



HAL
open science

Fission vibron-2 particules et profils d'absorption optique des cristaux moléculaires

B. Dagorret, M. Orrit, P. Kottis

► **To cite this version:**

B. Dagorret, M. Orrit, P. Kottis. Fission vibron-2 particules et profils d'absorption optique des cristaux moléculaires. *Journal de Physique*, 1985, 46 (3), pp.365-377. 10.1051/jphys:01985004603036500 . jpa-00209976

HAL Id: jpa-00209976

<https://hal.science/jpa-00209976>

Submitted on 4 Feb 2008

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

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

Classification

Physics Abstracts

78.20B — 78.30J — 78.40H — 78.90

Fission vibron-2 particules et profils d'absorption optique des cristaux moléculaires

B. Dagorret, M. Orrit et P. Kottis

Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne, Université de Bordeaux I et C.N.R.S. (*),
33405 Talence, France

(Reçu le 19 juillet 1984, révisé le 24 octobre, accepté le 14 novembre 1984)

Résumé. — Nous expliquons les continua d'absorption observés sur les spectres des cristaux moléculaires en faisant appel au couplage de l'état collectif excité optiquement (vibron) aux états à 2 particules (excitation électronique + vibration intramoléculaire). Le réseau est supposé parfait et rigide. Le système vibron-2 particules est décrit par l'hamiltonien de Rashba où le couplage aux vibrations peut être linéaire ou quadratique. Dans le cas où les interactions d'échange intermoléculaires sont faibles devant la fréquence de vibration, nous proposons un calcul exact de l'absorption optique du système en tenant compte complètement des deux formes de couplage vibronique. Les calculs numériques effectués sur trois types de réseaux simples permettent : (i) d'étudier les effets respectifs des deux termes de couplage sur la forme des profils d'absorption ; (ii) de comprendre les très fortes largeurs spectrales du vibron et des seuils d'absorption abrupts qui leur sont associés. La comparaison avec les spectres expérimentaux enregistrés au laboratoire montre que la fission vibronique peut être la voie dominante de relaxation de l'énergie lumineuse absorbée par le cristal.

Abstract. — We account for the absorption continua, observed in the spectra of molecular crystals, by analysing the coupling of the optically excited collective state (the vibron) to the continuum of 2-particle states (one exciton and one intramolecular vibration). We assume the lattice to be rigid. The system : vibron + 2-particle states is described by a Rashba Hamiltonian, including linear and quadratic vibronic couplings. In the adiabatic case, where electronic intermolecular exchange interactions are small compared to the intramolecular vibration energy, we propose an exact derivation of the optical absorption, including complete effects of both linear and quadratic vibronic couplings of any amplitude. Numerical calculations, performed for three types (3D, 2D, 1D) of simple lattices, allowed us : (i) to investigate respective linear and quadratic effects on the absorption profile ; (ii) to account, by strong fission mechanisms, for stepwise absorption thresholds and broad vibronic resonances characterizing subpicosecond lifetimes. Comparison with experimental data recorded in our laboratory show that fission may be the dominant relaxation channel of the absorbed energy.

1. Introduction.

Les spectres d'émission et d'absorption des molécules en phase gazeuse montrent des raies fines séparées par les fréquences des vibrations intramoléculaires. Dans le cadre de validité de l'approximation Born-Oppenheimer [1], ces résultats s'interprètent facilement en termes de transitions entre états vibroniques des molécules : dans un état vibronique la molécule se trouve excitée à la fois électroniquement et vibrationnellement par absorption d'un photon. Par exemple, des transitions (0- n) pourront avoir lieu depuis l'état électronique et vibrationnel fondamental vers

un état électroniquement excité comprenant n quanta de vibration d'un mode donné.

Lorsque l'on considère ces mêmes molécules en phase condensée cristalline, tandis que la fluorescence du cristal à basse température est encore composée de raies fines, les spectres d'absorption changent radicalement : même à basse température on observe des pics fortement élargis et des continua d'absorption dans bon nombre de cristaux organiques aromatiques. Un cas typique est celui de la région vibronique associée au premier singulet du cristal d'anthracène auquel nos calculs pourront servir de modèle pour l'interprétation de ses principales structures vibroniques [2] (cf. Appendice B). Toute explication de la transformation du spectre d'absorption entre les phases gazeuse et cristalline doit faire appel aux inter-

(*) L.A. 283.

actions intermoléculaires : nous verrons que les interactions de résonance bimoléculaires purement électroniques suffisent à créer une nouvelle voie de relaxation par fission de l'état optiquement préparé. Ce nouveau canal, qui peut dominer les processus de relaxation radiatifs et intramoléculaires, contribue pour une grande part à expliquer les élargissements observés.

Dans cet article nous étudions les spectres d'absorption vibronique de cristaux moléculaires modèles. Ces spectres d'absorption sont dus à la création simultanée d'un exciton électronique et d'une ou plusieurs vibrations intramoléculaires. Contrairement aux états vibroniques de la molécule, ceux du cristal ne peuvent pas être écrits comme un produit Born-Oppenheimer d'états électroniques et vibrationnels car les différences d'énergie entre états excitoniques ne sont en général pas très grandes devant les énergies de couplage exciton-vibration. Ce couplage peut être local ou non local et nous ferons les simplifications suivantes :

i) le couplage local entre mouvements électroniques et nucléaires sera traité à l'aide de l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer. Dans l'approximation harmonique, le potentiel de vibration nucléaire sera décrit par deux paramètres, la position d'équilibre de l'oscillateur et sa fréquence de vibration, lesquels peuvent être modifiés lors d'une transition électronique ;

ii) nous supposons que l'exciton électronique est couplé à un mode de vibration unique, lequel est intramoléculaire. Ce mode de vibration ne sera pas couplé à d'autres modes différents (en particulier à des modes de vibration intermoléculaires, ce qui nous permettra de supposer les cristaux parfaitement rigides).

Moyennant ces approximations on peut écrire le hamiltonien d'un cristal pur sous la forme

$$H = \sum_n H_n + \sum_{n,m} H_{n,m} \quad (1)$$

avec, en unités $\hbar = 1$ et dans un formalisme de seconde quantification [3, 4]

$$H_n = \omega_{10} B_n^+ B_n + \Omega_0 b_n^+ b_n + \left\{ \xi(\Omega_0 + \Delta\Omega)(b_n^+ + b_n) + \frac{\Delta\Omega}{2} \left(1 + \frac{\Delta\Omega}{2\Omega_0} \right) (b_n^+ + b_n)^2 \right\} B_n^+ B_n \quad (2)$$

$$H_{n,m} = I_{n,m} b_n^+ b_m + J_{n,m} B_n^+ B_m + H_{n,m}^{\text{résid.}} \quad (3)$$

On note ω_{10} et B_n^+ (Ω_0 et b_n^+) respectivement l'énergie et l'opérateur boson de création d'une excitation électronique (vibrationnelle) sur la molécule n . La quantité $\Delta\Omega$ désigne la variation de fréquence des oscillations nucléaires lors du passage de l'état électronique fondamental à l'état excité, tandis que ξ est lié au déplacement linéaire du potentiel Born-Oppenheimer de vibration ($E_{F.C.} = \xi^2 \Omega_0$ où $E_{F.C.}$ est l'énergie de Franck-Condon de la transition vibronique). Le

terme $J_{m,n}$ (resp. $I_{m,n}$) désigne l'amplitude d'échange résonnant d'excitation électronique (resp. vibrationnelle) entre les molécules m et n et ne dépend que de leur distance. Pour la plupart des vibrations intramoléculaires le terme $I_{m,n}$ est négligeable devant $J_{m,n}$: la largeur de la bande excitonique liée aux excitations vibrationnelles est de quelques cm^{-1} pour les principaux modes de vibration de la molécule d'anthracène, alors que celle de la bande du premier exciton singulet est de l'ordre de 500 cm^{-1} . On a regroupé dans $H_{m,n}^{\text{résid.}}$ tous les termes d'interaction exciton vibration entre molécules différentes.

Dans le cas des cristaux moléculaires les forces de liaison sont faibles devant les forces intramoléculaires et l'on peut s'attendre à ce que $H_{m,n}^{\text{résid.}}$ soit beaucoup plus petit que les autres termes d'échange intermoléculaire.

Malgré la forme simple de H , la dynamique du problème reste complexe par suite de la coexistence, avec des amplitudes comparables, des termes de dispersion et des interactions à trois et quatre particules. Cependant, des cas limites peuvent être discutés en fonction des trois paramètres Ω_0 , $\Delta\Omega$, $E_{F.C.}$ et de la largeur de bande totale \mathcal{L} des états collectifs électroniques et vibrationnels libres :

i) $\mathcal{L} \gg E_{F.C.}$, $\Delta\Omega$: les excitons électronique et vibrationnel sont quasi libres, l'état de vibration des noyaux étant pratiquement l'état vibrationnel fondamental. Pour $\Delta\Omega = 0$, un développement des termes d'échange en puissances de ξ^2 décrira une diffusion de l'exciton sur les vibrations, avec créations ou annihilations réelles ou virtuelles de vibrations suivant que $\mathcal{L} > \Omega_0$ ou $\mathcal{L} < \Omega_0$ respectivement.

ii) $E_{F.C.}(\Delta\Omega) > \mathcal{L} \gg \Omega_0$: l'exciton électronique est autopiégé dans un réseau déformé [5]. L'interaction avec les vibrations est suffisamment forte pour habiller l'exciton électronique d'un nuage de vibrations. Ce cas est plus fréquent dans les cristaux inorganiques et rappelle le cas du petit polaron en physique du solide.

iii) $\Omega_0 \gg \mathcal{L}$: c'est le cas typique des cristaux moléculaires où les interactions entre molécules sont faibles. On s'attend alors à trouver les spectres vibroniques de la molécule isolée. En fait, le milieu cristallin introduit des effets collectifs cohérents, qualitativement nouveaux par rapport à la molécule isolée et, en toute rigueur la correspondance n'a lieu que pour le cas trivial $H_{n,m} = 0$.

C'est ce dernier cas limite ($\Omega_0 \gg \mathcal{L}$) qui va nous intéresser ici et nous commençons par rappeler de quelle manière il a été abordé dans la littérature. Les premières analyses spectrales de l'absorption optique des cristaux moléculaires ont été directement inspirées des états vibroniques moléculaires : à chaque état vibronique moléculaire on associe un exciton vibronique (vibron) engendré par la délocalisation de l'exciton vibronique dans le cristal [6]. Le modèle du vibron prévoit, pour le spectre d'absorption, une série de pics fins correspondant à la résonance du photon incident avec les vibrons comportant 0, 1, 2 etc.

vibrations. Ce modèle laissait inexplicables les forts élargissements des pics vibroniques et les continua d'absorption observés. Néanmoins, ce schéma très simple reste toujours en faveur car il prévoit correctement les positions et intensités des pics d'absorption, quand ils existent, pour $\xi \ll E_{F.C.}, \Delta\Omega$. La raison de ce succès doit être recherchée dans le mécanisme du processus d'absorption : l'état transitoire créé lors de l'absorption du photon est le vibron et le caractère résonnant de cette étape se retrouvera souvent dans les spectres d'absorption. Après les travaux de Merrifield [7] et de Suna [8], Rashba introduit le couplage du vibron aux états à 2 particules pour expliquer les continua d'absorption [3, 4]. Dans un état à 2 particules, les excitations électronique et vibrationnelle sont sur des molécules différentes. En raison du grand nombre de configurations 2 particules possibles et de leur quasi-dégénérescence avec l'énergie du vibron, ces états forment un continuum d'états non radiants accessible par fission à l'exciton vibronique. Rashba étudia de façon détaillée les mécanismes de couplage aux vibrations. Par la suite, Davydov présenta une série de calculs perturbatifs de l'absorption vibronique pour divers cas limites de couplage aux vibrations, ainsi qu'une étude approchée de la dynamique du vibron pour des paramètres $\Delta\Omega \ll \Omega_0$ et ξ^2 quelconques [9, 10].

Malgré ces différentes contributions le problème reste complexe et délicat. Le but du présent article est double :

i) généraliser et unifier dans un formalisme aussi simple que possible ces différentes approches. Ceci nous amènera à faire l'hypothèse forte $\xi \ll \Omega_0$ à l'intérieur de laquelle toutefois le traitement sera exact ;

ii) établir, dans le cas de réseaux simples, mais plus généraux que ceux de la littérature [4, 9], où nous pouvons négliger $H_{m,n}^{résid.}$, une expression exacte de l'absorption optique du cristal. Des calculs numériques détaillés effectués sur des réseaux modèles sont présentés; ils permettent de discuter les différents types de courbes d'absorption en fonction des deux paramètres de couplage ξ^2 et $\Delta\Omega$ a priori quelconques.

Ces deux points font l'objet respectivement des sections 2 et 3 de cet article.

2. Discussion de la dynamique vibron-2 particules.

2.1 RENORMALISATION DES EXCITATIONS PAR LE COUPLAGE LOCAL. —

En première étape de l'étude de l'absorption optique du cristal, nous définissons de nouvelles excitations électroniques et vibrationnelles habillées par leur couplage local. Ces excitations électroniques et vibrationnelles sont décrites respectivement par les opérateurs boson de création et d'annihilation (\tilde{B}^+, \tilde{B}) et (\tilde{b}^+, \tilde{b}) liés aux opérateurs précédents par une transformation canonique (cf. Appendice A). Cette transformation permet d'écrire

l'hamiltonien local (2) sous la forme diagonale

$$H_n = (\Omega_0 + \Delta\Omega \tilde{B}_n^+ \tilde{B}_n) \tilde{b}_n^+ \tilde{b}_n + \left(\omega_{10} + \frac{\Delta\Omega}{2} - E_{F.C.} \right) \tilde{B}_n^+ \tilde{B}_n \quad (4)$$

qui décrit des vibrations intramoléculaires, de fréquence variable suivant l'état électronique de la molécule, associées à des excitations électroniques dont l'énergie est stabilisée de $\frac{\Delta\Omega}{2} - E_{F.C.}$ par rapport aux excitations électroniques de (2) ⁽¹⁾. Nous posons $\tilde{\omega}_{10} = \omega_{10} + \frac{\Delta\Omega}{2} - E_{F.C.}$.

Notons que le passage de (2) à (4) au moyen de cette transformation ne fait intervenir aucune approximation.

2.2 INTERACTIONS ENTRE MOLÉCULES.

2.2.1 Position du problème. —

L'application de la transformation canonique au terme d'échange $H_{n,m}$ crée un problème extrêmement compliqué pour les raisons suivantes :

i) on ne connaît pas la forme exacte de $H_{n,m}^{résid.}$ dans le cas général ;

ii) à cause du couplage local entre excitations électroniques et vibrationnelles, les termes d'échanges résonnant $J_{m,n} B_m^+ B_n$ et $I_{m,n} b_m^+ b_n$ prennent une forme beaucoup plus complexe faisant intervenir des créations et annihilations d'une ou plusieurs vibrations.

Nous sommes dès lors confrontés à un problème à n particules que nous ne savons pas résoudre rigoureusement. Cependant, si la fréquence de vibration Ω_0 est beaucoup plus grande que les autres paramètres de couplage du système exciton-vibrations, il est possible de négliger les termes qui ne conservent pas le nombre de vibrations. Ceci rend les différents sous-espaces à n vibrations disjoints deux à deux, et nous permet de traiter le problème de la photodynamique du cristal séparément dans chacun de ces sous-espaces en fonction de l'énergie disponible dans le système.

Nous reviendrons dans la conclusion de cet article sur les cas où cette séparation ne peut pas être effectuée et les traitements qui s'y rapportent.

2.2.2 Restriction dynamique à deux particules. —

Nous nous proposons d'étudier dans la suite de ce travail la dynamique du sous-espace à une vibration. Sans faire d'hypothèse sur la forme du couplage vibronique non local $H_{n,m}^{résid.}$, nous pouvons écrire l'échange intermoléculaire $H_{n,m}$ en termes d'excitations habillées et dans le cadre de la restriction à 2 particules,

⁽¹⁾ Note : L'énergie $\frac{\Delta\Omega}{2}$ rend compte de la modification du demi-quantum de vibration de l'état vibrationnel fondamental lors du passage électronique fondamental \rightarrow excité.

sous la forme [3, 4] :

$$\begin{aligned}
 H_{n,m} = & J_{n,m} \tilde{b}_n^+ \tilde{b}_m + \tilde{\gamma}_{n,m} \tilde{B}_n^+ \tilde{B}_m + \\
 & + K_{n,m} \tilde{B}_m^+ \tilde{b}_n^+ \tilde{B}_n \tilde{b}_m + L_{m,n} \tilde{B}_m^+ \tilde{b}_n^+ \tilde{B}_m \tilde{b}_n \\
 & + M_{m,n} \tilde{B}_m^+ \tilde{b}_m^+ \tilde{B}_n \tilde{b}_n + R_{n,m} \tilde{B}_n^+ (\tilde{b}_m^+ \tilde{b}_n + \tilde{b}_n^+ \tilde{b}_m) \tilde{B}_n \\
 & + S_{n,m} \tilde{b}_n^+ (\tilde{B}_m^+ \tilde{B}_n + \tilde{B}_n^+ \tilde{B}_m) \tilde{b}_n .
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

En effet, cette écriture tient compte de tous les processus possibles d'échange intermoléculaire à deux particules conservant le nombre d'excitations. La forme explicite des termes d'énergie de (5) en fonction des amplitudes d'échange d'excitations libres n'est connue que si l'on effectue la transformation canonique sur (3).

Nous pouvons interpréter les différents termes de $H_{n,m}$ à l'aide des diagrammes de la figure 1 :

i) $J_{m,n}$ et $\tilde{\gamma}_{m,n}$ sont les nouvelles énergies associées à l'échange d'excitation vibrationnelle et électronique entre les molécules m et n : elles seront à l'origine de la dispersion des états collectifs du cristal associés aux nouvelles excitations habillées.

ii) $M_{n,m}$ est lié au passage simultané des excitations électronique et vibrationnelle d'une molécule à une autre, $K_{n,m}$ est l'énergie associée à l'échange d'une excitation électronique et d'une vibration entre deux sites. $L_{m,n}$ peut être interprété comme une correction de l'énergie de l'excitation électronique due au couplage avec une vibration se trouvant sur une autre molécule ($L_{m,n}$ provient de $H_{m,n}^{\text{résid.}}$).

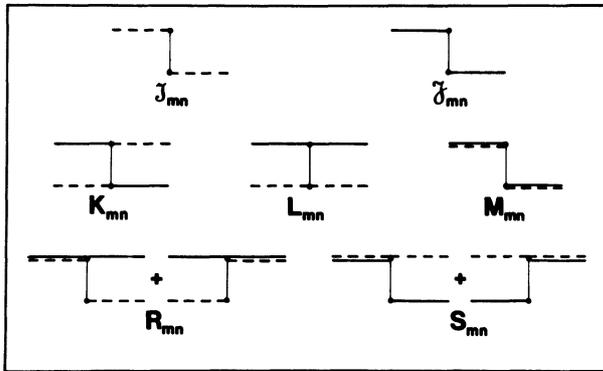


Fig. 1. — Diagrammes d'interaction à deux molécules. Le propagateur de l'excitation électronique est représenté par un trait plein et celui de la vibration intramoléculaire par un trait discontinu. Sur chaque diagramme on a figuré l'état de la molécule m (respectivement n) sur la ligne supérieure (respectivement inférieure) avant et après l'interaction. On reconnaîtra les termes de dispersion J , $\tilde{\gamma}$ et M , le terme d'échange K , la stabilisation L et les mécanismes de fission-fusion R et S discutés dans le texte.

[Two-molecule interaction diagrams. The full (resp. dashed) line stands for the electronic excitation (resp. intramolecular vibration) propagator. The state of molecule m (resp. n) is shown in the upper (resp. lower) part of every diagram before and after the interaction. The figure shows the dispersion terms J , $\tilde{\gamma}$ and M , the exchange term K , the stabilization term L , and fission-fusion mechanisms R and S as discussed in the text.]

iii) Finalement, $S_{m,n}$ et $R_{m,n}$ sont liés à des mécanismes de fusion-fission respectivement par saut de l'excitation électronique et vibrationnelle.

2.2.3 Absorption optique liée à la dynamique à 2 particules. — Nous proposons dans la suite un traitement rigoureux de l'absorption optique d'un système dont la dynamique est gouvernée par les opérateurs hamiltoniens (4) et (5).

a) Bases de calcul : états radiants et non radiants.

L'état le plus général du cristal (une excitation électronique sur la molécule m et une excitation vibrationnelle sur la molécule n) est représenté par le ket

$$|m, n\rangle = \tilde{B}_m^+ \tilde{b}_n^+ |0\rangle \tag{6}$$

où $|0\rangle$ est l'état fondamental (vide d'excitations) du système. Les relations de commutation des opérateurs \tilde{B} , \tilde{B}^+ d'une part et \tilde{b} , \tilde{b}^+ d'autre part assurent l'orthonormalité des états $|m, n\rangle$. Si $m = n$, le ket (6) décrit l'état vibronique moléculaire excité. Lorsque $m \neq n$, (6) est appelé « état à 2 particules ». Le cristal étant invariant par translation (par hypothèse), nous pouvons introduire la représentation « délocalisée » équivalente à (6) :

$$|k, k'\rangle = \frac{1}{N} \sum_{m,n} e^{ikm} e^{ik'n} |m, n\rangle \tag{7}$$

définie à partir des états localisés en notant N le nombre de mailles du cristal.

L'état matériel préparé lors de l'absorption d'un photon (\mathbf{q} ; $\omega = c|\mathbf{q}|$) est l'état collectif de moment \mathbf{q} associé à l'excitation vibronique $|n, n\rangle$. On peut montrer par ailleurs que si les moments dipolaires de transition des molécules ne dépendent que des coordonnées nucléaires locales, les états à 2 particules ne sont pas couplés au rayonnement. Ceci nous suggère de séparer l'espace des états (6) ou (7) du cristal en deux sous-espaces constitués de l'état vibronique collectif (vibron) de quasi-impulsion \mathbf{q}

$$|q\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{iqn} |n, n\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k |k, q-k\rangle \tag{8}$$

pour l'un, et des états à 2 particules $|m, n\rangle$ ($m \neq n$) pour l'autre. Il sera souvent plus pratique d'étudier la dynamique propre de ce dernier sous-espace d'états non radiants à l'aide de la base de calcul des états à 2 particules « semi délocalisés » de moment total \mathbf{q} [11] :

$$|qr\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{iqn} |n, n+r\rangle; r \neq 0 \tag{9}$$

r étant la distance $m - n$ entre les deux excitations.

L'intérêt principal des kets $|q\rangle$ et $|qr\rangle$ est qu'ils font apparaître le moment total des quasi-particules du système exciton-vibration et que celui-ci est

conservé par l'hamiltonien. Par conséquent, la dynamique de l'excitation du cristal induite par un photon (\mathbf{q} ; $\omega = c|\mathbf{q}|$) peut être décrite, sans restriction supplémentaire, par un hamiltonien réduit n'agissant que sur les états de moment total \mathbf{q} accessibles au système :

$$H(q) = V(q) + H_0(q) + W(q) \quad (10)$$

$$V(q) = (\Delta\Omega + M(\mathbf{q})|q\rangle\langle q| + Y(q)(|q\rangle\langle\sigma(q)| + |\sigma(q)\rangle\langle q|) \quad (10-a)$$

$$H_0(q) = \tilde{\omega}_{10} + \Omega_0 + \sum_k \mathcal{L}_q(k) |k, q-k\rangle\langle k, q-k| \quad (10-b)$$

$$W(q) = \sum_{r \neq 0} K_r e^{iqr} |qr\rangle\langle q-r| + L_r |qr\rangle\langle qr| \quad (10-c)$$

avec

$$|\sigma(q)\rangle = (NY^2(q))^{-1/2} \times \sum_k (S(k) + R(q-k)) |k, q-k\rangle \quad (10-d)$$

et

$$Y^2(q) = \frac{1}{N} \sum_k (S(k) + R(q-k))^2. \quad (10-e)$$

La dispersion $\mathcal{J}(k)$ de l'énergie excitonique est donnée par la relation

$$\mathcal{J}(k) = \sum_{m,n} \mathcal{J}_{m-n} e^{ik(m-n)} \quad (10-f)$$

et quatre autres relations analogues permettent de calculer $\mathcal{J}(q-k)$, $S(k)$, $R(q-k)$ et $M(q)$. Dans (10-b) nous avons posé

$$\mathcal{L}_q(k) = \mathcal{J}(k) + \mathcal{J}(q-k). \quad (10-g)$$

A la restriction en \mathbf{q} près, l'opérateur (10) est l'équivalent en formalisme de Dirac de l'expression $H = \sum_n H_n + \sum_{n,m} H_{n,m}$ où H_n et $H_{n,m}$ sont donnés respectivement par (4) et (5).

L'opérateur $V(q)$ rend compte de la dynamique du vibron $|q\rangle$ dont la durée de vie est limitée par le couplage à l'état $|\sigma(q)\rangle$. L'évolution de $|\sigma(q)\rangle$ est très complexe car elle fait intervenir à la fois $W(q)$ et $H_0(q)$. Le premier de ces opérateurs décrit la dynamique interne du sous-espace d'états à 2 particules. Le second est associé à la propagation dans le réseau des excitons électronique et vibrationnel, en l'absence d'interaction mutuelle. En raisonnant sur un cristal modèle à une molécule par maille élémentaire (Fig. 2), ceci nous permet :

- i) de comprendre l'origine du quasi-continuum d'états à 2 particules;
- ii) de prévoir les différents types de spectres d'absorption que nous pourrions observer.

Dans la région sans vibration (0-0), à chaque vecteur \mathbf{q} correspond un état discret d'énergie $\tilde{\omega}_{10} + \mathcal{J}(q)$. Par contre, dans la région supérieure à une vibration

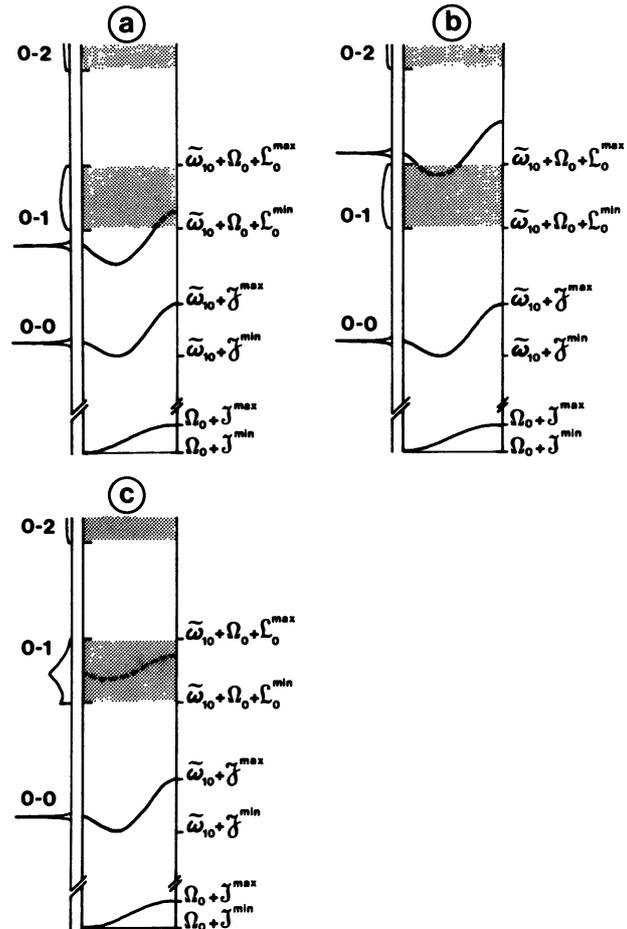


Fig. 2. — Diagrammes de dispersion du système vibron-états à 2 particules. Suivant l'existence ou non d'un état discret à l'intérieur du continuum d'états à 2 particules pour $q = 0$, l'absorption optique dans la région 0-1 prendra l'une des trois formes schématisées : absorption très faible sur tout le continuum accompagnée, à gauche (a) ou à droite (b), d'un pic très intense, ou bien absence de pic vibronique mais absorption plus forte sur le continuum avec éventuellement une résonance vibronique plus ou moins marquée suivant l'intensité du couplage local (c). Le continuum d'absorption est délimité par deux seuils, à basse et haute énergie.

[Dispersion diagrams of the vibron-two-particle system. According to the presence or absence of a discrete state inside the two-particle state continuum for $q = 0$, the optical absorption in the 0-1 region assumes one of the three shapes sketched : very weak absorption throughout the continuum with an intense peak on the left (a) or right (b), or no vibronic peak but stronger continuum absorption with possible vibronic resonance. The stronger the local coupling is, the stronger the resonance shows up. The absorption continuum is bounded by two thresholds, at low and high energies.]

(0-1), à chaque vecteur \mathbf{q} est associé, d'après (10-g), tout un continuum d'états d'énergie $\tilde{\omega}_{10} + \Omega_0 + \mathcal{L}_q(k)$ s'étendant entre $\tilde{\omega}_{10} + \Omega_0 + \mathcal{L}_q^{min}$ et $\tilde{\omega}_{10} + \Omega_0 + \mathcal{L}_q^{max}$ lorsque k parcourt la première zone de Brillouin.

Pour les domaines spectraux étudiés (ultraviolet proche), la longueur d'onde du photon exciteur est beaucoup plus grande que les dimensions caractéristiques de la maille cristalline et seule la région $q \sim 0$ de la première zone de Brillouin est accessible optiquement. Suivant l'existence ou non d'un état discret à l'extérieur de la bande d'états à 2 particules pour $q = 0$, nous aurons l'un des trois profils d'absorption représentés sur la figure 2.

b) Spectre d'absorption.

Le spectre d'absorption est proportionnel à la partie imaginaire de la fonction de Green $\langle q | \mathbf{G}(\omega, q) | q \rangle$ [10, 12]. La résolvante $\mathbf{G}(\omega, q)$ est définie comme

$$\mathbf{G}(\omega, q) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} (\omega + i\varepsilon - H(q))^{-1} \quad (11)$$

où $H(q)$ est l'hamiltonien (10), ω et q désignant respectivement l'énergie et l'impulsion du photon exciteur.

Le terme $W(q)$ complique considérablement le calcul de l'absorption vibronique. En fait, aucune solution analytique n'est possible si $W(q)$ garde sa forme générale (10-c). Si l'amplitude L_r peut paraître *a priori* négligeable (provenant de $H_{n,m}^{\text{résid}}$), il n'en va pas de même pour K_r , qui est du même ordre de grandeur que les autres termes de (10). Aussi, dans ce travail nous conserverons les interactions 2 particules-2 particules mais nous leur supposons une portée finie : L_r et K_r sont nuls sauf pour des distances r appartenant à un domaine \mathcal{D} fini. Cette hypothèse est tout à fait réaliste dans le cas d'excitons triplets pour lesquels $J_{m,n}$ est une interaction d'échange électronique à très courte portée, ainsi que pour les transitions singulet non dipolaires comme le premier singulet du naphthalène. Par contre l'étendue du domaine \mathcal{D} doit être discutée dans le cas d'excitons dipolaires, comme par exemple le premier singulet du cristal d'anthracène, pour lesquels $J_{m,n}$ a une portée beaucoup plus importante. Cependant, nous verrons (cf. discussion de la partie 3) que la dimensionnalité du réseau, donc, en particulier, le nombre de voisins interagissant par J avec une molécule donnée, ne modifie pas profondément l'allure du profil d'absorption. Nous pensons ainsi que l'introduction des forces à longue portée laisserait nos conclusions qualitativement valables. Par conséquent, ce modèle d'interaction tronquée nous permettra d'expliquer, au moins

qualitativement, les structures les plus importantes observées sur les spectres expérimentaux de l'anthracène. L'hypothèse de portée finie des interactions 2 particules-2 particules nous permet de construire un sous-espace « effectif » d'états non radiants représenté par le projecteur

$$Q = \sum_{r \in \mathcal{D}} |qr\rangle \langle qr| \quad (12)$$

et de remplacer $W(q)$ par sa restriction $QW(q)Q$ à ce sous-espace.

Ensuite, le calcul de la résolvante $G(\omega, q) = (\omega + i\varepsilon - H_0(q) - QW(q)Q)^{-1}$ associée aux interactions (10-b) et (10-c) ne pose aucun problème de principe :

$$G(\omega, q) = G_0(\omega, q) + G_0(\omega, q) T(\omega, q) G_0(\omega, q) \quad (13)$$

avec

$$G_0(\omega, q) = (\omega + i\varepsilon - H_0(q))^{-1} \quad (13-a)$$

et

$$T(\omega, q) = \{ (QW(q)Q)^{-1} - QG_0(\omega, q)Q \}^{-1}. \quad (13-b)$$

La matrice $QW(q)Q$ est finie et inversible et l'opérateur

$$QG_0(\omega, q)Q = \sum_{r,s \in \mathcal{D}} g_0(\omega, q; r-s) |qr\rangle \langle qs| \quad (13-c)$$

est complètement déterminé par la connaissance de ses éléments de matrice

$$g_0(\omega, q; r-s) = \frac{1}{N} \sum_k \frac{e^{i(q-k)(r-s)}}{\omega + i\varepsilon - \tilde{\omega}_{10} - \Omega_0 - \varepsilon_q(k)}. \quad (13-d)$$

Finalement, du fait de la forme de $V(q)$ qui n'a d'élément de matrice qu'entre les états orthonormés $|q\rangle$ et $|\sigma(q)\rangle$, nous pouvons définir le projecteur

$$P = |q\rangle \langle q| + |\sigma(q)\rangle \langle \sigma(q)| \quad (14)$$

et obtenir $\langle q | \mathbf{G}(\omega, q) | q \rangle$ en calculant la restriction de la résolvante totale $\mathbf{G}(\omega, q)$ au sous-espace P :

$$PG(\omega, q)P = |(PG(\omega, q)P)^{-1} - PV(q)P|^{-1} \quad (15)$$

d'où l'on tire

$$\langle q | \mathbf{G}(\omega, q) | q \rangle = \frac{G_1(\omega, q) \cdot D(\omega, q)}{G_1(\omega, q) [G_3(\omega, q) - D(\omega, q) \cdot (\Delta\Omega + M(q))] - [G_2(\omega, q) + D(\omega, q) Y(q)]^2} \quad (16)$$

avec

$$\begin{aligned} G_1(\omega, q) &= \langle q | G(\omega, q) | q \rangle, & G_2(\omega, q) &= \langle q | G(\omega, q) | \sigma(q) \rangle, \\ G_3(\omega, q) &= \langle \sigma(q) | G(\omega, q) | \sigma(q) \rangle \quad \text{et} & D(\omega, q) &= G_1(\omega, q) G_3(\omega, q) - G_2^2(\omega, q). \end{aligned}$$

3. Application à des modèles de cristaux moléculaires aromatiques.

3.1 APPROXIMATION DU COUPLAGE VIBRONIQUE LOCAL. — Nous avons discuté jusqu'à présent le problème posé par l'hamiltonien le plus général d'interaction bimoléculaire (3). Cependant, les cristaux moléculaires se caractérisent par de très faibles forces de liaison intermoléculaires et une approximation courante consiste à négliger le couplage vibronique non local $H_{n,m}^{\text{résid.}}$ dont la forme d'ailleurs est mal connue. Nous pouvons alors écrire l'échange résonnant d'excitation électronique et vibrationnelle ($I_{m,n} b_m^+ b_n + J_{m,n} B_m^+ B_n$) en termes d'excitations habillées ce qui, dans le cadre de la restriction dynamique à deux particules, conduit à un opérateur de la forme (5) avec $J_{m,n} = I_{m,n}$, $\tilde{\delta}_{m,n} = (F_0^0)^2 J_{m,n}$, $K_{m,n} = (F_1^0)^2 J_{m,n}$, $L_{m,n} = 0$, $M_{m,n} = (F_1^1)^2 J_{m,n}$, $S_{m,n} = F_0^0 (F_1^1 - F_0^0) J_{m,n}$ et $R_{m,n} = \left(\frac{(F_0^0)^2}{F_0^0 F_1^1 - F_1^0 F_0^1} - 1 \right) I_{m,n}$. Les facteurs F_ν^μ sont les recouvrements des états de vibration dans l'état électronique fondamental et excité. Ils peuvent s'écrire

$$F_\nu^\mu = (\nu! \mu!)^{-1/2} \langle 0 | (b)^\nu e^S (b^+)^\mu | 0 \rangle \quad (17)$$

S étant l'opérateur de la transformation canonique qui réalise le passage entre excitations libres et habillées (cf. Appendice A). Ces facteurs, appelés facteurs de Franck-Condon, dépendent à la fois de ξ^2 et $\Delta\Omega$. Le calcul présenté dans la section 2, effectué avec les amplitudes ci-dessus, conduit à une expression de l'absorption vibronique du cristal qui permet de discuter les différents profils à la fois en fonction des paramètres de couplage intramoléculaire (ξ^2 , $\Delta\Omega$) et intermoléculaire ($I_{m,n}$, $J_{m,n}$).

Toutefois, et de manière à simplifier la partie numérique de notre calcul, nous ferons usage d'une simplification supplémentaire consistant à négliger la dispersion des excitons vibrationnels. Cette approximation est tout à fait justifiée pour la plupart des cristaux moléculaires, la bande des excitons vibrationnels ayant une largeur de quelques cm^{-1} , de plusieurs ordres de grandeur inférieure à celle des excitons électroniques. On peut alors montrer que (16) ne fait intervenir que l'élément de matrice $G_1(\omega, q)$ et devient [12] :

$$\langle q | \mathbf{G}(\omega, q) | q \rangle = \frac{(F_0^1)^2}{\omega + i\varepsilon - (\Delta\Omega + (F_0^1)^2 J(\mathbf{q})) - \frac{(F_1^1)^2 (\omega + i\varepsilon) G_1(\omega, q) - 1}{G_1(\omega, q)}} \quad (18)$$

après un changement d'origine des énergies qui élimine le terme constant $\tilde{\omega}_{10} + \Omega_0$ de (10-b).

3.2 DISCUSSION DES RÉSULTATS. — Nous avons effectué des applications numériques de (18) sur des réseaux modèles simples à deux molécules par maille (une chaîne linéaire alternée, un réseau plan carré et un réseau cubique) avec interactions équivalentes $J = 0,1 \Omega_0$ entre sites plus proches voisins. L'absorption a été calculée pour les deux polarisations du vibron, notées a et b sur les figures, correspondant respectivement aux états symétrique et antisymétrique de la maille pour $J > 0$. Ces applications nous ont permis :

- i) d'étudier l'effet de la dimensionnalité du réseau sur la forme de l'absorption ;
- ii) d'analyser l'instabilité des vibrons V_a et V_b par fission et la structure spectrale de la région vibronique (0-1). Cette étude a été faite en faisant varier indépendamment les deux paramètres ξ^2 et $\Delta\Omega$ de couplage vibronique local.

Une des premières conclusions est que la dimensionnalité du réseau ne joue pas un rôle essentiel dans la désintégration du vibron par fission. En effet, le calcul montre que les principales différences dues à la dimensionnalité du réseau sont essentiellement liées d'une part à la nature des points singuliers de Van Hove en dimensions 1, 2 ou 3, et d'autre part aux variations de la densité d'états excitoniques pour

chacun de ces réseaux. En particulier, ni le changement du nombre de voisins, ni celui de la connectivité (ou nombre de chemins possibles entre deux points) du réseau ne semble influencer sur l'allure générale des spectres. Nous attribuons cette relative insensibilité à l'environnement à longue distance au caractère très local de la fission vibronique : il suffit que l'excitation électronique passe au site voisin pour que la fission soit complète. Au contraire, il est connu [13] que la désactivation radiative est dramatiquement sensible à la dimensionnalité : il s'agit là d'une interaction très délocalisée où des milliers de molécules peuvent coopérer pour émettre un photon de façon cohérente. Nous présenterons les résultats du réseau plan carré : ils peuvent être utilisés pour discuter de manière qualitative l'absorption vibronique de cristaux moléculaires, tels que le cristal d'anthracène, pour lesquels les forces de liaison entre molécules appartenant à des plans différents sont beaucoup plus faibles que les forces entre molécules d'un même plan [2].

La densité d'états de la bande excitonique (0-0) du réseau plan carré avec interactions équivalentes J entre molécules plus proches voisines est bien connue : c'est une bande caractéristique de largeur $8J$ avec trois points singuliers de Van Hove aux deux bords et au centre (Fig. 3). Tous les calculs numériques sont effectués en unités d'énergie $J = 1$ avec $\varepsilon = 5 \times 10^{-3}$.

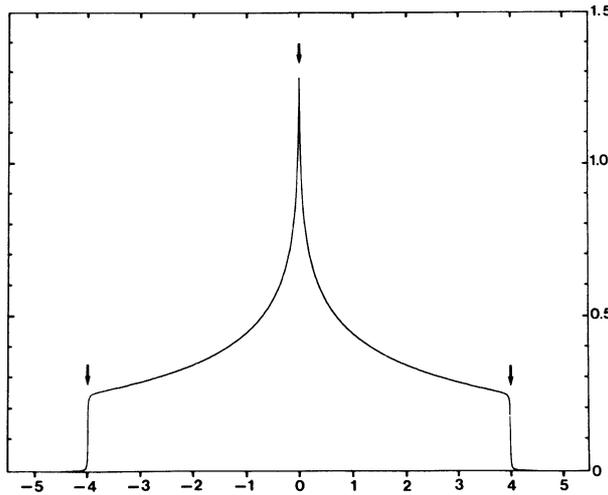


Fig. 3. — Densité d'états du réseau carré avec interactions équivalentes entre sites plus proches voisins. Les singularités de Van Hove en milieu et bords de bande sont légèrement arrondies du fait de la valeur très faible, mais non strictement nulle, de la partie imaginaire de l'énergie.

[Density of states for the square lattice with interactions between nearest neighbours only. Van Hove singularities at band edges and band centre are slightly smoothed out, due to the small, though non-vanishing, imaginary part of the energy we had to use in numerical calculations.]

En l'absence de couplage local il n'y a pas d'absorption vibronique. Le couplage aux vibrations fait apparaître une bande d'absorption de largeur $8(F_0^0)^2$ représentant la réponse optique d'un état discret radiant (le vibron) couplé de manière cohérente à un continuum d'états non radiants, accidenté et s'étendant sur un domaine fini d'énergie. De manière générale, l'augmentation du couplage vibronique, aussi bien linéaire que quadratique, a pour effet de faire apparaître sur les spectres des résonances liées au caractère de plus en plus dominant du vibron dans la dynamique du système. Toutefois, il est important de noter une différence essentielle entre les effets de ξ^2 et $\Delta\Omega$: tandis que le couplage linéaire agit sur les deux polarisations de manière symétrique par rapport au centre de la bande, le terme quadratique tend à déplacer la force d'oscillateur vers les états de plus basses ou plus hautes énergies de la bande suivant que $\Delta\Omega$ est négatif ou positif respectivement.

Dans le cas des cristaux moléculaires aromatiques la fréquence des vibrations intramoléculaires diminue avec l'excitation de l'état électronique et nous illustrerons le cas $\Delta\Omega < 0$. Le vibron pouvant être fortement déplacé par son interaction avec les états à 2 particules, les résonances vibroniques ainsi que les pics d'absorption, lorsqu'ils existent, ne coïncident pas toujours avec l'énergie « calculée » au premier ordre :

$$V_a = \Delta\Omega + (F_0^1)^2 J(0) \quad (19-a)$$

ou

$$V_b = \Delta\Omega - (F_0^1)^2 J(0) \quad (19-b)$$

de l'exciton vibronique non couplé au continuum. Pour cette même raison, l'écart $V_a - V_b$ entre les deux états vibroniques, appelé éclatement de Davydov, peut ne pas correspondre à la différence d'énergie observée entre les maxima de résonance vibronique, lorsque ces derniers existent. De manière à bien distinguer ces deux énergies, nous parlerons dans la suite de valeurs de l'éclatement de Davydov « calculées », telles que les donnerait le modèle de l'exciton vibronique sans les états à 2-particules (19), ou « observées », telles que l'expérimentateur pourrait les pointer aux maxima des courbes d'absorption (cf. Fig. 4).

Enfin, et pour terminer cette présentation générale des principales caractéristiques observées sur les spectres, nous remarquerons sur nos figures la présence de seuils, notés S_1 et S_2 , qui marquent les limites du continuum d'absorption d'énergie lumineuse par les états à deux particules.

Nous poursuivons par une discussion cas par cas des figures. Pour un couplage vibronique très faible (Fig. 4a : $\xi^2 = 0,04$ et $\left|\frac{\Delta\Omega}{\Omega_0}\right| = 0,02$), l'absorption vibronique, très atténuée, reproduit la densité d'états de la bande excitonique (0-0) : les points singuliers de Van Hove en sont simplement arrondis. C'est alors que le vibron est le moins stable, la largeur de la résonance (0-1) étant celle de la dispersion et aucun maximum n'étant visible aux énergies V_a et V_b . Lorsque le couplage quadratique augmente, l'absorption de la bande ainsi que le dédoublement de Davydov restent très faibles à cause de la très petite valeur de ξ^2 . Cependant, on peut observer que ce sont les états du bas de la bande qui sont les plus radiants, ce qui se traduit, suivant la valeur de $\Delta\Omega$, par un seuil S_1 plus marqué que S_2 , par l'apparition d'un état discret en bas de la bande (Fig. 4b : $\xi^2 = 0,04$ et $\left|\frac{\Delta\Omega}{\Omega_0}\right| = 0,16$), ou encore par la présence de deux pics discrets nettement en deçà de S_1 (Fig. 4c : $\xi^2 = 0,04$ et $\left|\frac{\Delta\Omega}{\Omega_0}\right| = 0,32$).

Nous remarquerons sur ces deux dernières figures la non-coïncidence des énergies V_a et V_b avec les maxima d'absorption. Nous avons étudié ensuite la forme des spectres pour des valeurs plus élevées de ξ^2 . Leur évolution lorsque $\Delta\Omega$ augmente est celle décrite précédemment : nous avons une absorption continue sur toute la largeur de la bande à 2 particules avec deux résonances vibroniques (Fig. 4d : $\xi^2 = 0,36$ et $\left|\frac{\Delta\Omega}{\Omega_0}\right| = 0,02$) pour un faible couplage quadratique puis un pic discret qui s'en détache lorsque celui-ci augmente (Fig. 4e : $\xi^2 = 0,36$ et $\left|\frac{\Delta\Omega}{\Omega_0}\right| = 0,16$). Cependant, du fait de la valeur de ξ^2 , nous voyons apparaître des résonances vibroniques bien structurées

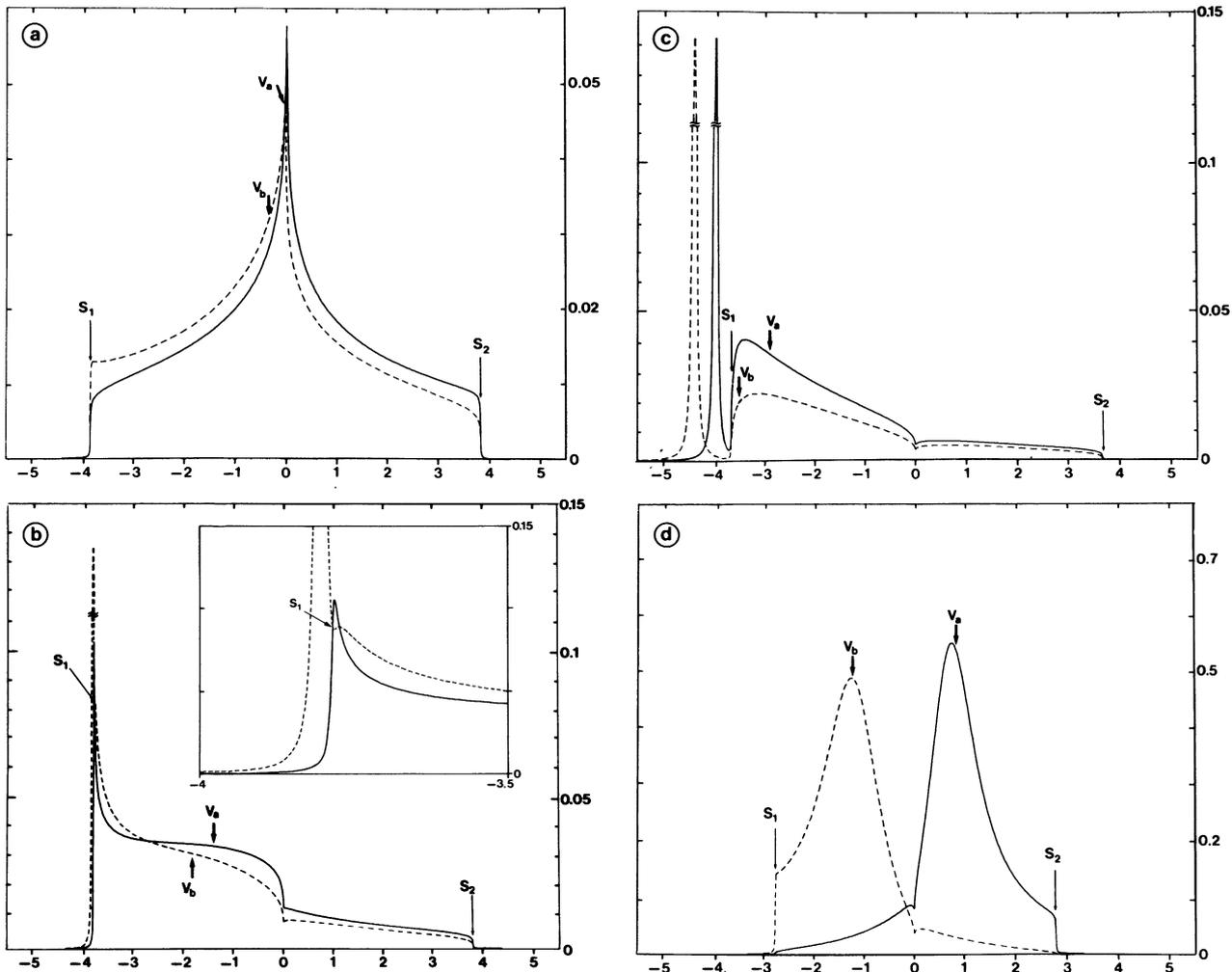


Fig. 4a-f. — Spectres d'absorption vibronique dans la région 0-1 pour un réseau bidimensionnel à deux molécules par maille (polarisation a en trait continu et polarisation b en trait pointillé). Les symboles V_a , V_b indiquent les positions des excitons vibroniques (vibrons), calculées d'après (19). S_1 et S_2 indiquent les positions des seuils basse et haute énergie respectivement de la bande à deux particules.

Les paramètres correspondant à chaque spectre sont les suivants :

$$(a) : \xi^2 = 0,04, \left| \frac{\Delta\Omega}{\Omega_0} \right| = 0,02; (b) : \xi^2 = 0,04, \left| \frac{\Delta\Omega}{\Omega_0} \right| = 0,16; (c) : \xi^2 = 0,04, \left| \frac{\Delta\Omega}{\Omega_0} \right| = 0,32;$$

$$(d) : \xi^2 = 0,36, \left| \frac{\Delta\Omega}{\Omega_0} \right| = 0,02; (e) : \xi^2 = 0,36, \left| \frac{\Delta\Omega}{\Omega_0} \right| = 0,16; (f) : \xi^2 = 1,44, \left| \frac{\Delta\Omega}{\Omega_0} \right| = 0,04.$$

Les axes des abscisses (énergies) sont gradués en unités J ($J = \hbar\Omega_0/10$); les unités d'absorption sont arbitraires, mais cohérentes entre les différents spectres (noter d'ailleurs les variations d'intensité de l'absorption entre les différents cas de couplage). Les cas (a), (b) et (c) correspondent à un couplage linéaire faible et à une variation de fréquence croissante qui déplace la force d'oscillateur vers les états de basse énergie. Pour un couplage linéaire plus fort, cas (d) et (e), les résonances vibroniques sont plus marquées. Enfin, en couplage linéaire fort, cas (f), deux pics discrets apparaissent de part et d'autre de la bande.

[Vibronic absorption spectra in the 0-1 region for a two-dimensional lattice with 2 molecules per unit cell (a-polarization : full line; b-polarization : dashed line). Symbols V_a , V_b stand for the vibronic exciton (vibron) component energies, as computed by using equation (19). S_1 (S_2) refers to the high (low) energy threshold of the 2-particle band.

For each spectrum, the parameters are as follows :

$$(a) : \xi^2 = 0,04, \left| \frac{\Delta\Omega}{\Omega_0} \right| = 0,02; (b) : \xi^2 = 0,04, \left| \frac{\Delta\Omega}{\Omega_0} \right| = 0,16; (c) : \xi^2 = 0,04, \left| \frac{\Delta\Omega}{\Omega_0} \right| = 0,32;$$

$$(d) : \xi^2 = 0,36, \left| \frac{\Delta\Omega}{\Omega_0} \right| = 0,02; (e) : \xi^2 = 0,36, \left| \frac{\Delta\Omega}{\Omega_0} \right| = 0,16; (f) : \xi^2 = 1,44, \left| \frac{\Delta\Omega}{\Omega_0} \right| = 0,04.$$

Horizontal scales (energies) are in units of J (we took $J = \hbar\Omega_0/10$ in our calculations); absorption units are arbitrary though consistent throughout all spectra (notice how the absorption intensity changes according to coupling strength). Cases (a), (b), (c) pertain to a weak linear coupling : with increasing frequency variation $\Delta\Omega$, the oscillator strength moves towards low energy states. When the linear coupling increases (d), (e), the vibronic resonance strengthens. In the last case (f) of strong linear coupling two discrete peaks, one on either side of the band, appear.]

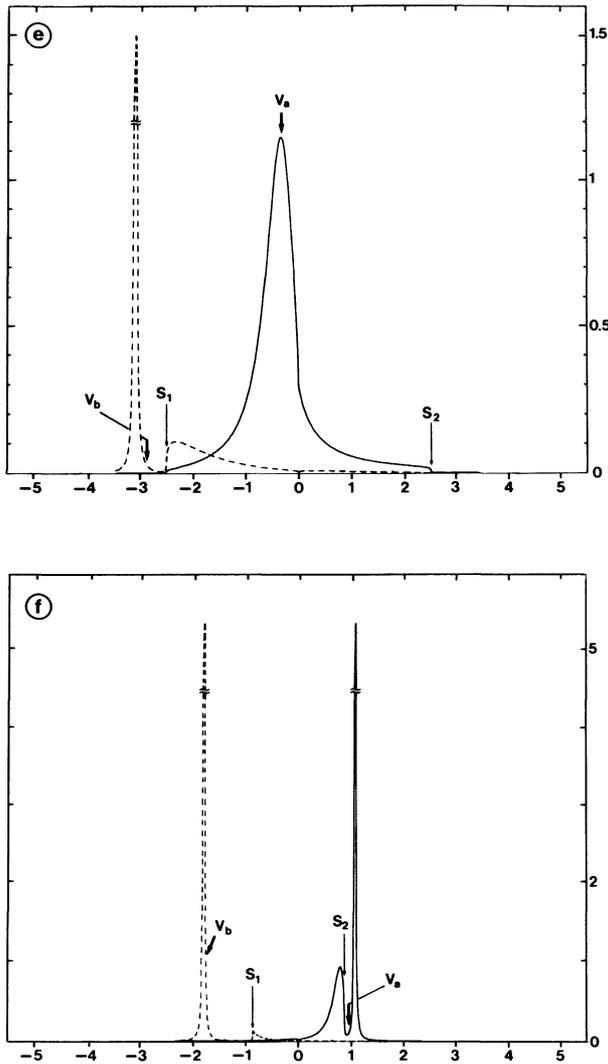


Fig. 4e-f.

ainsi que des seuils plus importants (Fig. 4d). Un autre fait remarquable est la bonne coïncidence des maxima de résonance vibronique avec les énergies V_a et V_b , ce qui conduit à un bon accord entre les valeurs calculées et mesurées de l'éclatement de Davydov. Le cas $\xi^2 = 1$ avec $\Delta\Omega = 0$ est un cas particulier remarquable déjà analysé par Rashba : il correspond à un facteur $F_1^1 = 0$ qui bloque le mécanisme de fission. Le vibron est alors un état stationnaire du système matériel dont la réponse optique fait apparaître deux pics discrets qui se partagent toute la force d'oscillateur. Finalement pour $\xi^2 > 1$ et de petites variations relatives de $\Delta\Omega$, deux états discrets se manifestent de part et d'autre de la bande à 2 particules, dont l'intensité est très faible : les états discrets sont donc pratiquement des vibrons purs, légèrement habillés et repoussés par les 2 particules (Fig. 4f : $\xi^2 = 1,44$ et $\left| \frac{\Delta\Omega}{\Omega_0} \right| = 0,04$).

La figure 5 résume les différentes formes possibles de la raie d'absorption vibronique 0-1 en présence d'un couplage quadratique ($-\Delta\Omega/\Omega_0$, en ordonnée) et linéaire ($\xi^2 = E_{F.C.}/\hbar\Omega_0$, en abscisse). Chaque région

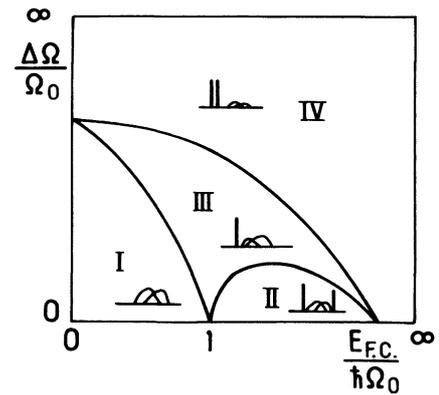


Fig. 5. — Diagramme montrant les différents comportements possibles du système vibron-2-particules, en fonction des deux paramètres $E_{F.C.}$ et $\Delta\Omega$, pour un réseau à 2 molécules par maille. Chaque région correspond à un type de spectre dont l'allure est schématisée. Hormis le point $E_{F.C.} = \hbar\Omega_0$ ($\xi^2 = 1$), les frontières dépendent de la dispersion excitonique. (De plus, ces frontières ne sont abruptes que dans le cas tridimensionnel.)

[A diagram showing the possible behaviours of the vibron 2-particles system, as functions of parameters $E_{F.C.}$ and $\Delta\Omega$, for a lattice with 2 molecules per unit cell. The spectra corresponding to each region of the diagram are sketched. Except for the point $E_{F.C.} = \hbar\Omega_0$ ($\xi^2 = 1$), the boundaries depend on the excitonic dispersion (in addition, these boundaries are abrupt in the 3-dimensional case only).]

du diagramme correspond aux situations possibles des éventuels pics vibroniques discrets par rapport aux bandes d'absorption des états à 2-particules. Les principales régions sont :

I : Seules des bandes larges apparaissent (cas des Figs. 4a, 4d).

II : Des pics discrets apparaissent de chaque côté des bandes à 2-particules (Fig. 4f).

III : L'une des polarisations présente un état discret (Fig. 4e).

IV : Les deux états vibroniques discrets, prépondérants, sont au-dessous des bandes à 2-particules (Fig. 4c).

Signalons que le diagramme ci-dessus n'est valable en toute rigueur qu'en dimension 3 où les transitions entre pics discrets et spectres continus sont brusques. En dimensions 1 et 2 les états discrets sont en réalité toujours présents, mais, dans les régions du diagramme où des spectres continus seuls sont indiqués, la force d'oscillateur de ces états discrets et leur distance au bord de bande sont négligeables.

4. Conclusion.

Nous avons montré dans ce travail le rôle des interactions intermoléculaires dans la photodynamique des molécules en phase condensée cristalline. Ces interactions créent une nouvelle voie de relaxation

par fission de l'état optiquement préparé. Dans les cas où ce nouveau canal domine les processus de relaxation radiatifs et intramoléculaires, notre modèle, bien que simple, permet d'expliquer qualitativement les élargissements et les continua d'absorption observés sur les spectres expérimentaux [2]. La présence des seuils d'absorption sur les spectres calculés, ainsi que le fait qu'ils se situent exactement à la même énergie pour les deux branches excitoniques du cristal, comme cela est également mesuré expérimentalement [2] contribue à conforter notre confiance dans le modèle présenté (cf. Appendice B).

L'approximation la plus restrictive de ce travail est certainement la condition de « restriction dynamique » $J \ll \Omega_0$, qui écarte la possibilité d'interdépendance des différents continua à 2, 3, ..., n particules. Philpott [11] a abordé ce problème en tenant compte de façon approchée des transitions vibroniques supérieures; toutefois ses résultats sont assez lourds, et il nous semble que, au moins dans les cas où les sous-espaces vibroniques sont énergétiquement séparés, le traitement ci-dessus, avec des facteurs de Franck-Condon « effectifs », pourrait donner une approximation raisonnable.

Enfin, plus récemment Sumi [14] a proposé une théorie de champ moyen applicable dans le cas d'excitons vibrationnels non dispersifs ($I_{m,n} = 0$) et de modes de vibration dont la fréquence n'est pas modifiée par l'excitation électronique ($\Delta\Omega = 0$). Interpolant entre divers cas limites, cette méthode semble donner des résultats satisfaisants pour toutes les valeurs des paramètres de l'hamiltonien.

Appendice A.

L'opérateur (2) peut être diagonalisé complètement en définissant de nouvelles excitations électroniques et vibrationnelles habillées par leur couplage local. Ces excitations renormalisées sont représentées par des opérateurs boson (\tilde{A}) reliés aux anciens opérateurs (A) par la transformation canonique

$$\tilde{A} = \exp\left(-\sum_n S_n\right) A \exp\left(\sum_n S_n\right) \quad (\text{A-1-a})$$

$$\text{avec} \quad S_n = \{ \tau(b_n^{+2} - b_n^2) + \tau\theta(b_n^+ - b_n) \} \tilde{B}_n^+ \tilde{B}_n \quad (\text{A-1-b})$$

$$\tau = \frac{1}{4} \text{Log} \left(\frac{\Omega_0 + \Delta\Omega}{\Omega_0} \right) \quad (\text{A-1-c})$$

$$\theta = 2 \xi \frac{e^{-2\tau}}{e^{2\tau} - 1}. \quad (\text{A-1-d})$$

La transformation inverse permet d'écrire les relations :

$$b_n^+ = \tilde{b}_n^+ + \left\{ \frac{\theta}{2} (e^{-2\tau} - 1) + (\text{ch}(2\tau) - 1) \tilde{b}_n^+ - \text{sh}(2\tau) \tilde{b}_n \right\} \tilde{B}_n^+ \tilde{B}_n \quad (\text{A-2-a})$$

$$B_n^+ = \tilde{B}_n^+ e^{\tau(\tilde{b}_n^{+2} - \tilde{b}_n^2) + \tau\theta(\tilde{b}_n^+ - \tilde{b}_n)}. \quad (\text{A-2-b})$$

La complexité de la dynamique de relaxation du vibron apparaît de manière très claire si l'on écrit $H_{n,m}$ à l'aide des relations (A-2) : en effet, l'échange intermoléculaire d'excitations, maintenant liées par le couplage vibronique local, est la somme d'une infinité de termes, réels ou virtuels, faisant intervenir une ou plusieurs vibrations. La réduction de ce problème à celui du couplage vibron-2 particules se fait en utilisant la relation :

$$e^{\tau(\tilde{b}^{+2} - \tilde{b}^2) + \tau\theta(\tilde{b}^+ - \tilde{b})} = e^{\phi(\tau)} e^{\psi(\tau)\tilde{b}^{+2}} e^{\lambda_1(\tau)\tilde{b}^+} e^{\gamma(\tau)\tilde{b}^+ \tilde{b}} e^{-\lambda_2(\tau)\tilde{b}} e^{-\psi(\tau)\tilde{b}^2} \quad (\text{A-3-a})$$

avec

$$\phi(\tau) = \frac{\theta^2}{4} \left(\frac{1}{\text{ch}(2\tau)} - 1 \right) - \frac{1}{2} \text{Log}(\text{ch}(2\tau)) \quad (\text{A-3-b})$$

$$\psi(\tau) = \frac{1}{2} \text{th}(2\tau) \quad (\text{A-3-c})$$

$$\lambda_1(\tau) = \frac{\theta}{2} \frac{1 - e^{-2\tau}}{\text{ch}(2\tau)}; \quad \lambda_2(\tau) = \frac{\theta}{2} \frac{e^{2\tau} - 1}{\text{ch}(2\tau)} \quad (\text{A-3-d})$$

$$\gamma(\tau) = -\text{Log}(\text{ch}(2\tau)). \quad (\text{A-3-e})$$

L'égalité (A-3-a) permet, en développant les exponentielles, de regrouper tous les diagrammes d'échange à n vibrations, chaque diagramme étant caractérisé par une amplitude (facteur de Franck-Condon) qui dépend à la fois des deux paramètres de couplage local. Ces amplitudes sont égales à celles calculées par Rashba [4] à la limite $\Delta\Omega = 0$, et par Davydov [9] à la limite $\xi^2 = 0$. La démonstration de (A-3-a) est inspirée de celle de Davydov-Serikov [9] : on en différencie les deux membres par rapport à τ , puis une identification terme à terme de ses éléments conduit à un système d'équations différentielles que l'on résout avec la condition initiale $\phi(0) = \psi(0) = \gamma(0) = \lambda_1(0) = \lambda_2(0) = 0$.

Appendice B.

La figure 6 montre les spectres de réflectivité du cristal d'anthracène à basse température (5 K), pour les deux polarisations propres, a et b, de la face (001) de ce cristal. Laissant de côté les transitions sans vibration 0-0 (1a et 1b), nous décrivons les principales structures vibroniques liées aux vibrations A_g 1 400 cm^{-1} et 390 cm^{-1} . Ces structures diffèrent peu en réflectivité et en absorption, et nous pouvons les comparer qualitativement à nos résultats.

La structure générale des spectres est marquée par la série vibronique de la vibration 1 400 cm^{-1} , dont seules les composantes 0-1, autour de 26 500 cm^{-1} , nous intéressent ici. Nous notons les deux transitions vibroniques élargies 8a, 8b, ainsi que les seuils à 2-particules 7a, 7b, situés 1 400 cm^{-1} au-dessus du bord de bande 0-0, 1b. Les facteurs de couplage vibronique de la molécule isolée ($\xi^2 = 0,9$, $\Delta\Omega = 0$) sont fortement modifiés par le couplage collectif [12] sur la

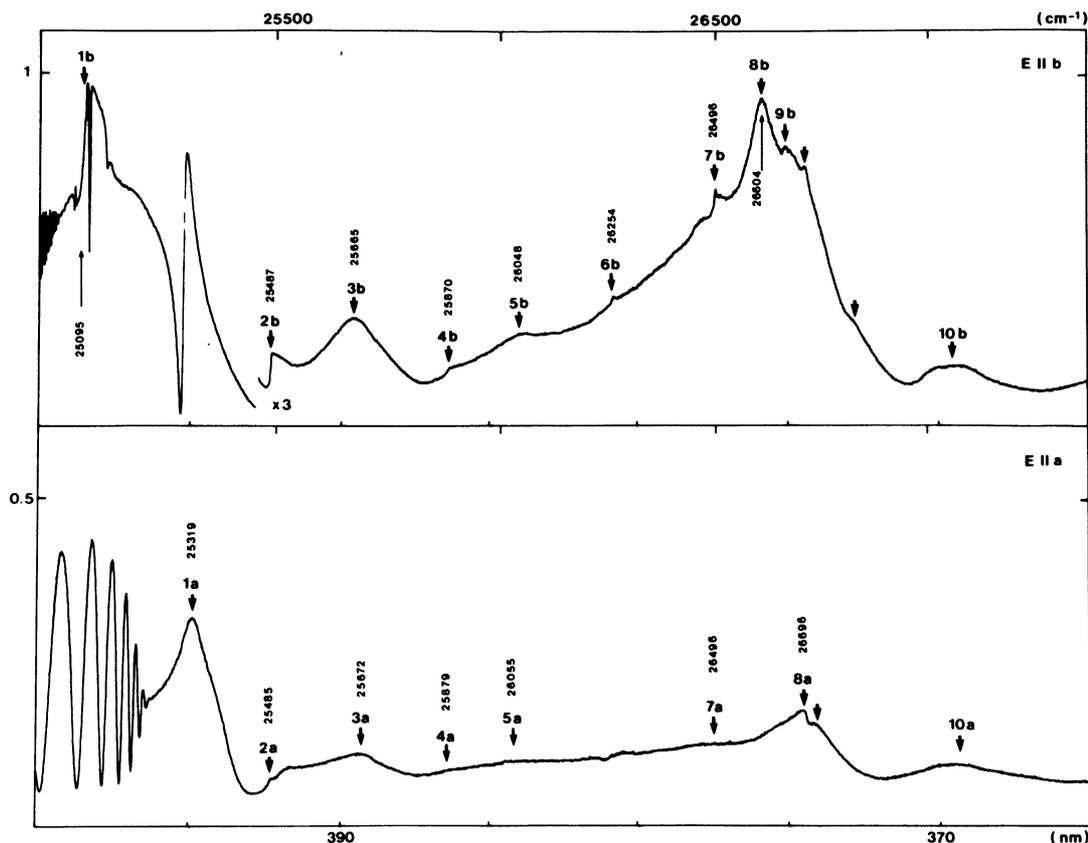


Fig. 6. — Spectres de réflectivité polarisés a (en bas) et b (en haut) de la face (001) du cristal d'anthracène à 5 K, dans les régions vibroniques 0-0 et 0-1 de la vibration intramoléculaire $1\,400\text{ cm}^{-1}$. Les nombres d'onde des principales structures sont indiqués en cm^{-1} .

[The a-polarized (lower part) and b-polarized (upper part) of the (001) face of the anthracene crystal at 5 K in the regions involving 0 and 1 intramolecular vibration $1\,400\text{ cm}^{-1}$. The energies of the main structures are indicated in cm^{-1} .]

polarisation b, et pratiquement inchangés sur la polarisation a, comme le montre une étude de l'intensité des pics d'absorption [15].

Au-dessus de chacun des pics vibroniques $1\,400$ apparaissent des structures dues au couplage à la vibration 390 cm^{-1} . Associés à la transition 0-0 ($1\,400$), nous trouvons des vibrons 0-1 (390) élargis (3a, 3b) et des seuils à deux particules très marqués 2a, 2b. Des structures 0-2 (390) sont également visibles : seuils 4a, 4b, et vibrons 5a, 5b. Enfin, la sous-structure

vibronique bâtie sur la transition 0-1 ($1\,400$) donne les bosses larges 10a, 10b.

La comparaison aux spectres calculés de la figure 4 montre que notre modèle peut rendre compte des structures larges et des seuils, en particulier pour les transitions 0-1 (390). Toutefois, une analyse plus poussée [15] de la série vibronique $1\,400$ met en évidence des phénomènes ignorés de notre modèle, comme, essentiellement, le couplage à d'autres modes de vibration intramoléculaire.

Bibliographie

- [1] BORN, M. and HUANG, K., *Dynamical theory of crystal lattices* (Oxford University Press) p. 406.
- [2] ORRIT, M., BERNARD, J., TURLET, J. M. and KOTTIS, Ph., *Pure electronic vibronic and two particle surface excitons on the anthracene crystal (I and II)*, *J. Chem. Phys.* **78** (1983) 2847 and 2857.
- [3] RASHBA, E. I., *Theory of vibronic spectra of molecular crystals*, *Soviet physics JETP* **23** (1966) 708.
- [4] RASHBA, E. I., *Dynamic Theory of vibronic spectra of molecular crystals* *Soviet Physics JETP* **27** (1968) 292.
- [5] MATSUI, A., *X^e Symposium sur les cristaux moléculaires* (St. Jovite, Québec, Canada) 1982.
- [6] DAVYDOV, A., *Theory of molecular excitons* (McGraw Hill Book Company) 1962.
- [7] MERRIFIELD, R. E., *Theory of the vibrational structure of molecular exciton states*, *J. Chem. Phys.* **40** (1964) 445.
- [8] SUNA, A., *Green's function Approach to exciton-phonon interactions*. *Phys. Rev.* (1964) A111.
- [9] DAVYDOV, A. S. and SERIKOV, A. A., *Vibronic spectra of molecular crystals under totally symmetric vibrations*, *Phys. Status Solidi (b)* **44** (1971) 127.
- [10] DAVYDOV, A. S., *Théorie du solide* (Editions MIR, Moscou) § 50, 1980, p. 394.
- [11] PHILPOTT, M. R., *Theory of the coupling of electronic and vibrational excitations in Molecular Crystals and Helical Polymers*. *J. Chem. Phys.* **55** (1971) 2039.
- [12] DAGORRET, B., Thèse de 3^e cycle. Université de Bordeaux I (1984).
- [13] ORRIT, M., ASLANGUL, C. and KOTTIS, Ph., *Quantum-mechanical-model calculations of radiative properties of a molecular crystal*. *Phys. Rev. B* **25** (1982) 7263.
- [14] SUMI, H., *J. Phys. Soc. Japan* **36** (1974) 770 et **36** (1974) 825.
- [15] ORRIT, M., Thèse d'Etat, Université de Bordeaux I (1984).
-