



HAL
open science

Comparaison du spectre expérimental de luminescence du tétrachloromanganate II de pyridinium à très basse température avec les spectres calculés par la méthode semi-classique et par un calcul quantique

F. Lignou

► **To cite this version:**

F. Lignou. Comparaison du spectre expérimental de luminescence du tétrachloromanganate II de pyridinium à très basse température avec les spectres calculés par la méthode semi-classique et par un calcul quantique. *Journal de Physique*, 1977, 38 (11), pp.1435-1441. 10.1051/jphys:0197700380110143500 . jpa-00208716

HAL Id: jpa-00208716

<https://hal.science/jpa-00208716>

Submitted on 4 Feb 2008

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

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

Classification
 Physics Abstracts
 78.60

COMPARAISON DU SPECTRE EXPÉRIMENTAL DE LUMINESCENCE DU TÉTRACHLOROMANGANATE II DE PYRIDINIUM A TRÈS BASSE TEMPÉRATURE AVEC LES SPECTRES CALCULÉS PAR LA MÉTHODE SEMI-CLASSIQUE ET PAR UN CALCUL QUANTIQUE

F. LIGNOU

Laboratoire de Luminescence, Faculté des Sciences, 86022 Poitiers Cedex, France

(Reçu le 11 février 1977, révisé le 9 mai 1977, accepté le 5 juillet 1977)

Résumé. — Nous avons calculé le spectre d'émission du complexe $(C_5H_6N)_2MnCl_4$ à très basse température dans le modèle des courbes de configuration paraboliques. Nous avons fait un calcul totalement quantique et un calcul semi-classique (en traitant classiquement l'état fondamental). Nous avons obtenu les paramètres des courbes de configuration en ajustant les résultats obtenus par ces deux méthodes. Le calcul quantique s'accorde difficilement avec l'expérience (valeurs optimums : $\nu_f = 165 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_e = 154 \text{ cm}^{-1}$); le calcul semi-classique est nettement plus satisfaisant et donne $\nu_e = \nu_f = 195 \text{ cm}^{-1}$.

Abstract. — We have calculated the emission spectrum of $(C_5H_6N)_2MnCl_4$ at very low temperature with the configurational coordinate model, using parabolic curves. We have made a quantum-mechanical calculation and a semi-classical approximation (with a classical treatment of the ground state). Comparing the calculated results and experimental spectrum, we have obtained the parameters of the configuration curves. The quantum mechanical calculation agrees with experiment (optimum values $\nu_f = 165 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_e = 154 \text{ cm}^{-1}$). The semi-classical calculation is clearly more satisfactory and gives $\nu_e = \nu_f = 195 \text{ cm}^{-1}$.

1. **Spectre expérimental.** — Nous donnons figure 1, la courbe $G = I_\lambda \lambda^6$ en fonction de $1/\lambda$ obtenue à 4,2 K; λ est la longueur d'onde et I_λ est l'intensité énergétique par intervalle unité de longueur d'onde. Le maximum de $G(1/\lambda)$ est obtenu pour $1/\lambda_M = 19\,060 \text{ cm}^{-1}$. R. Beserman, G et D. Curie ont trouvé que la raie à zéro phonon était à $20\,136 \text{ cm}^{-1}$ [1]. Le maximum d'absorption de fréquence minimale est à $21\,200 \text{ cm}^{-1}$ [2]. Nous traçons figure 2 la courbe $\text{Log } G(1/\lambda)$ avec des +.

Appelons $1/\lambda_1$ et $1/\lambda_2$ les deux nombres d'onde qui correspondent à la même valeur de G :

$$G\left(\frac{1}{\lambda_1}\right) = G\left(\frac{1}{\lambda_2}\right).$$

Nous traçons le diamètre de $\text{Log } G$ c'est-à-dire la courbe $\text{Log } G$ en fonction de $1/2(1/\lambda_1 + 1/\lambda_2)$ représentée par des \odot .

C'est une droite de pente $\boxed{m = 102,5 \mu\text{m}}$.

Nous traçons aussi $\text{Log } G$ fonction de $(1/\lambda_1 - 1/\lambda_2)^2$ avec des \times (courbe f). C'est une droite de pente $\boxed{\alpha = -60 \mu\text{m}^2}$:

$$\frac{\alpha}{m} = -0,585 \mu\text{m}$$

G n'est connu qu'à un facteur multiplicatif près. Elle est donc en unité arbitraire sur les courbes. Les unités ne sont pas les mêmes sur les deux figures.

2. **Calcul des spectres.** — 2.1 **CALCUL QUANTIQUE.** — Le spectre de luminescence est émis lors de la désexcitation du centre luminogène (ici Mn^{++} dans un environnement tétraédrique de 4 Cl^-) du premier niveau excité ${}^4T_1^1(G)$ sur le niveau fondamental 6A_1 . Nous faisons le calcul dans le modèle des courbes de configuration et en admettant que lors de l'émission la coordonnée de configuration r reste inchangée [3].

L'énergie potentielle U dans l'état fondamental est

$$U^f = \frac{1}{2} k_f r^2 .$$

Les valeurs propres de l'énergie dans l'état fondamental sont :

$$E_n^f = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu_f$$

avec :

$$\nu_f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_f}{M}}$$

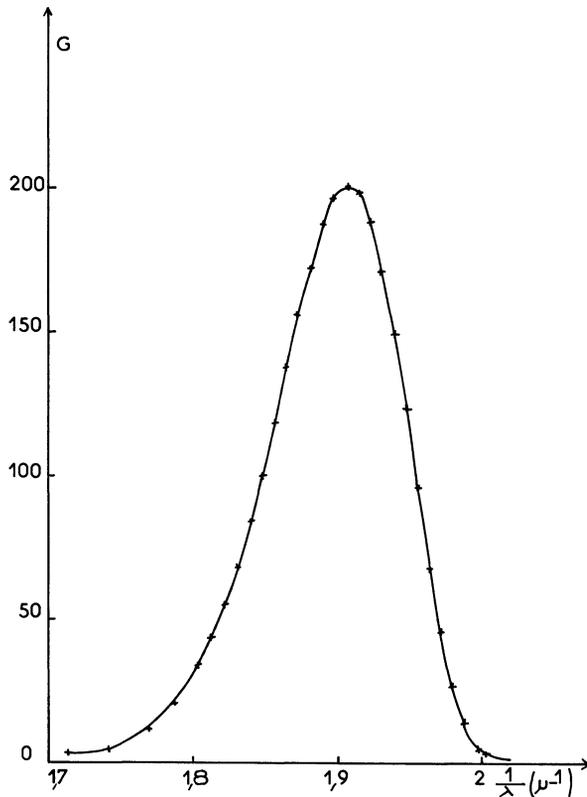


FIG. 1. — $T = 4,2$ K. Courbe $G(1/\lambda)$ expérimentale.

M est en première approximation la masse des ions en vibration : ici 4 Cl^- . Les fonctions d'onde correspondantes sont :

$$\psi_n^f(r) = N_n \exp -\frac{1}{2} \left(\frac{r}{a_f} \right)^2 H_n \left(\frac{r}{a_f} \right)$$

$H_n =$ polynôme d'Hermite de rang n :

$$a_f^2 = \frac{h}{2\pi\sqrt{k_f M}} = \frac{h}{4\pi^2 M\nu_f}$$

h est la constante de Planck

$$N_n = \left\{ \frac{1}{\sqrt{\pi a_f}} \times \frac{1}{2^n n!} \right\}^{1/2} :$$

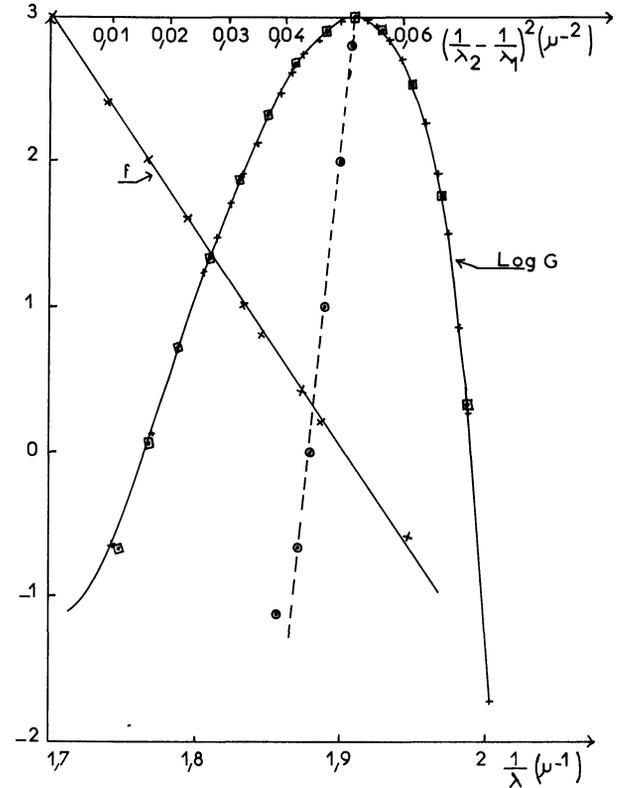


FIG. 2. — $T = 4,2$ K : + valeurs expérimentales de $\text{Log } G(1/\lambda)$; diamètre de pente m ; × droite de mesure de α ; □ valeurs calculées de $G(1/\lambda)$ par l'éq. (1).

L'énergie potentielle dans l'état excité est :

$$U^e = U_0 + \frac{1}{2} k_e (r - R_0)^2 .$$

L'équilibre de Boltzmann, ayant le temps d'être atteint avant l'émission, à très basse température, tous les centres luminogènes sont dans l'état d'énergie minimale :

$$E_0^e = U_0 + \frac{1}{2} h\nu_e .$$

La fonction d'onde est :

$$\psi_0^e(r - R_0) = \left(\frac{1}{a_e \sqrt{\pi}} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{r - R_0}{a_e} \right)^2 \right]$$

$$a_e^2 = \frac{h}{2\pi\sqrt{k_e M}} = \frac{h}{4\pi^2 M\nu_e} .$$

Lors de la désexcitation du centre luminogène une raie de fréquence ν_{0n} est émise :

$$E_0^e - E_n^f = h\nu_{0n} = U_0 + \frac{1}{2} h\nu_e - \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu_f .$$

En appelant ν_{00} la fréquence de la raie à zéro phonon

$$\nu_{0m} = \nu_{00} - m\nu_f .$$

L'intensité de la transition correspondante est :

$$I_{\nu_{0m}} = \frac{64 \pi^4 \nu_{0n}^4}{3 c^3} |\mu_{0n}|^2$$

μ_{0n} est proportionnelle à l'intégrale de recouvrement.

$$\mu_{0n} = \mu_{ef} \int \psi_0^{*e}(r - R_0) \psi_n^f(r) dr .$$

Posons :

$$\begin{aligned} a &= \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\frac{a_f^2}{a_e^2} + 1}} \\ b &= \frac{a_f R_0}{a_e^2 \left[\frac{a_f^2}{a_e^2} + 1 \right]} \\ y &= \frac{r}{aa_f} - \frac{b}{a} \end{aligned} \quad \frac{a_f^2}{a_e^2} = \frac{\nu_e}{\nu_f}$$

$$\mu_{0n}^2 = \frac{C}{2^n n!} [J_{0n}]^2$$

avec :

$$C = \left(\frac{1}{2^n n!} \right)^{1/2} \mu_{ef} \left(\frac{1}{a_e \sqrt{\pi}} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{a_f \sqrt{\pi}} \right)^{1/2} \frac{a_f \sqrt{2}}{\sqrt{\frac{a_f^2}{a_e^2} + 1}} \exp \left[-\frac{R_0^2}{2 a_e^2} + \frac{a_f^2 R_0^2}{2 a_e^4} \times \frac{1}{\frac{a_f^2}{a_e^2} + 1} \right]$$

et

$$J_{0n} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} H_n(ay + b) dy .$$

$$\mu_{00}^2 = C\pi$$

$$\mu_{01}^2 = \frac{C\pi}{2} (2b)^2$$

$$\mu_{02}^2 = \frac{C\pi}{8} \left[b^2 \left\{ 4 + 2 \frac{a^2 - 1}{b^2} \right\} \right]^2$$

$$\mu_{03}^2 = \frac{C\pi}{48} \left[b^3 \left\{ 8 + 12 \frac{a^2 - 1}{b^2} \right\} \right]^2$$

$$\mu_{04}^2 = \frac{C\pi}{384} \left[b^4 \left\{ 16 + 48 \frac{a^2 - 1}{b^2} + 12 \left(\frac{a^2 - 1}{b^2} \right)^2 \right\} \right]^2$$

$$\mu_{05}^2 = \frac{C\pi}{3840} \left[b^5 \left\{ 32 + 160 \frac{a^2 - 1}{b^2} + 120 \left(\frac{a^2 - 1}{b^2} \right)^2 \right\} \right]^2$$

$$\mu_{06}^2 = \frac{C\pi}{46080} \left[b^6 \left\{ 64 + 480 \frac{a^2 - 1}{b^2} + 720 \left(\frac{a^2 - 1}{b^2} \right)^2 + 120 \left(\frac{a^2 - 1}{b^2} \right)^3 \right\} \right]^2$$

$$\begin{aligned} \mu_{07}^2 &= \frac{C\pi}{645\,120} \left[b^7 \left\{ 128 + 1\,344 \frac{a^2 - 1}{b^2} + 3\,360 \left(\frac{a^2 - 1}{b^2} \right)^2 + 1\,680 \left(\frac{a^2 - 1}{b^2} \right)^3 \right\} \right]^2 \\ \mu_{08}^2 &= \frac{C\pi}{10\,321\,920} \left[b^8 \left\{ 256 + 3\,584 \frac{a^2 - 1}{b^2} + 13\,440 \left(\frac{a^2 - 1}{b^2} \right)^2 + 13\,440 \left(\frac{a^2 - 1}{b^2} \right)^3 + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 1\,680 \left(\frac{a^2 - 1}{b^2} \right)^4 \right\} \right]^2 \\ \mu_{09}^2 &= \frac{C\pi}{185\,794\,560} \left[b^9 \left\{ 512 + 9\,216 \frac{a^2 - 1}{b^2} + 48\,384 \left(\frac{a^2 - 1}{b^2} \right)^2 + 80\,640 \left(\frac{a^2 - 1}{b^2} \right)^3 + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 30\,240 \left(\frac{a^2 - 1}{b^2} \right)^4 \right\} \right]^2 \\ \mu_{010}^2 &= \frac{C\pi}{3\,715\,891\,200} \left[b^{10} \left\{ 1\,024 + 23\,040 \frac{a^2 - 1}{b^2} + 161\,280 \left(\frac{a^2 - 1}{b^2} \right)^2 + 403\,200 \left(\frac{a^2 - 1}{b^2} \right)^3 + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 302\,400 \left(\frac{a^2 - 1}{b^2} \right)^4 + 30\,240 \left(\frac{a^2 - 1}{b^2} \right)^5 \right\} \right]^2. \end{aligned}$$

Pour $\nu = \nu_{00} - n\nu_f$, $G_\nu = \frac{I_\nu}{\nu^4}$ est proportionnelle à μ_{0n}^2 . Ceci donne un spectre de raies à interpoler.

2.2 CALCUL SEMI-CLASSIQUE. — Nous gardons l'expression quantique de l'énergie dans l'état excité :

$$E_0^e = U_0 + \frac{1}{2} h\nu_e.$$

Si le nombre quantique n atteint après l'émission est élevé, $|\psi_n^f(r)|^2$ tend vers la distribution classique de probabilité de présence, laquelle possède un maximum très aigu autour de l'amplitude classique r_n :

$$E_n^f = \frac{1}{2} k_f r_n^2$$

$$h\nu_{0n} = h\nu = U_0 + \frac{1}{2} h\nu_e - \frac{1}{2} k_f r_n^2$$

ν est la fréquence de la vibration émise lorsque la coordonnée de configuration est r_n :

$$\mu_{0n} = \mu_{ef} \psi_0^e(r_n - R_0)$$

G_ν et μ_{0n}^2 sont proportionnels à $\exp \left[- \left(\frac{r_n - R_0}{a_e} \right)^2 \right]$

Le maximum de μ_{0n}^2 est obtenu pour $r_n = R_0$. La fréquence ν_M de ce maximum est :

$$h\nu_M = U_0 + \frac{1}{2} h\nu_e - \frac{1}{2} k_f R_0^2$$

$$h(\nu - \nu_M) = \frac{1}{2} k_f R_0^2 - \frac{1}{2} k_f r_n^2$$

ce qui donne comme relation entre la coordonnée de configuration et la fréquence

$$r_n^2 = R_0^2 - 2h \frac{\nu - \nu_M}{k_f}.$$

A la basse température, il n'y a pas de luminescence anti-Stokes et ce terme est toujours positif :

$$r_n = \sqrt{R_0^2 - 2h \frac{\nu - \nu_M}{k_f}}.$$

G_M est la valeur maximale de G obtenue à la longueur d'onde λ_M .

Le diamètre de la courbe $\text{Log } G(1/\lambda)$ est une droite de pente m .

$$m = \frac{2hc}{a_e^2 k_f} = \frac{2k_e c}{\nu_e k_f}.$$

La courbe $\text{Log } G(1/\lambda_1) = \text{Log } G(1/\lambda_2)$ en fonction de $(1/\lambda_1 - 1/\lambda_2)^2$ est une droite de pente α :

$$\alpha = - \frac{h^2 c^2}{4 a_e^2 R_0^2 k_f^2} = - \frac{hc^2 k_e}{4 k_f^2 R_0^2 \nu_e}.$$

$$\frac{\alpha}{m} = \frac{-hc}{8 k_f R_0^2}$$

$$\frac{m^2}{16\alpha} = - \frac{R_0^2}{a_e^2}$$

$$\begin{aligned} G\left(\frac{1}{\lambda}\right) &= \\ &= G_M \exp \left\{ \frac{m^2}{16\alpha} \left[\sqrt{1 + \frac{16\alpha}{m} \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_M} \right)} - 1 \right]^2 \right\}. \end{aligned}$$

Lorsque nous confrontons ce résultat à celui obtenu

par D. Curie [3] ou H. Payen de la Garanderie [4], nous trouvons la même loi :

$$\begin{aligned} \text{Log } G\left(\frac{1}{\lambda_1}\right) &= \text{Log } G\left(\frac{1}{\lambda_2}\right) = \\ &= \alpha \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right)^2 \text{ avec le même } \alpha . \end{aligned}$$

Comme H. Payen de la Garanderie, nous trouvons un diamètre rectiligne mais avec une pente différente. Il obtenait

$$m = \frac{2 k_e c \text{ th } \frac{h\nu_e}{2 kT}}{\nu_e(k_f - k_e)}$$

qui extrapolé à $T = 0$ donne

$$m = \frac{2 k_e c}{\nu_e(k_f - k_e)} .$$

Notons que les hypothèses de départ sont différentes. H. Payen de la Garanderie écrivait que lors de la transition, les énergies étaient entièrement sous forme d'énergie potentielle.

Nous avons démontré la linéarité de la fonction f .

3. Confrontation du résultat expérimental et du résultat calculé par la méthode semi-classique

$$\begin{aligned} \text{Log } G\left(\frac{1}{\lambda_1}\right) &= \text{Log } G\left(\frac{1}{\lambda_2}\right) = \\ &= f \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right)^2 \text{ est bien une droite .} \end{aligned}$$

Le diamètre de $\text{Log } G$, est rectiligne lorsque l'on n'est pas trop loin du maximum. Pour d'autres complexes (le complexe équivalent du brome par exemple), le diamètre est rectiligne.

Nous avons trouvé expérimentalement (voir § 1)

$$- 16 \frac{\alpha}{m} = \frac{2 hc}{k_f R_0^2} = 9,35 \mu\text{m} .$$

La différence d'énergie entre la raie à zéro phonon et le maximum fournit :

$$\frac{1}{2} \frac{k_f R_0^2}{hc} = 20\,136 - 19\,060 = 1\,076 \text{ cm}^{-1}$$

ou
$$\frac{2 hc}{k_f R_0^2} = 9,3 \mu\text{m} .$$

Les résultats obtenus par ces deux méthodes sont compatibles. L'énergie de la raie à zéro phonon étant à peu près la moyenne entre celles des maxima d'absorption et d'émission :

$$\frac{1}{2} k_f R_0^2 = \frac{1}{2} k_e R_0^2 \Rightarrow k_e \simeq k_f .$$

L'ancienne valeur admise pour m ne permet pas d'avoir des résultats compatibles pour k_e et k_f obtenus d'une part par α/m et d'autre part par les mesures d'énergie du maximum de luminescence, de la raie à zéro phonon, et du maximum d'absorption.

En utilisant $-\frac{m^2}{16\alpha} = 11$, nous avons tracé sur la figure 2 (à côté de la courbe expérimentale) la courbe :

$$\begin{aligned} \text{Log } G\left(\frac{1}{\lambda}\right) &= \\ &= \text{Log } G_M - 11 \left[\sqrt{1 - 9,3 \left(\frac{1}{\lambda} - 1,906\right)} - 1 \right]^2 \end{aligned} \tag{1}$$

$\text{Log } G_M = 3$, λ est en μm .

Les valeurs calculées sont très proches de la courbe expérimentale et la formule semi-classique semble encore bonne pour des transitions à petit nombre de phonons.

La courbe expérimentale peut être obtenue avec 4 paramètres, (λ_M , α , m , G_M)

$$m = 102,5 \mu\text{m} = \frac{2 k_e c}{\nu_e k_f}$$

et $k_e = k_f \Rightarrow \boxed{\nu_e = \nu_f = 195 \text{ cm}^{-1}} .$

Le résultat trouvé pour ν_e est voisin de celui trouvé par la mesure des largeurs de bande (181 cm^{-1}) [5].

En prenant pour M , la masse de quatre Cl^- on trouve :

$$k_e = k_f = 319 . \text{J} . \text{m}^{-2}$$

$$\frac{k_e R_0^2}{hc} = 2 \times 1,076 \times 10^5 \Rightarrow \boxed{R_0 = 0,116 \text{ \AA}} .$$

4. Confrontation du résultat expérimental et du résultat obtenu par le calcul quantique. — 4.1 CALCUL AVEC DES PARAMÈTRES CALCULÉS A PARTIR DES RÉSULTATS SEMI-CLASSIQUES. —

Nous avons trouvé dans $3 k_e = k_f$ ce qui donne $a = 1$. Nous avons aussi $b^2 = R_0^2/4 a_e^2 = 2,75$. Nous calculons les μ_{0n}^2 dont le maximum est $\mu_{05}^2 = 41,94 C\pi$. Le maximum de G est 200 :

$$\frac{\mu_{05}^2}{200 C\pi} = 0,21 .$$

Nous donnons les résultats dans le tableau I. Dans la quatrième colonne est inscrite la fréquence ν pour laquelle G expérimental a la valeur de la troisième colonne qui donne G théorique avec un maximum de 200 comme G expérimental. En cinquième colonne, nous avons calculé l'écart de fréquence correspondant à n croissant d'une unité. Ces écarts ne sont pas égaux. Entre 19 800 cm et 17 810 cm la moyenne est 199 cm^{-1} .

TABLEAU I

<i>G</i> calculé				
<i>n</i>	$\frac{\mu_{0n}^2}{C\pi}$	$\frac{\mu_{0n}^2}{0,21 C\pi}$	<i>v</i> cm ⁻¹	<i>v_n - v_{n+1}</i> cm ⁻¹
0	1	—	—	—
1	5,5	26,2	19 800	175
2	15,12	72	19 625	170
3	27,73	132	19 455	195
4	38,13	182	19 260	—
5	41,94	200	imprécis	200 ← $\frac{v_4 - v_6}{2}$
6	38,44	183	18 860	180
7	30,21	144	18 680	200
8	20,77	98,9	18 480	210
9	12,69	60,4	18 270	230
10	6,98	33,2	18 040	230
11	3,49	16,6	17,810	230
12	1,6	7,62	17 580	—

Entre 19 800 cm⁻¹ et 17 580 cm⁻¹ l'écart maximum avec 199 cm⁻¹ est 15 %.

v_n - v_{n+1} croît lorsque *n* croît.

Ce calcul donne pour la fréquence de la raie à zéro phonon environ 19 975 cm⁻¹ différente de celle de [1]. On a pris :

$$v_e = v_f = 200 \text{ cm}^{-1}.$$

4.2 CALCUL DIRECT. — Nous avons calculé avec un ordinateur IRIS 45 les μ_{0n}^2 (*n* variant de 1 à 20, *b*² de 2 à 5 et $\frac{a^2 - 1}{b^2}$ de 0 à 0,11). Nous avons comparé les spectres calculés au spectre expérimental de la même manière que dans le 4.1 et regardé pour quelle valeur des paramètres *b*² et $\frac{a^2 - 1}{b^2}$ nous obtenions le meilleur accord. D'autre part, d'après la référence [1], le rapport $\frac{G_M}{G_{00}}$ doit être de l'ordre de 200. *G_M* est la valeur maximale de *G* et *G₀₀* est la valeur de *G* pour la transition à zéro phonon. Le résultant semble le meilleur pour *b*² = 3,5 et $\frac{a^2 - 1}{b^2} = 0,01$.

Le maximum est $\mu_{07}^2 = 200,47$.

Les résultats sont donnés dans le tableau II. De 19 820 cm⁻¹ à 17 840 cm⁻¹ la moyenne de *v_{n+1} - v_n* est 165 cm⁻¹ ⇒ $v_f = 165 \text{ cm}^{-1}$. Entre 19 820 et 17 660 cm⁻¹, l'écart maximum à la moyenne est encore de 15 % mais la raie à zéro phonon est placée alors ici vers 20 120 cm⁻¹ voisine de celle obtenue expérimentalement [1] et le rapport du maximum de *G* à la valeur de *G* pour la raie à zéro phonon est 200.

$$\frac{a^2 - 1}{b^2} = 0,01 \Rightarrow \frac{v_e}{v_f} = 0,932$$

et

$$v_e = 154 \text{ cm}^{-1}.$$

TABLEAU II

<i>G</i> calculé			
<i>n</i>	$\frac{\mu_{0n}^2}{C\pi}$	<i>v</i> cm ⁻¹	<i>v_n - v_{n+1}</i> cm ⁻¹
0	1	—	—
1	7	19 940?	—
2	24,75	19 820	150
3	58,89	19 670	140
4	106,15	19 530	150
5	154,53	19 380	160
6	189,23	19 220	—
7	200,47	imprécis	160 ← $\frac{v_6 - v_8}{2}$
8	187,55	18 900	160
9	157,37	18 740	160
10	119,91	18 580	180
11	83,8	18 400	180
12	54,15	18 220	190
13	32,58	18 030	190
14	18,35	17 840	180
15	9,73	17 660	—

Pour aucune valeur, nous n'avons réussi à obtenir une valeur constante de *v_n - v_{n+1}*. *v_n - v_{n+1}* croît avec *n*. Les valeurs de *v_e* et *v_f* trouvées ici sont peu précises :

$$k_f = 4 \pi^2 M v_f^2 = 228 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$k_e = 4 \pi^2 M v_e^2 = 119 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$R_0^2 = \frac{4 h b^2}{4 \pi^2 M v_e} \times \frac{v_e}{v_f} \times \frac{1}{\left(\frac{v_e}{v_f} + 1\right)^2} \simeq \frac{h b^2}{4 \pi^2 M v_e}$$

$$\Rightarrow R_0 \simeq 7,3 \times 10^{-12} \text{ m}.$$

4.3 COMMENTAIRES. — On remarque que les valeurs de *v_e* et de *v_f* trouvées par le calcul quantique sont plus petites que celles obtenues par le calcul semi-classique. En effet le nombre quantique moyen dans l'état fondamental reste faible, le maximum de $\psi_e \psi_f$ n'a pas lieu pour le maximum de ψ_f (ce qui est supposé dans le traitement semi-classique) mais pour un *r* plus grand. En conséquence dans le traitement quantique les états fondamentaux se conduisent comme des états semi-classiques décalés vers *r* grand, ceci d'autant plus que *n* est faible ; tout se passe comme si la courbure de configuration était plus forte, c'est-à-dire que le même spectre expérimental est expliqué en traitement quantique par une courbure plus petite, c'est-à-dire une fréquence de vibration plus faible. La différence est finalement d'environ 20 %.

Lorsque *n* croît, *v_{n+1} - v_n* se rapproche de la valeur de *v_f* obtenue par la méthode semi-classique.

Les valeurs de *v_f* calculées par ces deux méthodes sont différentes des fréquences de vibration mesurées par absorption infrarouge où on obtenait *v₃* = 289 cm⁻¹ ou par effet Raman où on obtenait *v₁* = 259 cm⁻¹ [6]. La symétrie du phonon actif dans l'émission lumineuse semble donc différente de celle des phonons obtenus par effet Raman ou par absorption infrarouge.

5. **Conclusion.** — Le calcul du spectre à très basse température du complexe $(C_5H_6N)_2MnCl_4$ par la méthode semi-classique donne un résultat très voisin du résultat expérimental. $G(1/\lambda)$ varie en fonction de $1/\lambda$ selon la formule :

$$G = G_M \exp \left\{ \frac{m^2}{16\alpha} \left[\sqrt{1 + \frac{16\alpha}{m} \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_M} \right)} - 1 \right]^2 \right\}.$$

Par contre, si nous calculons à partir des valeurs expérimentales de α et de m , ν_e , ν_f , k_e , k_f et R_0 le résultat semble douteux car le nombre quantique n res-

tant petit l'approximation semi-classique est peu légitime.

Lorsque l'on calcule les mêmes paramètres par la méthode quantique en écrivant que la courbe expérimentale est l'enveloppe de la courbe quantique, le résultat obtenu est différent. D'autre part ce modèle avec un seul mode de vibration ne donne pas un très bon résultat. Le calcul des courbes de configuration utilise l'intervention d'un mode unique de vibration de symétrie A1. Un meilleur accord nécessiterait l'utilisation d'autres modes de vibration de symétries différentes. Le succès du calcul semi-classique reste à expliquer.

Bibliographie

- [1] BESERMAN, R., CURIE, G. et CURIE, D., *J. Lumin.* **8** (1974) 326.
 [2] COTTON, F. A., GOODGAME, D. M. L. et GOODGAME, M., *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 167.
 [3] CURIE, D., *Luminescence Cristalline* (Dunod, Paris), 1960.
 [4] PAYEN DE LA GARANDERIE, H., *Ann. Phys.* **9** (1964) 649.
 [5] LIGNOU, F. et PAYEN DE LA GARANDERIE, H., *J. Physique* **36** (1975) 1341.
 [6] ROBERT, R., LIGNOU, F. et PAYEN DE LA GARANDERIE, H., *C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci. B* **279** (1974) 531.
-