Spectre d'absorption du fluorobenzène monocristallin à 4 K, interprétation et localisation de l'exciton

M. Pierre

► To cite this version:

M. Pierre. Spectre d'absorption du fluorobenzène monocristallin à 4 K, interprétation et localisation de l'exciton. Journal de Physique, 1975, 36 (11), pp.1095-1101. 10.1051/jphys:0197500360110109500 . jpa-00208354

HAL Id: jpa-00208354

<https://hal.science/jpa-00208354>

Submitted on 1 Jan 1975

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
8.824

SPECTRE D'ABSORPTION DU FLUOROBENZÈNE MONOCRISTALLIN A 4 K, INTERPRÉTATION ET LOCALISATION DE L'EXCITON

M. PIERRE

Laboratoire de Spectrométrie Physique associé au C.N.R.S.
Université Scientifique et Médicale BP 53, 38041 Grenoble-Cedex, France

(Reçu le 25 avril 1975, accepté le 4 juin 1975)

Résumé. — La transition électronique pure vers le premier état singulet du monocristal de fluorobenzène, située vers $37\,830\text{ cm}^{-1}$, présente une structure complexe, interprétée dans le cadre du modèle excitonique dipolaire comme une localisation de l'exciton due à l'interaction avec les vibrations de réseau.

Abstract. — The pure electronic singlet-singlet transition of fluorobenzene single crystals at $37\,830\text{ cm}^{-1}$ presents a complex structure which is interpreted within the dipolar exciton model as a localization of the exciton due to the interaction with lattice vibrations.

1. Introduction. — On sait que le modèle excitonique introduit par Davydov permet d'interpréter les caractéristiques spectrales essentielles des cristaux moléculaires [1-5]. Même en limitant le calcul à la propagation d'un exciton libre de vecteur d'onde nul, il est possible d'analyser avec succès la décomposition des bandes de transition électronique pure en composantes fortement polarisées.

Toutefois, la structure complexe qui apparaît pour celles-ci ne peut être expliquée sans faire intervenir la dispersion et la localisation de l'exciton de Davydov dans le cristal.

Nous avons constaté que les travaux antérieurs portaient rarement sur les cristaux de molécules polaires : le fluorobenzène, nous le montrerons par la suite, se prête bien à une étude approfondie. Sa structure cristallographique est favorable : le cristal est uniaxe, la maille quadratique ne possède que quatre molécules (Fig. 1).

2. Résultats expérimentaux. — Le spectre électronique d'absorption correspondant à la première transition $\pi \rightarrow \pi^*$ $^1A_1 \rightarrow ^1B_1$ de la molécule est bien connu tant en phase vapeur [6, 7] que dans l'état condensé [8, 9] et des analyses vibroniques détaillées en ont été données par les différents auteurs. La figure 2 reproduit les spectres observés pour le cristal et la vapeur.

Le spectre subit un déplacement d'ensemble de $+17\text{ cm}^{-1}$ par passage de la vapeur au cristal. Cette valeur est notablement inférieure à celle que l'on observe habituellement pour d'autres dérivés monosubstitués du benzène (-226 cm^{-1} pour le benzène,

FIG. 1. — Disposition des quatre molécules de monofluorobenzène dans la maille quadratique.

— 327 cm^{-1} pour le toluène, — 298 cm^{-1} pour le chlorobenzène, etc...).

Les structures vibroniques observées pour le cristal et pour la vapeur présentent une analogie remarquable (Tableau I) : les fréquences de vibration ont pratiquement même valeur et l'intensité relative des différentes bandes vibroniques se conserve. Ces résultats prouvent la faible influence des interactions moléculaires sur le spectre et, de fait, justifient un traitement du potentiel cristallin en terme de perturbation.

TABLEAU I

Comparaison entre les fréquences de vibration de la vapeur et du cristal de fluorobenzène pour l'état excité 1B_1 d'après [29]

Vibration	16 a	6 a	6 b	12	10 a	1	18 a	9 a	7 a
Fréquence dans la vapeur cm^{-1}	275	396	526	772	789	923	974	1 042	1 227
Fréquence moyenne dans le cristal cm^{-1}	258	390	533	774	793	928	980	1 033	1 214

FIG. 2. — Comparaison entre les spectres d'absorption de la vapeur et d'un monocristal de fluorobenzène : a) monocristal à 4 K. Le champ électrique est perpendiculaire à l'axe optique Z; b) monocristal à 4 K. Le champ électrique est parallèle à l'axe optique Z; c) vapeur à 210 K. Les spectres ont été légèrement déplacés de manière à faire coïncider les fréquences de la transition électronique pure. Les flèches indiquent la grandeur de l'éclatement d'échange pour les transitions totalement symétriques les plus intenses (d'après [29]).

Pour la molécule de fluorobenzène dont la symétrie est C_{2v} , le moment de transition $^1A_1 \rightarrow ^1B_1$ est situé dans le plan moléculaire, perpendiculaire à C-F (Fig. 3). Le cristal appartient à l'hémihédrie tétragonale correspondant au groupe spatial D_4^4 ($P 4_1 2_1 2$) [10, 11], avec 4 molécules par maille (Fig. 1). Le groupe de site est C_2 , mais bien que la molécule soit déformée dans le cristal elle conserve sa planéité. Les rapports de polarisation observés en phase cristalline sont en accord avec ceux que le modèle du gaz moléculaire orienté permet de calculer (Tableau II) : l'intensité totale d'absorption est notablement plus grande pour la polarisation parallèle à l'axe de symétrie d'ordre 4OZ; les vibrations de symétrie b_1 sont polarisées perpendiculairement à OZ.

Les principales bandes vibroniques présentent un éclatement d'échange : en particulier la transition électronique pure est composée de deux bandes assez larges (30 à 50 cm^{-1}) fortement polarisées et de structure complexe (Fig. 2) [12]. La première, située à 37 770 cm^{-1} , est polarisée parallèlement à OZ, la deuxième, polarisée perpendiculairement à l'axe optique, est située à 37 838 cm^{-1} .

La force d'oscillateur de la transition électronique

FIG. 3. — Molécule de fluorobenzène.

TABLEAU II

Rapports de polarisation calculés par le modèle du gaz orienté, conformément aux résultats obtenus dans [11]

Moment de transition parallèle à	y	z
Vapeur	0,333	0,333
Cristal : polarisation $\perp$ Z	0,282	0,5
Cristal : polarisation $\parallel$ Z	0,436	0

pure est de l'ordre de 0,01 [13] : on peut considérer que le fluorobenzène relève d'un modèle à interactions résonnantes de type dipolaire [14].

3. Discussion des résultats. — 3.1 MODÈLE A INTERACTIONS RÉSONNANTES DE TYPE DIPOLAIRE. — Nous résumons, ci-dessous, le principe des calculs développés dans le cadre de ce modèle.

Pour un cristal moléculaire supposé infini, les états stationnaires sont décrits par un exciton libre (de type Frenkel [15]), de quasi-vecteur d'onde $\mathbf{k}$, et de fonction d'onde $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, où $\mathbf{r}$ se rapporte à l'ensemble $\{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n\}$ pour les N électrons moléculaires. $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ est une combinaison linéaire de configurations localisées :

$$f_L(\mathbf{r} - \mathbf{a}) = \chi^1(\mathbf{r} - \mathbf{a}) \prod_{\mathbf{a}' \neq \mathbf{a}} \chi^0(\mathbf{r} - \mathbf{a}')$$

$f_L(\mathbf{r} - \mathbf{a})$ représente une excitation localisée sur la molécule située au nœud $\mathbf{a}$ du réseau, les autres molécules du cristal restant dans l'état fondamental. Les fonctions χ^1 et χ^0 sont les fonctions d'onde moléculaires correspondantes.

L'énergie de l'exciton libre peut être développée en série de Fourier :

$$E(\mathbf{k}) = \varepsilon^1 - \varepsilon^0 + D + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{a} \neq 0} \times \\ \times (m(\mathbf{a}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}} + m^*(-\mathbf{a}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}}) = \varepsilon^1 - \varepsilon^0 + D + \varepsilon(\mathbf{k}). \quad (1)$$

A l'énergie $\varepsilon^1 - \varepsilon^0$ de transition moléculaire s'ajoutent un terme D représentant le déplacement d'ensemble du spectre cristallin et un terme dispersif $\varepsilon(\mathbf{k})$ rendant compte de l'éclatement dans le cristal de la transition moléculaire. On montre en effet que pour un cristal à μ molécules par maille, le transfert excitonique d'une molécule à l'autre s'effectue le long de μ bandes énergétiques $\varepsilon_\mu(\mathbf{k})$ [15].

La plupart des études se limite essentiellement à la détermination de $\varepsilon(\mathbf{k})$, l'évaluation de D étant souvent délicate. Cependant, cette dernière est facilitée dans le cas particulier de molécules polaires.

La perturbation introduite par le champ cristallin est caractérisée par un opérateur $\hat{V}$ que l'on développe en série de puissances de $\rho^{-1} = |\mathbf{a} - \mathbf{a}'|^{-1}$. L'approximation du modèle dipolaire consiste à limiter ce développement au premier terme d'interaction *opérateur dipôle* $\hat{\mathbf{d}}_{\mathbf{a}}$ -*opérateur dipôle* $\hat{\mathbf{d}}_{\mathbf{a}'}$ [15] avec :

$$\hat{\mathbf{d}}_{\mathbf{a}} = \begin{pmatrix} \mathbf{d}_{\mathbf{a}}^0 & \mathbf{d}_{\mathbf{a}}^{01} \\ \mathbf{d}_{\mathbf{a}}^{01} & \mathbf{d}_{\mathbf{a}}^1 \end{pmatrix}$$

où $\mathbf{d}_{\mathbf{a}}^0$ et $\mathbf{d}_{\mathbf{a}}^1$ sont les moments dipolaires de la molécule dans les états fondamental et excité et $\mathbf{d}_{\mathbf{a}}^{01}$ le moment de transition :

$$\hat{V} = \rho^{-5} (\hat{\mathbf{d}}_{\mathbf{a}} \cdot \hat{\mathbf{d}}_{\mathbf{a}'} \rho^2 - 3(\hat{\mathbf{d}}_{\mathbf{a}} \cdot \boldsymbol{\rho})(\hat{\mathbf{d}}_{\mathbf{a}'} \cdot \boldsymbol{\rho})) = M(\hat{\mathbf{d}}_{\mathbf{a}}, \hat{\mathbf{d}}_{\mathbf{a}'}).$$

Le terme D est donné par :

$$D = 2 \sum_{\mathbf{a}} M(\mathbf{d}_{\mathbf{a}}^1 - \mathbf{d}_{\mathbf{a}}^0, \mathbf{d}_{\mathbf{a}}^0) \quad (2)$$

il est proportionnel à la différence entre les moments dipolaires de la molécule à l'état fondamental et excité.

Le terme :

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{a}} M(\mathbf{d}_{\mathbf{a}}^{01}, \mathbf{d}_{\mathbf{a}}^{01}) \cos(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\rho}) \quad (3)$$

est la somme des interactions retardées entre les moments de transition associés à chaque molécule.

3.2 APPLICATION AU FLUOROBENZÈNE. — Les valeurs des paramètres cristallins utilisées ont été récemment déterminées par N. Clavaguera-Playa [11] :

$$a = b = 5,83 \text{ \AA} \\ c = 14,48 \text{ \AA}.$$

La figure 4 reproduit la première zone de Brillouin du cristal.

FIG. 4. — Zone de Brillouin du fluorobenzène, mettant en évidence les directions le long desquelles la sommation d'Ewald a été effectuée.

3.2.1 Déplacement d'ensemble du spectre. — Le terme D (2) que l'on peut définir comme la variation de l'énergie d'interaction d'une molécule avec le reste du cristal quand elle passe de l'état fondamental à l'état excité est évalué par la méthode de sommation classique d'Ewald [16], en utilisant les valeurs expérimentales du moment dipolaire :

$$|\mathbf{d}^0| = 1,57 D \text{ pour l'état fondamental [17]}$$

et

$$|\mathbf{d}^1 - \mathbf{d}^0| = 0,30 D [18].$$

Le calcul conduit à la valeur $D = -347 \text{ cm}^{-1}$, en contradiction apparente avec le déplacement observé expérimentalement :

$$\nu_{(\text{cristal})} - \nu_{(\text{vapeur})} = +17 \text{ cm}^{-1}.$$

Il convient de remarquer que l'expression (1) de l'énergie $E(\mathbf{k})$ fait apparaître explicitement la valeur de $\varepsilon^1 - \varepsilon^0$ de la transition pour la molécule. L'étude cristallographique montre que la molécule de fluorobenzène engagée dans le cristal est sensiblement déformée par rapport à la molécule libre : elle reste plane et de symétrie C_{2v} , mais la liaison C-F subit un allongement notable, et l'angle $C_6-C_1-C_2$ s'ouvre (Fig. 3). Nous avons cherché à évaluer l'influence de la déformation moléculaire sur les énergies en effectuant un calcul CNDO II avec interaction de configurations ⁽¹⁾ pour la géométrie observée en phase vapeur [19] d'une part ($C-F = 1,354 \text{ \AA}$, $C_6-C_1-C_2 = 123,4^\circ$) et pour celle qui a été déterminée en phase cristalline d'autre part [11] ($C-F = 1,384 \text{ \AA}$, $C_6-C_1-C_2 = 124,2^\circ$). Ce calcul conduit à une variation de l'énergie de transition :

$$\Delta\varepsilon = (\varepsilon^1 - \varepsilon^0)_{\text{cristal}} - (\varepsilon^1 - \varepsilon^0)_{\text{vapeur}} \simeq 350 \text{ cm}^{-1}$$

qui compense la valeur calculée pour D .

Bien que les calculs effectués soient d'une validité limitée, on peut affirmer que la déformation de la molécule dans le cristal influence notablement le déplacement spectral. Parmi les dérivés benzéniques monohalogénés, le fluorobenzène est de loin celui

⁽¹⁾ MERIENNE, M. F., Communication personnelle.

qui se déforme le plus dans le cristal [11]; aussi l'on ne s'étonnera pas de constater pour ce même composé un déplacement spectral de très faible valeur.

3.2.2 *Courbes de dispersion excitonique.* — Le calcul de $\varepsilon(\mathbf{k})$ est également basé sur une sommation de type Ewald. La présence de quatre molécules dans la maille fait apparaître quatre bandes énergétiques $\varepsilon_\mu(\mathbf{k})$. Ce terme dispersif rend compte de la levée de dégénérescence de la transition moléculaire dans le cristal correspondant aux quatre niveaux excitoniques racines du déterminant séculaire :

$$\begin{vmatrix} L_{11} - \varepsilon & L_{12} & L_{13} & L_{14} \\ L_{12} & L_{22} - \varepsilon & L_{14} & L_{24} \\ L_{13} & L_{14} & L_{11} - \varepsilon & L_{12} \\ L_{14} & L_{24} & L_{12} & L_{22} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0.$$

Les termes L_{ij} , que nous n'explicitons pas ici, représentent les interactions retardées entre les molécules de type i et j de la maille (3).

La figure 5 représente les courbes de dispersion obtenues pour une force d'oscillateur de 0,01.

On remarque que les branches ε_1 et ε_4 présentent au voisinage de $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ une discontinuité. Ce résultat traduit, on le sait [20, 21], la notion physiquement irréalisable d'un exciton libre entièrement délocalisé sur un nombre infini de mailles. Nous verrons par la suite que cette difficulté n'existe plus pour un exciton localisé.

Le calcul du moment de transition montre que celui-ci, dans une branche ε_μ donnée, est pratiquement indépendant de $\mathbf{k}$. Ce moment est :

- parallèle à l'axe optique pour la branche $\mu = 1$,
- nul pour la branche $\mu = 2$,
- perpendiculaire à l'axe optique pour les branches $\mu = 3, 4$.

La bande de transition électronique pure doit alors être formée de trois composantes : l'une est située du côté des grandes longueurs d'onde, et polarisée parallèlement à l'axe optique, les deux autres se situent vers les petites longueurs d'onde et sont polarisées perpendiculairement. L'écart entre les composantes extrêmes est au maximum de 90 cm^{-1} .

Ces résultats ne contredisent pas l'expérience (Fig. 7) : une bande structurée large de 60 cm^{-1} est observée sur la polarisation parallèle à Z. Sur la polarisation perpendiculaire on observe une bande structurée de largeur 30 cm^{-1} déplacée d'environ 60 cm^{-1} par rapport à la précédente [12].

Le traitement mathématique de l'exciton libre ne rend donc pas compte de la structure interne des deux bandes : il convient d'élargir ce premier modèle au cas d'un exciton localisé.

3.3 MODÈLE DE L'EXCITON LOCALISÉ. — 3.3.1 *Généralités.* — L'excitation n'est plus représentée par la fonction $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ d'extension infinie, mais par un *paquet d'ondes* anisotrope dont la largeur traduit

FIG. 5. — Courbes de dispersion de l'exciton libre dans le modèle dipolaire pour les directions indiquées figure 4. En ordonnée, l'énergie $\varepsilon_\mu(\mathbf{k})$ est exprimée en cm^{-1} .

FIG. 6. — Courbes de dispersion de l'exciton localisé dans le modèle dipolaire déterminant la forme théorique du spectre, pour 3 valeurs de R_0 (0,05 ; 0,1 ; 0,15 μ).

FIG. 7. — Spectres expérimentaux en lumière polarisée à 4 K. Enregistrement microdensitométrique d'un cliché obtenu sur un spectrographe Hilger moyen E 498 d'ouverture $f/12$ et de dispersion 20,5 Å/mm vers 3 300 Å (réf. [29]) : a) le champ électrique est parallèle à l'axe optique Z ; b) le champ électrique est perpendiculaire à l'axe optique Z.

l'amortissement de l'excitation [20] au cours de son transfert de molécule à molécule :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \int_{\infty} c_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{k} .$$

L'exciton libre apparaît comme un cas particulier de cette définition avec $c_{\mathbf{k}} = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$.

De même, la fonction $f_L(\mathbf{r} - \mathbf{a})$ représente un paquet d'ondes particulier de vecteur d'onde totalement indéterminé tant en module qu'en direction, mais localisé au nœud $\mathbf{a}$ du réseau. Un tel état, dans lequel l'excitation saute de molécule à molécule [22, 23], doit être rapproché de l'exciton localisé défini par Davidov [15], entraînant dans sa propagation une déformation infiniment petite du réseau cristallin.

Comme il résulte de la définition même de l'exciton libre, la fonction $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ est combinaison linéaire des $f_L(\mathbf{r} - \mathbf{a})$ (§ 3.1) : l'exciton localisé $\Phi(\mathbf{r})$ sera décrit par une combinaison linéaire des configurations localisées :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{a}} \gamma(\mathbf{a}) f_L(\mathbf{r} - \mathbf{a})$$

dans laquelle $\gamma(\mathbf{a})$ est la transformée de Fourier de $c_{\mathbf{k}}$.

Une description statistique complète du sous-système excitonique, incluant tous les cas intermédiaires de l'exciton libre à l'exciton localisé peut être trouvée dans la littérature [24]. Toutefois dans ce qui suit, nous nous contenterons de développer quelques hypothèses suggérées par l'expérience.

Pour un exciton *presque libre*, on peut considérer que les vecteurs d'onde sont distribués statistiquement autour d'une valeur moyenne $\bar{\mathbf{k}}$. La fluctuation thermodynamique du vecteur d'onde $\Delta\bar{\mathbf{k}}^2$ vérifie alors la relation :

$$\sqrt{\Delta\bar{\mathbf{k}}^2} \sim \frac{1}{R_0} \tag{4}$$

où R_0 représente l'extension moyenne du paquet d'ondes.

Il convient de définir une courbe de dispersion moyenne $E(\bar{\mathbf{k}})$ caractéristique de la forme et de l'extension du paquet d'ondes par la formule :

$$E(\bar{\mathbf{k}}) = \int_{\infty} |c_{\mathbf{k}} \bar{\mathbf{k}}|^2 \varepsilon(\mathbf{k}) d^3\mathbf{k}$$

où $\varepsilon(\mathbf{k})$ est la valeur propre de l'hamiltonien du cristal calculée dans la première partie.

Davidov et Sheka [21] ont évalué dans un cas semblable les courbes de dispersion d'un exciton presque libre : pour un cristal limité, mais de dimensions importantes, l'exciton ne peut être décrit par une fonction infinie $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, mais par un paquet d'ondes dont l'extension est limitée par le volume du cristal.

Nous admettrons pour règles de sélection : $\bar{\mathbf{k}} \sim n\mathbf{Q}$, où $\mathbf{Q}$ est le vecteur d'onde du photon incident et n l'indice de réfraction de la substance à la fréquence de transition, en prenant $n \sim 2$, valeur généralement admise [25].

Tant que la longueur d'onde incidente reste suffisamment petite devant la zone moyenne R_0 d'extension du paquet d'ondes, le modèle dipolaire exposé dans la première partie est directement utilisable,

mais dans le fluorobenzène, l'étendue du paquet est probablement comparable à la longueur d'onde, et il est nécessaire de calculer les nouvelles courbes de dispersion associées à l'exciton localisé.

3.3.2 Application au Fluorobenzène. — Nous nous bornerons à un modèle simple supposant une répartition isotrope de l'excitation avec une loi d'amortissement représentée par une fonction c_k de type gaussien. Pour évaluer les nouvelles courbes de dispersion (Fig. 6), nous utiliserons les résultats relatifs à l'exciton libre (Fig. 5) correspondant à une force d'oscillateur de 0,01. Cependant on constatera par la suite, en comparant le spectre théorique (Fig. 6) et le spectre expérimental (Fig. 7), que cette valeur est à peu près deux fois trop faible, pour un paquet d'ondes de rayon $R_0 \sim 0,1 \mu$.

Pour un vecteur d'onde moyen $\bar{k}$ perpendiculaire à l'axe optique, on doit s'attendre à une anisotropie marquée :

- Lorsque le champ électrique est parallèle à l'axe Z , la théorie prévoit une bande très fine I située à -16 cm^{-1} dont le maximum et la largeur sont faiblement dépendants de l'extension et de la forme du paquet d'ondes. Puis, du côté des grandes longueurs d'onde, une bande large II (de largeur 30 cm^{-1}) d'intensité plus faible, située vers -29 cm^{-1} , correspond aux transitions dont le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ est incliné par rapport à la valeur moyenne $\bar{k}$: cette bande traduit le caractère longitudinal de l'exciton, dont le vecteur d'onde est mal défini en direction (relation 4).

L'expérience montre, à -38 cm^{-1} de l'origine déterminée à partir de la structure vibronique du

spectre ($37\,834 \text{ cm}^{-1}$) une transition très fine, précédée d'une large bande structurée (de largeur 50 cm^{-1}) dont le maximum est situé à -65 cm^{-1} (en réalité on observe deux bandes à demi superposées).

- Lorsque le champ électrique est perpendiculaire à l'axe optique Z , le modèle théorique montre une bande III située à $+2 \text{ cm}^{-1}$ fine, indépendante de la largeur du paquet d'ondes, vers -6 cm^{-1} une bande assez large IV (12 cm^{-1}) correspondant à la propagation d'un paquet d'ondes excitonique exclusivement transversal (contrairement à la bande II).

L'expérience montre, à $+4 \text{ cm}^{-1}$ une bande assez fine qui est d'ailleurs partiellement recouverte par les satellites phononiques accompagnant toujours la

FIG. 8. — Spectre obtenu à 4 K en lumière polarisée avec un échantillon dont l'axe optique est faiblement incliné par rapport au rayon incident : a) le champ électrique n'est pas dans le plan (X, Y) ; b) le champ électrique est dans le plan (X, Y) (réf. [29]).

FIG. 9. — Spectres obtenus à différentes températures pour un échantillon dont l'axe optique est incliné de 15° environ par rapport au rayon incident : 1) à 4 K, 2) à 15 K, 3) à 27 K, 4) à 50 K.

transition électronique pure, précédée d'une bande intense large (30 cm^{-1}) située à -17 cm^{-1} . Cette structure, qui n'apparaît pas très bien sur l'enregistrement microdensitométrique de la figure 7, est nettement visible sur le cliché. Ce résultat est confirmé par l'étude de cristaux très minces (quelques fractions de microns) où seule la bande III apparaît très fine.

Lorsque le vecteur d'onde moyen $\bar{k}$ est parallèle à l'axe optique Z, le spectre est presque isotrope dans la mesure où, au voisinage de $\bar{k} = 0$, il y a presque isotropie des courbes de dispersion dans le plan (X, Y). Dans tous ces cas, on retrouve le spectre correspondant dans le paragraphe précédent à la polarisation perpendiculaire à l'axe optique Z.

Cependant, comme les résultats expérimentaux le montrent, si le cristal est un peu incliné par rapport à l'axe d'observation, on observe une faible transition très fine correspondant à la raie I plus intense de l'autre polarisation (Fig. 8) [12].

3.3.3 Conclusion. — Cette approximation sphérique de l'exciton localisé est suffisante pour rendre compte des résultats expérimentaux avec des valeurs de R_0 voisines de $0,1 \mu$, raisonnables pour le domaine spectral considéré. Cependant, on ne peut pas expliquer ainsi la structure complexe de la bande II (Fig. 7). L'existence de cette bande est, on le sait, liée à la

composante longitudinale de la fluctuation $\overline{\Delta k^2}$ (relation 4).

Il est bien connu [26] que les phonons contribuent de manière importante à l'étalement du paquet d'ondes. Il convient d'élargir le modèle en explicitant la diffusion anisotrope de l'exciton sur certaines vibrations du réseau. Ainsi la vibration autour de l'axe moléculaire C_2 (Fig. 3), anormalement active en infrarouge [27] et en Raman [28] joue-t-elle vraisemblablement un rôle capital dans l'élargissement du spectre.

Si ces hypothèses sont exactes, le spectre doit être fortement modifié par une variation de la température. Les premiers résultats montrent que cette variation, entre 4 K et 77 K, affecte profondément la structure interne de la bande II (Fig. 9). Très fine et très faible à 4 K, elle s'intensifie et s'élargit avec l'augmentation de la température, tandis que son maximum se déplace vers les grandes longueurs d'onde. Pour des températures suffisamment élevées, même les transitions I et III s'élargissent et viennent fusionner avec les satellites phononiques : l'exciton prend peu à peu un caractère localisé plus marqué, tout en conservant son anisotropie.

Remerciements. — L'auteur tient à exprimer ses remerciements à Madame J. Kahane pour l'avoir guidé tout au long de ce travail.

Bibliographie

- [1] DAVIDOV, A. S., *Theory of Molecular Excitons* (Plenum Press) 1971.
- [2] CRAIG, D. P., WALMSLEY, S. H., *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, Vol. 1 (Interscience Publishers) 1963.
- [3] MC CLURE, D. S., *Solid State Phys.* **8** (1959) 1.
- [4] WOLF, H. C., *Solid State Phys.* **9** (1959) 1.
- [5] MC CLURE, D. S., *Optical Properties of Solids* (Plenum Press, New York) 1969.
- [6] SPONER, H., TELLER, E., *Rev. Mod. Phys.* **13** (1941) 75.
- [7] VARSANYI, G., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **15** (1958) 115.
- [8] KAHANE-PAILLOUS, J., BACHARACH, C. F., *J. Physique colloq.* **27** (1966) C 2-91.
- [9] KLIMUSHEVA, G. V., PRIKHOTKO, A. F., SOROKA, G. M., *Opt. Spectrosc.* **25** (1968) 197.
- [10] HENSHAW, P. E., *Acta Crystallogr.* **14** (1961) 1080.
- [11] CLAVAGUERA-PLAJA, N., Thèse, Paris (1970).
- [12] KLIMUSHEVA, G. V., SOROKA, G. M., *Sov. Phys. Solid State* **14** (1972) 794.
- [13] SPONER, H., *J. Chem. Phys.* **22** (1954) 234.
- [14] KLIMUSHEVA, G. V., *Eksitoni v molekularnikh kristallakh*, Kiev (1973).
- [15] DAVIDOV, A. S., *Usp. Fiz. Nauk* **82** (1964) 393.
- [16] BORN, M., HUANG, K., *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford University Press) 1968.
- [17] *Handbook of Chemistry and Physics* (1961).
- [18] HUANG, K. T., LOMBARDI, J. R., *J. Chem. Phys.* **52** (1970) 5613.
- [19] NYGAARD, L., BOJESEN, I., PEDERSEN, T., RASTRUP-ANDERSEN, J., *J. Mol. Struct.* **2** (1968) 209.
- [20] FOX, D., YATSIV, S., *Phys. Rev.* **108** (1957) 940.
- [21] DAVIDOV, A. S., SHEKA, E. F., *Phys. Stat. Sol.* **11** (1965) 877.
- [22] FRENKEL, J. I., *Zh. Eksp. & Teor. Fiz.* **6** (1936) 647.
- [23] AVAKIAN, P., ERN, V., MERRIFIELD, R. E., SUNA, A., *Phys. Rev.* **165** (1968) 974.
- [24] HAKEN, H., *Z. Phys.* **262** (1973) 135.
- [25] SHEKA, E. F., *Sov. Phys. Usp.* **14** (1972) 484.
- [26] DAVIDOV, A. S., MIASNIKOV, E. N., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **171** (1966) 1069.
- [27] FLEMING, J. W., TURNER, P. A., CHANTRY, G. W., *Mol. Phys.* **19** (1970) 853.
- [28] DUMAS, G. G., MARCOU, A., CHEDIN, M. P., FREYMAN, R., *C. R. Hebd. Séanc. Acad. Sci. B* **267** (1968) 267.
- [29] PIERRE, M., XIth European Congress on Molecular Spectroscopy, Tallinn (1973).