

THÈSE



PRESENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET TECHNIQUES D'ALGER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Fatma Zohra KHELLADI



KHE/30

SUJET... LES VIBRATIONS MOLECULAIRES DES MONOCRISTAUX D'ANTHRACENE PUR
ET DOPE AU TETRACENE - ETUDE SPECTROSCOPIQUE PAR DIFFUSION
RAMAN.

SOUTENUE LE 26 JUIN 1975 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

Y. MENTALECHETA.....	PRESIDENT
H.C. WOLF.....	} EXAMINATEURS
M. SCHOTT.....	
W. HOLZER.....	
G. DELACOTE.....	

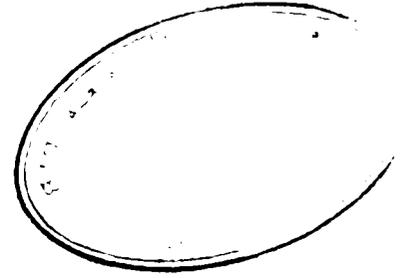


ST 4/848



KHE/3°

THÈSE



PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES D'ALGER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Fatma Zohra KHELLADI



ST4/848

SUJET .. LES VIBRATIONS MOLECULAIRES DES MONOCRISTAUX D'ANTHRACENE PUR
ET DOPE AU TETRACENE - ETUDE SPECTROSCOPIQUE PAR DIFFUSION
RAMAN.

SOUTENUE LE 26 JUN 1975 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

Y. MENTALECHETA.....	PRESIDENT
H.C. WOLF.....	} EXAMINATEURS
M. SCHOTT.....	
W. HOLZER.....	
G. DELACOTE.....	



Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de Physique du Solide de l'Institut d'Etudes Nucléaires d'Alger, ainsi qu'au laboratoire des cristaux organiques de l'Université de Stuttgart et au laboratoire de Spectroscopie Raman de l'Université de Paris VII.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur D.ALLAB, Professeur à l'Université d'Alger et Directeur de l'I.E.N. pour l'intérêt qu'il a témoigné à mon travail.

Je dois à Monsieur Y.MENTALECHETA, Professeur à l'Université d'Alger, de très vifs remerciements pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et accepté la présidence de mon jury de Thèse.

Que Monsieur W.HOLZER Maître de Conférence à l'Université d'Alger trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour m'avoir guidé dans ce travail.

Je remercie Monsieur M.SCHOTT, Responsable du groupe des cristaux moléculaires de l'E.N.S à l'Université de Paris VII, pour l'intérêt qu'il a pris à mes recherches et l'efficacité de sa collaboration.

Je dois également beaucoup à Monsieur le Professeur H.C.WOLF de l'Université de Stuttgart qui m'a accueillie pendant deux mois dans son laboratoire, ainsi qu'à Monsieur KARL qui nous a fourni les monocristaux.

Mes remerciements vont également à Monsieur G.DELACOTE, Professeur à l'Université de Paris VII, qui a bien voulu participer à mon jury de thèse.

Je remercie aussi Nacira BOUAFIA pour la frappe, MM. N.CHARTIER et D.MECKOUR pour l'exécution des figures et MM.LAZIB et SELMANE pour le tirage du manuscrit.

Enfin je ne saurais oublier tous ceux d'Alger, de Paris et de Stuttgart qui m'ont apporté leur collaboration ou leur amitié. Qu'ils en soient tous ici remerciés.

T A B L E D E S M A T I E R E S
=====

<u>INTRODUCTION.</u>	1
<u>Chapitre I</u> : Dispositif expérimental et théorie de la diffusion Raman	4
I-1 : <u>Le cristal d'anthracène</u>	4
1-1- : Structure de la molécule et du cristal d'anthracène	4
1-2- : Préparation des monocristaux	5
- Méthode de croissance	
- Orientation des monocristaux	
I-2 : <u>La spectroscopie Raman avec excita- tion laser à basse température.</u>	9
2-1- : Illumination de l'échantillon	10
2-2- : Double monochromateur	12
2-3- : Mesures en lumière polarisée	15
2-4- : Détection du rayonnement et l'élec- tronique	16
- Détection à courant continu	
- Amplificateur sélectif	
- Comptage de photons	
2-5- : Le cryostat	19

I-3	: <u>Théorie de la diffusion Raman dans les cristaux</u>	20
3-1-	: Processus de la diffusion	20
3-2-	: Géométrie de la diffusion	23
3-3-	: Règles de sélection et symétrie de la lumière diffusée	24
3-4-	: Effet Raman du second ordre	26
	<u>Bibliographie du chapitre -I-</u>	28
<u>Chapitre II</u>	: Vibrations Moléculaires dans les monocristaux d'Anthracène purs $C_{14}H_{10}$ et $C_{14}D_{10}$	30
II-1	: <u>Modèle du gaz orienté.</u>	33
II-2	: <u>Dédoublément des raies vibrationnelles Davydov Splitting</u>	41
-	Calcul du dédoublément de Davydov vibrationnel à partir de la dynamique des molécules déformables.	46
II-3	: <u>Les vibrations intramoléculaires : Résultats expérimentaux</u>	49
3-1-	: Fréquences des vibrations intramoléculaires fondamentales.	49
3-2-	: Dédoublément des raies vibrationnelles	55
a-	résultats expérimentaux	
b-	discussion et remarques sur le dédoublément de Davydov	63

c-	Méthode pour déterminer la symétrie de la molécule libre à partir des mesures cristallines.	64
d-	Comparaison avec les résultats obtenus en fluorescence	65
3-3-	: Résonance de Fermi	66
II-4 :	<u>Les vibrations du Réseau</u>	67
4-1-	: Fréquences et symétrie des vibrations du réseau	67
a-	Résultats expérimentaux	68
b-	Comparaison de ces résultats expérimentaux avec l'hypothèse de pivotement des molécules autour de leurs axes d'inertie	69
c-	Comparaison avec les résultats théoriques de PAWLEY	72
4-2-	: Effet de la température sur la fréquence et la largeur des raies du réseau.	74
a-	Variation des fréquences avec la température	74
b-	Variation de la largeur des raies avec la température.	76
	<u>Bibliographie du chapitre -II-</u>	77
<u>Chapitre III :</u>	Vibrations du réseau dans les cristaux dopés tétracène dans $C_{14}H_{10}$ et $C_{14}D_{10}$	80
III-1:	<u>Travaux antérieurs sur les cristaux dopés</u>	83
1-1-	: Dynamique du réseau dans les cristaux dopés	84

1-2-	: Travaux sur les cristaux ioniques dopés	85
1-3-	: Travaux sur les cristaux organiques dopés	86
	a- Fluorescence	
	b- diffusion Raman	
III-2 :	<u>Effet Raman de résonance</u>	88
III-3 :	<u>Résultats expérimentaux sur les vibrations du réseau des cristaux dopés</u>	91
3-1-	: Vibrations du réseau du cristal dopé	91
3-2-	: Raies nouvelles	96
	a- Hypothèse pour une fluorescence due à la molécule de tétracène	98
	b- Hypothèses pour une fluorescence d'origine inconnue	99
	c- Hypothèse pour une diffusion Raman	99
3-3-	: Discussion sur l'effet Raman résonant du réseau dans le cristal d'anthracène dopé au tétracène	100
III-4 :	<u>Analyse des spectres de fluorescence</u>	101
4-1-	: Fluorescence parasite dans la région $\lambda > 5145 \text{ \AA}$	102
4-2-	: Fluorescence du singulet S_1 du tétracène sous excitation 5145 \AA	103
III-5 :	<u>Conclusion et discussion</u>	106
	<u>Bibliographie du chapitre -III-</u>	107

Annexes.

109

A-1 : Eléments de symétrie de la molécule et du cristal d'anthracène 109

1°) La molécule

2°) Le cristal

A-2 : Application de la théorie des groupes pour déterminer les règles de sélection. 112

A-3 : Classification des vibrations du réseau. 114

A-4 : Selection rule in the fundamental direct Absorption of GaSe. 117

Matrix Effect on the linewidth of the ${}^3B_{2u}^+$ ${}^3B_{1g}^-$ Absorption Spectrum of Naphtalène. 119

I N T R O D U C T I O N

=====

L'objet de ce mémoire est d'exposer une série de travaux portant sur l'étude des vibrations moléculaires dans les monocristaux d'anthracène- h_{10} et d'anthracène- d_{10} purs et dopés au tétracène.

La détermination de la courbe de dispersion des phonons est essentielle pour le calcul de la densité d'état des phonons. Pour le cristal d'anthracène, cette courbe a été calculée (16) ; ces calculs théoriques doivent être vérifiés par des mesures expérimentales.

Pour les phonons de vecteur d'onde $k = 0$, ils sont déterminés par des mesures d'absorption Infra-rouge et de diffusion Raman, quant aux autres phonons de la zone de Brillouin, ils sont déterminés en principe par diffusion inélastique de neutrons. En pratique, la méthode de diffusion de neutrons est limitée par les difficultés expérimentales. Les cristaux organiques sont des solides complexes, les protons agissent comme les principaux diffuseurs des neutrons, De plus c'est une expérience chaude. Il serait intéressant de pouvoir remplacer la diffusion de neutrons par une méthode optique.

On a recours parfois à des mesures de spectroscopie optique sur des cristaux dopés. Au voisinage des impuretés introduites dans un solide la règle de sélection $k = 0$ est supprimée l'étude des courbes d'émission des impuretés dans un cristal peut révéler la présence de phonons de vecteurs d'onde $k \neq 0$. L'information à partir des phonons de la bande satellite de

l'émission de l'impureté reste en général peu détaillée, car c'est un spectre presque continu ; la diffusion Raman donne un spectre discret qui dépend fortement des propriétés de symétrie du cristal. La diffusion Raman induite a été souvent utilisée dans les cristaux ioniques dopés pour étudier les modes de vibrations inactifs dans le cristal pur. Dans les cristaux organiques faiblement dopés, la diffusion Raman n'a pas été utilisée, à cause des faibles intensités et de la difficulté de mettre en évidence des effets faibles en présence des raies du réseau permises à $k = 0$.

Dans ce travail nous avons utilisé la méthode de diffusion Raman pour étudier les modes induits par les impuretés (molécule de tétracène) dans le cristal d'anthracène. Pour amplifier les faibles intensités Raman dues à la faible concentration de l'impureté (10^{-5} à 10^{-4}) nous avons travaillé au voisinage de la résonance Raman du tétracène.

Pour déduire l'effet de l'impureté nous avons repris les mesures sur un cristal pur dans les mêmes conditions expérimentales que le cristal dopé, ceci a donné aussi de nouveaux résultats. L'étude des vibrations intramoléculaires des monocristaux $C_{14}H_{10}$ et $C_{14}D_{10}$, à $5^{\circ}K$, a révélé un dédoublement des raies vibrationnelles non résolu à température ambiante (18).

Dans le premier chapitre nous décrivons le dispositif expérimental de la spectroscopie Raman à basse température, et pour le compréhension et l'interprétation des résultats expérimentaux nous rappelons la théorie de la diffusion Raman dans les cristaux.

Nous avons repris les travaux expérimentaux réalisés sur les monocristaux purs d'anthracène- h_{10} et d'anthracène- d_{10}

nous donnons les résultats dans le chapitre II. Le dédoublement de certaines raies vibrationnelles intramoléculaires a été démontré et attribué à un " Davydov Splitting " par des mesures de polarisations. Nous exposons une méthode précise pour déterminer la symétrie des vibrations intramoléculaires de la molécule libre quand le dédoublement de Davydov vibrationnel est résolu. Les vibrations du réseau des deux monocristaux purs ont été étudiées en fonction de la température. Les mesures en lumière polarisée des vibrations du réseau ont montré un mélange des contributions A_g et B_g .

Puis nous avons étudié les vibrations du réseau des solutions solides tétracène dans l'anthracène- h_{10} et l'anthracène- d_{10} avec des concentrations de 10^{-6} à 10^{-4} (Chapitre III). Cette étude a donné des résultats dont l'interprétation est difficile. Des effets de fluorescence ont limité l'observation des spectres de diffusion Raman. Le spectre de vibration du réseau du cristal dopé, présente trois raies nouvelles ($110,5\text{cm}^{-1}$; $145,5\text{cm}^{-1}$; 172cm^{-1}) que nous avons attribué à une diffusion Raman du 2^e ordre amplifiée par la prérésonance. En plus nous avons observé un changement des intensités du spectre du 1^e ordre dans les différentes polarisations.

Par ailleurs, nous donnons en Annexe, quelques applications de la théorie des groupes du cristal d'anthracène pour déduire les règles de sélection, et la classification des vibrations du réseau.

Enfin, nous présentons en Annexe des travaux qui ne feront pas l'objet d'exposé, et que nous donnons sous forme de publication :

(15) = c'est une étude de l'absorption triplet-triplet, (${}^3B_{2u}^+ \rightarrow {}^3B_{1g}^-$) du naphthalène dissout dans différentes matrices,

durène, naphtalène deutéré, et les pièges X dues à la quinoxaline dans le naphtalène. Une étude détaillée de la forme des raies et de leur largeur nous a permis de déduire les effets de matrice sur la molécule. Nous avons démontré que l'élargissement de l'état triplet le plus excité ($^3B_{1g}^-$) est dû à une relaxation intra et intermoléculaire.

(7) = Dans ce travail nous avons étudié l'absorption directe fondamentale du monocristal GaSe. Les mesures d'absorption au voisinage de l'absorption fondamentale directe de GaSe dépendent fortement de la polarisation de la radiation incidente par rapport à l'axe d'anisotropie C du cristal. Nous avons démontré que la transition dipolaire électrique est permise pour $E//c$ quand les effets du spin sont négligés. Pour $E \perp c$ elle est interdite au 1^{er} ordre, mais permise au 2^{er} ordre par couplage spin-orbite.

La bibliographie de l'introduction est donnée avec celle du chapitre -I-.

C H A P I T R E I

=====

DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET THEORIE DE LA DIFFUSION RAMAN .

I.1. Le cristal d'anthracène .

I.1. Structure de la molécule et du cristal d'anthracène.

La molécule d'anthracène $C_{14}H_{10}$ est plane, centrosymétrique. Plusieurs auteurs ont étudié, aux rayons X, sa structure dans le cristal, elle ne diffère pas de celle de la molécule libre. Le groupe de symétrie de la molécule est D_{2h} . FIG. (I-1).

Le cristal est monoclinique, il appartient au groupe spatial C_{2h}^5 . Les dimensions de la maille élémentaire sont :

$$a = 8,56 \text{ \AA} \quad b = 6,04 \text{ \AA} \quad c = 11,18 \text{ \AA}$$

β = est l'angle entre a et c, il est égal à $124^{\circ}42'$ (1) les autres angles sont droits.

La maille élémentaire contient deux molécules non équivalentes en translation (A et B) aux positions (0,0,0) et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. Les molécules sont arrangées dans des plans, parallèles au plan (ab). L'interaction intermoléculaire entre plans est beaucoup plus faible qu'entre molécules d'un même plan. (ab) est un plan de clivage très facile du cristal. L'orientation de la molécule dans le cristal est déduite des mesures de diffraction aux rayons X (1), elle est donnée par le tableau (I-1). La molécule B se déduit de A par une rotation de 180° autour de l'axe b, suivie de la translation $(\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, 0)$

Tableau (I-1) : Orientation de la molécule dans le cristal.

	x	y	z
a	$\chi_1 = 119,6^\circ$	$\chi_2 = 71,5^\circ$	$\chi_3 = 36,0^\circ$
b	$\psi_1 = 97,3^\circ$	$\psi_2 = 26,6^\circ$	$\psi_3 = 115,3^\circ$
c	$\omega_1 = 30,6^\circ$	$\omega_2 = 71,3^\circ$	$\omega_3 = 66,3^\circ$

1.2. Préparation des monocristaux .

Les monocristaux que nous avons utilisés pour nos mesures nous ont été fournis par le Dr. KARL de l'Université de Stuttgart. Des monocristaux d'anthracène pur et d'anthracène dopé au tétracène ont été préparés dans notre laboratoire, mais la pureté n'était pas suffisante. En effet il est nécessaire d'utiliser des cristaux extrêmement purs si on veut éviter des erreurs dans l'interprétation des spectres. Une fluorescence due à une impureté peut cacher toute diffusion Raman qui est un effet très faible. La purification des cristaux est obtenue par chromatographie, et fusion de zone.

a) Méthode de croissance .

Pour les mesures de diffusion Raman en lumière polarisée nous avons besoin de grands monocristaux. Ils sont obtenus par la méthode de Bridgman. FIG. (I-2). (2). La matière à cristalliser est portée à une température au-dessus du point de fusion, puis elle est refroidie de manière à restreindre la nucléation de la phase solide à un seul germe. Lorsque l'interface traverse la longueur de fusion, si un germe unique de l'interface solide-

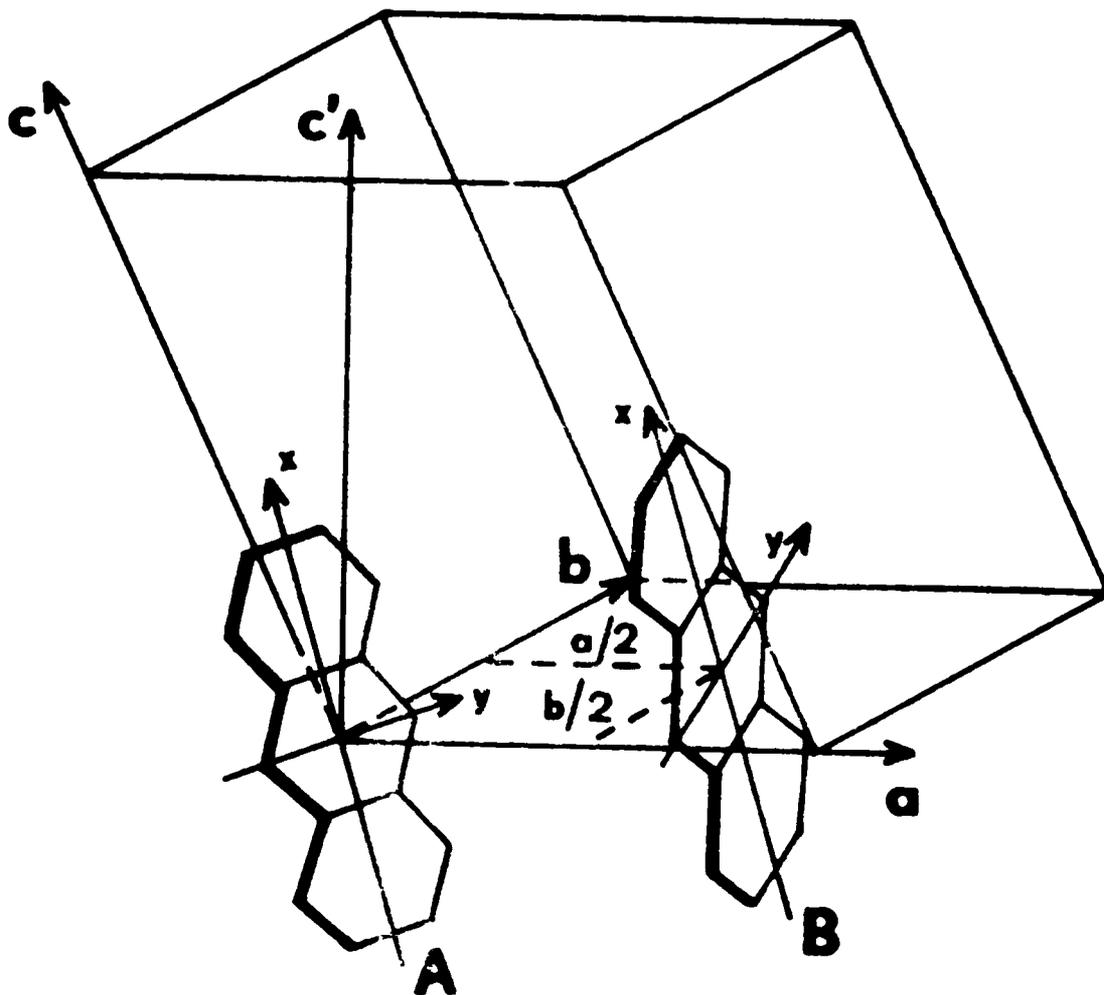
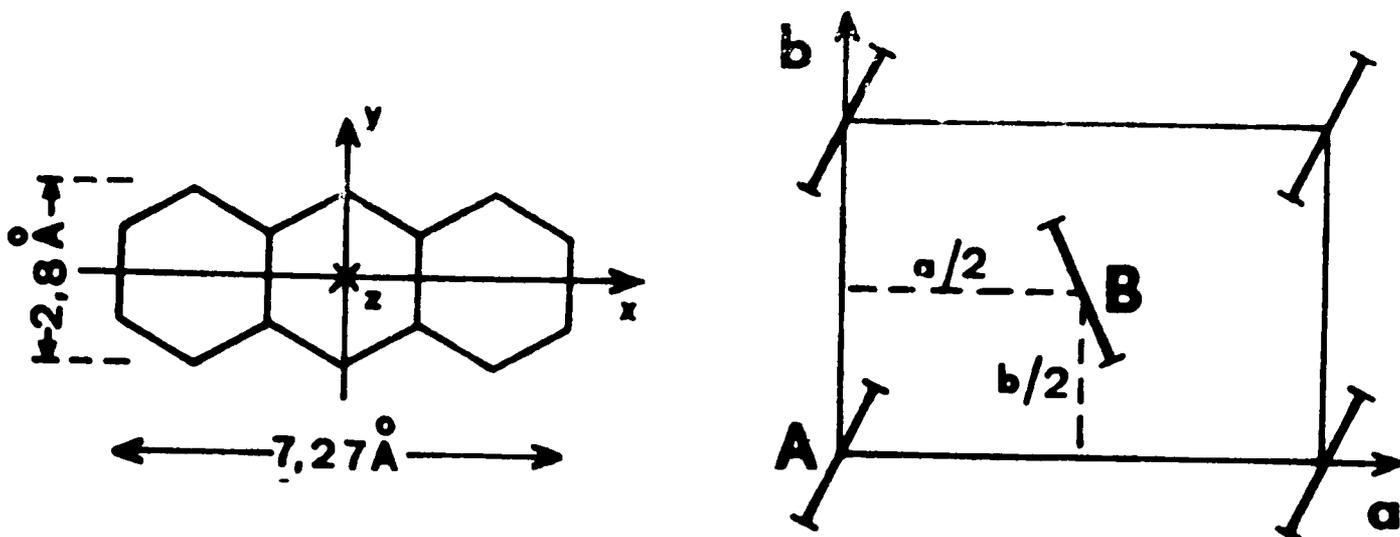
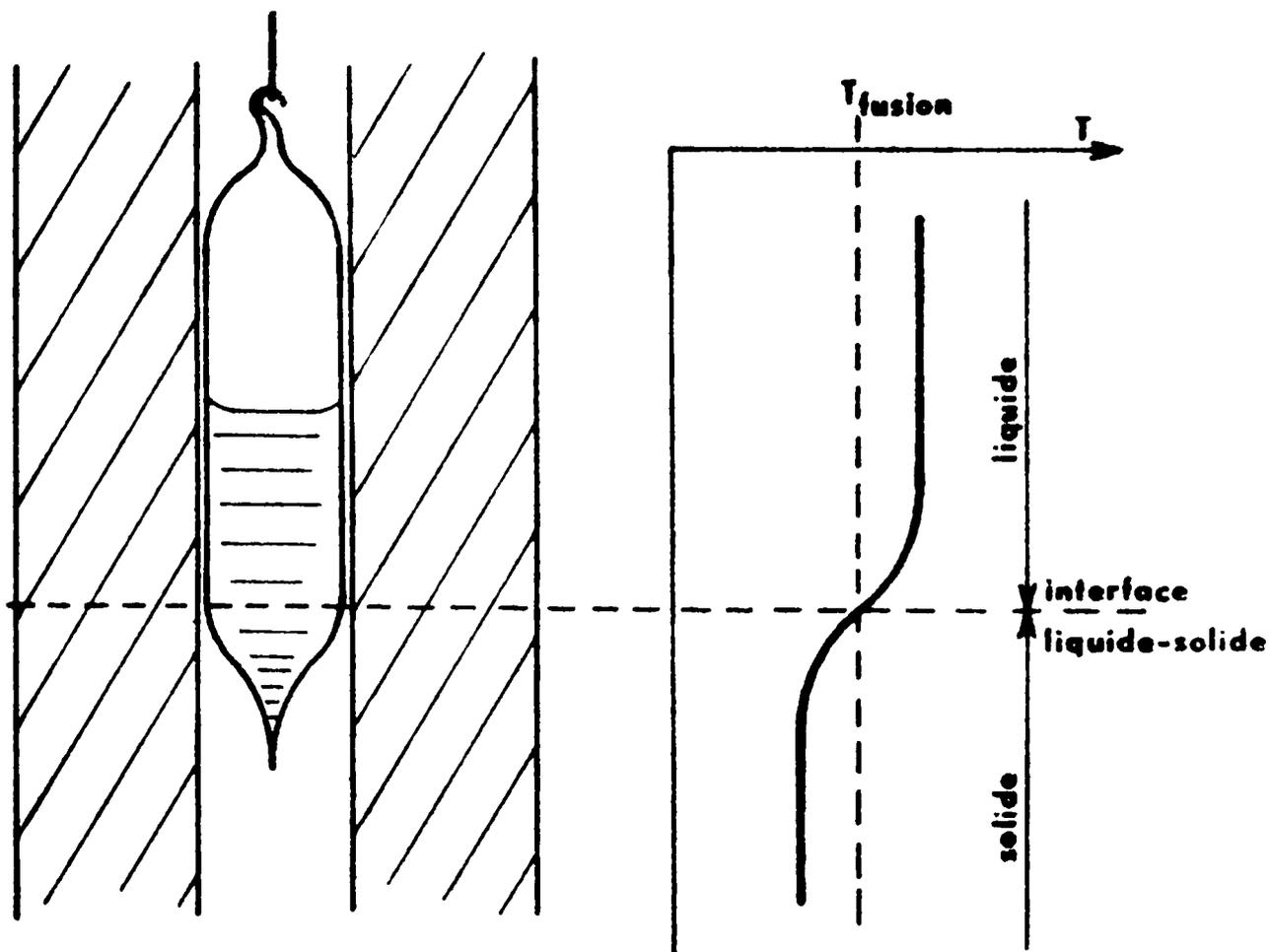


Fig (I-1) : Molécule d'anthracène - Maille élémentaire du cristal d'anthracène.



Fig(1-2): Schéma de l'appareil de croissance d'un monocristal.
(méthode de Bridgman).

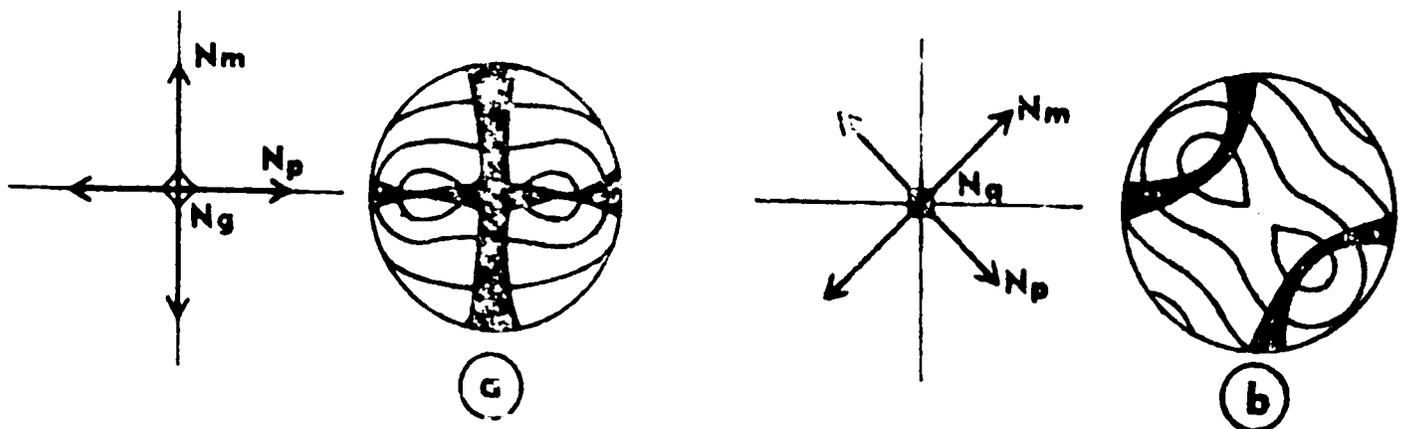
liquide est isolé, un monocristal est obtenu. Le produit est placé dans un tube scellé, qui est abaissé lentement dans un four, la solidification commence par l'extrémité du tube. On a intérêt à maintenir l'état liquide plusieurs heures pour éliminer tout germe de cristallisation. La vitesse de cristallisation est de l'ordre de 0,5mm/heure. La forme des tubes est importante pour l'isolement d'un germe unique à l'extrémité.

b) Orientation des monocristaux .

L'orientation du monocristal d'anthracène peut être obtenue à l'aide d'un microscope polarisant. Le cristal a un plan de clivage très facile , parallèle à $(a,b) = c$ c'est le plan (001) d'après la notation de MILLER. L'axe b est un axe binaire, il coïncide avec un des axes principaux de l'ellipsoïde des indices. En lumière visible, il apparaît comme l'axe moyen avec $n_m = 1,78$. Les deux autres axes principaux sont dans le plan (a,c) dont ils constituent les lignes neutres. Leur direction peut varier avec la longueur d'onde. Dans le visible, l'axe rapide n_g fait avec l'axe cristallin c un angle de $7^\circ 5$ (3).

Pour orienter le cristal par rapport aux axes principaux de l'ellipsoïde des indices, il y a deux sortes de courbes intéressantes, qu'on peut observer dans le plan focal du collecteur, ce sont les courbes isochromatiques et les lignes neutres (4).

Lorsque la lame cristalline est perpendiculaire à la bissectrice des axes optiques on observe les FIG. (I-3a) et (I-3b).



Fig(1-3): Courbes isochromatiques et lignes neutres du cristal d'anthracène taillé perpendiculairement à une bissectrice des axes optiques.

Les pôles des axes optiques sont éteints entre polariseurs croisés. Les courbes isochromatiques qui entourent chacun des pôles, ont l'allure de lemmiscates. Les lignes neutres se déforment; lorsque la ligne des pôles coïncide avec la direction des vibrations de l'un des polariseurs, les hyperboles se réduisent à deux droites rectangulaires qui matérialisent les directions des vibrations des nicols.

Pour les mesures d'effet Raman le cristal doit être taillé en forme de parallélépipède rectangle dont les arêtes sont parallèles aux axes du trièdre d'axes principaux de l'ellipsoïde des indices. Ainsi, lorsqu'on donne au faisceau incident et à la vibration qu'il transporte des orientations parallèles à ces arêtes, la vibration reste rectiligne dans le cristal et on obtient des spectres dans lesquels les intensités sont liées aux grandeurs théoriques qui caractérisent la diffusion par le cristal (voir paragraphe I-3). Pour le cristal d'anthracène, et en particulier le cristal dopé au tétracène, nous avons eu des difficultés à l'orienter suivant les axes de l'ellipsoïde des indices; la section perpendiculaire au plan (a,b) diffuse fortement la lumière, il était difficile de repérer les axes optiques au microscope polarisant.

Pour nos mesures, nous avons utilisé un parallélépipède taillé suivant les axes cristallins a et b, le troisième côté c' est perpendiculaire au plan (a,b). L'écart entre les axes a b c' et les axes (l,m,n) de l'ellipsoïde des indices est faible, les axes a et c' sont inclinés de 27° (3) par rapport aux axes correspondant de l'ellipsoïde des indices. Cette orientation est commode à obtenir, mais la biréfringence va introduire quelques complications dans l'interprétation des spectres expérimentaux. (II-3). La correction de biréfringence est néces-

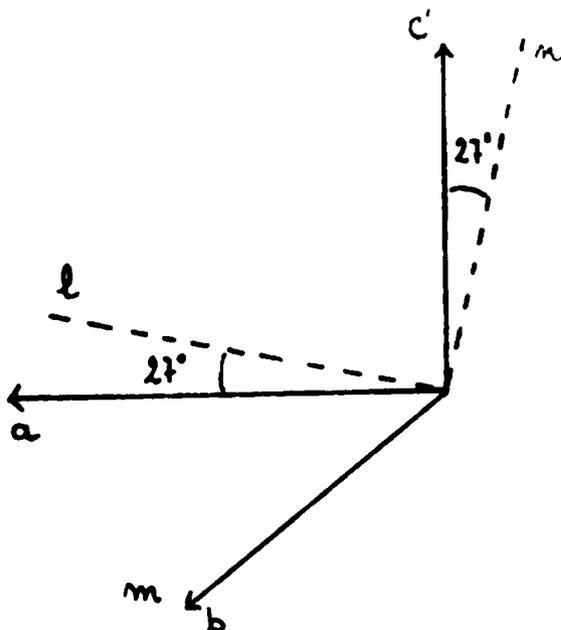


FIG (I-4) : Orientation des axes de l'ellipsoïde des indices par rapport aux axes cristallins.

-saire, car les mesures de polarisation n'ont pas été faites en lumière parallèle.

Nous avons taillé les cristaux d'antracène par la méthode de dissolution, à l'aide d'une scie à fil de coton, imbibé de Xylène. En effet les plans de clivage du cristal sont très fragiles, ils se brisent sous l'effet des contraintes. Le Xylène a été aussi utilisé pour le polissage final des surfaces.

I.2. La spectroscopie Raman avec excitations laser à basse température.

La spectroscopie Raman s'est beaucoup développée depuis l'apparition des lasers. La source de lumière la plus utilisée est le laser He-Ne. Elle est intéressante pour sa raie d'émission à 6328 Å qui permet d'étudier les substances colorées sans interférence avec l'absorption ou la fluorescence. Pour nos me-

-sures nous avons utilisé un laser argon ionisé pour sa puissance ($\approx 5W$). Le laser argon ionisé peut être considéré comme un système à quatre niveaux. Les transitions les plus probables, pour ce laser, ont des énergies correspondant aux longueurs d'onde suivantes: 5145 Å , 4880 Å , 4765 Å , 4915 Å , 5017 Å , 4579 Å , 4658 Å , dans l'ordre de probabilité décroissante. Les raies 5145 Å et 4880 Å ont une puissance de 1,9W chacune. Ces différentes raies d'émission nous permettent d'étudier la variation de l'intensité Raman avec la longueur d'onde d'excitation. Nous présentons dans la figure (I-5) le schéma de principe de la spectroscopie Raman.

2.1. Illumination de l'échantillon .

La figure (I-6-A) indique comment se présente le problème de l'illumination du cristal et de l'observation de la lumière diffusée, dans le cas d'un cristal non absorbant, l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffusé est de 90°. La focalisation du faisceau laser dans le milieu diffusant, illumine un volume de substance dont la région utile, projetée sur la fente d'entrée du monochromateur, est assimilable à un parallélépipède de côté u , v , w .

Le calcul du flux ϕ_d de lumière diffusée (6) reçu par la fente du monochromateur aboutit à l'expression :

$$\phi_d = k \frac{W}{d} \frac{FS}{f^2}$$

k : constante caractéristique du milieu diffusant

W : puissance du laser

d : diamètre du faisceau laser focalisé

F : surface de la fente. (partie utile = w) ,

S : section du réseau du monochromateur

f : distance focale du collimateur.

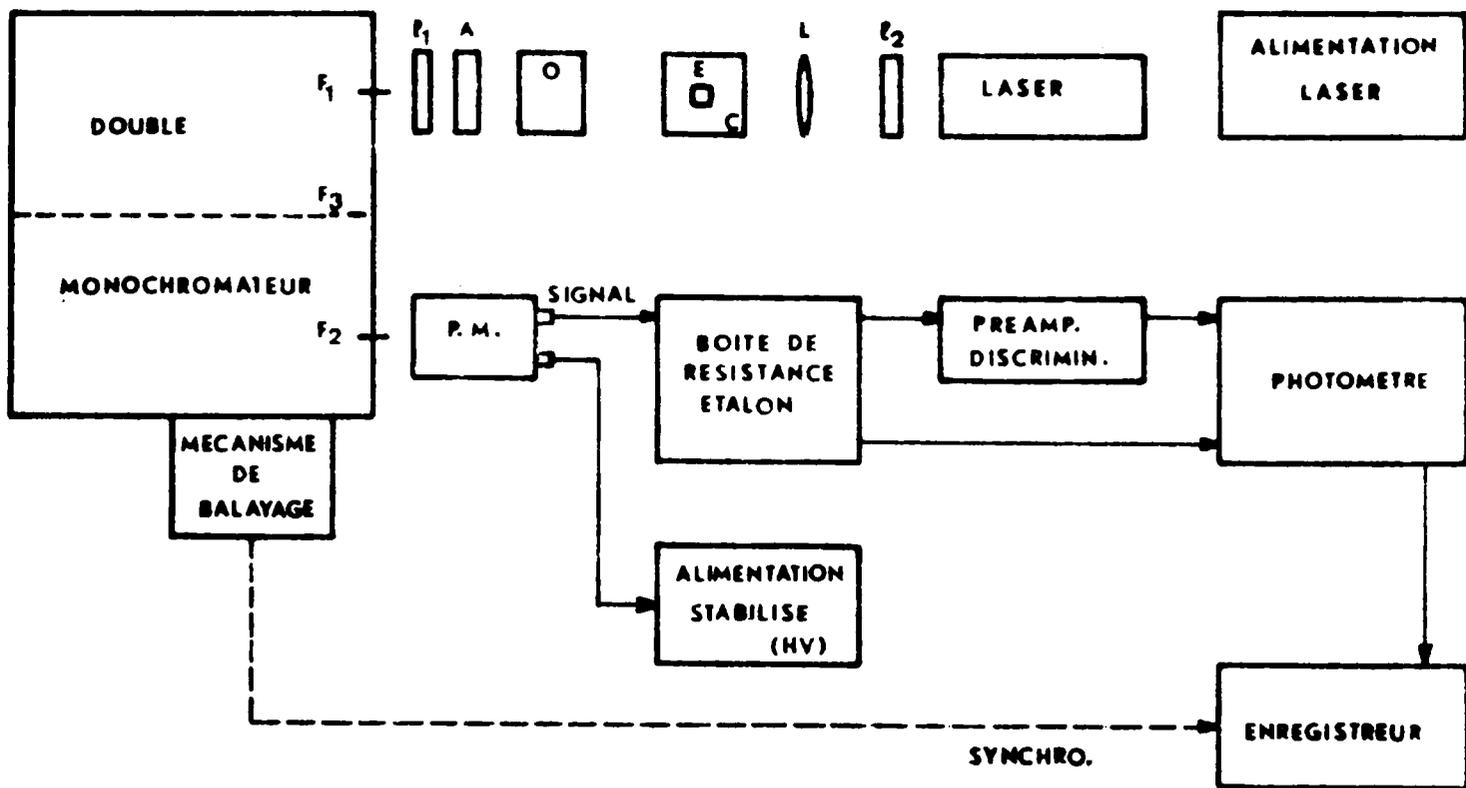
Nous remarquons, après simplification que ϕ_d est proportionnel à la hauteur utile v du cristal.

L'intensité d'une raie Raman, mesurée par le photomultiplicateur placé à la sortie du monochromateur, est proportionnelle à ce flux ϕ_d . Les conséquences pratiques de ce calcul se résument comme suit :

- L'intensité du spectre Raman croît si l'on diminue le diamètre du faisceau laser en le concentrant optiquement dans un petit volume d'échantillon à condition que la hauteur w projetée sur la fente d'entrée du monochromateur par l'optique de transfert soit suffisante pour éclairer toute la largeur de la fente.

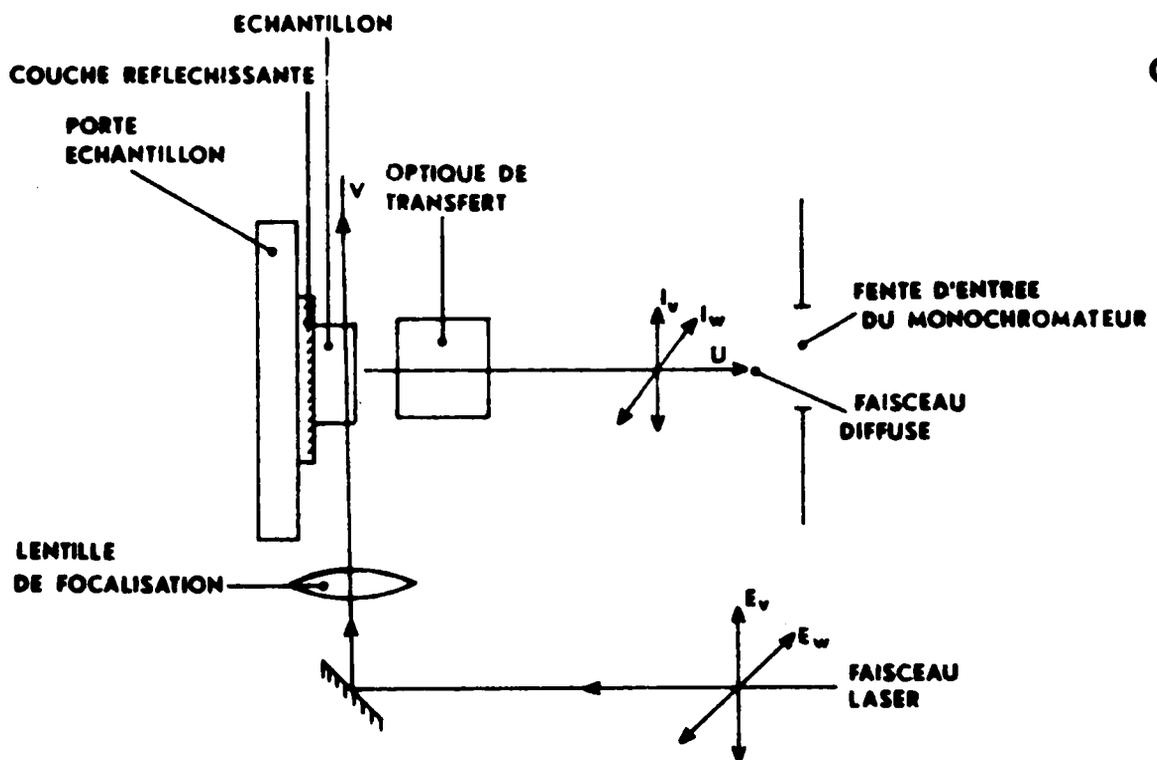
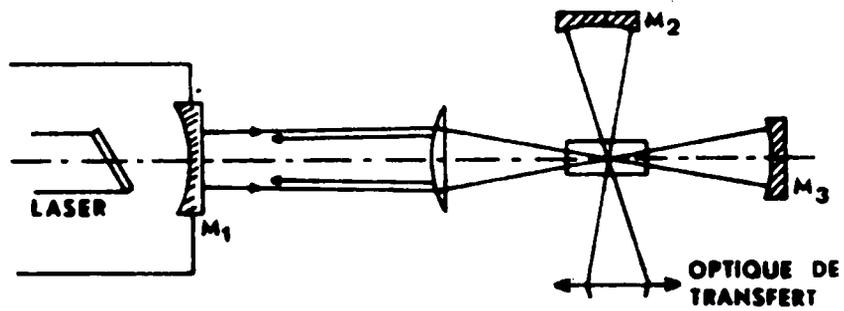
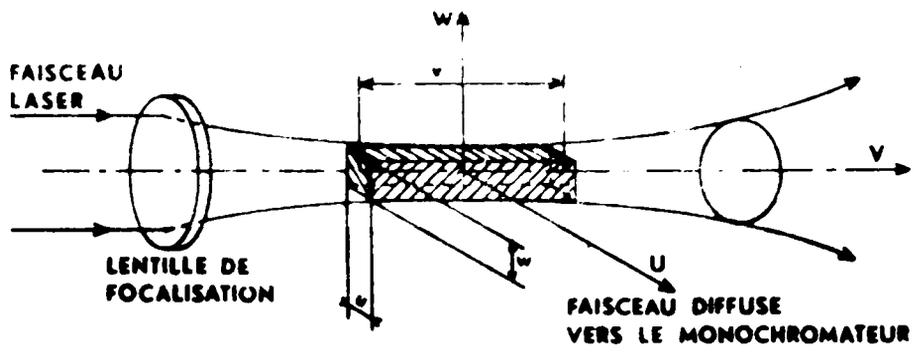
- Un miroir sphérique M_2 FIG. (I-6-B) centré sur l'échantillon est placé à l'opposé de l'objectif de transfert, double presque l'intensité du spectre Raman. Pour les mesures à basse température, le cristal est placé dans le cryostat, il n'est pas commode de placer ce miroir M_2 . Il a été remplacé par un miroir plan (dépôt d'une couche réfléchissante sur le porte échantillon ou la face arrière du cristal). FIG. (I-6-C) qui renvoie le flux lumineux vers le monochromateur.

Il est également possible d'augmenter l'intensité de la diffusion Raman en réalisant un système de passages multiples du faisceau laser à travers l'échantillon. Mais pour que le "multipassage" soit efficace, il faut que les régions de l'échantillon illuminées soient toutes correctement projetées sur la fente du spectromètre, ce qui implique qu'elles se trouvent



- l_1 : lame $\lambda/4$
- A : Analyseur
- O : Optique d'entrée
- E : Echantillon
- C : Cryostat
- L : Lentille
- l_2 : lame $\lambda/2$
- P.M : Photomultiplicateur

Fig(I-5) : Schéma de principe de la spectroscopie Raman - Laser.



Fig(I-6): Illumination de l'échantillon.

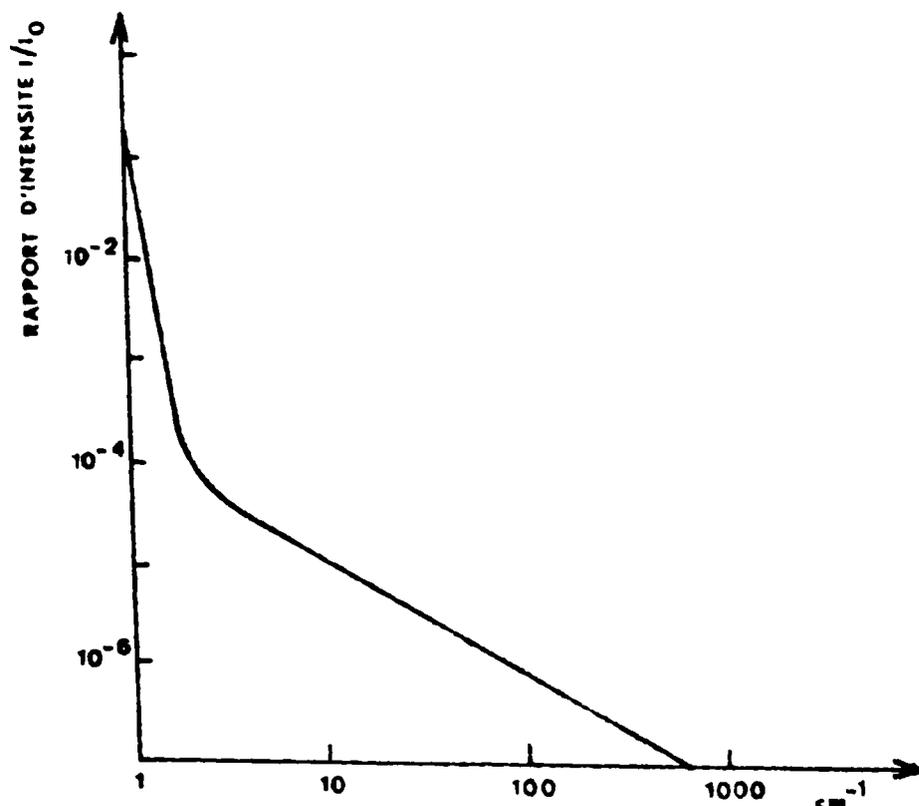
très proches les unes des autres dans un même plan, et que le faisceau laser soit focalisé à chaque passage au milieu du cristal. FIG. (I-6-B). Le faisceau laser focalisé au point O par une lentille, repris par un miroir sphérique M_3 centré sur O qui le focalise à nouveau au même point, est ramené vers le miroir de sortie du laser M_1 qui le réfléchit presque totalement vers le cristal. Ce système ne fonctionne bien que sur un cristal cubique, avec de bonnes qualités optiques, il ne peut être appliqué au cristal d'anthracène, monoclinique et biréfringent.

2.2. Double monochromateur .

Il est chargé d'analyser la lumière diffusée par l'échantillon et de séparer efficacement l'effet Raman, peu intense, de la lumière provenant de la diffusion. En effet les qualités des sources laser ne peuvent être pleinement exploitées que si le monochromateur possède, non seulement une luminosité et une résolution très élevées, mais aussi un taux de lumière parasite extrêmement bas. C'est pourquoi la spectroscopie Raman utilise un double monochromateur : deux monochromateurs identiques couplés mécaniquement d'une manière très précise. Le taux de lumière parasite est donné par le produit des taux des deux monochromateurs.

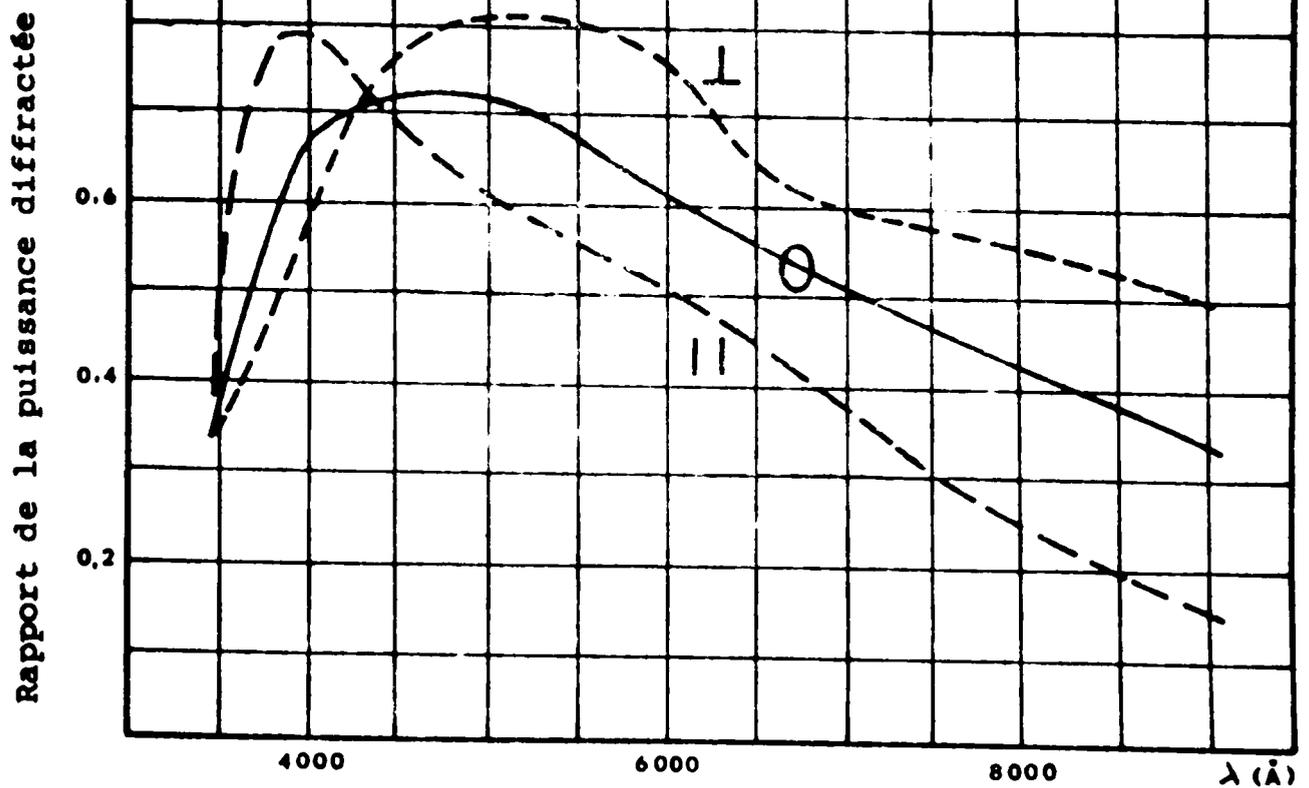
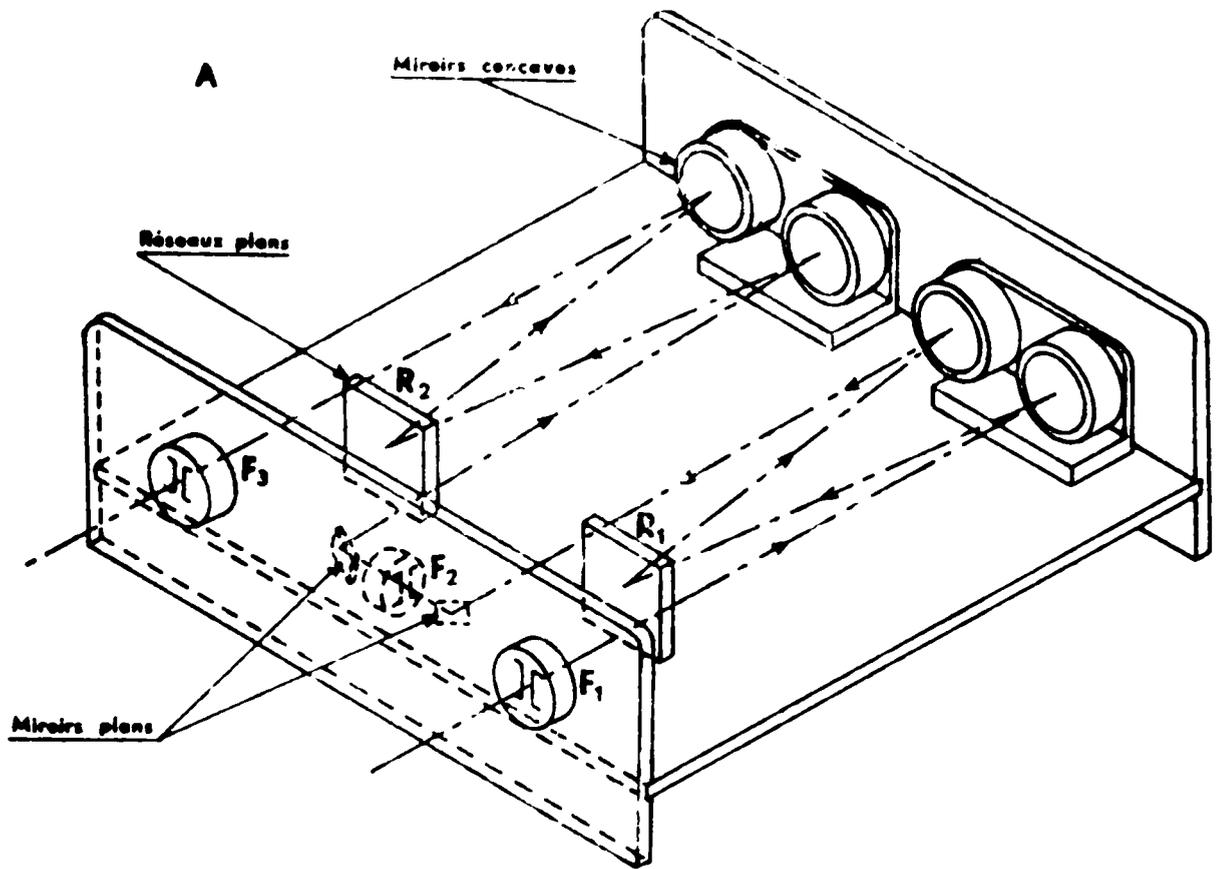
Pour nos mesures nous avons utilisé le SPEX 1402, de distance focale 0,85m, avec un réseau de 1200 traits par mm blasé à 5000 Å FIG. (I-7-A). La résolution pour le premier ordre est meilleure que $0,4\text{cm}^{-1}$ (0,1 Å) au voisinage de 5000 Å. Nous reportons dans la FIG. (I-8) les tests de résolution: le doublet de mercure de longueur d'onde 3131,55 Å - 3131,83 Å a été observé dans le deuxième ordre, mais la raie jaune de mercure 5791 Å a été observée dans le premier ordre ; cette raie présente une structure réelle à 0,12 Å de la raie intense, elle est observable dans le spectre.

Les fentes sont réglables de 0 à 2000 μ et ajustables en hauteur de 2 à 20 mm. La sortie des données en Angströms a une précision de $\pm 0,5 \text{ \AA}$ par rapport à la raie excitatrice. Le problème essentiel en spectroscopie Raman c'est de mesurer des raies Raman de faible intensité au voisinage d'une raie relativement très intense, due à la diffusion de la radiation excitatrice. Dans un monochromateur simple, le rapport d'intensité de la lumière diffusée par la raie laser argon ionisé à 5145 \AA , pour des fentes de 20 μ est donné par la FIG. (I-9).



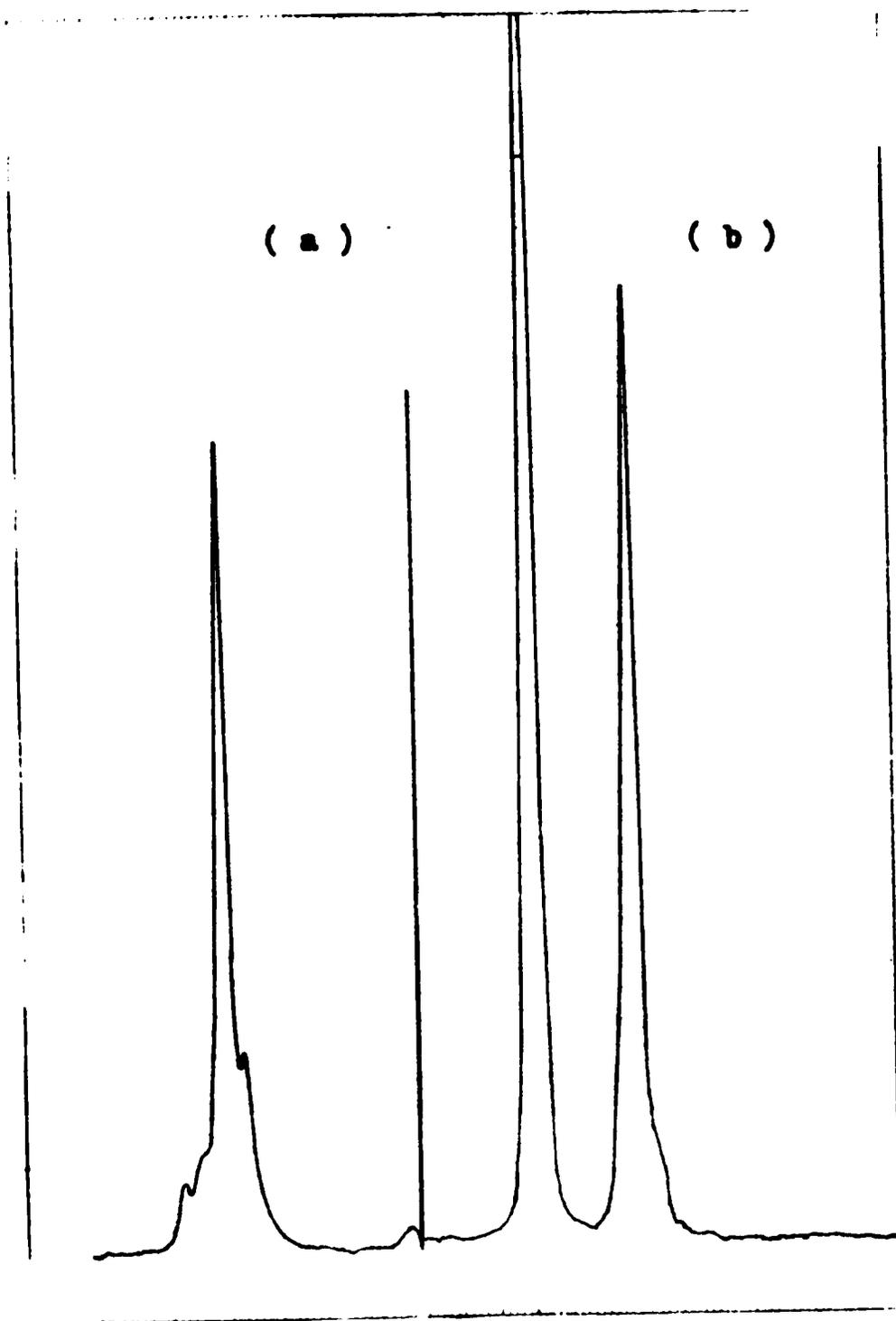
F(I-9) : Rapport d'intensité de la lumière diffusée par un simple monochromateur lorsqu'on excite avec ($\lambda=5145\text{\AA}$)

Dans le double monochromateur, ces valeurs sont élevées au carré ; à 10cm^{-1} de l'excitatrice, le rapport d'intensité diffusée est de 10^{-10} . Comparons les différentes puissances mises en jeu:



Fig(1-7) :A- Schéma du double monochromateur.

B- Courbe de variation de l'efficacité du réseau en fonction de la longueur d'onde.



Fig(I-8) : Tests de résolution - (a) : raie jaune du mercure à 5791 Å avec une structure à 0,12 Å de la raie intense (1^o ordre).
 (b) : doublet du mercure = 3131,55 Å et 3131,83 Å (2^o ordre).

-Puissance du faisceau laser $10^{-1}w$.

-Puissance reçue par le photomultiplicateur pour une raie Raman : 10^{-8} à $10^{-9}w$, en tenant compte de l'efficacité quantique d'ordre 10^{-4} à 10^{-6} dans un cristal , de l'angle solide de 10^{-2} , et des pertes totales de 10^{-1} .

-Puissance reçue par le photomultiplicateur relative à la diffusion parasite à 10 cm^{-1} de l'excitatrice : $10^{-11}w$.

En fait la FIG.(I-9) donne le rapport d'intensité de la lumière diffusée dans un gaz. Avec un cristal , la lumière diffusée est plus intense , elle comprend la diffusion Rayleigh et en majeure partie la diffusion parasite due aux imperfections du cristal .

$$I_{\text{totale}}^d = I_{\text{monochromateur}}^d f(\nu) + I_{\text{cristal}}^d g(\nu)$$

I_{cristal}^d et $g(\nu)$ varient avec les cristaux.

$f(\nu)$ est donnée par la FIG (I-9).

Par expérience on sait que pour de bons cristaux la lumière parasite I_{totale}^d devient plus faible que l'intensité Raman du premier ordre des cristaux, à partir de 10 à 20 cm^{-1} .

Les mesures des déplacements des raies à partir de la raie d'excitation sont basées sur la mesure des longueurs d'onde. Le monochromateur est calibré avec des raies d'émissions (raies d'émissions du laser , raies du plasma). Il est commode de donner les raies Raman en déplacement de nombre d'onde (cm^{-1}) à partir de l'excitatrice. Le calcul du déplacement en nombre

d'onde Δv pour chaque longueur d'onde λ mesurée dans l'air, est donné par la formule :

$$\Delta v(\text{cm}^{-1}) = v_0 + \delta - \frac{1}{\lambda_{\text{air}}}$$

λ = la longueur d'onde de la raie mesurée dans l'air en cm.

v_0 = nombre d'onde de la raie excitatrice (cm^{-1}) dans le vide.

δ = est un terme correctif parce que les longueurs d'onde sont mesurées dans l'air et les nombres d'onde dans le vide.

La valeur de δ a été tabulée par OPLER (9) et SREY (10) pour une région étendue du spectre Raman correspondant à l'excitation laser.

2.3. Mesures en lumière polarisée .

Le faisceau laser est polarisé verticalement. En effet la présence dans la cavité laser de fenêtres placées sous l'incidence brewstérienne, imposent une orientation privilégiée au plan de polarisation de la lumière stimulée. Pour la lumière incidente nous avons utilisé la polarisation du laser suivant l'axe v , ou la polarisation à $\frac{\pi}{2}$ suivant ow , obtenue en plaçant à la sortie du faisceau laser une lame $\frac{\lambda}{2}$. Comme analyseur, nous avons utilisé un film " Polaroid " interposé sur le faisceau diffusé entre l'échantillon et la fente d'entrée du monochromateur, après l'optique de transfert. FIG.(I-4-C). Il est nécessaire de tenir compte des propriétés du monochromateur en lumière polarisée (8) . Le réseau présente une courbe de variation de l'efficacité en fonction de la longueur d'onde très différente selon que le vecteur électrique de l'onde lumineuse est parallèle ou perpendiculaire aux traits du réseau. FIG.(I-5-B). Pour s'affranchir de ce phénomène on place devant la fente d'entrée du monochromateur :

- soit un coin de quartz taillé de manière à transformer une vibration rectiligne en une vibration elliptique (Scrambler).
- soit une lame quart d'onde orientée pour transformer une polarisation verticale ou horizontale en une polarisation circulaire.

Nous ne disposons pas de " Scrambler ", nous avons utilisé une lame 1/4 d'onde pour la région voisine de 5000 Å , pour les autres régions nous avons fait des corrections d'intensité, pour tenir compte de la polarisation des réseaux.

2.4. Détection du rayonnement et l'électronique.

Les faibles signaux de diffusion Raman (de l'ordre de 10^{-12} de l'intensité d'excitation) sont détectés par un photomultiplicateur RCA C 31034. Il a une réponse spectrale large et plate (2000 Å à 9300 Å), FIG. (I-10) un courant d'obscurité faible et un temps de réponse rapide. Le courant d'obscurité est inférieur à 20 coups par seconde quand le photomultiplicateur est refroidi à -30°C . FIG. (I-11).

Le photomultiplicateur constitue en lui même un excellent amplificateur à courant continu, dont le gain est de l'ordre de 10^6 . La stabilité du gain est obtenue par une stabilisation précise de la tension d'alimentation des dynodes. On peut utiliser plusieurs types de détection.

a) Détection à courant continu.

Le courant d'anode, traversant une résistance étalon R ($R = 20 \text{ K}\Omega$) fournit un signal de 0,1V pour des raies intenses. L'utilisation d'un enregistreur SEFRAM (SERVOTRACE) à haute impédance, permet parfois de se passer d'amplificateur. Des ca-

-pacités C, en parallèles sur la résistance R, réalisent un filtre simple réduisant l'amplitude des composantes du bruit à fréquences élevées. Pour assurer une transmission correcte du signal variable constituant le spectre, la constante de temps RC doit être choisie en tenant compte de la vitesse de balayage V et de la largeur spectrale des fentes b, selon :

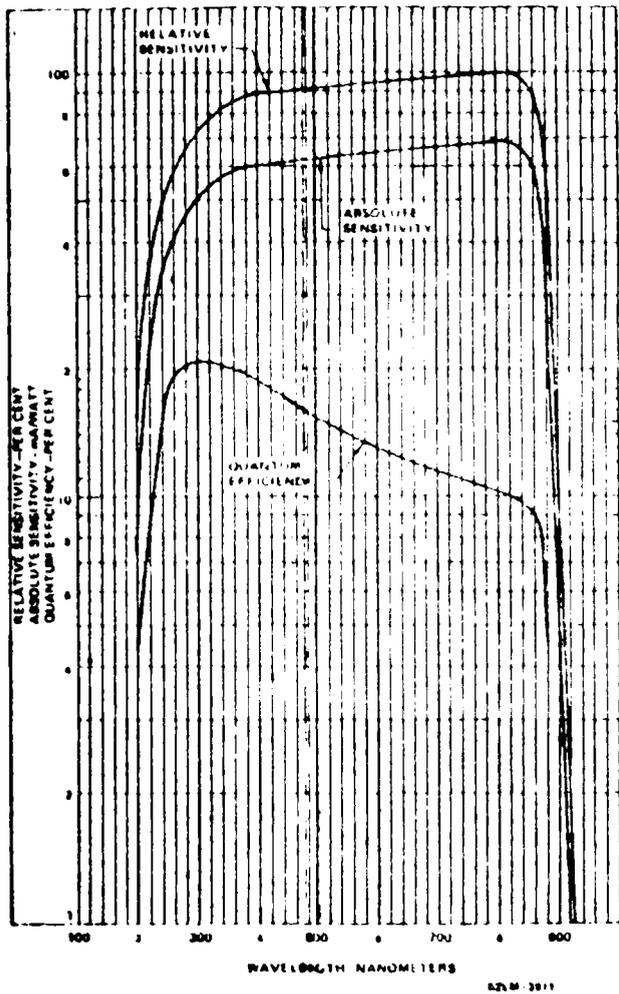
$$\frac{b}{V} \gg 4 RC.$$

b) Amplificateur sélectif .

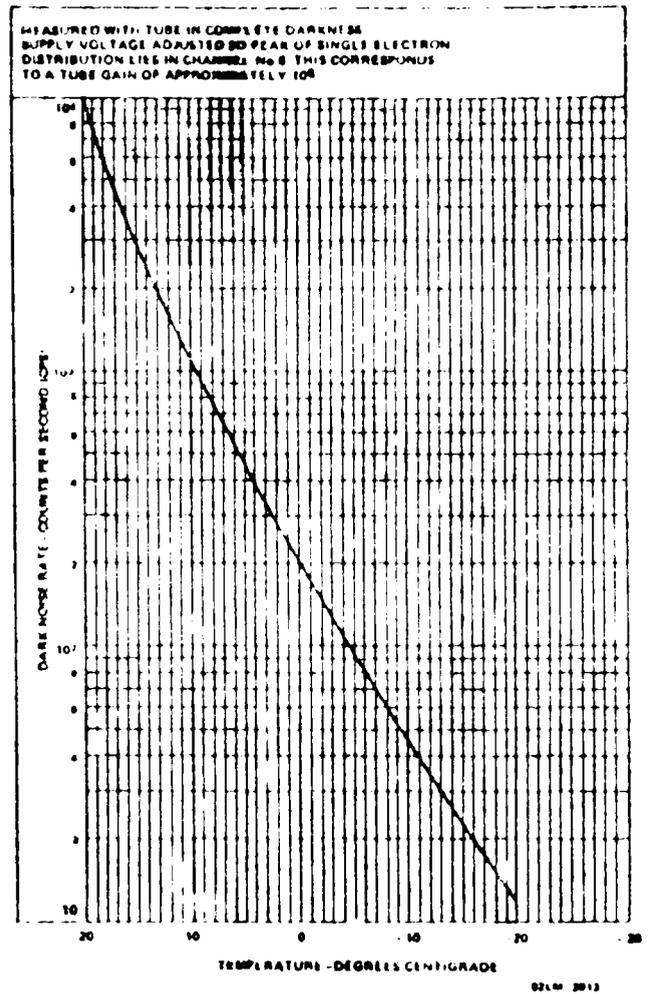
L'amplificateur sélectif (P.A.R) est associé à un modulateur de lumière et à une détection synchrone. Il assure une excellente rejection des fluctuations et des fréquences élevées du bruit, mais la modulation fait perdre la moitié de l'énergie laser disponible elle est beaucoup moins utilisée que la détection à comptage de photons. Elle serait assez intéressante si on arrivait à placer le modulateur optique à l'intérieur de la cavité laser, il n'agirait à ce moment là, que sur la radiation stimulée et ne modulerait pas les raies d'émission du plasma.

c) Comptage de photons.

Les techniques précédentes permettent de détecter des flux de quelques milliers de photons par seconde. Pour certains travaux (étude des modes induits par des impuretés de faible concentration) il est nécessaire de mesurer des flux faibles de quelques dizaines de photons par seconde. Il devient alors indispensable de refroidir le photomultiplicateur à basse température (-30°C), afin de réduire l'émission thermoélectrique de la photocathode et des dynodes. Les fluctuations donnent un niveau de bruit élevé dans le spectre enregistré. Nous allons



Fig(1-10) : Réponse spectrale de la photocathode du photomultiplicateur.



Fig(1-11) : Variation du courant d'obscurité avec la température.

voir rapidement comment on peut améliorer le rapport signal sur bruit. TOPP (11) déduit la formule suivante pour le rapport S/B :

$$\frac{S}{B} = \left(\frac{e \pi R C N_S}{a^2 \left(1 + \frac{N_B}{N_S} + \frac{N_D}{N_S} \right)} \right)^{1/2}$$

où e = caractérise la focalisation électrostatique du courant de cathode sur la première dynode.

RC = constante de temps du système de détection

N_S = taux de comptage des photo-électrons provenant du signal

N_B = taux de comptage des photoélectrons provenant de la lumière parasite

$$a^2 = 1 + \frac{1}{g_1} + \frac{1}{g_1(g-1)}$$

g_1 = est le gain du premier étage

g = le gain moyen des autres étages

$$N_D^* = N_D + \frac{I_{DY}}{eG} + \frac{I_{RL}^2}{2 a^2 e^2 G^2} + \frac{I_L}{eG}$$

N_D^* = contient les différentes sources du courant de bruit d'obscurité= le taux N_D correspond au courant d'obscurité des électrons émis par la photocathode.

I_{DY} = courant d'obscurité relatif aux dynodes.

e = la charge de l'électron

G = gain total de la chaîne de dynodes

R_L = résistance de charge

I_L = courant de fuite au niveau du socle du photomultiplicateur

I_{RL} = bruit thermique dans la résistance de charge R_L .

Pour améliorer le rapport $\frac{S}{B}$, il faut augmenter le numérateur et diminuer le dénominateur. N_B disparaît par l'utilisation d'un double monochromateur.

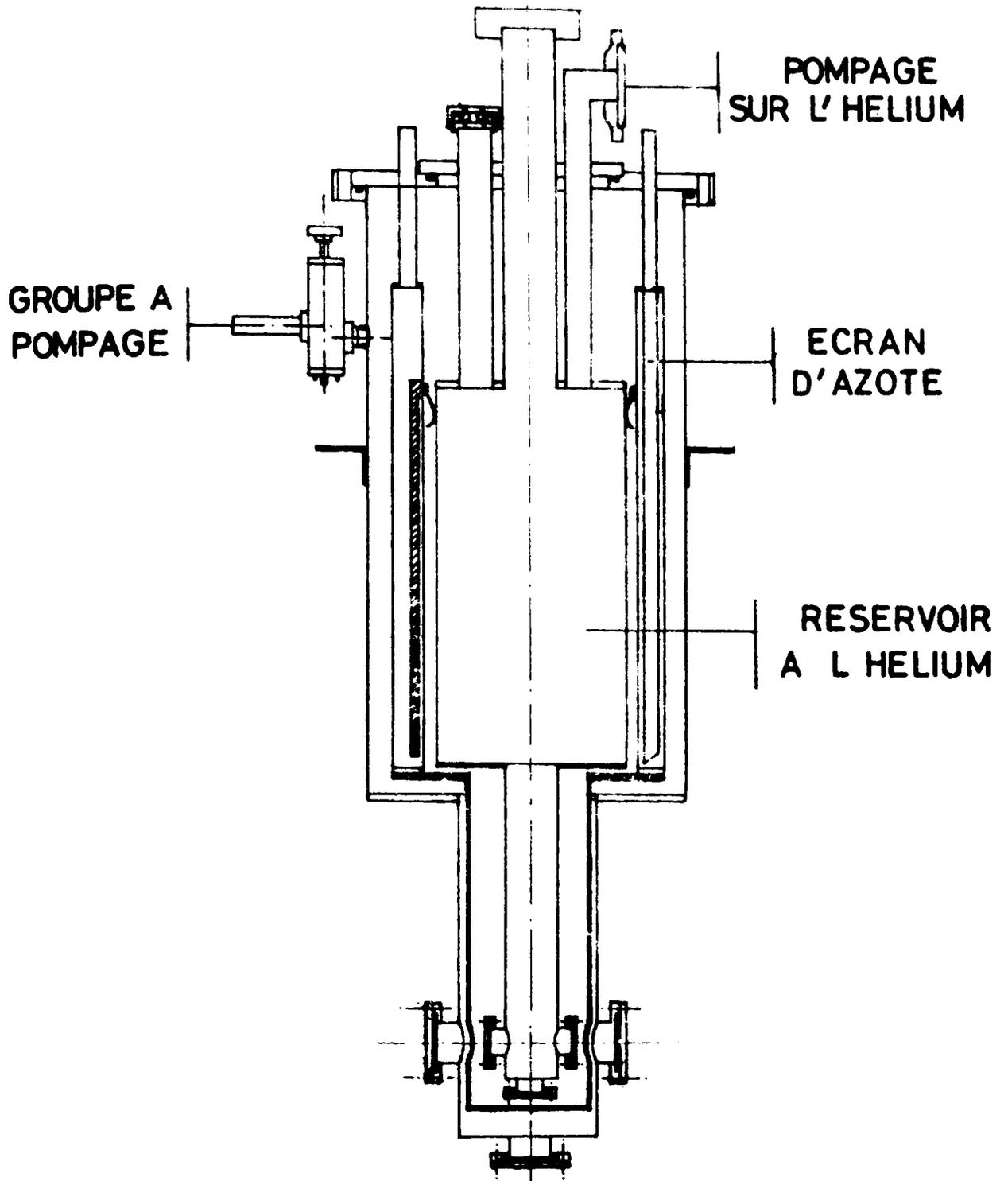
a^2 = décroît surtout avec l'augmentation du gain de la 1^o dynode.

L'avantage du comptage de photon est la possibilité de supprimer la contribution du bruit due aux électrons des dynodes dans N_D , en plaçant un discriminateur. En effet le bruit des électrons des dynodes donnent des pulses d'amplitude plus petite que ceux des électrons de la cathode. Un discriminateur peut être choisi de manière à ne laisser amplifier que les grandes impulsions qui correspondent aux électrons émis par la photocathode. Le troisième terme dans l'expression de N_D est toujours très petit et peut devenir aussi important que le premier quand le socle du photomultiplicateur est mouillé par le système de refroidissement, mais sinon les fluctuations de I_L sont assez petites et ce terme peut aussi être négligé.

Il ne reste plus que N_D = source de bruit la plus importante suivant la loi de RICHARDSON, le courant d'obscurité varie fortement avec la température, et est proportionnel à l'aire de la photocathode. Donc il faut refroidir le photomultiplicateur et réduire l'aire de la photocathode. Le signal lumineux est alors focalisé au centre de la photocathode par une lentille.

2.5. Le cryostat.

Les mesures de diffusion Raman ont été réalisées à la température de l'hélium liquide, le cristal étant placé dans un cryostat. Pour les mesures à température fixe nous avons utilisé un cryostat à immersion.FIG.(1-12). Le cristal est fixé à un porte échantillon avec de la colle Général Electric, par une seule extrémité pour éviter les contraintes à basse température(15).



Fig(I-12) : Schéma du cryostat d'hélium.

Le montage et le démontage de l'échantillon se fait par la partie supérieure du cryostat dans casser le vide. L'accès optique nécessite des hublots en partie froide; les bulles créées autour de l'échantillon par ébullition de l'hélium introduisent des perturbations dans les mesures effectuées, on peut s'en affranchir en travaillant dans l'hélium superfluide ($T=2,2^{\circ}\text{K}$) en pompant sur l'hélium liquide:

Les mesures à températures variables ont été réalisées au laboratoire du Professeur DUPEYRAT à Paris VI. C'est un cryostat d'Air Liquide, le cristal est refroidi par convection. Le principe de fonctionnement du variateur de température est le suivant : l'hélium liquide, prélevé à la base du réservoir à hélium traverse un orifice destiné à limiter le débit, parvient dans un échangeur en cuivre fritté destiné à alimenter en gaz froid la chambre de convection.

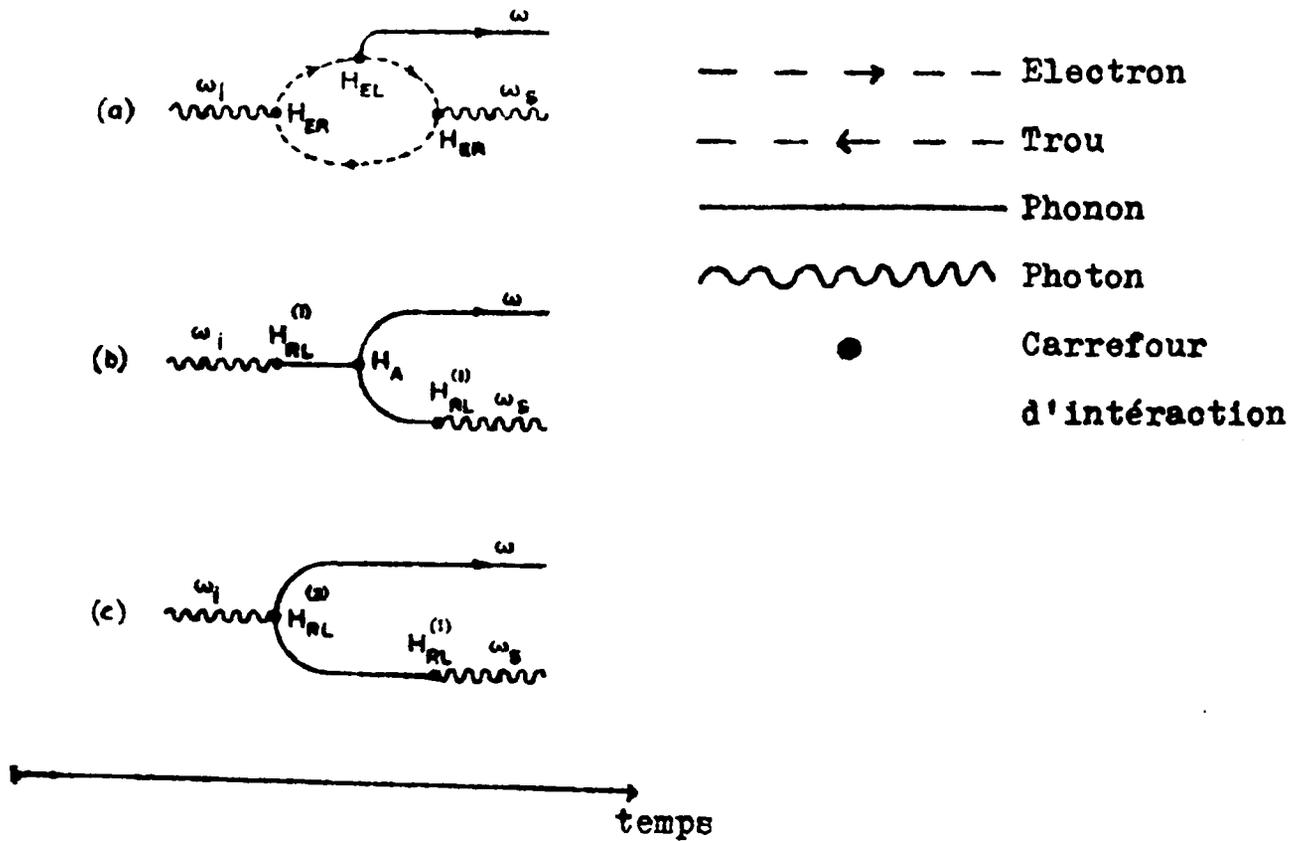
Une résistance chauffante sans self bobinée sur cet échangeur permet de réguler la température des gaz injectés dans la chambre. Les vapeurs sortant de l'échangeur sont évacuées par un tube isolé sous vide vers l'extérieur. La température est fournie par une résistance de carbone étalonnée, placée au voisinage de l'échantillon.

I.3. Théorie de la diffusion Raman dans les cristaux.

3.1. Processus de la diffusion.

Les mesures de diffusion Raman sur un cristal sont utilisées pour obtenir des informations sur les fréquences des vibrations du réseau. La lumière incidente de fréquence ω_1 peut interagir avec le cristal pour créer ou détruire un ou plusieurs quanta de vibrations du réseau ou phonons; l'énergie $h\omega$ gagnée

ou perdue par le réseau est compensée par la diminution, ou l'augmentation de la lumière diffusée ($\omega_s = \omega_i \pm \omega$) les basses fréquences correspondent aux composantes Stokes, les grandes fréquences aux composantes anti-Stokes. Nous raisonnons dans la suite, sur les composantes Stokes, $\omega_i = \omega_s + \omega$, les composantes anti-Stokes peuvent s'obtenir par une simple substitution.



Fig(I-13) : Processus des trois types élémentaires de diffusion Raman.

La FIG. (I-13) représente les trois processus différents de diffusion Raman, en terme d'interactions élémentaires entre le rayonnement (R), les électrons (E) et le réseau (L), H_{EL} , $H_{RL}^{(1)}$ et H_{ER} représentent les interactions du 1° ordre dans les

trois systèmes (12). L'interaction anharmonique H_A , et $H_{RL}^{(2)}$ sont des interactions d'ordre plus élevé. Dans chaque diagramme nous avons à gauche l'état initial avec un photon ω_i , et à droite, l'état final, avec un photon ω_s et un phonon ω . Les processus (b) et (c) exigent l'existence de phonons infra-rouge. Quand les trois processus sont permis, l'intensité diffusée par le processus (a) est bien plus intense que dans les processus (b) et (c). Dans un travail de diffusion Raman plus théorique (12) il a été démontré que la radiation interagit avec les vibrations du réseau par l'intermédiaire des électrons du cristal.

Le processus (a) cache trois transitions électroniques virtuelles = (1) un photon ω_i est absorbé, (2) un phonon optique ω est créé (3) un photon ω_o est émis. Le cristal diffusant est en général dans l'état électronique fondamental, et il y retourne à la fin de la diffusion.

L'intensité diffusée par le processus (a) peut être calculée par l'utilisation de la théorie semi-classique du rayonnement, à partir du moment électrique P induit dans le cristal par le vecteur électrique du faisceau incident. Si le tenseur de polarisabilité associé aux électrons dans le cristal est $\alpha_{\rho\tau}$, on a :

$$P_{\rho} = \sum_{\tau} \alpha_{\rho\tau} E_{\tau}$$

L'intensité diffusée est proportionnelle à $|P|^2$, et inversement proportionnelle à la puissance quatrième de la longueur d'onde de la lumière diffusée. A cause de l'interaction H_{EL} , les valeurs propres électroniques, et les fonctions d'onde, dépendent du déplacement relatif r des deux molécules, et

la polarisabilité électronique peut être développée en puissance de r :

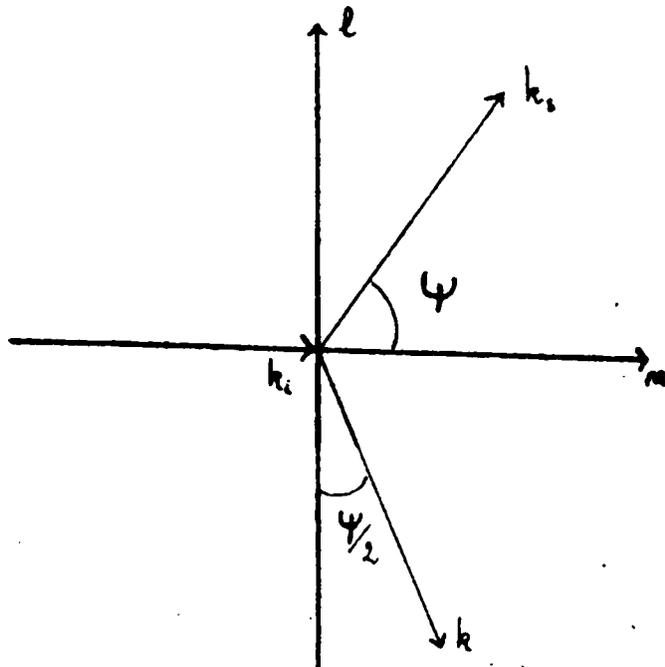
$$\alpha_{\rho\tau} = \alpha_{\rho\tau}^0 + \sum_{\mu} \alpha_{\rho\tau,\mu} r_{\mu} + \sum_{\mu,\nu} \alpha_{\rho\tau,\mu\nu} r_{\mu\nu} \dots$$

$$\alpha_{\rho\tau,\mu} = \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\tau}}{\partial r_{\mu}} \right)_{r=0} \quad \text{et} \quad \alpha_{\rho\tau,\mu\nu} = \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\tau}}{\partial r_{\mu} \partial r_{\nu}} \right)_{r=0}$$

Le terme linéaire en r donne le Raman du 1^o ordre, le terme quadratique donne le 2^o ordre.

3.2. Géométrie de la diffusion.

Soient l , m , n les axes orthogonaux qui coïncident avec les axes principaux du cristal, et k_i , k_s , k les vecteurs d'onde de la lumière incidente, diffusée et du phonon respectivement.



La conservation de l'énergie et du vecteur d'onde donne :

$$\omega_i = \omega_s + \omega_0$$

(ω_0 = phonon optique)

$$k_i = k_s + k$$

puisque la différence entre ω_i et ω_s est faible, $|k_i|$ et $|k_s|$ sont peu différents :

$$k = 2 k_i \sin (\psi/2)$$

LONDON considère le cas de la diffusion à angle droit $\psi = 90^\circ$. L'efficacité de diffusion Raman S est définie comme le rapport du nombre de photons diffusés ω_s par unité d'aire et de temps, dans l'angle solide $d\Omega$ du cristal, autour de la direction d'observation, par le nombre de photons incident ω_i à travers l'unité de surface, et par unité de temps.

$$S = \frac{3\hbar\omega_s^4 L d\Omega}{\rho C^4 \omega} |a_{nm,t}|^2 (n_0 + 1)$$

où L = est la longueur du cristal dans la direction de k_i

ρ = densité du cristal

n_0 = facteur de population de BOSE.

pour les composantes anti-Stokes, il faut remplacer $(n_0 + 1)$ par n_0 .

3.3. Règles de sélections et symétrie de la lumière diffusée.

Les différentes longueurs d'onde des branches des phonons dans un cristal correspondent aux différentes symétrie de vibrations des molécules dans la cellule unité, et sont caractérisées

par des représentations irréductibles du groupe spatial du réseau cristallin. Les longueurs d'onde des photons Raman étant très grandes, ($k = 0$) le groupe ponctuel peut être utilisé dans la classification de la symétrie des phonons. Les règles de sélection des phonons actives en diffusion Raman sont déterminées par la théorie des groupes (Annexe 3).

Les vibrations d'un cristal monoclinique se divisent en deux groupes (1) symétriques et (2) antisymétriques. Pendant l'oscillation symétrique l'ellipsoïde se déforme, tout en gardant son axe de symétrie.

Le cristal monoclinique a un seul axe de symétrie ($m=b$) qui reste axe principal dans l'ellipsoïde déformée. Les axes l et n , ne sont plus des axes de symétrie. Dans l'oscillation symétrique les composantes du terme qui s'annulent sont $\alpha_{lm} = \alpha_{mn} = 0$. Tandis que dans l'oscillation antisymétrique ce sont les composantes $\alpha_{ll} = \alpha_{mm} = \alpha_{nn} = 0$. Les règles de sélection déterminent les tenseurs d'oscillations symétriques :

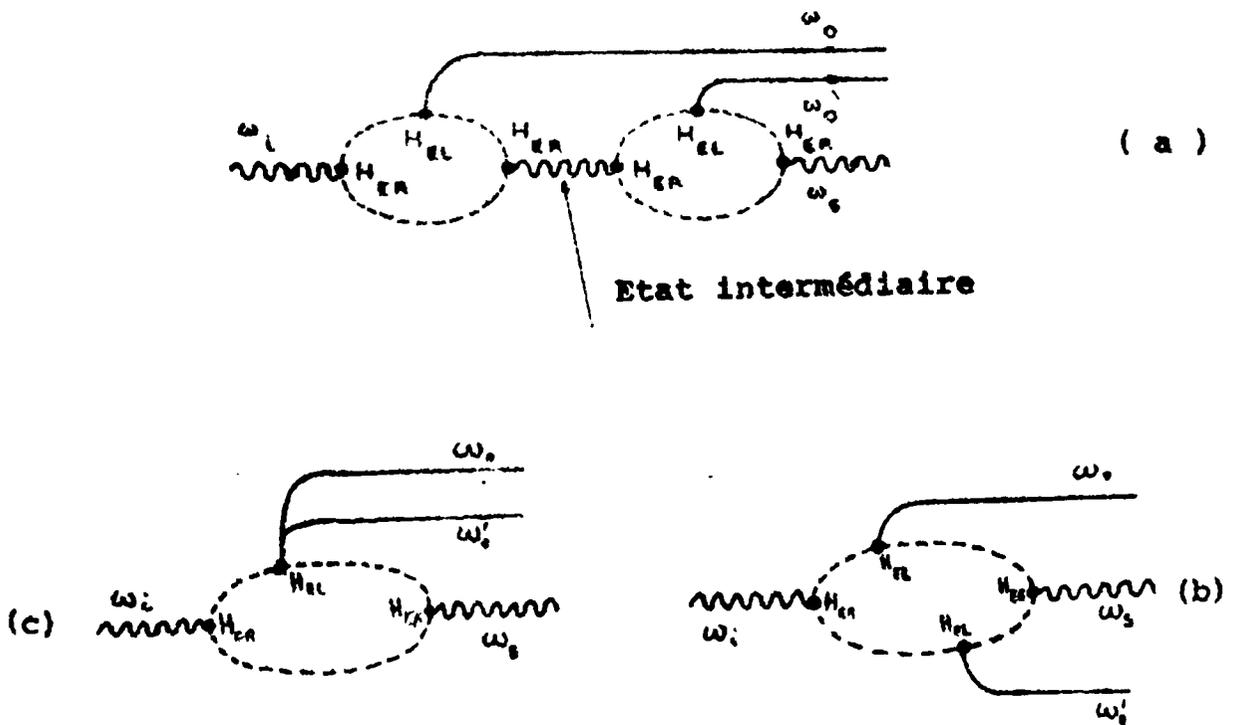
$$\alpha(Ag) = \begin{pmatrix} \alpha_{ll} & 0 & \alpha_{ln} \\ 0 & \alpha_{mm} & 0 \\ \alpha_{nl} & 0 & \alpha_{nn} \end{pmatrix}$$

et les tenseurs d'oscillations antisymétriques :

$$\alpha(Bg) = \begin{pmatrix} 0 & \alpha_{lm} & 0 \\ \alpha_{ml} & 0 & \alpha_{mn} \\ 0 & \alpha_{nm} & 0 \end{pmatrix}$$

3.4. Effet Raman du second ordre.

Dans l'effet Raman du second ordre, deux phonons participent au processus de diffusion. Il y a deux types de diffusion Raman du second ordre qui donnent respectivement un spectre de raies ou un spectre continu.



Fig(1-14): Processus de diffusion Raman du 2° ordre

Dans le processus (a) il y a deux phonons ω_0 et ω'_0 qui sont créés. Il est nécessaire que les deux phonons soient respectivement permis dans le processus de diffusion Raman du 1° ordre. Les déplacements de fréquences dans le spectre de diffusion du second ordre sont la somme ou la différence des déplacements de fréquences des phonons.

-cements de fréquences diffusées dans le spectre du 1^o ordre. Il n'est pas nécessaire que l'énergie soit conservée dans l'état intermédiaire, toutefois, le vecteur d'onde total de cet état intermédiaire doit être le même que dans l'état initial; cette loi est restrictive, le premier phonon doit avoir un vecteur d'onde petit, d'où l'apparition de raies dans le spectre diffusé. C'est un processus avec deux diffusions successives du premier ordre. Pour le processus (b) le spectre de diffusion est continu, c'est que la lumière dans ce cas interagit avec une paire de phonons. Il n'y a plus la forte restriction sur le vecteur d'onde du phonon, il suffit que la somme des vecteurs d'onde des deux phonons soit égale au vecteur d'onde du photon diffusé.

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION ET DU CHAPITRE I

- =====
- (1) R.MASON - Acta Cryst. 17 , 574, (1964)
 - (2) C.H.L.GOODMAN - Crystal Growth Theory and Techniques
volume I (Plenum Press London - 1974).
 - (3) WINCHELL - The optical properties of organic compounds
(Aced. Press. New York 1954)
 - (4) G.BRUHAT - Cours de Physique Générale- Optique (§ 307)
 - (5) H.W.SCHRÖTTER - Raman spectroscopy- Theory and practice
volume 2 - H.A. SZYMANSKI (Plenum Press New-York - 1970).
 - (6) M.DELHAYE, A.CORNU , G.BAUDIN - Emploi des lasers en ana-
lyse (AZOULAY , Ed. Paris 1971)
 - (7) A.BOURDON and F.KHELLADI - Solid-State-Com. 9, 1715, (1971)
 - (8) F.Z.KHELLADI- Thèse de doctorat de 3^e cycle -Université
de Paris VI - (1971)
 - (9) A.OPLER - J.Opt. Soc. Am. 41, 349, (1951)
 - (10) G.STREY - Spectrochim . Acta ,25A ,163,(1968).
 - (11) J.TOPP, H.W.SCHRÖTTER, M.HACKER, and J.BRANDMÜLLER -
Rev. Scie. Inst. 40, 1164, (1969)
 - (12) J.P.MATHIEU - 1962 Proceeding of the conference on Optics
and Spectroscopy at all Wave lengths - p. 476
 - (13) R.LONDON - Advances in phys. 13 , 423 , (1964)

- (14) H. POULET et J.P. MATHIEU - spectres de vibration et symétrie des cristaux (Gordon-Breach, New-York, 1970).
- (15) H. HAERTEL , F.Z. KHELLADI, and R. OSTERTAG- Chem. Phys. Letters 30, 472, (1975).
- (16) G.S. PAWLEY - Phys. Stat. Sol. 20, 347, (1967).
- (17) SPEX 1402 Industries Inc. Metuchen, New-Jersey, 08840, U.S.A.
- (18) F.Z. KHELLADI- Chem. Phys. Letters- en cours de publication.

C H A P I T R E II

=====

VIBRATIONS MOLECULAIRES DANS LES MONOCRISTAUX D'ANTHRACENE

PURS C₁₄ H₁₀ ET C₁₄ D₁₀ .

Les modes de vibrations de vecteur d'onde nul sont importants pour l'interprétation de nos spectres de diffusion Raman, on le comprendra par l'analyse des mécanismes de diffusion qui se fera par la suite. Dans les cristaux moléculaires, il est établi par l'expérience que les molécules conservent leur individualité à l'état solide, en effet les spectres de diffusion Raman et d'absorption des cristaux présentent des fréquences voisines de celles qui existent dans les spectres de la substance liquide ou gazeuse. C'est parce que les forces intermoléculaires sont plus faibles que les forces intramoléculaires: Il en résulte que les vibrations atomiques dans les cristaux moléculaires peuvent être divisées en deux groupes :

1°) Les vibrations internes : Constituées par les déformations des molécules. Ces déformations laissent fixes le centre de masse et l'orientation des axes principaux de chaque molécule. Elles ont des fréquences relativement élevées, parce que les atomes sont fortement liés les uns aux autres.

2°) Les vibrations externes : Ou vibrations du réseau, elles disparaissent quand l'édifice cristallin est détruit et sont caractéristiques de la composition et de la symétrie du motif cristallin. Elles se décomposent en :

- oscillations de translation des centres de masse des molécules

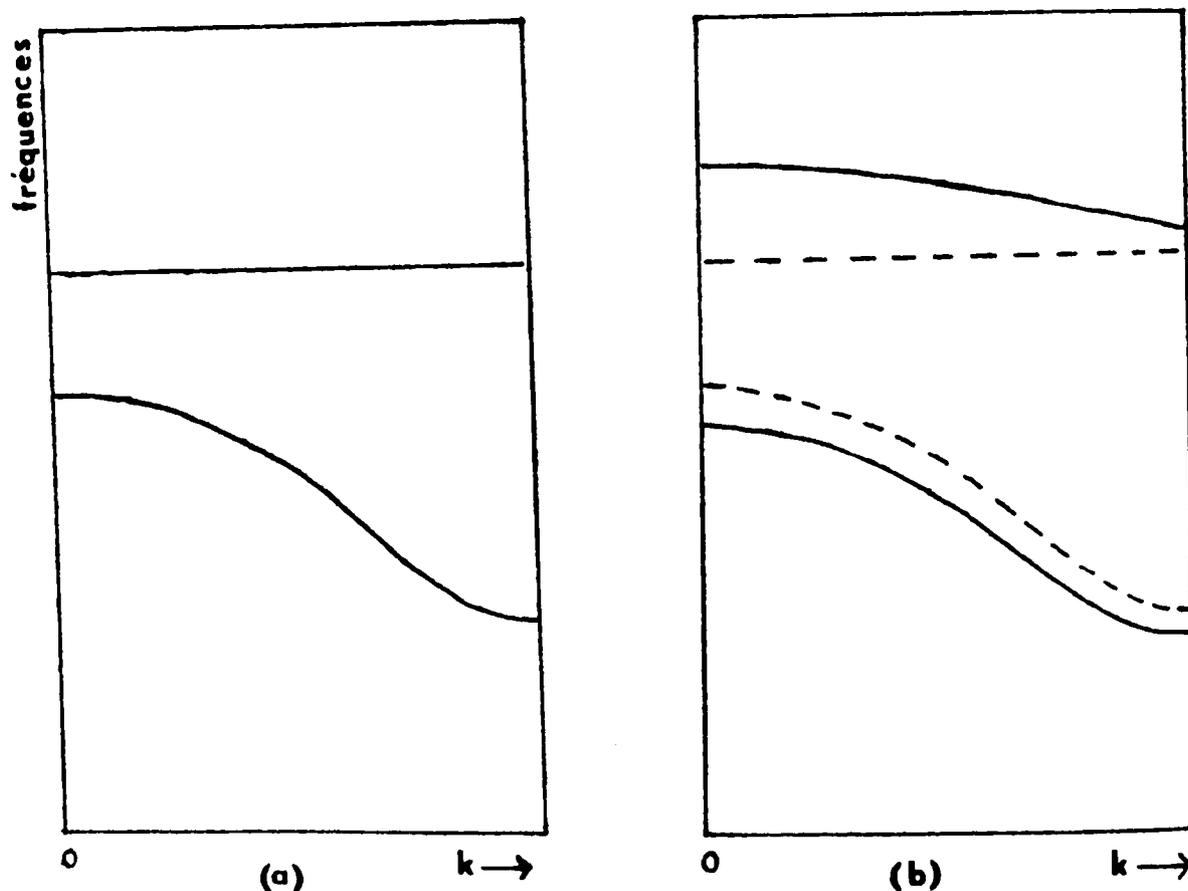
- oscillations de rotation, appelées aussi pivotements ou librations des molécules.

Les distinctions entre vibrations externes et internes et plus encore entre oscillations de translation et oscillations de rotation ne doivent pas être prises trop à la lettre; en toute rigueur seul le classement en type de symétrie est correct. (Voir Annexe 1). Dans le cristal d'anthracène, le spectre de diffusion Raman du réseau est complètement séparé du spectre des vibrations internes. (100 cm^{-1} entre la dernière raie du réseau et la première raie de vibration de la molécule); par contre dans le spectre infra-rouge lointain, il ne semble pas qu'il ait séparation du spectre des vibrations externes et du spectre des vibrations internes. Le doublet ($104-110\text{ cm}^{-1}$) interprété comme un dédoublement du groupe facteur (b_{3u}) se trouve au milieu des raies du réseau (63 cm^{-1} ; 72 cm^{-1} ; 107 cm^{-1} ; 126 cm^{-1}) (1-2).

D'autre part, le calcul théorique de la courbe de dispersion des phonons dans les cristaux $C_{10}H_8$ et $C_{14}H_{10}$ (3) a montré l'influence des vibrations intramoléculaires sur les vibrations du réseau. PAWLEY a calculé les vibrations du réseau en considérant les molécules comme des corps rigides, les résultats de ces calculs s'écartent des résultats expérimentaux en particulier pour les branches les plus hautes, parce qu'il a négligé l'effet de la distorsion des molécules. En effet, ces modes dépendent des forces répulsives entre les molécules, si ces forces sont assez grandes elles tendent à déformer la molécule dans une telle voie que la force répulsive est réduite. Ceci doit alors réduire la fréquence du mode concerné.

De plus un calcul plus récent, (4) des vibrations du réseau dans le cristal de naphthalène, en supposant les molécules

déformables a donné des résultats différents de ceux de la molécule libre, pour les modes internes. La séparation entre les forces faibles qui relient les molécules, et les forces internes qui agissent à l'intérieur de la molécule, n'est qu'une approximation. Les faibles forces entre les molécules peuvent contribuer aux forces de rappel des atomes dans une molécule qui se déplace à partir de sa position d'équilibre. L'effet de ces forces augmente les fréquences des modes internes. Les courbes schématiques de dispersion des phonons dans la Fig. (II-1) illustrent



Fig(II-1): (a) courbe typique de dispersion des phonons dans la séparation approximative. (b) le changement dans ces courbes quand l'approximation n'est pas utilisée .

les deux cas: (a) le cas de la séparation approximative entre les vibrations internes et externes. (b) Le changement dans ces courbes quand l'approximation n'est plus utilisée.

Beaucoup de travaux ont été faits dans l'étude des vibrations intra et intermoléculaires de l'anthracène. BRUHN et MECKE (5-6) CALIFANO (7) et plus récemment BREE et KYDD (1) ont examiné le spectre infra-rouge des cristaux en lumière polarisée, le dernier auteur a aussi étudié le cristal Ad_{10} . (30). COLOMBO et MATHIEU (8) ont étudié le spectre de diffusion Raman de l'anthracène en solution et sous forme polycristalline. Plus tard le travail fut repris, sur un monocristal orienté, en lumière polarisée par SUZUKI, YOKOYAMA et ITO (9) sur l'anthracène- h_{10} . La détermination de la symétrie d'une grande partie des raies fondamentales est bien définie, à partir de l'analyse en lumière polarisée, des spectres d'absorption infra-rouge, de diffusion Raman et de fluorescence, pour le cristal Ah_{10} , beaucoup moins pour le cristal Ad_{10} .

II.1. Modèle du gaz orienté.

La définition du gaz orienté est un peu différente suivant les auteurs. Certains auteurs (10) considèrent que le système est composé de molécules non interagissantes les unes avec les autres. D'autres (11), dans la définition du gaz orienté, considèrent le cristal formé de molécules orientées, rigides, perturbées par les faibles interactions intermoléculaires. La théorie de perturbation donne dans un 1^{er} ordre, un changement d'énergie, mais les intensités des transitions dans le cristal sont celles de la molécule libre.

Pour le cristal d'anthracène, le modèle du gaz orienté est une bonne approximation, les résultats expérimentaux mon-

-trent que l'effet du champ cristallin sur les vibrations intramoléculaires est très faible, ainsi les fréquences des vibrations intramoléculaires obtenues à partir des cristaux sont très voisines de celles des solutions, comme le montre le tableau suivant, donnant les fréquences Raman en cm^{-1} , de l'antracène.

solide (9)	397	522	1165	1403	1632
solution (8)	399	519	1163	1403	1633
solution $\text{C}_6 \text{H}_6$ (8)	395	522	1163	1403	1634

Dans l'hypothèse du gaz orienté, les intensités et les polarisations de la molécule dans le cristal sont identiques à celles de la molécule isolée, mais les énergies peuvent changer. Le tenseur de polarisabilité de la molécule garde dans le cristal la même valeur qu'à l'état libre. On peut déduire ainsi une relation entre le tenseur de polarisabilité de la molécule libre et du cristal. La vérification reste à faire.

Il est commode de rapporter le mouvement de chaque molécule à un trièdre OXYZ. FIG.(I-1) dont les axes sont parallèles aux axes principaux d'inertie de la molécule dans sa position d'équilibre. Dans nos mesures de diffusion Raman, nous avons orienté le cristal par rapport aux axes a, b, c. a et b sont les axes cristallins. c est l'axe perpendiculaire au plan (a b), L'orientation de la molécule A. FIG.(I-1) par rapport aux axes a, b, c, est défini par le tableau suivant des cosinus directeurs (1):

$$T_A =$$

	x	y	z
a	-0,496	+0,324	+0,806
b	-0,125	+0,892	-0,435
c	0,859	+0,316	+0,402

(1)

La matrice de transformation pour la molécule B, T_B se déduit de la précédente par une rotation de π autour de b. Soit α'_m le tenseur de polarisabilité dérivé de la molécule libre, en fonction des coordonnées normales de vibrations Q_1 :

$$\alpha'_m(Q_1) = \begin{bmatrix} \alpha'_{xx} & \alpha'_{xy} & \alpha'_{xz} \\ \alpha'_{yx} & \cdot & \cdot \\ \alpha'_{zx} & \cdot & \cdot \end{bmatrix} \quad (2)$$

où :

$$\alpha'_{xx} = \frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial Q_1} ; \quad \alpha'_{xy} = \frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial Q_1} ; \quad \text{etc....}$$

on peut rapporter le tenseur α'_m aux axes (a, b, c)

$$\alpha'_{mA} = T_A \alpha'_m \tilde{T}_A \quad \text{pour la molécule A}$$

$$\alpha'_{mB} = T_B \alpha'_m \tilde{T}_B \quad \text{pour la molécule B}$$
(4)

\hat{T} est la matrice transposée de T.

Le tenseur de polarisabilité du cristal :

$$\alpha_{\text{cristal}} = \sum_{i=1}^n \alpha'_{mA,i} Q_{Ai} + \alpha'_{mB,i} Q_{Bi} \quad (5)$$

L'hypothèse du modèle du " gaz orienté " nous permet d'additionner les polarisabilités.

Le groupe spatial C_{2h}^5 (Annexe 3) contient deux représentations irréductibles A_g (symétrique) B_g (anti-symétrique) actives en diffusion Raman. Les coordonnées de symétrie pour une maille contenant deux molécules A et B sont données par :

$$S_1 (A_g) = \frac{1}{\sqrt{2}} (Q_{Ai} + Q_{Bi})$$

$$S_1 (B_g) = \frac{1}{\sqrt{2}} (Q_{Ai} - Q_{Bi}) \quad (6)$$

d'où :

$$Q_{Ai} = \frac{1}{\sqrt{2}} (S_1 (B_g) - S_1 (A_g)) \quad (6')$$

$$\alpha'_{\text{cristal},i} = \frac{1}{\sqrt{2}} (T_A \alpha'_{mi} \hat{T}_A + T_B \alpha'_{mi} \tilde{T}_B) S_1 (A_g) +$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (T_A \alpha'_{mi} \hat{T}_A - T_B \alpha'_{mi} \tilde{T}_B) S_1 (B_g)$$

d'où l'on déduit le tenseur de polarisabilité dérivé du cristal.

$$\alpha'_{m,i} (A_g) = \frac{\partial \alpha_{m,i}}{\partial S_1 (A_g)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (T_A \alpha'_{mi} \hat{T}_A + T_B \alpha'_{m,i} \tilde{T}_B)$$

$$\alpha'_{m,i} (B_g) = \frac{\partial \alpha_{m,i}}{\partial S_1 (B_g)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (T_A \alpha'_{mi} \hat{T}_A - T_B \alpha'_{mi} \tilde{T}_B) \quad (8)$$

en portant les équations (1), (2), (3) dans (8), l'équation (8) se réduit à une forme simple :

$$\alpha'_m(A_g) = \begin{bmatrix} A_{aa} & 0 & A_{ac} \\ 0 & A_{bb} & 0 \\ A_{ac} & 0 & A_{cc} \end{bmatrix} \quad (9)$$

$$\alpha'_m(B_g) = \begin{bmatrix} 0 & A_{ab} & 0 \\ A_{ab} & 0 & A_{bc} \\ 0 & A_{bc} & 0 \end{bmatrix}$$

où les A_{ik} sont des fonctions des cosinus et des éléments du tenseur de polarisabilité dérivé de la molécule libre. L'écriture A_{ac} symbolise les résultats expérimentaux: c'est l'amplitude de la lumière diffusée lorsque le vecteur champ électrique incident est orienté suivant l'axe a, et le faisceau diffusé est polarisé suivant l'axe c, (paragraphe 1-3).

$$\vec{E}_c = \alpha_{ac} \vec{E}_a$$

Le tableau de caractère du groupe ponctuel D_{2h} (Annexe 1) et les règles de sélection indiquent que les éléments non nuls du tenseur de polarisabilité de la molécule libre sont $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ pour les vibrations moléculaires de symétrie a_g , α_{xy} pour les vibrations b_{1g} , α_{xz} pour les vibrations b_{2g} et α_{yz} pour les vibrations b_{3g} . Les tenseurs de diffusion Raman pour

la molécule d'anthracène sont les suivants :

$$\begin{array}{l}
 a_g \rightarrow \begin{pmatrix} a_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & a_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & a_{zz} \end{pmatrix} \quad b_{1g} \rightarrow a_{xy} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
 \\
 b_{2g} \rightarrow a_{xz} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad b_{3g} \rightarrow a_{yz} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

Ces données relatives à la molécule nous ont permis de déduire l'expression analytique de A pour les différentes vibrations dans le cristal. (Voir tableau II-1). Puisque l'intensité Raman est proportionnelle au carré de A, l'équation (9) indique que les vibrations cristallines de symétrie A_g apparaissent seulement dans les spectres polarisés de type (aa), (bb), (cc) et (ac), tandis que les vibrations de symétrie B_g apparaissent dans les spectres (ab) et (bc). De plus, nous remarquons d'après le tableau (II-1), que les raies Raman relatives aux vibrations moléculaires non totalement symétriques, leurs intensités relatives peuvent être évaluées seulement à partir des cosinus directeurs. Ainsi nous avons calculé les tenseurs d'intensités relatives à partir des cosinus directeurs du cristal d'anthracène (1), les résultats correspondants sont groupés dans le tableau (II-2). Ils sont peu différents des résultats de SUZUKI (9). Les différences sont probablement dues au choix des paramètres dans l'étude des rayons X du cristal, par des travaux différents (12).

TABLEAU II-1 : Éléments du tenseur de polarisabilité dérivé du cristal d'anthracène.

	b_{3g}	b_{1g}	b_{2g}	a_g
A_{aa}	$2 a_x a_y a'_{xy}$	$2 a_x a_z a'_{xz}$	$2 a_y a_z a'_{yz}$	$a_x^2 a'_{xx} + a_y^2 a'_{yy} + a_z^2 a'_{zz}$
A_{bb}	$2 b_x b_y a'_{xy}$	$2 b_x a_z a'_{xz}$	$2 b_y a_z a'_{yz}$	$b_x^2 a'_{xx} + b_y^2 a'_{yy} + b_z^2 a'_{zz}$
A_{cc}	$2 c_x c_y a'_{xy}$	$2 c_x a_z a'_{xz}$	$2 c_y a_z a'_{yz}$	$c_x^2 a'_{xx} + c_y^2 a'_{yy} + c_z^2 a'_{zz}$
A_{ac}	$(a_x c_y + a_y c_x) a'_{xy}$	$(a_x c_z + c_x a_z) a'_{xz}$	$(a_y c_z + c_y a_z) a'_{yz}$	$a_x c_x a'_{xx} + a_y c_y a'_{yy} + a_z c_z a'_{zz}$
A_{ab}	$(a_x b_y + b_x a_y) a'_{xy}$	$(a_x b_z + b_x a_z) a'_{xz}$	$(a_y b_z + b_y a_z) a'_{yz}$	$a_x b_x a'_{xx} + a_y b_y a'_{yy} + a_z b_z a'_{zz}$
A_{bc}	$(c_x b_y + b_x c_y) a'_{xy}$	$(b_x c_z + c_x b_z) a'_{xz}$	$(b_y c_z + c_y b_z) a'_{yz}$	$b_x c_x a'_{xx} + b_y c_y a'_{yy} + b_z c_z a'_{zz}$

Tableau (II-2): Tenseurs d'intensités relatives calculées, pour le cristal d'antracène.

	b_{1g}			b_{2g}			b_{3g}		
Composantes	19	0	2	100	0	38	46	0	26
A_g	0	10	0	0	2	0	0	100	0
	2	0	55	38	0	82	26	0	13
Composantes	0	44	0	0	2	0	0	60	0
B_g	44	0	100	2	0	27	60	0	10
	0	100	0	0	27	0	0	10	0

Nous pouvons donc déduire à partir d'un spectre cristallin, la symétrie des vibrations moléculaires de type b_{1g} , b_{2g} , b_{3g} , en comparant seulement les tenseurs d'intensités relatives expérimentales aux tenseurs d'intensités relatives calculées du tableau (II-2). Quant aux raies Raman dues aux vibrations moléculaires totalement symétriques, leurs intensités relatives sont proportionnelles d'une part aux cosinus directeurs et d'autre part aux éléments du tenseur dérivé de la polarisabilité α'_{xx} , α'_{yy} , α'_{zz} qui ne sont pas égaux entre eux. Mais ces raies Raman de symétrie totale sont facilement identifiables expérimentalement, par des mesures de dépolarisation sur des molécules en solution ou à l'état gazeux. Pour les gaz ou les liquides, les vibrations totalement symétriques donnent les raies Raman polarisées (le rapport de dépolarisation a la valeur typique $\rho = 0,1$) par contre toute les autres raies non totalement symétriques sont dépolarisées.

-sées ($\rho = \frac{3}{4}$). Le spectre de diffusion Raman des molécules à l'état gazeux ou en solution ne peut nous renseigner que sur le nombre de raies fondamentales polarisées ou dépolarisées, il nous permet donc de classer les raies en symétrie a_g ou non a_g . Alors si nous combinons les résultats expérimentaux obtenus à partir des mesures de polarisation sur des cristaux, et les rapports de dépolarisation obtenus à partir des solutions, nous pouvons déduire la désignation complète de toutes les vibrations moléculaires actives en diffusion Raman.

II.2. Dédoublément des raies vibrationnelles = Davydov Splitting.

Le modèle de gaz orienté nous a montré que le doublet dont les composantes sont de symétrie différente (A_g et B_g) est dû au couplage intermoléculaire entre les deux molécules A et B non équivalentes de la maille élémentaire. FIG. (I-1). Ce dédoublement des raies vibrationnelles est analogue à celui observé dans un grand nombre de transitions électroniques de cristaux qui ont plus d'une molécule dans la maille élémentaire (Naphtalène - Benzène - Pyrène etc...) comme par exemple la première transition électronique permise du cristal d'anthracène (11). Le spectre d'absorption FIG. (II-2) du monocristal d'anthracène en lumière polarisée, présente deux pics séparés de quelques cm^{-1} pour les deux directions de polarisations orthogonales, en relation avec les directions de symétrie du cristal. Le déplacement des raies suivant la direction de polarisation de la lumière incidente a été prévu théoriquement par Davydov (13).

Les règles de sélection dans le cristal, d'une façon générale, ne sont pas nécessairement celles de la molécule. Appliquons la théorie des groupes pour déterminer les règles de sé-

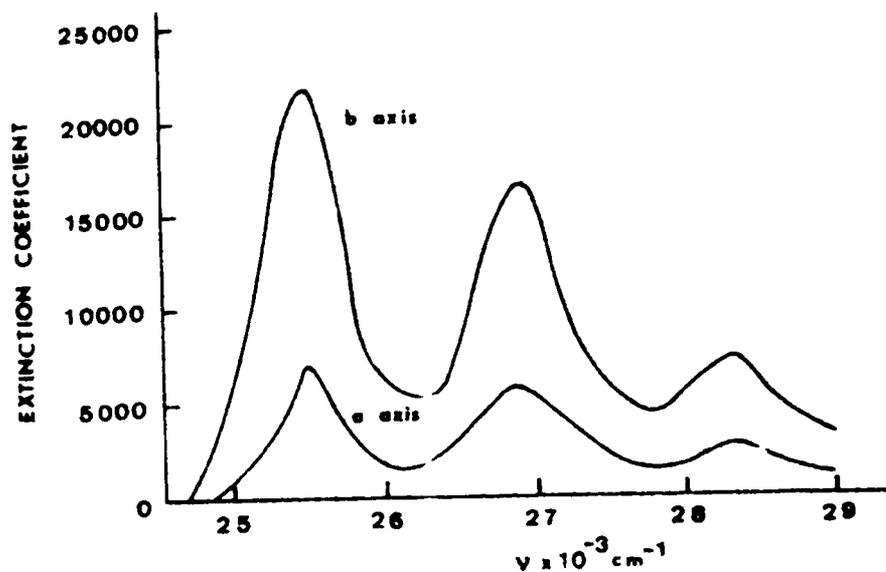
-lection et de polarisation des deux composantes du doublet de Davydov dans le cristal d'anthracène. Davydov (13) détermine les niveaux d'énergie (vibrationnels, électroniques ou électronique-vibronique) du cristal à partir des niveaux d'énergie moléculaires. Les fonctions d'onde pour un cristal qui a deux molécules non équivalentes en translation par maille élémentaire et pour $k = 0$, sont de la forme (19) :

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_A + \psi_B)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_A - \psi_B)$$

ψ_A et ψ_B sont les fonctions d'onde du cristal relatives aux espèces A et B-FIG(I-1). Si on connaît la symétrie des fonctions d'onde de la molécule, on peut déterminer à l'aide de la théorie des groupes les symétries des fonctions d'onde du cristal. La molécule d'anthracène dans le cristal a une symétrie inférieure à celle qu'elle possédait à l'état libre, mais elle conserve certains éléments de symétrie qu'elle a en commun avec le cristal. Nous remarquons que les opérations E et i coïncident dans la molécule et le cristal. Le passage de la molécule A à la molécule B peut s'obtenir soit par une rotation de 180° autour d'un axe intermédiaire parallèle à l'axe cristallin b; soit par une réflexion (voir Annexe 1) les opérations $C_2^{(b)}$ et σ du groupe spatial C_{2h}^5 sont équivalentes à C_2^y et σ_{xz} de la molécule. Alors nous allons utiliser les propriétés de transformation du groupe ponctuel de la molécule pour déduire les propriétés des fonctions d'onde du cristal.

Etudions par exemple la transformation de la fonction $\psi_1^{b_{1u}}$ et $\psi_2^{b_{1u}}$.



Fig(II-2): Spectre d'absorption de la première transition électronique permise du cristal d'anthracène avec une lumière polarisée suivant les axes a et b du monocristal. (11)

$$\begin{array}{ll}
 E \phi_1^{b_{1u}} = \phi_1^{b_{1u}} & C_2 \phi_1^{b_{1u}} = - \phi_1^{b_{1u}} \\
 i \phi_1^{b_{1u}} = \phi_1^{b_{1u}} & \sigma \phi_1^{b_{1u}} = \phi_1^{b_{1u}} \\
 E \phi_2^{b_{1u}} = \phi_2^{b_{1u}} & C_2 \phi_2^{b_{1u}} = \phi_2^{b_{1u}} \\
 i \phi_2^{b_{1u}} = \phi_2^{b_{1u}} & \sigma \phi_2^{b_{1u}} = - \phi_2^{b_{1u}}
 \end{array}$$

Les fonctions d'onde du cristal $\phi_1^{b_{1u}}$ et $\phi_2^{b_{1u}}$ se transforment, respectivement, comme les représentations irréductibles B_u et A_u du groupe C_{2h}^5 .

$$\begin{array}{l}
 \phi_1^{b_{1u}} \sim B_u \\
 \phi_2^{b_{1u}} \sim A_u
 \end{array}$$

De la même manière nous pouvons établir les propriétés de transformation des autres fonctions, qui déterminent les fonctions d'onde du cristal.

$$\begin{array}{ll}
 \phi_1^{a_g} , \phi_2^{b_{3g}} \sim A_g \\
 \phi_1^{b_{3g}} , \phi_2^{a_g} \sim B_g \\
 \phi_1^{b_{2u}} , \phi_2^{b_{1u}} \sim A_u
 \end{array}$$

$$\phi_1^{b_{1u}}, \phi_2^{b_{2u}} \sim B_u$$

$$\phi_1^{a_u} \sim A_u$$

$$\phi_2^{a_u} \sim B_u$$

Maintenant nous pouvons déduire les règles de sélection et de polarisation des vibrations cristallines, actives en diffusion Raman (Tableau II-3) ou en absorption infra-rouge (Tableau II-4).

Les vibrations moléculaires de symétrie a_u sont interdites en diffusion Raman et en absorption infra-rouge dans la molécule isolée, par contre, dans le cristal, elles peuvent apparaître à travers les vibrations cristallines A_u et B_u qui sont permises en absorption infra-rouge. C'est comme dans le cristal de FERROCENE (34) la raie de symétrie A_{2g} interdite dans la molécule, devient permise dans le cristal par diffusion Raman.

Nous voyons que chaque vibration de la molécule se double dans le cristal en deux composantes, l'une de symétrie A_g et l'autre de symétrie B_g . L'énergie du dédoublement est donnée par la différence d'énergie des deux états (19):

$$\Delta = \langle \phi^{A_g}(0) | H | \phi^{A_g}(0) \rangle - \langle \phi^{B_g}(0) | H | \phi^{B_g}(0) \rangle$$

$$H = H_0 + \sum_{\alpha n} H_{\alpha n}, \quad \sum_{\beta m} H_{\beta m}, \quad \beta m$$

H_0 = c'est l'hamiltonien des molécules sans interaction
 $H_{\alpha n, \beta m}$ = c'est la partie de l'hamiltonien relative aux interactions des molécules. Les deux indices αn (ou βm) sont utilisés pour désigner le site de la n maille. L'énergie de ce dédouble-

-ment, en diffusion Raman sera faible, dans le cas du cristal d'anthracène, car le moment dipolaire est nul (la transition est inactive en absorption infra-rouge), c'est donc une interaction quadripole-quadripole. L'énergie de ce dédoublement peut-être représentée par (20) :

$$\Delta = |Q^2| \sum_1^5 \frac{\chi(\ell, m, n)}{R_{1,21}}$$

Q = est l'élément de matrice du moment quadripolaire de la molécule.

Tableau (II-3): Corrélation entre les vibrations de la molécule d'anthracène (D_{2h}) et du cristal (C_{2h}^5) actives en diffusion Raman.

Vibrations moléculaires	Fonctions d'onde du cristal	Représentations irréductibles
a_g	$\begin{cases} \phi_1^a g \\ \phi_2^a g \end{cases}$	$\begin{cases} A_g \\ B_g \end{cases}$
b_{1g}	$\begin{cases} \phi_1^b 1g \\ \phi_2^b 1g \end{cases}$	$\begin{cases} B_g \\ A_g \end{cases}$
b_{2g}	$\begin{cases} \phi_1^b 2g \\ \phi_2^b 2g \end{cases}$	$\begin{cases} A_g \\ B_g \end{cases}$
b_{3g}	$\begin{cases} \phi_1^b 3g \\ \phi_2^b 3g \end{cases}$	$\begin{cases} B_g \\ A_g \end{cases}$

Tableau (II-4): Corrélation entre les vibrations de la molécule d'anthracène (D_{2h}) et du cristal (C_{2h}^5) actives en absorption infra-rouge.

Vibrations molécules	Fonctions d'onde du cristal	Représentation irréductibles
b_{1u}	$\left\{ \begin{array}{l} \diamond b_{11u} \\ \diamond b_{21u} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} B_u \\ A_u \end{array} \right.$
b_{2u}	$\left\{ \begin{array}{l} \diamond b_{12u} \\ \diamond b_{22u} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} A_u \\ B_u \end{array} \right.$
b_{3u}	$\left\{ \begin{array}{l} \diamond b_{13u} \\ \diamond b_{23u} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} B_u \\ A_u \end{array} \right.$
a_u (interdite dans la molécule)	$\left\{ \begin{array}{l} \diamond a_{1u} \\ \diamond a_{2u} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} A_u \\ B_u \end{array} \right.$

$R_{1,2i}$ = c'est la distance entre les deux molécules interagissantes. $X(l,m,n)$ = fonctions qui déterminent l'orientation des moments quadripolaires. ((l,m,n) sont les cosinus directeurs).

Calcul du dédoublement de Davydov vibrationnel à partir de la dynamique des molécules déformables:

PAWLEY et CYVIN (4) ont déduit le dédoublement de Davydov vibrationnel dans le cristal de naphthalène, à partir de la dyna-

mique des molécules déformables. Les vibrations du réseau, d'un cristal moléculaire, étaient calculées jusqu'à présent, en considérant les molécules comme des corps rigides, et en séparant les forces faibles qui interagissent entre les molécules, des forces intenses entre les atomes de la molécule. Cette hypothèse des molécules déformables, a introduit, comme nous l'avons signalé au début du chapitre, des changements dans le calcul des modes internes et externes du cristal. Les fréquences du réseau sont déduites du calcul classique des constantes de force, en considérant le mouvement de chaque atome des deux molécules de la maille élémentaire et non plus simplement le mouvement de la molécule rigide. Pour le cristal Nh_8 , le mouvement des deux molécules indépendantes de la maille élémentaire, n'est plus décrit par 12 coordonnées cartésiennes (3 de translations et 3 de rotations pour chaque molécule) mais par 54×2 coordonnées cartésiennes. La résolution de cette équation donne les fréquences des modes de vibrations externes et internes du cristal. Pour les modes internes les résultats indiquent:

- un déplacement des fréquences, elles sont plus grandes que les fréquences de la molécule isolée.

- un dédoublement des raies vibrationnelles en deux composantes l'une symétrique, l'autre antisymétrique : " Davydov Splitting ".

- L'énergie de ce dédoublement est du même ordre de grandeur pour les raies vibrationnelles actives en absorption infrarouge ou en diffusion Raman.

- Le dédoublement des raies vibrationnelles est donc lié à une déformation de la molécule, et au couplage entre les deux molécules inéquivalentes en translation dans la maille élémentaire ; il est d'origine purement mécanique. A partir de cette nouvelle interprétation, nous voyons qu'il n'y a aucune analogie

entre le dédoublement de Davydov électronique, et le dédoublement de Davydov vibrationnel. Cette théorie remet en question l'interprétation qui a été faite dans le paragraphe précédent, où le dédoublement vibrationnel est traité d'une façon analogue au dédoublement électronique. Nous discuterons de ces deux modèles théoriques après avoir exposé les résultats expérimentaux de nos mesures sur le dédoublement de Davydov vibrationnel dans les monocristaux d'anthracène.

Remarque :

L'énergie du dédoublement de Davydov électronique est petite en comparaison avec les énergies des niveaux électroniques de la molécule, mais elle est toutefois comparable à l'énergie vibrationnelle de la molécule. Pour le cristal d'anthracène le dédoublement de Davydov électronique du niveau singulet S_1 est de l'ordre de 200 cm^{-1} (37). Par conséquent la séparation Born-Oppenheimer des mouvements électroniques et vibrationnels pour le cristal n'est plus valable, alors qu'elle est encore valable pour la molécule. Cette remarque a été faite pour les systèmes dimères (16) qui représentent le cas le plus simple de l'interaction vibrationnelle de deux molécules, et qui portent les traits caractéristiques d'un cristal moléculaire tel que l'anthracène. Cette hypothèse n'a été prise en considération ni dans l'analogie purement électronique (13), ni dans les calculs purement dynamiques (4).

II.3. Les vibrations intramoléculaires: résultats expérimentaux.

Les modes de vibrations intramoléculaires actifs en diffusion Raman ont été étudiés sur les monocristaux $C_{14}H_{10}$ (9) et $C_{14}D_{10}$ (14) à température ambiante. Le dédoublement des raies vibrationnelles dans ces travaux, n'a pas été résolu à cette température. Nous avons observé à température de l'hélium, sur les monocristaux $C_{14}H_{10}$ et $C_{14}D_{10}$, pour certaines vibrations un dédoublement, dont l'énergie varie de $1,5\text{cm}^{-1}$ à 5cm^{-1} . Dans ce travail nous démontrons que le dédoublement de la plupart des raies de vibrations internes est bien dû à un "Davydov Splitting" en déterminant la symétrie des vibrations des deux composantes. Nous exposons aussi une méthode très précise pour déterminer les représentations irréductibles relatives aux vibrations de la molécule libre quand le dédoublement des raies vibrationnelles permet une mesure séparée des intensités des composantes.

3.1. Fréquences des vibrations intramoléculaires fondamentales.

Les spectres complets des vibrations intramoléculaires, actives en diffusion Raman, des monocristaux $C_{14}H_{10}$ et $C_{14}D_{10}$, enregistrés à 5°K , sont reportés en FIG (II-3) et (II-4). En comparaison avec les résultats antérieurs obtenus à la température ambiante, nous observons pour la plupart des vibrations internes, un dédoublement. Nous donnons dans les tableaux (II-5) et (II-6) la liste des fréquences des vibrations en cm^{-1} déduites de ces mesures (la précision des fréquences est de $\pm 0,5\text{cm}^{-1}$) ainsi que les résultats des travaux antérieurs (9-14-15) pour comparer. Nous donnons aussi, dans ces tableaux, les fréquences de la molécule libre, calculées par EVANS, SCULLY

Tableau (II-5): Fréquences des vibrations internes actives en diffusion Raman dans le monocristal $C_{14}H_{10}$

Fréquences Raman (cm^{-1}) à 5°K (ce travail).	Energie du doublement à 5°K (cm^{-1}) (ce travail).	Fréquences de fluorescence (15) à 1.5°K	Fréquences Raman (cm^{-1}) à 300°K (9)	Symétrie moléculaire (9)	Fréquences calculées de la molécule isolée (cm^{-1}) (16)
244,5 247	2.5		243	b _{1g}	235
291,5 295	3.5		290	b _{2g}	320
non observé			non observé	a _g	376
392 394,5 396,5		394,1			
non observé			non observé	b _{1g}	466
478,5 481	2.5		475	b _{3g}	504
523		523,1	521	a _g	623
624 626		624,5 (A _g)	622	b _{2g}	617
non observé 755		754,2	non observé 753	b _{1g} a _g	739 826

Tableau (II-5) (Suite)

Fréquences Raman (cm^{-1}) à 5°K (ce travail).	Energie du doublement à 5°K (cm^{-1}) (ce travail).	Fréquences de Fluorescence (15) à 1.5°K	Fréquences Raman (cm^{-1}) à 300°K (9)	Symétrie moléculaire (9)	Fréquences calculée de la molécule isolée (cm^{-1}) (16)
762,5 764	1.5		765	b _{2g}	754
non observé			non observé	b _{2g}	871
906			904	b _{2g}	909
916 918	2	918 (A _g)	915	b _{1g}	936
954 959	5		956	b _{3g}	894
978,5 980	1.5		978	b _{2g}	960
1009			1008	a _g	1029
non observé			non observé	b _{2g}	1112
1164,5		1167,3	1163	a _g	1127
1188,5		1189,2	1187	b _{2g}	1202
1263,0		1262,7	1261	a _g	1258
non observé			non observé	b _{3g}	1279
non observé				b _{3g}	1396
1404,5		1405,2	1403	a _g	1396
1483,5		1483,0	1481	b _{3g}	1569

Tableau (II-5) : (Suite et fin)

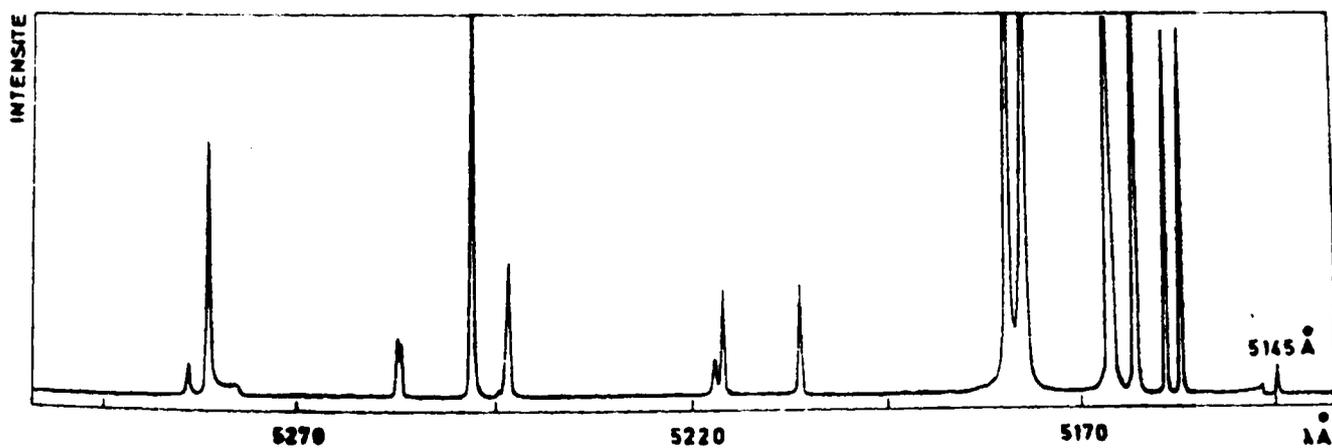
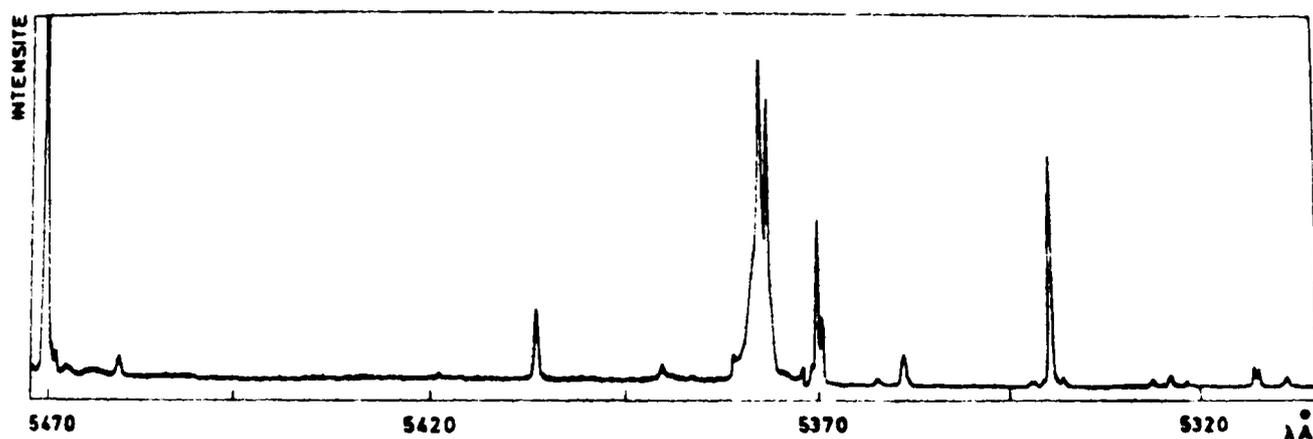
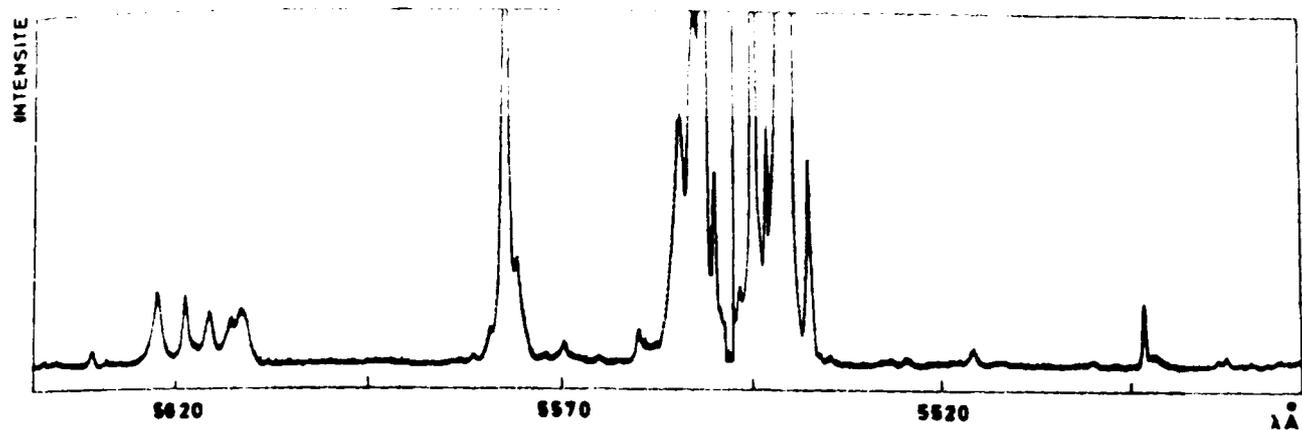
Fréquences Raman (cm^{-1}) à 5°K (ce travail).	Energie du doublement à 5°K (cm^{-1}) (ce travail).	Fréquences de fluorescence (15) à 1.5°K	Fréquences Raman (cm^{-1}) à 300°K (9)	Symétrie moléculaire (9)	Fréquences calculée de la molécule isolée (cm^{-1}) (16)
1507,0		1507,8	1505	a _g	1499
1559,0		1558,5	1557	a _g	1590
1631,0		1632,0	1631	b _{3g}	1633
non observé			non observé	a _g	3040
non observé			non observé	a _g	3041
non observé			non observé	b _{3g}	3055
non observé			non observé	a _g	3062
non observé			non observé	b _{3g}	3068

Tableau (II -6) : Fréquences des vibrations internes actives en diffusion Raman dans le monocristal $C_{14}D_{10}$.

Fréquences Raman à 5°K (cm^{-1}) (ce travail)	Énergie du dédoublement à 5°K (cm^{-1}) (ce travail)	Fréquences observées (15) à 1.5°K	Fréquences Raman (cm^{-1}) à 300°K (12)	Symétrie moléculaire (14)
227,7 229,2	1.5		228	b_{1g}
265 268,5	3.5		261	b_{2g}
364,9 366,3	1.4		367	?
380,4 381,9	1.5	380	382	a_g
414 415,5	1.4		415	b_{3g}
489,5 501,8			488 502	? b_{3g}
510,9 600,2		601,0	601	? a_g
612,9 614,5	1.6	613	611,9	b_{1g}
646 653,7 662,1 709 non observé 776,1		706,8	644 651 659 709 761 777	b_{2g} ? b_{2g} a_g b_{2g} b_{3g}
813 815,2	2.2		816	b_{3g}

Tableau (II -6) (Suite)

Fréquences Raman à 5°K (cm ⁻¹) (ce travail)	Énergie du dédoublement à 5°K (cm ⁻¹) (ce travail)	Fréquences observées (15) à 1.5°K	Fréquences Raman (cm ⁻¹) à 300°K (12)	Symétrie moléculaire (14)
838,5 841,5	3	842	839	a _g
886,6 942,2			886 942	b _{3g} b _{3g}
984 1123,7			983 1123	a _g ?g
1157,5 1159	1.5	1158,1	1156	a _g
1198,6 1234,5			1199 1233	a _g b _{3g}
1309,9 1389,7		1389,1	1310 1388	a _g a _g
1404,5 1420,6		1404,0 1420,2	1402 1419	a _g a _g
1487 1533,9		1533,4	1485 1534	a _g a _g
1542,4 1615,2		1542,2 1615,2	1616	a _g ? b _{3g}



Fig(II-3): Spectre de diffusion Raman du monocristal $C_{14}H_{10}$ dans la région des vibrations intramoléculaires à 5°K.

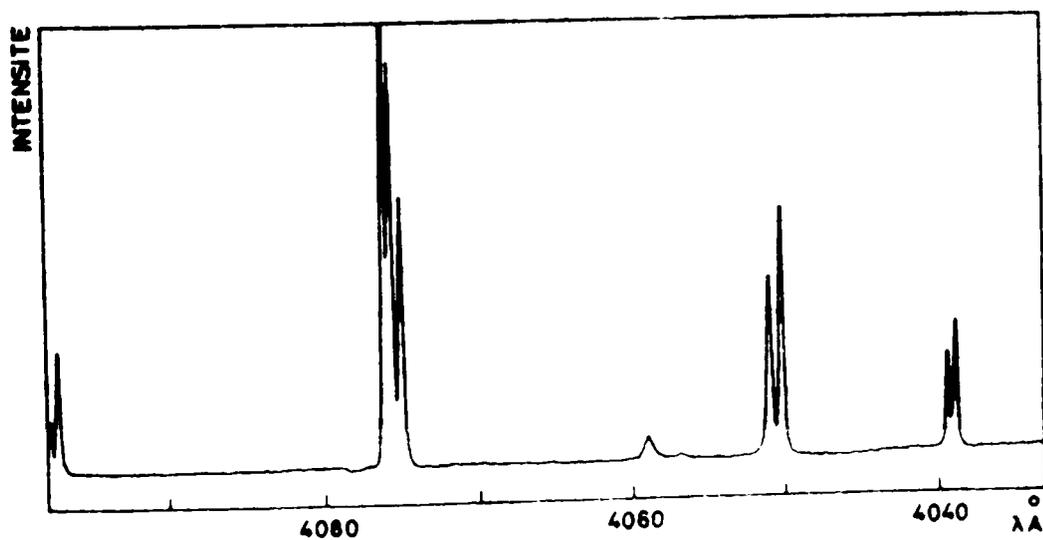
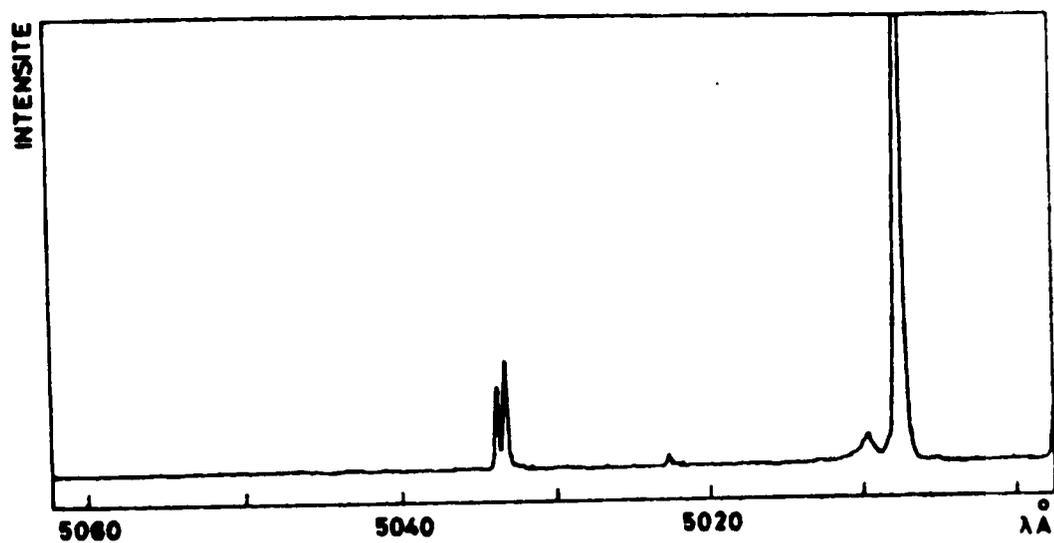
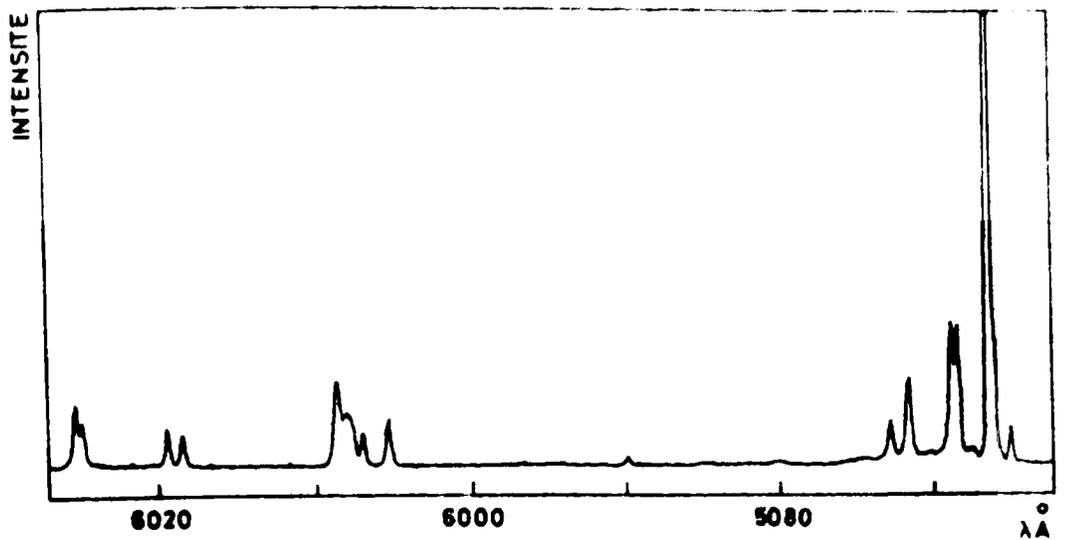


Fig (II-4) : Spectre de diffusion Raman du monocristal $C_{14}D_{10}$ dans la région des vibrations intramoléculaires à 5°K .

(16) et par NETO, SCROCCO, et CALIFANO (17). La comparaison montre que dans le domaine des grandes énergies, certaines vibrations fondamentales n'ont pas encore été observées; en effet c'est une région où le nombre de vibrations non fondamentales (harmoniques et combinaisons) devient très grand, il devient difficile de mettre en évidence des vibrations fondamentales de faible intensité.

Certaines vibrations ont été observées en fluorescence à la température de $1,5^{\circ}\text{K}$ en haute résolution, par GLOCKNER (15). Le dédoublement n'est pas observé dans ces mesures, malgré la résolution suffisante, mais nous remarquons que la fréquence observée en fluorescence est identique à la fréquence d'une des deux composantes de la vibration que nous avons observé en diffusion Raman (le recouplement des deux résultats est de l'ordre de la précision de la mesure $\pm 0,5\text{cm}^{-1}$). Nous discuterons par la suite, de la symétrie de la composante observée en fluorescence.

L'effet de la température sur les vibrations internes est très faible en comparaison avec l'effet sur les vibrations externes. Lorsque la température passe de 300°K à 5°K les fréquences des vibrations sont déplacées en moyenne de 2cm^{-1} vers les grandes énergies. La diminution de la largeur avec la température nous a permis de résoudre la structure du doublet non observable, même à la température de 77°K .

3.2. Dédoublement des raies vibrationnelles " Davydov Splitting ".

a) Résultats expérimentaux

Avant d'analyser nos résultats expérimentaux, nous aimerions discuter des origines d'un tel doublet. Dans un cristal moléculaire, le dédoublement des raies vibrationnel-

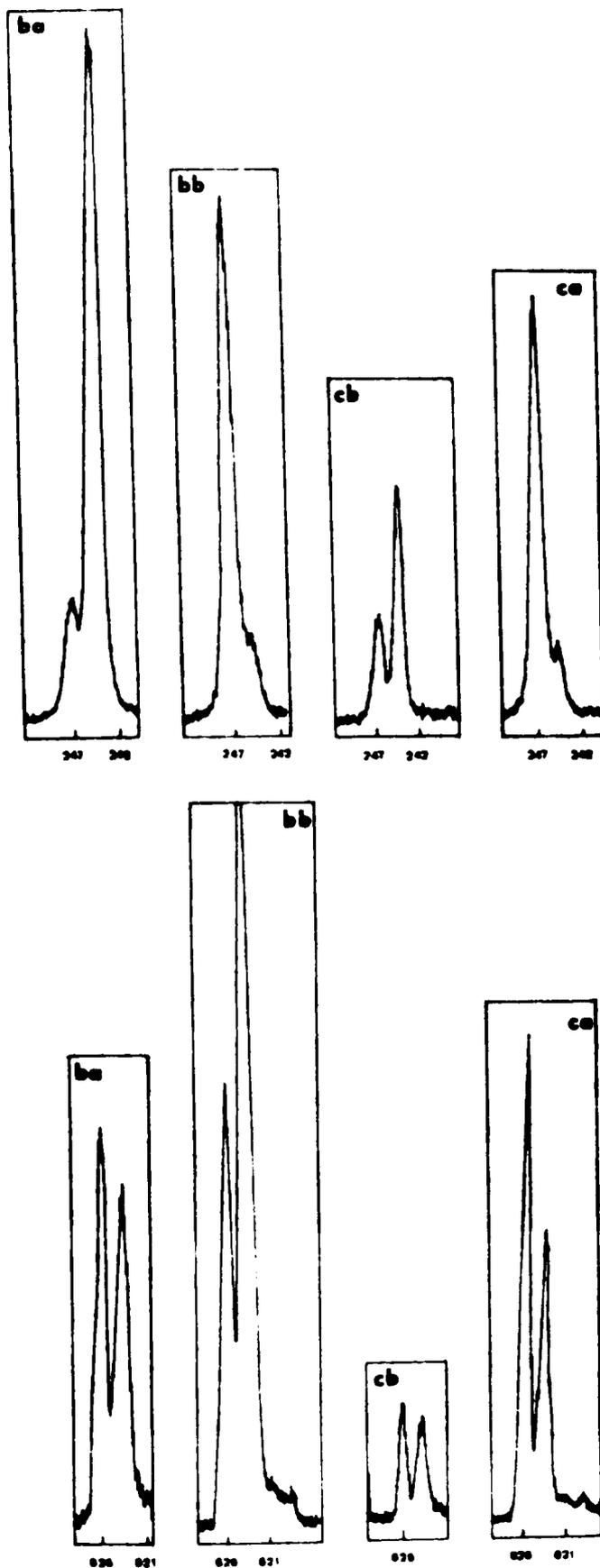
-les peut être dû à (1) un dédoublement de Davydov, (2) un effet du champ cristallin sur des modes dégénérés, (3) une résonance accidentelle avec des combinaisons d'autres vibrations fondamentales (Résonance de Fermi). Comme les vibrations dans le cristal d'anthracène ne sont pas dégénérées, la cause (2) peut être éliminée, il ne reste plus que les hypothèses (1) et (3). Pour le doublet de Davydov, les composantes ont des symétries différentes tandis que pour la résonance de Fermi, les deux composantes ont la même symétrie. Le dédoublement de Davydov a été mis en évidence par des mesures de polarisation, qui sont, en principe, un test excellent, mais en pratique difficiles à réaliser à cause de la faible intensité surtout lorsqu'il faut travailler avec des fentes très étroites pour la résolution.

Nous discutons maintenant nos résultats en détails: les spectres des monocristaux Ah_{10} et Ad_{10} ont été enregistrés dans 4 polarisations différentes: (ba), (bb), (ca), (cb) à la température de 5°K, dans ce travail. Dans la FIG. (II-5) nous reportons les spectres de polarisation des vibrations dédoublées du monocristal Ah_{10} , et dans la FIG. (II-6) nous reportons ceux de Ad_{10} . Dans la plupart des spectres, la symétrie différente des deux composantes est évidente en comparant seulement les spectres de polarisation (ba) et (bb), ceci se voit clairement sur les raies de Ah_{10} suivantes :

(244,5 - 247) cm^{-1}	(478 - 481) cm^{-1}
(916 - 918) cm^{-1}	(954 - 959) cm^{-1}

ainsi que sur les raies de Ad_{10} suivantes :

(227,7 - 229,2) cm^{-1} (414-415,5) cm^{-1} (612,9-614,5) cm^{-1}



Fig(II-5) : Spectres de diffusion Raman polarisés du monocristal $C_{14}H_{10}$ dans la région des vibrations intramoléculaires à $5^{\circ}K$.

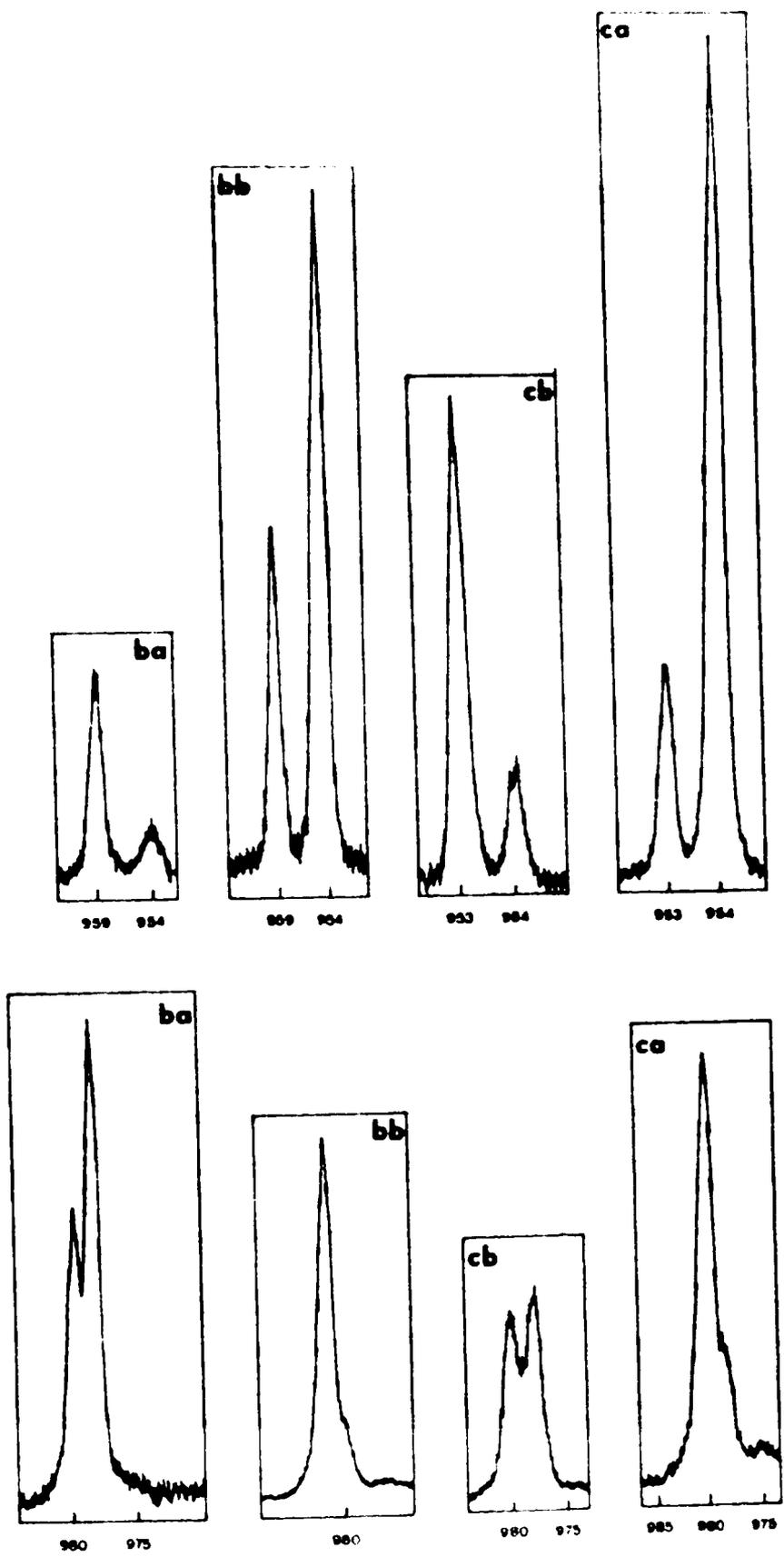


Fig (II-5) : suite .

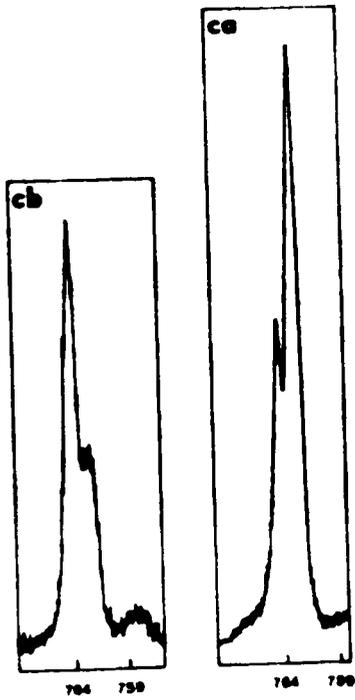
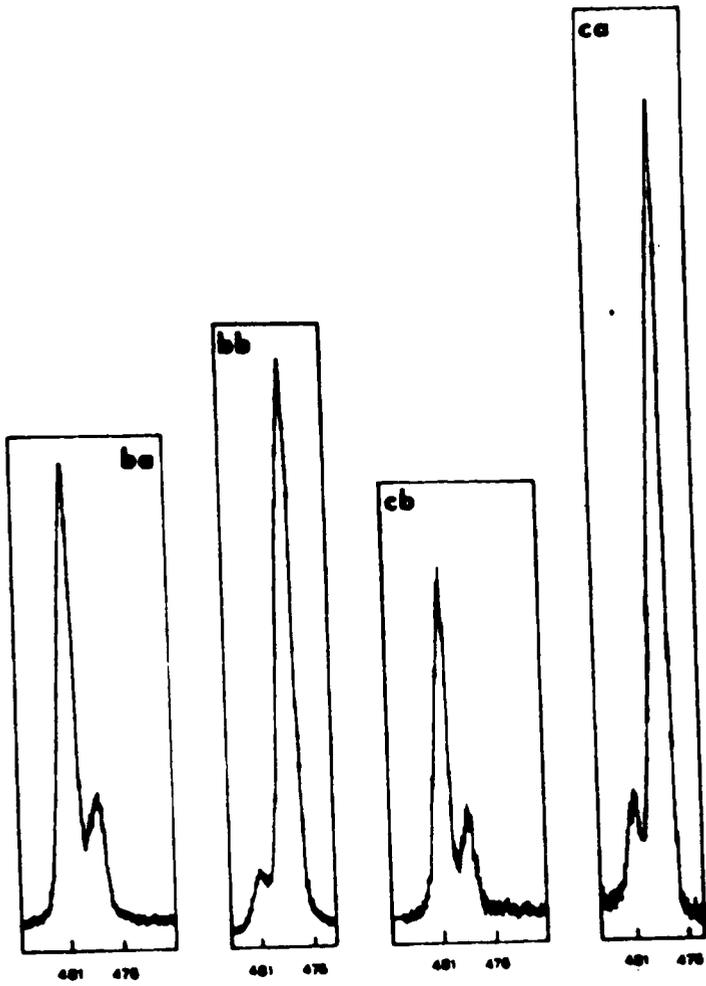


Fig (II-5) : suite .

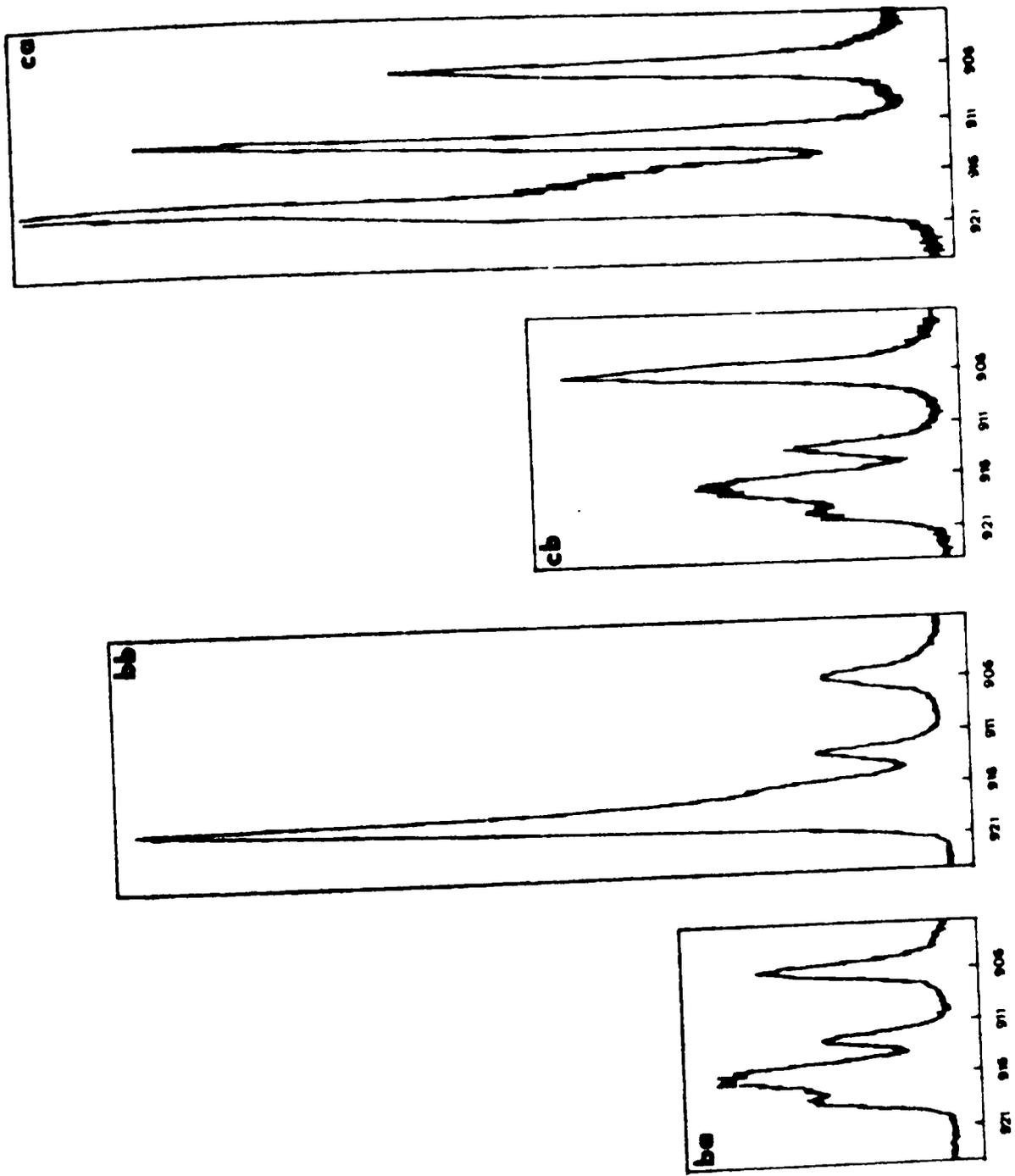


Fig (II-5) : suite .

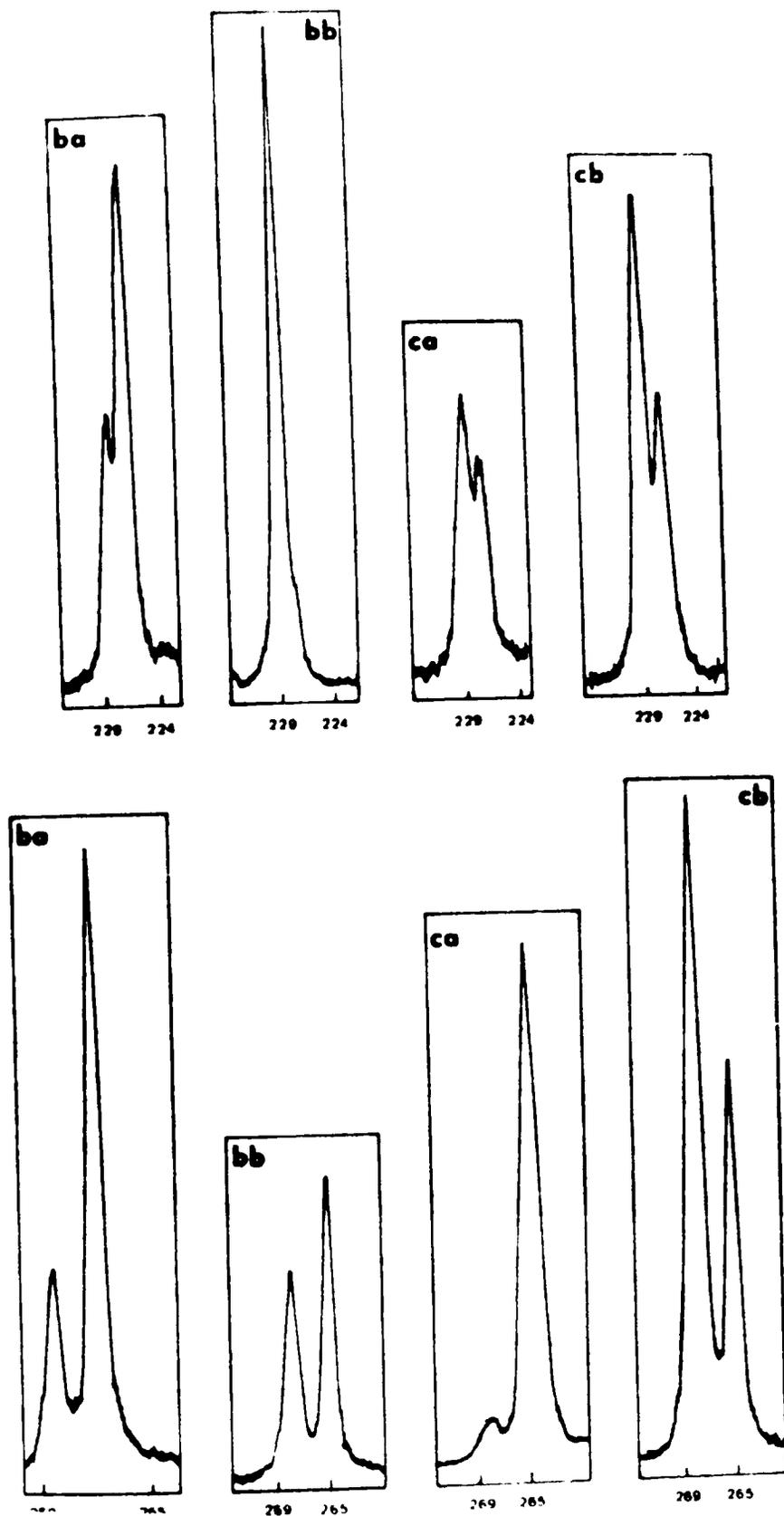


Fig (II-6) : Spectres de diffusion Raman polarisés du monocristal $C_{14}D_{10}$ dans la région des vibrations intramoléculaires à 5°K .

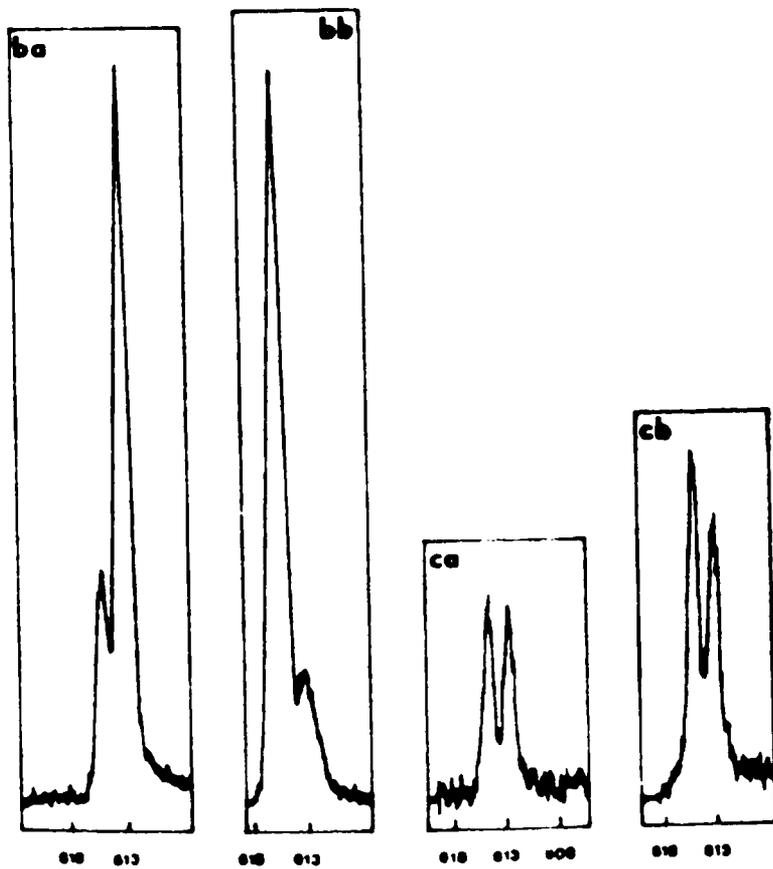
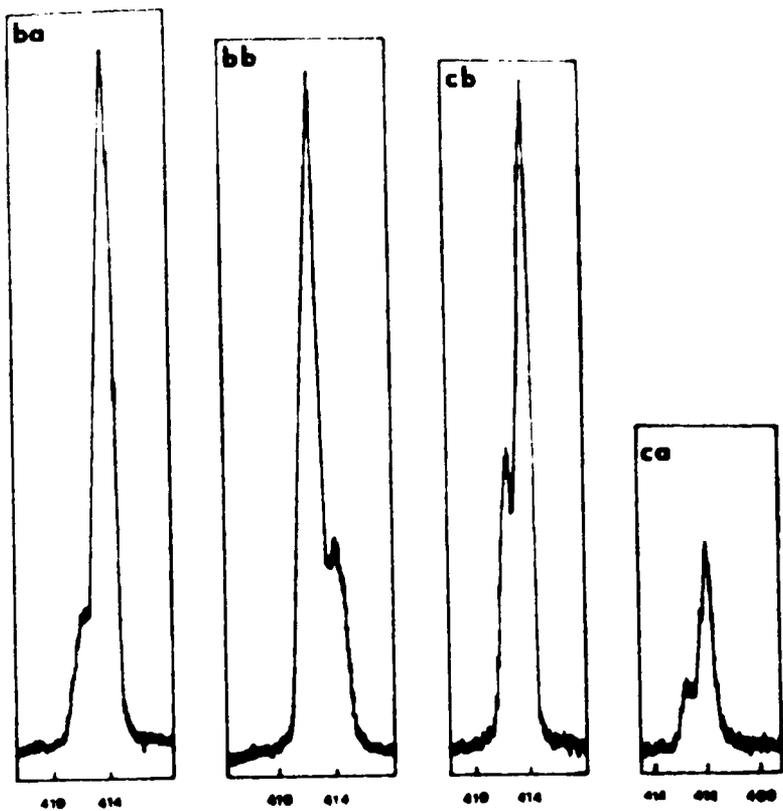


Fig (II-6) : suite .

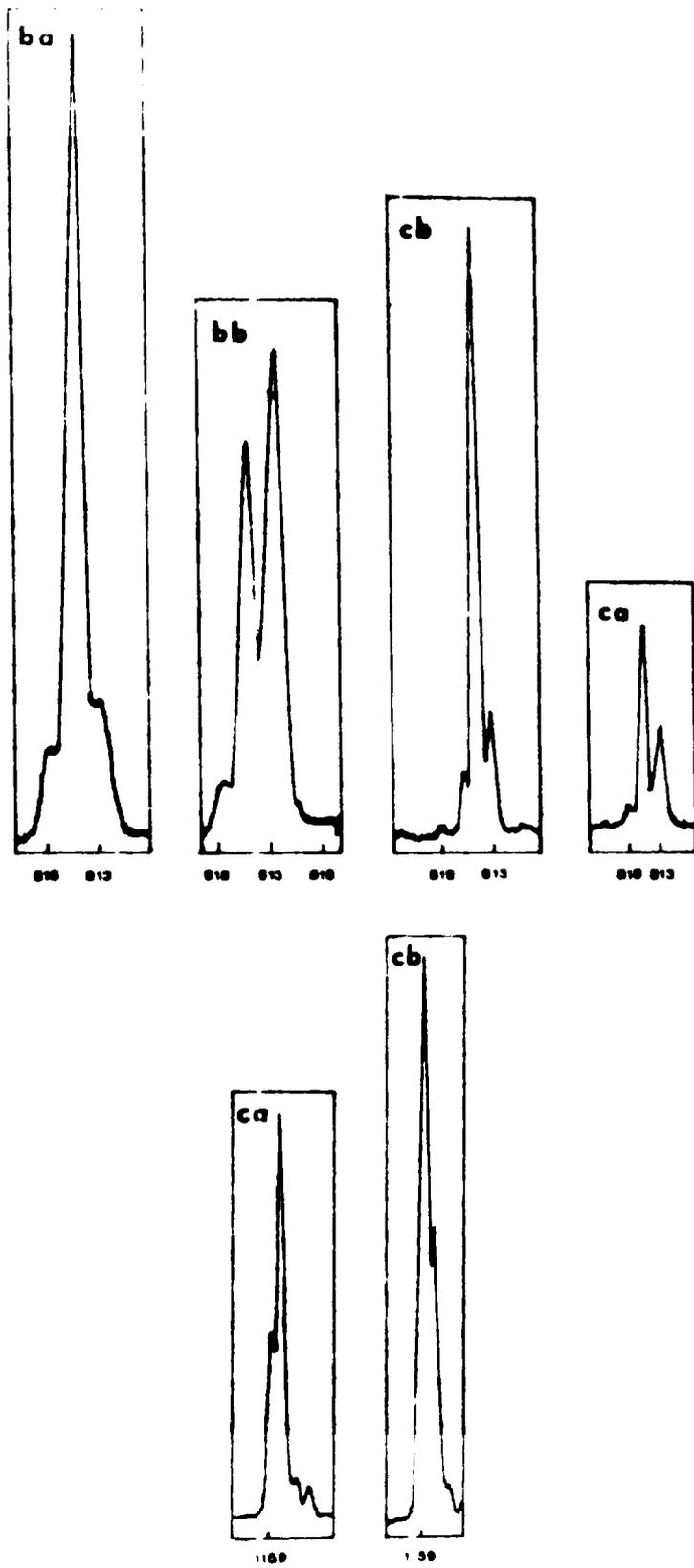


FIG. (3)-6) : suite .

Avec l'hypothèse du gaz orienté nous avons montré (paragraphe II-1) que les vibrations cristallines de symétrie A_g ne peuvent apparaître que dans les spectres Raman de polarisation (aa), (bb), (cc), et (ca) et les vibrations de symétrie cristalline B_g n'apparaissent que dans les spectres (bc) et (ba). Par contre, dans certains de nos spectres expérimentaux nous voyons les deux composantes A_g et B_g apparaître ensemble dans un spectre, mais avec des intensités très différentes. Le mélange des contributions est dû à la biréfringence du cristal d'anthracène. En effet pour ces mesures nous avons utilisé un cristal taillé suivant les axes a b c (voir paragraphe I-1). Les axes a et c sont inclinés de 27° par rapport aux axes correspondant de l'ellipsoïde des indices (18). FIG. (I-4). C'est un angle relativement grand, il introduit dans les spectres de polarisation (bc) et (ab) un mélange des deux contributions A_g et B_g . Le rapport théorique 1 : 0 donné par le tableau (II-2) est modifié par cet effet de biréfringence; un calcul approché indique qu'il tend vers le rapport 4 : 1 pour les spectres de polarisation (bc) et (ba). Cette complication n'intervient pas dans le spectre (bb), par contre le spectre de polarisation (ca) est le plus fortement perturbé. Pour la détermination des symétries A_g et B_g , cette superposition due à la biréfringence n'est pas gênante, la variation de polarisation est très nette, la symétrie des deux composantes est déduite sans ambiguïté.

Les spectres ont été traduits en données relatives de tenseurs d'intensités. Tableau (II-9). Les contributions relatives à la biréfringence sont mises entre parenthèses. Nous avons déduit la symétrie cristalline des deux composantes en comparant ces tenseurs d'intensités relatives aux tenseurs calculés (Tableau II-2). Dans le tableau (II-10) nous avons groupé les raies dont le dédoublement est attribué à un dédoublement de Davydov.

Tableau (II-9): Valeurs expérimentales des tenseurs d'intensité relatives (x et y se rapportent à des données non mesurées dans ce travail, et les valeurs entre parenthèses sont introduites par la biréfringence).

$C_{14} H_{10}$

$C_{14} D_{10}$

$244.5 \text{ cm}^{-1} \rightarrow B_g$ (x) 100 (10) 100 (10) 35 (10) 35 (y)	$247 \text{ cm}^{-1} \rightarrow A_g$ x (18) 60 (18) 80 (15) 60 (15) y	$227.7 \text{ cm}^{-1} \rightarrow B_g$ (x) 80 (30) 80 (10) 45 (30) 45 (y)	$229.2 \text{ cm}^{-1} \rightarrow A_g$ x (40) 50 (40) 100 (70) 50 (70) y
$478.5 \text{ cm}^{-1} \rightarrow A_g$ x (16) 100 (16) 70 (13) 100 (13) y	$481 \text{ cm}^{-1} \rightarrow B_g$ (x) 55 (12) 55 (6) 43 (12) 43 (y)	$364.9 \text{ cm}^{-1} \rightarrow B_g$ (x) 100 (35) 100 (40) 85 (35) 85 (y)	$366 \text{ cm}^{-1} \rightarrow A_g$ x (0) 0 (0) 50 (0) 0 (0) y
$624 \text{ cm}^{-1} \rightarrow A_g$ x (35) 35 (35) 100 (10) 35 (10) y	$626 \text{ cm}^{-1} \rightarrow B_g$ (x) 50 (60) 50 (50) 10 (60) 10 (y)	$380 \text{ cm}^{-1} \rightarrow B_g$ (x) 8 (2) 8 (10) 20 (2) 20 (y)	$381.9 \text{ cm}^{-1} \rightarrow A_g$ x (50) 50 (50) 100 (50) 50 (50) y

Tableau (II-9) (Suite)

$C_{14} H_{10}$

$916cm^{-1} - B_g$ (x) 25 (25) 25 (10) 25 (25) 25 (y)	$918cm^{-1} - A_g$ x (15) 100 (15) 75 (12) 100 (12) y
$978.5cm^{-1} - B_g$ (x) 45 (21) 45 (25) 100 (11) 100 (y)	$980cm^{-1} - A_g$ x (38) 75 (38) 90 (50) 75 (60) y
$954cm^{-1} - A_g$ x (12) 80 (12) 100 (6) 80 (6) y	$959cm^{-1} - B_g$ (x) 60 (40) 60 (25) 30 (40) 30 (y)
$291.5cm^{-1}$ non définie x 55 100 55 65 60 100 60 y	$295cm^{-1}$ non définie x 45 100 45 100 31 100 31 y

$C_{14} D_{10}$

$414cm^{-1} - B_g$ (x) 100 (25) 100 (25) 95 (25) 95 (y)	$415.4cm^{-1} - A_g$ x (20) 10 (20) 100 (30) 10 (30) y
$612.9cm^{-1} - B_g$ (x) 100 (20) 100 (15) 35 (20) 35 (y)	$614.5cm^{-1} - A_g$ x (30) 25 (30) 100 (40) 25 (40) y
$813cm^{-1} - A_g$ x (20) 15 (20) 60 (15) 15 (15) y	$815.2cm^{-1} - B_g$ (x) 100 (25) 100 (45) 80 (25) 80 (y)
$265cm^{-1}$ non définie x 95 70 95 40 60 70 60 y	$268cm^{-1}$ non définie x 30 4 30 25 100 4 100 y

Tableau (II-10): Composantes du dédoublement de Davydov observées par diffusion Raman à 5°K

Ah₁₀

A _g (cm ⁻¹)	B _g (cm ⁻¹)	$\Delta = \nu_{A_g} - \nu_{B_g}$ (cm ⁻¹)	Symétrie de la molécule libre (9)
247	244.5	+ 2.5	b _{1g}
478.5	481	- 2.5	b _{3g}
762.5	764	- 1.5	b _{2g}
918	916	+ 2	b _{1g}
954	959	- 5	b _{3g}
980	978.5	+ 1.5	b _{2g}

b) Discussion et remarques sur le dédoublement de Davydov vibrationnel

Le dédoublement de Davydov vibrationnel n'a pas été observé dans d'autres cristaux d'une façon aussi nette que nous l'avons obtenu dans les monocristaux Ah_{10} et Ad_{10} . Pour le cristal Nh_8 , dans la littérature on trouve des contradictions sur les résultats expérimentaux relatifs au dédoublement vibrationnel de certaines raies. HANSON et GEE (21) ont conclu d'après leurs résultats expérimentaux à 77°K que le dédoublement de Davydov vibrationnel dans le cristal de naphthalène était inférieur à 1cm^{-1} . Par contre PRASAD et KOPELMAN (31) ont observé dans le cristal Nh_8 pur, le dédoublement de trois raies vibrationnelles, l'énergie de dédoublement varie de 4cm^{-1} à 6cm^{-1} . Ils ont utilisé une méthode différente de la notre pour démontrer que le dédoublement est dû à un Davydov Splitting, en dopant le cristal Nh_8 fortement avec Nd_8 (50%) ils remarquent que le doublet observé dans le cristal pur, disparaît dans le cristal dopé; ils concluent que cette structure de doublet qui apparaît dans le cristal pur, et qui est fortement perturbée dans le cristal dopé, ne peut être due qu'à un dédoublement de Davydov.

Le cristal d'anthracène semble être pour le moment, le premier cristal où le dédoublement vibrationnel a été observé sur plusieurs raies vibrationnelles et sans aucune ambiguïté, avec le test radical de polarisation.

En absorption Infra-rouge le dédoublement des raies vibrationnelles n'a été observé ni sur le cristal Ah_{10} (1) ni sur le cristal Ad_{10} (30) malgré une résolution expérimentale inférieure à 6cm^{-1} (observation dans cette mesure d'un doublet d'énergie $(104 - 110)\text{cm}^{-1}$). Ceci prouve que l'énergie du doublet des modes de vibrations actifs en absorption Infra-rouge est du même ordre de grandeur que celle du doublet des modes actifs en diffusion Raman. Cette interprétation basée sur les résultats

expérimentaux serait plutôt en accord avec le modèle théorique de PAWLEY-CYVIN, calculé pour le cristal Nh_8 . Il serait intéressant d'appliquer le calcul de PAWLEY-CYVIN au cristal d'antracène, le calcul sera plus long, la molécule étant plus grande, mais dans ce cas, le calcul théorique pourra être vérifié par les mesures de l'énergie du doublet de Davydov.

c) Méthode pour déterminer la symétrie de la molécule libre à partir des mesures cristallines.

Lorsque le dédoublement des raies vibrationnelles est bien résolu nous avons une méthode très précise pour déterminer la symétrie des vibrations de la molécule libre, en appliquant les résultats du modèle du gaz orienté. C'est surtout pour déterminer la symétrie des vibrations moléculaires non totalement symétriques. (Pour les vibrations a_g nous avons vu que les méthodes de dépolarisation sur des molécules en solution ou à l'état gazeux, sont suffisantes pour déduire leur symétrie). Cette symétrie se déduit en comparant les tenseurs d'intensités relatives expérimentales correspondant aux deux composantes du doublet, aux tenseurs calculés du tableau (II-2). Pour un tel travail, il faut faire des mesures de polarisation en diffusion Raman, sur un cristal orienté suivant les axes de l'ellipsoïde des indices pour supprimer les effets de biréfringence, qui modifient les intensités des raies. En effet dans ces conditions expérimentales, les spectres d'intensité sont liés aux grandeurs théoriques, la déduction de la symétrie des vibrations de la molécule se fait d'une façon plus précise.

Dans les travaux antérieurs, comme le doublet n'était pas résolu, la symétrie des vibrations de la molécule isolée était déduite du tenseur intensité ($I_{Ag} + I_{Bg}$). Théoriquement les deux méthodes sont équivalentes, mais en pratique, cette dernière

est moins précise, car des erreurs incontrôlables peuvent s'introduire dans la mesure de la somme des intensités des deux raies. Nous avons vu qu'on pouvait avoir un certain mélange des contributions A_g et B_g dû à la biréfringence ou à un mauvais alignement expérimental. Lorsque les deux composantes A_g et B_g sont séparées, les tenseurs d'intensités expérimentales doivent avoir des éléments nuls. Nous avons là une possibilité d'évaluer les erreurs d'alignement et de biréfringence, par contre lorsqu'on mesure la somme des deux composantes ($A_g + B_g$), le test de contrôle est complètement perdu, et on ne peut savoir si un écart éventuel a des causes fondamentales ou expérimentales.

d) Comparaison avec les résultats obtenus en fluorescence.

Nous avons donné dans le tableau (II-5) et (II-6) quelques fréquences vibrationnelles observées en fluorescence à basse température ($1,5^\circ K$) et haute résolution (15). Le dédoublement n'apparaît pas en fluorescence. Nous montrons dans la Fig. (II-7) que les règles de sélection permettent en principe l'observation du dédoublement de Davydov. À basse température, les transitions ont lieu à partir du niveau excité le plus bas (A_u) vers le fondamental (0-0), ou vers les niveaux vibrationnels, (0-1), (0-2) etc... la transition vers le niveau vibrationnel se fait avec une polarisation parallèle à b ($A_u \rightarrow A_g$) ou parallèle à a ($A_u \rightarrow B_g$). La structure du doublet vibrationnel n'a pas été observée en fluorescence parce que les raies sont larges (de l'ordre de 5cm^{-1}) et le rapport de polarisation est grand ($b/a \approx 8$). Il devient difficile d'ob-

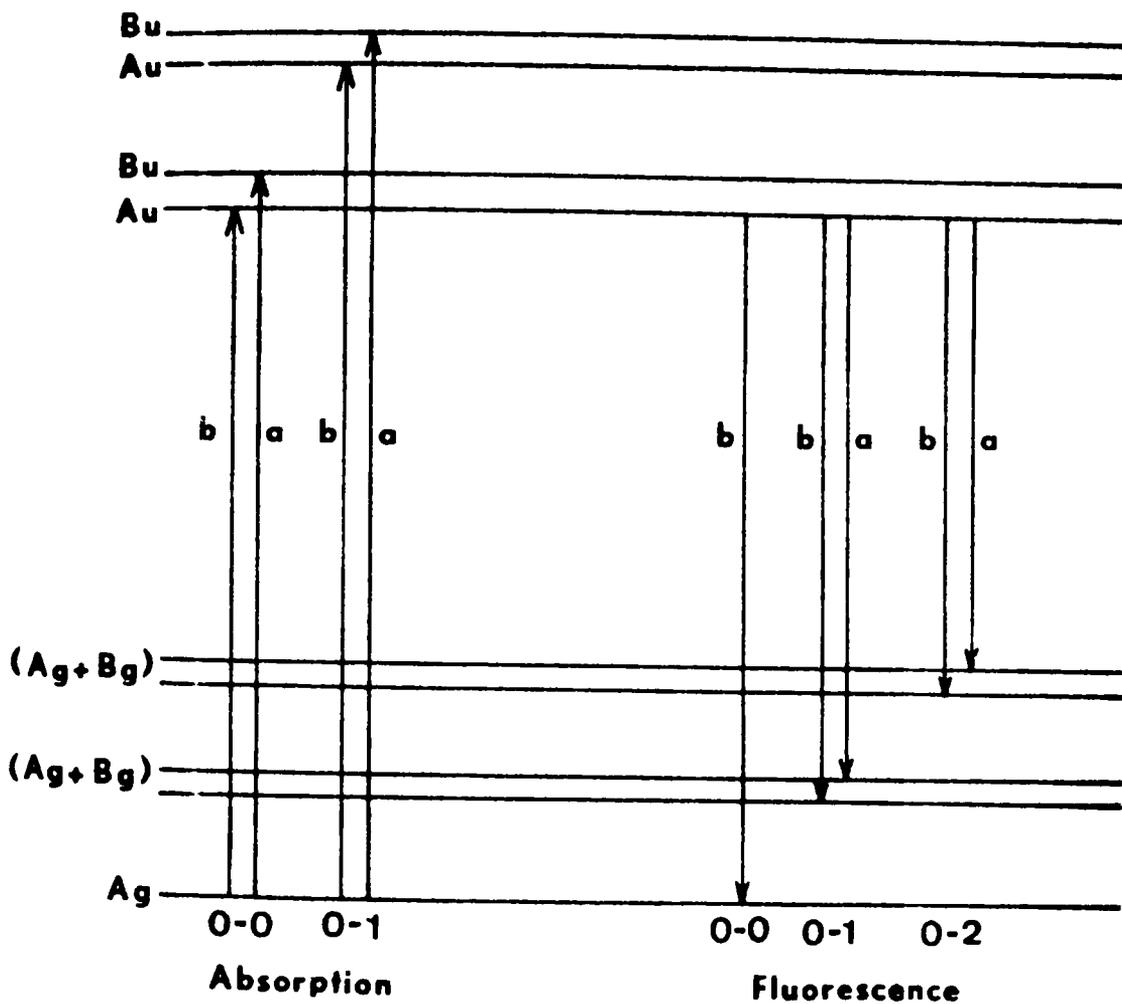
server la composante B_g en fluorescence . Par conséquent les raies observées en fluorescence ont la symétrie A_g . Cette symétrie est en bon accord avec nos résultats, nous pouvons le vérifier pour les doublets :

$$(624 - 626) \text{cm}^{-1} \quad \text{et} \quad (916 - 918) \text{cm}^{-1}$$

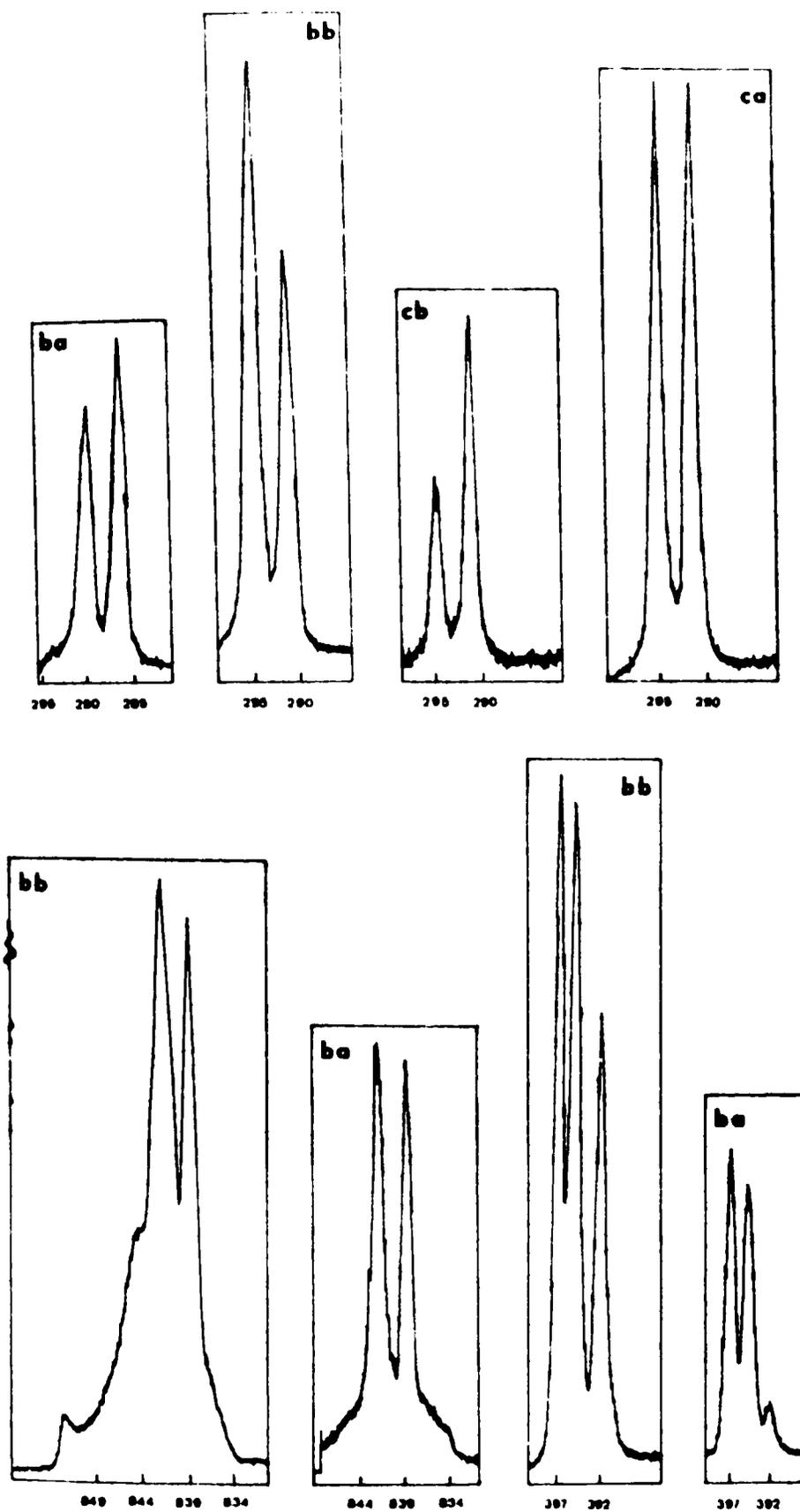
du cristal Ah_{10} , où nous avons démontré que les fréquences 624 et 918 ont la symétrie A_g ; ces fréquences coïncident avec les fréquences $624,5\text{cm}^{-1}$ et 918cm^{-1} observées en fluorescence , avec une précision meilleure que $\pm 0,5\text{cm}^{-1}$.

3.3. Résonance de Fermi .

Nous avons observé quelques composantes qui ne peuvent pas être classées par la méthode précédente. Ces composantes peuvent être dues à une résonance de Fermi (23). Dans les molécules polyatomiques, il peut arriver que deux niveaux vibrationnels appartenant à des vibrations différentes ont la même symétrie et la même énergie. Ils ont une dégénérescence accidentelle. Cette dégénérescence peut être levée par une interaction anharmonique amplifiée par la résonance de Fermi. Des exemples de cet effet ont été observés sur les cristaux Ah_{10} et Ad_{10} . Fig(II-9). Le doublet $(291,5-295)\text{cm}^{-1}$ dans le cristal Ah_{10} peut être interprété comme une résonance de Fermi entre la raie fondamentale $291,5\text{cm}^{-1}$ (b_{2g}) et la combinaison des deux raies 137cm^{-1} (A_u) et 166cm^{-1} (b_{2u}) (1-24) . Les structures apparaissant aux énergies $(392-395-396,5)\text{cm}^{-1}$ dans le cristal Ah_{10} et $(838,5-841,5)\text{cm}^{-1}$ dans le cristal Ad_{10} présentent aussi les traits d'une résonance de Fermi. La raie 392cm^{-1} (b_{3g}) est en résonance avec la combinaison de deux raies actives en absorption Infra-rouge, la 166cm^{-1} (b_{2u}) et la 234cm^{-1} (b_{1u}). Dans le doublet $(838,5-841,5)\text{cm}^{-1}$ une composante est fondamentale , l'autre est une harmonique de la fondamentale $415,5\text{cm}^{-1}$.



Fig(II-7) : Transition permises d'Absorption et de Fluorescence dans le cristal d'Anthracène (d'après C.D. AKON et D.P. CRAIG (22)).



Fig(II-8) : Exemples de résonance de Fermi dans les monocristaux $C_{14}H_{10}$ (291,5-295) cm^{-1} , (392-395-396,5) cm^{-1} et $C_{14}D_{10}$ (838,5-841,5) cm^{-1} .

se trouve dans le cristal (gaz orienté-paragraphe II-1). Nous allons essayer de voir si cette hypothèse est vérifiée dans le cas de l'antracène.

a) Résultats expérimentaux.

Nous avons mesuré les vibrations du réseau des monocristaux Ah_{10} et Ad_{10} à différentes températures ($T=292^{\circ}K$; $190^{\circ}K$; $90^{\circ}K$; $5^{\circ}K$). Les spectres enregistrés à $5^{\circ}K$ sont reportés en FIG. (II-9). Nous observons une analogie exacte entre les deux spectres dans la forme et l'intensité des raies, les fréquences des vibrations du cristal Ah_{10} sont plus grandes que celles du cristal Ad_{10} .

Les fréquences des vibrations du réseau, mesurées aux différentes températures, ont été traduites en cm^{-1} , et groupées dans les tableaux (II-11) pour le monocristal Ah_{10} et (II-12) pour le monocristal Ad_{10} .

La symétrie des vibrations du réseau s'obtient à partir des mesures en lumière polarisée. Nous reportons en FIG (II-10a) les spectres de diffusion Raman en lumière polarisée des vibrations du réseau du monocristal $C_{14}H_{10}$, que nous avons observé à $5^{\circ}K$. On peut qualitativement séparer les représentations irréductibles A_g et B_g , mais ces mesures indiquent un mélange des deux composantes plus important que celui observé dans le dédoublement de Davydov vibrationnel. La comparaison se fait plus clairement à partir des tenseurs d'intensités relatives que nous donnons dans le tableau (II-13).

Ces spectres peuvent être comparés aux traces de microphotomètre. FIG. (II-10b) - obtenu à $293^{\circ}K$ (9), avec une symétrie d'excitation identique à celle de notre mesure. Dans ces spectres la séparation en A_g et B_g semble plus rigoureuse

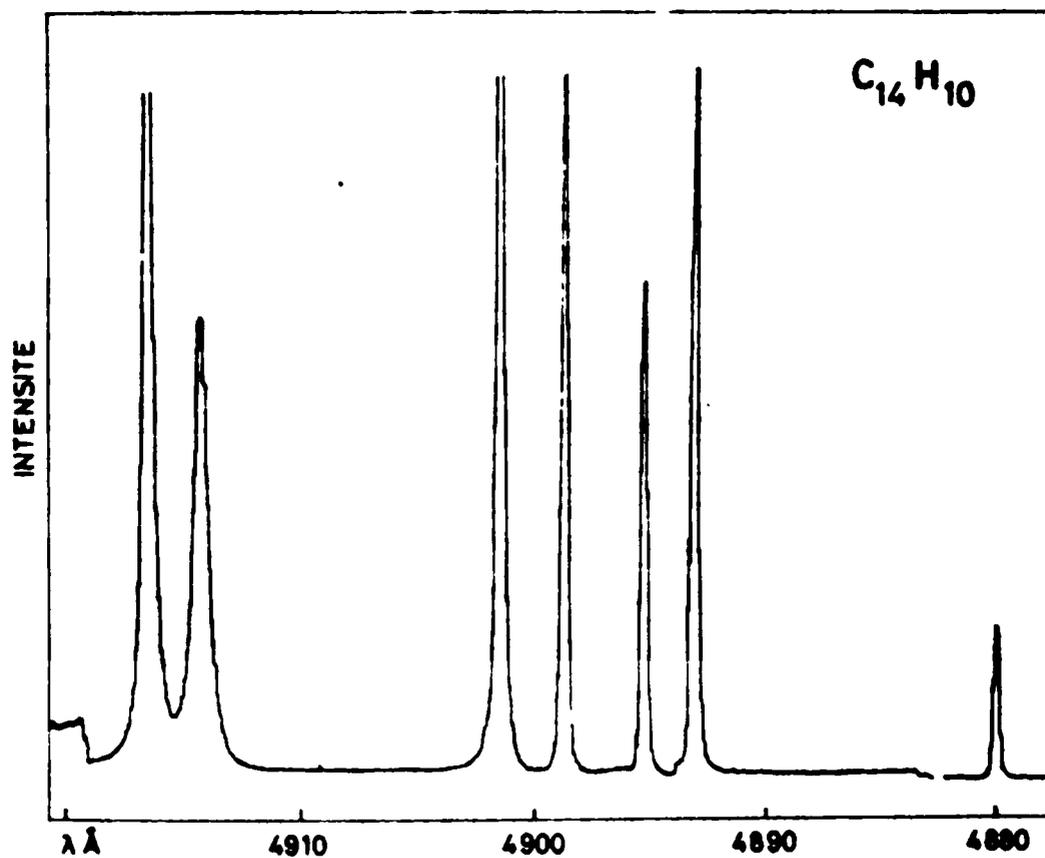
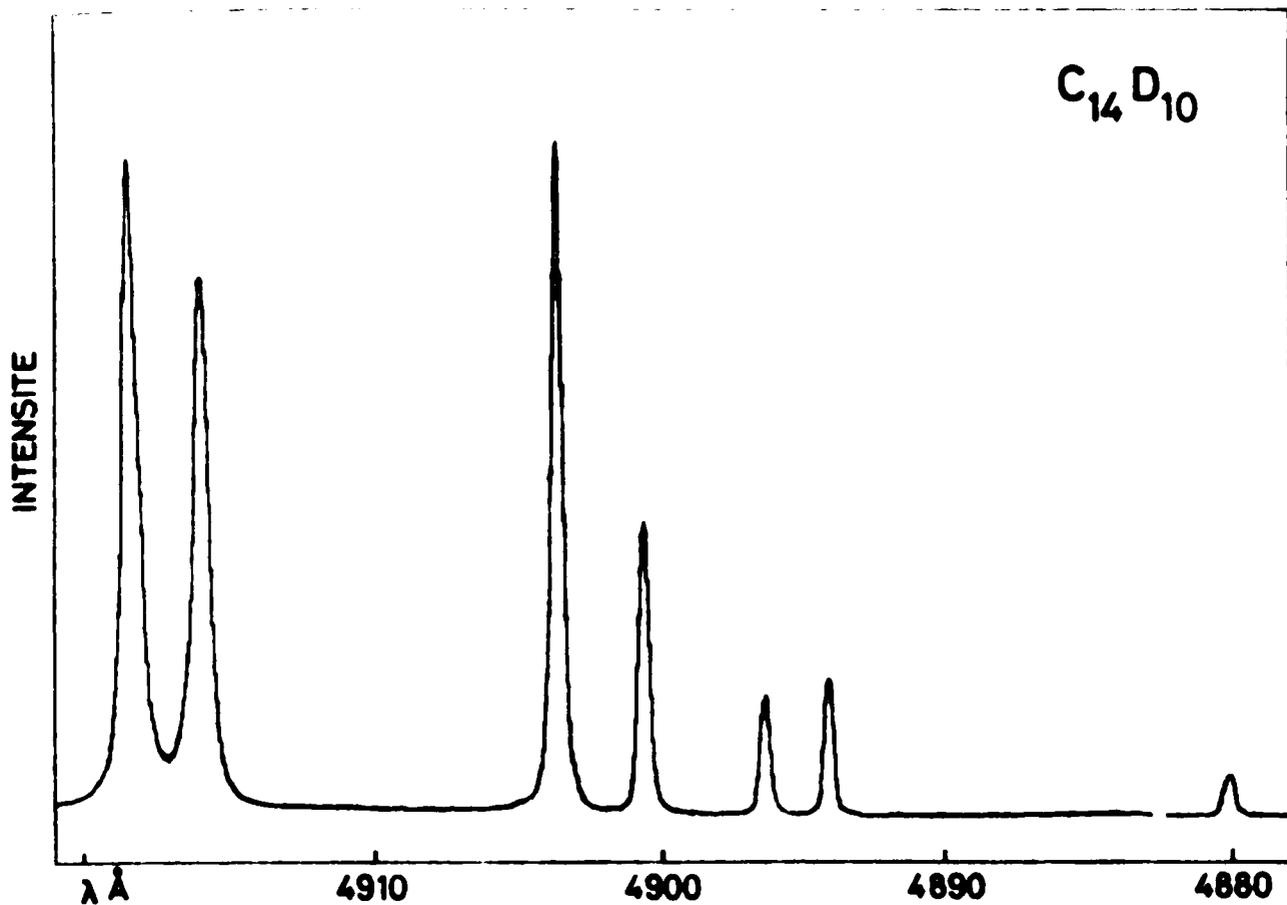
II.4. Les vibrations du réseau .

Les molécules d'un cristal, supposées rigides ont 6 degrés de liberté : 3 de translations et 3 de rotation. On a vu (Annexe 3) que les translations et les vibrations appartiennent à des parités différentes puisque les centres de masse des molécules d'anthracène coïncident avec les centres de symétrie du cristal. KASTLER et ROUSSET (25) ont montré que les raies Raman de faibles fréquences, dans les cristaux organiques (naphthalène) sont dues à des pivotements cohérents des molécules du cristal. Ces mouvements de pivotements sont décrits par trois oscillations de rotation autour des trois axes principaux de chaque molécule. Nous allons voir s'il en est de même dans le cristal d'anthracène qui a une structure analogue à celle du cristal de naphthalène.

Dans ce travail, nous avons mesuré les fréquences des vibrations du réseau monocristaux $A_{h_{10}}$ et $A_{d_{10}}$ pour différentes températures. Nos résultats sur l'anthracène- h_{10} sont en accord avec ceux de SUZUKI (9) mesurés à 4,2°K, les résultats sur l'anthracène- d_{10} n'ont été mesurés qu'à température ambiante. (14). Nos mesures de polarisation à basse température, séparent les composantes A_g et B_g mais relèvent aussi un fort mélange de A_g et B_g non observable à température ambiante (9).

4.1. Fréquences et symétries des vibrations du réseau.

Pour les vibrations externes de rotation, la première approximation (25) consiste à admettre que les pivotements se font autour des axes principaux d'inertie de la molécule libre, que ceux-ci coïncident avec les axes du tenseur de polarisabilité et que ce dernier n'est pas modifié lorsque la molécule



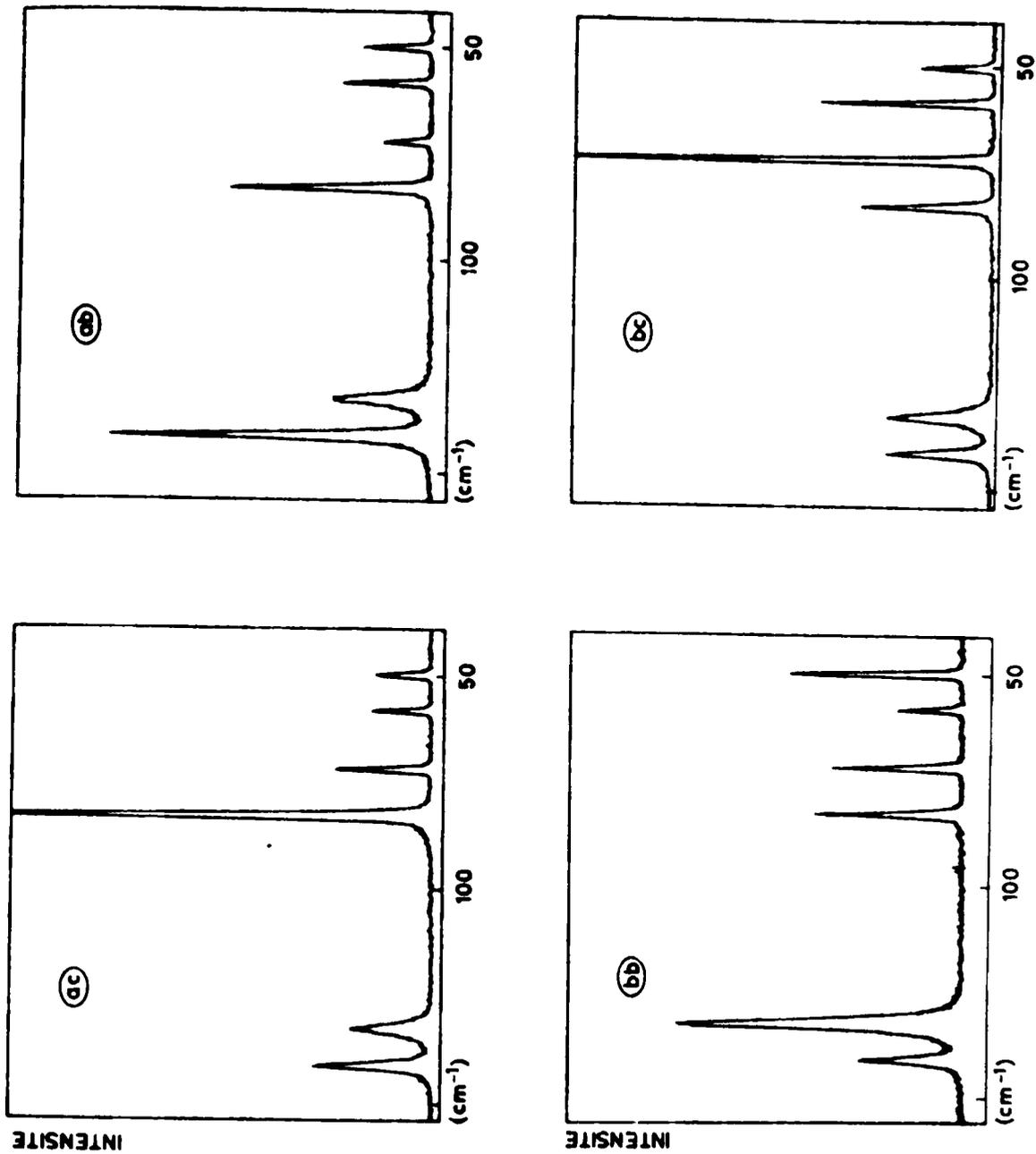
Fig(II-9) : Spectres de diffusion Raman des monocristaux $C_{14}H_{10}$ et $C_{14}D_{10}$ dans la région des vibrations du réseau à $5^{\circ}K$.

Tableau (II-11) : Fréquences de vibrations du réseau du monocristal $C_{14}H_{10}$ actives en diffusion Raman.

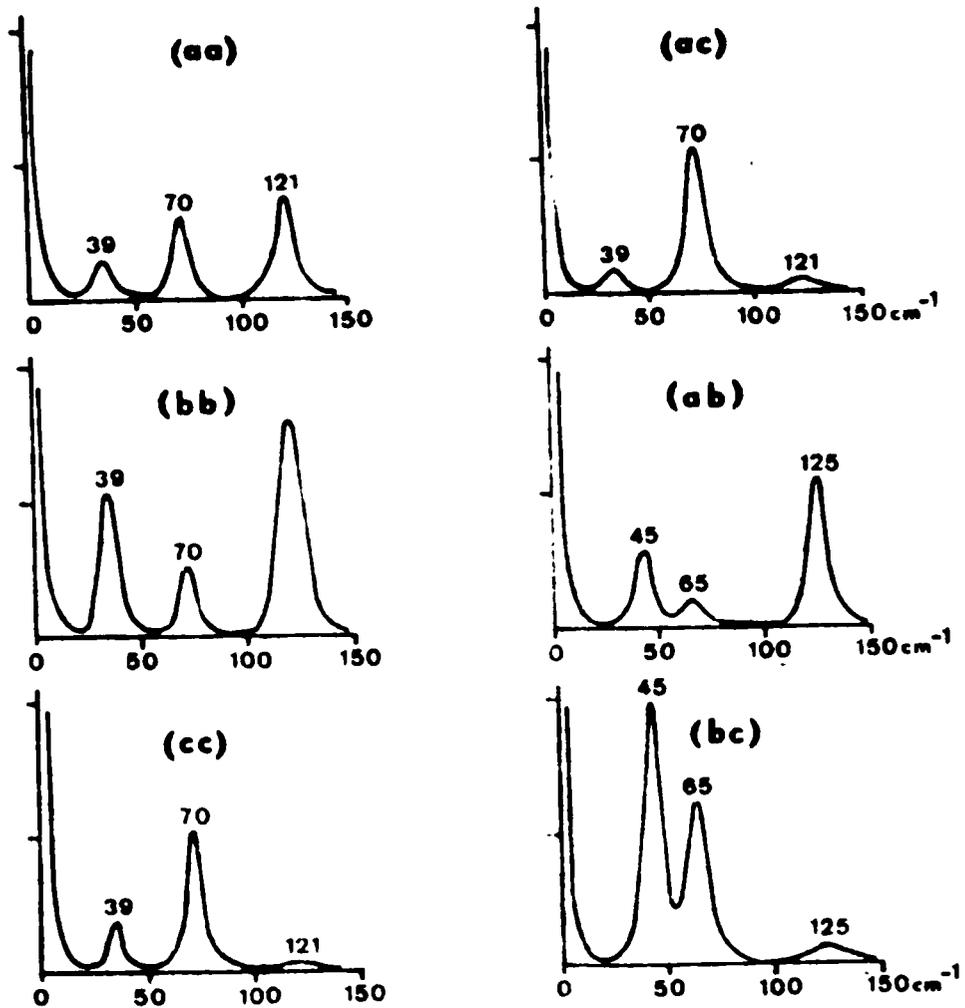
T=293°K (cm^{-1})	T=190°K (cm^{-1})	T=90°K (cm^{-1})	T=5°K (cm^{-1})	Largeur des raies à T=5°K (cm^{-1})	T=4°K(9) (cm^{-1})	Symétrie cristalline
39	45	47	49,5	< 1	49	A_g } z
45	50	56	57,5	< 1	56	B_g } z
65	67	70	70,9	< 1	70	B_g } y
70	76	81	82,7	1.25	82	A_g } y
121	127	131	132,2	2.5	132	A_g } x
125	135	139	141,4	2	140	b_g } x

Tableau (II-12) : Fréquences de vibrations du réseau du monocristal $C_{14}D_{10}$ actives en diffusion Raman.

T=293°K (cm^{-1})	T=90°K (cm^{-1})	T=5°K (cm^{-1})	Largeur des raies à T=5°K (cm^{-1})	T=293°K (14) (cm^{-1})	Symétrie cristalline
39	45	47,1	1	38	A_g } z
44	53	54,2	1	43	B_g } z
64	67,5	68,9	1	63	B_g } y
67	78,5	79,5	1.25	68	A_g } y
110	121	122,9	2.5	109	A_g } x
117	130	130,9	2	117	B_g } x



Fig(II-10-a): Spectres de diffusion Raman polarisés du monocristal $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ dans la région des vibrations du réseau à 5°K .



Fig(II-10-b): Spectres de diffusion Raman polarisés du monocristal $C_{14}H_{10}$ dans la région des vibrations du réseau à $293^{\circ}K$. (9)

Tableau (II-13) : Valeurs expérimentales des tenseurs d'intensités relatives des vibrations du réseau du monocristal $C_{14}H_{10}$. Symétrie des vibrations .

$49,5 \rightarrow A_g$	x (35) 33 (35) 100 (37) 33 (37) y	$57,5 \rightarrow B_g$	(x) 50 (32) 50 (33) 95 (32) 95 (y)
$70,9 \rightarrow B_g$	(x) 10 (19) 10 (27) 91 (19) 91 (y)	$82,7 \rightarrow A_g$	x (40) 100 (40) 31 (27) 100 (27) y
$132,2 \rightarrow A_g$	x (30) 24 (30) 92 (31) 24 (31) y	$141,4 \rightarrow B_g$	(x) 100 (36) 100 (32) 32 (36) 32 (y)

c'est peut être dû à la faible résolution à température ambiante.

L'orientation du cristal et la biréfringence doivent donner un mélange des deux contributions A_g et B_g égal à celui observé dans le dédoublement de Davydov des vibrations internes. Notons que les deux mesures ont été effectuées presque simultanément, sur le même cristal, à la même orientation. Le fait que la séparation en A_g et B_g est moins claire, met en cause plusieurs suppositions :

- les axes de pivotement des molécules peuvent être différents des axes de la molécule libre (3).
- L'approximation de la séparation entre vibrations internes et externes (4) n'est pas valable.
- Le modèle du gaz orienté peut être en cause.

Les mesures de polarisation n'ont pas été effectuées sur le cristal $C_{14}D_{10}$. Une correspondance peut être établie entre les fréquences de vibrations du réseau de l'antracène- h_{10} (entre parenthèses) et l'antracène- d_{10} pour déduire la symétrie des vibrations de ce dernier :

$$\begin{array}{lll} A_g = & 39 \text{ (39) cm}^{-1} & 67 \text{ (70) cm}^{-1} & 110 \text{ (121) cm}^{-1} \\ B_g = & 44 \text{ (45) cm}^{-1} & 64 \text{ (65) cm}^{-1} & 117 \text{ (125) cm}^{-1} \end{array}$$

b) Comparaison des résultats expérimentaux avec l'hypothèse de pivotement des molécules autour de leurs axes d'inertie.

Les mesures de polarisation à température ambiante, indiquent que les six fréquences du réseau peuvent être groupées en trois paires de fréquences, chaque paire correspondant

à un pivotement symétrique ou antisymétrique. La symétrie des deux composantes étant déterminée, il reste à identifier les axes autour desquels les molécules exécutent les pivotements. Le problème ne peut être résolu en négligeant l'effet du champ cristallin qui affecte la géométrie des modes de telles oscillations.

Comme première approximation, on peut considérer que le plan moléculaire xy est parallèle au plan (bc) du cristal. FIG. (I-1). L'oscillation autour de l'axe z normal au plan moléculaire, correspond au moment d'inertie le plus grand, on peut donc lui associer la paire de fréquences la plus faible $(39-45)\text{cm}^{-1}$. Le pivotement autour de l'axe moyen y de la molécule, correspond à la valeur intermédiaire du moment d'inertie, on peut lui associer les fréquences $(65-70)\text{cm}^{-1}$. Les raies $(121 \text{ et } 125)\text{cm}^{-1}$ sont dues à des oscillations autour du grand axe x de la molécule.

	Moment d'inertie de la molécule $Ah_{10} (\text{g.cm}^2)$	Moment d'inertie de la molécule $Ad_{10} (\text{g.cm}^2)$
I_x	391 10^{-40}	426 10^{-40}
I_y	1846 10^{-40}	1960 10^{-40}
I_z	2237 10^{-40}	2397 10^{-40}

L'intensité des raies peut être expliquée par l'anisotropie de la polarisabilité, au cours de l'oscillation. La faible intensité de la petite paire de fréquences serait liée à

la faible anisotropie dans le plan moléculaire; la paire moyenne, la plus intense, est liée à l'anisotropie maximum, et la plus grande paire de fréquence d'intensité moyenne correspond à une anisotropie intermédiaire (35).

Comparons les fréquences de vibrations des deux cristaux d'anthracène- h_{10} et d'anthracène- d_{10} . Si, comme nous l'avons supposé précédemment, les trois paires de fréquences correspondent à des oscillations de pivotements pures autour des trois axes moléculaires, le rapport des fréquences des vibrations des deux cristaux, doit être égal à :

$$\frac{\bar{\nu}_i (h_{10})}{\bar{\nu}_i (d_{10})} = \left(\frac{I_i (d_{10})}{I_i (h_{10})} \right)^{1/2} \quad (1)$$

où $\bar{\nu}$ est la fréquence moyenne de la paire de vibration du réseau autour d'un axe molécule et I_i est le moment d'inertie de la molécule autour de l'axe i ($i = x, y, z$).

$\nu(\text{cm}^{-1}) \rightarrow Ah_{10}$		$\nu(\text{cm}^{-1}) \rightarrow Ad_{10}$		$\nu(d_{10})/\nu(h_{10})$		$(I_i(h_{10})/I_i(d_{10}))^{1/2}$
90°K	5°K	90°K	5°K	90°K	5°K	
51.5	54.5	49	50.6	0.95	0.95	0.934 (z)
75.6	76	73	148.4	0.97	0.97	0.942 (y)
135	136.8	125.5	126.8	0.93	0.93	0.916 (x)

Le rapport de fréquences est obtenu avec une précision de 1%. Avec cette précision l'équation (1) est vérifiée pour l'axe x. L'écart entre les deux membres de l'équation (1) est légèrement supérieur à la précision de la mesure pour les axes y et z, il est de 3%. Donc les trois paires de fréquences peuvent être associées à des oscillations autour des trois axes x,y,z, dans une première approximation.

Une étude théorique des fréquences (3) a démontré que l'hypothèse de pivotement des molécules autour de leurs axes d'inertie n'est pas valable. (Voir paragraphe suivant). Ceci semble être confirmé par nos mesures de polarisation, donc des résultats sur les intensités. Le mélange des composantes A_g et B_g , à basse température, est approximativement deux fois plus important que celui introduit par la biréfringence. Voir Tableaux(II-13) et (II-9). Il est possible qu'à température élevée, les orientations des pivotements sont plus libres et que les axes des mouvements s'approchent de ceux de la molécule libre.

c) Comparaison avec les résultats théoriques de Pawley.

Le mouvement d'une molécule dans le cristal est donné par les équations suivantes (26):

$$\begin{aligned}
 M \ddot{u}(mj) &= - \sum_{pk} \phi_{\alpha\beta}(mp, jk) u_{\beta}(\rho k) \\
 I_{\alpha} \ddot{\theta}_{\alpha}(mj) &= - \sum_{pk} \phi_{\alpha\beta}(mp, jk) \theta_{\beta}(\rho k)
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

M est la masse d'une molécule

I_{α} = son moment d'inertie par rapport à l'axe α

u_{α} = une des composantes du déplacement de son centre de masse

θ_{α} = le déplacement angulaire correspondant

Les paramètres ϕ de couplage se rapportent aux mouvements de translation, les ϕ' aux mouvements de libration. Les indices j et k sont relatifs aux molécules de la même maille.

La résolution de ces équations fournit les fréquences propres et les vecteurs propres des vibrations. Ces derniers n'ont pas, en général la direction des axes principaux d'inertie, car les forces et les couples de rappel auxquels est soumise une molécule dans le cristal n'ont pas la symétrie de cette molécule prise isolément, mais celle du site de son centre de masse. Pawley a résolu ces équations pour le naphthalène et l'anthracène (3) en utilisant la fonction potentielle $V_1(r) = - (A_1/r^6) + B_1 \exp(-\alpha_1 r)$. Il trouve pour le cristal d'anthracène, aussi bien que pour le cristal de naphthalène, que les axes de pivotement ne coïncident pas avec les axes principaux d'inertie de la molécule. Pour que les fréquences calculées soient en accord avec les fréquences expérimentales, il faut supposer, pour l'anthracène, que les vecteurs propres relatifs aux modes symétriques soient inclinés de 12° par rapport aux axes principaux, tandis que ceux relatifs aux modes antisymétriques, leur inclinaison est de 27° par rapport à oy et oz . Cette inclinaison de 20° en moyenne par rapport aux axes principaux, peut introduire un mélange des composantes de même grandeur que celui de la biréfringence. Cette explication est confirmée par nos résultats expérimentaux- Voir Tableaux (II-13) et (II-9).

4.2. Effet de la température sur la fréquence et la largeur des raies du réseau .

L'étude expérimentale des vibrations du réseau du cristal d'antracène, en fonction de la température a révélé un effet remarquable de température. A température ambiante les raies sont larges, les six raies Raman se distinguent difficilement les unes des autres. Avec la décroissance de la température les raies deviennent de plus en plus étroites , en même temps, elles se déplacent vers les hautes fréquences. Ces effets de température sont très caractéristiques des vibrations du réseau d'un cristal moléculaire, ils sont souvent utilisés comme un moyen expérimental d'identification.

Les fréquences Raman augmentent presque linéairement avec la décroissance de la température, lorsque la température est supérieure à 77°K; au-dessous de cette température le déplacement des raies est très faible. FIG. (II-11). De plus, on remarque que le déplacement des fréquences n'est pas le même pour les différentes raies Raman, il est plus grand pour les raies de hautes fréquences que pour les raies de basses fréquences.

La variation des fréquences avec la température ainsi que la largeur des raies, sont toutes les deux, une conséquence de l'anharmonicité mécanique.

a) Variation des fréquences avec la température.

L'augmentation des fréquences de vibration du réseau quand la température décroît, peut être expliquée qualitativement par la contraction thermique du cristal. La décroissan-

ce des distances intermoléculaires due à la contraction thermique augmente les forces intermoléculaires, et par suite les fréquences de vibrations du réseau augmentent aussi.

VISWANATHAN (27) discute le déplacement des fréquences comme une conséquence de l'anharmonicité mécanique des vibrations du réseau. Dans l'approximation de l'oscillateur harmonique les modes normaux d'un système dynamique sont indépendants. Quand l'anharmonicité est introduite, les modes normaux ne sont plus indépendants, mais interagissent les uns avec les autres. Le procédé standard pour traiter l'anharmonicité dans les problèmes moléculaires, est la méthode de perturbation. VISWANATHAN dérive une équation générale pour le déplacement des fréquences.

$$h \Delta v_i = \sum_m E_m \exp \left(h v_m / kT - 1 \right)^{-1} \quad (3)$$

avec $\Delta v_i = v_{i0} - v_i$

v_{i0} est la fréquence du mode i dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, et v_i sa fréquence à la température T . v_m sont les fréquences des modes normaux m interagissant avec le mode normal i , et B_m sont des fonctions dépendant des constantes d'anharmonicité et des fréquences des modes normaux i, m - l'évaluation des constantes d'anharmonicité est un problème difficile, il n'est pas possible de vérifier cette équation à partir de nos résultats expérimentaux, toutefois, à haute température, cette équation prend une forme plus simple. Quand la température croît, le cristal subit une dilatation. L'augmentation des distances interatomiques rend les forces interatomiques plus faibles, et par conséquent il y a une diminution des fréquences vibrationnelles. L'équation (3) devient :

$$h \Delta v_i = (\exp (h\nu / kT) - 1)^{-1} = kT / h\nu$$

Nous avons tracé le déplacement des fréquences en fonction de la température. FIG. (II-11). Ces courbes montrent que la variation du déplacement des fréquences avec la température est linéaire lorsque la température est supérieure à 100°K.

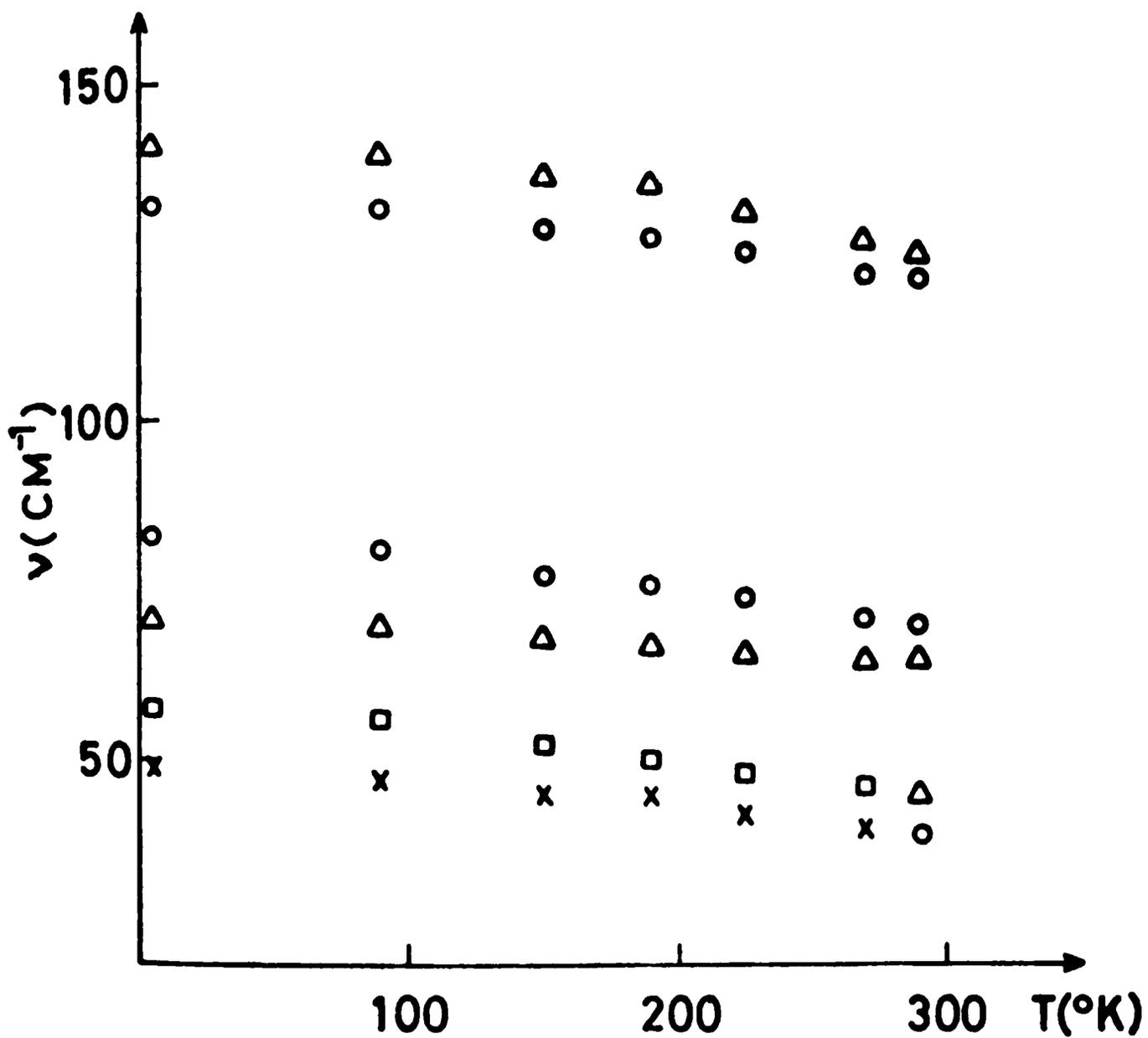
b) Variation de la largeur des raies avec la température.

La largeur finie des raies Raman est une conséquence des fluctuations thermiques de densité, dans les éléments de volume du cristal.

VISWANATHAN (27) montre que la largeur des raies spectrales découle de la fluctuation des nombres quantiques vibrationnels v_m à partir de leur valeur moyenne, et il déduit la largeur des raies σ_i à partir de Δv_i :

$$\sigma_i^2 = \sum_m B_m^2 / 2 \left(\cos \frac{h\nu_m}{kT} - 1 \right) \quad (3)$$

Cette formule est valable seulement si le volume est constant, elle ne correspond pas à nos conditions expérimentales, le volume du cristal varie aussi avec la variation de la température. Pour que le volume reste fixe, il faut appliquer simultanément une pression au cristal qui compensera la dilatation thermique. L'effet d'une telle pression compensera le déplacement des fréquences, mais la largeur des raies ne varie pas avec la pression (28-29). On séparera ainsi l'effet dû seulement à la température.



Fig(II-11): Effet de la température sur les fréquences Raman des vibrations du réseau du monocristal $C_{14}H_{10}$.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- (1) A.BREE and A.KYDD - J.Chem.Phys. 48 , 5319, (1968)
- (2) A.HADNI-B.WINCKE-G.MORLOT and X.GERBAUX
J.Chem.Phys. 51 , 3514 (1969)
- (3) G.S.PAWLEY - Phys. Stat.Sol. 20 , 347, (1967)
- (4) G.S.PAWLEY and S.J.CYVIN - J.Chem. Phys. 52 , 4073, (1970)
- (5) W.BRUHN and R.MECKE, Z.Elektrochem. 65, 543, (1961)
- (6) R.MECKE, W.BRUHN, and A.CHAFIK, Z. Naturforsch
19 , 41 , (1964)
- (7) S.CALIFANO - J.Chem.Phys. 36 , 903, (1962)
- (8) N.ABASBEGOVIC and N.VUKOTIC, and L.COLOMBO
J.Chem. Phys. 41 , 2575, (1964)
- (9) M.SUZUKI, T.YOKOYAMA and M.ITO - Spectrochim.acta .
24 A , 1091 , (1968)
- (10) H.C.WOLF- Solid State Physics Vol. 9, 1 , (1959)
- (11) D.P.CRAIG, S.H.WALMSLEY - Excitons in molecular crystals
Theory and applications (1968)
- (12) A.M.MATHIESON, J.M.ROBERTSON and V.C.SINCLAIR Acta
Cryst. 3 , 245 , (1950)
- (13) A.S.DAVYDOV - Theory of Molecular excitons (1962)
- (14) A.BREE and R.A.KYDD - Chem.Phys.Let. 3, 357, (1969)
- (15) E.GLOCKNER - Thèse de doctorat- Université de Stuttgart.(1973).
- (16) D.J.EVANS, and D.B.SCULLY- Spectrochim. Acta, 80, 891, (1964).

- (17) N.NETO, M.SCROCCO and S.CALIFANO -Spectrochim.Acta 22 , 1981, (1966).
- (18) WINCHELL - The Optical Properties of Organic Compounds (Acad. Press. New-York. 1954).
- (19) R.M.HOCHSTRASSER -Molecular Aspects of Symmetry (W.A. BENJAMIN, INC. New-York. 1966).
- (20) I.T. KONDILENKO, P.A.KOROTKOV, and G.S. LITVINOK - Opt.Spect. 30 , 240 , (1971) et 125, (1971).
- (21) D.M.HANSON and R.GEE - J.Chem. Phys. 51, 5052, (1969)
- (22) C.D.AKON and D.P.CRAIG - Trans. Faraday Soc. 62 , 1673 , (1966).
- (23) G.HERZBERG - Molecular Spectra and Molecular structure. II Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules (1945).
- (24) G.W.CHANTRY, A.ANDERSON, D.J.BROWNING, and M.A.GEBBIE- Spectrochim. Acta - 21 , 217 , (1965).
- (25) A.KASTLER et A.ROUSSET - Le journal de Physique et radium - série VIII - Tome II - 50, (1941).
- (26) H.POULET, J.P.MATHIEU - spectres de vibration et symétrie des cristaux (Gordon-Breach ,New-York ,1970).
- (27) K.S.VISWANATHAN - Canadian Journal of Phys.41,423,(1963).
- (28) D.DOWS, L.HSU, S.S.MITRA, O.BRAFMAN, M.HAYEK, W.B.DANIELS and R.K.CRAWFORD - Chem.Phys. Let, 22 , 595, (1973).
- (29) O.BRAFMAN- Chem.Phys.Let. 24, 381, (1974).
- (30) A.BREE and R.A.KYDD- J.Chem.Phys. 51, 989, (1969).
- (31) P.N.PRASSAD and R.KOPELMAN- J.Chem. Phys. 57, 856,(1972).

- (32) E.M.KIMMERLE - Thèse de doctorat- Université de Stuttgart (1971).
- (33) G.FILIPPINI, C.M.GRAMACCIOLI, M.SIMONETTA, and G.B.SUFFRITI - J.Chem. Phys.59, 5088 (1973)
- (34) J.BODENMEIMER, F.LOEWENTHAL, and W.LOW - Chem.Phys. Lett. 3 , 715, (1969) .
- (35) T.M.K.NEDUNGADI - Proc -Indian Acad. Sci. 15 , 376 ; (1942) .
- (36) A.WITKOWSKI dans Modern Quantum Chemistry, Istanbul Lectures, Part III. Ed; O.SINANOGU (Académie Press - New-York 1965) .
- (37) M.S.BRODIN and S.V.MARISOVA ,Opt. Spectr. 10, 242, (1961) .

C H A P I T R E III

=====

VIBRATIONS DU RESEAU DANS LES CRISTAUX DOPES TETRACENE

DANS $C_{14}H_{10}$ ET $C_{14}D_{10}$

Notre but initial était d'étudier par diffusion Raman les modes induits par des impuretés dans des cristaux organiques. On a déjà souvent utilisé des impuretés ponctuelles dans des cristaux ioniques pour étudier le spectre Raman induit dans le cas où le spectre Raman du 1^{er} ordre est inactif dans le cristal pur (2). Si l'impureté est ponctuelle et ne change pas les constantes de forces, le fait que la symétrie de translation est interrompue, change les règles de sélection et on peut obtenir des informations supplémentaires relatives au cristal pur. Si l'impureté perturbe toute une région du cristal (déformation, changement des constantes de forces) l'information obtenue par le spectre induit concerne la région du cristal perturbée autour de l'impureté. Par contre dans les cristaux organiques, la structure phononique induite par une impureté a été étudiée surtout à partir des spectres d'émission ou d'absorption de la molécule impureté dissoute dans une solution solide convenable (3 - 4 - 5 - 6)

On peut essayer d'évaluer l'ordre de grandeur de la sensibilité en diffusion Raman dans les cristaux organiques, en utilisant les résultats des cristaux ioniques (2). Prenons comme modèle le cristal IK; dans ce cristal le spectre Raman du

1^{er} ordre est fictif, mais le 2^{er} ordre est actif ; son intensité est estimée de 10^{-1} de l'intensité du 1^{er} ordre fictif. Quand on abaisse la température de l'ambiante à la température de l'hélium, l'intensité du spectre du 2^{er} ordre diminue d'un facteur 10, donc l'intensité du 2^{er} ordre est de 10^{-2} du premier ordre. Le spectre Raman induit du 1^{er} ordre est observable si son intensité est 10 fois plus faible que celle du 2^{er} ordre, c'est à dire de 10^{-3} par rapport à celle du 1^{er} ordre. Ceci correspond à des concentrations de l'ordre de 10^{-4} . Par conséquent la sensibilité de la méthode permet d'observer des raies Raman induites de 10^{-3} à 10^{-4} de l'intensité du spectre du premier ordre.

Dans les cristaux organiques (Ah_{10}) le spectre Raman du 1^{er} ordre est actif. L'impureté nous permettrait d'observer le 1^{er} ordre pour $k \neq 0$ dans les régions où le spectre permis du 1^{er} ordre est absent ou faible, si l'intensité est de 10^{-1} à 10^{-2} de celle du 1^{er} ordre. Il est par conséquent nécessaire d'augmenter l'intensité, par exemple en travaillant au voisinage de l'effet Raman de résonance pour gagner un facteur 10^2 en intensité. L'observation des modes induits dans les cristaux organiques à des concentrations d'impureté très faibles, par diffusion Raman normale est pratiquement impossible, mais par contre au voisinage de la résonance d'effet Raman, la sensibilité de la méthode semble suffisante.

Pour cette étude, nous avons choisi la solution solide Tétracène dans l'Anthracène, parce que dans un tel système nous pouvons étudier les modes induits par la diffusion Raman au voisinage de la résonance. Le niveau singulet S_1 de la molécule de tétracène dans Ah_{10} est à 20.246 cm^{-1} à 20°K (14) ; en excitant le système avec la puissante raie du laser argon ionisé d'énergie 19.430 cm^{-1} ($\lambda = 5145 \text{ \AA}$) ou avec la raie d'énergie

19.926 cm^{-1} (5017 \AA) nous travaillons dans la région de la prérésonance du tétracène. Par ailleurs, nous avons choisi ce système par analogie avec le cristal de naphthalène dopé à l'anthracène. Dans ce système nous avons des informations sur l'implantation de la molécule impureté ainsi que sur la bande phononique de fluorescence (17 b). Dans ce cas la molécule anthracène s'introduit dans le réseau en se substituant à deux molécules de N_2 , la perturbation du réseau du cristal pur est grande, mais les constantes de forces du cristal parfait sont peu modifiées, ce qui a permis d'observer des modes localisés (17 a). De plus nous avons choisi le cristal d'Anthracène parce que sa courbe de dispersion des phonons a été calculée (9a).

Quelques mesures complémentaires de fluorescence de la molécule de Tétracène dans l'anthracène, ont été réalisées par nous, pour comprendre le système, mais ce n'était pas le but de ce travail.

Les résultats de cette étude sont complexes, comme nous le verrons dans l'analyse détaillée. Une forte fluorescence parasite, s'est additionnée à nos spectres de diffusion Raman. Il semble que le tétracène se dissout mal dans l'anthracène, si nous interprétons le fond de fluorescence, à des concentrations élevées, comme étant dû aux agrégats de molécules de tétracène non proprement dissoutes ; Par suite à fortes concentrations il devient difficile de travailler au voisinage de la diffusion Raman de résonance, la fluorescence parasite due à ces agrégats de molécules de tétracène devient bien plus intense que la diffusion Raman. Notons que la fluorescence propre du tétracène cache le spectre Raman quand on excite avec 4880 \AA et il faut utiliser des raies $\ll 4765 \text{ \AA}$ pour séparer le spectre Raman des bandes fortes de fluorescence.

Le spectre de vibrations du réseau du cristal dopé que nous avons obtenu dans ces mesures est différent du spectre du cristal pur. Il présente trois raies nouvelles à $110,5\text{cm}^{-1}$, $145,5\text{cm}^{-1}$ et 172cm^{-1} de la raie excitatrice 5145 \AA . Ces raies ont été attribuées à des effets anharmoniques induits par l'impureté et amplifiés par la résonance Raman. Il est bien évident que le problème posé est assez difficile sur le plan expérimental et théorique, mais les premiers résultats obtenus et décrits dans le paragraphe (III-3) sont encourageants. Il n'y a pas de travaux déjà effectués dans ce domaine, mais nous passons en revue, dans le paragraphe (III-1), les résultats des domaines voisins. Nous exposons aussi des généralités sur l'effet Raman de résonance (III-2).

III-1. Travaux antérieurs sur les cristaux dopés.

Le couplage entre les transitions électroniques de la molécule impureté et les modes de phonons du cristal dopé, peut donner des bandes de phonons dans les spectres électroniques de la molécule dissoute. (27). Les cristaux moléculaires faiblement dopés ont été étudiés seulement en fluorescence (3-4-5-6). La diffusion Raman a été limitée aux cristaux moléculaires fortement dopés aux impuretés isotopiques (concentration 10^{-1} à 1) (10-11-23-12). Nous citons aussi les études expérimentales et théoriques dans les cristaux ioniques des halogènes alcalins (2) où en général la perturbation du cristal par des impuretés atomiques est faible, et finalement les calculs de la dynamique des réseaux avec défauts limités aux cristaux atomiques et ioniques simples (3-7).

1.1. Dynamique du réseau dans les cristaux dopés.

L'introduction d'une impureté dans un cristal parfait, détruit la périodicité du réseau, et par suite les modes normaux de vibrations peuvent être modifiés s'il y a un changement des constantes de forces. Les changements sont importants dans le voisinage du défaut. Les fréquences ainsi que les propriétés dynamiques sont déterminées par la résolution des équations du mouvement du cristal avec défaut, en utilisant les fonctions de GREEN qui étaient appliquées pour la première fois dans le cas des vibrations du réseau par LIFSHITZ (8). Dans le cas d'un défaut ponctuel, les interactions entre molécules du cristal, ou entre impureté et molécule du cristal sont considérées comme égales, alors le cristal a seulement six degrés de liberté qui sont affectés par l'impureté. Nous rappelons l'équation qui donne les fréquences propres dans le cas d'un cristal cubique monoatomique avec une impureté isotopique de masse M' , les atomes du cristal parfait étant de masse M (3) :

$$F(\omega^2) = 1 + (\epsilon\omega^2 / 3rN) \sum_{kj} (\omega_j^2(k) - \omega^2)^{-1} = 0$$

$$\epsilon = 1 - M'/M$$

r = est le nombre d'atomes par maille élémentaire

N = le nombre de maille

$\omega_j(k)$ = fréquence du mode normal du cristal parfait.

Pour $\epsilon > 0$, impureté légère, les fréquences dues à la perturbation sont plus grandes que les fréquences du cristal parfait. Ce sont des modes localisés, ils ne sont pas transmis à travers le cristal, ils sont localisés autour du défaut.

Pour $\epsilon < 0$, impureté lourde, les modes du cristal parfait sont fortement modifiés, la perturbation est transmise à travers le cristal. Ce sont des modes délocalisés.

Lorsque les constantes de forces entre l'atome impureté et les voisins sont faibles, un comportement résonant peut avoir lieu, si les modes de l'impureté sont liés aux fréquences des phonons du cristal ; le mode impureté perd son énergie par excitation des phonons du cristal. On dit qu'on a un mode de bande résonant ou pseudolocalisé. Les modes résonants peuvent avoir lieu pour des défauts lourds ou légers, si les constantes de forces sont assez faibles.

Dans le cas d'un cristal moléculaire avec une impureté non isotopique le problème est plus complexe, l'existence de modes localisés et pseudolocalisés dépend non seulement de la différence de masse et du moment d'inertie entre la molécule impureté et la molécule du cristal parfait, mais aussi de la différence d'interaction entre les molécules du cristal parfait, et entre molécule impureté-molécule du cristal.

Le calcul de la dynamique du réseau du cristal pur d'anthracène (9) montre qu'il n'y a pas de bande interdite entre 0 et ω_L (fréquence la plus grande du réseau). Alors, dans des systèmes avec Ah_{10} et Nh_8 comme matrice, on peut s'attendre, à des modes localisés avec des fréquences plus grandes que 140 cm^{-1} . Suivant la perturbation introduite par l'impureté, on peut avoir les conditions nécessaires pour des modes pseudolocalisés, dans la région des basses fréquences.

1.2. Travaux sur les cristaux ioniques dopés.

La théorie de la diffusion Raman induite par une impureté a été développée par MARADUDIN (1) et plus récemment, cette

théorie a été reprise par HARLEY (2) et appliquée aux halogènes alcalins dopés avec Tl^+ . Le calcul théorique donne une bonne vérification des spectres expérimentaux. Les résultats de cette étude expérimentale et théorique montrent que le spectre Raman induit par une impureté réfléchit la densité d'état du cristal perturbé. Pour les halogènes alcalins dopés avec Tl^+ , les modes actifs en diffusion Raman ne dépendent pas de la masse de l'impureté, mais seulement des constantes de forces du cristal perturbé, et des masses des voisins de l'impureté; par contre, les modes actifs en absorption Infra-rouge leurs amplitudes et leurs fréquences varient avec la masse du défaut aussi bien qu'avec les constantes de forces du cristal perturbé (2). Donc en diffusion Raman pour identifier un pic on pourra changer l'impureté (par deutération par exemple) et voir l'effet sur le pic, s'il n'a subi aucun changement, il doit être attribué aux modes de vibrations du cristal pur.

De plus cette étude a démontré, dans le cas de KCl, KBr , dopés avec Tl^+ que si les constantes de forces sont les mêmes que dans le cristal pur, le spectre vibrationnel donne des informations sur le cristal pur, par contre, s'il y a changement le spectre vibrationnel ressemble peu au cristal pur. Pour avoir des informations sur le cristal pur il faut introduire dans la matrice, des impuretés isotopiques; elles sont isotopiques au sens dynamique du réseau, mais non en terme d'interaction électron-phonon.

1.3. Travaux sur les cristaux organiques dopés.

a) Fluorescence :

Dans les cristaux organiques les impuretés n'ont été étudiées jusqu'à présent qu'à travers des spectres d'émission

(phosphorescence ou fluorescence), et des spectres d'absorption de la molécule dissoute. Dans ces spectres, la raie (0→0) et les autres raies vibroniques (0-1, 0-2, etc...) de la molécule dissoute sont accompagnées souvent par des bandes très larges (demi-largeur de quelques dizaines de cm^{-1}). La distance du maximum de ces bandes à la raie étroite voisine (0-1, 0-2...) coïncide avec les fréquences des phonons, on a attribué ces bandes à des transitions électroniques où simultanément un phonon est produit. Dans les spectres d'émission des cristaux purs, il est difficile d'observer les vibrations du réseau, alors qu'il est possible de les observer dans certains spectres d'émission de molécules dissoutes dans une matrice. Cette différence s'explique par le fait que dans les cristaux dopés nous avons des états électroniques localisés, et le nombre de vibrations qui couple avec l'état localisé est très grand, il n'est plus nécessaire de satisfaire à la règle de conservation de \vec{k} . Par contre dans les cristaux purs, il s'agit des états du cristal, la loi de conservation $k = 0$ limite les partenaires de couplage à peu de phonons, seulement aux phonons optiques.

Suivant l'impureté introduite dans le cristal pur, la bande de phonons donne les phonons du cristal pur, ou des modes localisés. HOCHTRASSER et PRASSAD (5) ont étudiés certains systèmes où la bande de phonons dans la transition électronique ou vibronique de la molécule dissoute, est très différente de la bande de phonons du cristal pur. Cette bande de phonons est très sensible à la substitution de la molécule dissoute, mais non à la matrice. Ils ont observés des modes localisés ou pseudolocalisés dans les systèmes de solution solides tels que Nh_8 dans biphenyl ou durène (6) Ah_{10} dans Nh_8 (5-17) Ah_{10} dans terphenyl (3).

Par contre dans les cristaux organiques dopés avec des impuretés isotopiques, tels que Nh_8 dans Nd_8 (4) la bande de

phonons observée dans les spectres d'émission de fluorescence et de phosphorescence donne les phonons du cristal pur.

b) Diffusion Raman .

Les vibrations du réseau des cristaux organiques fortement dopés avec des impuretés isotopiques tels que Nh_8 dans Nd_8 (10) Ah_{10} dans Ad_{10} (23) ainsi que dans des cristaux de durène (11) et de benzène (12) ont été étudiées par diffusion Raman. Ces travaux sont analogues à ceux réalisés sur les cristaux mixtes : $Hcl - Dcl$, par absorption Infra-rouge (28). Le spectre de vibrations du réseau de ces cristaux organiques fortement dopés ne présentent aucune raie nouvelle par rapport au spectre du cristal pur, il y a seulement un déplacement linéaire des fréquences de chaque mode avec la concentration de l'impureté. Dans ces cristaux , la profondeur du piège est plus faible que la largeur de la bande excitonique de la matrice, les états phononiques sont dans la limite de l'amalgamation (10), il y a une délocalisation totale des bandes phononiques.

III-2. Effet Raman de résonance.

Les intensités de diffusion Raman normale sont faibles, mais lorsque la fréquence d'excitation s'approche du maximum de la bande d'absorption de la molécule, l'intensité des raies de diffusion Raman croit fortement : C'est l'effet Raman de résonance . Il a été étudié par SCHORYGIN (13 a) en théorie semi-classique, et le côté expérimental sur des molécules a été développé par BEHRINGER (3b) .

Il faut distinguer la prérésonance, de la résonance rigoureuse. Dans le premier cas, la fréquence d'excitation est

au début de la bande d'absorption, soit du côté des grandes longueurs d'onde, soit des courtes longueurs d'onde. Dans l'autre cas, la fréquence d'excitation tombe au maximum des bandes d'absorption, alors à la diffusion Raman peut se superposer la fluorescence de résonance, ou la fluorescence dans le cas de relaxation rapide.

L'intensité totale diffusée par une molécule, passant de l'état m à l'état n est donnée par la formule (13) :

$$I_{mn} = \frac{2^3 \pi}{3^2 C^4} I_0 \omega_\epsilon^4 \sum_{\rho, \sigma} | \alpha_{\rho\sigma, mn} |^2$$

ou $\alpha_{\rho\sigma, mn}$ est la composante du tenseur de diffusion

$$\alpha_{mn} = \frac{1}{h} r \left(\frac{\mu_{rm} \mu_{mr}}{\omega_{rm} - \omega_i + i\delta_r} + \frac{\mu_{rm} \mu_{rn}}{\omega_{rm} + \omega_i + i\delta_r} \right)$$

C = c'est la vitesse de la lumière

I_0 = est l'intensité incidente de la fréquence ω_i

h = est la constante de PLANCK

r = est l'état intermédiaire

μ_{rn} et μ_{rm} = sont les composantes du moment dipolaire induit

δ = le facteur d'amortissement de r

$\omega_\epsilon = \omega_i \pm \omega$, ω étant la fréquence de la transition vibrationnelle.

Lorsque la fréquence d'excitation est très éloignée de la fréquence d'absorption de la molécule, le terme α_{mn} varie peu avec la fréquence, l'intensité est proportionnelle à ω_ϵ^4 ; mais l'influence du dénominateur de α_{mn} devient prépondérante quand la fréquence d'excitation s'approche de la fréquence d'absorption de la molécule.

Dans le cas d'un solide, l'intensité de diffusion Raman devient aussi relativement grande quand la fréquence d'excitation s'approche de la fréquence de la transition optique permise du cristal. Un calcul approximatif relatif à \vec{k} donne l'amplitude (26-24):

$$R_{12}^i(-\omega_1, \omega_s, \omega_0) \approx P_{0\alpha}^2 \Omega_{\alpha\alpha}^i P_{\alpha 0}^1 \left[(\omega_g + \omega_0 - \omega_1)^{1/2} - (\omega_g - \omega_1)^{1/2} \right].$$

P et Ω sont les éléments de matrice relatifs aux interactions électron-rayonnement (H_{ER}) et électron-réseau (H_{EL}).

ω_0 = est la fréquence du phonon considéré.

ω_1 et ω_0 = les fréquences d'excitation et de diffusion respectivement.

ω_g = la fréquence du seuil d'absorption.

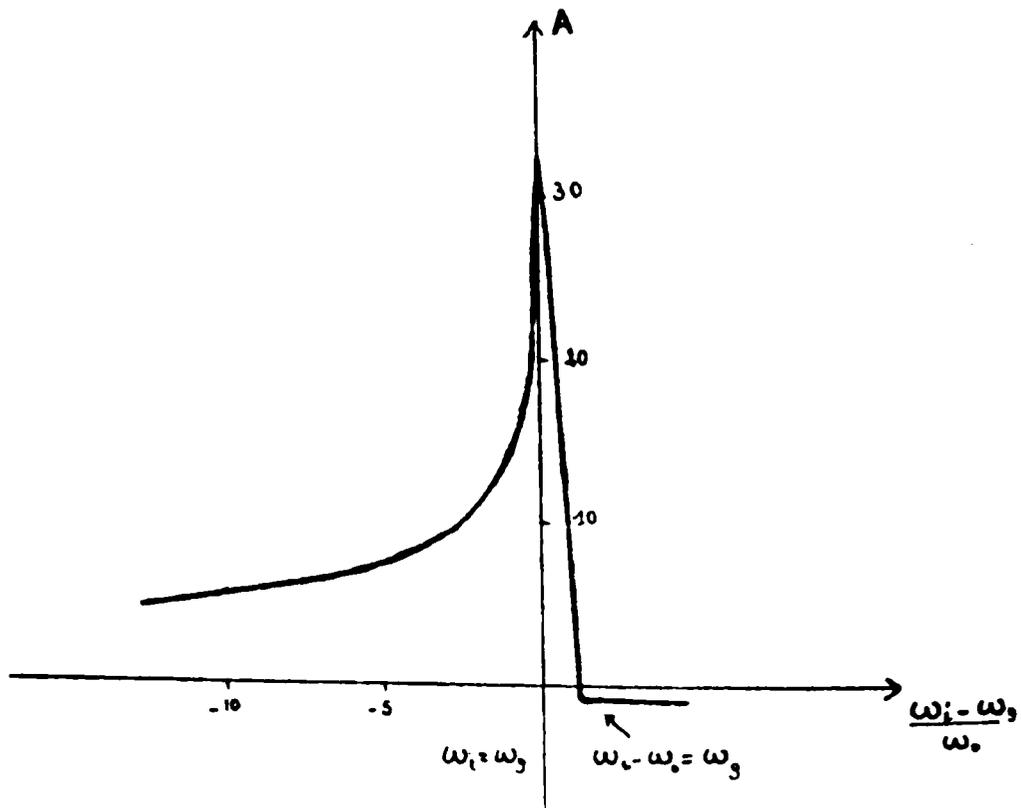


FIG. (III-9): Variation de l'amplitude de diffusion Raman avec la fréquence d'excitation au voisinage du seuil d'absorption de fréquence ω_g .

Le tenseur Raman reste fini quand $\omega_i = \omega_g$, mais sa dérivée croît avec ω_i et diverge comme $(\omega_g - \omega_i)^{-1/2}$. Ce comportement de résonance est illustré par la FIG. (III-9) qui donne la variation de l'amplitude de diffusion avec la fréquence d'excitation.

III-3. Résultats expérimentaux sur les vibrations du réseau des cristaux dopés.

L'étude des vibrations du réseau des cristaux dopés par diffusion Raman a été faite sur des solutions solides d'anthracène- h_{10} et d'anthracène- d_{10} dopés au tétracène pour différentes concentrations (de 10^{-6} à 10^{-3}). A première vue on retrouve d'abord le spectre phononique relatif au cristal pur. Une étude détaillée relève des changements qui indiquent une redistribution des intensités de certaines raies du spectre et l'apparition de nouvelles raies. A ce spectre s'ajoute selon l'excitation et la concentration une forte fluorescence due au tétracène. Nous discuterons d'abord des vibrations du réseau dopé relatives au cristal pur, puis des raies nouvelles.

3.1. Vibrations du réseau du cristal dopé.

Nous présentons dans la FIG. (III-1) le diagramme d'énergie du système solide Tétracène dans l'anthracène, ainsi que l'énergie des différentes raies du laser argon ionisé. Nous voyons que le niveau singulet de la molécule de tétracène dissoute dans la matrice Ah_{10} est à 20.246cm^{-1} à 20°K (14). D'après nos résultats de fluorescence à 5°K - FIG. (III-6) - la transition (0-0) est à 20.224cm^{-1} .

Pour travailler au voisinage du Raman résonant, nous pouvons donc exciter le système choisi avec les raies 5145 Å , 5017 Å , 4965 Å , ces raies sont à une distance ΔE du niveau singulet S_1 de la molécule de tétracène dans Ah_{10} ; La valeur de ΔE est de :

$$\begin{array}{l} 5145 \text{ \AA} \longrightarrow 19.430\text{cm}^{-1} \longrightarrow \Delta E = 794\text{cm}^{-1} \\ 5017 \text{ \AA} \longrightarrow 19.926\text{cm}^{-1} \longrightarrow \Delta E = 298\text{cm}^{-1} \\ 4965 \text{ \AA} \longrightarrow 20.135\text{cm}^{-1} \longrightarrow \Delta E = 89\text{cm}^{-1} \end{array}$$

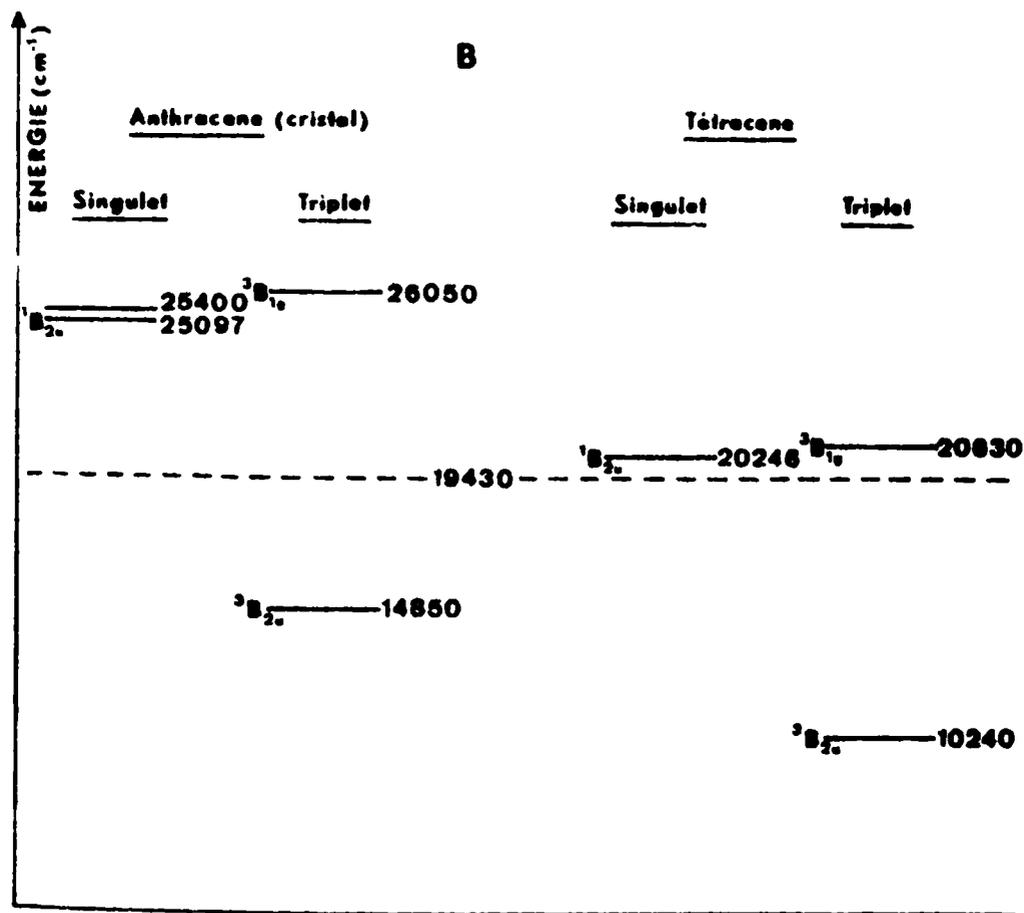
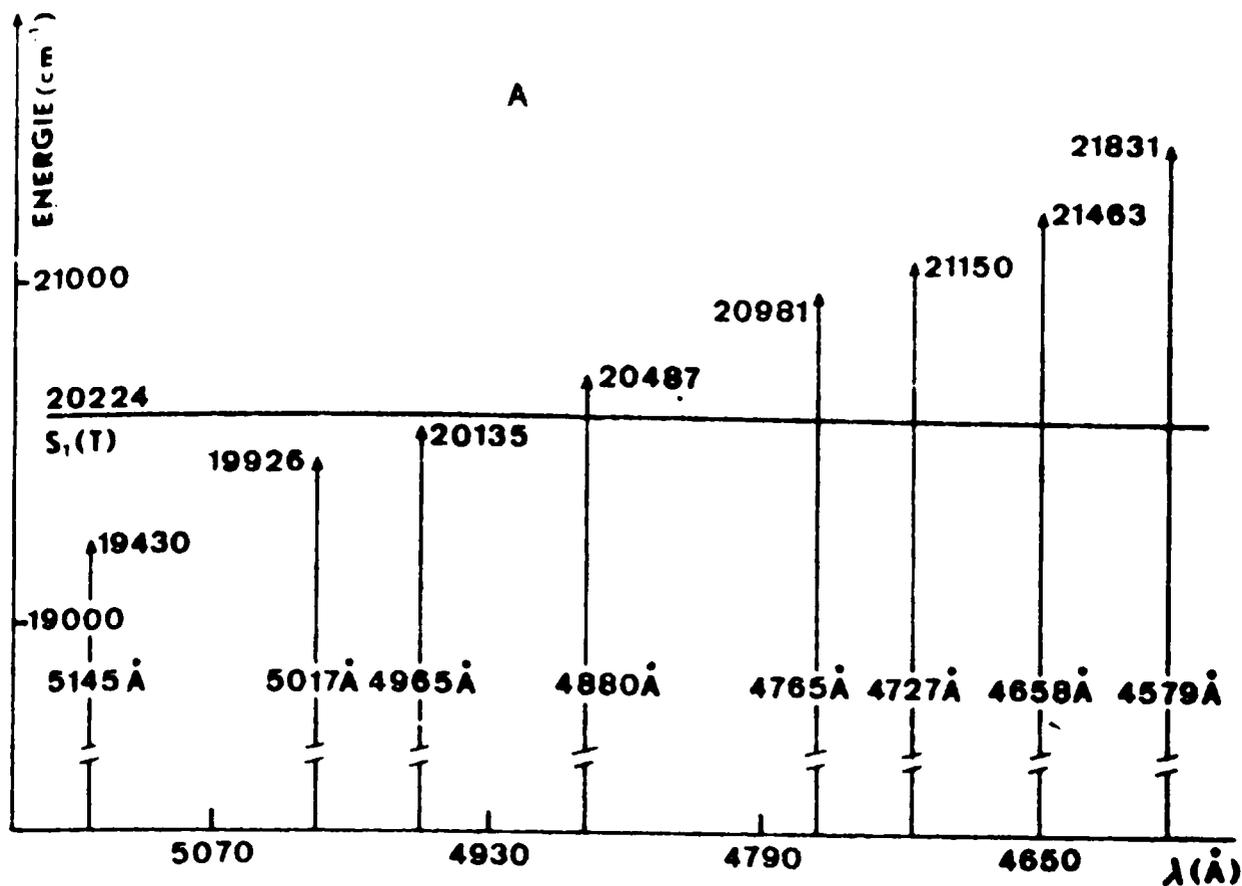
En fait nous n'avons pu utiliser que l'excitation 5145 Å ; une fluorescence s'ajoute au spectre de diffusion Raman, elle devient plus importante que la diffusion Raman aux excitations, 5017 Å et 4965 Å , et l'analyse des spectres devient compliquée.

La fluorescence à 5145 Å croit fortement avec la concentration. Nous pouvons donner quelques résultats quantitatifs sur le rapport intensité Raman (phonons anthracène) intensité fluorescence, pour des concentrations en tétracène différentes, dans la région 0-200 cm^{-1} . L'aire sous la courbe de la fluorescence a été mesurée et comparée à l'aire sous les pics Raman. Ce rapport Intensité Raman / Intensité fluorescence est de :

$$\begin{array}{l} 1 : 40 \quad \text{pour une concentration de } 5 \cdot 10^{-4} \\ 50 : 1 \quad \text{pour une concentration de } 10^{-5} \end{array}$$

Nous avons alors choisi, pour nos mesures des cristaux de concentration 10^{-5} , où la fluorescence n'est pas gênante. Cette fluorescence est probablement due à la mauvaise dissolution du tétracène dans l'anthracène , nous en discuterons en plus de détails dans le paragraphe suivant.

Ces mesures sur les cristaux dopés ont été réalisées



Fig(III-1): A = Disposition du niveau d'énergie S_1 de la molécule de tétracène par rapport aux énergies des raies du laser argon ionisé.
 B = Diagramme d'énergie du système solide tétracène dans l'anthracène (d'après KIMMERLE (32)).

dans des conditions expérimentales identiques à celles des cristaux purs, pour identifier l'effet de l'impureté. La diffusion Raman des vibrations du réseau du système choisi, a été étudiée au voisinage de la diffusion Raman résonant avec l'excitation 5145 \AA , et avec les autres excitations 4765 \AA , 4658 \AA et 4579 \AA , pour être au-delà de la bande de fluorescence du tétracène. Nous donnons dans la FIG. (III-2) et (III-3) les spectres de diffusion Raman relatifs aux vibrations du réseau, des cristaux Ah_{10} et Ad_{10} dopés au tétracène (10^{-5}) pour les différentes excitations. En première approximation on peut dire qu'il n'y a pas eu de grands changements par rapport au cristal pur. Les six raies de vibrations du réseau ont toujours les mêmes fréquences et la même largeur.

Par contre les mesures de polarisation donnent des résultats différents du cristal pur, les mesures étant faites dans les mêmes conditions expérimentales. Nous avons mesuré par diffusion Raman polarisée, les vibrations du réseau des cristaux d'anthracène $-h_{10}$ dopés au tétracène pour deux concentrations : 10^{-5} et 10^{-4} . Pour le cristal de concentration 10^{-4} nous avons utilisé l'excitation 4765 \AA à cause de la forte fluorescence parasite. Nous reportons en FIG. (III-4) le spectre relatif au cristal de concentration 10^{-5} . La comparaison avec le cristal pur, se fait plus facilement à travers les tenseurs d'intensités relatives déduits de ces spectres expérimentaux que nous présentons dans le tableau (III-1) avec ceux du cristal pur. Nous avons présenté ces tenseurs comme pour le dédoublement de Davydov vibrationnel dans les cristaux purs (Ch. II). Dans ces cristaux dopés, la séparation des composantes A_g et B_g à partir des spectres de polarisation n'est pas évidente. Pour certaines raies nous observons une redistribution des intensités entre les raies de même symétrie, parfois une diminution de l'intensité par rapport au cristal pur; (nous considérons qu'un

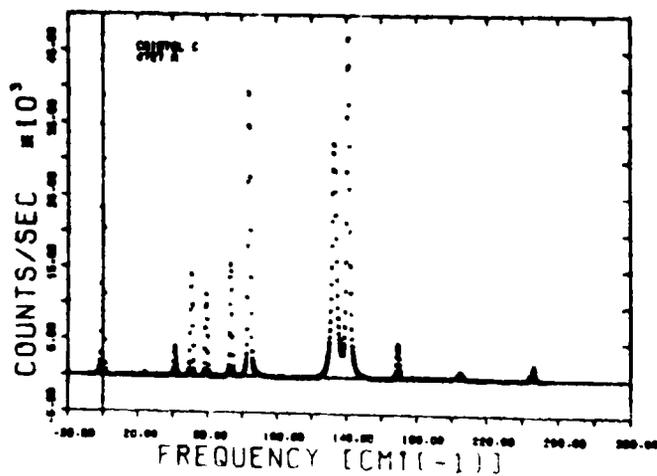
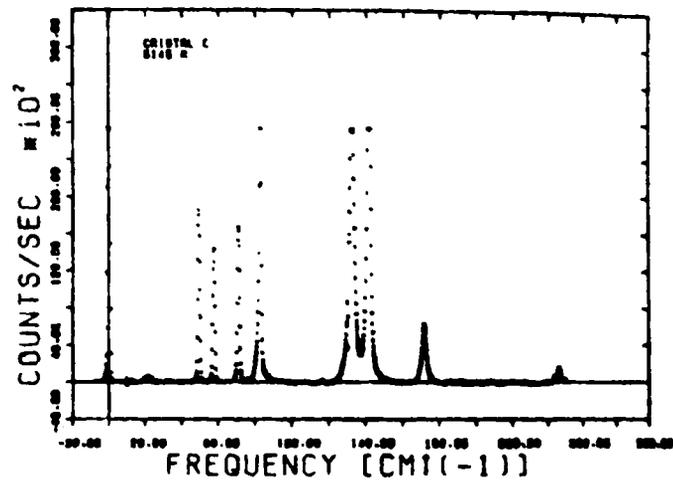
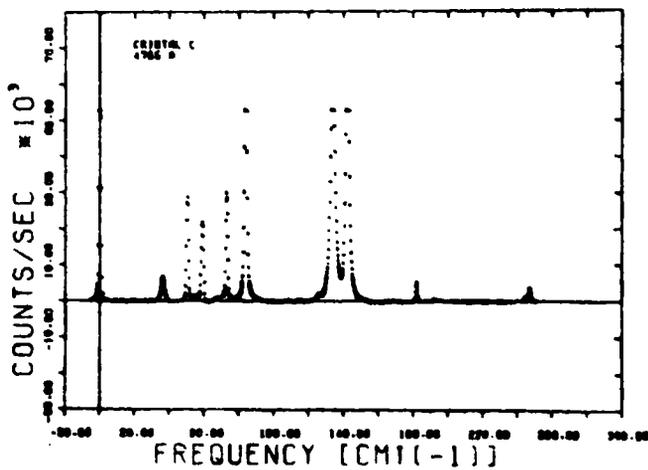
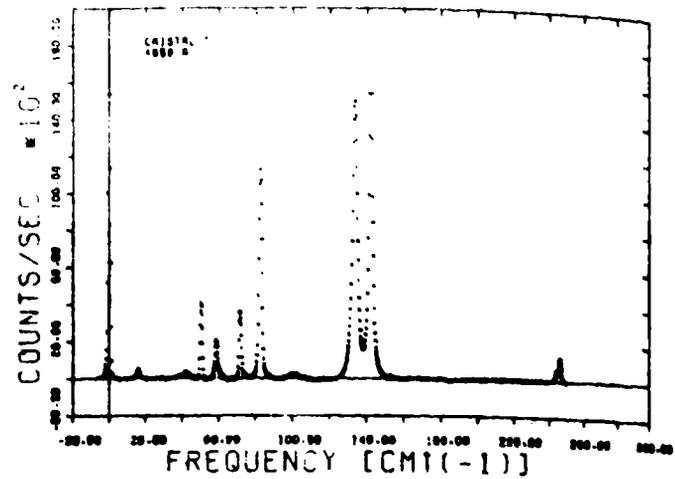
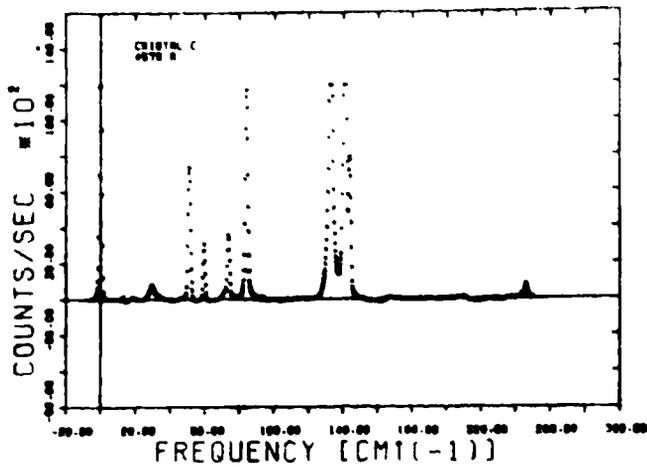


FIG. (III-2): Spectre de diffusion Raman des vibrations du réseau du cristal Anthracène- h_{10} dopé au tétracène, pour différentes excitations à 5°K

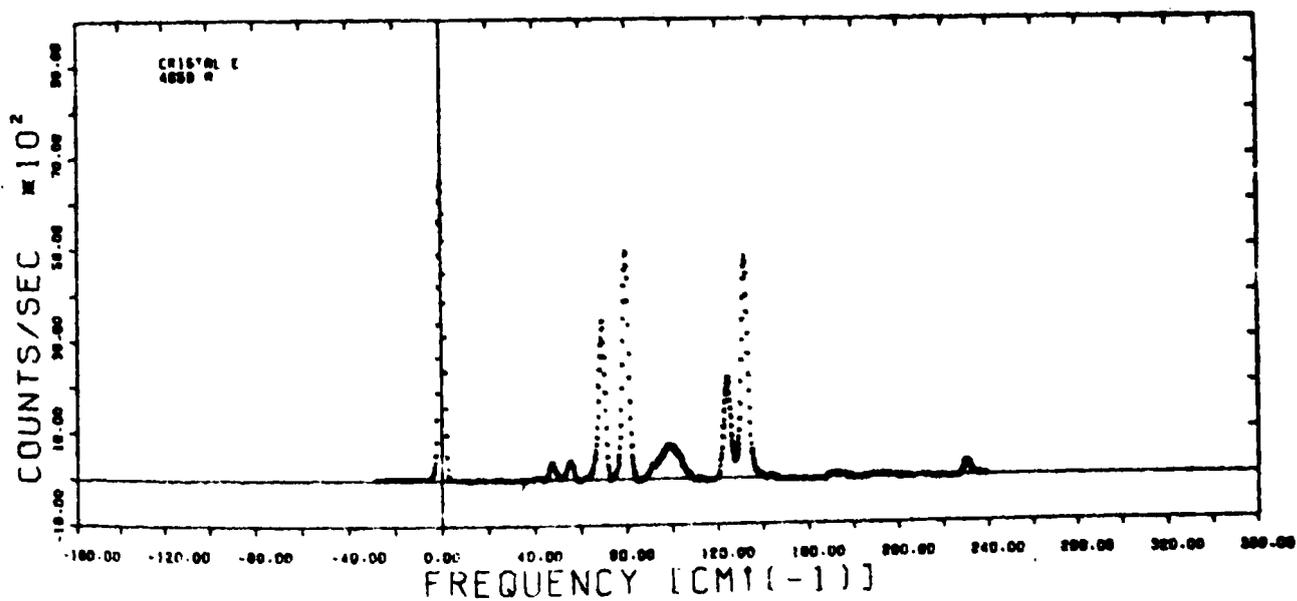
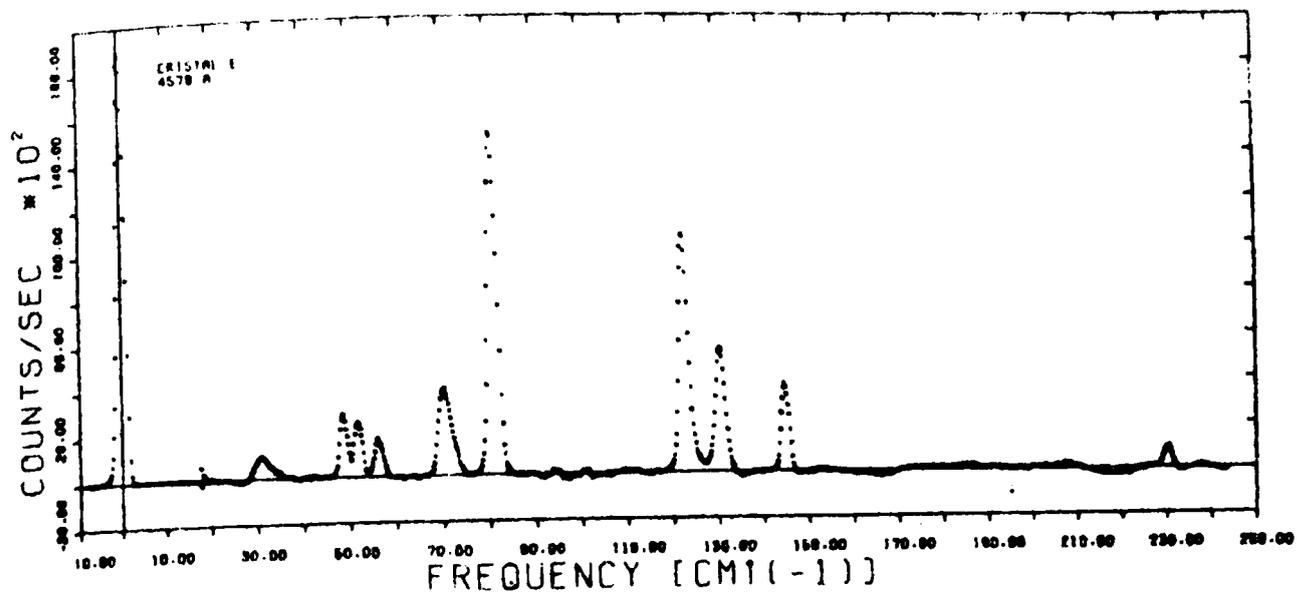


FIG. (III-3): Spectre de diffusion Raman des vibrations du réseau du cristal Anthracène- d_{10} dopé au tétracène, pour différentes excitations à 5°K

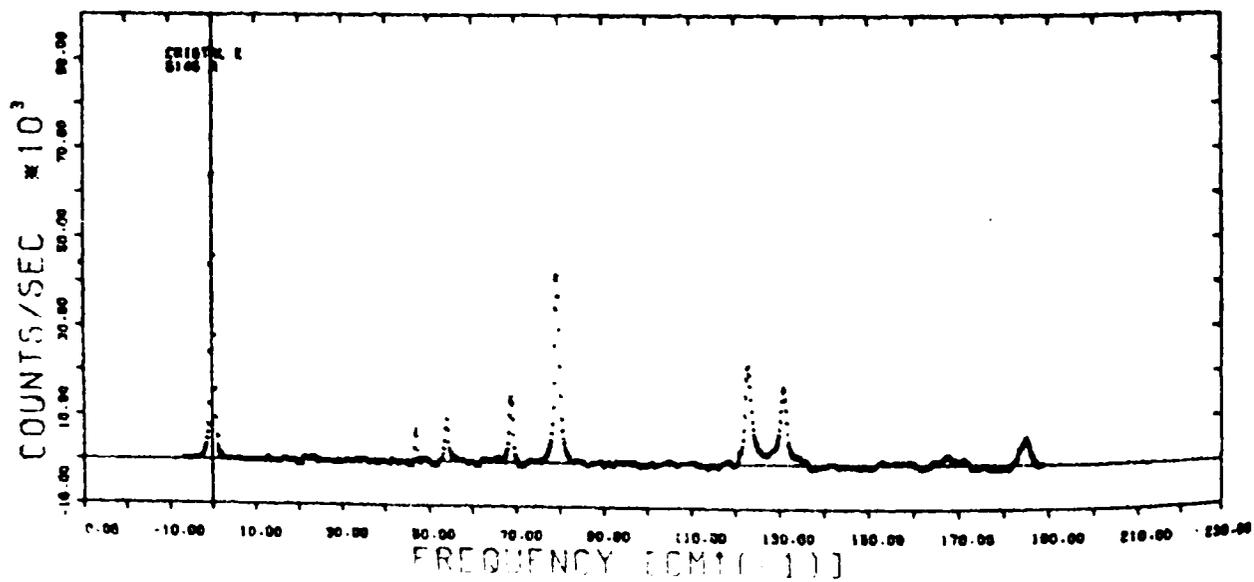
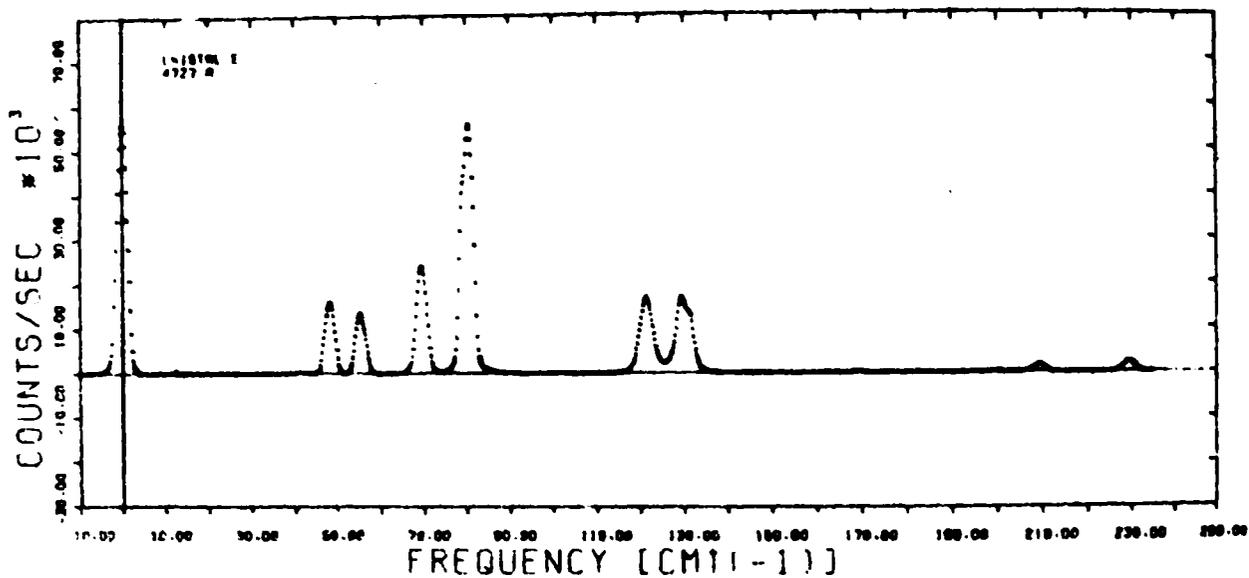
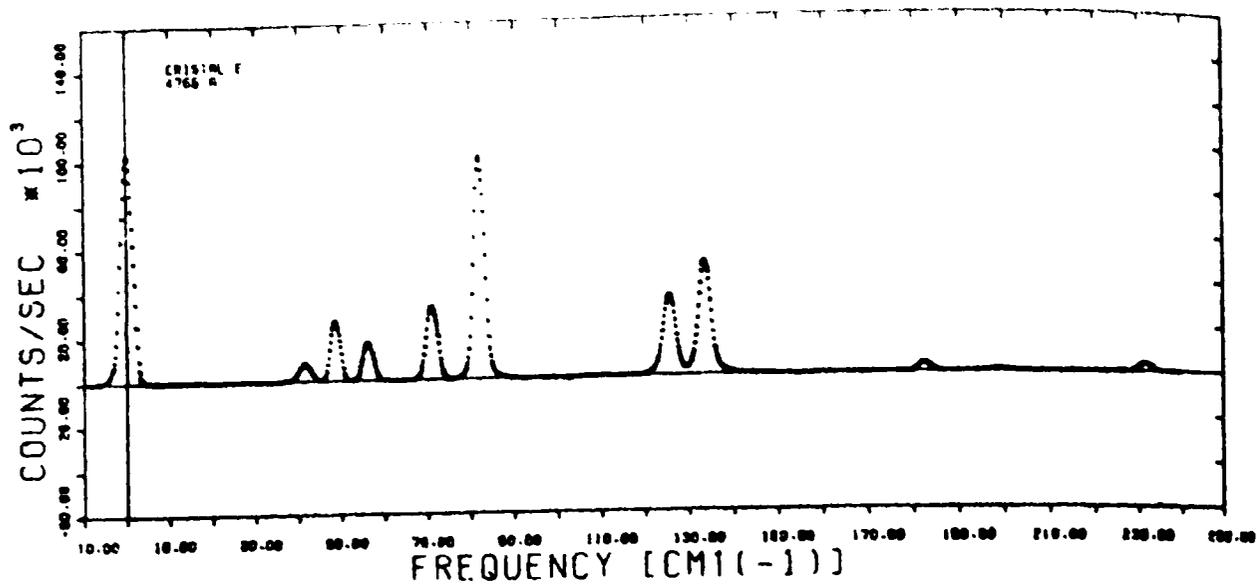
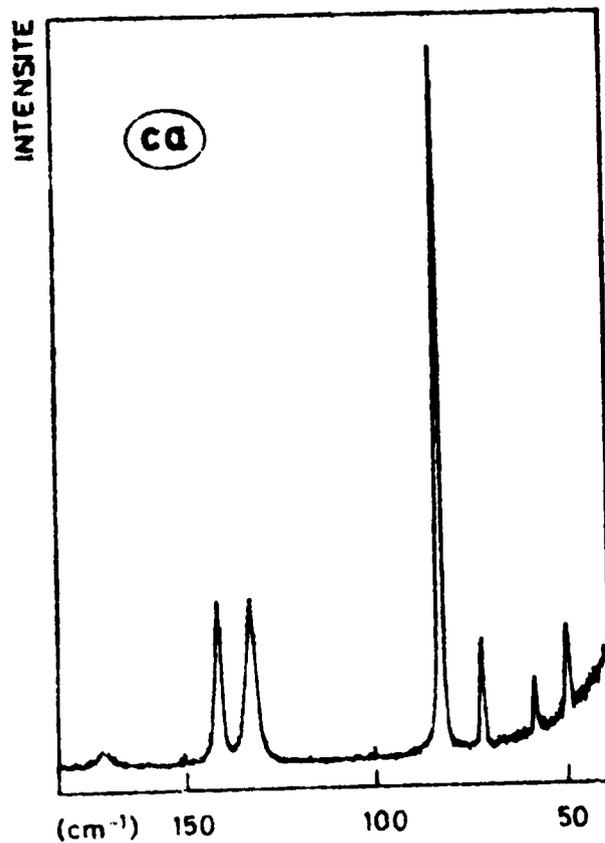
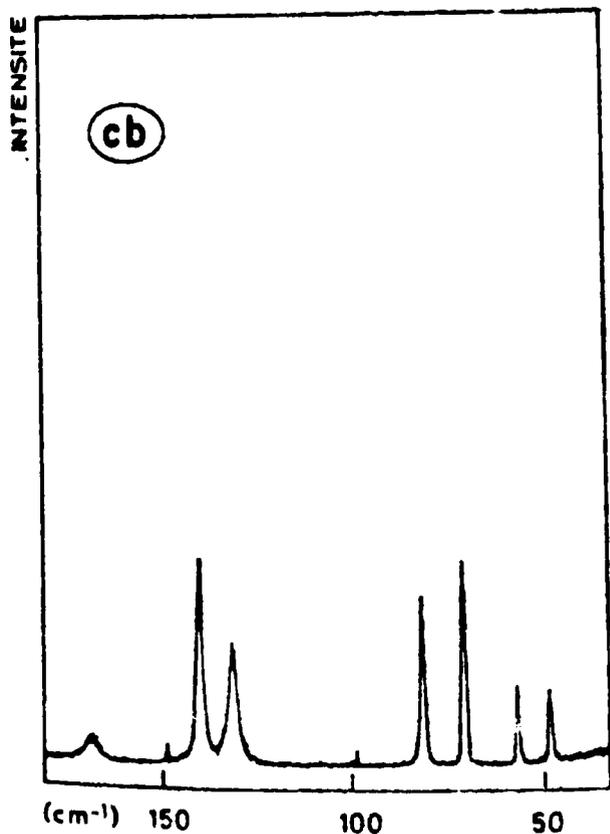
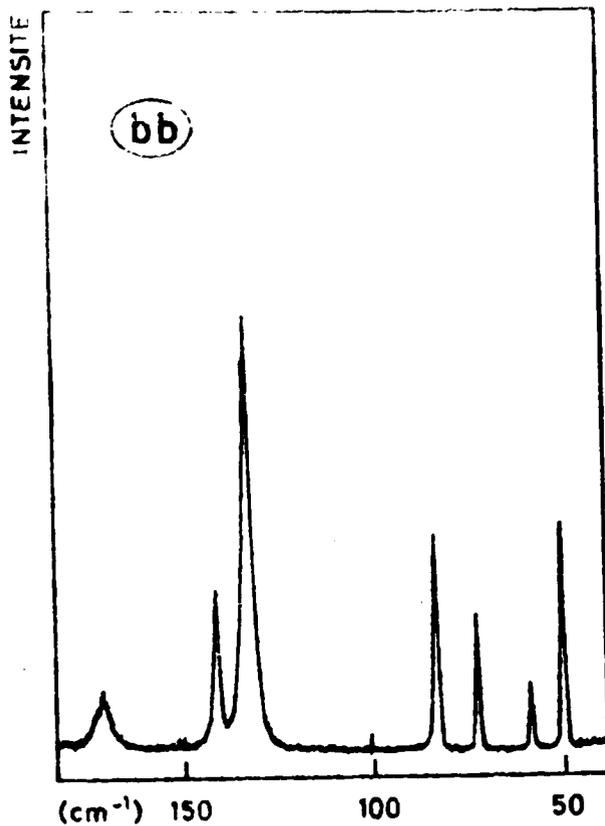
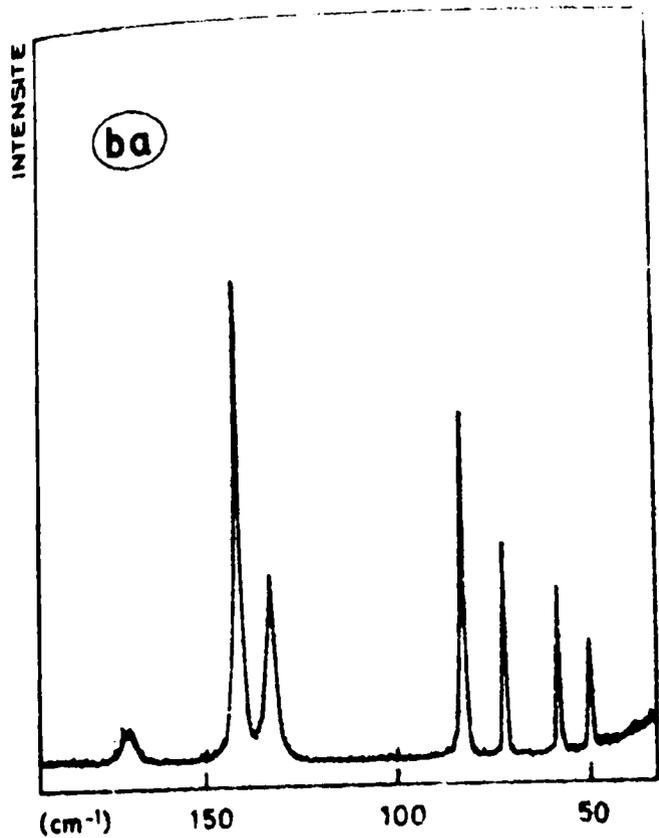


FIG (III-3) : Suite.



Fig(III-4): Spectres de diffusion Raman polarisés du système solide Tétracène dans l'Anthracène ($C = 10^{-5}$) dans la région des vibrations du réseau à 5°K.

changement de 20 à 30% est significatif). Ces effets s'observent surtout dans les raies à :

$$57,5\text{cm}^{-1} ; 71\text{cm}^{-1} ; 83\text{cm}^{-1} ; 141\text{cm}^{-1} .$$

Une mauvaise orientation du cristal et la biréfringence, peuvent introduire un mélange des deux contributions, mais un tel effet est limité ; Pour vérifier l'orientation précise du cristal dopé, nous avons remesuré la distribution des intensités des composantes Davydov pour deux vibrations intramoléculaires dont nous présentons les tenseurs d'intensités relatives dans le tableau (III-2). Nous remarquons que la distribution des intensités est identique à celle observée dans le cristal pur. Tableau (II-9). L'impureté n'a aucun effet sur le dédoublement de Davydov qui est dû à une interaction entre les deux molécules de la maille élémentaire.

Dans la littérature il y a peu de travaux analogues à ce travail, seulement les travaux sur les cristaux fortement dopés (23-12-10-11) . Dans le cristal Nhc dopé fortement avec Nd_g aucune variation d'intensité relative pour les différentes vibrations du réseau, n'a été observée, malgré la concentration élevée de l'impureté. C'est que la molécule impureté, dans ce cas, est peu différente de la molécule du cristal, elle se substitue à une molécule du cristal sans modifier sa symétrie, par contre dans le cristal que nous étudions, la molécule de tétracène doit perturber le cristal d'anthracène plus fortement.

3.2. Raies nouvelles.

En fluorescence, l'analyse de la structure de la bande phononique qui suit les pics de transitions 0-0 ; 0-1 ; 0-2 ; (voir paragraphe III-4) a mis en évidence un mode localisé à

Tableau (III-1) : Valeurs expérimentales des tenseurs d'intensités relatives des vibrations du réseau des cristaux d'anthracène purs et dopés.

(cm^{-1})	cristal pur (5145A)	cristal d'anthracène dopé au tétracène (10^{-5}) (5145A)	cristal d'anthracène dopé au tétracène (10^{-4}) (4765A)
49,5 A_g	x (30) 26	x (32) 25	x (31) 30
	(30) 80 (30)	(32) 70 (20)	(31) 52 (25)
	26 (30) y	25 (20) y	30 (25) y
57,5 B_g	(x) 40 (26)	(x) 50 (17)	(x) 60 (19)
	40 (27) 75	50 (19) 23	60 (11) 22
	(26) 75 (y)	(17) 23 (y)	(19) 22 (y)
71 B_g	(x) 22 (42)	(x) 59 (32)	(x) 55 (39)
	22 (60) 200	59 (42) 61	55 (30) 110
	(42) 200 (y)	(32) 61 (y)	(39) 110 (y)

Tableau (III-1) (Suite).

(cm^{-1})	cristal pur (5145A)	cristal d'anthracène dopé au tétracène (10^{-5}) (5145A)	cristal d'anthracène dopé au tétracène (10^{-4}) (4765A)
83	x (90) 220	x (103) 218	x (100) 150
	(90) 67 (60)	(103) 60 (50)	(100) 57 (52)
	220 (60) y	218 (50) y	150 (52) y
132	x (43) 35	x (49) 44	x (66) 60
	(45) 132 (45)	(49) 132 (32)	(66) 135 (56)
	35 (45) y	44 (32) y	60 (56) y
140	(x) 145 (52)	(x) 146 (45)	(x) 150 (71)
	145 (46) 46	146 (47) 55	150 (45) 76
	(52) 46 (y)	(45) 55 (y)	(71) 76 (y)

Tableau (III-2) : Valeurs expérimentales des tenseurs d'intensités relatives de quelques vibrations intramoléculaires dans le cristal d'anthracène dopé au tétracène (10^{-5})

$\underline{244,5 \text{ cm}^{-1}} \longrightarrow B_g$	$\underline{247 \text{ cm}^{-1}} \longrightarrow A_g$
(x) 100 (17)	x (16) 52
100 (12) 40	(16) 70 (20)
(17) 40 (y)	52 (20) y
$\underline{478,5 \text{ cm}^{-1}} \longrightarrow A_g$	$\underline{481 \text{ cm}^{-1}} \longrightarrow B_g$
x (23) 100	(x) 47 (18)
(23) 50 (15)	47 (10) 45
100 (15) y	(18) 45 (y)

41cm^{-1} . Ce mode n'a pas été observé en diffusion Raman. Par contre sous l'excitation 5145 \AA , le spectre de diffusion Raman du cristal Ah_{10} dopé au tétracène, présente en plus des six raies de vibrations du réseau, une raie fine localisée à 172cm^{-1} de l'excitation. FIG. (III-5). Cette raie a une faible largeur comparable à celle des vibrations voisines du réseau : aux raies 132cm^{-1} et 141cm^{-1} . Son intensité par rapport à celle de la raie à 83cm^{-1} est dans le rapport 1: 30. Cette raie n'a pas été observée dans le cristal Ad_{10} dopé au tétracène, la fluorescence était trop intense. Elle varie fortement avec la température, elle devient plus large lorsque la température croît, et disparaît totalement au voisinage de 20°K .

L'origine de cette raie présente une certaine ambiguïté, est-elle liée au Raman résonant ou à la fluorescence ? Le test classique pour mettre en évidence une diffusion Raman est de changer d'excitation. Dans notre cas ce test, en utilisant les autres raies argon, n'est pas trop significatif, car nous nous éloignons des conditions de prérésonance. En effet la raie à 172cm^{-1} n'apparaît pas avec les autres excitations (4765 \AA , 4727 \AA , 4658 \AA , 4579 \AA) malgré les possibilités d'une détection très faible. FIG. (III-2) et FIG. (III-3). Les raies supplémentaires que nous voyons apparaître dans ces spectres ont été identifiées : ce sont des raies de plasma (très fines) ou des raies de fluorescence, leur énergie ne varie pas avec l'excitation. Nous présentons dans la suite les différents arguments en faveur d'une fluorescence ou d'une diffusion Raman.

a) Hypothèses pour une fluorescence due à la molécule de tétracène.

Une fluorescence de la molécule de tétracène due à une absorption à un photon est impossible, puisque la fréquence

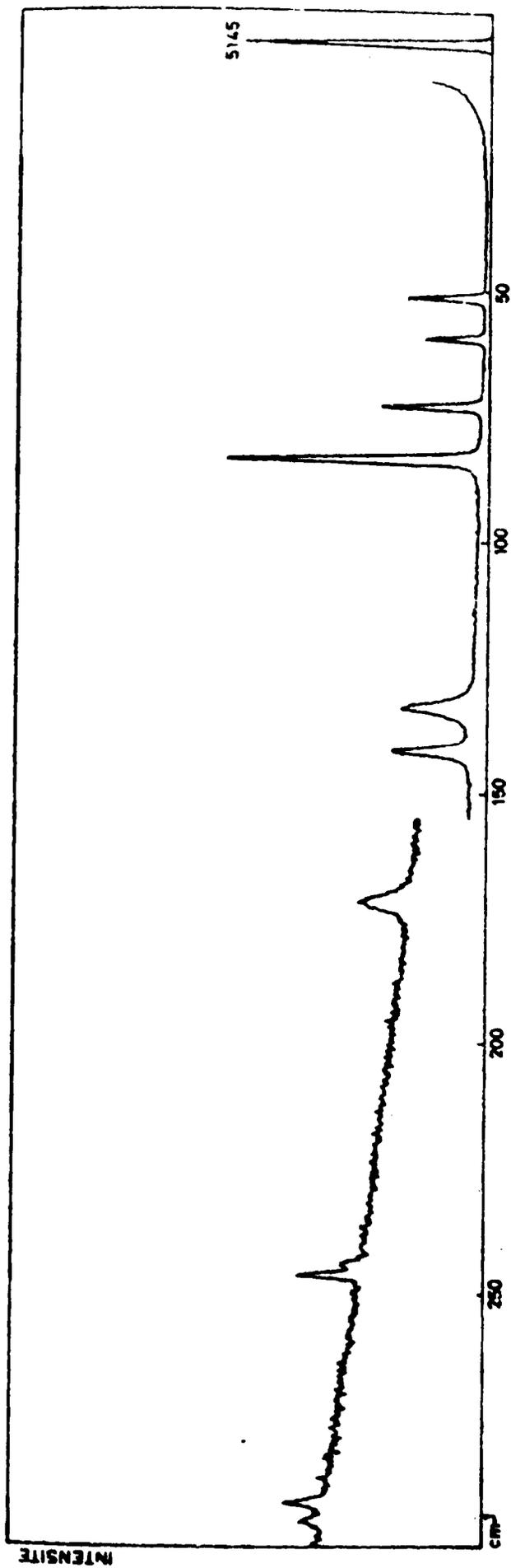


Fig (III-5) : Spectre de diffusion Raman du cristal d'anthracène dopé au tétracène ($c=10^{-5}$) à 5°K , dans la région des vibrations du réseau.



d'excitation est inférieure à la fréquence de la bande d'absorption de la molécule de tétracène. Mais elle peut être provoquée par une absorption à deux photons, cette hypothèse est exclue par la comparaison avec le spectre de fluorescence de la molécule de tétracène. FIG. (III-6) - il ne présente aucune structure dans ce domaine d'énergie.

b) Hypothèses pour une fluorescence d'origine inconnue.

- La raie à 172cm^{-1} semble non liée à la bande de fluorescence parasite. Cette bande ne présente aucune structure, de plus sa variation avec la concentration de tétracène est très différente de celle de la raie 172cm^{-1} .

- Elle peut appartenir à un piège d'origine non connue, dont la concentration augmente avec celle du tétracène. Ce serait un piège peu profond qui se vide lorsqu'on chauffe le cristal à $T = 20^\circ\text{K}$.

c) Hypothèses pour une diffusion Raman.

- Le spectre de diffusion Raman du cristal tétracène (18) présente une vibration interne à 173cm^{-1} , d'intensité faible. Si on attribue cette raie à une vibration interne de la molécule, amplifiée par la prérésonance, il serait incompréhensible de ne pas observer les autres raies internes plus intenses de la molécule de tétracène, que nous avons essayé de rechercher.

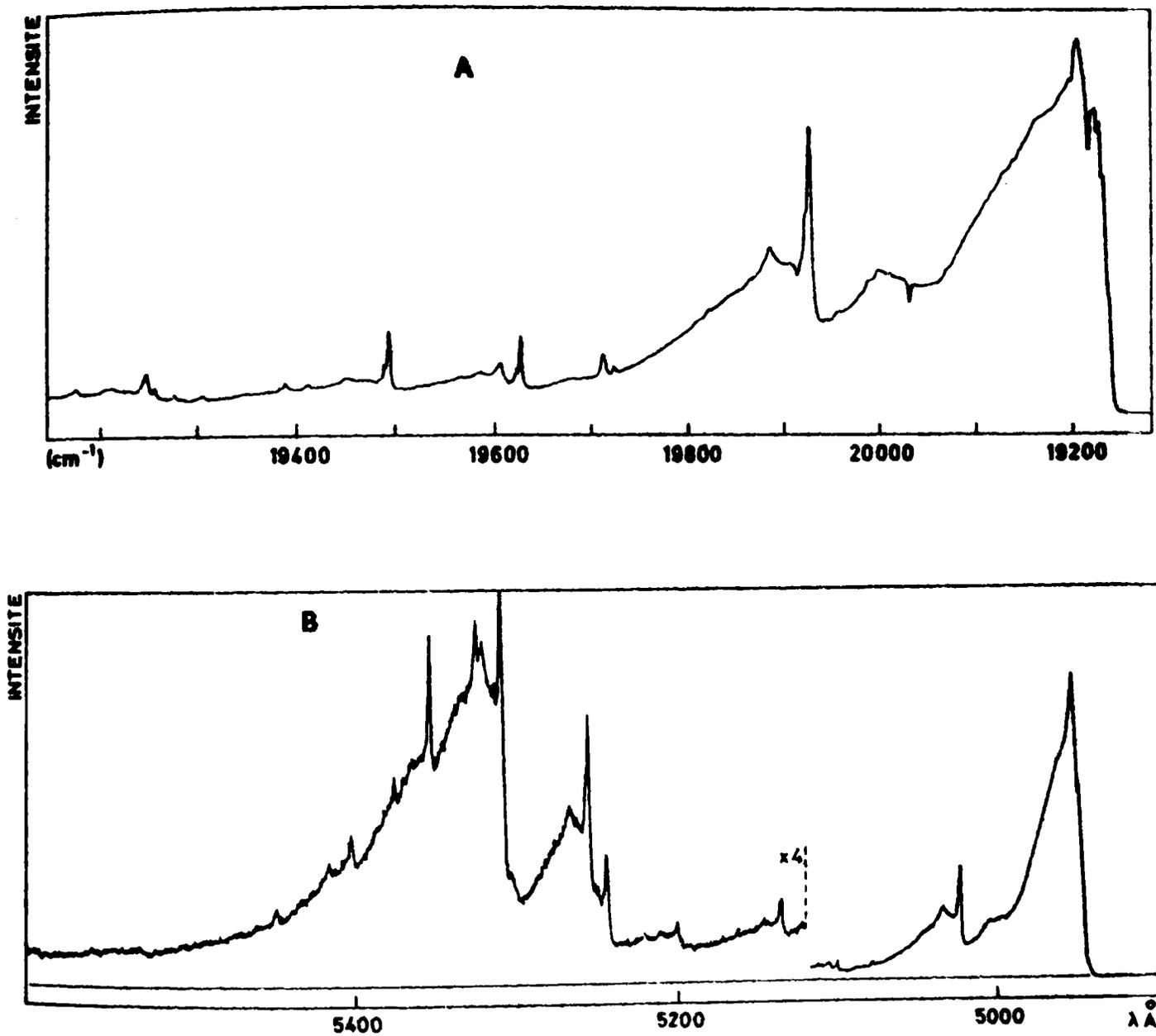
- Cette raie peut être attribuée à un mode localisé; cette hypothèse est peu probable, car la molécule impureté est plus lourde que la molécule du cristal, un mode localisé aurait une fréquence plus faible.

-La raie à 172cm^{-1} peut être une harmonique de la vibration fondamentale, la plus intense de symétrie A_g , à 83cm^{-1} . Elle serait due à un effet d'anharmonicité amplifié par un effet de résonance dû à l'impureté. Cette hypothèse expliquerait à ce moment l'apparition de deux autres raies, moins intenses, que nous avons observé seulement dans un cristal de concentration élevée de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4}$. FIG. (III-8). La raie à $145,5\text{cm}^{-1}$ serait une harmonique de la raie fondamentale 71cm^{-1} et la $110,5\text{cm}^{-1}$ serait une harmonique de la raie fondamentale $57,5\text{cm}^{-1}$. Comme ces raies fondamentales $57,5\text{cm}^{-1}$ et 71cm^{-1} sont moins intenses que la raie à 83cm^{-1} , nous ne les avons observé que dans le cristal fortement dopé. Cette dernière hypothèse nous paraît la plus probable, la prérésonance a amplifié fortement le spectre du 2^e ordre et introduit des changements d'intensité dans le spectre du 1^e ordre.

Energie des raies nouvelles (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})	Désignation des raies nouvelles.
110,5	3	$2 \times 57,5 = 115 \text{ cm}^{-1}$
145,5	2.5	$2 \times 71 = 142 \text{ cm}^{-1}$
172	2.5	$2 \times 83 = 166 \text{ cm}^{-1}$

3.3. Discussion sur l'effet Raman résonant du réseau dans le cristal d'anthracène dopé.

Il est évident qu'à concentration de 10^{-5} , un tel changement de spectre Raman observé dans le cristal dopé ne peut qu'être expliqué par une amplification de résonance avec l'état



Fig(III-6): Fluorescence de la molécule de tétracène dans le système solide Tétracène dans l'Anthracène.
 A = concentration $5 \cdot 10^{-5}$ - B = concentration 10^{-4} .

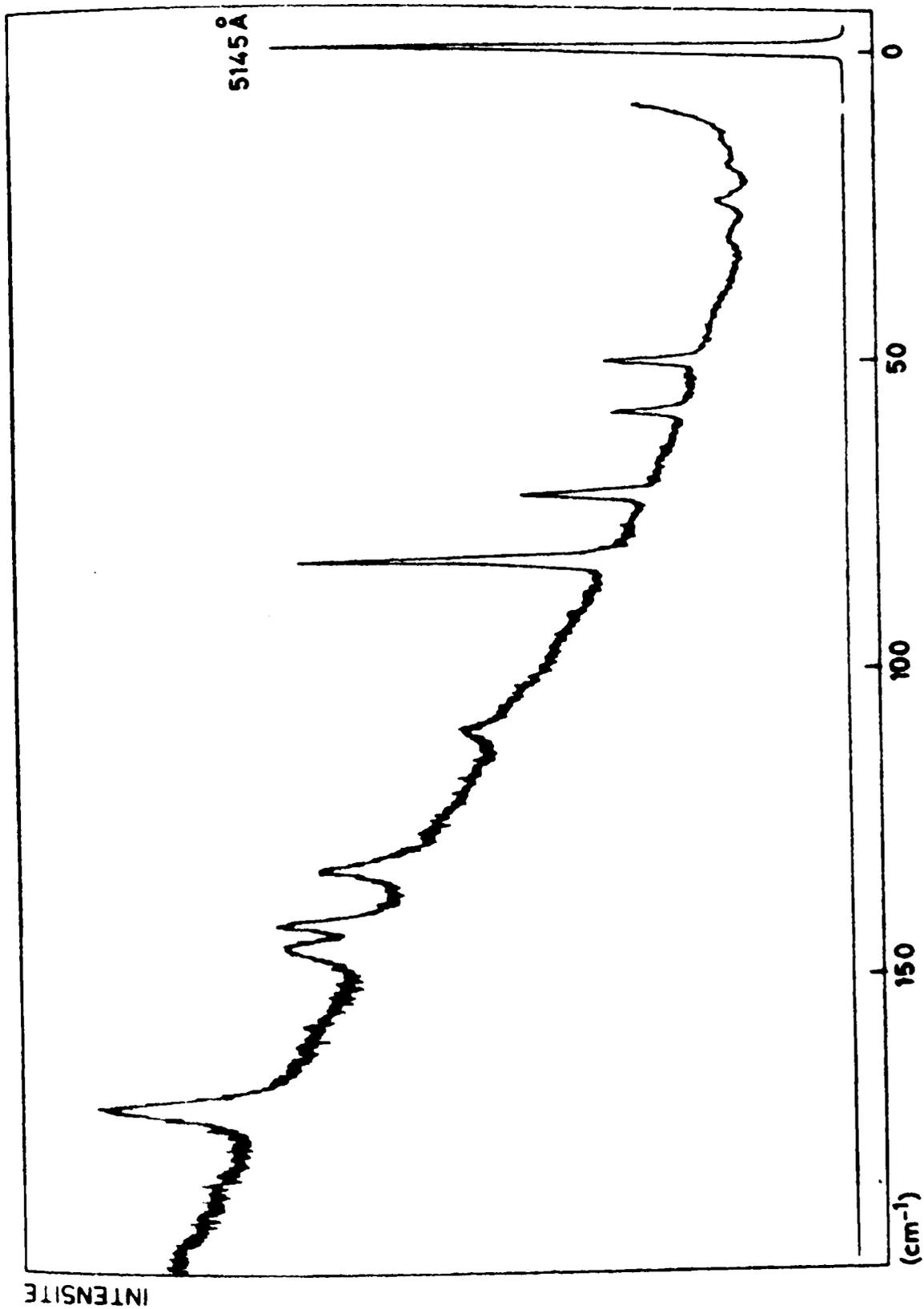


FIG. (III-8): Spectre de diffusion Raman du cristal anthracène dopé du tétracène- (concentration $5 \cdot 10^{-4}$) - dans la région des vibrations du réseau à 5°K -raies nouvelles à $(110, 5-145, 5-172) \text{ cm}^{-1}$.

singulet excité du tétracène.

Il est surprenant à première vue de ne pas observer la raie la plus intense à 172cm^{-1} quand on excite dans la bande d'absorption de la molécule de tétracène ($\lambda > 4943 \text{ \AA}$). En effet l'excitation 4765 \AA - FIG.(III-1) - se trouve à 754cm^{-1} du niveau d'absorption du tétracène, et l'excitation 5145 \AA est à 794cm^{-1} . Les deux excitations sont à peu près équidistantes du seuil d'absorption du tétracène, la 1^è a une fréquence plus grande que la fréquence du seuil d'absorption, la 2^è a une fréquence plus petite. Ceci peut être expliqué par l'asymétrie de la courbe de résonance. FIG.(III-9). LOUDON a démontré cette asymétrie pour un spectre du 1^{er} ordre, un comportement analogue peut être obtenu pour le 2^{er} ordre.

Nous avons rappelé dans le paragraphe (I-3) les trois processus de base responsable de la diffusion Raman du 2^{er} ordre, décrits par les diagrammes explicatifs .FIG.(I-14). Le processus (c) équivalent à un processus de diffusion Raman du 1^{er} ordre semble plus probable d'après (25) que les processus (b) ou (a) qui sont dûs à une perturbation du 4^{er} ordre et du 6^{er} ordre respectivement.

III-4. Analyse des spectres de fluorescence.

En excitant le cristal d'anthracène dopés au tétracène avec $\lambda = 5145 \text{ \AA}$, nous observons une fluorescence qui s'additionne à la diffusion Raman, dans la région des raies Stokes et antiStokes. L'étude de cette fluorescence avec l'intensité a montré que son origine est différente pour les deux régions. FIG.(III-7).

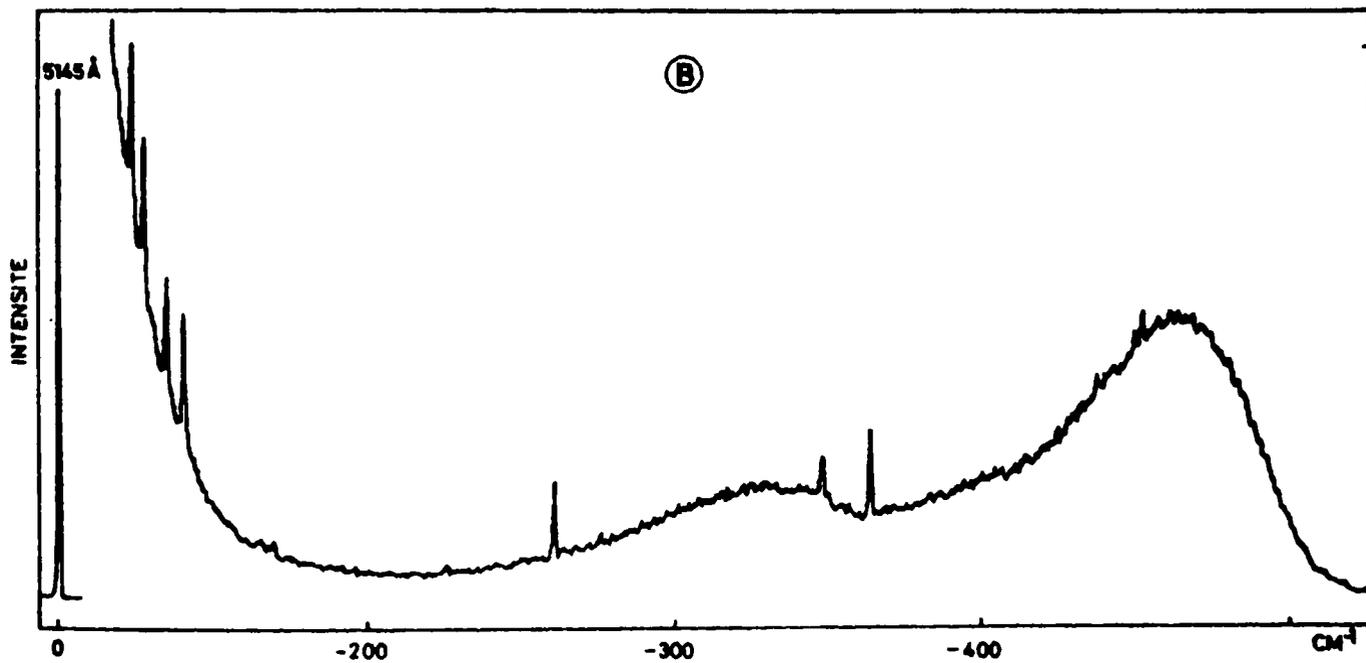
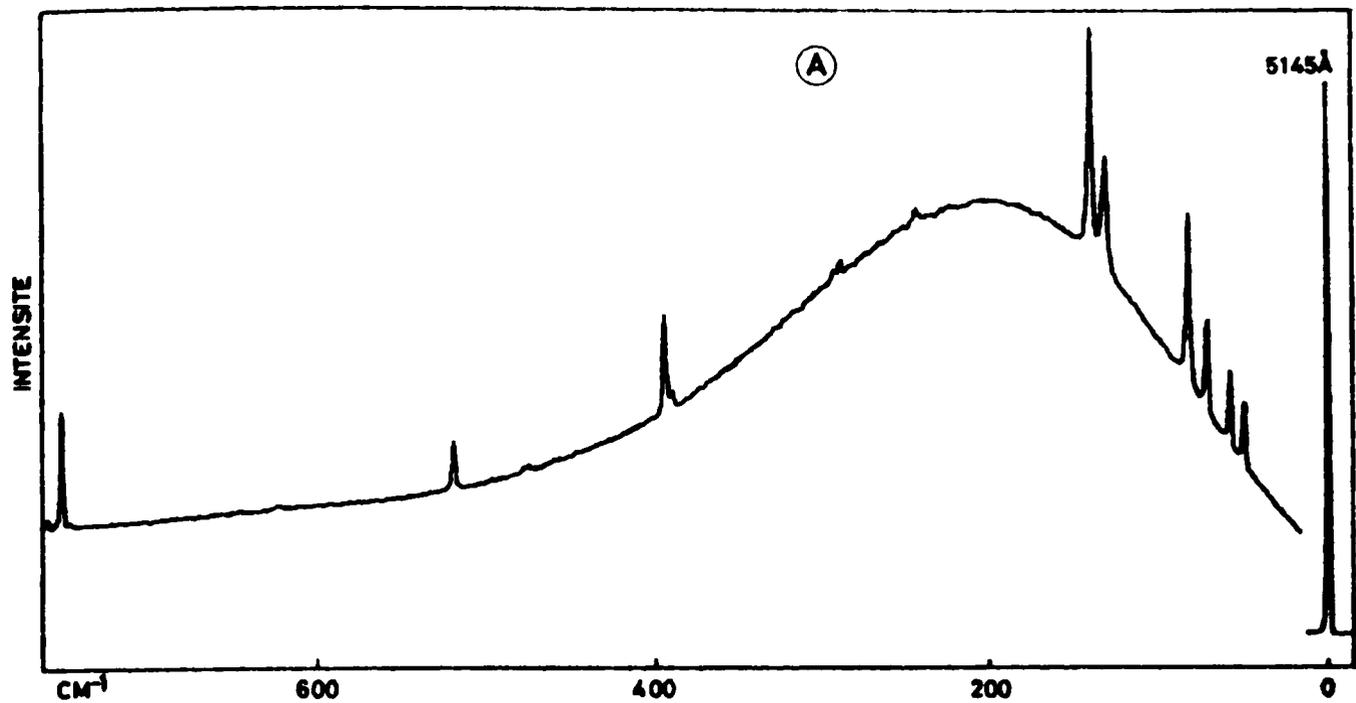
4.1. Fluorescence parasite dans la région $\lambda > 5145 \text{ \AA}$

D'après le diagramme d'énergie du système en solution solide tétracène dans l'anthracène-FIG. (III-1) - l'énergie d'excitation correspondant à $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ se trouve à -794 cm^{-1} de la 1^{re} transition électronique permise du cristal dopé. L'origine de cette fluorescence n'est donc pas un niveau électronique de ce système.

Le spectre de fluorescence dans cette région FIG. (III-7) est une bande très large, son maximum est à 200 cm^{-1} de la raie excitatrice, pour les cristaux de concentration 10^{-4} . Nous avons étudié la variation d'intensité de cette bande de fluorescence avec l'intensité du laser, en évaluant l'aire comprise sous la courbe de fluorescence; la variation est linéaire avec l'intensité d'excitation, ce qui prouve que cette fluorescence n'est pas due à l'absorption à deux photons dans le singulet du tétracène. Elle varie aussi avec la concentration de tétracène mais elle croît plus rapidement que la concentration. Les origines de cette fluorescence peuvent être :

- Une autre impureté introduite par le tétracène dont le niveau de la transition permise serait au voisinage de la raie excitatrice. Cette hypothèse semble peu probable, car cette fluorescence croît plus rapidement que la concentration de tétracène.

- Quelques traces de microcristaux de tétracène. Cette hypothèse expliquerait mieux la forte croissance de la fluorescence avec la concentration de tétracène. Les microcristaux de tétracène seraient dus à une mauvaise dissolution de tétracène dans l'anthracène. FERGUSSON (15) a signalé la présence de té-



Fig(III-7): Spectre de fluorescence du système solide tétracène dans l'anthracène sous excitation 5145 Å.

- (A) Fluorescence additionnelle + raies STOKES de diffusion Raman.
- (B) Fluorescence de la molécule de tétracène + raies Anti-STOKES.

tétracène cristal dans la solution solide tétracène dans Ah_{10} mais à partir d'une concentration supérieure à 10^{-3} . Comme cette bande de fluorescence ne présente aucune structure vibrationnelle, la concentration de tétracène est faible (10^{-5} à 10^{-4}), il est plus probable que cette fluorescence serait due à un agrégat de molécules de tétracène. En effet il a été démontré que le tétracène dimérise (16), le spectre d'émission du dimère est identique à celui du cristal, par contre, le spectre du monomère ressemble à celui du tétracène en solution. La bande d'absorption du monomère, à $300^{\circ}K$ est à $20.200cm^{-1}$, pour le dimère elle est déplacée vers $18.800cm^{-1}$.

4.2. Fluorescence du singulet S_1 du tétracène sous excitation 5145 Å .

La fluorescence dans la région $\lambda > 5145 \text{ \AA}$ -FIG. (III-7) - ne peut être due qu'à une absorption à deux photons par le niveau singulet S_1 de la molécule de tétracène. Nous avons étudié la variation de l'intensité de cette bande de fluorescence avec l'intensité d'excitation ($I = 100 \text{ mw}$; 150 mw ; 200 mw ; et 250 mw) , en évaluant l'aire comprise sous la courbe de fluorescence; la variation est linéaire avec I^2 , ce qui prouve que cette fluorescence est due à une absorption à deux photons.

Cette absorption à deux photons peut être expliquée par le processus suivant : Deux photons incidents, d'énergie $38\ 860cm^{-1}$ sont absorbés par les molécules d'anthracène. La probabilité d'être absorbée par les molécules de tétracène est 10^{-5} fois plus faible. Cette énergie migre ensuite, à travers le réseau ; l'excès d'énergie est perdu dans les transi-

tions non radiatives, le reste est piégé dans les molécules de tétracène. L'énergie reste ensuite dans la molécule de tétracène jusqu'à ce que la radiation prend place.

Le spectre de fluorescence dans cette région est identique à celui observé sous excitation 4880 Å ; lorsqu'on excite directement le singulet S_1 de la molécule de tétracène. FIG. (III-6); Ce spectre d'émission correspond bien à la transition $S_1 \longrightarrow S_0$ de la molécule de tétracène. Nous observons d'abord la transition 0-0 à 20.224cm^{-1} suivie des autres transitions dues à des vibrations intramoléculaires. L'énergie de ces différentes transitions est donnée dans le tableau (III-3). La comparaison avec les résultats de diffusion Raman du cristal de tétracène (18) montre que ce sont bien les vibrations intramoléculaires de la molécule de tétracène.

Les transitions vibroniques étroites, sont suivies d'une large bande avec une structure de phonons pas très nette, sauf pour le pic à 41cm^{-1} , qui est observable dans les quatre transitions (0-0, 0-1, 0-2, 0-3). La courbe de dispersion du cristal d'anthracène pur, calculée par PAWLEY (9) n'indique pas une telle singularité. Ce pic ne peut être dû qu'à un mode localisé, comme il a déjà été observé dans un système analogue Ah_{10} dans Nh_8 - (17).

Les différentes raies vibrationnelles, dans le spectre d'émission du cristal faiblement dopé (10^{-5})-FIG. (III-6)- présentent une structure de doublet - Tableau (III-3). Cette structure est moins visible dans la transition 0-0 et 0-1 à cause de la bande de phonons très intense dans ces transitions, mais elle est plus nette dans les autres transitions vibrationnelles.

Tableau (III-3): Vibrations de l'état fondamental de la molécule de tétracène dissoute dans Ah_{10} . Comparaison avec les résultats d'autres travaux.

Tétracène dans l'anthracène 5°K (résultats de ce travail) (cm^{-1})	Raman du cristal (18) 300°K	Tétracène dans naphthalène (20) 20°K	Tétracène dans l'anthracène à 20°K (14)	Tétracène dans terphényl 4,2°K (9)	Tétracène dans biphényl (21)
298 + 1	317	321	321	311	322
592 + 1					
596 + 1					
616 + 1	620	619		616	621
756 + 1	754	759		758	759
760 + 1				762	
970 + 1	1000	999		996	1003
980 + 1					
1165 + 1	1165	1162		1154	1166
	1182		1156	1178	
1205 + 1	1200	1201		1198	1208
1372 + 1	1387	1388		1385	1400
1415 + 1	1407		1369	1394	

Ce doublet semble être lié à l'émission de la molécule de tétracène occupant deux sites différents dans le réseau cristallin, les deux sites sont équivalents. Les niveaux d'énergie de la molécule de tétracène dans ces deux sites diffèrent de 4 à 10cm^{-1} . Un résultat analogue a été observé dans le terphényl dopé à l'anthracène (3).

Conclusion et discussion.

Cette étude dans le système tétracène dans l'anthracène a donné des résultats positifs qui peuvent être approfondis. L'étude de la diffusion Raman induite peut être complétée par des mesures sur un cristal d'anthracène dopé au tétracène deutéré. Une étude analogue peut être faite sur des systèmes où la solubilité de l'impureté est meilleure. On augmentera ainsi la sensibilité par 10 ou 100 et on perdra la fluorescence parasite si on travaille en résonance. Un système intéressant pour cette étude serait le pentacène dans le naphthalène - la dissolution du pentacène est très forte, elle peut atteindre 10^{-2} . Dans ce système, une molécule de pentacène remplace deux molécules de naphthalène, la perturbation de symétrie du cristal est grande, sans que le cristal soit très déformé localement.

Quant à l'étude sur les monocristaux d'anthracène pur, elle a révélé plusieurs résultats :

-Le dédoublement de Davydov vibrationnel a été observé pour la première fois par la méthode de polarisation. Ces résultats expérimentaux peuvent servir de base à un calcul théorique du dédoublement de Davydov vibrationnel dans l'anthracène en utilisant le modèle dynamique de Pawley-Cyvin.

Cette méthode peut encore être améliorée en évitant systématiquement la biréfringence. Ainsi le mélange des vibrations A_g et B_g peut être réexaminé ; les mesures d'intensité peuvent conduire dans le cas des vibrations du réseau, à une étude quantitative de l'orientation des axes de pivotements, et dans le cas des vibrations intramoléculaires à un test quantitatif du modèle du gaz orienté.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

=====

- (1) A.A.MARADUDIN - Solid State Physics 18-274, (1966).
- (2) R.T.HARLEY and J.B.PAGE and C.T.WALKER
Phys. Rev. B 3 - 1365 , (1971) .
- (3) G.SMALL - J.Chem. Phys. 52 - 656 , (1970) .
- (4) R.KOPELMAN - F.W. OCHS and P.N.PRASSAD
J.Chem. Phys. 57 - 5409 , (1972) .
- (5) R.M.HOCHSTRASSER and P.N.PRASSAD - J.Chem:Phys.
56 , 2814 , (1972) .
- (6) P.H.CHERESON - P.S.FRIEDMAN- and R.KOPELMAN
J.Chem. Phys. 56 - 3716 , (1972) .
- (7a) Phonons in Perfect Lattices and in Lattices with point
imperfections, R.W.H. STEVENSON, Ed.(Oliver and Boyd,
London , 1966) .
- (7b) LUDWIG - Phys. Stat. Solidi - 10 - 689 , (1965) .
- (8) I.M. LIFSHITZ - Nuovo Cim. 3 suppl.,716,(1956) .
- (9a) G.S.PAWLEY - Phys. Stat. Sol. 20 , 347 , (1967) .
- (9b) G.S.PAWLEY and S.J.CYVIN - J.Chem.Phys. 52 , 4073, (1970) .
- (10) P.N.PRASSAD and R.KOPELMAN - J.Chem. Phys. 57, 863, (1972) .
- (11) P.N.PRASSAD and R.KOPELMAN - J.Chem. Phys. 58, 126, (1973) .
- (12) HWEI - KWANHONG and R.KOPELMAN - J.Chem. Phys.
58 , 384 . (1973) .
- (13a) P.P.SCHORYGIN - Z.Physik 150, 332 , (1958) .

- (13b) J.BEHRINGER- Raman Spectroscopy- Theory and Practice
vol 2 - H.A.SZYMANSKI ,Ed.(Plenum Press-New York-1970) .
- (14) J.W.SIDMAN- J.Chem. Phys, 25 , 122 , (1956).
- (15) J.FERGUSON
- (16) J.A.KATUL and A.B.ZAHLAN- J.Chem. Phys. 57, 1012, (1967).
- (17a) R.OSTERTAG and H.C.WOLF- Phys. Stat. Sol. 31, 139,(1969).
- (17b) R.OSTERTAG - Thèse de doctorat - Université de Stuttgart
(1972).
- (18) Y.TOMKIEWICZ- R.P. GEOFF, and P.AVAKIAN - J.Chem. Phys.
54 , 4504 , (1971).
- (19) N.J.KRUSE and J.SMALL - J.Chem. Phys. 56, 2895,(1972).
- (20) J.W.SIDMAN- J.Chem. Phys. 25, 115, (1956).
- (21) A.V.SOLOV'EV- IZV - Akad-Nank- SSSR, Sec, FIZ.24,737,(1960).
- (22) S.D.COLSON and B.W.GASH - Chem. Phys. 1, 182, (1973) .
- (23) P.N.PRASAD and R.KOPELMAN, Chem.Phys.Letters, 21, 505, (1973).
- (24) R.LOUDON- Le Journal de Physique 2. 677 , (1965).
- (25) R.C.C.LEITE and S.P.FORTO, Phys.Rev.Letters,17, 10,(1966) .
- (26) R.LOUDON- Proc. Roy. Soc. A 275 , 213 , (1963) .
- (27) Excitons Magnons and Phonons in molecular crystals
A.B.ZAHLAN Ed.(Cambridge at the University Press-1968).
- (28) M.GUSSONI and G.ZERBI - J.Chem. Phys. 60, 4862, (1974).

A N N E X E S
=====

A-I. Eléments de symétrie de la molécule et du cristal d'anthracène

Dans les cristaux organiques les molécules gardent leur identité parce que les forces intermoléculaires sont plus faibles que les forces chimiques à l'intérieur de la molécule. Il est utile de rappeler le lien entre la symétrie de la molécule libre et la symétrie cristalline.

1°) La molécule

La symétrie de la molécule libre est décrite par le groupe ponctuel D_{2h} contenant les éléments suivants :

- E = l'identité
- C_2 = rotation de 180° autour des axes x, y, z
- i = l'inversion à l'origine
- σ = réflexion dans les plans (xy), (yz), (zx)

Les caractéristiques des représentations irréductibles de ce groupe, ainsi que les propriétés de transformation des composantes du rayon vecteur (x, y, z) sont indiqués dans le tableau 1.

2°) Le cristal

Les molécules cristallisent dans un réseau monoclinique. Le groupe de la cellule unité du cristal d'anthracène est le groupe spatial C_{2h}^5 . La cellule unité contient deux molécules, dont les centres ont pour coordonnées (0, 0, 0) et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$.

La cellule unité est illustrée dans la Fig. (A-1) avec

les axes hélicoïdaux et les plans de glissement. De la molécule $(0, 0, 0)$ on peut passer à la molécule $(\frac{1}{2}, 0)$ par deux opérations différentes :

-par une rotation de 180° autour de l'axe hélicoïdal $(\frac{1}{4}, b, 0)$ suivie d'une translation $(0, \frac{1}{2}, 0)$.

-une reflexion par rapport au plan de glissement $(a, \frac{1}{4}, c)$, suivie d'une translation $(\frac{1}{2}, 0, 0)$.

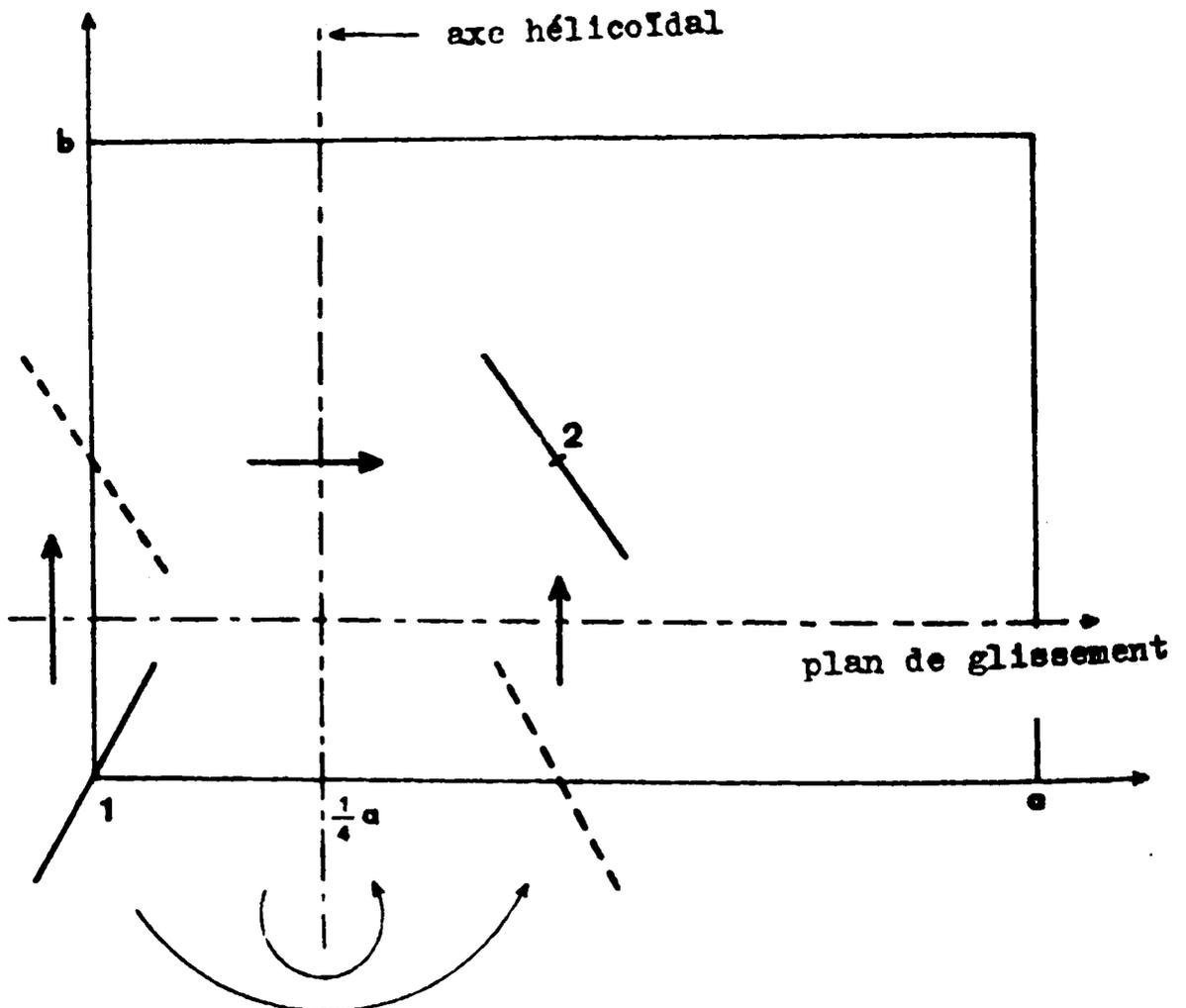


Fig (AI-1) : axe hélicoïdal et plan de glissement dans le cristal d'anthracène.

TABIEAU I - CARACTERES DU GROUPE D_{2h}

D _{2h}	E	C ₂ ^x	C ₂ ^y	C ₂ ^z	I	τ_{xy}	τ_{xz}	τ_{yz}	Fonctions de base	Règles de sélections
a _g	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	x ² , y ² , z ²	Raman
b _{1g}	+1	-1	-1	+1	1	1	-1	-1	xy, R _z	Raman
b _{2g}	+1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	xz, R _y	Raman
b _{3g}	+1	1	-1	-1	1	-1	-1	+1	yz, R _x	Raman
a _{1u}	+1	+1	1	1	-1	-1	-1	-1	x y z	interdite
b _{1u}	+1	-1	-1	1	-1	-1	-1	+1	z	Infra-Rouge
b _{2u}	+1	-1	1	-1	-1	1	1	1	y	Infra-Rouge
b _{3u}	+1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	x	Infra-Rouge

3-2. Application de la théorie des groupes pour déterminer les de sélection.

L'intensité de la lumière diffusée dépend du moment dipolaire induit P, qui est représenté par l'intégrale :

$$\int \psi_{v'} P \psi_{v''} d\tau$$

$\psi_{v'}$, et $\psi_{v''}$ sont des fonctions vibrationnelles. Soit P_0 l'amplitude de P. Considérons les composantes de P en fonction des éléments du tenseur de polarisabilité.

$$\left[P_x^0 \right]_{v'v''} = E_x^0 \int \alpha_{xx} \psi_{v'} \psi_{v''} d\tau + E_y^0 \int \alpha_{xy} \psi_{v'} \psi_{v''} d\tau + E_z^0 \int \alpha_{xz} \psi_{v'} \psi_{v''} d\tau$$

E_x^0 , E_y^0 , E_z^0 sont les composantes de l'amplitude de l'onde de lumière incidente et les intégrales :

$$\left[\alpha_{xx} \right]_{v'v''} = \int \alpha_{xx} \psi_{v'} \psi_{v''} d\tau ; \left[\alpha_{xy} \right]_{v'v''} = \int \alpha_{xy} \psi_{v'} \psi_{v''} d\tau \dots \dots \dots$$

sont les éléments de matrice des six composantes du tenseur de polarisabilité. La transition Raman $v' \leftrightarrow v''$ est permise seulement si une de ces quantités est différentes de zéro, ou encore, si un des six produits :

$$\alpha_{xx} \psi_{v'} \psi_{v''} ; \alpha_{xy} \psi_{v'} \psi_{v''} ; \dots \dots$$

est totalement symétrique. Donc il faut que le produit $\psi_{v'} \psi_{v''}$ ait la même symétrie que les six composantes α_{xx} , α_{xy} ... du

tenseur de polarisabilité.

Il est facile de déterminer la symétrie des composantes α_{xx} , α_{xy} Prenons par exemple un champ appliqué dans la direction y ($E_y \neq 0$, $E_x = E_z = 0$) alors $P_x = \alpha_{xy} E_y$. P_x à la symétrie b_{3u} , E_y la symétrie b_{2u} , α_{xy} doit avoir la symétrie du produit $b_{3u} \times b_{2u} = b_{1g}$.

La molécule d'anthracène a un centre de symétrie, les transitions qui sont permises en absorption infra-rouge sont interdites en diffusion Raman. Toutes transitions ψ_v, ψ_v^* en absorption infra-rouge, doivent être antisymétriques par rapport à l'inversion i , tandis qu'en diffusion Raman les transitions ψ_v, ψ_v^* doivent être symétriques (a).

A-3. Classification des vibrations du réseau

Lorsque le cristal possède des éléments de symétries, ses modes normaux de vibrations se classent suivant leur type de symétrie. Les vibrations du réseau se décomposent en deux groupes : translations et rotations. La théorie des groupes peut être utilisée pour analyser les données expérimentales. Le tableau 2, des caractères du groupe spatial C_{2h}^5 indique aussi les caractères des représentations réductibles : $X(T)$ sont les caractères de tous les mouvements de translation des deux molécules dans la cellule unité; $X(T_a)$ désigne les caractères des mouvements de translation correspondant aux classes acoustiques; $X(R)$ correspond aux caractères des mouvements de rotation des molécules dans le réseau.

Soit $\Gamma(T)$ la représentation réductible associée aux caractères $X(T)$. Décomposons cette représentation en représentations irréductibles du groupe C_{2h}^5 . Nous obtenons :

$$\Gamma(T) = 3 A_u + 3 B_u \quad (1)$$

De la même manière nous pouvons décomposer $\Gamma(T_a)$ relative aux vibrations acoustiques :

$$\Gamma(T_a) = A_u + 2 B_u \quad (2)$$

La différence entre les équations (1) et (2) nous donne la représentation réductible $\Gamma(T_o)$ des classes optiques :

$$\Gamma(T_o) = 2 A_u + B_u \quad (3)$$

TABEAU 2 - CARACTÈRES DU GROUPE SPATIAL C_{2h}^5
Représentations réductibles et irréductibles.

C_{2h}^5	E	$C_2^{(b)}$	I	τ_{ac}	Règles de sélection
A σ	1	1	1	1	Raman
A μ	1	1	-1	-1	Infra-Rouge
B σ	1	-1	1	-1	Raman
B μ	1	-1	-1	1	Infra-Rouge
X(T)	6	0	-6	0	
X(T ₂)	3	-1	-3	1	
X(R)	6	0	6	0	

La décomposition de la représentation réductible $\Gamma (R)$ relative aux rotations moléculaires dans le réseau, donne :

$$\Gamma (R) = 3 A_g + 3 B_g \quad (4)$$

Nous voyons que les six vibrations de rotations dans le réseau, sont divisées en deux groupes : trois appartiennent à la représentation totalement symétrique A_g , les trois autres appartiennent à la représentation irréductible B_g .

SELECTION RULE IN THE FUNDAMENTAL DIRECT ABSORPTION OF GaSe

A. Bourdon and F. Khelladi

Universite de Paris VI, Laboratoire de Luminescence II,
Equipe de Recherche associée du CNRS

(Received 11 June 1971 by M. Bulkanski)

Optical absorption intensities in the fundamental direct absorption in GaSe are strongly dependent on the polarization of the incident radiation relative to the crystal 'c' axis. It is more important for $E \parallel c$ than for $E \perp c$. This indicates that the electric dipole transition is allowed for $E \parallel c$ when spin effects are neglected.

WHEN THE spin-orbit coupling is neglected, electronic levels in GaSe which are responsible for the direct gap transition, have a well defined parity with respect to the reflection σ_h through the middle plane of each layer, in the two dimensional case as well as in most modifications (β and ϵ) in the three dimensional case. Such a property yields selection rules for electric dipole transitions: these cannot be allowed for both types of polarization, E parallel and E perpendicular, to the c -axis. Bassani and Fieschi-Panavicini, and Kamimura and Nakao² assumed that the electric dipole transition responsible for the direct part of the fundamental absorption is allowed for the usual experimental procedure, that is when the electric field is perpendicular to the c -axis. When new experiments had shown the same qualitative absorption spectra for both polarization directions, the simplest explanation was to take spin effects into account. However, these effects act only as a perturbation and one expects that the absorption for $E \parallel c$ should be much weaker than for $E \perp c$. But one can assume that, on the contrary, this electric dipole transition is allowed only for $E \parallel c$ when spin effects are neglected, this taking place between states of opposite parities with respect to σ_h . This would give for actual crystals, that is when the spin-orbit inter-

action is switched on, a stronger absorption for $E \parallel c$ than for $E \perp c$. This assumption is suggested by the small value of the absorption coefficient ($< 1.000 \text{ cm}^{-1}$) above the band edge for $E \perp c$. Such a situation was already considered by Brebner in 1964.³ The present communication deals with experimental results which confirm this second hypothesis.

We measured the absorption for cleaved samples under oblique incidence. The angle of incidence in our experiments could not exceed 24° . The precision of the measurements seems to depend on the sample thickness: a thickness of about 40μ is the most suitable. On Fig. 1 we give the transmission spectra at 13 K for both kinds of polarization, parallel (\parallel) and perpendicular (\perp) to the incidence plane. As can be seen, the transmission coefficient T_{\parallel} is four times smaller than T_{\perp} over a large range of energies above the absorption edge. At 77 K and 300 K we found the same behaviour with the same values of T_{\parallel}/T_{\perp} . At such rather small angles of incidence, the indirect transmission is already noticeable, it corresponds to the absorption for energies below 2.1 eV.

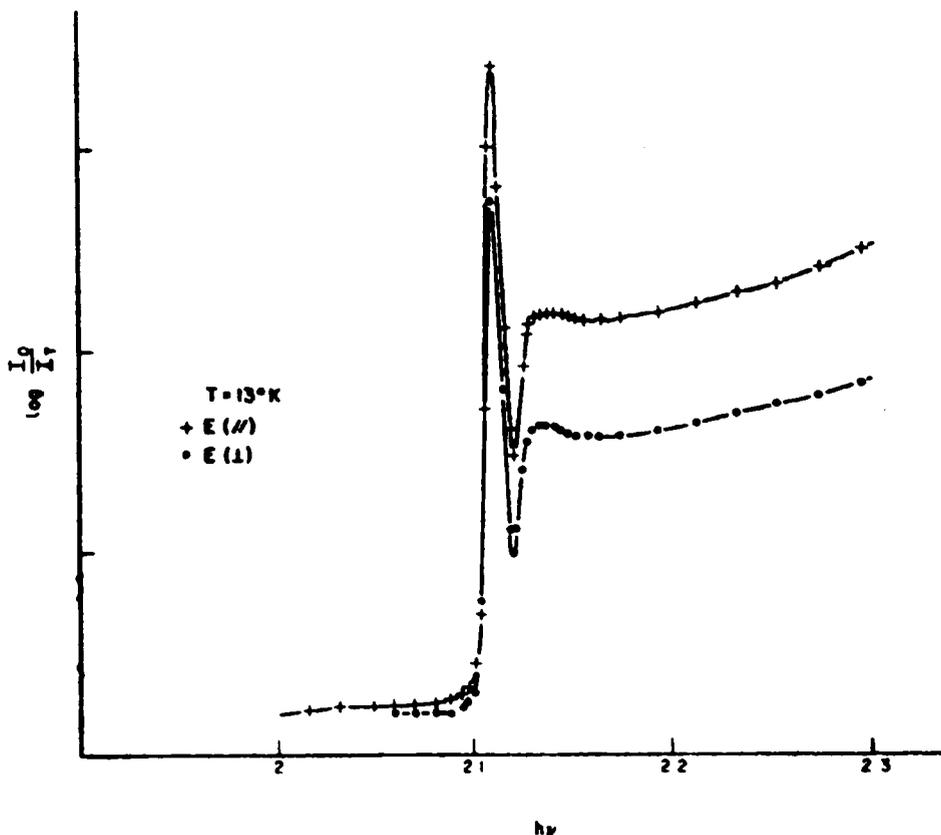


FIG. 1.

The measured values were duly corrected for the polarizing effects of the optical apparatus. GaSe is slightly birefringent. The real and imaginary parts of the refractive index, n_o and k_o for the ordinary ray ($E \perp c$) are well known even within the absorption band.⁴ The real part, n_e of the index of the extraordinary ray ($E \parallel c$) is known only imprecisely: to obtain a value in the region of interest, we extrapolated slightly the values given by Brebner and Deverin.⁵ For instance at 5.700 Å, taking $n_o = 2.7$ and $n_e = 2.5$, we find $k_o = 3.5 \times 10^{-3}$ in accordance with previous results.⁴

The goal of our experiment was the measurement of k_e , the imaginary part of the extraordinary index. With the above values of n_o and n_e , we find for instance at 5.700 Å, $k_e = 58 \times 10^{-3}$. However the overall error of these measurements

is not yet exactly known. Therefore we cannot publish for the time being the complete curves of k_e vs. wavelength. In spite of this, our experiments show clearly that k_e/k_o is in all cases greater than 10, and is furthermore independent of temperature and wavelength over a rather large energy range above the band-edge absorption.

This proves conclusively that at the direct gap, the valence and conduction bands have opposite parities with respect to reflection at the middle plane of each layer when perturbations, such as spin effects or layer stacking in γ modification which prevents this parity from being a good quantum number in actual crystals, are ignored. At the same time, the selection rule for the indirect gap transition in the direct gap predominates over other virtual transitions.

The ideas presented in this communication will be further developed in an article about a new view on the band structure of GaSe to be pub-

lished soon.⁶ We are grateful to MM. Kuhn and Chevy for providing us with GaSe samples and to M. Hulin for helpful discussion.

REFERENCES

1. BASSANI F. and PASTORI PARRAVICINI G., *Nuovo Cim.* **B 50**, 95 (1967).
2. KAMIMURA H. and NAKAO K., *J. Phys. Soc. Japan*, **24**, 1313 (1968).
3. BREBNER J.L., *J. Phys. Chem. Solids*, **25**, 1427 (1964).
4. KURIK M.V., SAVCHUK A.I. and RARENKO I.M., *Optics and Spectroscopy*, **24**, 536 (1967).
5. BREBNER J.L. and DEVERIN J.A., *Helv. Phys. acta.* **38**, 650 (1965).
6. BOURDON A., to be published.

Les mesures d'absorption au voisinage de l'absorption fondamentale directe de GaSe dépendent fortement de l'orientation de la polarisation de la radiation incidente par rapport à l'axe d'anisotropie c du cristal. Cette absorption par $E \parallel c$ est plus importante que pour $E \perp c$. La transition dipolaire électrique est donc permise par $E \parallel c$ quand les effets du spin sont négligés.

MATRIX EFFECT ON THE LINEWIDTH OF THE ${}^3B_{2u}^+ - {}^3B_{1g}^-$ ABSORPTION SPECTRUM OF NAPHTHALENE

H. HAERTEL, F.Z. KHELLADI and R. OSTERTAG

Institut d'Etudes Nucléaires, Service Etat Solide, Algiers, Algeria

Received 20 August 1974

The shape and linewidth of the triplet-triplet absorption of naphthalene in durene and in perdeuterated naphthalene, as well as of naphthalene X-traps, have been analyzed. It is found that the observed lines are lifetime broadened and that relaxation of the superexcited triplet state is intra- and intermolecular

1. Introduction

Triplet-triplet absorption experiments on naphthalene have, in the past, been done mainly in order to obtain the energy and symmetry of the higher triplet states. In most cases the molecules were incorporated in a glassy solution [1-6], but the spectra in crystalline matrices have also been reported [7]. The width and even the number of the observed lines depend on the matrix chosen. In 3-methyl-pentane glassy solution the lines are, for example, narrow and Pavlopoulos [4] identified 7 vibronic satellites of the ${}^3B_{2u}^+ - {}^3B_{1g}^-$ transition, whereas in hexamethyl benzene only the most intense satellite was found by Craig and Fisher [7].

From a more detailed study of the shape and width of the lines of the T-T absorption spectrum presented in this paper it is learned that the influence of the matrix is mainly via its electronic levels which are constituents of an additional and effective intermolecular relaxation channel for the ${}^3B_{1g}^-$ state.

The systems studied are naphthalene in durene, naphthalene in perdeuterated naphthalene and naphthalene X-traps due to quinoxaline guest molecules.

2. Experimental

The crystals* grown from the melt and containing

* Courtesy of the Crystal Laboratory of the Institute of Physics, University of Stuttgart, Germany.

1% of guest molecules are mounted in an immersion cryostat. The metastable triplets are created by illuminating the crystal with the UV part of the light of a 1000 W high pressure mercury lamp. A 75 W iodine lamp is used for taking the T-T absorption spectrum. The spectrometer is a Spex 1704.

By means of a computer program the observed spectra are normalized to the same integrated intensity and are plotted as a function of energy together with a simulated spectrum. The latter is the superposition of either lorentzian or gaussian lines, the halfwidths and amplitudes of which are determined by a least squares fit to the experimental data.

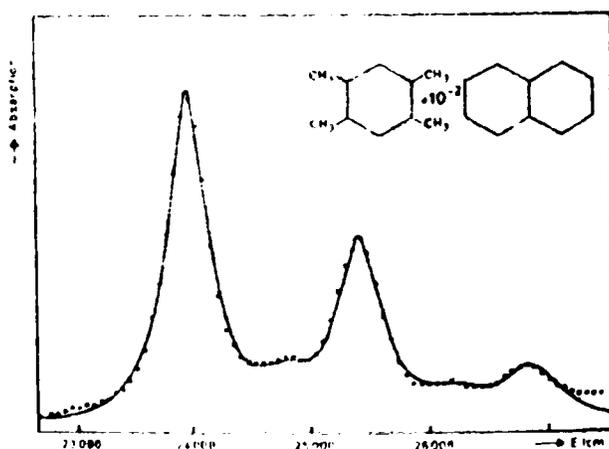


Fig. 1. Triplet-triplet absorption of naphthalene in durene matrix (defect concentration 1%, $T = 1.5$ K). Points: experimental; curves: fitted to experiment by superposition of lorentzian lines.

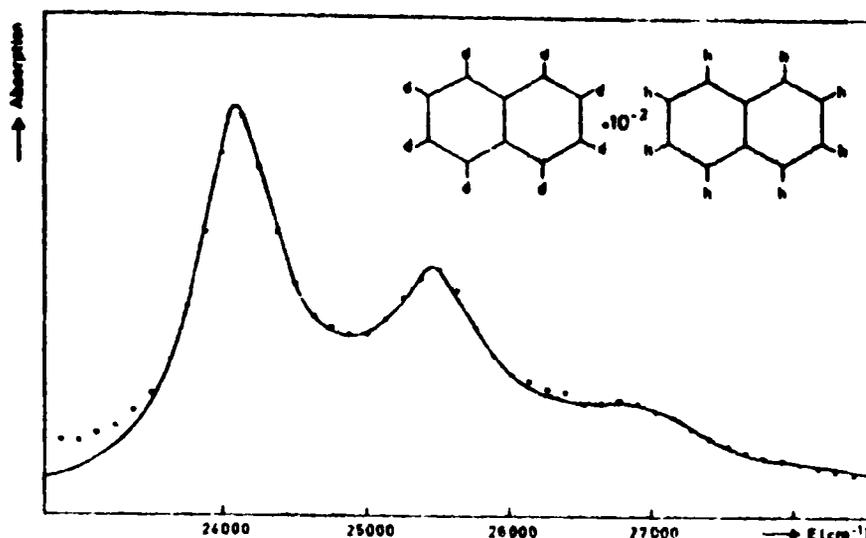


Fig. 2. Triplet-triplet absorption of naphthalene in perdeuterated naphthalene (defect concentration 1%, $T = 1.5$ K). Points: experimental, curves: fitted to experiment.

3. Results

The spectra measured at 1.5 K and the simulated spectra of the three systems studied are shown in figs. 1-3. All numerical results quoted are parameters of the simulated spectra actually coinciding with the experimental ones and have thus been subject to a least squares fit to the whole spectrum.

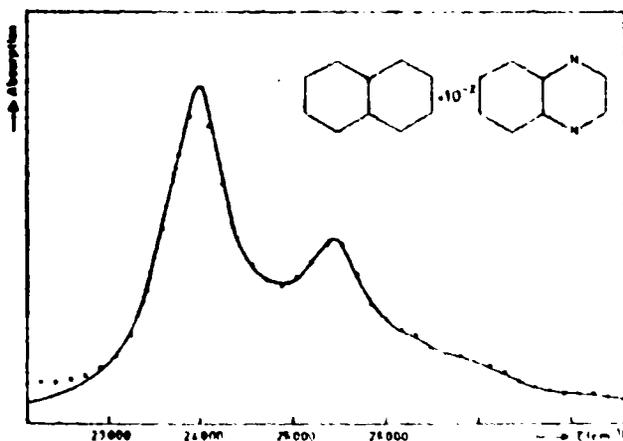


Fig. 3. Triplet-triplet absorption of X-traps due to presence of 1% quinoxaline in naphthalene ($T = 1.5$ K). Points: experimental, curves: fitted to experiment.

3.1. Vibrational analysis

The energies of the purely electronic absorption line ${}^3B_{2u}^+ - {}^3B_{1g}^-$ and its vibrational satellites are given in table 1. There is a very selective coupling to two fundamentals only, named a and b. Within the experimental error there is no anharmonicity of the intramolecular vibrations of the ${}^3B_{1g}^-$ state. This analysis is strongly supported by the observed relative intensities, S , of the overtones, which can also be calculated from those of the fundamentals, using the displaced oscillator model [8]:

Table 1
Vibrational analysis of the ${}^3B_{2u}^+ - {}^3B_{1g}^-$ transition of naphthalene (energies in cm^{-1} , energies of satellites relative to 0-0)

Line	Nh_B/durene	X-traps (quinoxaline/ Nh_B)	Nh_B/Nd_B
0-0	23960 ± 10	23970 ± 20	24110 ± 20
a	825 ± 50	$820 \pm 70^{a)}$	$795 \pm 70^{a)}$
b	1430 ± 30	1490 ± 50	1430 ± 50
a + b	2220 ± 50	$2210 \pm 70^{a)}$	$2225 \pm 70^{a)}$
2b	2850 ± 50	2950 ± 100	2950 ± 100
3b		4360 ± 150	4180 ± 150

^{a)} These lines are necessary for a good fit but do not appear as a shoulder.

Table 2
Relative intensities of the vibrational satellites of the ${}^3B_{2u}^+ \rightarrow {}^3B_{1g}^-$ transition

Line	Nh ₈ /durene	X-traps (quinoxaline/Nh ₈)	Nh ₈ /Nd ₈
0-0	1	1	1
a	0.08 ± 10%	0.09 ± 20% ^{a)}	0.12 ± 20% ^{a)}
b	0.53 ± 10%	0.47 ± 10%	0.43 ± 10%
a + b	0.06 ± 10%	0.08 ± 20% ^{a)}	0.06 ± 20% ^{a)}
2b	0.12 ± 20%	0.08 ± 20%	0.10 ± 20%
3b	not measured	0.04 ± 20%	0.03 ± 20%

a) These lines are necessary for a good fit but do not appear as a shoulder.

$$S_{a+b} = S_a S_b,$$

$$S_{2a} = 0.5 S_a^2,$$

as table 2 shows.

Comparison of the energy of the fundamentals a and b of the ${}^3B_{1g}^-$ state to those of the ground state A_g^- and the ${}^3B_{2u}^+$ state (table 3) shows that b is the well-known C stretching mode [9] shifted towards the blue. Whether a corresponds, however, to the 512 cm⁻¹ skeletal distortion mode (ground state) is uncertain because of its important increase in energy. Apart from this the vibrational structure of the spectra is quite similar to the one observed in fluorescence, phosphorescence and one-photon absorption experiments.

3.2. Shape and width of the absorption lines

It is found that the spectra consist of homogeneously

Table 3
Energy of the A_g^- intramolecular vibrations a and b seen predominantly in the optical spectra for some electronic states of naphthalene in cm⁻¹

Vibration	A_g^- ground state [11]	${}^3B_{2u}^+$ state [10] (21170 cm ⁻¹)	${}^3B_{1g}^-$ state ^{a)} (45300 cm ⁻¹)
a	512	490	825
b	1383	1360	1430

a) In durene matrix

Table 4
Halfwidth of the lines of the ${}^3B_{2u}^+ \rightarrow {}^3B_{1g}^-$ absorption spectrum in cm⁻¹

Line	Nh ₈ /durene	X-traps (quinoxaline/Nh ₈)	Nh ₈ /Nd ₈
0-0	420 ± 20	800 ± 50	730 ± 50
a	460 ± 50	800 ± 100 ^{a)}	750 ± 100 ^{a)}
b	430 ± 20	800 ± 50	850 ± 50
a + b	510 ± 50	1180 ± 100 ^{a)}	1110 ± 100 ^{a)}
2b	600 ± 50	1150 ± 100	1160 ± 100
3b	not measured	1360 ± 100	1600 ± 100

a) These lines are necessary for a good fit but do not appear as a shoulder.

broadened lines as all of them are well described by a mere superposition of lorentzian lines. The width of a line, therefore, gives directly the lifetime of the corresponding final state (the initial state ${}^3B_{2u}^+$ is known to be sharp [10])

In table 4 the widths of the purely electronic and the electronic-vibronic transitions have been collected. From this table we have a lifetime of the ${}^3B_{1g}^-$ state varying from 8.6×10^{-14} s (in durene matrix) to 4.5×10^{-14} s (in naphthalene matrix). Vibronically excited ${}^3B_{1g}^-$ states have a somewhat shorter lifetime in durene matrix, and a considerably shorter one in naphthalene matrix.

The matrix effects are thus twofold: (a) variation of the relaxation rate for the ${}^3B_{1g}^-$ state itself, (b) variation of the effectiveness of additional relaxation for states bearing also vibrational excitation.

4. Discussion

We will concentrate here on two questions:

- Why does the width of the ${}^3B_{1g}^-$ state depend on the matrix?
- Why does the additional broadening of the vibrationally excited ${}^3B_{1g}^-$ states depend on the matrix?

The effect of the matrix on the lifetime of a guest molecule state can in general be

- via modification of the intramolecular vibrations of the guest molecule;
- via solvent shifts of its electronic states;

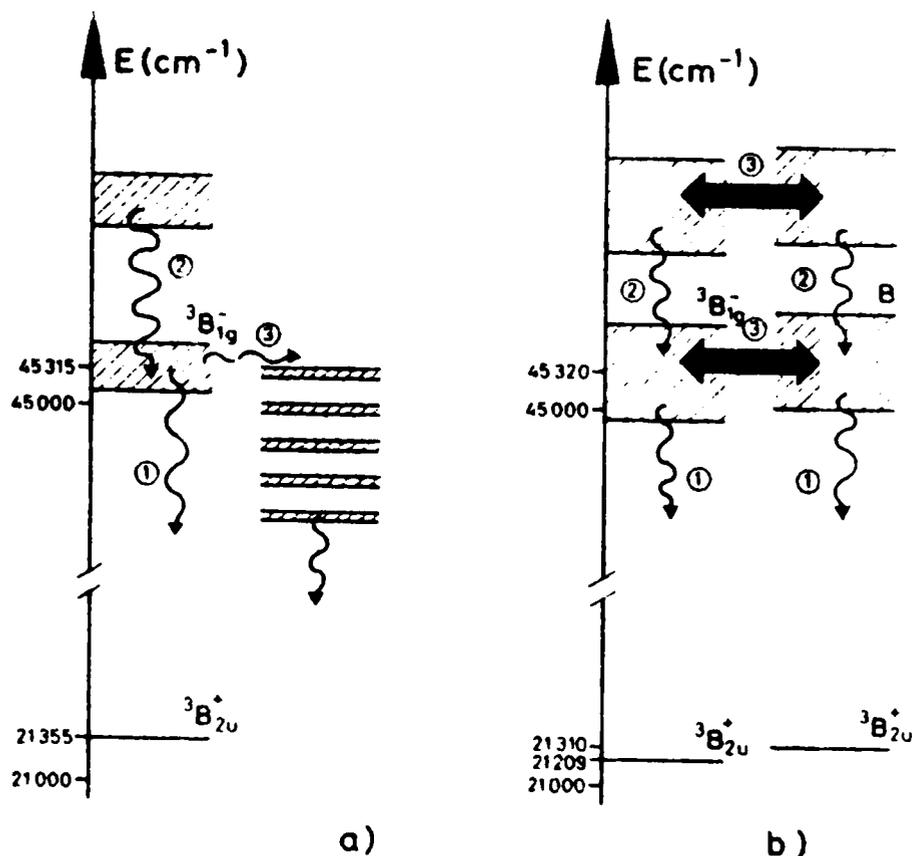


Fig. 4. Relaxation channels for naphthalene in durene (a) and naphthalene in perdeuterated naphthalene (b). (1), intramolecular relaxation of the ${}^3B_{1g}^-$ state, (2), intramolecular relaxation of vibronic states of ${}^3B_{1g}^-$, (3), excitation transfer to the matrix (small rate for (a) because of Frank-Condon factors). The energy of the ${}^3B_{2u}^+$ state has been taken from ref. [11]

(3) by supplying matrix states which participate in relaxation processes.

From the results of section 3.1 as well as from the work on fluorescence and phosphorescence spectra [11] it is known that there is only a very small influence of the matrix on the intramolecular vibrations seen in these spectra. The influence on the more energetic C-H vibrations is certainly not greater. As to (2), the observed solvent shifts of the T-T absorption spectra are small compared to the overall energy to be dissipated. The only contribution to the relaxation rate capable of doubling it when passing from one matrix to another is thus the third one.

In fig. 4 we have plotted matrix states near the ${}^3B_{1g}^-$ state of the impurity. Obviously for naphthalene matrices (fig. 4b) we have a ${}^3B_{1g}^-$ state very close to that of the guest molecule, whereas for durene matrix (fig.

4a) the presence of such a state of the same multiplicity, same orbital symmetry and same configurational symmetry is unlikely (from phosphorescence work [11]) it is known that naphthalene in durene represents a deep trap, 5500 cm^{-1}). We thus have here one system with important guest molecule-matrix coupling and a second with weak coupling of the electronic states of the guest molecule and of the matrix.

Our results for naphthalene in durene matrix, therefore give an approximate value (upper limit) of the intramolecular relaxation rate. This is the same for the ${}^3B_{1g}^-$ state itself and its fundamentals. There is additional broadening for the overtones only, which is consequently attributed to relaxation within the ${}^3B_{1g}^-$ system.

Using this first order intramolecular relaxation rate for naphthalene and assuming the same difference in energy between matrix and impurity levels as for the

$^3B_{2u}^+$ state, we have a considerable overlap of the impurity and matrix $^3B_{1g}^-$ states (see fig. 4b). Thus the idea of a well localized excitation is no longer valid. The triplet is shared between the impurity and its next nearest neighbours. Thus it profits from their relaxation channels too. As impurity and matrix molecules are essentially identical their intramolecular relaxation rates are the same. We thus obtain a better estimate for the latter: if the excitation is shared by the impurity and its four next nearest neighbours in the *ab*-plane as it is in the case of triplets, we have for the intrinsic width of the $^3B_{1g}^-$ state 160 cm^{-1} , and for the additional broadening of the overtone levels about 80 cm^{-1} . The latter value is in agreement with the experimental value for naphthalene in durene matrix which represents approximately the case of the isolated molecule. On the other hand even in durene matrix the relaxation of the $^3B_{1g}^-$ state of naphthalene is thus still partly intermolecular. There should be matrices where the T-T absorption spectra consist of even sharper lines permitting thus an improved study of its vibrational structure.

So the matrix effect on the width of the $^3B_{1g}^-$ state itself, as well as on the additional broadening of its vibronic levels, can be explained by taking account of the matrix states which give rise to a different extent of delocalization of the excitation.

Acknowledgement

The hospitality and encouraging interest in this work of Professor Y. Mentalecheta is gratefully acknowledged. We should like to thank Dr. M. Schwoerer (University of Stuttgart) for inspiring this work and for helpful discussions.

References

- [1] M.A. El-Sayed and T. Pavlopoulos, *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 834.
- [2] W.H. Melhuish, *J. Chem. Phys.* **50** (1966) 2779.
- [3] D. Lavalette, *Chem. Phys. Letters* **3** (1969) 67.
- [4] T. Pavlopoulos, *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 4230.
- [5] R. Astier and Y.H. Meyer, *Chem. Phys. Letters* **11** (1971) 523.
- [6] Y.H. Meyer, R. Astier and J.M. Leclercq, *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 801.
- [7] D.P. Craig and G. Fischer, *Trans. Faraday Soc.* **63** (1967) 530.
- [8] M.H.L. Price, in: *Phonons*, ed. R.W.H. Stevenson (Oliver and Boyd, London, 1966).
- [9] E.R. Lippincott and E.J. O'Reilly, *J. Chem. Phys.* **23** (1955) 238.
- [10] P. Avakian and E. Abramson, *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 821.
- [11] H. Port and H.C. Wolf, *Z. Naturforsch.* **23a** (1968) 315.