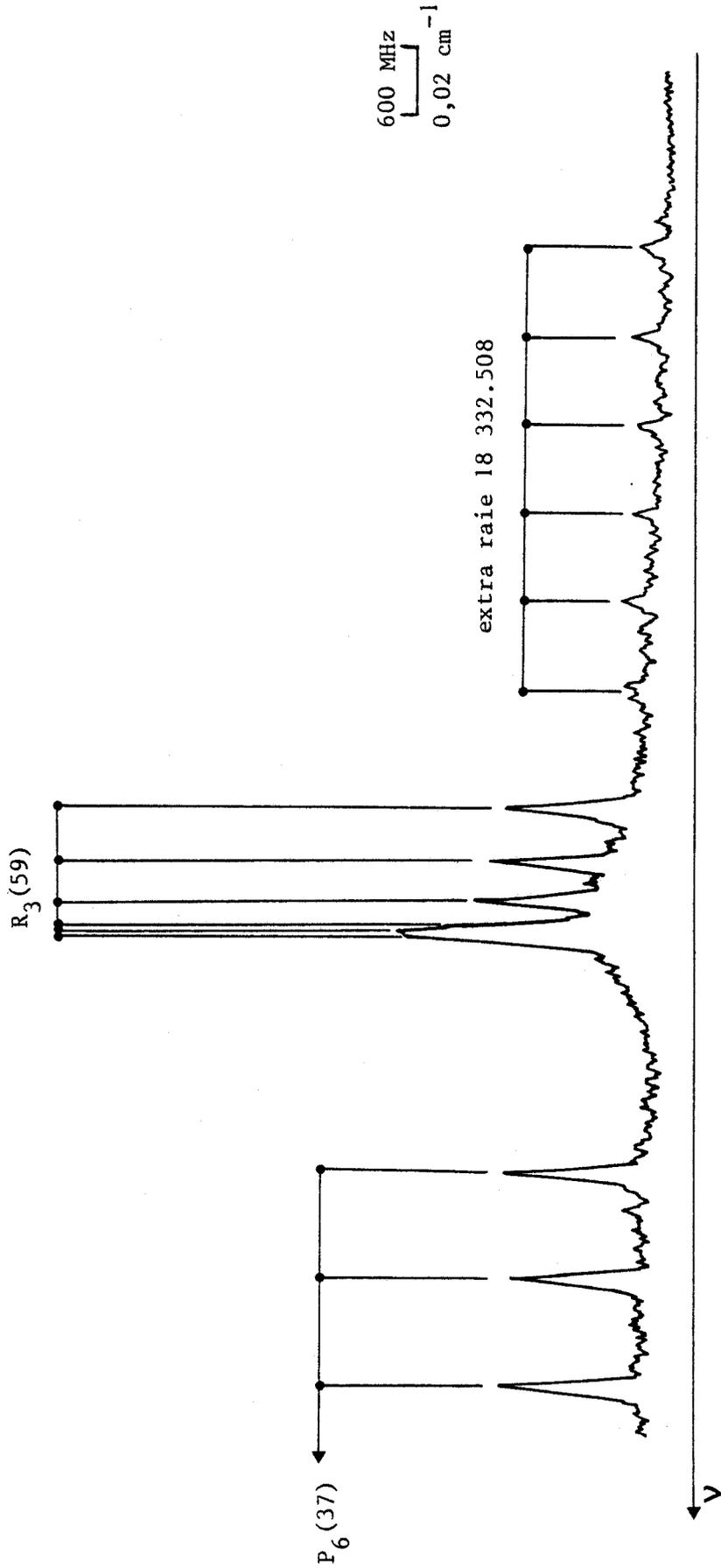


FIGURE 21 (suite) : Exemple d'une raie provenant d'une transition entre l'état perturbant et l'état fondamental dans la zone des perturbations de la branche R_6 de la bande 0-1.



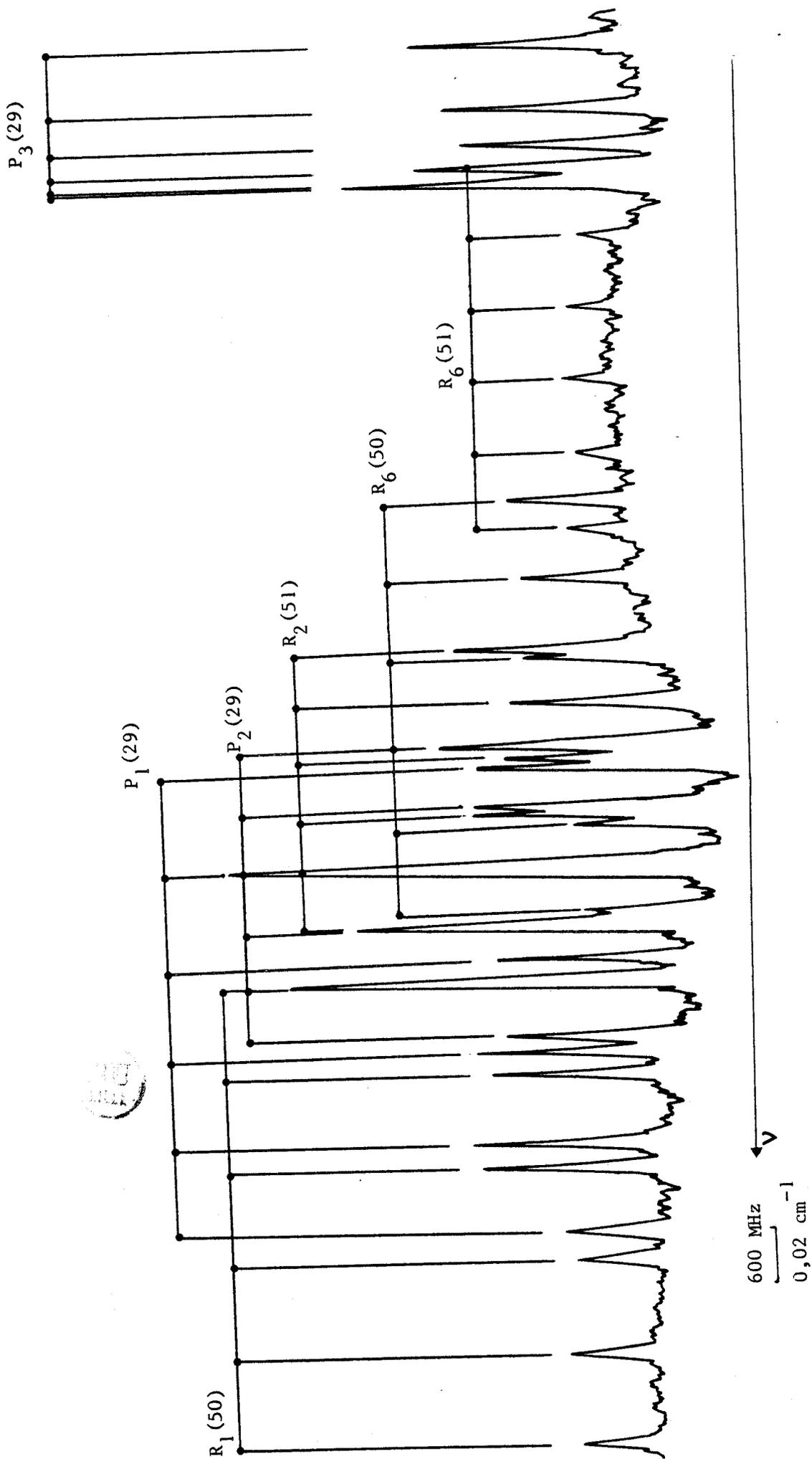


FIGURE 22 : Exemple d'une raie provenant d'une transition entre l'état perturbant et l'état fondamental dans la zone des perturbations de la branche R_6 de la bande 0-1.

bas états de multiplicité 4 devraient se situer à environ $10\ 000\text{ cm}^{-1}$ au dessus de l'état $A^6\Sigma^+$ et ne devraient donc pas perturber ces bas niveaux de vibration. Dans ces conditions, la perturbation ne pourrait être due qu'à un niveau de vibration élevé de l'état fondamental $X^6\Sigma^+$

Si les informations sur l'état perturbant sont fragmentaires, il est possible de faire des remarques concernant l'état A lui-même et les perturbations des autres branches. On observe en effet que d'autres perturbations apparaissent sur les branches R_1 et R_2 à des valeurs de J égales à 63.5 et 70.5. Ces perturbations se traduisent par un resserrement des niveaux au maximum de la perturbation, la valeur B de l'état perturbant est alors supérieure à celle de l'état $A^6\Sigma^+$ contrairement à la perturbation des branches R_6 et P_6 à J' égal 48.5 (figures 20 et 22). Ces perturbations intervenant à 300 cm^{-1} au-dessus de celles affectant les niveaux F_6 de l'état $A^6\Sigma^+$, n'ont pu être identifiées, les informations sont insuffisantes. Mais la présence de ces perturbations, à des valeurs de J et donc de N très différentes suivant les branches excluent la possibilité d'une interaction entre deux états appartenant à un cas de couplage de type (b) pur, en effet, la règle de sélection qui impose des perturbations à $\Delta J = 0$ (18) aurait entraîné une perturbation pratiquement simultanée des niveaux d'énergie. C'est effectivement ce qu'observent Gordon et Merer (figure 3 de la référence 6) : les niveaux 3 et 4 évoluent de façon identique sous l'effet de la perturbation.

L'hypothèse d'un cas (a) pur suppose le groupement deux par deux, par valeur de J, des six niveaux de rotation, en trois groupes. Les niveaux F_1 et F_6 sont donc groupés, la perturbation doit se produire pour la même valeur de J or les perturbations apparaissent respectivement à $J' = 63.5$ et $J' = 48.5$ pour les niveaux F_1 et F_6 de l'état $A^6\Sigma^+$. On peut supposer la présence de deux perturbations différentes dues à deux états perturbants différents : un état perturbant pour les branches R_6 et P_6 au niveau $J' = 48.5$ et un autre état perturbant, créant une perturbation, à 300 cm^{-1} de la première, agissant sur les branches R_1 et R_5 à $J' = 63.5$ et $J' = 70.5$. Cette hypothèse est peu réaliste si on tient compte des calculs théoriques effectués sur MnO (4).

Ces perturbations tendent donc à prouver que l'évolution des branches ne correspond pas à un type de couplage de Hund bien défini et que pour des valeurs de N supérieures à 50, on ne se trouve effectivement pas en présence d'un couplage du type (b) de Hund, ce que nous avons déjà noté dans l'analyse de la structure fine de la bande 0-1.

D - ANALYSE DE LA STRUCTURE HYPERFINE

1) Introduction

L'enregistrement des spectres d'absorption saturée avait pour objectif premier l'analyse de la structure hyperfine. Nous avons déjà évoqué celle-ci puisqu'elle nous a permis de déterminer la matrice des branches dans l'étude de la structure fine. Nous avons aussi noté qu'il existe des interactions entre les paramètres de structure fine et de structure hyperfine puisque les raies de types 3 et 4 présentent une structure hyperfine très différente des raies de types 1, 2, 5 ou 6. En conséquence, un traitement global des structures fines et hyperfines paraît être la seule méthode pour analyser les données expérimentales.

Un tel traitement s'est révélé impossible car un traitement complet suppose la connaissance précise des fréquences de toutes les composantes hyperfines. Or nous avons noté que les conditions de travail (enregistrements extrêmement lents) nous ont placé à la limite des possibilités du dispositif d'asservissement du laser, en particulier la linéarité du déplacement en fréquence de la raie laser n'est pas parfaite. L'étalonnage du spectre suppose donc l'enregistrement simultanément du spectre de MnS, du spectre de l'iode et des cannelures d'un Fabry-Pérot de longueur suffisamment grande (50 à 100 cm) pour permettre une interpolation précise des fréquences entre les raies du spectre de l'iode. Nous n'avons à notre disposition

qu'un enregistreur à deux voies et un Fabry-Pérot de 10 cm de longueur dont l'intervalle spectral libre de 0.025 cm^{-1} (750 MHz) est tout à fait insuffisant, et ce d'autant plus que les surfaces optiques étaient traitées pour la région 6300 \AA , sa finesse au voisinage de 5400 \AA n'est que de 4 ce qui se traduit par des franges presque sinusoïdales. Nous avons donc basé notre analyse sur les écarts entre les composantes hyperfines appartenant à une raie donnée du spectre. Cette méthode est celle qui a été utilisée pour le traitement de la structure hyperfine de CaBr (44). On admettra donc que le déplacement en fréquence du laser est linéaire sur la largeur d'une raie de rotation.

2) Traitement numérique

Compte-tenu de ce que nous venons de dire dans l'introduction nous n'avons pas utilisé sous sa forme la plus générale la matrice d'un état ${}^6\Sigma$ incluant la HFS pour représenter les états A et X de MnS. Un certain nombre d'observations et d'approximations vont nous conduire à utiliser une forme simplifiée de ces matrices.

Nous avons déjà dit que l'expression du hamiltonien qui traduit les interactions hyperfines est plus facile à développer dans le formalisme du cas ($b_{\beta J}$) de Hund que dans celui du cas (a). Si pour une valeur de N, dans la matrice du cas ($b_{\beta J}$), on ne considère que les éléments diagonaux en J (chapitre III-4°), on constate qu'ils donnent à eux seuls une idée correcte de la réalité expérimentale puisque, nous l'avons déjà noté dans l'étude de la structure fine, les coefficients du paramètre b (terme de contact de Fermi) rendent compte de la largeur des structures hyperfines des raies du spectre. Cependant l'aspect évolutif des raies de types 3 et 4 ne peut être interprété par les seuls éléments diagonaux.

Deux types d'éléments non diagonaux existent dans la matrice du cas ($b_{\beta J}$) lorsqu'on prend en compte la structure hyperfine. L'un du type $\langle N, J \mid \mid N, J+1 \rangle$ diagonal en N et non diagonal en J ; le terme est important pour deux raisons : il contient b dont l'influence est prépondérante devant c et surtout il couple des niveaux

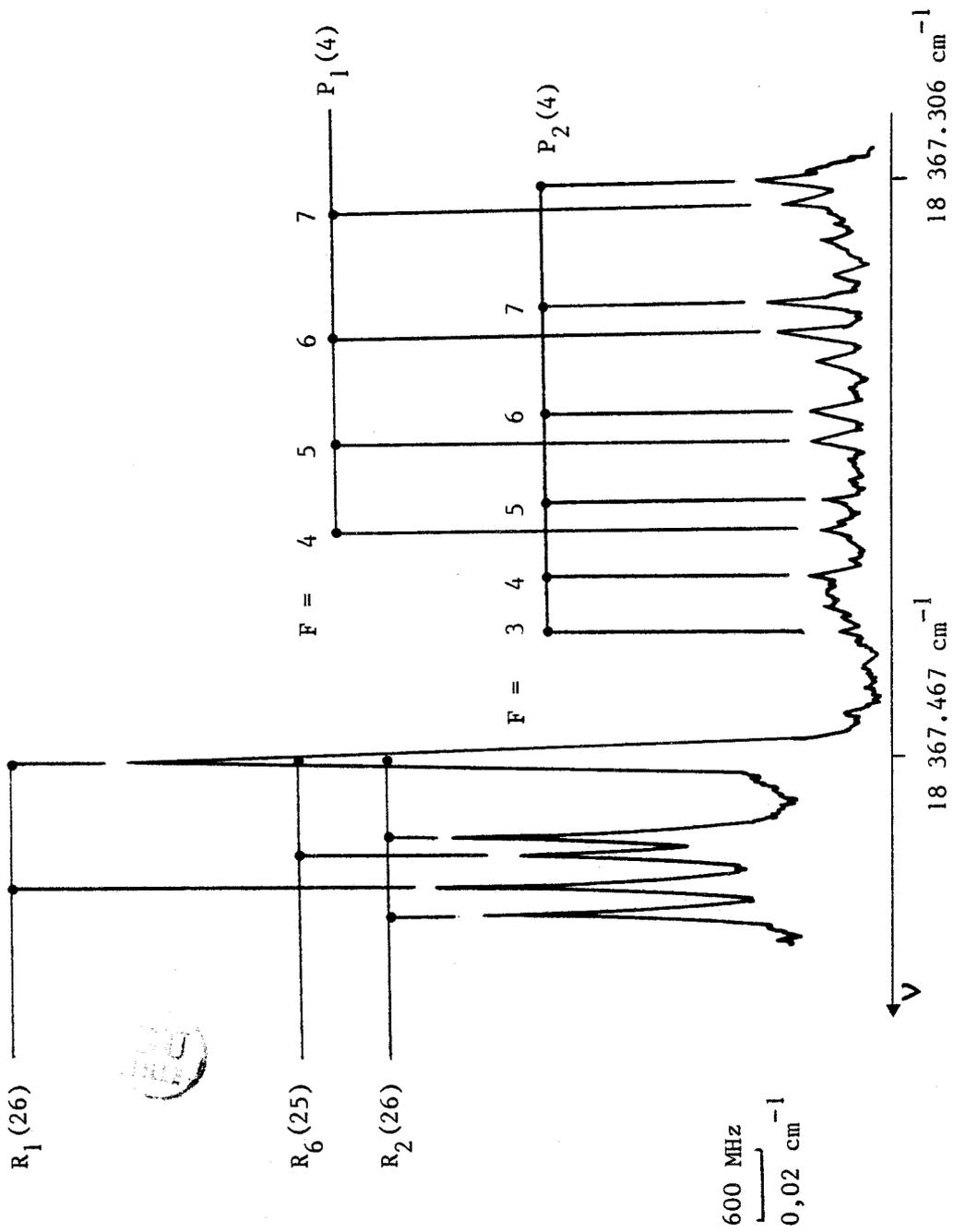


FIGURE 23 : Spectroscopie d'absorption saturée des raies $P_1(4)$ et $P_2(4)$.

de types e et f. On conçoit donc que ce terme traduise l'interaction entre structures fine et hyperfine puisque l'influence du terme non diagonal est fonction de la distance qui sépare les niveaux qu'il couple, cette distance étant elle-même fonction des paramètres de structure fine λ et γ . Le second type d'éléments non diagonaux est de la forme $\langle N \mid |N\pm 2 \rangle$, ces éléments contiennent λ et c , nous les avons simplifiés en éliminant la contribution de c qui est négligeable, même aux basses valeurs de N et nous n'avons conservé que la contribution du λ (chapitre III-4°).

3) Analyse des spectres hyperfins

a) Remarques générales

Comme pour les paramètres λ et γ , pour lesquels l'analyse d'une transition Σ - Σ ne donne accès qu'aux quantités $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda''$ et $\Delta\gamma = \gamma' - \gamma''$, nous ne pouvons espérer accéder directement aux valeurs individuelles de b' et b'' , les calculs ne nous donnent que la quantité $\Delta b = b' - b''$. Nous verrons (figures 18 et 23) que les premières raies permettront cependant de donner un ordre de grandeur des paramètres b' et b'' . Nous allons donc nous servir dans notre étude des valeurs de b'' et c'' déterminées par Baumann et al (3) à partir de leurs expériences d'ESR :

$$b'' = 0.0047(2) \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad c'' = -0.0045(4) \text{ cm}^{-1}$$

La difficulté de l'analyse vient de ce que dans chaque état de la transition, la position des niveaux de structure fine dépend de deux paramètres λ et γ . Si on se reporte aux figures 8 et 9, toutes les combinaisons des deux schémas sont possibles avec bien sûr des signes positifs ou négatifs pour λ et γ et ceci dans les deux états.

Nous avons cependant remarqué que seules les branches de types 3 et 4 ont une structure hyperfine non régulière. Plaçons nous dans

l'hypothèse d'un état ${}^6\Sigma$ pour lequel $\lambda = 0$, les niveaux vont se placer sous l'action de l'interaction spin-rotation (paramètre γ) suivant le schéma de la figure 9 dans ce cas il est clair que les niveaux voisins sont tous du type $\Delta J = \pm 1$, les termes non diagonaux du type $\langle N, J | | N, J \pm 1 \rangle$ vont agir de façon à peu près équivalentes sur tous les niveaux, on peut même supposer que les niveaux extrêmes (1 et 6) seront les plus perturbés, un phénomène de "compensation" se produisant pour les autres niveaux (2, 3, 4 et 5).

Comme l'aspect des raies ne correspond pas du tout à cette hypothèse nous pouvons en déduire qu'il y a présence simultanément d'une interaction spin-spin (paramètre λ) pour créer un groupement des raies 2 par 2 (figure 8), l'interaction spin-rotation n'intervenant qu'en second lieu. Dans cette hypothèse on obtient une interaction forte entre les niveaux 3 et 4 ($\Delta J = \pm 1$) sous l'action du terme hors diagonal $\langle N, J | | N, J + 1 \rangle$. Les autres niveaux, 2 et 5 pour lesquels $\Delta J = \pm 3$ et 1 et 6 pour lesquels $\Delta J = \pm 5$ n'étant pas affectés par les termes hors diagonaux, leur étude pouvait être envisagée à partir des seuls éléments diagonaux de la matrice du cas ($b_{\beta J}$) de Hund.

b) Calcul de b' et c' à partir des raies de type 1, 2, 5 et 6

Les raies de type 1, 2, 5 et 6 pour des valeurs élevées de N ont une structure hyperfine parfaitement régulière (figure 24). Pour N voisin de 70, la contribution du terme c est négligeable puisqu'il est divisé par N dans les éléments de matrice.

En utilisant une quinzaine de raies R de type 1, 2, 5 et 6 nous avons déterminé $|\Delta b| = 0.0128(2) \text{ cm}^{-1}$ ce qui donne deux valeurs possibles pour b' : -0.0081 cm^{-1} ou $+0.0175 \text{ cm}^{-1}$ en tenant compte de la valeur de b'' donnée par Baumann et al (3) (Table 15).

L'incertitude sur le signe de b vient de ce que nous ignorons le sens de la numérotation en F des raies hyperfines puisque lorsque N est grand l'évolution de l'écart entre les composantes hyperfines n'est pas mesurable (Gordon et Merer (6)). L'indétermination sur le signe de Δb peut être levée en étudiant les raies de type 1, 2, 5 et 6

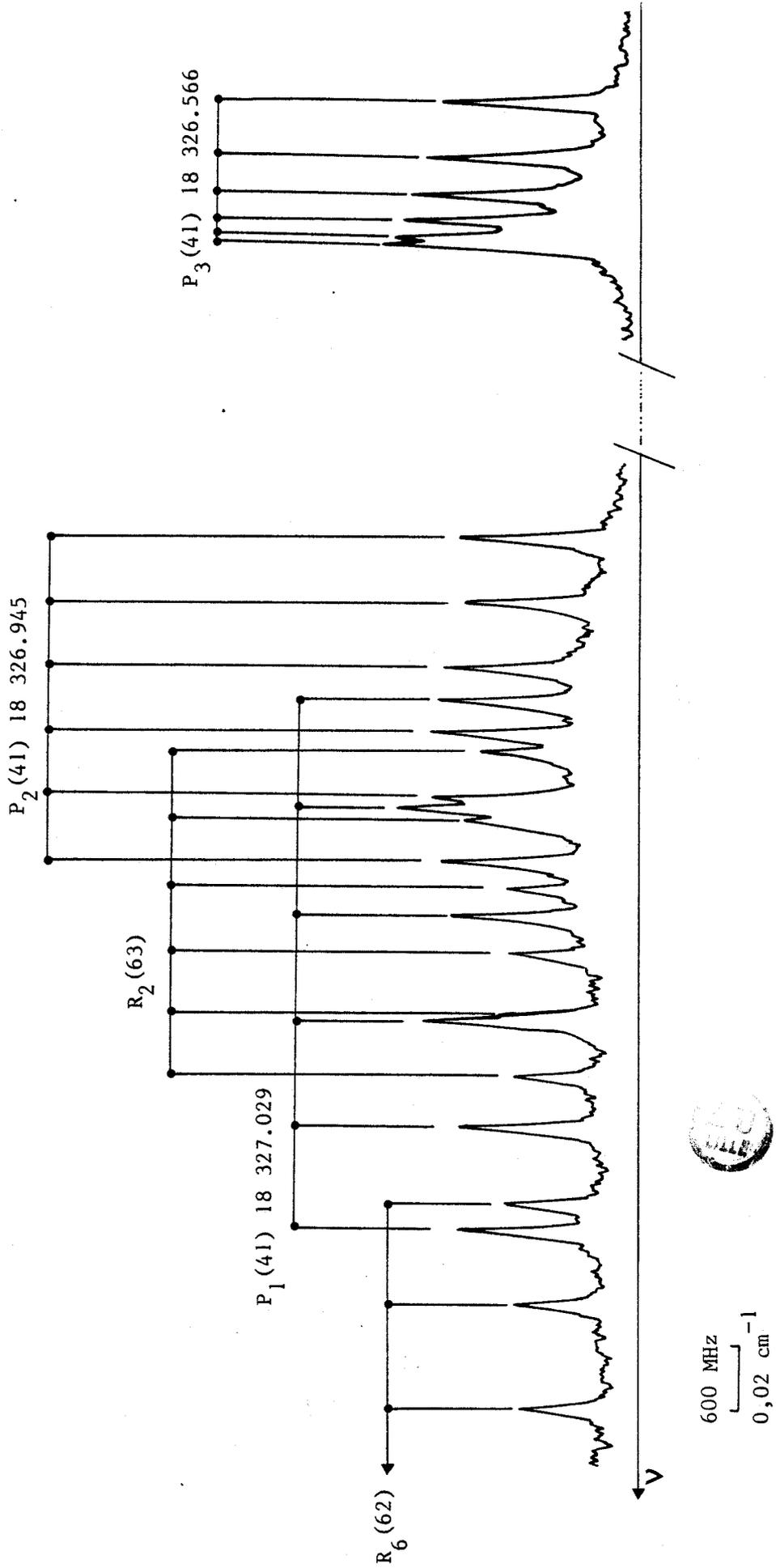


FIGURE 24 : Structure hyperfine des raies de la transition $A^6\Sigma^+ - X^6\Sigma^+$ de la bande 0-1 de MnS.

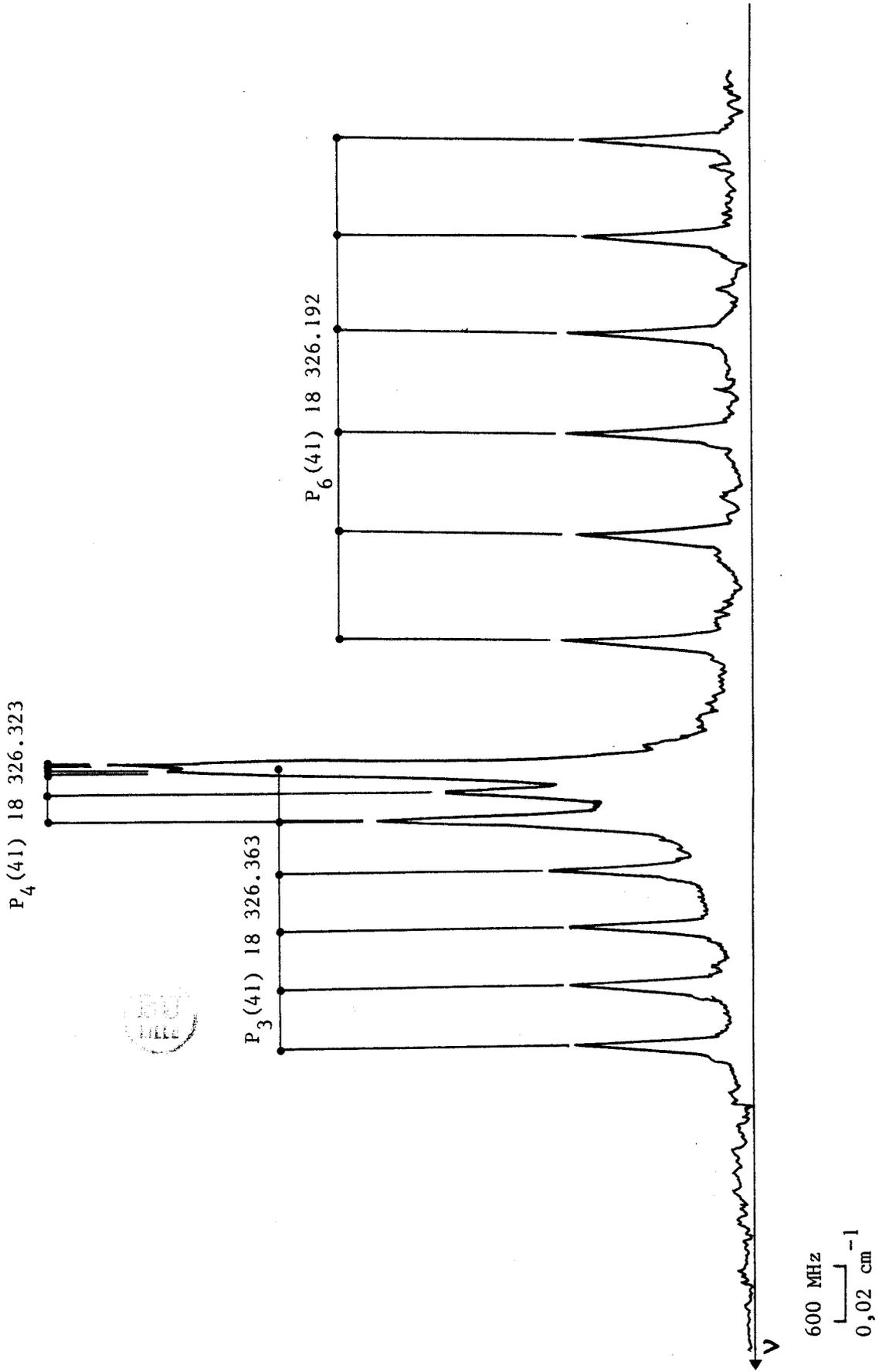


FIGURE 24 (suite) : Structure hyperfine des raies des six composantes de spin de la transition $A^6\Sigma^+ - X^6\Sigma^+$ de la bande 0-1 de MnS.

	5-6	4-5	3-4	2-3	1-2	1-6
R ₂ (74)	0,0211	0,0204	0,0208	0,0207	0,0201	0,1031
R ₁ (74)	0,0321	0,0320	0,0316	0,0316	0,0327	0,1780
R ₆ (73)	0,0312	0,0312	0,0323	0,0323	0,0328	0,1598
R ₂ (73)	0,0209	0,0208	0,0206	0,0206	0,0200	0,1029
R ₁ (73)	0,0363	0,0321	0,0322	0,0322	0,0310	0,1638
R ₆ (72)	0,0312	0,0310	0,0322	0,0335	0,0314	0,1594
R ₅ (72)	0,0237	0,0211	0,0174	0,0201	0,199	0,959
R ₂ (72)	0,0217	0,0211	0,0211	0,0206	0,0206	0,1051
R ₁ (72)	0,0323	0,0323	0,0318	0,0319	0,0315	0,1598
R ₆ (71)	0,0312	0,0311	0,0323	0,0321	0,0318	0,1585
R ₅ (71)	0,0195	0,0193	0,0204	0,0204	0,0195	0,0991
R ₁ (71)	0,0328	0,0318	0,0321	0,0315	0,0319	0,1601
R ₂ (70)	0,0226	0,0222	0,0215	0,0211	0,0205	0,1079
R ₆ (66)	0,0310	0,0315	0,0320	0,282	0,373	0,1600
R ₅ (66)	0,0185	0,0190	0,0183	0,0190	0,0197	0,0945
R ₆ (66)	0,0310	0,0316	0,0318	0,0317	0,0335	0,1596
R ₁ (65)	0,0331	0,0318	0,0327	0,0312	0,0315	0,1603
R ₆ (64)	0,0311	0,0321	0,0366	0,0374	0,0383	0,1755
R ₅ (64)	0,0227	0,0190	0,0172	0,0199	0,0200	0,0998
R ₆ (63)	0,0305	0,0313	0,0324	0,0317	0,0339	0,1598
R ₅ (63)	0,0185	0,0182	0,0186	0,0195	0,0196	0,0944
R ₂ (63)	0,0215	0,0215	0,0199	0,0199	0,0180	0,1011
R ₆ (62)	0,0310	0,0314	0,0327	0,0329	0,349	0,1629

Table 15

Différences premières entre les composantes de structure hyperfine.
(Dans chaque raie de rotation, les numéros de 6 à 1 correspondent aux raies hyperfines classées dans le sens des fréquences croissantes).



pour les valeurs de N inférieures à 10. En effet lorsque N est faible l'évolution relative de F par rapport à J dans le terme $I(I+1)+J(J+1)-F(F+1)$ est plus sensible que lorsque N est grand. On observe donc un "dégradé" de la structure hyperfine. Pour être rigoureux il faut maintenant tenir compte de c puisque le coefficient en $1/N$ est petit. Cependant comme pour une raie de rotation donnée, le coefficient de c ne dépend pas de J ni de F , le calcul va permettre la détermination d'un paramètre b' effectif (par exemple $b'_{\text{eff}} = b' + c'/2N+3$ pour un niveau de type 1) qui variera d'une valeur de N à une autre.

A partir de plusieurs valeurs de b effectif dépendantes de N , les valeurs individuelles de b' et c' pourront être en principe calculées. Des tests montrent que quelles que soient les valeurs, et les signes de b' et b'' , les écarts entre les composantes croissent en même temps que F . Il est donc possible de numéroter les composantes hyperfines. Nous avons continué à travailler à partir des éléments de matrice diagonaux qui représentent les niveaux 1, 2, 5 et 6. On constate que lorsque N est petit les différences entre les coefficients en N , J et F des niveaux 1 et 6 (ou 2 et 5) commencent à être significatives, des dénominateurs en $2N+5$ ou $2N-3$ par exemple deviennent nettement différenciés lorsque N vaut 3 ou 4. Nous possédons là un moyen supplémentaire d'identifier la nature des branches. Par exemple, nous avons identifié une raie de type 2 ou 5 pour $N = 4$ (figure 23). Dans l'hypothèse d'une raie de type 5, les valeurs obtenues pour b'_{eff} à partir des cinq écarts entre les six composantes hyperfines donnent $b'_{\text{eff}} = -0.0132 \text{ cm}^{-1} \pm 0.0015 \text{ cm}^{-1}$, dans l'hypothèse d'une raie du type 2, le même calcul donne une valeur de b'_{eff} évoluant entre 0.0251 cm^{-1} et 0.0101 cm^{-1} . Il est manifeste que cette évolution est incohérente et c'est la première hypothèse qu'il faut retenir.

Nous avons repris cette étude pour différentes raies de type 1-6 et 2-5, pour chaque raie nous avons trouvé une valeur de b'_{eff} . En traitant par moindres carrés, les résultats obtenus nous avons pu extraire les valeurs individuelles de b' et de c' : $b' = -0.0085(3) \text{ cm}^{-1}$ et $c' = -0.0003(9) \text{ cm}^{-1}$, nous constatons d'abord que la valeur de c' n'a pas de signification compte-tenu de l'incertitude, d'autre part la précision sur b' dépend en fait de celle sur l'incertitude dans

le calcul et qui est de l'ordre de 5 % d'après les résultats de Baumann et al (3).

Lorsque N est petit et bien que pour une raie donnée la différence entre N' et N'' ne soit que d'une unité, l'évolution entre des coefficients de b' et b'' devient non négligeable et nous avons tenté de calculer b' et b'' simultanément. Les valeurs trouvées sont respectivement $-0.007(1) \text{ cm}^{-1}$ et $+0.006(1) \text{ cm}^{-1}$. Il est intéressant de noter que le signe de b'' est cohérent avec celui trouvé par Baumann et al (3) mais les valeurs trouvées sont bien sûr très imprécises compte-tenu de la très importante corrélation qui existe dans le calcul entre les deux coefficients.

c) Etude des raies de type 3 et 4

A ce stade de notre étude, nous nous trouvons devant une situation contradictoire. En effet nous possédons une bonne connaissance des constantes de structure hyperfine, b' et b'' , alors que les constantes de structure fine, λ et γ , sont mal déterminées. Rappelons les éléments que nous connaissons : Baumann et al (3) donnent $|\lambda''| > 1 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma'' = -0.003 \text{ cm}^{-1}$ (dédduit par la relation de Curl (45) $\gamma = -2B(g_l - g_e)$) et $b'' = 0.0047 \text{ cm}^{-1}$. La connaissance de $\Delta\gamma = 0.004 \text{ cm}^{-1}$ nous donne $\gamma' \sim 0.007 \text{ cm}^{-1}$ et nous venons de calculer $b' = -0.0081 \text{ cm}^{-1}$. Si nous comparons les termes diagonaux des termes spectraux des niveaux de type 3 et 4 (chapitre III-4) nous constatons la présence d'un terme $N+19/2$ (niveau 3) et $N-17/2$ (niveau 4). L'influence de ces termes est d'autant plus sensible qu'ils agissent sur des niveaux dont la structure est serrée. Les raies de type 2 et 5 présentent les mêmes caractéristiques mais de façon moins sensible du fait de la présence du coefficient 3 devant N .

Donc en l'absence d'influence du terme hors diagonal $\langle N, J | | N, J+1 \rangle$, les raies de type 3 et 4 ont des largeurs très différenciées puisque par exemple à $N = 20$, une raie de type 3 est trois fois plus large qu'une raie de type 4. On conçoit donc que l'influence du terme non diagonal se traduira par une structure beaucoup plus régulière sur les raies de type 3 que sur les raies de type 4. Notons que

$P_3(N)$	5-6	4-5	3-4	2-3	1-2	1-6
$P_3(21)$	0,0273	0,0177	0,0080	0,0037	0	0,0567
$P_3(22)$	0,0296	0,0148	0,0077	0,0040	0	0,0561
$P_3(30)$	0,0221	0,0126	0,0080	0,0044	0,0014	0,0485
$P_3(31)$	0,0224	0,0131	0,0084	0,0045	0,0012	0,0496
$P_3(40)$	0,0173	0,0123	0,0079	0,0048	0,0026	0,0449
$P_3(41)$	0,0175	0,0117	0,0082	0,0049	0,0023	0,0446
$P_3(50)$	0,0149	0,0110	0,0076	0,0052	0,0029	0,0416
$P_3(51)$	0,0153	0,0103	0,0077	0,0055	0,0028	0,0416
$R_3(61)$	0,0095	0,0096	0,0099	0,0093	0,0095	0,0478
$R_3(62)$	0,0106	0,0095	0,0084	0,0078	0,0072	0,0435

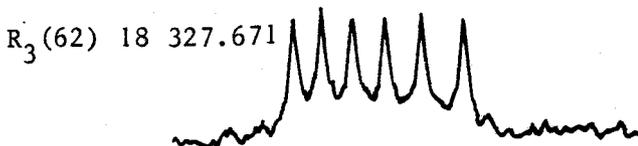
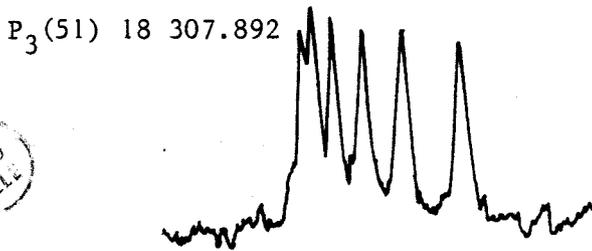
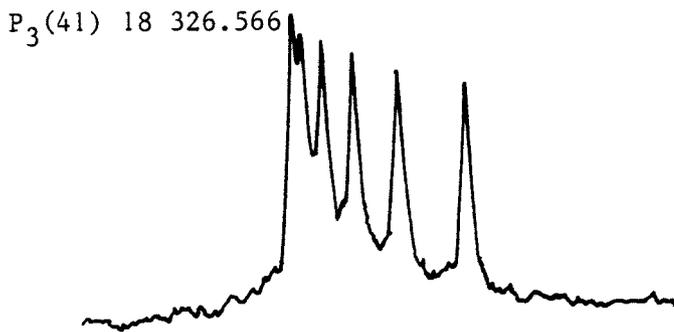
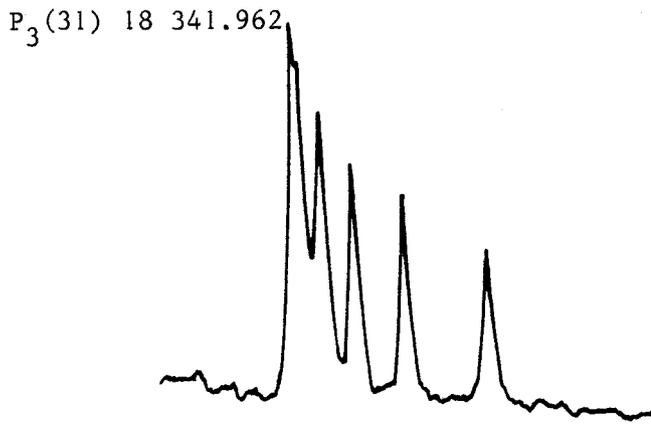
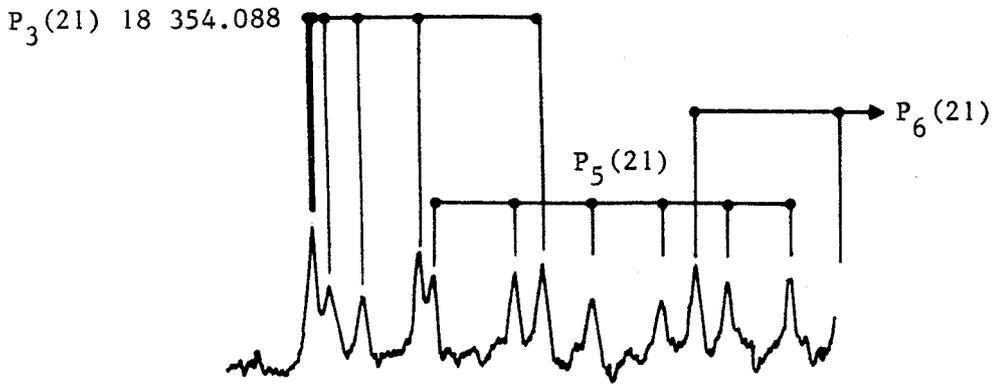


Table 16

Différences premières entre les composantes de structure hyperfine: (Les mesures 1 à 6 correspondent aux valeurs de F variant de N+3 à N-2).

cette remarque qui permet l'identification, 3 ou 4 des raies, confirme l'étude réalisée sur les premières raies de type 1, 2, 5 et 6.

L'influence relative des paramètres λ et γ est difficile à mettre en évidence, nous avons donc procédé à une série de tests destinés à reproduire la disposition expérimentale des raies de type 3. Les raies de type 4 ne sont jamais isolées et leur structure très serrée ne présente pas de caractéristiques facilement exploitables. Si nous examinons les distances entre les composantes hyperfines pour des raies de type 3 correspondant à différentes valeurs de N (table 16) et figure (25) on observe une évolution très nette des écarts. A $N = 62$ par exemple la structure est devenue sensiblement plus régulière qu'à $N = 21$ ou 31 . Or nous savons que les valeurs de λ' et λ'' sont assez grandes et voisines, c'est-à-dire de même signe ($\Delta\lambda$ est petit) donc, dans l'un des deux états λ et γ seront de signes contraires (rappelons que $\gamma' \sim 0.007 \text{ cm}^{-1}$ et $\gamma'' = -0.003 \text{ cm}^{-1}$). Dans cet état, il se produira un croisement des niveaux 3 et 4. Un tel croisement, observé par Cheung et al dans VO (17) se traduit par une très importante perturbation de la structure hyperfine localisée dans la zone de croisement (apparition de raies transitant entre des niveaux à $\Delta F \neq \Delta J$). Or nous n'observons pas ce type de phénomène pour les raies de type 3 qui ont toutes la même structure régulière entre $N = 15$ et $N = 75$. Cela laisse supposer que s'il y a un tel croisement il se produit aux basses valeurs de N , c'est-à-dire que dans l'état où λ et γ sont de signes contraires, γ est nécessairement grand de façon à ce que le croisement se fasse "relativement vite". Pour donner un ordre de grandeur si $\lambda = 1 \text{ cm}^{-1}$ et $\gamma = -0.003 \text{ cm}^{-1}$, le croisement affectant les niveaux 3 et 4 se produiront à $N = 30$ ce qui montre que ce phénomène ne peut pas avoir lieu dans l'état inférieur de la transition. Il est donc logique de supposer que c'est dans l'état supérieur que λ et γ sont de signes contraires. En d'autres termes, on peut donc dire que dans l'état inférieur λ et γ sont de même signe (négatif), les niveaux 3 et 4 s'écartent linéairement en γN et il n'y a pas de perturbation localisée dans cet état mais simplement une interaction entre les niveaux 3 et 4 qui tend à diminuer lorsque N augmente. Dans l'état supérieur, les niveaux 3 et 4 se croisent avant $N = 15$ puisque nous n'observons pas de perturbation localisée



600 MHz
0,02 cm⁻¹



FIGURE 25 : Evolution en fonction de N de la perturbation hyperfine sur les raies de type 3 due au terme hors diagonal $\langle J \pm 1 | H_{hfs} | J \rangle$

après $N = 15$. La valeur positive relativement grande de γ tend à éloigner rapidement les niveaux 3 et 4 après le croisement donc à diminuer l'influence du terme hors diagonal et contribuer à l'évolution de l'écart des composantes hyperfines vers une structure régulière.

Deux remarques peuvent être faites : en premier lieu si notre hypothèse de travail est exacte, nous avons sous-estimé la valeur de γ' puisque nous l'avons calculée à partir de la distance séparant les raies de type 3 et 4 après le croisement des deux niveaux. On peut donc s'attendre à ce que γ' soit plus grand que 0.007 cm^{-1} .

Deuxièmement, nous pouvons noter que les croisements se produisent également entre les niveaux 2 et 5 d'une part et 1 et 6 d'autre part, mais ces croisements ne créent pas de perturbations localisées car, pour une valeur donnée de N , les valeurs de J diffèrent de 3 (niveaux 2 et 5) et de 5 (niveaux 1 et 6). Les termes diagonaux ne sont donc pas affectés par le terme non diagonal $\langle N, J | | N, J \pm 1 \rangle$. Par contre il est possible que les évolutions des niveaux en fonction de γ produisent d'autres croisements entre niveaux pour des grandes valeurs de N . La valeur élevée de λ dans les deux états justifie certainement le fait qu'un tel phénomène ne soit pas observé dans nos spectres.

Dans les tests que nous avons réalisés, nous n'avons fait varier que les paramètres λ' , γ' , b' et b'' pour ces deux derniers termes, nous avons gardé la valeur $\Delta b = -0.0128 \text{ cm}^{-1}$ et nous avons fait varier b' et b'' dans les limites de l'incertitude donnée par Baumann et al (3). Nous avons d'abord tenté de reproduire les raies pour les grandes valeurs de N et nous avons ajusté les paramètres de façon à respecter la structure des raies pour des valeurs plus basses de N .

Nous ne pouvons pas espérer une très grande précision de cette méthode, en effet les paramètres interagissent fortement et pour les faibles valeurs de N ($N < 20$), la proximité de la perturbation se traduit par une évolution trop rapide des écarts entre les raies hyperfines pour permettre d'ajuster de façon significative les paramètres.

La table 16 reproduit les écarts expérimentaux entre les composantes hyperfines des raies de la figure 25.

On observe un accord satisfaisant pour N compris entre 30 et 60 pour le jeu suivant de paramètres : $\lambda' = \lambda'' = -1.2(2) \text{ cm}^{-1}$, $\gamma' = 0.012(2) \text{ cm}^{-1}$, $\gamma'' = -0.003 \text{ cm}^{-1}$, $b' = -0.0085(4) \text{ cm}^{-1}$, $b'' = 0.0043(4) \text{ cm}^{-1}$. Nous estimons à 0.002 cm^{-1} l'incertitude sur les mesures, l'erreur expérimentale relative est donc plus faible sur les mesures de largeurs totales des raies que sur la mesure de l'écart entre les composantes.

On constate que l'incertitude sur les paramètres reste importante cependant nous pouvons noter que λ est nécessairement inférieur à -1 cm^{-1} dans les deux états, en effet, la valeur la plus basse possible pour γ' est 0.007 cm^{-1} et nous savons que cette valeur est sous-estimée, mais en choisissant cette valeur, il est nécessaire que λ soit inférieur à -1 cm^{-1} pour que le croisement des niveaux 3 et 4 de l'état supérieur ait lieu pour une valeur de N inférieure à 15. En prenant pour λ une valeur comprise entre -1.5 cm^{-1} et -1 cm^{-1} , une faible variation de γ permet d'obtenir des résultats pratiquement identiques dans tous les tests. Par contre si λ est plus grand que -1.5 cm^{-1} , la valeur de γ' devient telle que l'écart entre les termes diagonaux impose une augmentation de la valeur de b' supérieure à l'incertitude donnée par Baumann et al (3) pour permettre au terme hors diagonal $\langle N, J | | N, J \pm 1 \rangle$ de conserver une influence qui reproduise les structures hyperfines observées par les raies de type 3 et 4. Cette remarque doit être nuancée dans la mesure où nous savons que l'interaction spin-rotation est soumise à une distorsion centrifuge qui se fait d'autant plus sentir que N est grand.

Il faudrait pouvoir maintenant observer les raies de type 3 et 4 pour les valeurs de N inférieures à 15, Cheung, Hansen et Merer (17) ont observé, au cours de leur étude sur VO, que dans la zone de croisement la structure hyperfine est très fortement perturbée, la présence de raies supplémentaires pour lesquelles ΔF est différent de ΔJ permet d'effectuer des relations de combinaison qui donnent accès directement à la position relative des niveaux fins et hyperfins dans l'un et l'autre état. Cela suppose donc de reprendre l'étude expérimentale dans une zone spectrale très dense, proche de l'origine de la bande, en améliorant considérablement le rapport signal/bruit pour observer les extra raies dont l'intensité est souvent très faible.

La présence de perturbations dans les raies de type 3 et 4 pour les valeurs de N inférieures à 15 est d'autant plus vraisemblable que nous observons des variations très nettes d'intensité dans ces raies.

E - CONCLUSION

- - - - -

Pour conclure cette partie de notre travail sur l'analyse de la structure hyperfine, nous devons reconnaître qu'il reste un travail important à réaliser pour préciser les valeurs exactes des constantes de structure fine. Cependant il est satisfaisant de constater que nous avons trouvé une interprétation, compatible avec les résultats de Baumann et al (3), qui, même si elle reste approximative, rend compte de la structure hyperfine observée expérimentalement. Nous nous heurtons toujours à la difficulté de reproduire le spectre de rotation à l'aide d'un seul jeu de paramètres, cela est vraisemblablement dû au fait que les valeurs de λ sont grandes en valeur absolue devant les constantes de rotation B des deux états, ce qui nous place dans un cas de couplage intermédiaire entre le cas (a) et le cas (b) de Hund, situation pour laquelle l'aspect du spectre ne peut être assimilé à aucune des dispositions des niveaux d'énergie qui caractérisent les deux cas limites (a) et (b) de Hund.

PARTIE VI

CONCLUSION

A - INTERPRETATION DE LA VALEUR DES PARAMETRES DE

STRUCTURES FINE ET HYPERFINE

L'analyse rotationnelle de la transition $A^6\Sigma^+ - X^6\Sigma^+$ de MnS permet de faire des comparaisons avec MnO.

En premier lieu, nous devons rappeler que, par souci de simplification, nous avons appelé interactions spin-rotation et interaction spin-spin les interactions qui sont à l'origine de la structure fine des états $^6\Sigma^+$ de MnS. Or ces deux interactions sont en général très faibles et les paramètres γ et λ représentent en fait des interactions entre l'état $^6\Sigma^+$ et des états électroniques voisins (46) et des interactions spin-orbite de second ordre (47,48).

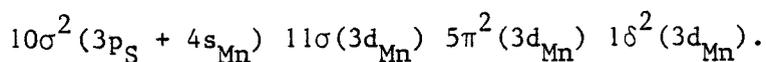
1) Le paramètre d'interaction spin-rotation γ

Bauschlicher et al (33,34) ont montré qu'en général les oxydes et sulfures des éléments de transition étaient caractérisés par une répartition assez semblable des électrons dans les configurations électroniques des états. Il est donc possible d'étendre à MnS les résultats théoriques obtenus sur MnO. Que ce soit pour MnO ou pour MnS, les paramètres γ des états A et X sont petits. Il est possible d'en donner une interprétation.

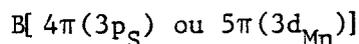
Dans le cas d'un état $^6\Sigma$, les perturbations du second ordre qui induisent une évolution des niveaux d'énergie dépendante en N due au paramètre γ , proviennent d'interactions avec des états $^6\Pi$ ou $^6\Sigma^-$ (9). Les interactions entre ces états proviennent du couplage entre le hamiltonien spin-orbite et le hamiltonien de rotation. Les éléments

de matrice correspondants doivent être construits à partir de configurations électroniques qui ne diffèrent que par une seule orbitale moléculaire centrée sur la même orbitale atomique (p ou d) pour les deux états (nous nous plaçons ici dans l'hypothèse du modèle de la pure précession).

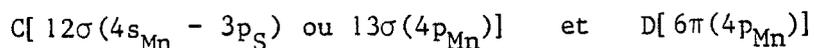
La configuration principale de l'état $X^6\Sigma^+$ de MnS est :



Cette configuration ne donne pas naissance à des états $^6\Sigma^-$. Donc tous les états $^6\Sigma^-$ susceptibles d'interagir avec l'état $X^6\Sigma^+$ doivent provenir des configurations obtenues par une monoexcitation à partir d'une orbitale de l'un des deux groupes suivants :



vers les deux groupes :

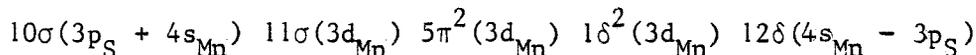


Les monoexcitations considérées correspondent à un saut d'un électron de valence vers les orbitales virtuelles les plus basses ou éventuellement, pour l'état $A^6\Sigma^+$, à une réorganisation interne de la distribution des électrons dans les orbitales occupées.

Seules les monoexcitations $A \rightarrow C$ et $C \rightarrow D$ donnent une interaction du second ordre importante. Des monoexcitations $A \rightarrow D$ ou $B \rightarrow C$ se traduisent par des éléments de matrice hors diagonaux très faibles. Les états $^6\Pi$ sont eux obtenus à partir d'excitations d'une orbitale du groupe A vers le groupe D ou du groupe B vers le groupe C. Il est évident que ces excitations ne correspondent pas à deux orbitales moléculaires centrées sur la même orbitale atomique. Par conséquent, nous pouvons supposer que la contribution des états $^6\Sigma$ ou $^6\Pi$ au paramètre γ

de l'état fondamental est petite.

Nous pouvons reprendre un raisonnement du même type pour l'état $A^6\Sigma^+$. La configuration principale de l'état $A^6\Sigma^+$ de MnS est :



Là encore aucun état ${}^6\Pi$ ou ${}^6\Sigma^-$ provenant d'une monoexcitation à partir d'une orbitale de valence vers une orbitale virtuelle ne peut induire une interaction importante avec l'état $A^6\Sigma^+$ puisque les orbitales moléculaires associées à ces états ne sont pas centrées sur la même orbitale atomique.

Nous devons aussi considérer ce qui se produit lorsque la distribution électronique est modifiée entre les orbitales de valence elles-mêmes. Lors de ces réorganisations, des interactions importantes peuvent se produire avec des états ${}^6\Pi$ provenant d'excitations $11\sigma \rightarrow 5\pi$, $5\pi \rightarrow 11\sigma$, $5\pi \rightarrow 1\delta$ et $1\delta \rightarrow 5\pi$ car toutes ces orbitales moléculaires sont centrées sur la même orbitale atomique $3d_{Mn}$. Cependant si nous considérons (4) que l'orbitale 11σ est légèrement moins stable que l'orbitale 5π , les états ${}^6\Pi$ provenant des configurations $(10\sigma(11\sigma)^0 5\pi^3 1\delta^2 12\sigma)$ et $(10\sigma 11\sigma^2 5\pi 1\delta^2 12\sigma)$ doivent être respectivement situés au dessous et au dessus de l'état $A^6\Sigma^+$ et leurs effets doivent en principe se compenser, ce qui se traduit par une valeur petite de γ' . Le même argument peut être développé pour les excitations entre les orbitales 5π et 1δ ($5\pi \rightarrow 1\delta$ et $1\delta \rightarrow 5\pi$).

Ces considérations, valables pour MnO (rappelons que dans les deux états A et X de MnO, γ et γ'' sont pratiquement égaux à -0.002 cm^{-1}), doivent être nuancées dans le cas de MnS. Nous avons en effet constaté que la valeur de γ' est voisine de 0.012 cm^{-1} . Cette valeur est faible, surtout si on la compare à λ , mais elle est nettement différente de γ'' . Il est logique de penser que si l'état B situé à 3500 cm^{-1} au dessus de l'état A est un état ${}^6\Pi$, une interaction existe entre les états A et B. Cependant si on se place dans l'hypothèse de la pure précession centrée sur l'orbitale $3d_{Mn}$, un calcul grossier de γ' donne $0,3 \text{ cm}^{-1}$, valeur nettement plus élevée que la valeur expérimentale. On peut donc

en conclure que les considérations théoriques faites au sujet de MnO, et reprises ici pour MnS traduisent correctement les ordres de grandeur des paramètres γ .

2) Le paramètre d'interaction spin-spin λ

Le paramètre λ est composé d'une contribution directe : le couplage spin-spin et d'une contribution indirecte : le couplage spin-orbite, la seconde contribution étant en générale plus importante que la première (47,48). Les expériences de résonance de spin électronique réalisées par Baumann et al (3) suggèrent que $|\lambda''|$ est plus grand que 1 cm^{-1} et ces auteurs suggèrent que λ'' peut être beaucoup plus grand que 1 cm^{-1} dans la mesure où la constante de couplage spin-orbite de l'état fondamental du soufre (-188 cm^{-1}) est deux fois plus grande que celle de l'oxygène (-74 cm^{-1}). Or l'étude expérimentale montre qu'en fait λ' et λ'' sont du même ordre de grandeur (1 cm^{-1}) dans MnO et MnS. Ceci confirme que les états électroniques des composés du manganèse ont des structures électroniques moléculaires très voisines des structures atomiques des états du manganèse (4) puisque les atomes d'oxygène et de soufre ne paraissent pas avoir d'influence sur le paramètre λ lorsqu'ils se combinent au manganèse.

3) Les paramètres de structure hyperfine

L'interaction hyperfine est une interaction magnétique entre le moment magnétique de l'électron célibataire et le noyau nucléaire. Une orbitale s ne s'annule pas sur le noyau et l'électron peut s'approcher très près du noyau, il n'est donc plus correct de considérer celui-ci comme un dipôle magnétique ponctuel (49). Une interaction magnétique entre un jeu : l'interaction de contact de Fermi.

En connaissant les termes de contact de Fermi pour une molécule il est possible d'en tirer des informations sur les configurations électroniques, la contribution à la liaison chimique de différentes

orbitales moléculaires, ainsi que le remplissage de ces derniers par les électrons.

Les constantes b_F qui représentent le terme de contact de Fermi des états inférieurs de MnO et MnS ont été interprétées par Ferrante et al (36) et Baumann et al (3) à partir des résultats obtenus dans leurs expériences de résonance de spin électronique. Leurs travaux montrent que le terme de contact de Fermi ($b_F = b + 1/3 c$) décroît de 0.0137 cm^{-1} à 0.0032 cm^{-1} en passant de MnO à MnS. Comme le terme de contact de Fermi représente principalement la contribution des électrons s, on peut dire que l'orbitale $4s\sigma$ est nettement plus centrée sur le manganèse dans MnO que dans MnS. Le caractère liant de l'orbitale $4s\sigma$ s'accroît et il se produit une augmentation de la covalence dans la liaison chimique lorsque l'on passe de MnO à MnS. Baumann et al (3) estiment que le pourcentage du caractère s a diminué de 50 % en passant de MnO à MnS.

L'interprétation des constantes des états supérieurs des transitions de MnO et de MnS est plus délicate. En effet chacune des configurations $8\sigma(9\sigma 4\pi^2 1\delta^2)10\sigma$ pour MnO et $10\sigma(11\sigma 5\pi^2 1\delta^2)12\sigma$ pour MnS ne fournissent pas moins de six états électroniques de symétrie $6\Sigma^+$. L'un de ces états est l'état supérieur de la transition A-X. Il semble hasardeux donc de déterminer, même approximativement, (comme pour l'état fondamental), les coefficients de la combinaison linéaire de déterminants correspondant à cet état A. Dans MnO et MnS, le terme de contact de Fermi b_F est négatif pour l'état $A 6\Sigma^+$. Cela est relativement peu fréquent mais on observe des valeurs négatives de b_F dans des états excités de composés d'éléments de transition (exemple : VO (17), CuO (50)). Comme le montre le calcul réalisé par Appelblad et al (50) dans le cas de l'état $A 2\Sigma^-$ de CuO, en présence d'une représentation à plusieurs déterminants, il est possible de trouver un coefficient b_F négatif. Le signe négatif est en effet fonction du nombre relatif de spins positifs et négatifs des électrons dans la configuration électronique utilisée dans le calcul. Notons cependant que la configuration qu'ils ont choisie pour représenter l'état considéré ($A 2\Sigma^-$) ne comporte que deux orbitales ouvertes alors que dans le cas de l'état $A 6\Sigma^+$ de MnO et de MnS, les configurations électroniques comportent cinq orbitales ouvertes.

B - CONCLUSION

L'analyse de la transition $A^6\Sigma^+ - X^6\Sigma^+$ de MnS n'a pu être menée à bien que grâce aux possibilités offertes par le laser continu monomode.

La complexité du spectre expérimental nous a conduit à utiliser la spectroscopie de fluorescence intermodulée pour résoudre la structure fine du spectre, alors qu'en général la spectroscopie d'excitation est suffisante. Il est en effet peu fréquent que la structure des raies de rotation soit autant effectuée par la structure hyperfine. Cela n'est sensible que dans les spectres des molécules de haute multiplicité. Le nombre de branches des spectres se traduit par des recouvrements pouvant conduire à une identification erronée des raies de rotation.

Compte-tenu de la faible intensité du signal détecté, la spectroscopie de fluorescence intermodulée nous a conduit à optimiser les conditions de fonctionnement de la source de Broïda afin d'éliminer les sources de bruit et d'instabilité.

En général, la spectroscopie de fluorescence intermodulée appliquée à l'étude de la structure hyperfine consiste à enregistrer un certain nombre de raies isolées les unes des autres. Dans le cas de MnS, nous avons dû enregistrer 70 cm^{-1} de la bande 0-1. Bien que le spectre comporte douze branches, nous avons enregistré des zones sans raies pour réaliser la continuité du spectre surtout dans la zone des grandes valeurs de N. Cette méthode systématique d'enregistrement d'un spectre sans élargissement Doppler est la seule possible dans notre cas, pour analyser les perturbations rotationnelles qui nous avaient complètement échappé lors de l'étude des spectres d'excitation. Le seul inconvénient de la méthode est la "dimension matérielle" du spectre, l'enregistrement des 70 cm^{-1} de la bande 0-1 mesure 35 mètres et suivre l'évolution d'une perturbation rotationnelle dans ces conditions est particulièrement laborieux.

L'emploi systématique de cette technique n'est donc pas toujours indispensable et les spectroscopies d'excitation laser et d'émission classique ont permis d'analyser les bandes 0-3 et 0-0 dans des conditions satisfaisantes.

Notre analyse de la structure fine a apporté un certain nombre de renseignements mais laisse encore quelques incertitudes quant à la valeur précise des paramètres λ et γ . Paradoxalement notre connaissance des constantes de structure hyperfine est meilleure que celle des constantes de structure fine. La raison en est certainement la valeur relative des constantes B et λ . Les limites sont très larges puisque dans la transition $B^4\Sigma-X^4\Sigma$ de NbO (51) les valeurs respectives de λ et B sont dans les états proches de 16 cm^{-1} et $0,4 \text{ cm}^{-1}$.

L'interaction entre les structures fines et hyperfines mise en évidence dans les raies de type 3 et 4 montre que nous nous trouvons vraisemblablement dans un cas de couplage intermédiaire entre le cas (a) et (b) de Hund. En général, une telle situation intermédiaire est évolutive, lorsque N est petit le cas de couplage (a) s'applique et une évolution vers le cas (b) se produit lorsque N augmente. Le fait que nous ne retrouvions pas à N élevé (~ 70) une disposition des raies de rotation en accord avec le formalisme du cas (b) de Hund laisse supposer la présence d'un paramètre de structure fine d'ordre supérieur que nous ne pouvons pas calculer dans la mesure où l'incertitude sur les valeurs de γ et λ sont trop importantes.

Cheung et al (17) ont montré qu'en plus des perturbations localisées lorsque les niveaux 3 et 4 se croisent on doit observer des raies Q dont l'intensité en J^{-1} (Table 6) n'est pas nulle dans les basses valeurs de J. Ces raies supplémentaires quand elles sont observées permettent de calculer directement les valeurs de γ et λ dans les états de la transition à partir de relations de combinaisons.

Cette étude suppose de réaliser de nouveaux enregistrements dans la zone proche de l'origine en améliorant les conditions expérimentales. L'idéal serait d'enregistrer les raies P (N entre 0 et 15) en éliminant les raies R (N entre 20 et 35), cela est en principe possible en combinant la spectroscopie de fluorescence intermodulée et la spectroscopie de fluorescence dispersée. Les tentatives faites sur CaBr (44) se sont révélées infructueuses, le signal étant considérablement réduit par le passage à travers le monochromateur. De plus la recherche d'extra raies ou de raies Q d'intensité faible ne peut être réalisée que si l'on est certain de l'absence totale de raies R, or nous avons vu (figure 16)

qu'il est difficile de s'affranchir des phénomènes de peuplement par collision.

Notre travail a en outre confirmé la présence d'une seconde transition située à $22\,300\text{ cm}^{-1}$. Cette région spectrale est maintenant directement accessible par le laser à colorant du laboratoire. La fluorescence de cette transition est faible mais certainement suffisante pour réaliser des spectres d'excitation. L'analyse de cette transition Π - Σ dans laquelle on doit observer des branches R, P et Q devrait permettre de lever les incertitudes qui subsistent sur λ et γ .

REFERENCES

- (1) - A. MONJAZEB et H. MOHAN
Spectrosc. Letters 6 (3), 143 (1973).
- (2) - M. BIRON, H. BOULET et J. RUAMPS
C.R. Acad. Sc. Paris 278B, 835 (1974).
- (3) - C.A. BAUMANN, R.J. VAN ZEE et W. WELTNER Jr.
J. Phys. Chem. 86, 5084 (1982).
- (4) - B. PINCHEMEL et J. SCHAMPS
Chem. Phys. 18, 481 (1976).
- (5) - B. PINCHEMEL et J. SCHAMPS
Can. J. Phys. 53, 431 (1975).
- (6) - R.M. GORDON et A.J. MERER
Can. J. Phys. 58, 642 (1980).
- (7) - M.S. SOREM et A.L. SCHAWLOW
Optics Comm. 5 (3), 148 (1972).
G. BORDE
C.R. Acad. Sc. Paris 271B, 371 (1970).
- (8) - J.B. WEST, R.S. BRADFORD, J.D. EVERSOLE et C.R. JONES
Rev. Sci. Instrum. 46 (2), 164 (1975).
- (9) - B. PINCHEMEL
Thèse de Doctorat d'Etat (1980).

- (10) - M. CHATELET et R. GUIHAUME
"Chimie Expérimentale", Armand Colin, Paris (1972).
- (11) - P.F. BERNATH, R.W. FIELD, B. PINCHEMEL, Y. LEFEBVRE et J. SCHAMPS
J. Mol. Spectrosc. 88, 175 (1981).
- (12) - M. DULICK
Ph. D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology,
Cambridge, M.A. (1982).
- (13) - S. GERSTENKORN et P. LUC
"Atlas du Spectre d'Absorption de la Molécule d'Iode",
Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, France (1978).
- (14) - P. TOSCHEK
Colloques Internationaux du C.N.R.S. n° 217, "Méthodes de
Spectroscopie sans Largeur Doppler de Niveaux Excités des
Systèmes Moléculaires Simples".
- (15) - P.F. BERNATH, B. PINCHEMEL et R.W. FIELD
J. Chem. Phys. 74 (10), 5508 (1981).
- (16) - P.F. BERNATH, P.G. CUMMINS et R.W. FIELD
Chem. Phys. Lett. 70, 618 (1980).
- (17) - A.S.C. CHEUNG, R.C. HANSEN et A.J. MERER
J. Mol. Spectrosc. 91, 165 (1982).
- (18) - G. HERZBERG
"Spectra of Diatomic Molecules", D. Van Nostrand Company Inc.,
New York (1950).
- (19) - J.M. BROWN, I. KOPP, C. MALMBERG et B. RYDH
Phys. Scripta 17, 55 (1978).
- I. KOPP et J.T. HOUGEN
Can. J. Phys. 45, 2581 (1967).
- J.M. BROWN, J.T. HOUGEN, K.P. HUBER, J.W.C. JOHNS, I. KOPP,
H. LEFEBVRE-BRION, A. MERER, D.A. RAMSAY, J. ROSTAS et R.N. ZARE
J. Mol. Spectrosc. 55, 500 (1975).

- (20) - K. SURYANARAYANA RAO
Indian J. Phys. 26, 47 (1949).
- (21) - J.H. VAN VLECK
Rev. Mod. Phys. 23, 313 (1951).
- (22) - C.H. TOWNES et A.L. SCHAWLOW
"Microwave Spectroscopy", Mc. Graw-Hill, New York (1955).
- (23) - D.M. BRINK et G.R. SATCHER
"Angular Momentum", reprinted (1975).
- (24) - A.R. EDMONDS
"Angular Momentum in Quantum Mechanics", Princeton University Press, Princeton, 3^{ème} impression (1974).
- (25) - I. KOVACS
Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae 48 (2-3), 323 (1980).
- (26) - J.M. BROWN et D.J. MILTON
Mol. Phys. 31 (2), 409 (1976).
- (27) - R.A. FROSCH et H.M. FOLEY
Phys. Rev. 88, 6, 1337 (1952).
- (28) - T.M. DUNN
"Molecular Spectroscopy : Modern Research", Vol. I (Eds. K. Narahari RAO et C. Weldon MATHEWS), Academic Press, New York, p. 231 (1972).
- (29) - A. ADAMS, W. KLEMPERER et T.M. DUNN
Can. J. Phys. 46, 2213 (1968).
- (30) - P.H. KASAI et W. WELTNER Jr.
J. Chem. Phys. 43, 2553 (1965).

- (31) - M. MIZUSHIMA
"The Theory of Rotating Diatomic Molecules", Wiley, New York
(1975).
- (32) - K.P. HUBER et G. HERZBERG
"Molecular Spectra and Molecular Structure - IV : Constants
of Diatomic Molecules", Van Nostrand Reenhold Company,
New York (1979).
- (33) - C.W. BAUSCHLICHER Jr. et S.R. LANGHOFF
Chem. Phys. Lett. 126, 2, 163 (1986).
- (34) - C.W. BAUSCHLICHER Jr.
Chem. Phys. 93, 399 (1985).
- (35) - S.R. LANGHOFF et C.W. BAUSCHLICHER Jr.
Chem. Phys. Lett. 124 (3), 241 (1986).
- (36) - R.F. FERRANTE, J.L. WILKENS, W.R.M. GRAHAM et W. WELTNER Jr.
J. Chem. Phys. 67 (12), 5904 (1977).
- (37) - B. KLEMAN et U. UHLER
Can. J. Phys. 37, 537 (1959).
- (38) - S. O'CONNOR
Proc. R.I.A., 65A, 95 (1967).
- (39) - I. KOVACS
"Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules",
A. HILGER, Londres (1969).
- (40) - R.N. ZARE, A.L. SCHMELTEKOPF, W.J. HANOP et D.L. ALBRITTON
J. Mol. Spectrosc. 46, 37 (1973).
- (41) - R.C. STERN, R.H. GAMMON, M.E. LESK, R.S. FREUND et W.A. KLEMPERER
J. Chem. Phys. 52, 3467 (1970).

- (42) - A.J. KOTLAR
Ph. D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology,
Cambridge, M.A. (1978).
A.J. KOTLAR, R.W. FIELD, J.I. STEINFELD et J. COXON
J. Mol. Spectrosc. 80, 86 (1980).
- (43) - S. GERSTENKORN et P. LUC
Rev. Phys. Appl. 14, 791 (1979).
- (44) - P.F. BERNATH, B. PINCHEMEL et R.W. FIELD
J. Chem. Phys. 74 (10), 5508 (1981).
- (45) - R.F. CURL
Mol. Phys. 9, 585 (1965).
- (46) - M. TINKHAM et M.W.P. STRANDBERG
Phys. Rev. 97, 937 (1955).
- (47) - S.R. LANGHOFF
J. Chem. Phys. 61, 1708 (1974).
- (48) - I. KOVACS
Phys. Rev. 128, 663 (1962).
- (49) - P.W. ATKINS
"Physical Chemistry", seconde édition, Oxford University
Press, Walton Street, Oxford OX2 6DP, p. 640 (1982).
- (50) - O. APPELBLAD, I. RENHORN, M. DULICK, M.R. PURNELL et J.M. BROWN
Phys. Scripta 28, 539 (1983).
- (51) - G. CHEVAL, J.L. FEMENIAS, A.J. MERER, U. SASSENBERG et J. VERGES
Communication au 9ème Colloque sur la Spectroscopie Moléculaire à Haute Résolution, Riccione, Italie, (1985).

Annexes

ANNEXE 1



CALCUL DES ELEMENTS DE MATRICE DE L'INTERACTION QUADRIPOLAIRE ELECTRIQUE

Le Hamiltonien caractérisant l'interaction quadripolaire électrique est :

$$H_q = \frac{eQq (3I_z^2 - I^2)}{4I (2I - 1)}$$

Les éléments de matrice dans la base du cas $b_{\beta J} |NSJIF\rangle$ sont :

$$\begin{aligned} \langle N'SJ'IF | H_{\text{quadropole}} | NSJIF \rangle = \\ \frac{1}{4} eQq \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -I & 0 & I \end{pmatrix}^{-1} (-1)^{J+I+F} \begin{Bmatrix} F & I & J' \\ 2 & J & I \end{Bmatrix} (-1)^{N'+S+J} [(2J+1) \\ \times (2J'+1)(2N+1)(2N'+1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} S & N' & J' \\ 2 & J & N \end{Bmatrix} (-1)^{N'} \begin{pmatrix} N' & 2 & N \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} . \end{aligned}$$

Après calcul on obtient pour les éléments diagonaux et sachant que les notations F_1, \dots, F_6 se réfèrent aux 6 niveaux fins du ${}^6\Sigma^+$:

$$F_1(J = N + \frac{5}{2}) : - \frac{eQq \times N}{2I(2I-1)(N+2)(2N+5)(2N+3)}$$

$$F_6(J = N - \frac{5}{2}) : - \frac{eQq \times (N+1)}{2I(2I-1)(2N-3)(N-1)(2N-1)}$$

$$F_2(J = N + \frac{3}{2}) : - \frac{eQq \times (2N^2 + 5N - 15)}{2I(2I-1)(N+1)(2N+5)(2N+3)^2}$$

$$F_5(J = N - \frac{3}{2}) : - \frac{eQq [2N^2 - N - 18] \times}{2I(2I-1)N(2N-3)(2N-1)^2}$$

$$F_3(J = N + \frac{1}{2}) : - \frac{eQq [4N^4 + 12N^3 - 43N^2 - 78N + 108] \times}{2I(2I-1)N(2N+1)(2N+3)^2(N+2)(2N-1)}$$

$$F_4(J = N - \frac{1}{2}) : - \frac{eQq [4N^4 + 4N^3 - 55N^2 - 28N + 135] \times}{2I(2I-1)(N-1)(2N-1)^2(2N+1)(N+1)(2N+3)}$$

avec $\chi = \frac{3}{4} c(c+1) - I(I+1) J(J+1)$

$c = F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)$

on obtient aussi les termes hors diagonaux :

$$\langle N-2, SJIF | H_{\text{quad.}} | NSJIF \rangle = \frac{eQq \times \chi}{4I(2I-1)(2J-1)(2J+3)} \times \frac{A_1}{J(J+1)(2N-1)}$$

avec

$$A_1 = \left[\frac{(J+N+\frac{5}{2})(J+N+\frac{7}{2})(J+N-\frac{7}{2})(J+N-\frac{5}{2})(N-J+\frac{3}{2})(N-J+\frac{5}{2})(J-N+\frac{7}{2})(J-N+\frac{9}{2})}{(2N+1)(2N-3)} \right]^{1/2}$$

$$\langle N, J-1, F | H_{\text{quad.}} | NJF \rangle = - \frac{3eQq f(F, I, J) f(N, S, J)}{8I(2I-1)(J-1)(2J-1)(J+1)(2N-1)(2N+3)} \times$$

$$\left[\frac{(F+I+J+1)(I+J-F)(F-I+J)(F+I-J+1)(N+J-\frac{5}{2})(J-N+\frac{5}{2})(N+J-\frac{7}{2})(N-J+\frac{7}{2})}{J(2J+1)} \right]^{1/2}$$

$$\langle N-2, J+1, F | H_{\text{quad.}} | NJF \rangle = - \frac{3eQq f(F, I, J+1)}{8I(2I-1)J(2J+3)(2J+4)(2N-1)} \times$$

$$\left[\frac{(F+I+J+2)(I+J-F+1)(F-I+J+1)(F+I-J)(J+N+\frac{7}{2})(J+N-\frac{5}{2})(N-J+\frac{1}{2})(N-J+\frac{3}{2})(N-J+\frac{5}{2})}{(2J+1)(2J+2)(2N+1)(2N-3)} \dots \right]$$

$$\left[\frac{(J-N+\frac{7}{2})(J-N+\frac{9}{2})(J-N+\frac{11}{2})}{J(2J+1)} \right]^{1/2}$$

$$\langle N-2, J-1, F | H_{\text{quad.}} | NJF \rangle = \frac{3eQq f(F, I, J)}{8I(2I-1)(2N-1)(2J-2)J(2J+2)} \times$$

$$A_2 \times [(F+I+J+1)(I+J-F)(F-I+J)(F+I-J+1)]^{1/2}$$

$$\text{avec : } f(a, b, c) = (a+b+1)(a-b)-c^2+1$$

et

$$A_2 = \left[\frac{(J+N+\frac{3}{2})(J+N+\frac{5}{2})(J+N+\frac{7}{2})(J+N-\frac{9}{2})(J+N-\frac{7}{2})(J+N-\frac{5}{2})(N-J+\frac{5}{2})(J-N+\frac{7}{2})}{(2J-1)(2J+1)(2N+1)(2N-3)} \right]^{1/2}$$

ANNEXE 2

SYMBOLES 9 J DE WIGNER CORRIGES PAR CHEUNG, HENSEN ET MERER (17)
NECESSAIRES POUR LE CALCUL DE L'INTERACTION DIPOLAIRE IS

$$\begin{pmatrix} N & N & 2 \\ S & S & 1 \\ J & J & 1 \end{pmatrix} = \frac{3X(NSJ)X(NJS) + 2X(SJN)N(N+1)}{[30(2N-1)2N(2N+1)(2N+2)(2N+3) \cdot S(S+1)(2S+1) \cdot J(J+1)(2J+1)]^{1/2}}$$

où $X(abc) = a(a+1) + b(b+1) - c(c+1)$

$$\begin{pmatrix} N & N & 2 \\ S & S & 1 \\ J-1 & J & 1 \end{pmatrix} = - \frac{[N(N+1) + 3S(S+1) - 3J^2][(N+J-S)(N+S-J+1)(J+S-N)(J+S+N+1)]^{1/2}}{[15(2N-1)2N(2N+1)(2N+2)(2N+3) \cdot S(S+1)(2S+1) \cdot (2J-1)2J(2J+1)]^{1/2}}$$

$$\begin{pmatrix} N-2 & N & 2 \\ S & S & 1 \\ J+1 & J & 1 \end{pmatrix} = - \frac{[(J+S+N+1)(N+S-J)(N+J-S)(J+S-N+1)(N+S-J-2)(N+S-J-1)(J+S-N+2)(J+S-N+3)]^{1/2}}{[10(2N-3)(2N-2)(2N-1)2N(2N+1) \cdot S(S+1)(2S+1) \cdot (2J+1)(2J+2)(2J+3)]^{1/2}}$$

$$\begin{pmatrix} N-2 & N & 2 \\ S & S & 1 \\ J & J & 1 \end{pmatrix} = - \frac{[(J+S+N+1)(N+S-J)(N+J-S)(J+S-N+1)(N+S+J)(N+J-S-1)(N+S-J-1)(J+S-N+2)]^{1/2}}{[20(2N-3)(2N-2)(2N-1)2N(2N+1) \cdot S(S+1)(2S+1) \cdot J(J+1)(2J+1)]^{1/2}}$$

$$\begin{pmatrix} N-2 & N & 2 \\ S & S & 1 \\ J-1 & J & 1 \end{pmatrix} = - \frac{[(J+S+N+1)(N+S-J)(N+J-S)(J+S-N+1)(N+S+J)(N+J-S-1)(N+S+J-1)(N+J-S-2)]^{1/2}}{[10(2N-3)(2N-2)(2N-1)2N(2N+1) \cdot S(S+1)(2S+1) \cdot (2J-1)2J(2J+1)]^{1/2}}$$

$$\begin{pmatrix} N & N & 2 \\ S & S & 3 \\ J & J & 1 \end{pmatrix} = \frac{12\{2X(JSN)X(SNJ)[5N(N+1)-2] + 2X(NJS)S(S+1)[2X(SNJ)-1] - 5X(NJS)X(SNJ)X(JSN) - 4X(SNJ)J(J+1) - 4X(JSN)N(N+1)S(S+1)\}}{[105(2N-1)2N(2N+1)(2N+2)(2N+3) \cdot 2J(2J+1)(2J+2) \cdot (2S-2)(2S-1)2S(2S+1)(2S+2)(2S+3)(2S+4)]^{1/2}}$$

où $X(abc) = a(a+1) + b(b+1) - c(c+1)$

$$\begin{pmatrix} N & N & 2 \\ S & S & 3 \\ J-1 & J & 1 \end{pmatrix} = \frac{2[6(N+S+J+1)(J+S-N)(N+J-S)(N+S-J+1)]^{1/2}}{[35(2N-1)2N(2N+1)(2N+2)(2N+3) \cdot (2J-1)2J(2J+1) \cdot (2S-2)(2S-1)2S(2S+1)(2S+2)(2S+3)(2S+4)]^{1/2}} \\ \times \{ [5N(N+1) + S(S+1) - 5(J-1)(J+1) - 13/2][N(N+1) + S(S+1) \\ - (J-1)(J+1) - 3/2] - 4N(N+1)S(S+1) + 3(J-1/2)(J+1/2) \}$$

$$\begin{pmatrix} N-2 & N & 2 \\ S & S & 3 \\ J & J & 1 \end{pmatrix} = \frac{4[(N+S+J)(N+S+J+1)(N+S-J)(N+S-J-1)(N+J-S-1)(N+J-S)(J+S-N+1)(J+S-N+2)]^{1/2}}{[70(2N-3)(2N-2)(2N-1)2N(2N+1) \cdot 2J(2J+1)(2J+2) \cdot (2S-2)(2S-1)2S(2S+1)(2S+2)(2S+3)(2S+4)]^{1/2}} \\ \times [5J(J+1) - 5N(N+1) + S(S+1) + 2(5N-1)]$$

$$\begin{pmatrix} N-2 & N & 2 \\ S & S & 3 \\ J-1 & J & 1 \end{pmatrix} = - \frac{2[(N+S+J)(N+S+J+1)(N+S+J-1)(N+J-S-2)(N+J-S-1)(N+J-S)(N+S-J)(J+S-N+1)]^{1/2}}{[35(2N-3)(2N-2)(2N-1)2N(2N+1) \cdot (2J-1)2J(2J+1) \cdot (2S-2)(2S-1)2S(2S+1)(2S+2)(2S+3)(2S+4)]^{1/2}} \\ \times [5J(J+1) + 5N(N+1) - S(S+1) - 10N(J+1) + 2]$$

$$\begin{pmatrix} N-2 & N & 2 \\ S & S & 3 \\ J+1 & J & 1 \end{pmatrix} = - \frac{2[(J+S-N+3)(J+S-N+2)(J+S-N+1)(N+S-J)(N+J-S)(N+J+S+1)(N+S-J-2)(N+S-J-1)]^{1/2}}{[35(2N-3)(2N-2)(2N-1)2N(2N+1) \cdot (2J+1)(2J+2)(2J+3) \cdot (2S-2)(2S-1)2S(2S+1)(2S+2)(2S+3)(2S+4)]^{1/2}} \\ \times [5J(J+1) + 5N(N+1) - S(S+1) + 10NJ + 2]$$



R E S U M E

L'étude de la transition électronique $A^6\Sigma^+ - X^6\Sigma^+$ du sulfure de manganèse MnS, dont les bandes de vibration s'étendent de 625 nm à 500 nm, a été réalisée à l'aide de différentes techniques expérimentales utilisant un laser à colorant continu monomode : spectroscopie d'excitation, spectroscopie de fluorescence dispersée et spectroscopie d'absorption saturée.

Cette dernière technique qui permet de s'affranchir de l'élargissement Doppler des raies a permis l'observation des douze branches de la bande 0-1 et des six composantes hyperfines de chaque raie de rotation.

L'analyse de la bande 0-1 a été faite en traitant les données expérimentales par un programme de calcul statistique à partir des matrices des états électroniques. Dans les états de multiplicité élevée, il n'est pas possible de traiter séparément la structure fine (interactions spin-spin et spin-rotation) et la structure hyperfine (interactions entre le spin nucléaire du noyau du manganèse et le spin des électrons). Ceci se traduit par des interactions entre niveaux de parités différentes mises en évidence par des perturbations de la structure hyperfine de certaines raies du spectre.

La qualité des spectres expérimentaux nous a également permis d'observer des perturbations de la structure rotationnelle de la bande 0-1 qui proviennent d'une interaction entre l'état supérieur de la transition et un autre état dont nous avons pu calculer la constante de rotation B' .

Nous avons également confirmé la présence d'une seconde transition de MnS vers 440 nm mettant en jeu l'état fondamental $X^6\Sigma^+$ de MnS.

M O T S - C L E S



Spectroscopie-laser - Sulfure de Manganèse -

Molécule Diatomique - Structure Hyperfine -

Haute Multiplicité Electronique -

Fluorescence Intermodulée