

LUMINESCENCE OF ORGANIC MATERIALS

HYDROGEN-LIKE SERIES IN AROMATIC CRYSTALS

BY M. BÉNARROCHE

Laboratoire de Physique P. C. B. I., Faculté des Sciences, Marseille, France

The beginning of the *U. V.* absorption spectrum of the aromatic crystals at very low temperature (20 or 4°K) includes a certain number of lines distributed according to an hydrogen-like formula of the type:

$$\nu' \text{ cm}^{-1} = A - B/n^2.$$

These hydrogen-like levels have been observed in the spectra of several pure aromatic crystals: benzene H_6 , D_6 and hexamethyl, naphthalene H_8 , D_8 and 2-6 dimethyl, phenanthrene H_{10} and D_{10} fluorene and even on the $n \rightarrow \pi$ transition of pyrazine.

When studying these aromatic crystals it was noticed that:

1. B keeps approximately the same value (3000 to 4000) for all the samples studied. These values are slightly superior to those usually observed for mineral crystals.
2. Pairs of lines symmetrically situated about hydrogen-like levels are observed. Consequently the structure of these various levels is more complicated than that of mineral crystals, certainly because of the more discontinuous nature of molecular crystals.
3. The first strong line of the spectrum, that often follows several much weaker ones (0-0 level of Davydov's theory), is regarded as $n = 3$ level for some molecules and $n = 4$ for others.
4. The various n levels have been observed from $n = 1$ to rather large n values (an accumulation of lines in the neighbourhood of $n \infty$ level is even observed when the transition is allowed).

However $n = 1$ and $n = 2$ levels are less easily seen than the following ones.

5. The seemingly well-grounded objection according to which the hydrogen-like spectra might come from impurities, surface effects or crystalline irregularities does not seem to be grounded any longer. In fact, when absorption or luminescence $S \rightarrow S$ are concerned, several levels and „sub levels” can be chosen as origins for vibrational structure; all the lines of the spectrum can be successfully accounted for in this way.

Moreover, in the $S \rightarrow S$ luminescence the vibrational frequencies agree in very exactly with the Raman frequencies (fluorene, 2-6-dimethylnaphthalene and benzene: H_6 , D_6 and hexamethyl).

Thus above mentioned hydrogen-like levels are really electronic levels of the crystal.

Lorsqu'on étudie les propriétés optiques des atomes ou des molécules en milieu condensé, il est impossible de faire abstraction des interactions dues aux forces entre multipôles ou aux forces quantiques d'échange qui proviennent du recouvrement des fonctions d'ondes électroniques. Ces interactions sont responsables de la migration d'énergie ou de sa délocalisation. Perrin [1] puis Förster [2] ont montré qu'une molécule optiquement excitée peut céder son énergie à des distances considérables, de l'ordre de 100 Å.

Il est très important d'étudier ce transfert d'énergie à travers les cristaux purs.

L'absorption d'un quantum d'énergie $h\nu$ peut faire passer un électron de la bande de valence dans la bande de conduction et cet électron ainsi que la lacune qu'il laisse dans la bande de valence peuvent contribuer à un courant électrique: on observe un phénomène de photo-électricité interne.

Ce processus d'absorption n'est pas le seul que l'on puisse imaginer. Lorsqu'on compare la courbe d'absorption d'un cristal avec la courbe de réponse photo-électrique on constate que la première est décalée par rapport à la seconde vers les faibles fréquences. Frenkel [3] en a conclu que ce fait devait correspondre à l'excitation d'un électron qui resterait lié à l'atome dont il provient (état analogue à celui d'un atome excité mais non ionisé).

Frenkel a admis de plus que cette excitation pouvait se propager dans le cristal et il a appelé cette excitation mobile „exciton”.

Wannier [4], en 1938, a établi le modèle de l'électron gravitant autour du trou (d'où le caractère quasi hydrogénéoïde des spectres).

On sait que dans cette hypothèse on s'attend à observer une ou des séries de raies obéissant à une loi de la forme

$$\nu' = A - \frac{B}{n^2} \text{ (en cm}^{-1}\text{)}.$$

Gross en U. R. S. S., Nikitine et Grillot en France, ont très complètement étudié l'exciton des cristaux minéraux, observant même ses effets Stark et Zeeman.

Jusqu'à ces dernières années, le cas des cristaux aromatiques était complètement disjoint de celui des cristaux minéraux. On rejetait la possibilité d'existence de niveaux quasi hydrogénéoïdes, car les molécules aromatiques ne peuvent perdre un électron que pour des excitations de l'ordre de 5 eV minimum: c'est-à-dire que la bande interdite entre la bande de conduction et la bande de valence serait trop large pour permettre le „gap“ d'un électron.

Dans le cas des cristaux aromatiques l'exciton ne se manifesterait donc pas de la même manière.

Dans sa théorie de l'exciton relative aux cristaux moléculaires, Davydov [5] admet une interaction dipôle-dipôle entre molécules voisines, c'est-à-dire variant en $1/r^3$ et non plus en $1/r^2$ comme dans la théorie de Wannier.

Ce modèle a été perfectionné par la suite en faisant intervenir des actions entre multipôles et molécules éloignées.

L'exciton se manifeste alors par la séparation du niveau électronique de la molécule libre en plusieurs composantes dont la polarisation ne suit plus la symétrie moléculaire, mais la symétrie cristalline; cette constatation met en évidence la mise en commun de l'énergie d'excitation dans le cristal.

Les théories de Wannier et de Davydov sont donc très différentes; il en résulte que l'on distingue deux groupes d'expérimentateurs: ceux qui étudient l'exciton dans les cristaux minéraux et ceux qui étudient les cristaux moléculaires.

Ces deux manifestations de l'exciton semblent donc correspondre à des natures différentes des liaisons chimiques qui interviennent dans la construction du réseau cristallin.

Toutefois, remarquant qu'il s'agit toujours en fait, du même phénomène: la délocalisation de l'énergie, on peut se demander si, pour les cristaux moléculaires, les recherches ne se sont pas uniquement polarisées sur un seul niveau de tout un spectre quasi hydrogéoïde; il importe certes d'être prudent car il faut remarquer qu'on ne peut attribuer tout spectre quasi hydrogéoïde à un exciton: les impuretés ou les défauts du réseau peuvent donner des spectres analogues et il est difficile de préparer des cristaux organiques absolument purs.

Récemment P. Pesteil [6] a observé que l'ensemble des raies constituant la transition électronique pure peut s'expliquer par une formule quasi hydrogéoïde, chaque niveau étant lui-même éclaté en composantes symétriques par rapport au niveau lui-même.

Pour essayer de vérifier cette hypothèse, j'ai à mon tour étudié complètement les spectres *S-S* (absorption et luminescence) de plusieurs substances aromatiques: 2-6-diméthylnaphtalène, Fluorène, Hexaméthylbenzène, Benzène, normal et hexadeutééré.

1. 2-6-Diméthylnaphtalène

Cette substance avait déjà été étudiée à 20°K par Zmerli et Poulet (7) mais ces deux auteurs restant dans le cadre de la Théorie de Davydov, laissaient de nombreuses raies inexplicées.

Reprenant à 4°K cette étude, j'ai pu expliquer aussi bien en absorption [8] qu'en fluorescence [9] toutes les raies pointées sauf 2 ou 3.

Le spectre quasi hydrogéoïde s'observe très bien en absorption. Les niveaux $n = 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$ et ∞ correspondent à 2 cm^{-1} près aux valeurs attendues d'après la formule: (voir graphique joint)

$$\nu' = 31\,256 - \frac{4\,190}{n^2} \text{ (en cm}^{-1}\text{)} .$$

D'autre part on observe des couples de raies symétriques par rapport à ces niveaux. C'est surtout le cas du niveau $n=3$ auquel se rapportent 6 couples de „sous-niveaux“.

Les structures vibrationnelles tant en absorption qu'en luminescence $S-S$ s'expliquent alors très aisément, si l'on admet que plusieurs des raies de la série quasi hydrogénoïde ainsi que certains de leur sous-niveaux peuvent servir

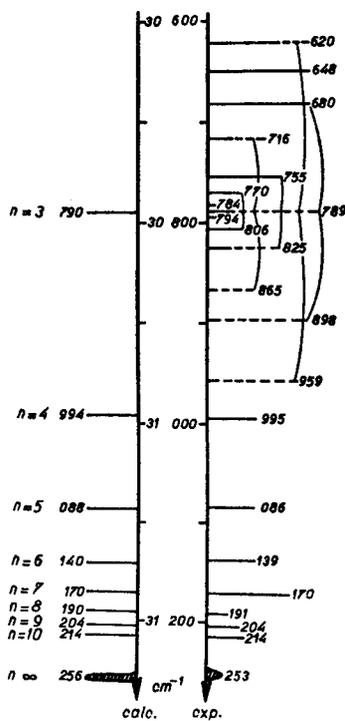


Fig. 1

d'origines. Ainsi en absorption: les niveaux $n=3, 5, 6, 7$ et 10 et 2 des sous-niveaux, en fluorescence les niveaux $n=5, n=7$ et 6 sous-niveaux du niveau $n=3$ permettent d'expliquer toutes les raies pointées sauf 3 avec un écart quadratique moyen entre ν' calculé et ν' expérimental n'excédant pas 2 cm^{-1} .

Les fréquences vibrationnelles en fluorescence coïncident exactement avec quatre des fréquences Raman fournies par Luther et Reichel [10].

2. Fluorène [11]

La planéité de la molécule de Fluorène est, depuis plusieurs années définitivement établie [12]. Néanmoins les systèmes d'électrons π des deux noyaux benzéniques ne semblent pas être conjugués.

a) Spectres d'absorption: Leur aspect dépend beaucoup de l'épaisseur de la lame monocristalline étudiée.

Même à 4°K les raies sont larges et assez difficiles à pointer.

Ainsi avec une lame assez épaisse (couleurs délavées entre nicols croisés au microscope polarisant) on observe plusieurs raies obéissant à une loi quasi hydrogénoïde. Ce sont les niveaux $n = 2$ (mf), $n = 3$ (bande large TF), $n = 4$ (mF), $n = 5$ (F), $n = 6$ (f), $n = 7$ (f) et $n \infty$ (bande diffuse) pour la loi suivante:

$$\nu' = 33\,141 - \frac{3\,502}{n^2} \quad (\text{en cm}^{-1}).$$

D'autre part, une lame très épaisse (de l'ordre de 50 à 100 μ) donne un spectre très différent: les radiations de nombre d'onde supérieur à 30 500 cm^{-1} sont totalement absorbées. Mais sur ce spectre, pauvre en raies, on peut voir une raie forte à l'emplacement exact prévu pour le niveau $n = 1$.

Ici encore on observe des couples de sous-niveaux symétriques par rapport aux niveaux $n = 1$, $n = 2$ et $n = 3$.

La structure vibrationnelle est obtenue avec une lame très mince. Le spectre, d'ailleurs assez pauvre en raies, s'explique aisément à l'aide de 5 fréquences vibrationnelles et une origine: la bande $n = 3$. Une autre série de raies s'explique à l'aide des mêmes fréquences vibrationnelles et avec comme origine un des sous-niveaux du niveau 1.

b) Fluorescence: Le spectre obtenu à 4°K est assez complexe: il comprend deux parties (spectres I et II) qui se chevauchent partiellement.

Le spectre I est faible et débute au voisinage de la bande $n = 3$.

Le spectre II, beaucoup plus intense, est décalé par rapport au précédent de 1610 cm^{-1} vers les faibles fréquences. Ce spectre avait déjà été étudié par P. Pesteil [13] en 1954.

Trois des sous-niveaux du niveau $n = 3$ servent certainement d'origines; mais vraisemblablement les niveaux $n = 1$ et $n = 2$ et leurs sous-niveaux donnent aussi des raies de fluorescence.

Les fréquences vibrationnelles utilisées correspondent exactement aux vibrations Raman les plus intenses fournies par Hariharan [14].

3. Hexaméthylbenzène [15]

L'étude du benzène et de ses homologues hexaméthylé et hexadéutéré présente une importance particulière du fait que le cycle benzénique peut être considéré comme l'élément de base servant à la construction de toutes les molécules aromatiques.

J'ai commencé par l'étude de l'Hexaméthylbenzène car avec cette substance, solide à la température ordinaire, on obtient de beaux monocristaux bien plus aisément qu'avec C_6H_6 ou C_6D_6 .

Les mesures ont été conduites à $20^\circ K$ car l'existence d'un changement de phase cristalline vers $110^\circ K$ imposait de tremper le système, ce qui se fait plus facilement dans l'hydrogène liquide que dans l'hélium liquide.

Le spectre d'absorption obtenu avec une lame dont l'épaisseur est telle qu'entre nicols croisés on observe des couleurs vives est extrêmement caracté-

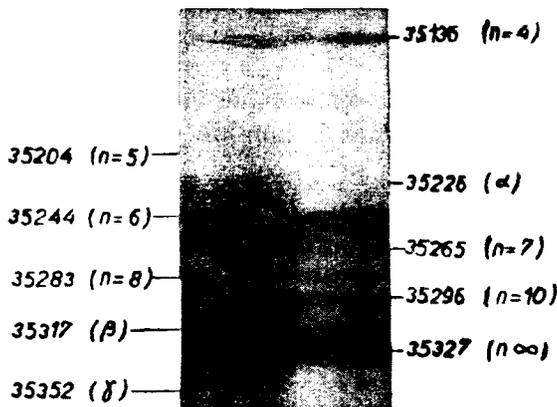


Fig. 2. Début du spectre d'absorption de l'H.M.B. ($20^\circ K$).

ristique (voir photographie). La limite de l'absorption comprend 10 raies dont 7 s'expliquent immédiatement par une formule de type quasi hydrogénoïde:

$$\nu' = 35\,327 - \frac{3\,057}{n^2} \quad (\text{en cm}^{-1}).$$

Ce sont les niveaux $n = 4$, $n = 5$, $n = 6$, $n = 7$, $n = 8$, $n = 10$, et $n = \infty$.

De plus, comme précédemment, on observe des couples de raies symétriques par rapport aux niveaux excitoniques. Ainsi les symétriques des raies α , β , et γ par rapport aux niveaux 3 et 4 ont été vues sur des spectres de lames épaisses. Avec de telles lames j'ai en outre pu pointer la raie correspondant au niveau 2 (située exactement à la fréquence prévue), ainsi qu'un nouveau couple de raies symétriques par rapport au niveau 3.

Les niveaux 1 et 9 n'ont pas été vus.

On remarquera que pour cette substance (et on verra qu'il en est de même pour C_6H_6 et C_6D_6) la première bande d'absorption très forte est interprétée comme étant le niveau $n = 4$ et non $n = 3$ comme précédemment.

La structure vibrationnelle, étudiée sur 2000 cm^{-1} environ comprend 61 raies qui s'expliquent toutes sauf 2 à l'aide de 8 origines (les niveaux 2, 3, 4,

5, 7, 9 et ∞ ainsi qu'un sous-niveau du niveau $n = 3$). L'écart quadratique moyen entre ν' calculé et ν' observé est de $1,44 \text{ cm}^{-1}$.

La luminescence $S-S$ est extrêmement faible pour cette substance. Je ne l'ai pas étudiée, n'ayant pu en obtenir de spectre valable.

4. Benzène [16], [17]

Dans sa publication de 1961 [6], P. Pestel avait déjà recherché des niveaux quasi hydrogénéoides au début du spectre du cristal de benzène mais il indiquait lui-même que les résultats obtenus ne le satisfaisaient pas complètement.

J'ai manipulé dans l'Hélium liquide, ce qui à ma connaissance est une nouveauté, dans le cas du benzène, et m'a permis de résoudre plusieurs bandes, qui avaient jusque là gêné les différents auteurs.

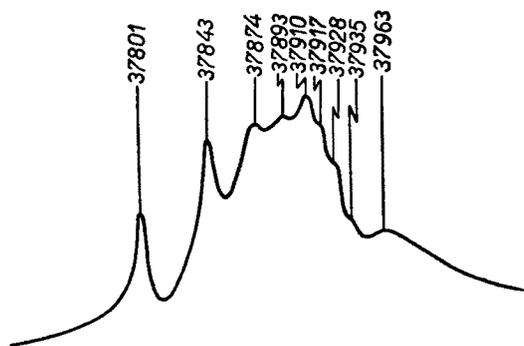


Fig. 3. Microphotogramme du début du spectre d'absorption du benzène à 4°K

La première bande d'absorption forte, voir microphotogramme) a déjà été étudiée assez complètement par Zmerli [18]. J'ai retrouvé presque tous ses résultats mais, opérant à 4°K au lieu de 20°K j'ai pu y discerner neuf raies au lieu de sept. A cette série de 9 raies il faut ajouter une raie très faible que j'ai pu pointer au comparateur ($\nu' = 37,762 \text{ cm}^{-1}$).

Neuf de ces dernières raies s'expliquent par une formule quasi hydrogénéoïde:

$$\nu' = 38\,002 - \frac{3\,222}{n^2} \quad (\text{en cm}^{-1}).$$

La série commence comme pour l'Hexaméthylbenzène [15] par la raie correspondant au niveau $n = 4$ ($37\,801 \text{ cm}^{-1}$). De plus, comme précédemment, on observe des couples de raies symétriques par rapport à certains niveaux ($n = 4$ et $n = 6$).

La structure vibrationnelle n'a, en absorption été étudiée que jusque vers 40 000 cm^{-1} . Une cinquantaine de raies ont été pointées et expliquées avec une grande précision à l'aide des deux seules fréquences vibrationnelles bien connues 521 et 923 cm^{-1} . Tous les termes de la série quasi hydrogénéoïde servent d'origines.

L'étude du benzène hexadeutééré a été commencée. Le début de l'absorption a exactement la même allure que pour le benzène à cette seule différence près que la raie faible qui se trouve avant la première raie forte est visible sur le microphotogramme du deutérobenzène.

D'autre part la série quasi hydrogénéoïde est légèrement plus serrée que celle du Benzène. Il n'y a donc pas seulement translation d'un spectre à l'autre, ce qui impose un B différent de celui du Benzène

$$\nu' = 38\,192 - \frac{2\,880}{n^2} \quad (\text{en } \text{cm}^{-1}).$$

La luminescence $S-S$ du Benzène a été maintes fois étudiée [19], [20] mais jamais, à ma connaissance, dans l'Hélium liquide, et en admettant l'existence d'une série quasi hydrogénéoïde au début du spectre.

Cette luminescence est faible. D'autre part il est difficile d'éliminer du spectre les raies de la lampe excitatrice. Néanmoins, au prix d'un filtrage sévère et après de très longues poses (35 à 40 heures) j'ai réussi à obtenir des spectres très purs.

J'ai ainsi retrouvé la plupart des résultats de la référence [20] mais je n'ai pu voir directement la transition $0'-0''$ ainsi que la série de bandes appelée série III.

Seules ont été observées les séries I et II:

$$0' - 0'' = (607 + m \cdot 991) \text{ cm}^{-1} \quad \text{série I}$$

$$0' - 0'' = n \cdot 991 \text{ cm}^{-1} \quad \text{série II.}$$

Par contre, du fait de la température inférieure les différentes bandes ont été mieux résolues (voir microphotogramme de la bande $m = 2$ de la série I).

Les niveaux 4 et 5 les 2 sous-niveaux symétriques par rapport au niveau 4 servent d'origine.

Une remarque s'impose alors: on sait que les raies faibles accompagnant les raies fortes de la transition $0-0$ ont, jusqu'à maintenant été interprétées comme des vibrations externes de pivotement („librations“). Si ces raies étaient bien des librations elles devraient apparaître en sens inverse en absorption et en fluorescence. C'est-à-dire que, se trouvant vers les grandes fréquences par rapport aux raies fortes en absorption, elles devraient être vers les faibles fréquences par rapport aux premières raies fortes en fluorescence. Or dans les

deux cas elles correspondent à des énergies supérieures à celles des premières fortes. Cette remarque semble donc exclure qu'elles puissent être attribuées à des librations.

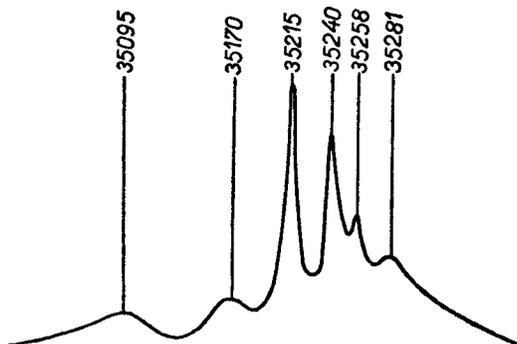


Fig. 4. Microphotogramme de la bande $0'-0'' \pm (607 + 2 \times 991)$

Conclusions

Depuis la publication de P. Pesteil, des spectres quasi hydrogénoïdes ont été observés sur 10 substances aromatiques. Le tableau ci-après donne les valeurs trouvées dans les différents cas pour *A* et *B*.

Substances	<i>A</i>	<i>B</i>	Références
Naphtalène H ₈	31 980	3816	[6]
Naphtalène D ₈	32 090	3816	[6]
Phénanthrène H ₁₀	28 738	3563	[6]
Phénanthrène D ₁₀	28 828	3563	[6]
2-6-Diméthyl-Napht.	31 256	4190	[8, 9]
Fluorène	33 141	3502	[11]
Hexaméthylbenzène	35 327	3057	[15]
Benzène H ₆	38 002	3222	[16, 17]
Benzène D ₆	38 192	2880	Non publié
Pyrazine ($n \rightarrow \pi$)	30 595	3675	Non publié

L'ensemble de ces études appelle les remarques suivantes:

1) le coefficient *B* reste du même ordre de grandeur pour toutes les substances étudiées, quelle que soit la force oscillatrice de la transition considérée. Cette valeur est sensiblement supérieure à celles généralement observées dans le cas des substances minérales.

2) les niveaux quasi hydrogénéoïdes sont souvent éclatés en sous-niveaux [21]. La première interprétation de ce phénomène par l'effet Stark de l'exciton placé dans le champ moléculaire [22] ne nous satisfait plus complètement, car nous avons observé des sous-niveaux en nombre bien plus grand que prévu; en particulier le niveau $n = 1$ du Fluorène n'est pas unique.

3) les différents niveaux n ont été observés depuis $n = 1$ jusqu'à des valeurs de n assez élevées; cependant les niveaux $n = 1$ et $n = 2$ sont plus difficilement observables que les autres.

4) L'objection, à priori très valable, selon laquelle les spectres quasi hydrogénéoïdes pourraient être dus à des impuretés, à des effets de surface ou à des défauts cristallins ne semble plus devoir être retenue. En effet, aussi bien en absorption qu'en fluorescence, plusieurs des niveaux et sous-niveaux servent d'origines aux structures vibrationnelles et l'on arrive ainsi à expliquer toutes les raies du spectre.

5) L'intensité des raies correspondant aux différents niveaux et sous-niveaux est très inégale et n'obéit pas à une loi apparente.

6) les niveaux quasi hydrogénéoïdes ne semblent plus pouvoir être confondus avec des librations.

7) on peut objecter que si on admet l'existence de plusieurs origines voisines, par un choix judicieux des fréquences vibrationnelles on peut „interpréter“ presque n'importe quelle raie. Cette objection est également réfutée par deux faits importants:

a) les intensités se correspondent: une raie intense est généralement expliquée à partir d'une origine intense,

b) en fluorescence les fréquences vibrationnelles coïncident très exactement avec les fréquences Raman.

En conclusion l'existence de niveaux quasi hydrogénéoïdes au voisinage de la transition 0—0 semble maintenant indéniable. Il est, par contre, peut être plus difficile d'admettre que ces niveaux proviennent vraiment d'un exciton et d'autres tests (Effet Zeeman en particulier) s'imposent avant de pouvoir interpréter sûrement ce phénomène.

BIBLIOGRAPHIE

1. Perrin, F., *Ann. Phys.* (France), **17**, 283 (1932).
2. Förster, Th., *Ann. Phys.* (Germany), **2**, 55 (1948).
3. Frenkel, J., *Phys. Rev.* (USA), **17**, 17 (1931).
4. Wannier, G. H., *Phys. Rev.* (USA), **52**, 191 (1937).
5. Davydov, A. S., *Zh. Eksper. Teor. Fiz.* (USSR), **18**, 210 (1948).
6. Pesteil, P., *J. Chim. Phys.* (France), **58**, 661 (1961).
7. Zmerli, A. et Poulet, H., *J. Chem. Phys.* (USA), **33**, 1177 (1960).
8. Benarroche, M., *C.R. Acad. Sci.* (France), **254**, 1406 (1962).
9. Benarroche, M., *C.R. Acad. Sci.* (France), **254**, 3836 (1962).

10. Luther et Reichel, *Z. Phys. Chem.* (Germany), **195**, 103 (1950).
11. Benarroche, M., *C.R. Acad. Sci.* (France), **254**, 3520 (1962).
12. Burns et Iball, *Nature* (GB) **173**, 635 (1954).
13. Pesteil, P., *C.R. Acad. Sci.* (France), **238**, 1400 (1954).
14. Hariharan, *J. Indian Inst. Sci.*, **36**, 215 (1954).
15. Benarroche, M. et Martinetti, H., *C.R. Acad. Sci.* (France), **256**, 1944 (1963).
16. Benarroche, M. *C.R. Acad. Sci.* (France), Juillet, 257, (1963).
17. Benarroche, M., *C.R. Acad. Sci.* (France), Aout, 257, (1963).
18. Zmerli, A., *J. Chim. Phys.* (France), **56**, 387 (1959).
19. Zmerli, A., Poulet, H., *J. Chim. Phys.* (France), **55**, 654 (1958).
20. Shpak, Solov'ev, Sheremet, *Optika i Spektrosk.*, **13**, 393 (1962).
21. Benarroche, M., Ciais, A., Pesteil, P., *J. Chim. Phys.* (France), 812, (1962).
22. Ciais, A., Pesteil, P., *C.R. Acad. Sci.* (France), **254**, 849 (1962).