

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]
On: 23 February 2013, At: 04:33
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954
Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH,
UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Analyse de la Raie Zéro-Phonon et des Processus de Relaxation Excitoniques dans le Spectre d'Absorption Singulet-Triplet du Cristal de 4-4'-Dichlorobenzophenone

P. Ranson ^a, P. Peretti ^a & Et Y. Rousset ^a

^a Département de Recherches Physiques (L.A. C.N.R.S No. 71), Université Pierre et Marie Curie, 4, place Jussieu, Tour 22, 75230, Paris, Cedex, 05, France

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: P. Ranson , P. Peretti & Et Y. Rousset (1978): Analyse de la Raie Zéro-Phonon et des Processus de Relaxation Excitoniques dans le Spectre d'Absorption Singulet-Triplet du Cristal de 4-4'-Dichlorobenzophenone, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 48:3-4, 243-260

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268947808083765>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes.
Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan,

sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Analyse de la Raie Zéro-Phonon et des Processus de Relaxation Excitoniques dans le Spectre d'Absorption Singulet-Triplet du Cristal de 4-4'-Dichlorobenzophenone

P. RANSON, P. PERETTI, et Y. ROUSSET

Département de Recherches Physiques (L.A. C.N.R.S. No. 71), Université Pierre et Marie Curie, 4, place Jussieu, Tour 22, 75230 Paris, Cedex 05, France

(Received August 2, 1978)

In this paper we discuss the dynamic scattering information which can be obtained from an analysis, at high resolution, of the triplet exciton absorption band in the molecular crystal 4-4'-dichlorobenzophenone. The zero phonon lineshapes, widths and positions are investigated as a function of temperature. At temperatures below 30 K the broadening and the shift are analyzed in terms of exchange theory involving a torsional mode of the molecule. The lifetime in the phonon promoted state is 0.75 ps over the range 5 K–30 K. The difference between the excited and ground state energies of the torsional mode is $\delta\omega = -8.45 \text{ cm}^{-1}$. Above 30 K the change on linewidth is discussed in a model which implies a momentarily localization of the exciton by lattice phonons. During the localization time a weak coupling between the trapped excitation and phonons is assumed. At very low temperatures the lineshape is asymmetric, gaussian on the high energy side, lorentzian on the low energy side. This experimental result may be due to the fact that the $k = 0$ level is at the bottom of the exciton band.

Dans cet article, nous discutons les informations qui peuvent être obtenues à partir d'une analyse, à haute résolution, de la bande d'absorption excitonique triplet du cristal moléculaire de 4-4'-dichlorobenzophénone. La forme, la position et la largeur des raies zéro phonon sont étudiées en fonction de la température. Pour des températures en dessous de 30 K, l'élargissement et le glissement en fréquence des raies sont analysés à l'aide de la théorie d'échange mettant en jeu un mode torsionnel de la molécule. La durée de vie de l'état ($0q$) est de 0,75 ps dans le domaine de température 5 K–30 K. La différence entre les énergies du mode torsionnel lorsque le cristal est à l'état excité ou à l'état fondamental est $\delta\omega = -8.45 \text{ cm}^{-1}$. Au-dessus de 30 K, la variation de largeur des raies peut s'interpréter dans un modèle impliquant une localisation momentanée de l'exciton sous l'influence des phonons du réseau cristallin. Aux très basses températures ($T \sim 2 \text{ K}$), la raie zéro phonon a une forme asymétrique, gaussienne du côté des hautes énergies et lorentzienne du côté des basses énergies. Ce résultat expérimental peut être dû au fait que le niveau $k = 0$ est situé au bas de la bande excitonique.

1 INTRODUCTION

Depuis plusieurs années, un grand nombre de publications théoriques ou expérimentales concernent le problème du transport de l'énergie par les excitons de Frenkel dans les cristaux moléculaires. En particulier, l'interaction entre les excitons et les phonons de basse fréquence du réseau cristallin a été étudiée par l'analyse des spectres d'absorption de ces cristaux dans le domaine du visible ou du proche ultraviolet. Beaucoup de travaux sont axés sur les excitons singulets pour lesquels la largeur B de la bande excitonique est bien supérieure à l'énergie ω_q des phonons optiques ou acoustiques qui peuvent être mis en jeu dans ces mécanismes.¹ Les excitons triplets ($B < \omega_q$) ont également été étudiés dans le cas du pyrène,² du naphtalène³ et de l'anthracène.⁴ Burland *et al.* ont examiné les cas des excitons « unidimensionnels » dans les cristaux de 1-4 dibromonaphtalène (DBN) ($B \simeq 30 \text{ cm}^{-1}$) et de 1-2-4-5-tétrachlorobenzène (TCB) ($B \simeq 1,4 \text{ cm}^{-1}$).^{5,6}

Pour le DBN, l'évolution en fonction de la température, de la largeur et du déplacement en fréquence de la bande d'absorption $T_1 \leftarrow S_0$ a été interprétée sous deux formes:

a) le mécanisme responsable de l'évolution est une interaction exciton-phonon qui provoque, soit une diffusion interbande de l'exciton (processus à un phonon), soit une diffusion intrabande (processus à deux phonons). Rappelons, en effet, que le cristal de DBN possède deux bandes excitoniques triplets T_1 , de 30 cm^{-1} de large et distantes de 50 cm^{-1} , qui correspondent à la répartition des 8 molécules de la maille en deux groupes de 4 molécules, chaque groupe correspondant à l'existence de deux sites distincts.

b) Il peut exister également un mécanisme d'échange (du type décrit par Kubo et Anderson)^{7,8} entre une transition $T_1 \leftarrow S_0$ dans laquelle aucun phonon n'interviendrait et une transition $T'_1 \leftarrow S'_0$ dont l'état d'origine serait un état cristallin dans lequel les nombres d'occupation relatifs aux phonons ne seraient plus nuls.

Pour le cristal de TCB, l'analyse de l'évolution de la forme de la bande d'absorption, en fonction de la température (passage d'une forme lorentzienne à une forme gaussienne), est interprétée par une quasi localisation de l'exciton sous l'action des phonons du réseau cristallin.⁶

Notre étude concerne l'examen, à très haute résolution, du spectre d'absorption $T_1 \leftarrow S_0$ de monocristaux de 4-4'-dichlorobenzophénone (DCBP). La structure de la bande de phonons de ce spectre a déjà été examinée auparavant⁹ et elle a été discutée à l'aide de résultats théoriques récents. Nous nous intéressons ici, plus particulièrement à la raie zéro phonon et nous comparons nos résultats à ceux du DBN et du TCB. Il nous est alors possible de déduire un certain nombre de conclusions concernant:

a) l'influence respective des processus d'échange et de diffusion exciton-phonon,

b) la localisation de l'énergie d'excitation quand la température augmente.

Comparé aux cristaux précédents, le cristal de DCBP présente les caractéristiques suivantes :

a) une structure cristalline qui suggère la possibilité d'une propagation bidimensionnelle de l'exciton ;

b) la molécule possède un mode torsionnel de basse fréquence¹⁰ ($\omega_{(q=0)} = 39 \text{ cm}^{-1}$) susceptible de se coupler aisément à l'état électronique $3n\pi^*$, comme ceci a été montré dans le cas de la molécule de Benzophénone.¹¹

2 RAPPELS THEORIQUES

2.1 Mécanisme d'échange

Ce mécanisme est intéressant car il permet de rendre compte simplement de l'élargissement et du déplacement en fréquence de la bande d'absorption, en fonction de la température.

La distribution d'intensité $\mu(\omega)$ du spectre d'absorption résonante d'un système physique qui peut être assimilé à un oscillateur dont la pulsation $\omega(t)$ contient une partie aléatoire, est donnée par la transformée de Fourier de la fonction de relaxation de l'oscillateur. Dans le cas où les états du système sont discrets et si l'on peut faire l'hypothèse que le processus aléatoire est de type Markovien, $\mu(\omega)$ est donné, selon Kubo et Anderson^{7,8} par :

$$\mu(\omega) = \frac{1}{\pi} R_e \left[A \frac{I}{i(E - \Omega) + D} \right] \quad (1)$$

où A est une matrice formée par les probabilités de trouver le système à l'équilibre, dans l'état j ; Ω est une matrice diagonale formée par les fréquences ω_j susceptibles d'apparaître dans le spectre; I est une matrice colonne dont tous les éléments sont égaux à l'unité; E est la matrice identité et les éléments de la matrice D correspondent aux taux de transitions entre états.

Le cas le plus simple est celui où seules deux fréquences $\omega_1 = \omega_0 + \delta\omega/2$ et $\omega_2 = \omega_0 - \delta\omega/2$ interviennent. C'est le modèle proposé par Harris¹² quand l'absorption singulet-triplet couple les transitions $|0, 0\rangle \rightarrow |k_0, 0\rangle$ et $|0, q\rangle \rightarrow |k_0, q\rangle$ où $|k, q\rangle$ représente un état défini par un vecteur d'onde excitonique k et un vecteur d'onde de phonon q .

En désignant par τ la durée de vie de l'état $|k_0, q\rangle$, par $\delta\omega$ la différence d'énergie entre les deux transitions et par P_+ le taux d'absorption du phonon

ω_q par l'état $|k_0, 0\rangle$, $I(\omega)$ prend la forme suivante:

$$I(\omega) = \frac{1}{\Pi} \frac{P_+}{P_+ \tau + 1} (\delta\omega)^2 \left\{ \left[\omega^2 - \left(\frac{\delta\omega}{2} \right)^2 \right]^2 + \left[\tau^{-1} \left(\frac{\delta\omega}{2} + \omega \right) - P_+ \left(\frac{\delta\omega}{2} - \omega \right) \right]^2 \right\}^{-1} \quad (2)$$

A basse température, la raie d'absorption zéro phonon peut être assimilée à une courbe de Lorentz dont la largeur totale Γ à mi-hauteur et la position Δ du maximum sont données respectivement par:

$$\Gamma = 2e^{-\beta\omega_q} (\delta\omega)^2 \tau [1 + (\delta\omega \cdot \tau)^2]^{-1} \quad (3)$$

$$\Delta = \omega_{\max}(T) - \omega_{\max}(T=0) = \delta\omega e^{-\beta\omega_q} [1 + (\delta\omega \cdot \tau)^2]^{-1} \quad (4)$$

où $\beta = 1/k_B T$ si k_B est la constante de Boltzmann.

L'expérience permet de calculer facilement les paramètres τ et $\delta\omega$ quand le produit $\delta\omega\tau$ est voisin de l'unité. On peut alors en déduire la valeur de la pulsation ω_q du mode actif intervenant dans ce processus d'échange.

2.2 Interaction exciton-phonons

a) *Cas général* Pour traiter le problème de l'interaction exciton-phonons il est nécessaire de discuter l'importance des divers termes qui interviennent dans l'écriture du Hamiltonien du cristal. Il est d'usage de séparer le Hamiltonien d'interaction exciton-phonons en deux termes, l'un H_1 , qui traduit la diffusion de l'exciton avec conservation de l'énergie et de l'impulsion des quasi-particules mises en jeu, l'autre H_2 qui décrit une déformation du réseau cristallin dans la zone de localisation de l'exciton.

Dans ces hamiltoniens apparaissent les fonctions de couplage exciton phonons «résonante» $F_s(k, q)$ et «dispersive» $\chi_s(q)$ introduites par Davydov.¹³ Ces fonctions traduisent respectivement l'influence des vibrations du réseau sur les interactions résonantes entre sites et la différence dans les interactions de dispersion entre sites lorsque le cristal est à l'état fondamental ou dans un état excité.

Suivant la nature du cristal étudié, c'est à dire selon les valeurs respectives des paramètres qui sont la largeur B de la bande excitonique, la fonction de couplage dispersive moyenne $\bar{\chi}_s(q)$ et l'énergie ω_{qs} des phonons mis en jeu, il est indispensable de choisir entre l'écriture du Hamiltonien en représentation localisée ou délocalisée.¹⁴ Autrement dit, le problème est de savoir si les termes de couplage dispersif sont les principaux responsables de la perturbation (la fonction de couplage $F_s(k, q)$ étant en général très inférieure à B). Schématiquement, deux cas sont à considérer:

i) $B > \omega_{qs}$ dans cette éventualité, si $\bar{\chi}_s(q) < B$, c'est à dire si le transfert de l'excitation se fait plus rapidement que la relaxation de l'exciton en un état mixte exciton-phonon, la représentation où l'excitation est délocalisée dans le cristal est bien adaptée. Dans le cas contraire, si $\bar{\chi}_s(q) > B$, il faut partir d'une représentation localisée.

ii) $B < \omega_{qs}$ le transfert excitonique est plus lent que le mouvement des phonons. On peut alors examiner trois situations possibles:

$\bar{\chi}_s(q) < B < \omega_{qs}$ la représentation délocalisée est correcte.

$B < \bar{\chi}_s(q) < \omega_{qs}$ il s'agit d'un cas intermédiaire pour lequel, selon Toyozawa,¹⁵ il peut y avoir simultanément localisation et délocalisation.

$B < \omega_{qs} < \bar{\chi}_s(q)$ les états excitoniques sont localisés. Il faut noter que cette « localisation » n'est que temporaire; une bande d'états délocalisés existe à une énergie supérieure à celle de l'exciton que celui-ci peut atteindre par activation thermique avant de retomber sur un autre site dans un état localisé.

b) *Cas des excitons triplets* Si l'on suppose que les phonons optiques jouent un rôle prépondérant dans le couplage dispersif,¹⁶ le cas des excitons triplets correspond à la situation où $B < \omega_{qs}$.

i) $\bar{\chi}_s(q) < \omega_{qs}$ Craig et Dissado¹⁷ ont examiné en détail ce cas, en partant de l'écriture d'un hamiltonien en représentation délocalisée. Les résultats de leur analyse montre que le Hamiltonien H_2 est à l'origine de la structure de la bande de phonons alors que H_1 introduit un terme d'amortissement $\Gamma(k)$ qui donne une largeur finie aux niveaux excitoniques.

Si, dans ce modèle, on examine plus particulièrement la raie zéro-phonon, on aboutit à une raie de forme lorentzienne dont la largeur $\Gamma(k)$ dépend du nombre de phonons mis en jeu dans ce processus d'interaction; si un seul phonon intervient, $\Gamma(k)$ est donné par:

$$\Gamma(k) = \Pi \sum_{q,s} \frac{[F_s(k, q) + \chi_s(q)]^2}{N} \{ \bar{v}_{qs} \delta(\Omega_{kqs}^-) + (\bar{v}_{qs} + 1) \delta(\Omega_{kqs}^+) \}$$

avec $\Omega_{kqs}^\pm = \omega_{qs} \pm E(k + q) \mp E(k)$. \bar{v}_{qs} est le taux moyen d'occupation du mode de vibration q , s à la température T et $E(k)$ est l'énergie de l'exciton de vecteur d'onde k .

Ce résultat est identique à celui obtenu dans le cas des couplages exciton-phonon faibles où l'on pose $\chi_{qs} = 0$. Dans le cas des bandes excitoniques triplets ($B < \omega_{qs}$) la loi de conservation de l'énergie impose alors que ce phonon soit de type acoustique. La comparaison entre les courbes de

dispersion des phonons acoustiques et des excitons rend peu probable une telle éventualité si l'on veut avoir également conservation de l'impulsion.¹⁸

Si les mécanismes d'interaction mettent en jeu deux phonons optiques de fréquences voisines (processus de type Raman), on obtient un élargissement de la raie zéro phonon proportionnel à $\bar{v}_{qs}(\bar{v}_{qs} + 1)$.

ii) $\chi_s(q) > \omega_{qs}$ Cette situation, où l'excitation est localisée temporairement sur un site, a été traitée par Fischer et Rice.¹⁹ Les résultats ne sont simples que dans deux domaines:

Le domaine des basses températures, c'est-à-dire, si $k_B T \ll \omega_{qs}$.

On pose $g^2 = \sum_{q,s} (1/N)(\chi_s(q)/\omega_{qs})^2$ où $|g|$ représente la « force » du couplage.

Lorsque $\exp(-(\omega_{qs}/k_B T)) \cdot g^2 \ll 1$, la raie zéro-phonon, assimilable à une lorentzienne en première approximation, a une largeur proportionnelle à $\exp(-(\omega_{qs}/k_B T))$. Tout se passe comme si l'amortissement de l'excitation possédait une énergie d'activation ω_{qs} . Il est intéressant de comparer ce résultat à l'expression (3) qui donne une évolution identique à très basse température.

Le domaine des hautes températures et des fortes valeurs de $|g|$.

La bande d'absorption est en première approximation, de forme gaussienne:

$$\mu(\omega) \propto \exp\left[\frac{-(\omega - \Delta)^2}{2k_B T \Delta}\right] \quad (5)$$

où $\Delta = (1/N) \sum_{q,s} [\chi_s(q)^2/\omega_{qs}]$ représente l'abaissement d'énergie du niveau excitonique du cristal rigide à cause de la déformation du réseau cristallin dans l'état excité. La demi-largeur à mi-hauteur de cette gaussienne est égale à $\sqrt{2 \log 2} \cdot k_B T \Delta$.

Notons qu'il est possible, par variation de la température, de passer d'une situation où l'excitation est délocalisée à celle où elle est localisée, comme l'ont mentionné Sumi et Toyozawa.²⁰

En appelant S le gain d'énergie acquis par l'exciton localisé du fait de son interaction avec les phonons du réseau, la localisation de l'exciton est vérifiée pour $T > B^2/2Sk_B$. L'évolution de la forme de la bande d'absorption traduit ce passage exciton délocalisé-exciton localisé. Le profil, lorentzien à très basses températures, devient gaussien quand la relation précédente est vérifiée. C'est ce qui a été observé expérimentalement pour le *TCB*.⁶

3 TECHNIQUE EXPERIMENTALE

3.1 Appareillage

Les spectres d'absorption à très haute résolution ont été obtenus en utilisant comme source de lumière un laser à colorant (SOPRA) pompé par un

laser à azote (SOPRA 08.03). Une des extrémités de la cavité laser est constituée par un réseau, ce qui permet de choisir le domaine spectral utile. Un interféromètre Fabry-Pérot, d'épaisseur 3,25 mm, placé à l'intérieur de la cavité, permet d'obtenir une raie laser ayant une largeur à mi-hauteur de l'ordre de $0,025 \text{ cm}^{-1}$. Pour une position donnée du réseau, le balayage en fréquence, de l'ordre de 10 cm^{-1} , est obtenu en faisant varier la pression du gaz (CO_2) contenu dans l'enceinte renfermant l'association réseau Fabry-Pérot.

Un autre interféromètre d'épaisseur fixe (1 cm), placé à l'extérieur de la cavité du laser, permet, d'une part de contrôler la finesse de la raie d'émission du laser, d'autre part de mesurer les variations relatives de la position en fréquence des raies d'absorption du cristal étudié en fonction de sa température.

La Figure 1 montre le schéma du dispositif expérimental. La lumière émise par le laser à colorant passe d'abord à travers un polariseur, puis à travers une lame demi-onde pour le domaine spectral étudié, permettant de faire tourner sa direction de polarisation. Un deuxième polariseur est placé sur le trajet de la lumière transmise après traversée du monocristal et est orienté suivant la direction du champ électrique de la lumière que l'on veut analyser. Un tel dispositif permet, d'une part de vérifier la bonne qualité optique du cristal, d'autre part de minimiser les effets de dépolarisation de la lumière diffusée par les faces du cristal.

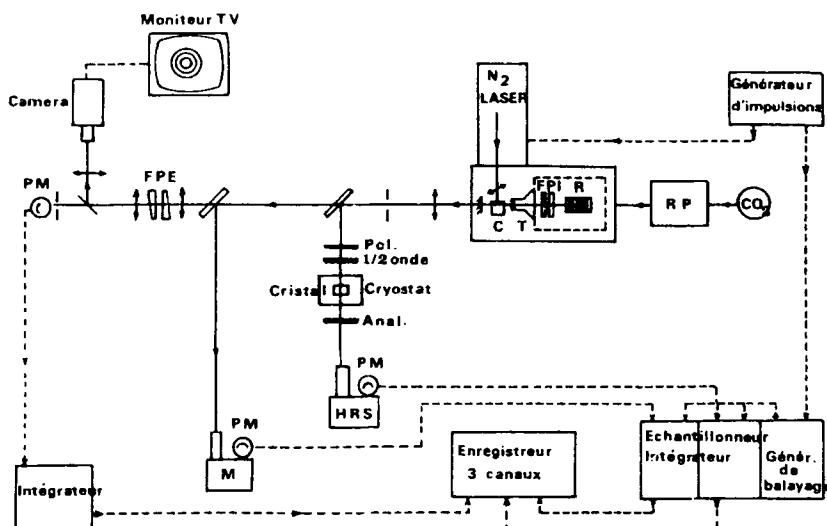


FIGURE 1 Dispositif expérimental: C cellule à circulation de colorant; FPI Fabry-Pérot intracavité; FPE Fabry-Pérot extérieur; HRS monochromateur de mesure; M monochromateur de référence; PM photomultiplicateurs; RP régulateur de pression.

Le faisceau transmis passe à travers un monochromateur à réseau (JOBIN YVON HRS) qui a un double rôle. Avant les mesures, avec des fentes fines ($\Delta\nu \simeq 0,7 \text{ cm}^{-1}$), il sert à caler la fréquence du laser sur la raie d'absorption à analyser. En cours de mesure, avec des fentes larges ($\Delta\nu = 80 \text{ cm}^{-1}$), il joue le rôle de filtre optique et évite à la lumière de fluorescence parasite du laser d'arriver sur le photomultiplicateur de mesure. Celui-ci est relié à un échantillonneur intégrateur (TEKELEK 9870) permettant la mesure du coefficient d'absorption.

Dans la gamme de température 25 K-55 K, les raies d'absorption sont suffisamment larges pour être analysées à l'aide d'un dispositif classique de spectrométrie d'absorption. Nous avons, néanmoins, tenu compte de la fonction d'appareil et déconvolué les profils spectraux obtenus expérimentalement.

3.2 Données cristallographiques

Le groupe spatial du cristal est C_{2h}^6 . Le réseau de Bravais est monoclinique centré avec quatre molécules par maille. Les dimensions de la maille²¹ sont: $a = 7,72 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $b = 6,17 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $c = 24,92 \pm 0,05 \text{ \AA}$. L'angle β est égal à $95^\circ 20'$. Il est possible de considérer que les cristaux sont monocliniques avec deux molécules par maille primitive construite avec les vecteurs de base

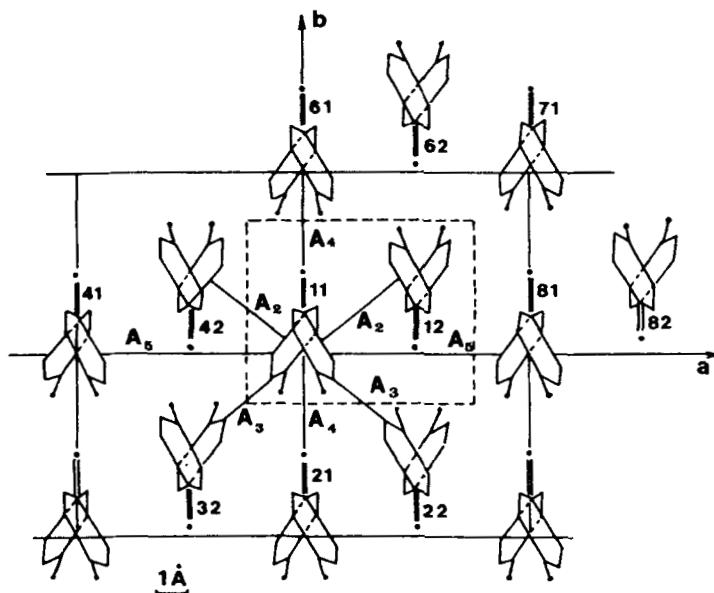


FIGURE 2 Représentation schématique des molécules de DCBP dans un plan (001).

(a , b , ($a + b + c$)/2). Chaque molécule est dans un site de symétrie C_2 et l'axe binaire est parallèle à l'axe cristallin b . Le groupe d'échange entre les deux molécules de la maille primitive peut être pris égal à C_i ou C_s .²² Chaque molécule est entourée de huit molécules proches voisines situées dans le plan a , b (Figure 2).

3.3 Echantillons

Les monocristaux de DCBP que nous avons utilisés, ont été fabriqués par la méthode de Bridgman. Des lames cristallines d'épaisseur comprise entre 200 et 2000 μ ont été taillées avec les faces parallèles au plan 001. L'orientation de ces lames a été réalisée selon les techniques habituelles de la conoscopie. Le plan des axes optiques est parallèle à 010, la bissectrice obtuse des axes faisant un angle de 8° avec l'axe c dans l'angle obtus β entre a et c . L'axe cristallin b est un axe de symétrie binaire.

La pureté des échantillons utilisés a été contrôlée par l'analyse de leur spectre d'émission $T_1 \rightarrow S_0$ qui commence, à basse température, à 24245 cm^{-1} .

4 RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

4.1 Largeur et position de la raie zéro-phonon aux basses températures: $T < 30\text{ K}$

La Figure 3 indique les positions relatives et les intensités des maxima des raies zéro-phonon pour les deux polarisations étudiées $E \parallel a$ et $E \parallel b$, la raie située à $1,8\text{ cm}^{-1}$ devant correspondre à un isotope (carbone C¹³ dans un groupement phénolyl).

En utilisant divers échantillons cristallins, nous constatons que la largeur totale Γ à mi-hauteur de la raie zéro-phonon peut s'écrire $\Gamma(T) = \Gamma_0 + \Gamma_1(T)$

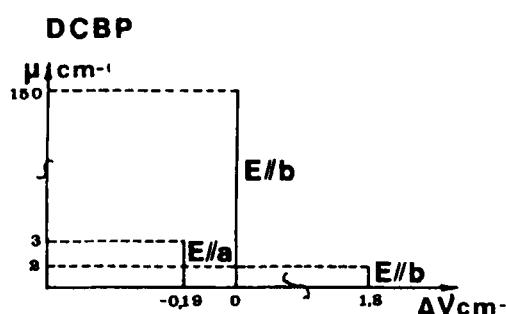


FIGURE 3 Positions et intensités des maxima des raies zéro-phonon.

où Γ_0 ne dépend que de l'échantillon étudié et correspond à la valeur minimale de $\Gamma(T)$ obtenue en faisant tendre la température vers 0 K. Nous supposons que Γ_0 caractérise un processus d'élargissement de la raie d'absorption dû aux impuretés et aux défauts cristallins. Dans ces conditions, nous avons pu vérifier que $\Gamma_1(T)$ a la même valeur, à une température T donnée, pour des échantillons de natures différentes (en particulier d'épaisseurs différentes). Dans les deux polarisations $E \parallel a$ et $E \parallel b$, les variations de la largeur $\Gamma_1(T)$ et de la position $\Delta(T)$ avec la température sont identiques.

Le rapport $\Gamma_1/2\Delta$ peut être considéré comme constant dans le domaine de température 5-30 K et égal à $1,15 \pm 0,20$. Ceci nous a conduit à appliquer les formules 3 et 4 du mécanisme d'échange à ces résultats expérimentaux.

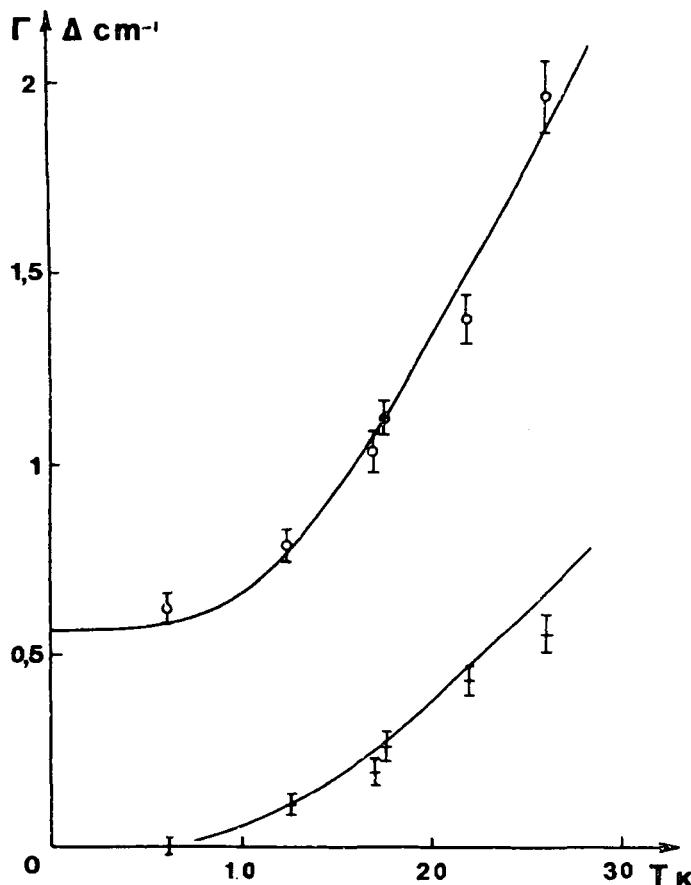


FIGURE 4 Largeur totale à mi-hauteur (Γ) et déplacement en fréquence du maximum (Δ) de la raie zéro-phonon pour une polarisation $E \parallel b$. La courbe en trait plein correspond au calcul théorique déduit du modèle de C. B. Harris.

Nous obtenons comme valeur des paramètres τ et $\delta\omega$: $\tau = 0,75 \pm 0,15$ ps, $\delta\omega = -8,45 \pm 0,15$ cm⁻¹.

La durée de vie τ de l'état $|k_0, q\rangle$ égale à 0,75 ps est du même ordre de grandeur que celle calculée par Harris¹² d'après les résultats de Burland pour le cristal de DBN. Ce temps est comparable aux résultats des mesures des temps de relaxation vibrationnelle pour le 1-2-4-5 Tétraméthyl-benzène solide²³ ou des temps de corrélation orientationnelle de molécules légères en solution, comme N₂O dans CCl₄.²⁴

L'énergie d'activation ω_q considérée dans ce mécanisme d'échange est égale à $32,5 \pm 5,0$ cm⁻¹. Nous avons observé ce mode dans le spectre Raman du cristal de DCBP et il peut être attribué à un mode torsionnel.¹⁰

L'énergie du phonon dans l'état excité est égale à $32,5 + \delta\omega = 24,1$ cm⁻¹. Cette énergie est plus faible que l'énergie du phonon à l'état fondamental puisque le déplacement en fréquence $\Delta(T)$ a lieu vers les basses énergies lorsque la température augmente.

Dans l'hypothèse¹² où la largeur résiduelle Γ_0 traduit un mécanisme d'élargissement homogène à cause de la mobilité de l'exciton, le temps de déphasage caractéristique pour les échantillons étudiés est de l'ordre de $\tau' = 1/\pi\Gamma_0 c = 25$ ps.

Le calcul théorique de $\Gamma_1(T)$ et de $\Delta(T)$ à partir de l'équation 2 montre un bon accord avec l'expérience dans le domaine des basses températures (Figure 4), c'est-à-dire que l'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales de $\Gamma_1(T)$ reste inférieur aux incertitudes provenant essentiellement de la détermination de la largeur résiduelle Γ_0 .

Pour des températures supérieures à 22 K, il est nécessaire de faire intervenir les autres processus d'élargissement dont nous avons parlé au paragraphe II.

4.2 Largeur de la raie zero-phonon pour $T > 30$ K

Dans ce domaine de température, la largeur théorique déduite du mécanisme d'échange augmente beaucoup moins vite que la largeur expérimentale. Le processus d'élargissement décrit en 2.2 permet d'expliquer une telle variation.

Rappelons d'abord que nous avons estimé, dans une précédente publication,⁹ la valeur des coefficients de couplage $\chi_s(q)$ qui permettent de reproduire l'allure du spectre d'absorption $T_1 \leftarrow S_0$ (raie zéro-phonon et bande de phonons) à diverses températures comprises entre 15 K et 55 K.

La forme de la bande de phonons nous a conduit à considérer que le mode torsionnel à 39 cm⁻¹ intervenait de façon prépondérante dans le couplage exciton-phonons à basses températures. Nous avons été amenés, pour ce mode, à choisir une relation de dispersion constituée d'un groupe de

cinq fréquences $35\text{--}43\text{ cm}^{-1}$ auxquelles ont été assignées la même valeur du couplage $\Lambda_{qs}^2 = (\chi_{qs}/\omega_{qs})^2 = 0,15$.

Nous sommes donc dans la situation intermédiaire (selon la terminologie de Toyozawa) où $B < \bar{\chi}_s(q) < \omega_{qs}$. Les mécanismes d'interaction exciton-phonons qui contribuent à la largeur $\Gamma(k)$ sont certainement, comme nous l'avons montré, du type RAMAN: pour deux phonons actifs de fréquences voisines ω_{qs} et $\omega_{qs'}$, l'élargissement est proportionnel à $\bar{v}_{qs}(\bar{v}_{qs} + 1)$.

Il est logique de supposer qu'un grand nombre de modes interviennent dans ce processus. On peut supposer aussi, pour simplifier, que l'excitation est localisée sur une molécule: il va se produire, pendant la durée de la localisation, un changement de la position d'équilibre des noyaux, qui n'affecte pas la largeur de la raie zéro phonon²⁵ et une modification des constantes de force du cristal dans la zone de localisation de l'exciton. Ceci nous conduit à penser que, dans ces conditions, la largeur Γ de la raie zéro-phonon de l'exciton va dépendre de la température de la même façon que les raies zéro phonon des spectres d'absorption d'une impureté dans un cristal: dans le cas où la modification dont nous avons parlé est faible, on peut poser que:²⁶

$$\Gamma(T) = \gamma \int_0^\infty \rho^2(\omega_{qs}) \bar{v}_{qs}(\bar{v}_{qs} + 1) d\omega$$

$\rho(\omega_{qs})$ est une densité pondérée d'états de phonons du cristal de la forme $\rho(\omega_{qs}) = \sum_{q,s} |1_{qs}|^2 \delta(\omega - \omega_{qs})$ où les 1_{qs} sont des paramètres de couplage.

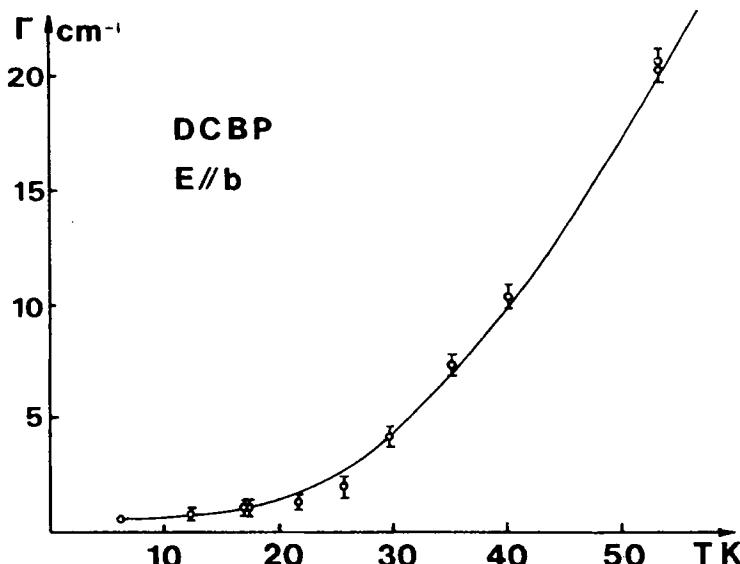


FIGURE 5 Evolution avec la température de la largeur totale à mi-hauteur de la raie zéro-phonon. La courbe en trait plein correspond au modèle de l'exciton localisé.

Si l'on choisit une densité d'états du type de Debye avec $|1_{qs}|^2 = \text{cte}$, on peut alors rendre compte de l'évolution expérimentale de la largeur en prenant une fréquence de Debye de l'ordre de 80 cm^{-1} . La Figure 5 rend compte de ces résultats et montre le bon accord entre l'expérience et le calcul de $\Gamma(T)$ effectué de la façon précédente.

4.3 Forme de la raie zero-phonon

A très basse température, les raies d'absorption pour $E \parallel a$ et $E \parallel b$ sont dissymétriques (Figure 6). Si ω_1 et ω_2 représentent respectivement les énergies

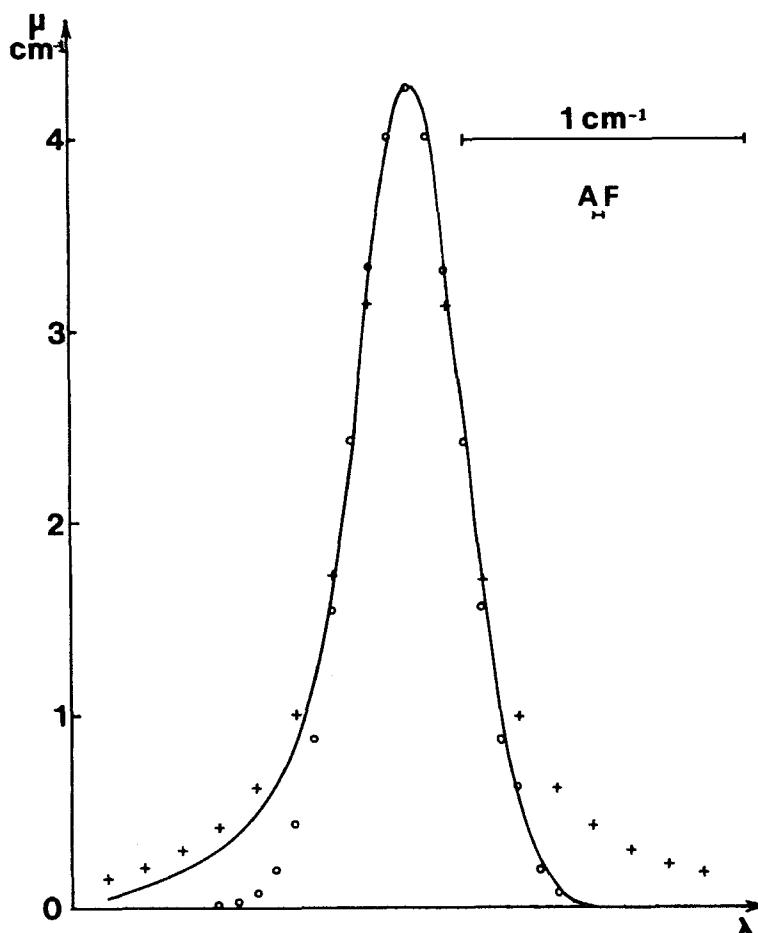


FIGURE 6 Forme de la raie zéro-phonon, pour $E \parallel a$, à $T = 2 \text{ K}$. Les croix et les ronds correspondent respectivement à une courbe lorentzienne et une courbe gaussienne de même largeur à mi-hauteur que la courbe expérimentale.

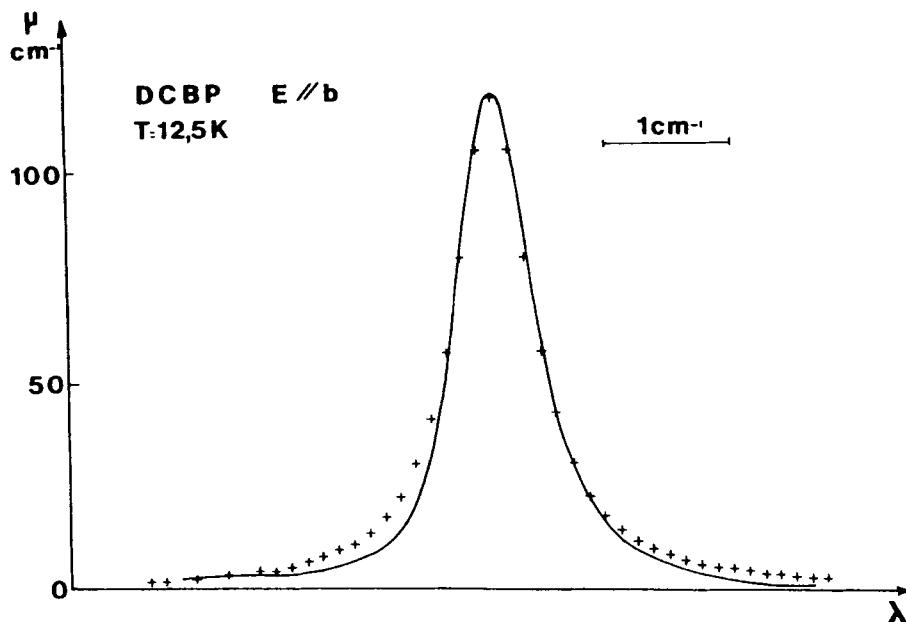


FIGURE 7 Forme de la raie zéro-phonon à $T = 12,5\text{ K}$ et pour $E \parallel b$. Les croix correspondent à une lorentzienne de même largeur à mi-hauteur que la raie expérimentale.

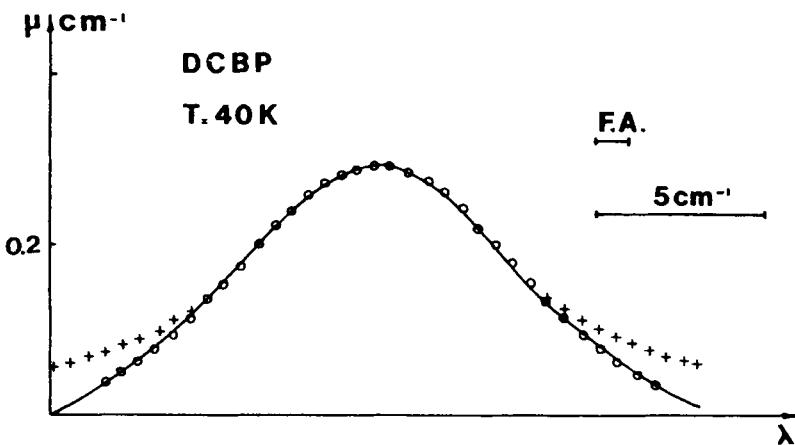


FIGURE 8 Forme de la raie zéro-phonon à $T = 40\text{ K}$, pour $E \parallel a$.

à mi-hauteur du côté des hautes et basses fréquences, on peut donner comme mesure de cette asymétrie la valeur du paramètre $\eta = \delta_\Gamma/\delta_b$ avec $\delta_\Gamma = \omega_{\max} - \omega_2$, $\delta_b = \omega_1 - \omega_{\max}$, ω_{\max} étant l'énergie du maximum de la raie d'absorption. Nous obtenons: $\eta = 0,91$ à $T = 2$ K. Cette dissymétrie est donc très inférieure à celle obtenue à la même température pour le 1,4-dibromonaphtalène.²⁷ L'intensité du côté des basses énergies décroît plus rapidement avec la fréquence que celle du côté des grandes énergies. La forme de la raie est gaussienne vers les basses énergies et voisine d'une lorentzienne vers les hautes énergies. Lorsque la température augmente, la raie zéro phonon devient symétrique ($\eta = 1$) et sa forme se rapproche d'une lorentzienne (Figure 7).

Au-delà de 22 K, il est difficile de faire une analyse rigoureuse de la forme des raies car pour $E \parallel a$, le coefficient d'absorption est très faible ($\mu_{\max} < 1 \text{ cm}^{-1}$) et pour $E \parallel b$, l'importance de la bande de phonons interdit une analyse correcte des ailes de la raie zéro-phonon. Il semble cependant que pour $E \parallel a$ (polarisation où l'intensité de la bande de phonons est très faible, même à ces températures) cette raie soit de forme gaussienne (Figure 8).

La forme asymétrique, à basse température, de la raie zéro phonon peut être attribuée, dans le cas d'un exciton unidimensionnel ou tridimensionnel, à la position du niveau $k = 0$, qui serait situé dans le bas de la bande excitonique (voir appendice), ainsi qu'à la présence d'impuretés ou d'un désordre de structure dans le cristal.²⁸ Nous pensons que ce sont les raisons qui donnent à la raie zéro phonon cette dissymétrie aux très basses températures.

Lorsque la température augmente, l'élargissement de la raie est due principalement aux interactions exciton-phonons, ce qui entraîne, lorsque l'exciton est délocalisé, une forme de raie symétrique et Lorentzienne.¹⁷ La largeur de la bande excitonique étant égale à $1,8 \text{ cm}^{-1}$ (pour $k = 0$),²² on peut estimer, selon Toyozawa, la température où la forme de la bande excitonique deviendrait gaussienne ($T \simeq B^2/2Sk_B$), à cause de la localisation de l'exciton.

Cette température, de l'ordre de 40 K pour le cristal de DCBP, est conforme aux résultats expérimentaux.

5 APPENDICE

La structure de la bande excitonique triplet est obtenue par la connaissance de l'énergie excitonique $E^f(\mathbf{k})$.

Cette énergie est solution du déterminant séculaire:

$$\left| \sum_q \exp[i(\mathbf{k}(\mathbf{r}_q - \mathbf{r}_p))M_{pa,q\beta} + (\varepsilon^f + D^f - E^f(k))\delta_{\alpha\beta}] \right| = 0$$

p et q sont les indices repérant les mailles primitives du cristal et α et β les molécules dans cette maille.

Les $M_{pa,q\beta}$ sont les éléments de matrice de transfert de l'excitation de la molécule $p\alpha$ à la molécule $q\beta$.

ε^f est l'énergie d'excitation de la molécule isolée.

D^f est la différence des énergies d'interaction entre une molécule et les molécules environnantes lorsque cette molécule passe de l'état fondamental à l'état excité.

Pour une excitation triplet, les interactions d'échange qui sont, en première approximation, les seules à intervenir dans les termes $M_{pa,q\beta}$, sont de très courte portée. Par suite, seules les plus proches voisines d'une molécule donnée interviennent dans la construction du déterminant séculaire.

Dans le cas du cristal de DCBP, les molécules plus proches voisines d'une molécule donnée sont situées dans le plan ab (Figure 2). Si nous négligeons les interactions électroniques entre les différents plans parallèles au plan ab équidistants de $(c \sin \beta)/2 = 12,4 \text{ \AA}$, nous pouvons considérer que l'exciton se propage préférentiellement dans le plan ab .

En choisissant comme groupe d'échange C_i , les fonctions d'onde excitoniques sont :

$$\psi_g = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1 + \phi_2] \quad \text{et} \quad \psi_u = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1 - \phi_2]$$

Les énergies associées à ces fonctions sont respectivement :

$$E_g(k) = \varepsilon + D + L_{11}(k) - L_{12}(k)$$

$$E_u(k) = \varepsilon + D + L_{11}(k) - L_{12}(k)$$

En ne considérant que les huit plus proches voisines de la molécule origine 11, nous obtenons :

$$L_{11} = 2A_4 \cos \mathbf{k}\mathbf{b} + 2A_5 \cos \mathbf{k}\mathbf{a}$$

$$L_{12} = A_2(1 + e^{-i\mathbf{k}\mathbf{a}}) + A_3(e^{-i\mathbf{k}\mathbf{b}} + e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{a}+\mathbf{b})})$$

où

$$A_2 = M_{11,12} = M_{11,42}$$

$$A_3 = M_{11,22} = M_{11,32}$$

$$A_4 = M_{11,61} = M_{11,21}$$

$$A_5 = M_{11,41} = M_{11,81}$$

Pour un vecteur d'onde \mathbf{k} perpendiculaire au plan ab , nous obtenons les valeurs de E_g et E_u indépendantes de k .

$$E_g = \varepsilon + D + 2A_4 + 2A_5 + 2A_2 + 2A_3$$

$$E_u = \varepsilon + D + 2A_4 + 2A_5 - 2A_2 - 2A_3$$

L'éclatement Davydov est $\Delta = 4(A_2 + A_3)$.

Si le vecteur d'onde de l'exciton k est parallèle à l'axe cristallin a :

$$E_g = \varepsilon + D + 2A_4 + 2A_5 \cos ka + 2(A_2 + A_3) \cos \frac{ka}{2}$$

$$E_u = \varepsilon + D + 2A_4 + 2A_5 \cos ka - 2(A_2 + A_3) \cos \frac{ka}{2}$$

Dans le cristal de DCBP, la transition singulett triplet est principalement une transition $3A_u \leftarrow 1A_g$ polarisée selon l'axe b .

L'énergie de cette transition est égale à E_u . Hochstrasser et Michaluk²² estiment l'éclatement Davydov Δ à $1,8 \text{ cm}^{-1}$ et par effet d'un champ électrique montrent que la transition permise (E_u) est située à une énergie inférieure à la transition interdite (E_g).

Ceci semble vérifier l'hypothèse que le niveau $k = 0$, accessible par voie optique en absorption, est situé au bas de la bande excitonique. Le calcul des intégrales d'échange A_2 , A_3 , A_4 et A_5 permettrait de confirmer cette superposition.

Remerciements

Nous tenons à remercier l'équipe du Professeur Lennuier et en particulier J. C. Jeannet, pour leur aide dans l'obtention des spectres d'absorption à haute résolution.

References

1. Par exemple D. P. Craig et L. A. Dissado, *Chem. Phys.* **14**, 89 (1976) et *Chem. Phys. Letters* **44**, 419 (1976).
2. J. L. Fave, M. Schott et V. Ern, *Chem. Phys. Letters* **38**, 149 (1976).
3. H. Port et H. C. Wolf, *Z. Naturforsch.* **30a**, 1290 (1975).
4. H. Port et D. Rund, *Chem. Phys. Letters* **54**, 474 (1978).
5. D. M. Burland, U. Konzelmann et R. M. Macfarlane, *J. Chem. Phys.* **67**, 1926 (1977).
6. D. M. Burland, D. E. Cooper, M. D. Fayer et C. R. Gochanour, *Chem. Phys. Letters* **52**, 279 (1977).
7. R. Kubo, *Fluctuations, relaxations and resonance in magnetic systems*, édité par Ter Haar, 23 (1962).
8. P. W. Anderson, *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 316 (1954).
9. P. Peretti et P. Ranson, *J. of Molecular Structure*, **47**, 351 (1978).
10. M. Vala Jr, et J. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **49**, 5222 (1968).
11. S. Dym, R. M. Hochstrasser et M. Schafer, *J. Chem. Phys.* **48**, 646 (1968). S. Dym et R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* **51**, 2458 (1969).
12. C. B. Harris, *Chem. Phys. Letters* **52**, 5 (1977). M.M.R.D. Berkeley Annual Report, 302 (1977).
13. A. S. Davydov, *Theory of molecular excitons*, Plenum Press, N.Y. 1971.
14. M. D. Clarke, D. P. Craig et L. A. Dissado, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **44**, 309 (1978).

15. Y. Toyozawa, *J. Luminescence* **1**, 2, 732 (1970).
16. S. Fischer, *J. Luminescence* **1**, 2, 747 (1970).
17. D. P. Craig, L. A. Dissado, *Chem. Phys.* **14**, 89 (1976).
18. C. B. Harris et M. D. Fayer, *Phys. Rev.* **B10**, 1784 (1974).
19. S. Fischer et S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **52**, 2089 (1970).
20. H. Sumi et Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Japan* **31**, 342 (1971).
21. J. Toussaint, *Bull. Soc. Roy. Sc. Liège* **17**, 10 (1948).
22. R. M. Hochstrasser et J. W. Michaluk, *J. Mol. Spectrosc.* **42**, 197 (1972).
23. C. B. Harris, R. M. Shelby et P. A. Cornelius, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1415 (1977).
24. R. Ouillon, Communication privée.
25. I. S. Osad'ko, *Sov. Phys. Solid State* **14**, 2522 (1973).
26. Voir par exemple le dernier article de I. S. Osad'ko et S. A. Zhdanov, *Sov. Phys. Solid State* **19**, 982 (1977).
27. Pour le DBN, la valeur de η varie de 0,60 (Réf. 5 et J. Klafter et J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **68**, 1513 (1978)) à 0,36, mesurée par nous à l'aide du montage expérimental décrit dans l'article.
28. R. M. Hochstrasser et J. D. Whiteman, *J. Chem. Phys.* **56**, 5945 (1972) et les références incluses dans 27.