

Intitulé détaillé du cours:

« Etude **S**pectroscopique (UV-Visible) de l'absorption, en mode **D**ifférentiel, de l'intensité spéculaire **R**éfléchie par des couches minces déposées sur un substrat, a priori quelconque, et formées par l'agrégation de molécules **organiques** interagissant par des forces cohésives faibles (**film moléculaire**) »

***Franck BOCQUET***

***Aix-Marseille Université, CNRS, IM2NP UMR 7334, 13397, Marseille, France***

***Ecole thématique: couplage SPM/Optique le 18 Mars 2019 à Carry le Rouet***



Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence  
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



(Aix-Marseille  
université)



## Partie I: Introduction et sémantique

- Notion de cristal moléculaire
- La spectroscopie UV-Visible: approche rapide
- Chromophores et auxochromes
- Beer-Lambert-Bouguer: la densité optique DO
- DRS: expérience et relation avec la DO
- Vers le quantitatif: comment procéder?
- Couplage DRS et SPM: un point clef

## Partie II: Du chromophore isolé vers le cristal

- Que contient un spectre d'absorption?
- Transition électronique et règle d'or de Fermi
- Le couplage dipolaire: règles de sélections
- La réplique vibronique: Formalisme de Franck-Condon
- Spectre en phase condensée: rôle des interactions
- L'exciton de Frenkel: application 1D et splitting de Davydov
- Au-delà de l'exciton de Frenkel: le dimère vibronique

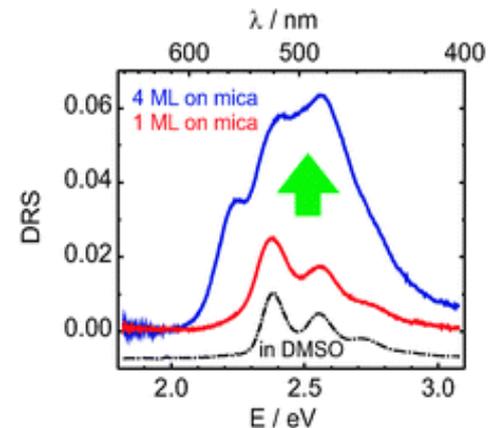
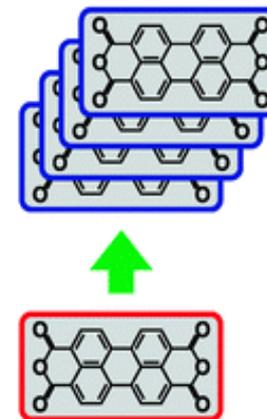
## Partie III: le « fit » d'un spectre DRS

- La fonction diélectrique et l'absorption
- La polarisabilité : modèle de Lorentz et champ local
- Forme tensorielle de la fonction diélectrique

- À suivre Mardi 19 Mars (par L. Nony)

- Quelques rappels d'optique sur les milieux stratifiés
- La fonctionnelle de fit DRS

### Suivi DRS d'un film organique en croissance



R. Forker; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009,11, 2142-2155

# PARTIE I: INTRODUCTION



Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence  
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



## Solide Moléculaire: cohésion faible; température de fusion basse

constitué de molécules intègres ( ~ telles qu'en phase gaz)

Pas d'échange d'électron entre elles (pas de liaison covalente ni métallique).

Les interactions de type multipôlares Coulombiennes:

- \* Pi-Stacking (quadrupolaire entre hydrocarbures aromatiques polycycliques)
- \* Keesom (entre dipôles permanents si molécules polaires)
- \* Debye (entre une molécule polaire et une autre apolaire mais polarisable)
- \* London (dipôle instantané quantique à l'origine des forces dites de dispersion)
- \* Liaison hydrogène (10~30 KJ/mole)

Liaisons intermoléculaires faibles et **directionnelles** → structures cristallines **anisotropes**

### Énergies des forces intermoléculaires

Force	type	Énergie (kJ/mol)	exemple
ionique	cation-anion	400-4000	NaCl
Covalent	Partage d'électrons	150-1100	H-H
Métallique	Électrons délocalisés	75-1000	Fe <sub>(s)</sub>
Ion-dipôle	Charge-dipôle	40-600	Na <sup>+</sup> ...OH <sub>2</sub>
Dipôle-dipôle	Keesom	5-25	HCl...HCl
Ion-dipôle induit	Charge-dipôle induite	3-15	Fe <sup>2+</sup> ...O <sub>2</sub>
Dipôle-dipôle induit	Debye	2-10	HCl...Cl <sub>2</sub>
Dipôle instantané-dipôle induit (dispersion)	London	0.05-40	F <sub>2</sub> ...F <sub>2</sub>

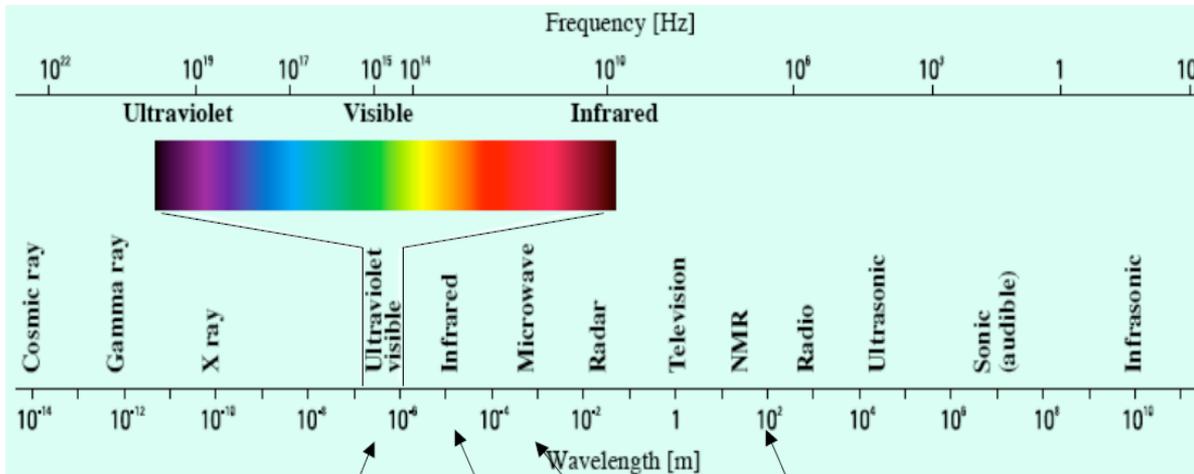
Solides moléculaires

**Spectroscopie d'absorption UV-Visible:**

Étude des interactions de la matière (ici absorption dans le film moléculaire) avec un rayonnement électromagnétique en fonction de l'énergie E (ou longueur d'onde λ) de ce même rayonnement

$$E = h \cdot c / \lambda \quad (\text{Relation de Planck-Einstein})$$

Spectre électromagnétique et principales interactions avec la matière



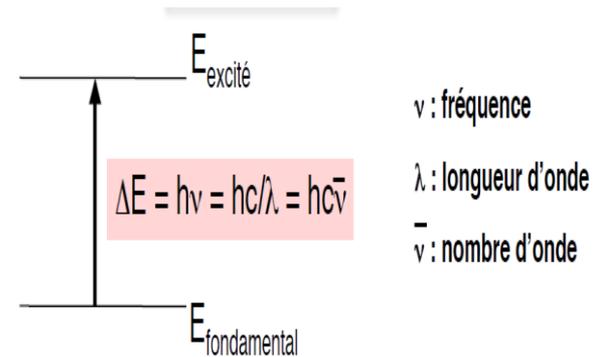
Absorption d'un photon d'énergie  $h \cdot c / \lambda$  si possibilité de « promotion » d'un électron de valence d'un état fondamental  $E_0$  du film vers un état excité  $E^*$  du film

Excitation d'électrons de valence  
 190-400 nm : proche UV  
 400-700 nm : Visible  
 700-1100 nm : très proche IR

Modification d'états de spin nucléaire  
**R**ésonance **M**agnétique **N**ucléaire

Modification d'états de spin électronique  
**R**ésonance **P**aramagnétique **E**lectronique

Transitions entre niveaux vibrationnels

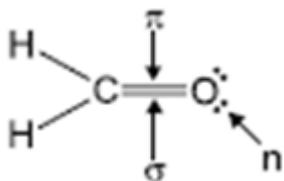


Film moléculaire = molécules en faible interaction → Spectre film  $\approx$  spectre d'une molécule isolée

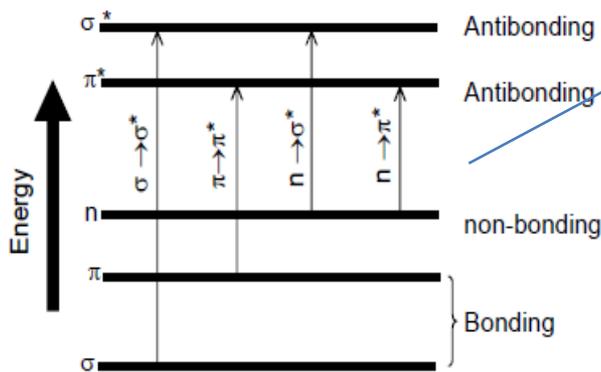
1 molécule organique absorbe car elle possède au moins 1 groupement d'atomes actifs (chromophore = porteur de couleur)  
 Groupement actif (nitrile, azo, amide, cétone, ester...) porteur de liaison multiple et/ou de doublet non liant

Exemples (non exhaustif) avec longueur d'onde au Max d'absorption et "intensité" du pic

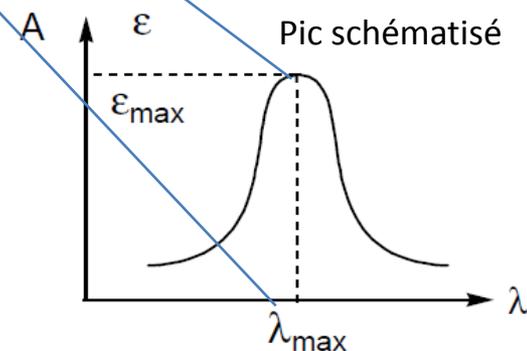
Chromophore	Exemple	Transition	$\lambda_{\max}$ , nm	$\epsilon$	Solvant
C=C	Ethylène	$\pi \rightarrow \pi^*$	170	15000	hexane
C≡C	1-Hexyne	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10000	hexane
C=O	Ethanal	$n \rightarrow \pi^*$	293	12	hexane
		$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10000	hexane
N=O	Nitrométhane	$n \rightarrow \pi^*$	275	17	éthanol
		$\pi \rightarrow \pi^*$	200	5000	éthanol
C-X	Bromure de méthyle	$n \rightarrow \sigma^*$	205	200	hexane



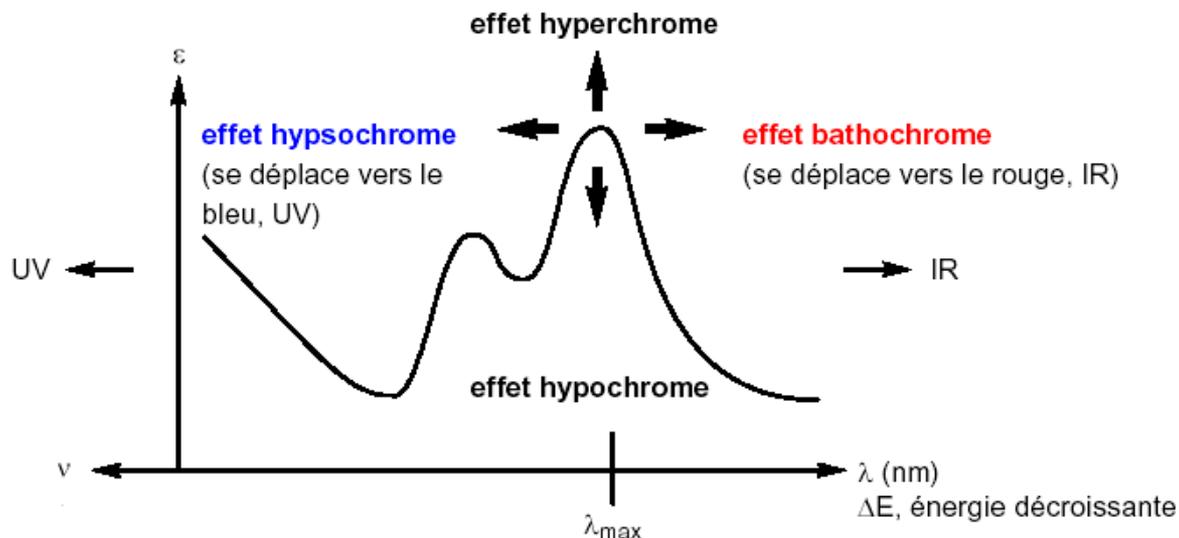
$(n \rightarrow \pi^*) < (n \rightarrow \sigma^*) < (\pi \rightarrow \pi^*) < (\sigma \rightarrow \sigma^*)$



chromophore isolé  
 $\lambda_{\max} \in UV$



MAIS un chromophore est sensible à son environnement! → modification du spectre d'absorption



### Effets internes à la molécule

- \*\* ajout d'un substituant sur le chromophore (groupe auxochrome)
- \*\* augmentation de la longueur de conjugaison et couplage des chromophores

effet bathochrome régi par les règles de Woodward-Fieser

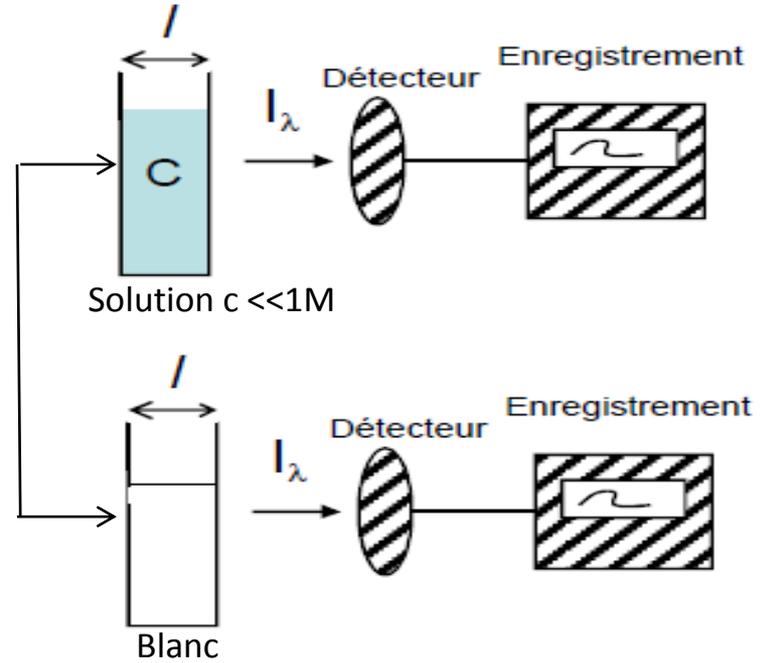
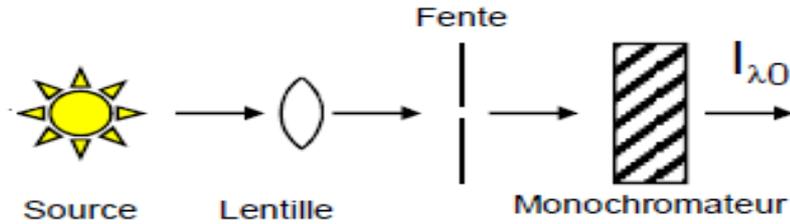
Woodward *J. Am. Chem. Soc.* 63 (4): 1123, (1941) Louis F. Fieser et al *J. Org. Chem.* 13 (6): 800 (1948)

### Effets externes à la molécule:

#### le couplage au solvant ou solvatochromisme

Reichardt, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2nd ed.; VCH: Weinheim, 1988

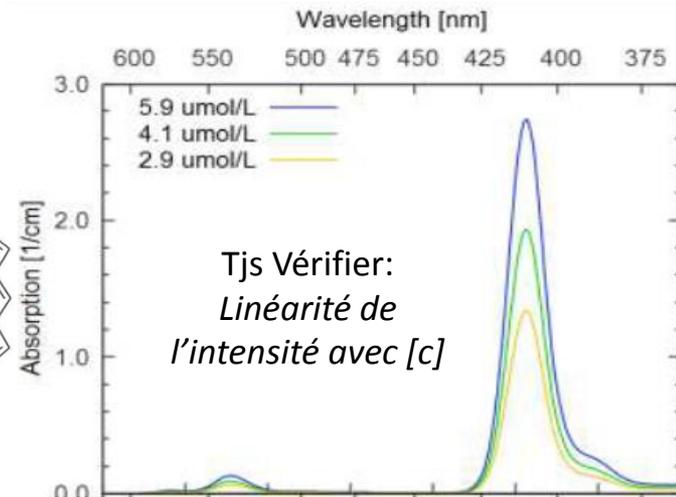
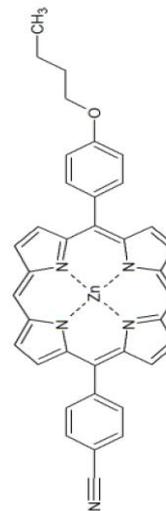
Expérience « usuelle » d'abs UV-Visible:



Absorbance  $A(\lambda)$  ou densité optique  $DO(\lambda)$

$$A(\lambda) = \text{Log}_{10} \frac{I_{\lambda,0}}{I_{\lambda}} |_{\text{Solut}^{\circ}} - \text{Log}_{10} \frac{I_{\lambda,0}}{I_{\lambda}} |_{\text{Blanc}}$$

s'affranchir de abs solvant+ cuve et pertes par réflexion air/cuve et cuve/solution



## Loi de Beer-Lambert-Bouguer

**Beer** (1760) :  $A(\lambda) = \xi(\lambda) \cdot c \cdot l$  (milieu très dilué)

Linéarité en concentration **TJS A VERIFIER**

$\xi(\lambda)$  extinction molaire == représente abs UV-Vis d'une molécule isolée (dans le solvant!!)

**Loi Bouguer-Lambert** (1729):  $\ln \frac{I_\lambda(l)}{I_0} = -\alpha \cdot l$

*milieu homogène isotrope continu sans diffusion*  
où  $\alpha(\lambda)$  est le coef. l'absorption

Relation entre  $DO(\lambda)$  et indice optique  $n(\lambda) = \nu + i \cdot \kappa$

Propagation oem dans 1 milieu absorbant ET indice complexe

$$E(x) = E_0 \cdot e^{-\omega \kappa \cdot \frac{x}{c}} \cdot e^{i\omega(\nu \cdot \frac{x}{c} - t)}$$

$$\rightarrow I_\lambda(l) = I_0 \cdot e^{-4\pi \kappa \cdot \frac{l}{\lambda}}$$

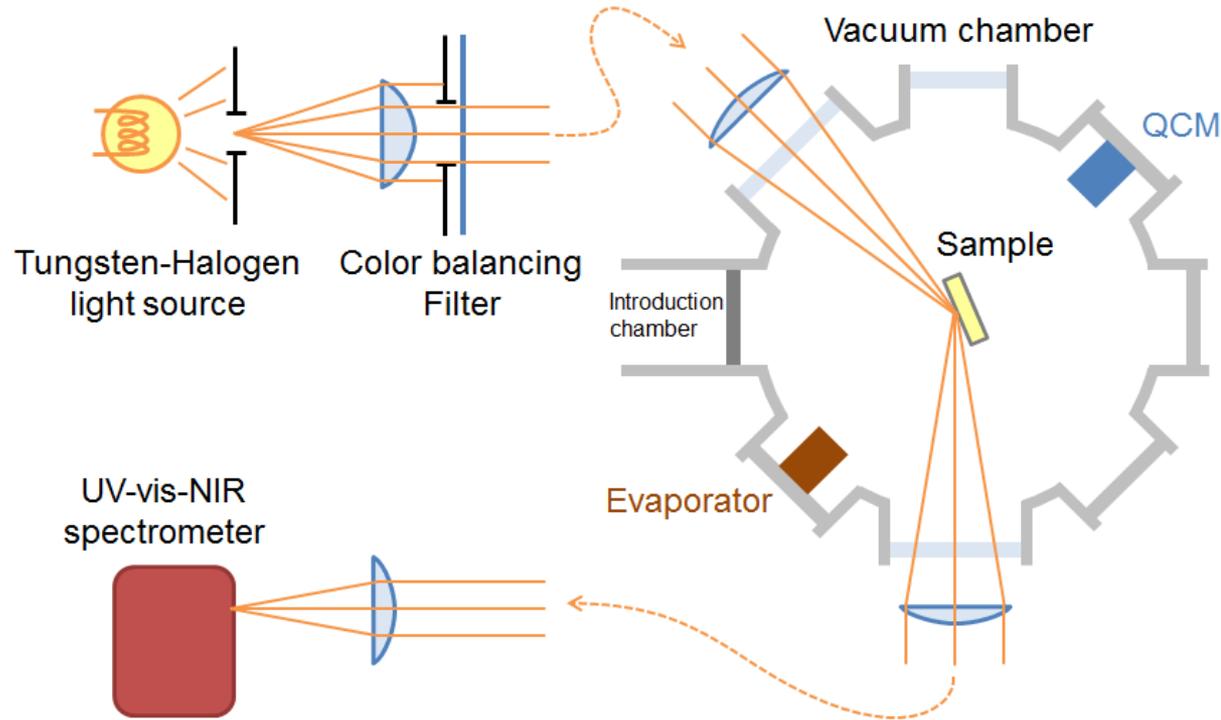
Abs. Liée à  $\text{Im}[n(\lambda)]$   
 $\frac{4\pi \cdot \kappa}{\lambda} = \alpha$

?

$$DO(\lambda) = A(\lambda) = \frac{4\pi \cdot \kappa \cdot l}{\lambda \cdot \ln 10}$$

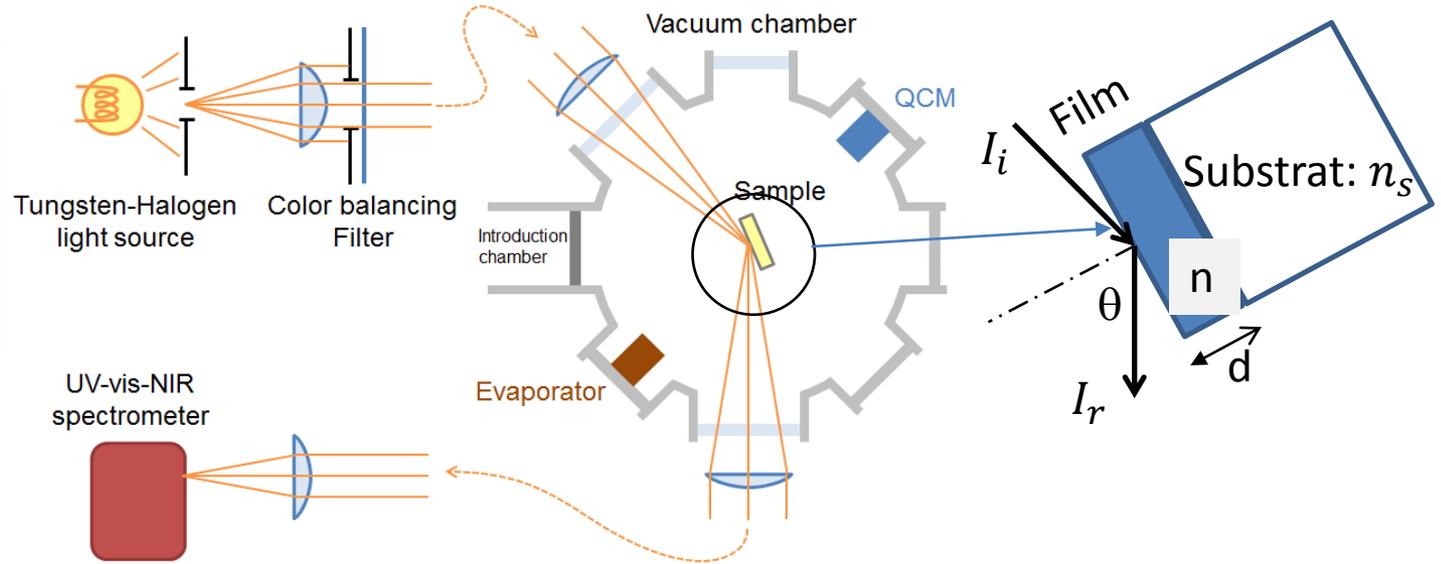
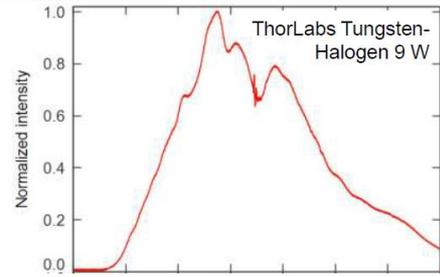
$$\frac{4\pi \cdot \kappa}{\lambda \cdot \ln 10} = \xi(\lambda)$$

# Spectroscopie en mode Reflexion (DRS) « analogie avec ellipsométrie »



- \*\* Facile à mettre en œuvre (qq soit dépôt-substrat)
- \*\* Ex situ + temps réel (suivi dépôt, recuit...)
- \*\* Acquisition rapide (~ 30 secondes)
- \*\* Possibilité de travailler en lumière polarisée  
(info sur anisotropie)
- \*\* sensibilité: fraction de ML
- \*\* calibration épaisseur

!! Info moyennée sur diamètre faisceau ~ 1mm  
 !! Info moyennée sur épaisseur dépôt  
 !! Relation spectro/structure complexe  
**interprétation non immédiate**  
 (nécessité de caractérisation structurale supplémentaire  
 SPM, diffraction etc...)

Intensité  $I_0(\lambda) \neq \text{cte}$ 

Pour s'affranchir de l'Intensité variable de la lampe, et de la contribution du substrat nu:

$$\text{mode Différentiel: } \mathbf{DRS}(\lambda, d) = \frac{I_r(\lambda, d) - I_{Sub}(\lambda, d=0)}{I_{Sub}(\lambda, d=0)}$$

Cas le plus simple: incidence normale  $\theta=0$ ,  $d \ll \lambda$  ET substrat transparent non absorbant ( $n_s$  réel)

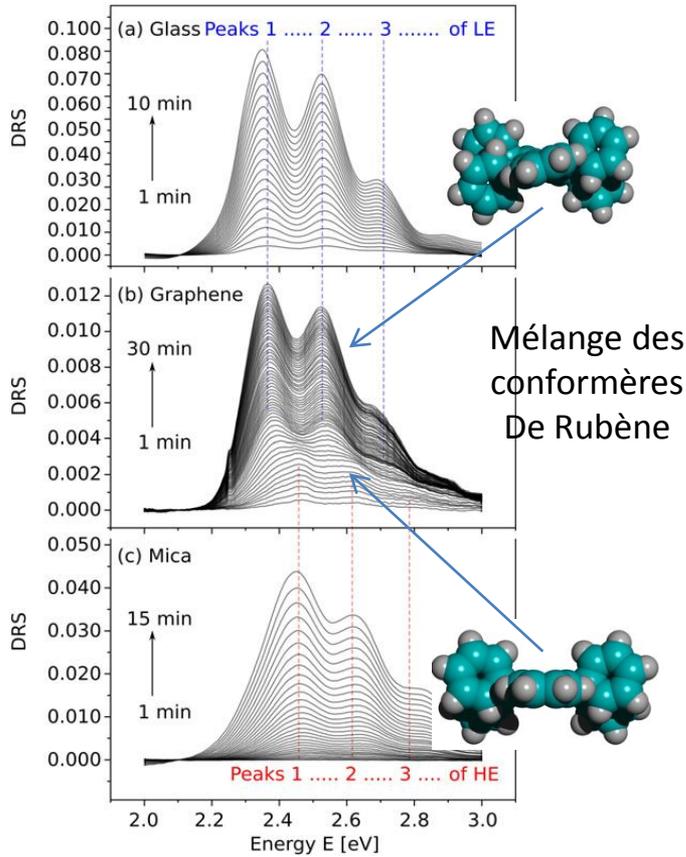
*J.D.E.McIntyre et al., Surf.Sci. 24, 417 (1971)*

$$DRS(\lambda, d) = \frac{8\pi.d}{\lambda(n_s^2-1)} \text{Im}[n^2] = \frac{8\pi.d}{\lambda(n_s^2-1)} \text{Im}[v^2 - \kappa^2 + 2i\kappa v] = \frac{16\pi.d}{\lambda(n_s^2-1)} \text{Im}[n] \text{Re}[n]$$

$$DRS(\lambda, d) = \frac{4\text{Re}[n].\text{Ln}10}{(n_s^2-1)} \mathbf{DO}(\lambda, d) \leftarrow \text{Beer-Lambert}$$

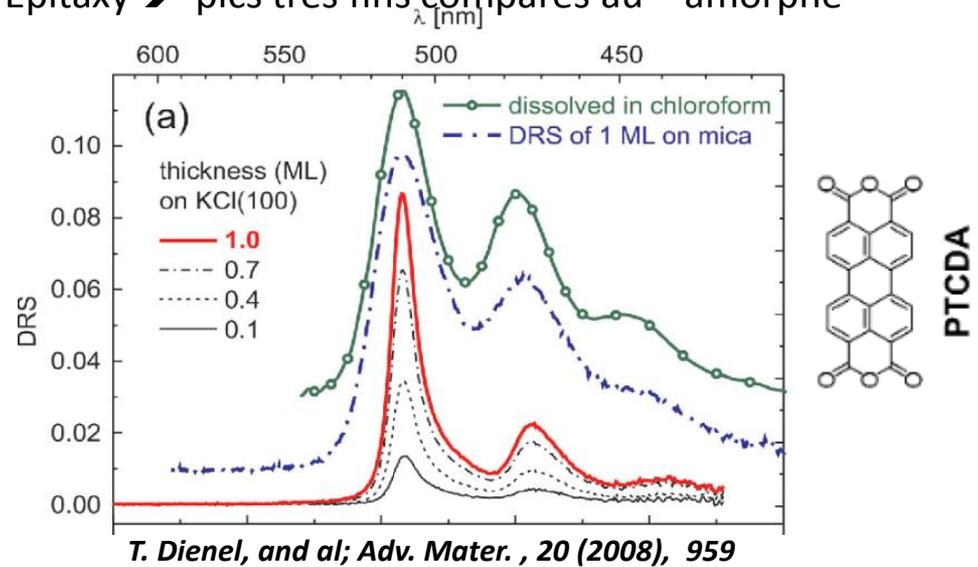
Interprétations qualitatives quasi directes tirées de la littérature

Influence de la conformation

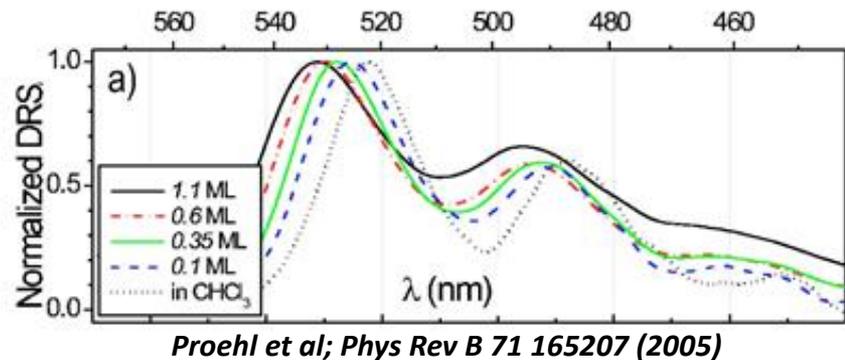


C Udhardt et al  
Thin Solid Films 598 (2016) 271–275

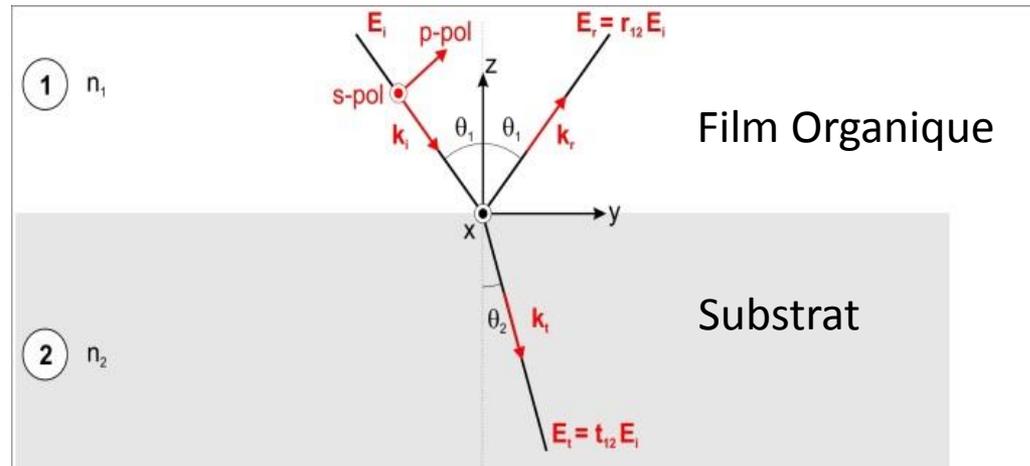
Epitaxy → pics très fins comparés au ~ amorphe



Complétion de la ML → red shift



Dans le principe: c'est simple car on analyse un multicouche optique !!



Equations de passage aux interfaces  $\rightarrow$  relations de Fresnel  $\rightarrow$  calcul intensité réfléchie en spéculaire

Plusieurs interfaces: OK

(*approche matricielle des milieux stratifiés*)

Couches anisotropes : complexe voire très complexe!

Rugosités interfaciales : complexe mais faisable

(*modèle Gaussien, remplacer par un milieu effectif...*)

NECESSITE D'INJECTER L'INDICE OPTIQUE  $n$  DU FILM (ou sa fonction diélectrique  $\varepsilon$  ;  $\varepsilon = n^2$ )

**MAIS** en général  $n$  est **INCONNU**

Calcul de la DRS et fit de n simultanément

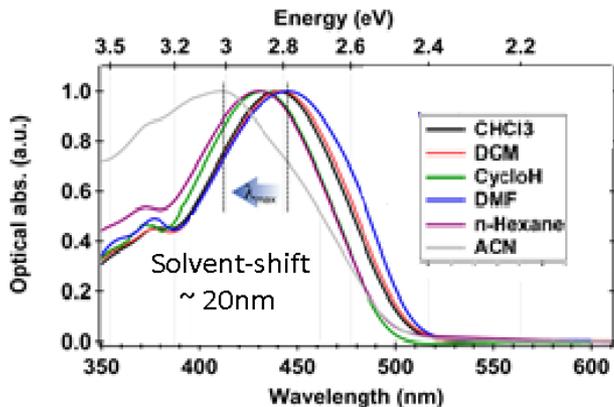
Intuiter correctement le  $n(\lambda)$  d'input du fit

- Dépendance en énergie
- Partie réelle et imaginaire
- Nombre de pics et écartement
- Rapport d'intensité des pics

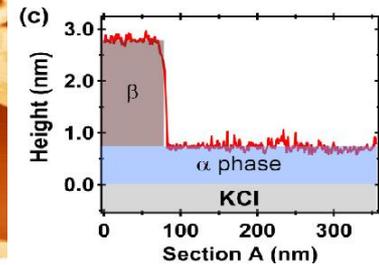
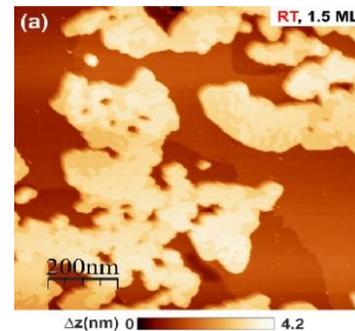
Caractérisation exhaustive du dépôt

- Épaisseur, homogénéité
- Rugosité
- Nombre de couches  $\neq$
- Orientation cristallographique

Etude préalable de la DO( $\lambda$ )



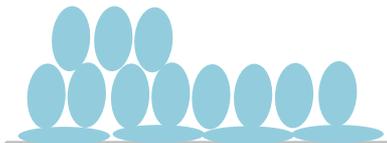
Analyse « poussée » SPM



Chromophore isolé

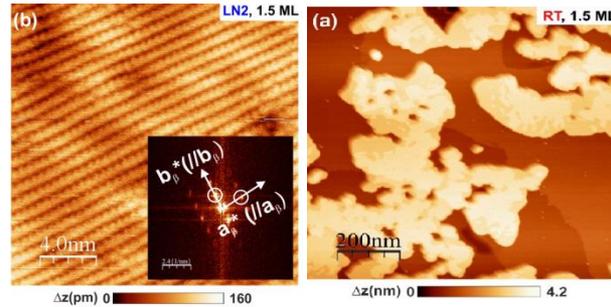
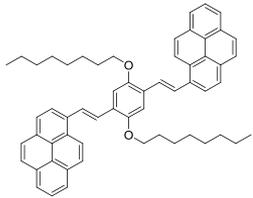
Dépôt-agrégation

Film



Substrat

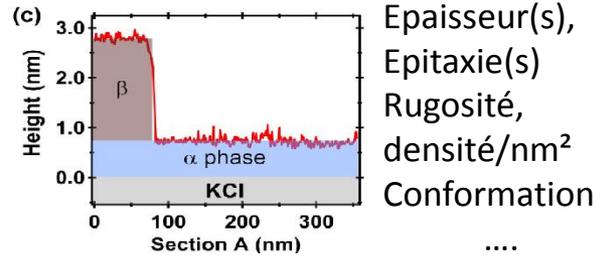
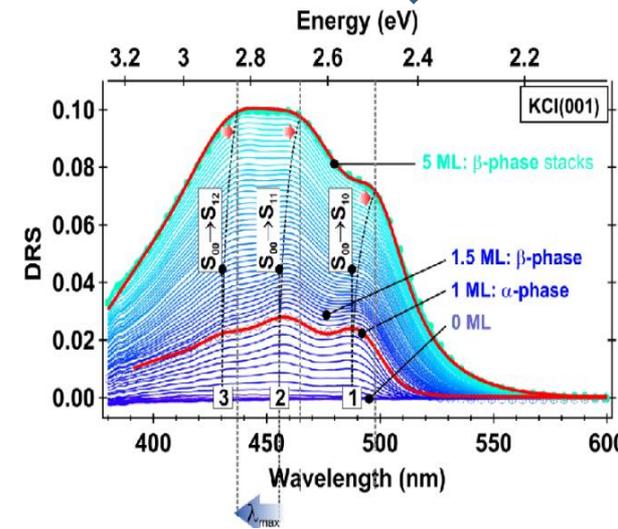
Caractérisation:  
La molécule seule



*F. Bocquet et al Phys. Rev. B 97, 235108 (2018)*

SPM

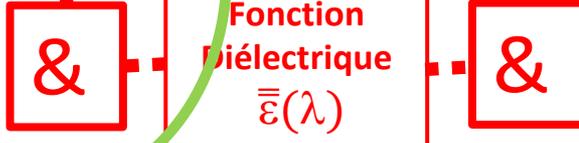
DRS



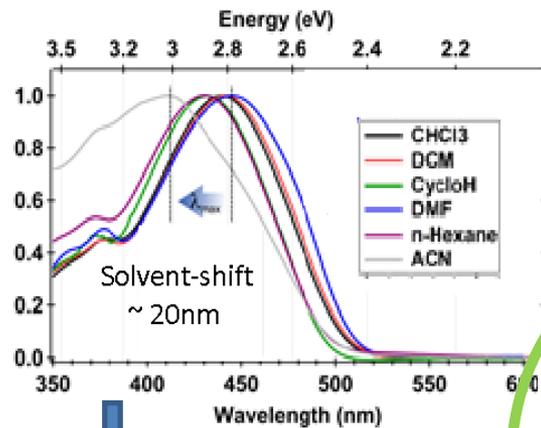
Epaisseur(s),  
Epitaxie(s)  
Rugosité,  
densité/nm<sup>2</sup>  
Conformation

Structure multicouche

effets phase condensée



Calculs



Absorbance  $\lambda(\text{nm})$

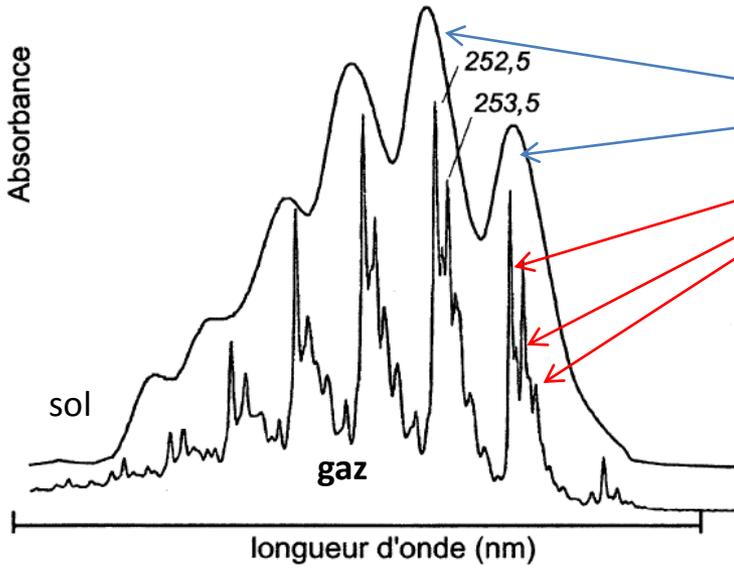
# PARTIE II: DU CHROMOPHORE VERS LE CRISTAL



Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence  
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



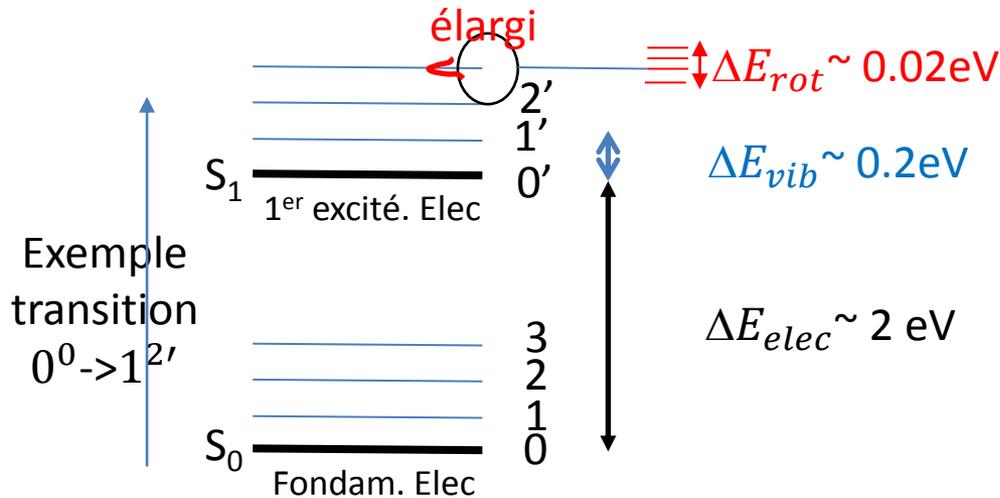
Allure d'un spectre: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (solution et gaz)



L'absorption fait intervenir a priori 3 contributions:

- Transition électronique
- Transitions vibrationnelles (vibrons)
- Transitions rotationnelles (non résolues en phase condensée)

Spectre UV-Vis = spectre de bande (transition élec. « habillée » par les vibrons élargis)



Born Oppenheimer + spin séparation:  
 $|\text{état mol}\rangle = |\chi_{\text{élec}}\rangle \otimes |Spin\rangle \otimes |v_{vib}\rangle$



$$E_{mol} = E_{élec} + E_{vib}$$

Sans couplage Spin/orbite, ni rotation rigide, ni translation globale (repère propre)

Probabilité d'absorption:

$$\frac{dP_{if}}{dt} \propto E_z^2 |\langle f | eZ | i \rangle|^2 \delta\left(E_f - E_i - \frac{h\nu}{2\pi}\right)$$

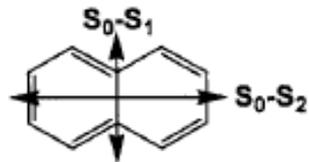
Moment dipolaire entre i et f  
Dipôle de transition noté  
 $\langle f | \mu_z | i \rangle$

Généralisation: poly électronique, orientation  $\vec{E}$  quelconque

Dipole de transition total sur tous les  $\{i\}$  électrons:  $\vec{\mu} = -e \sum \vec{r}_i$

$\vec{r}_i$  position du  $i^{\text{ème}}$  électron par rapport au centre de masse (noyaux) de la molécule (supposée immobile)

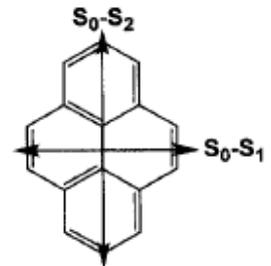
$$\frac{dP_{if}}{dt} \propto |\vec{E} \cdot \langle f | \vec{\mu} | i \rangle|^2 \delta\left(E_f - E_i - \frac{h\nu}{2\pi}\right)$$



naphthalene

$|S_0\rangle \rightarrow |S_1\rangle$  Suivant y

En général:  
Transitions polarisées



pyrene

$|S_0\rangle \rightarrow |S_1\rangle$  Suivant x

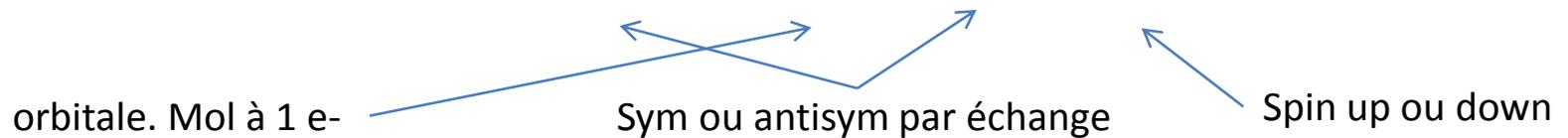
Règles de sélection des transitions électroniques:  $\vec{E} \cdot \langle f | \vec{\mu} | i \rangle \neq 0$

MAIS

dépend des approximations utilisées pour décrire les états polyélectroniques à  $\{N\}$  électrons

Etats à partir des configurations électroniques (hyp: elec ind. champ moyen; pas de couplage spin/orbite)

$$|\text{état antisym}\rangle = \text{Comb}[\prod_1^N \sigma_i(r_i)] \otimes \text{Comb}[\prod_1^N S_i]$$

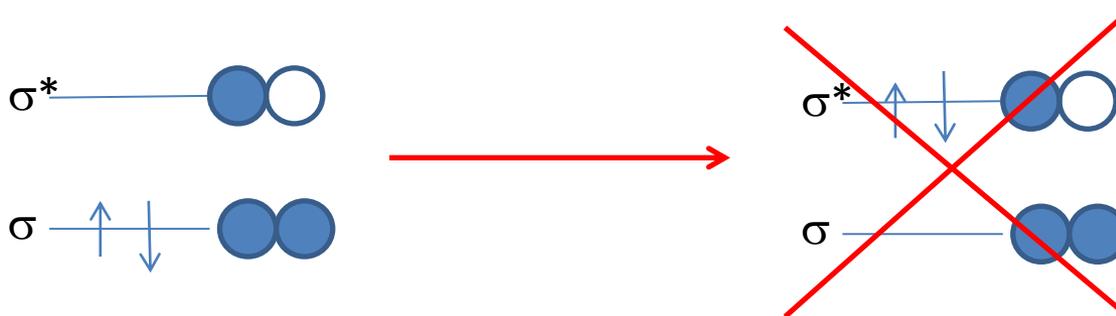


$|S\rangle \rightarrow |T\rangle$  **interdit de spin** (transition avec retournement de spin)  
(conservation de la multiplicité de spin si effet couplage spin/orbite ou spin/champ magnétique négligé)



**Excitation à 2 e- Interdite** (ou presque!!)

Rq: en prenant des interactions de configuration on peut doubler exciter, mais faible absorption en général



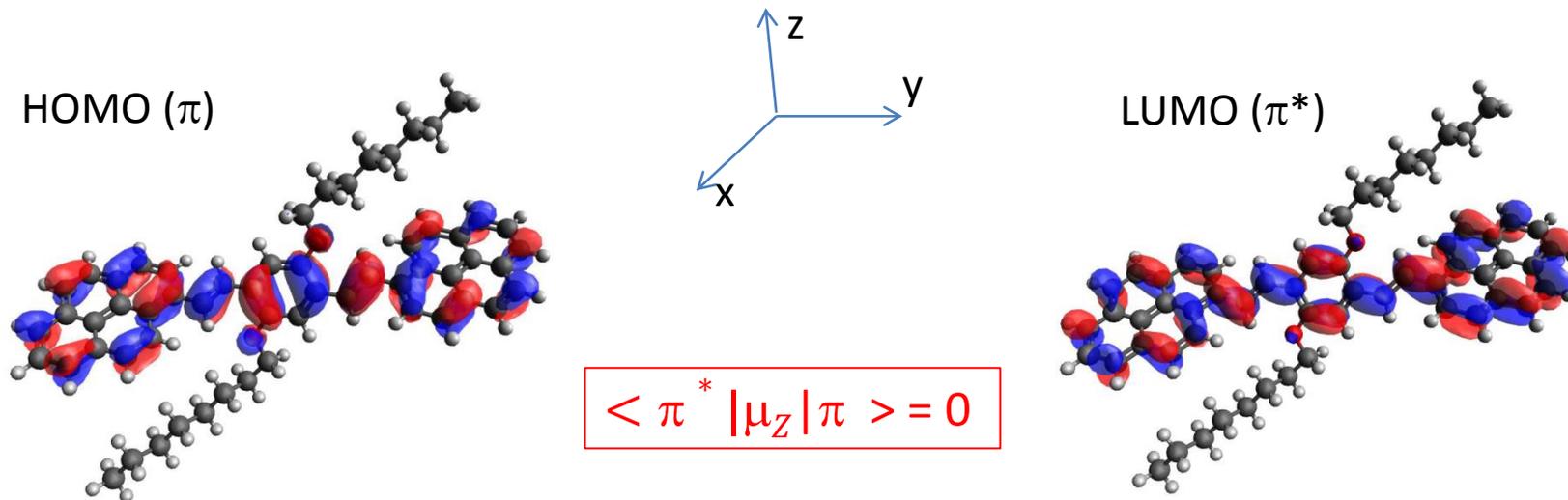
Permis par « symétrie » si  $\langle f|\vec{\mu}|i\rangle \neq 0$

$$\text{termes de type } \langle \sigma | X, \text{ ou } Y, \text{ ou } Z | \sigma^* \rangle = \int \sigma(x, y, z) \cdot (X \text{ ou } Y \text{ ou } Z) \cdot \sigma^*(x, y, z) dx dy dz \neq 0$$

L'intégrant doit être base de la représentation symétrique par toutes les opérations du grp. de sym. de la molécule *Approche générale: la théorie des groupes (non discutée ici)*

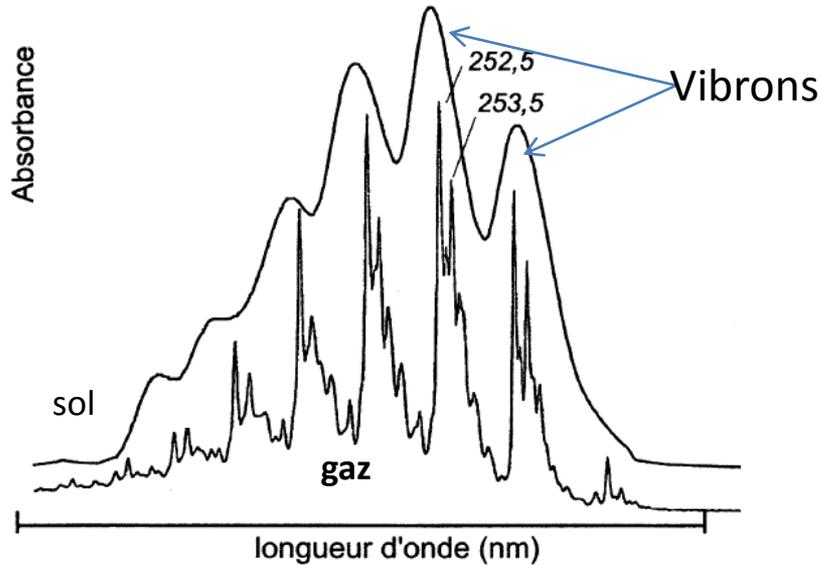
Applications simples des règles de symétrie: la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ 

- Molécule plane: les OM sont sym. ou antisym. par rapport au plan (x,y) moléculaire.
- L'opérateur  $Z$  est antisymétrique.
- Les OM  $\pi$  et  $\pi^*$  sont antisymétriques
- $\langle \pi^* | Z | \pi \rangle$  est nulle car antisym.antisym.antisym = antisym.



Dipôle de transition dans le plan moléculaire  
Pour les  $\pi \rightarrow \pi^*$

## Retour sur le couplage vibronique



Comment les interpréter?

2 hypothèses

**Born Oppenheimer** : les e<sup>-</sup> s'adaptent « instantanément » aux positions variables des noyaux (hyp quasi-statique)

→ Séparation électron/vibration

**Principe de Frank-Condon**: lors de la transition élec. (ultra rapide) les noyaux gardent la même configuration

Etat moléculaire total ( $|S0\rangle$  ET  $|S1\rangle$ ) :  
E = électronique + vibration (des noyaux)

Born Oppenheimer + spin séparation:

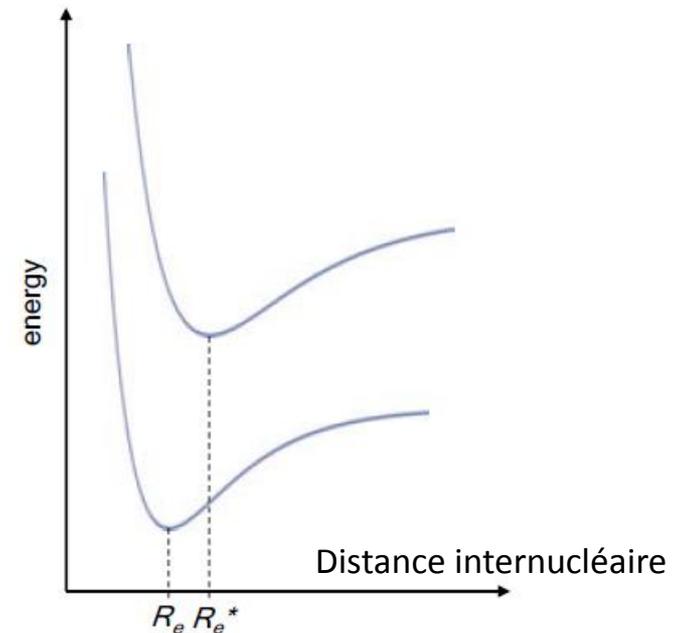
$$|\text{état mol}\rangle = (|\chi_{\text{élec}}\rangle \otimes |v_{\text{vib}}\rangle) \otimes |Spin\rangle$$

$E_{\text{elec}}$  paramétrable en fct<sup>o</sup> de R (distance internucléaire)

→  $E_{\text{elec}}(R)$  donne l' énergie potentielle de vibration



$$E_{\text{elec}}(R) = V_{\text{vib}}(R)$$



Etat vibratoire: oscillateur harmonique

Energie potentielle

$$V(x) = \frac{1}{2} k x^2 = \frac{1}{2} k (R - R_e)^2$$

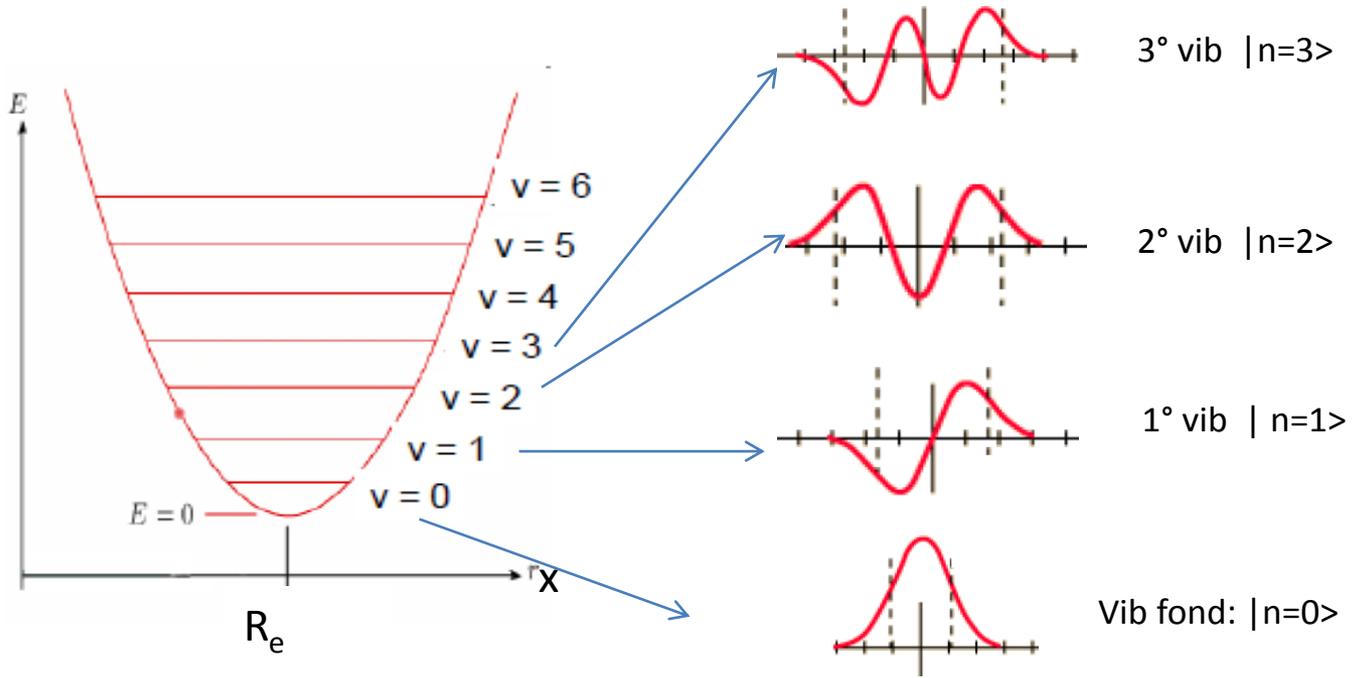
Energie vibrationnelle:

$$E_n = h\nu(n + 1/2) \text{ avec } 2\pi\nu = \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Fonction d'onde harmonique

$$\Psi_{vib; n} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \frac{1}{\sqrt{2^n}} \left( \frac{y}{\sqrt{\pi}} \right)^{\frac{1}{2}} H_n(y) e^{-\frac{y^2}{2}} \quad \left( y = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right)$$

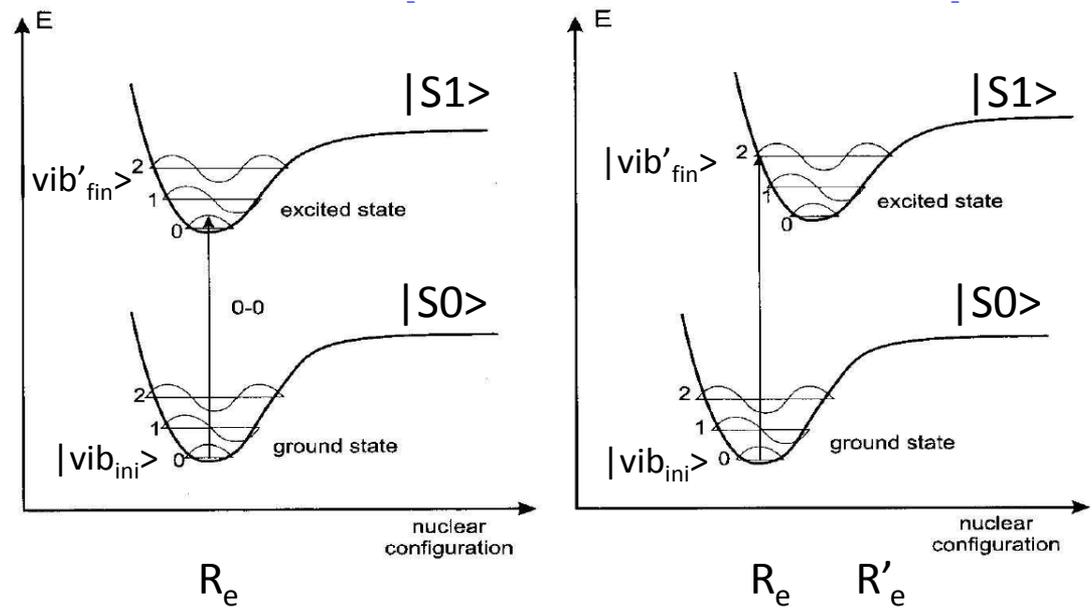
n<sup>ième</sup> polynôme d'Hermite



Intensité  $\propto |\langle f | \vec{\mu} | i \rangle|^2$

MAIS elec  $\otimes$  vib:  $|\langle f | \vec{\mu} | i \rangle|^2 = |\langle elec_{fin} | \vec{\mu} | elec_{ini} \rangle|^2 \cdot |\langle vib_{fin}(R'_e), n' | vib_{ini}(R_e), n \rangle|^2$

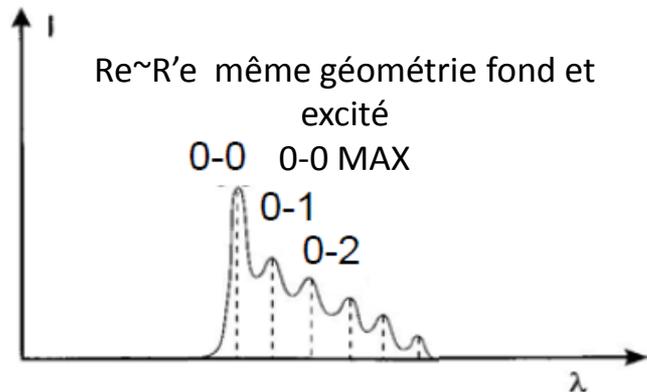
**Frank-Condon: transition « verticale » (position nucléaire fixe)**



↕

**Facteur FC:  $S^2_{0,n'}$**   
 Enveloppe vibronique de la transition électronique  $|S_0\rangle \rightarrow |S_1\rangle$

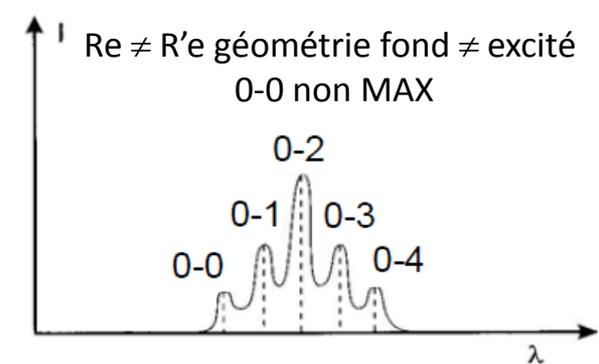
Répartition Intensité I : dépend du produit scalaire des poly. d'Hermite en fonction de  $R_e - R'_e$

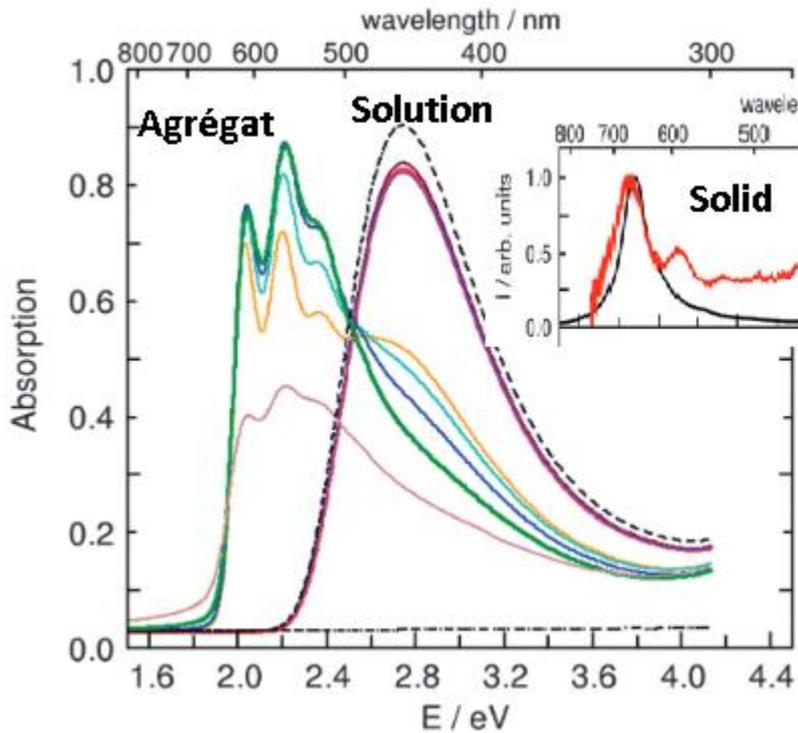


$\infty$   
 $|\langle n' | n = 0 \rangle|^2 = 1$   
 $n' = 0$

↓

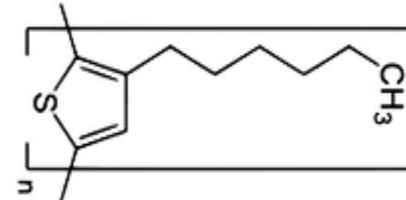
**Intensité totale (électronique) se conserve mais se répartit sur les répliques vibroniques**





**Spectre en phase condensée  $\neq$  spectre en solution**

Par exemple: Poly(3-hexylthiophène) (P3HT) en phase condensée  $\pm$  étendue



*M. Boockman Phys Chem Chem Phys 2015 17 28616*

Passage de molécule isolée (en solution ou gaz)  $\rightarrow$  Etat condensé (solide ou agrégat)



Généralement: Shift (souvent rouge)  
ET/OU changement des rapports d'intensité  
ET/OU apparition de structurations spectrales

**IL EXISTE DES INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES EN PHASE CONDENSEE**

## Classification « simple » des interactions

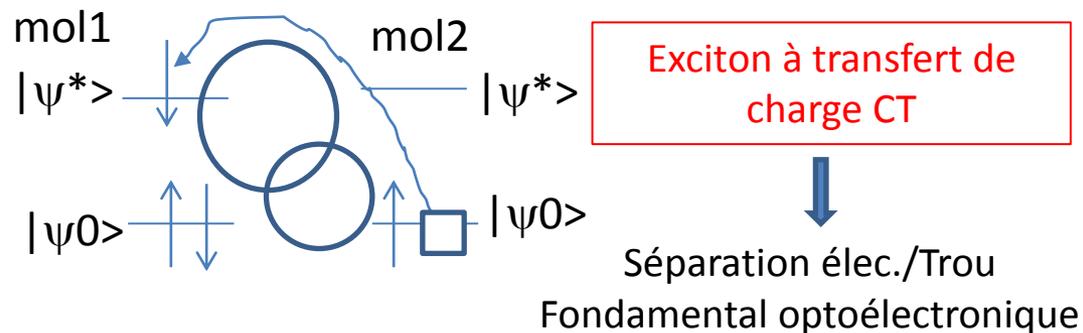
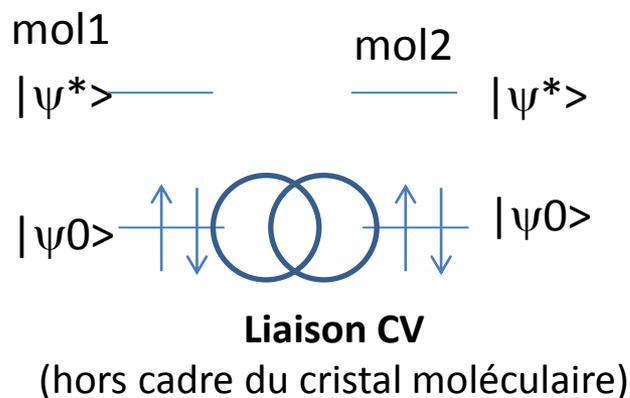
**\*\*STERIQUE\*\*** les molécules condensées se bloquent mutuellement dans leur mouvements

→ Disparition (ou frustration) de certaines signatures gazeuses

*rotationnel* (toujours)

*flexion et torsion globale* de basse fréquence (de toute la molécule = mode soft)

**\*\*ORBITALE\*\*** les OM (du fondamental et/ou de l'état excité) se recouvrent sur 2 molécules



Effets **MAJEURS** sur spectre Abs mais **non discuté ici**

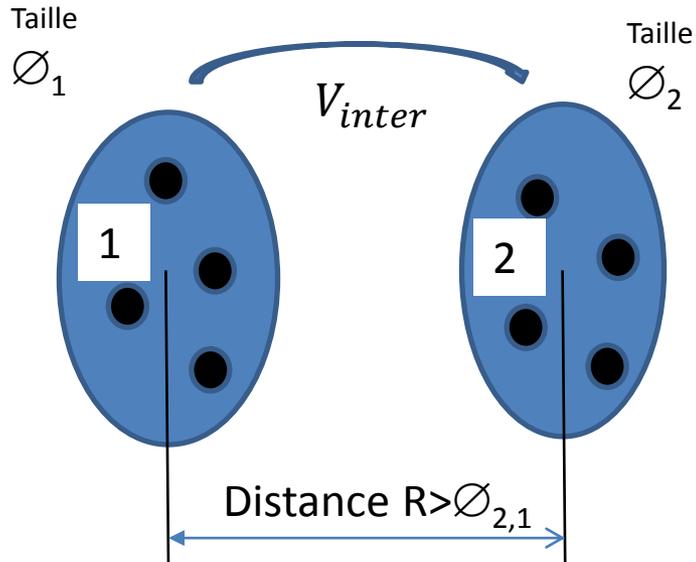
*Hestand and Spano Chem. Rev. 2018, 118, 7069–7163*

**\*\* Dipolaire \*\*** le couplage **Coulombien** entre molécules dans leurs différents états électroniques (fondamental/fondamental, excité/fondamental, excité/excité)

Assimilable (au plus bas ordre) à une interaction **dipôle/dipôle**

Modélisation des excitons (sans transfert de charge) et de leur couplage dans un cristal moléculaire par la seule interaction Coulombienne: **le modèle de FRENKEL**

*Frenkel, J. (1931). Physical Review. 37 (1), 17*



- Noyaux
- Nuages électroniques disjoints

$$V_{inter} = \sum_{elec1,2} \sum_{noy1,2} \frac{q_{i1}q_{i2}}{|\vec{r}_{i,1} - \vec{r}_{i,2}|}$$

**Toute distribution de charge est une combinaison de:**  
une charge totale  $Q_{tot}$ , un dipôle  $\vec{P}$ , un quadrupôle  $\overline{Quad}$  etc...

$$V_{inter} = \frac{Q_{tot1}Q_{tot2}}{R} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{P}_1 \cdot \vec{P}_2 - 3\vec{P}_2 \cdot (\vec{R}/R) * \vec{P}_1 \cdot (\vec{R}/R)}{R^3} + \frac{\text{terme}(p_{1,2}; quad_{2,1})}{R^4} + \frac{\text{terme}(quad_{1,1}; quad_{2,2})}{R^5} + \dots$$

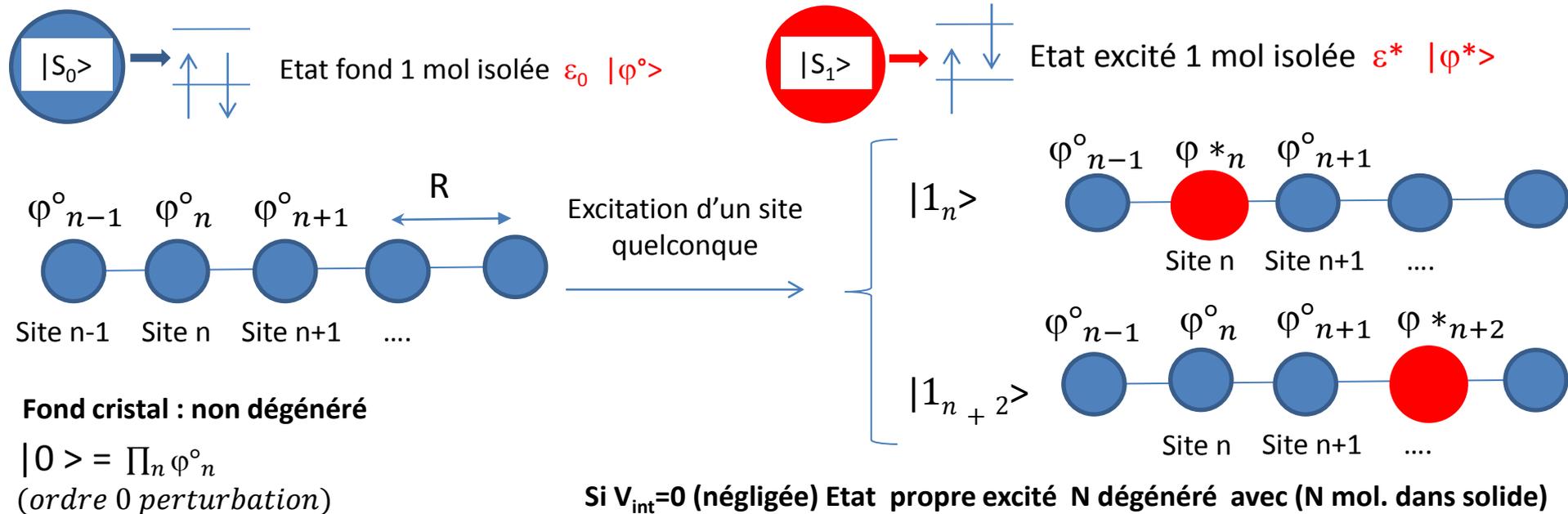
0 si Molécules neutres

Négligés si  $R \gg \varnothing_{2,1}$

Dip/Dip toujours non nul même si molécules apolaires !!  
Car interaction excitonique = interaction entre dipôles de transitions (en  $1/R^3$ )

FRENKEL: 1<sup>er</sup> approche

**Hypothèses:** réseau moléculaire « gelé » (R=cte → **pas de phonon**) ET **primitif** (1 mol/maille)  
 Interaction pure VdW dipolaire **molécule apolaire** (dans l'état fond et excité P=0)  
 Etat moléculaire soit  $|\psi_0\rangle |Vib v=0\rangle = |\varphi^\circ\rangle$  (molécule dans fond.)  
 $|\psi'\rangle |Vib v'=fixé\rangle = |\varphi^*\rangle$  (molécule excitée)  
 1 seul exciton  $\varphi^*$  dans le cristal MAIS **délocalisable** sur tout le volume



$$\{|1_n\rangle\} = \{\varphi^*_n \prod_{p \neq n} \varphi^\circ_p\}_{1 < n < N}$$

Le Hamiltonien:  $H = \sum_{site n} h_n + 1/2 \sum_{n,p \neq n} V_{n,p}$

1 Mol. Isolée

Interaction dipolaire entre site n et p  
 Lève la dégénérescence de  $|1\rangle$

\*\* Energie du fondamental (1<sup>er</sup> ordre en perturbation):  $E_0 = \langle 0 | H | 0 \rangle$       $|0\rangle = \prod_n \varphi_n^\circ$

$$E_0 = \sum_{\text{site } n} \langle \varphi_n^\circ | h_n | \varphi_n^\circ \rangle + 1/2 \sum_{n,p \neq n} \langle \varphi_n^\circ | V_{n,p} | \varphi_p^\circ \rangle$$

N.  $\varepsilon^\circ$

N.  $\Delta^\circ_{VdW} < 0$

stabilisation d'une mol dans le continuum des autres par VdW

\*\* Energie de l'état à 1 exciton (délocalisé) :

H n'est pas diagonal dans la base de représentation  $\{|1_n\rangle\} = \{\varphi_n^\circ \prod_{p \neq n} \varphi_p^\circ\}_{1 < n < N}$  MAIS une base orthonormale de type **onde de Bloch** diagonalise le terme d'interaction  $\rightarrow$  ordre 0 en pert. pour les états

Soit  $\vec{k}$  les vecteurs de la PZB (si N mailles alors N vecteurs k en condition périodique dans la PZB du réseau réciproque)

$$\{|1_n\rangle\} = \{\varphi_n^\circ \prod_{p \neq n} \varphi_p^\circ\} \text{ par changement de base } \{|k\rangle\} = \left\{ \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n |1_n\rangle e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \right\}$$

$E(k) - E_0 =$  (au 1<sup>er</sup> ordre perturbatif en énergie)

$$(\varepsilon_n^\circ - \varepsilon_0^\circ) + \sum_m (\langle \varphi_n^\circ | V_{nm} | \varphi_n^\circ \rangle - \langle \varphi_n^\circ | V_{nm} | \varphi_n^\circ \rangle) + \sum_m \langle \varphi_m^\circ | V_{nm} | \varphi_n^\circ \rangle e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)}$$

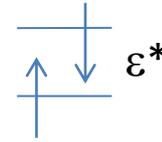
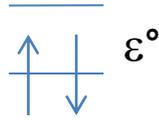
Molécule  
isolée

Stabilisation de l'état excité  
(gas to solid shift)

Saut d'un exciton du site n vers m

Discussion des termes de  $E(k) - E_0$

$(\epsilon^* - \epsilon^\circ)$  Référence mol gazeuse



$$D = \sum_m (\langle \varphi^*_n | V_{nm} | \varphi^\circ_n \rangle - \langle \varphi^\circ_n | V_{nm} | \varphi^\circ_n \rangle) \quad \text{Gaz to Solid shift} \rightarrow \text{Red Shift}$$

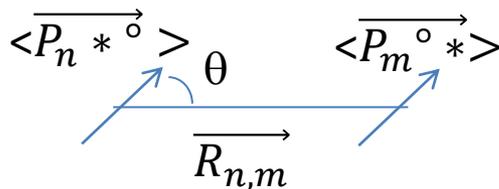
*Différence entre l'interaction d'une mol excitée et d'une mol dans son fondamental avec le milieu environnant. Ce terme est généralement négatif car l'état excité étant plus polarisable, sa stabilisation VdW est plus grande*

$$L(k) = \sum_n \langle \varphi^*_m \varphi^\circ_n | V_{nm} | \varphi^*_n \varphi^\circ_m \rangle e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)} = \sum_n J_{n,m} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)}$$

Terme de dispersion en énergie  $\rightarrow$  Bande d'états excitoniques

$$J_{n,m} = \langle \varphi^*_m \varphi^\circ_n | \frac{\vec{P}_n \cdot \vec{P}_m - 3\vec{P}_n \cdot \left(\frac{\vec{R}_{nm}}{R_{nm}}\right) * \vec{P}_m \cdot \left(\frac{\vec{R}_{nm}}{R_{nm}}\right)}{R_{nm}^3} | \varphi^*_n \varphi^\circ_m \rangle \quad \text{avec } \vec{R}_{n,m} = \vec{R}_m - \vec{R}_n$$

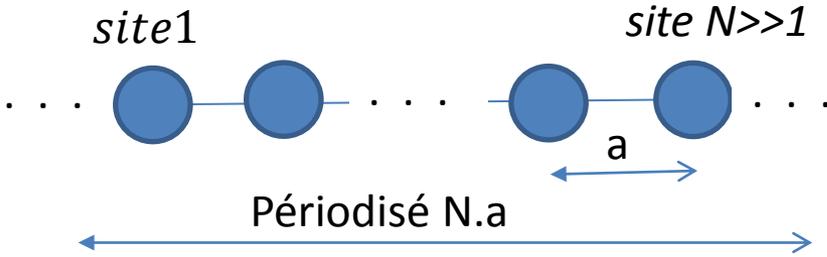
Terme de **couplage** (saut entre sites) par les **dipôles de transition**  $\langle \varphi^*_m | \vec{P}_m | \varphi^\circ_m \rangle$  et  $\langle \varphi^*_n | \vec{P}_n | \varphi^\circ_n \rangle$



$$J_{mn} \propto p^2 (1 - 3\cos^2\theta)$$



FRENKEL: chaîne 1D infinie périodique



Condition périodique de Born Von Karman:

$$k = \frac{2\pi}{N.a} p \quad -N/2 < p < N/2 \text{ et } p \text{ entier}$$

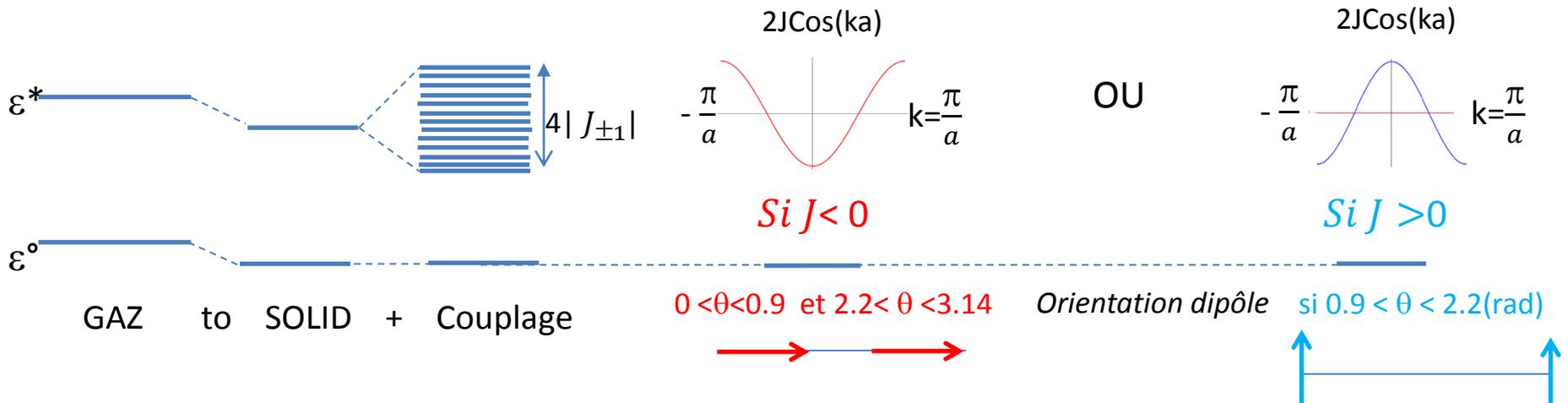
$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n |1_n\rangle e^{ik.na} \text{ exciton délocalisé}$$

$$|1_n\rangle = \varphi^* \cdot_n \prod_{p \neq n} \varphi^o_p \text{ exciton localisé en } n$$

Hypothèse simplificatrice: interaction proche voisin  $n \rightarrow n \pm 1$

$$E(k) - E_0 = (\varepsilon^* - \varepsilon^o) + D (< 0) + 2 J_{\pm 1} \text{Cos}(k.a) \rightarrow \text{Bande d'états}$$

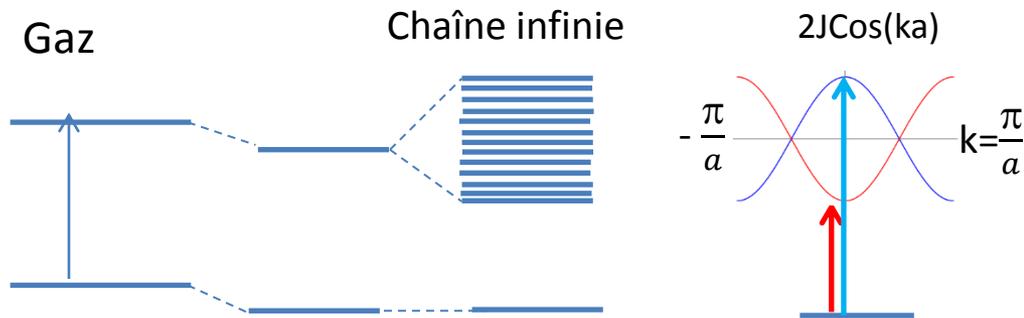
$$J_{\pm 1} \propto (p^* \cdot o)^2 (1 - 3 \text{Cos}^2 \theta) \text{ et } p^* \cdot o \text{ dipôle de transition}$$



## FRENKEL: absorption chaîne 1D infinie périodique

L'intensité  $I$  de la transition dipolaire  $|0\rangle \rightarrow |k\rangle$ , pour une longueur d'onde du photon  $\gg a$

$$I_{|0\rangle \rightarrow k} \sim |\langle 0 | \sum_{N \text{ sites}} \vec{P}_n | k \rangle|^2$$



$$I_{|0\rangle \rightarrow k} : p^2 |e^{i k n a}|^2 = N p^2 \delta(k)$$

**(conservation impulsion)**

1 seule transition très intense ( $k=0$ )

Les agrégats avec  $J < 0$  sont nommés **J-agrégat (red shift)**  $\rightarrow \rightarrow$

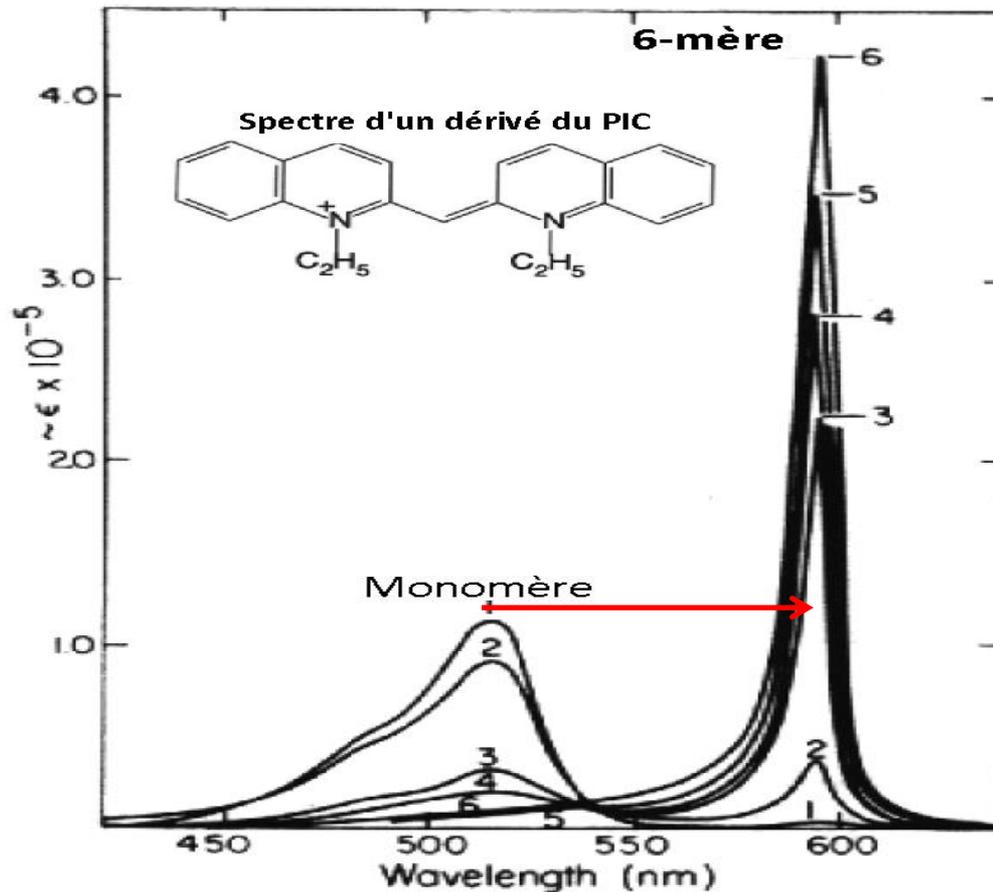
Les agrégats avec  $J > 0$  sont nommés **H-agrégat (blue shift)**  $\uparrow \uparrow$

## J et H agrégat : expériences

Dès 1936 **Jelley** et **Scheibe** montrent que le spectre d'absorption du colorant PIC se décale vers le rouge (525- >570nm) et s'affine lorsqu'il forme des agrégats de plus en plus étendus. La phase formée est appelée J-aggrégat. **Franck et Teller** relie ces observations à l'apparition d'excitons de Frenkel

E.E. **Jelley**, *Nature* 138 (1936) 1009, *Nature* 139 (1937) 631; G. **Scheibe**, *Angew. Chem.* 49 (1936) 563, *Angew. Chem.* 50 (1937) 212;  
J. **Franck**, E. **Teller**, *J. Chem. Phys.* 6 (1938) 861

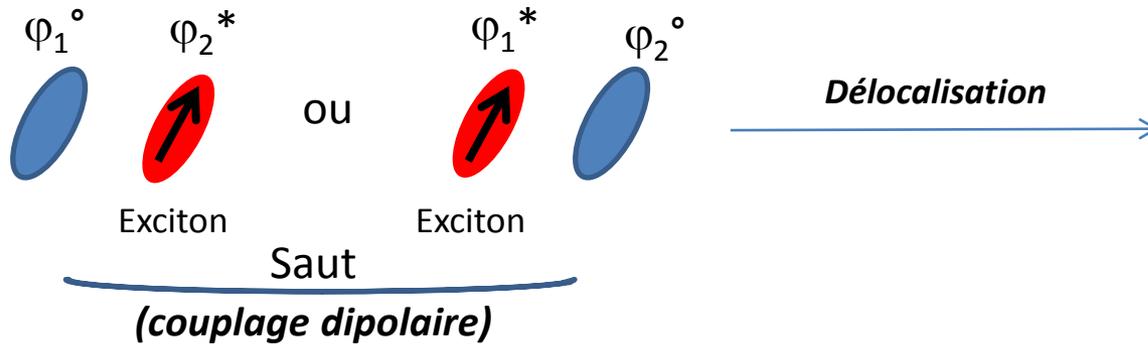
## J agrégat (historique)



*les H-J agrégats:  
domaine de recherche tjs très actif  
(cf easy web!!)*

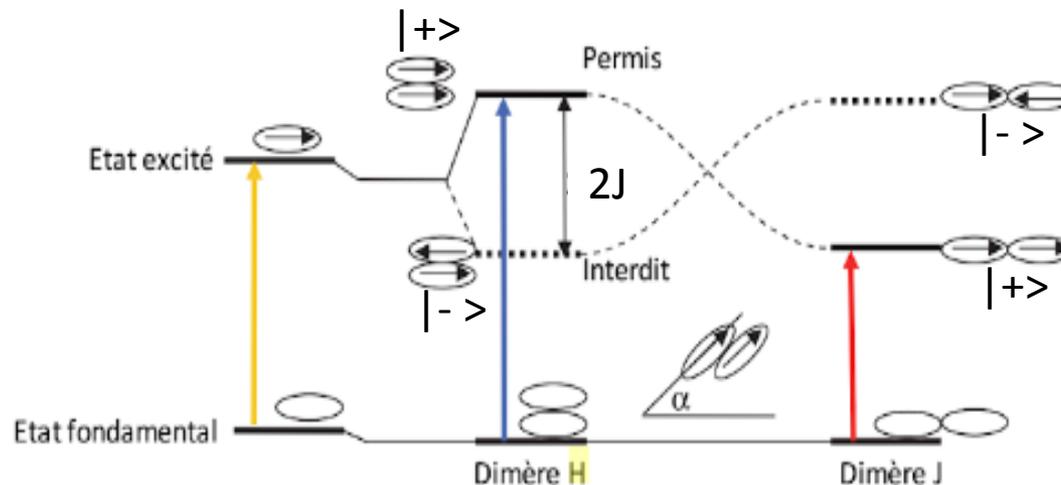
## L'agrégat à 2 molécules: le dimère homogène

C'est un cas particulier du N-agrégat MAIS plus simple de faire l'analogie avec  $H_2$   
 Heitler et London (1927) le transfert de l'électron est remplacé par le transfert de l'exciton et le  
 couplage (transfert Coulombien) devient le couplage dipolaire



Bonne fonction:  $|+\rangle$  ou  $|-\rangle$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1^0\varphi_2^*\pm\varphi_1^*\varphi_2^0)$$



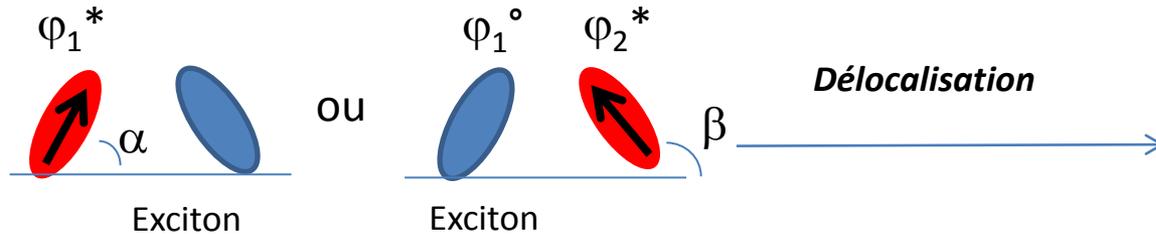
1 seule Transition possible si  $P_1+P_2 \neq 0$

D'après M. Kasha Radiation Research (1963) 20 55-70

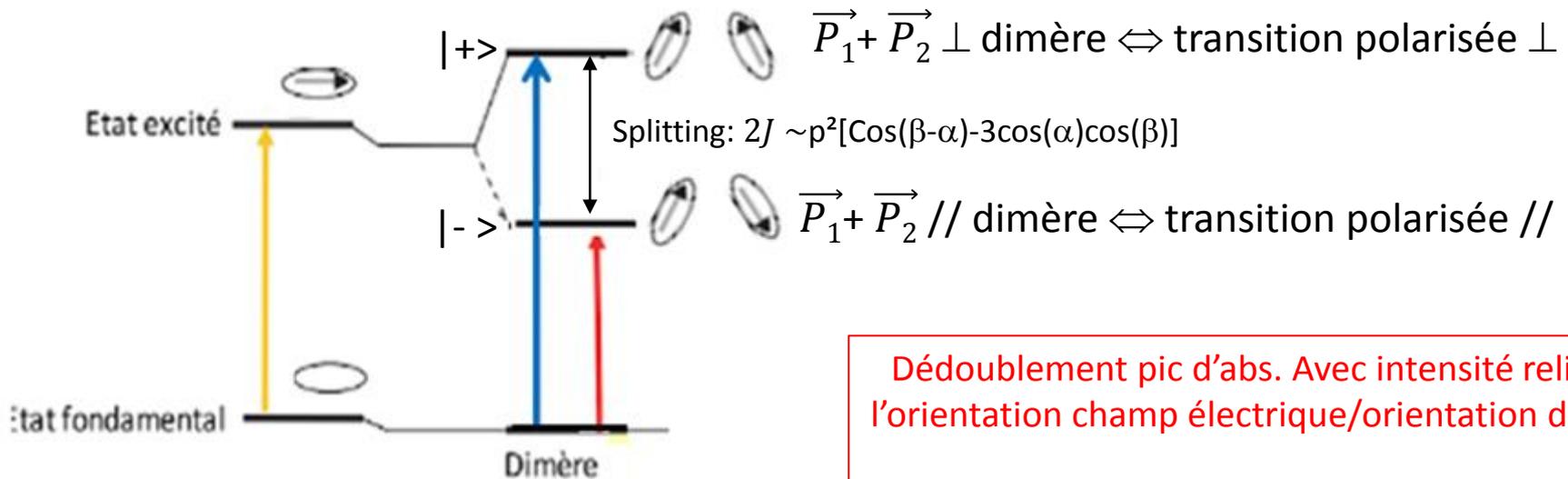
## L'agrégat à 2 molécules: le dimère hétérogène

## DAVYDOV SPLITTING

Traitement du type Heitler et London

Bonne fonction:  $|+\rangle$  ou  $|-\rangle$ 

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1^0\varphi_2^{*\pm} \pm \varphi_1^*\varphi_2^0)$$

D'après M. Kasha *Radiation Research* (1963) 20 55-702 Transitions possibles car  $\vec{P}_1 + \vec{P}_2 \neq 0$ 

Dédoublé pic d'abs. Avec intensité liée à l'orientation champ électrique/orientation dimère

Transition polarisée

Généralisable sur un solide si maille multiple (plusieurs molécules non // par maille)

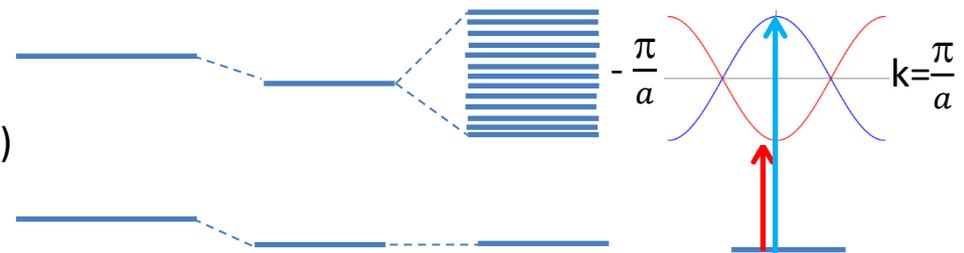
FRENKEL: 2 molécules par maille

## DAVYDOV SPLITTING GENERAL

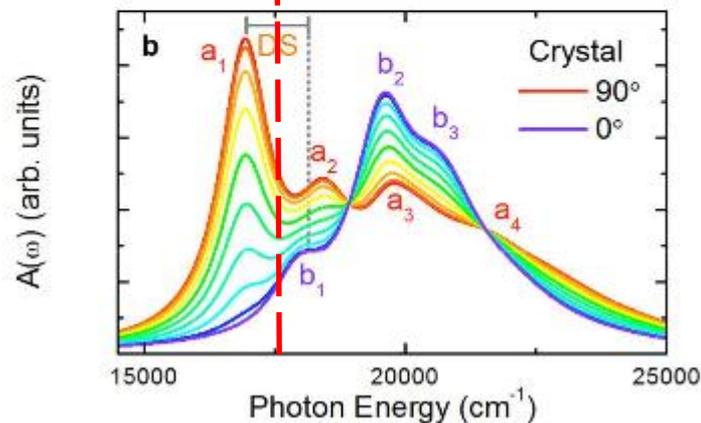
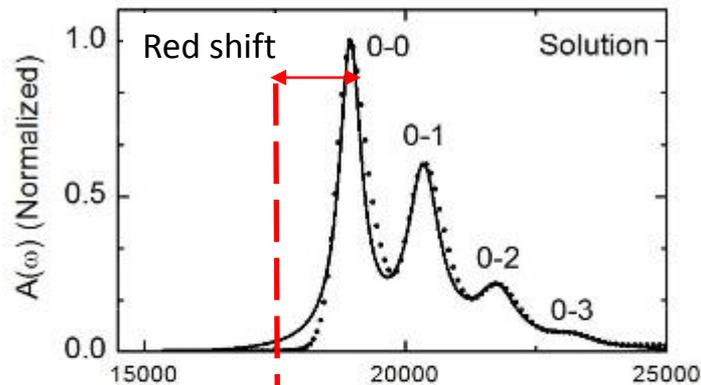
2 bandes d'états excitoniques ( $\forall \text{ sign}(J)$ )

polarisées (dépendent de l'orientation champ/cristal)

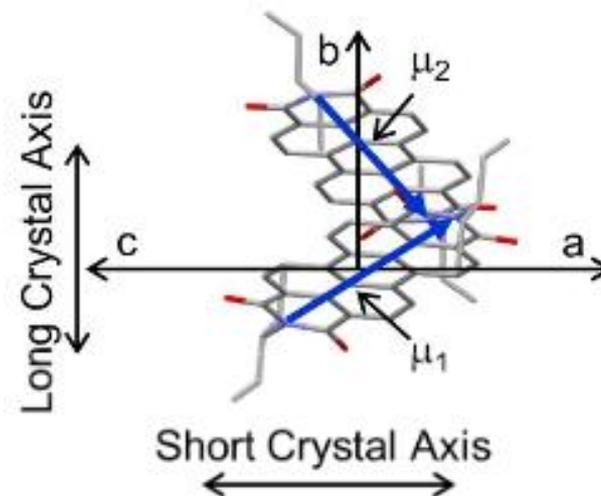
Exemple cristal 1D



## Perylene Diimide Derivative



Maille du cristal



A. Austin et al Phys Chem Letters 8,6(2017) 1118-1123

## Retour sur les répliques vibroniques



Le modèle de FRENKEL « gèle » les vibrons (seuls les états électroniques pris en compte)  
 MAIS les répliques sont présentes sur les spectres moléculaires!

Discussion simplifiée dans le cas d'un dimère:

**\*\*Couplage toujours purement dipolaire**

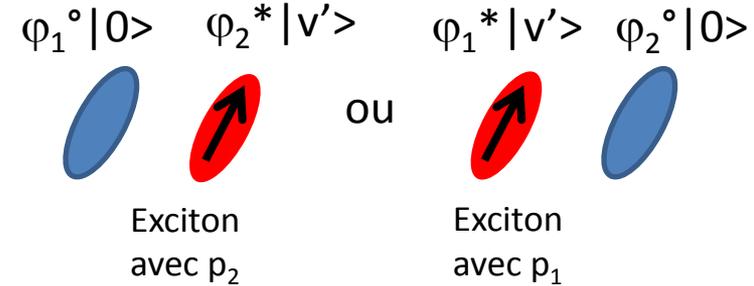
$$V_{\text{int}} \sim \vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2 - 3(\vec{p}_2 \cdot \vec{n})(\vec{p}_1 \cdot \vec{n})$$

**\*\*Born- Oppenheimer**

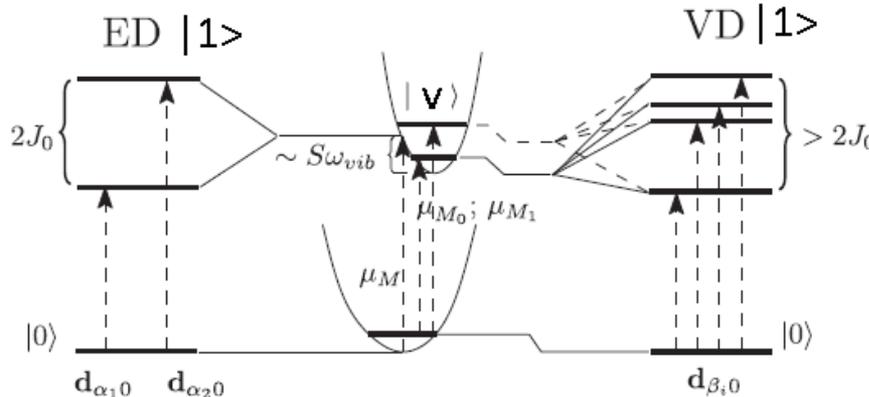
$$|\text{Etat mol}_{1,2}\rangle = |\text{elec}_{1,2}\rangle \otimes |\text{vib}_{1,2}\rangle$$

$$|\text{fond}_{1,2}\rangle = \phi_{1,2}^0 \otimes |v=0\rangle \quad (\text{sans excitation vibratoire})$$

$$|\text{excité}_{1,2}\rangle = \phi_{1,2}^* \otimes |v'=0' \text{ ou } 1'\rangle \quad (\text{seulement 2 niveaux})$$



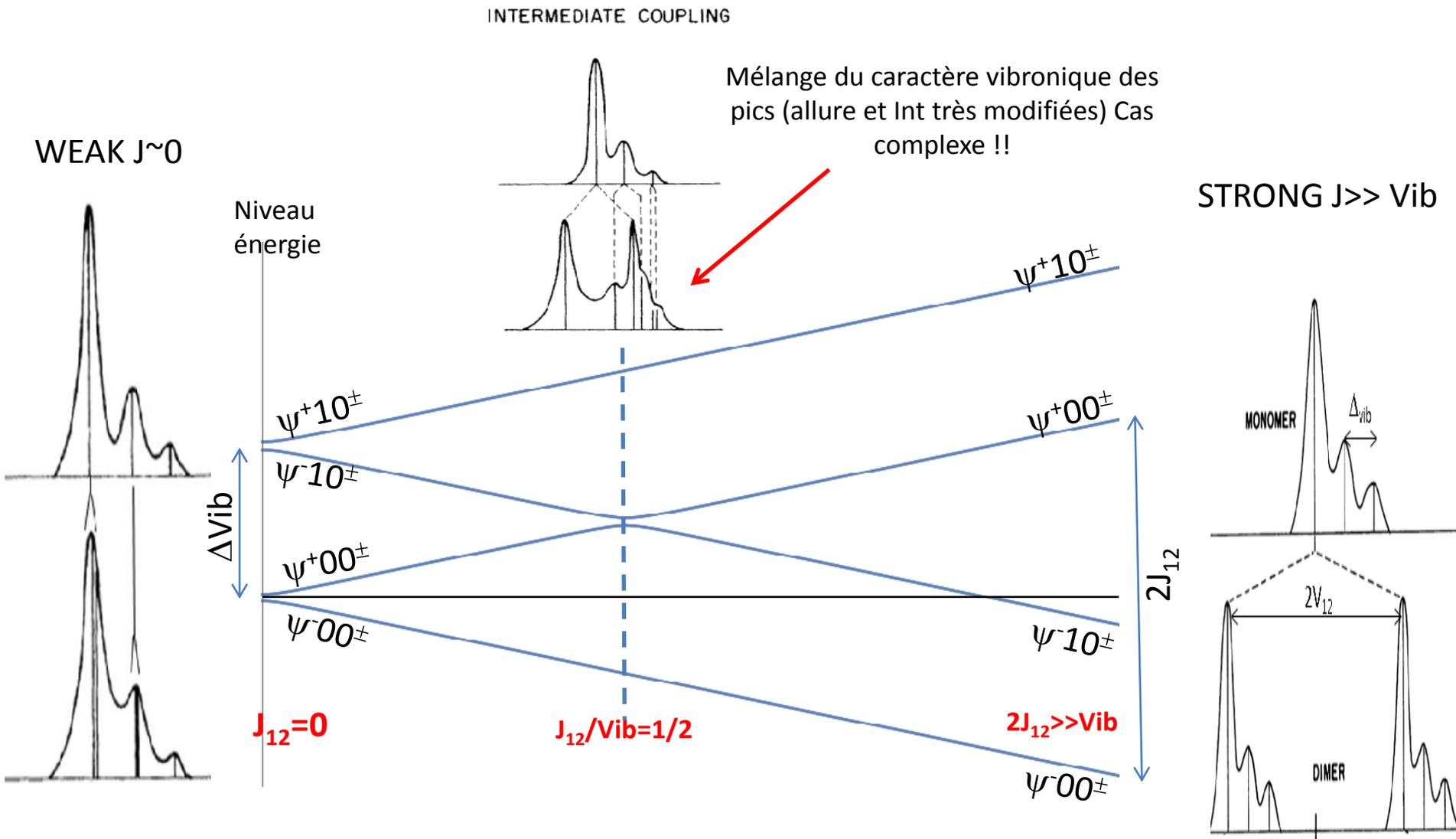
Vocabulaire: dimère sans vibron « electronic dimer **ED** »  
 dimère avec vibron « vibronic dimer **VD** »



Paramètres importants:  
 Couplage électronique  $2J$   
 Ecart niveau vibratoire  $\frac{h \cdot \nu}{2\pi}$

Le dimère vibronique: **critère de couplage faible/fort**

d'après E. C. McRae, Australian J. Chem. **14**, 329, 344 (1961)



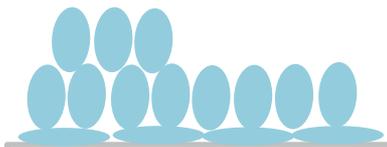
Eclatement dipolaire  $J \sim$  largeur de bande électronique  $\text{Vib}$ :: weak  $\rightarrow$  strong

W. T. Simpson and D. L. Peterson, *J. Chem. Phys.* **26**, 588 (1957).

Chromophore isolé

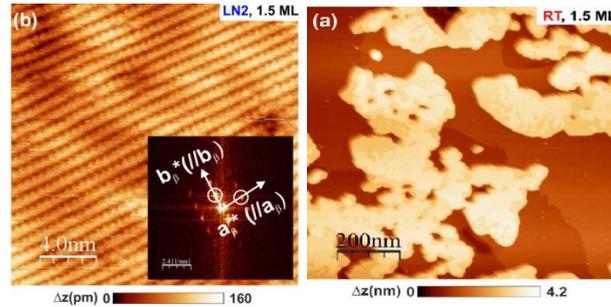
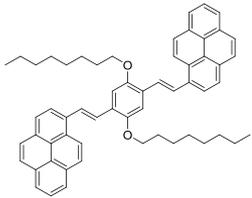
Dépôt-agrégation

Film



Substrat

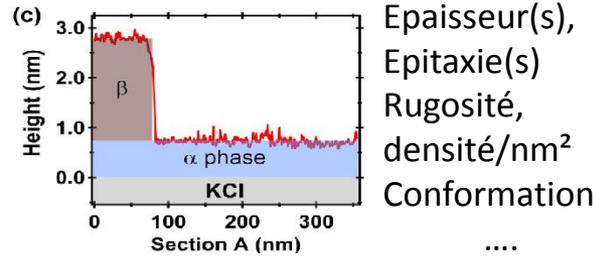
Caractérisation:  
La molécule seule



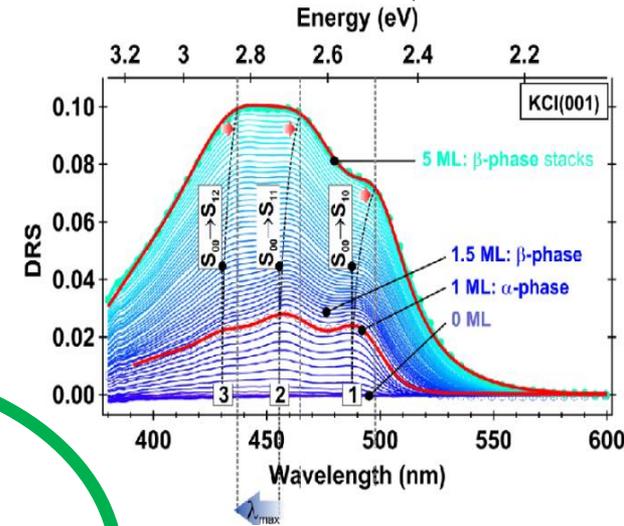
*F. Bocquet et al Phys. Rev. B 97, 235108 (2018)*

SPM

DRS

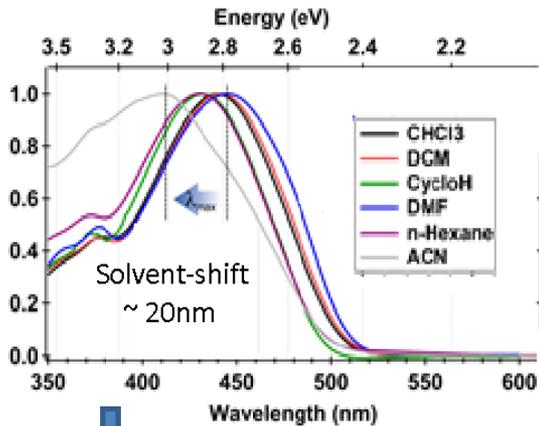


Epaisseur(s),  
Epitaxie(s)  
Rugosité,  
densité/nm<sup>2</sup>  
Conformation  
...



effets  
phase condensée

Structure  
multicouche



Absorbance  $\lambda(\text{nm})$

&

Fonction  
Diélectrique  
 $\bar{\epsilon}(\lambda)$

&

Calculs

# Partie III:

## Le « fit » d'un spectre DRS



Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence  
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



Nous avons déjà relié l'absorption molaire  $\xi(\lambda)$  à  $\kappa$  la partie imaginaire de l'indice optique  $n$

$$\frac{4\pi.\kappa}{\lambda.Ln10} = \xi(\lambda)$$

La propagation de la lumière dans le film organique est régie par l'indice optique

$$n(\lambda) = v + i.\kappa$$

Nécessité de modéliser l'indice  $n(\lambda)$  ou sa fonction diélectrique  $\varepsilon(\lambda)=n^2(\lambda)$

Les équations de Maxwell couplées aux relations constitutives du milieu permettent d'écrire:

$$\vec{D} = (\varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E}$$

***D déplacement diélectrique, P moment dipolaire / unité de volume***

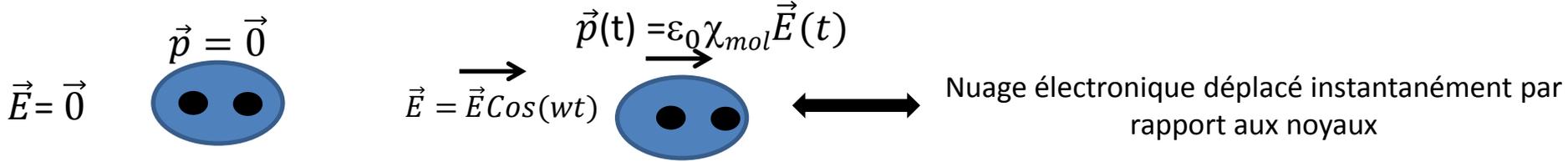
$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}$$

Où  $\chi$  est la susceptibilité électrique (liant le moment dipolaire acquis sous champ électrique)

$$\varepsilon = (1 + \chi)$$

***$\chi$  est la bonne grandeur à modéliser quantiquement***

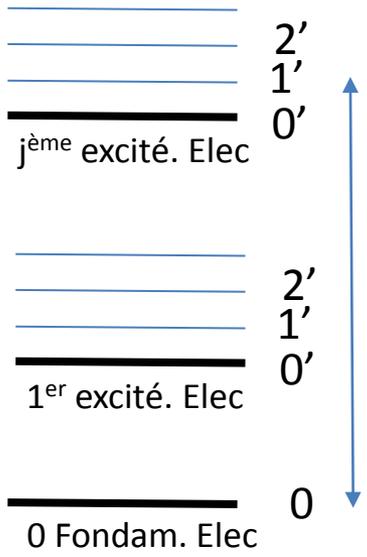
Cas de la molécule isolée:



Sous champ  $\vec{E}(t) // \vec{z}$  l'état  $|0,0\rangle$  perturbé devient  $|\psi(t)\rangle$ :

$$|\psi(t)\rangle = |0\rangle + E_z \cdot \sum_{j,v} \frac{\omega_{j,v,0}}{2 \cdot h \cdot \omega} \langle j, v | e \cdot Z | 0,0 \rangle \left( \frac{e^{-i\omega_{j,v,0}t} - e^{-i\omega t}}{\omega_{j,v,0} + \omega} - \frac{e^{-i\omega_{j,v,0}t} - e^{-i\omega t}}{\omega_{j,v,0} - \omega} \right) |j, v\rangle$$

Les états moléculaires  $|j\rangle \otimes |v\rangle$



On calcule  $\langle \vec{p}(t) \rangle = \langle \psi(t) | e \cdot \vec{R} | \psi(t) \rangle$   
 En ne gardant que les termes en E oscillant à w on tire après simplification

$$\langle p_z(t) \rangle = \frac{2e^2}{h} \sum_{j,v} \frac{\omega_{j,v,0}}{\omega_{j,v,0}^2 - \omega^2} |\langle j | Z | 0 \rangle \langle v | 0 \rangle|^2 \cdot E_z \cdot \cos(\omega t)$$

$\chi_{mol}$ : susceptibilité électrique (généralisable  $\rightarrow$  tenseur)

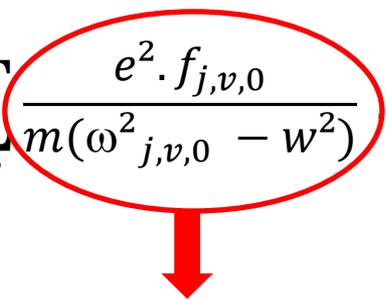
Cas de la molécule isolée: force d'oscillateur

$$\chi \sim \sum_{j,v} \frac{\omega_{j,v,0}}{\omega_{j,v,0}^2 - \omega^2} \underbrace{|\langle j | e \cdot Z | 0 \rangle|^2}_{\text{Dipôle de transition}} \underbrace{|\langle v | 0 \rangle|^2}_{\text{Franck-Condon factor}}$$

Introduisons le terme:  $f_{0j,v} = \frac{2m \cdot \omega_{j,v,0}}{h} |\langle j | Z | 0 \rangle|^2 |\langle v | 0 \rangle|^2$   
 (nommé force d'oscillateur de la transition  $0 \rightarrow |j,v\rangle$ )

Par les lois de commutation entre H et Z on montre:

$$\sum_j \sum_v f_{0,j,v} = N \text{ (nb d'électrons)} \quad (\text{règle de somme de Thomas-Reiche-Khun})$$

$$\langle p(t) \rangle = \sum_{j,v} \frac{e^2 \cdot f_{j,v,0}}{m(\omega_{j,v,0}^2 - \omega^2)} E \cdot \cos(\omega t)$$


Modèle « classique » de Lorentz (fin XIX<sup>ème</sup> siècle) de l'électron élastiquement lié où  $f_{j,v,0}$  donne la fraction d'électrons liés effectivement assimilables à un oscillateur harmonique de fréquence propre  $\omega_{j,v,0}$ .

## Cas de la molécule isolée: susceptibilité moléculaire

$$\langle p(t) \rangle = \sum_{j,v} \frac{e^2 \cdot f_{j,v,0}}{m(\omega_{j,v,0}^2 - \omega^2)} \cdot E \cdot \cos(\omega t)$$

Polarisation non résonnante lorsque  $\omega_{j,v,0} \neq \omega$

Si résonance (transition  $\omega_{j,v,0} = \omega$ ) l'état excité a une durée de vie finie  $\rightarrow$  terme de dissipation  $\gamma$

$$\langle p(t) \rangle = \sum_{j,v} \frac{e^2 \cdot f_{j,v,0}}{m(\omega_{j,v,0}^2 - \omega^2 - i\gamma \cdot \omega)} \cdot E \cdot \cos(\omega t)$$

$$\chi_{mol}(\omega) = \frac{e^2}{\epsilon_0 m} \sum_{j,v} \frac{f_{j,v,0}(\omega_{j,v,0}^2 - \omega^2)}{(\omega_{j,v,0}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2} + i \frac{e^2}{\epsilon_0 m} \sum_{j,v} \frac{f_{j,v,0} \gamma \cdot \omega}{(\omega_{j,v,0}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2}$$

Partie réelle (liée à la réfraction)

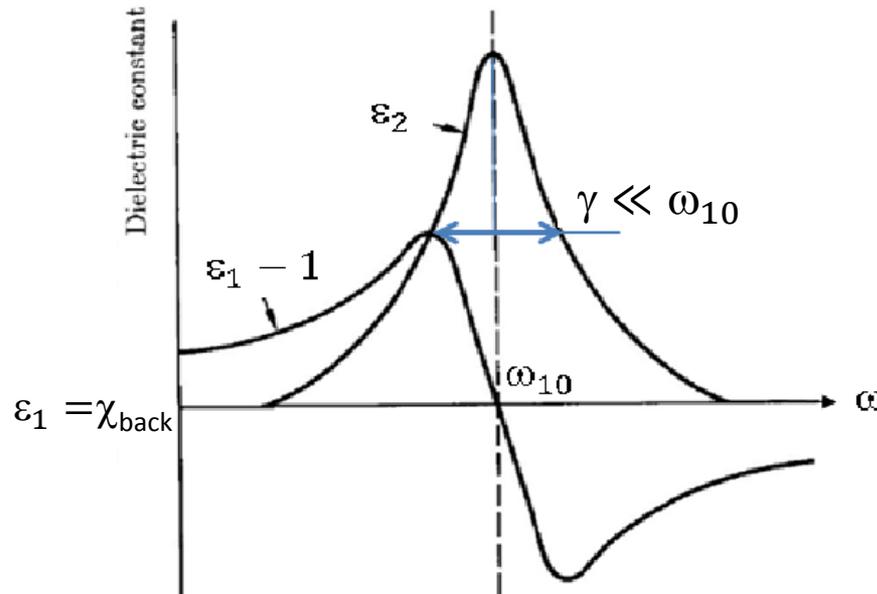
Partie imaginaire (liée à l'absorption)

1<sup>er</sup> approche vers l'état condensé: le cas dilué

On suppose N molécules (sans interaction) par unité de volume. La polarisation/unité de volume P est:

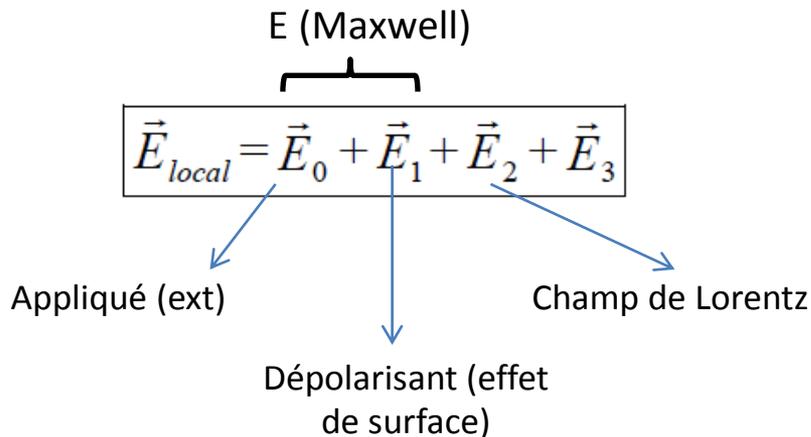
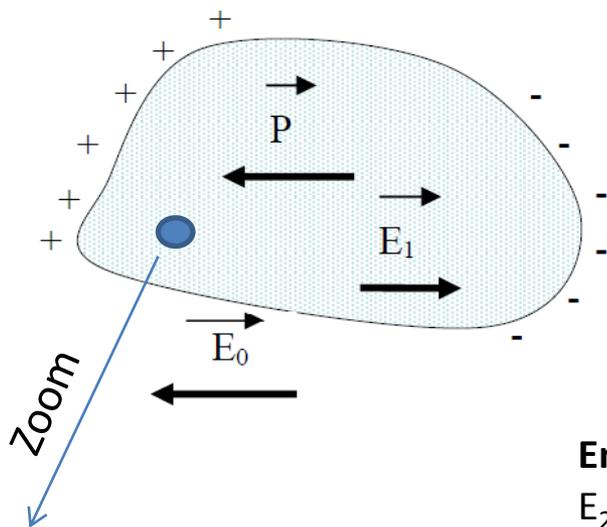
$$P = N \cdot \langle p \rangle \quad \text{et} \quad \epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = 1 + N \chi_{\text{mol}}$$

Expression de  $\epsilon(\omega)$  autour d'une résonance ( $\omega \cong 10^{15} \text{Hz}$  et  $\omega \sim \omega_{10} \ll \omega_{20} < \omega_{30} \dots$ ):  
 $\chi_{\text{background}}$  contribution ( $\sim$  statique) des transitions à haute fréquence si existantes

$$\epsilon_1 = 1 + \chi_{\text{background}} + \frac{Ne^2 f_{10}}{\epsilon_0 \cdot m} \cdot \frac{\omega_{10}^2 - \omega^2}{(\omega_{10}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2} \quad \epsilon_2 = \frac{Ne^2 f_{10}}{\epsilon_0 \cdot m} \cdot \frac{\omega \cdot \gamma}{(\omega_{10}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2}$$


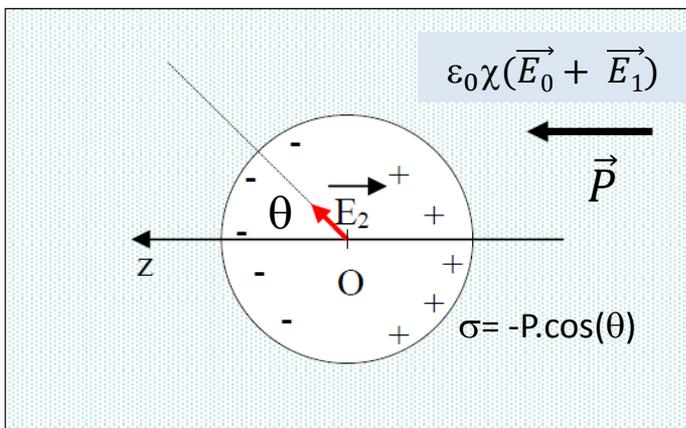
Vers l'état condensé: la correction du champ local

Le champ  $E_{loc}$  polarisant localement la molécule n'est pas le champ macroscopique  $E$  des eq. de Maxwell



**En O : 1 molécule**

$E_2$  champ issu de la polarisation du solide (P) « loin » de la molécule

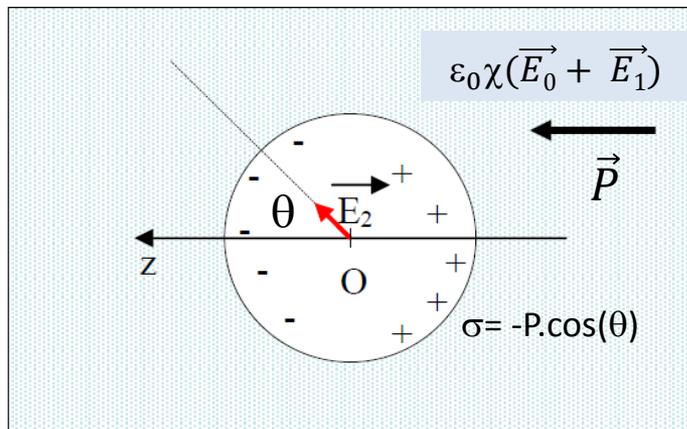


$$\vec{E}_2 // z$$

$$E_z = \iint \frac{\sigma \cdot dS}{4\pi\epsilon_0 r^2} \cos(\theta + \pi)$$

$$\vec{E}_2 = \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$$

Vers l'état condensé: la correction du champ local



$$\vec{E}_{local} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \vec{E}_3$$

$$\vec{E}_2 = \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$$

**Lorentz**

$E_3$  Champ microscopique (lié à l'organisation cristallographique des dipôles en voisinage directe de O)

*En général difficile à calculer!*

Si structure locale symétrique (cubique)

$$E_3=0$$

Moment de la molécule (en O):

$$\vec{p}_{mol} = \epsilon_0 \cdot \chi_{mol} \vec{E}_{loc}$$

Si  $N$  mol./unité de volume

$$\vec{P} = N \cdot \vec{p}_{mol} = \epsilon_0 \chi \cdot \vec{E}$$

$$\chi = \frac{N \cdot \chi_{mol}}{1 - \frac{N \cdot \chi_{mol}}{3}}$$

**Clausius-Mossotti**



(~ 1860)

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{N \cdot \chi_{mol}}{3}$$

Si le système ne possède qu'un seul niveau accessible:

$$\chi_{mol} = \frac{e^2 \cdot f_{1,0}}{\epsilon_0 m (\omega^2_{1,0} - \omega^2 - i\omega\gamma)}$$



En phase condensée le pic « gaz » est **Red-shifté** mais  $f_{1,0}$  reste inchangé

Vers l'état condensé: choix *de la forme de  $\varepsilon$*  pour le fit DRS

Le champ local + gaz to solid shift  $\rightarrow$  « simple » red shift « en bloc » du spectre par rapport au gaz

**En revanche** interaction dipolaire entre excitons (H,J agrégat et/ou Davydov splitting)  $\rightarrow$  + **compliqué**

En combinant spectre en solution ET spectre DRS : on choisit le Nb de pic vibronique à introduire  
(attention au **dédoubllement des pics si strong splitting suspecté!!**)

**Cas simple : absence de Splitting (maille élémentaire)  $\rightarrow$  Nb pic = Nb pic en solution = N (fixé)**

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \chi + \sum_{j=1}^N f_j \frac{(\omega_0 + j\Delta_{vib})^2 - \omega^2}{((\omega_0 + j\Delta_{vib})^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2} \quad \varepsilon_2(\omega) = \sum_{j=1}^N f_j \frac{\omega \cdot \gamma}{((\omega_0 + j\Delta_{vib})^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2}$$

Paramètre:  $f_j$  (1 force d'oscillateur par pic) pour tenir compte des interactions excitoniques

Paramètre :  $\omega_0$  tient compte du red-shift global par rapport à l'état gaz

Paramètre:  $\Delta_{vib}$  écart entre vibron (peut être pris égal à celui de la solution si faible couplage)

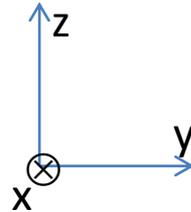
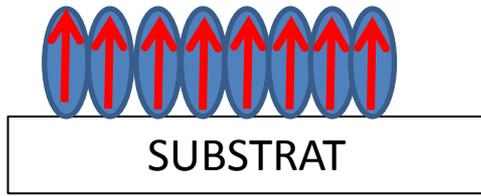
Paramètre :  $\gamma$  largeur du pic (prise égale pour tous les vibrons c'est acceptable en faible couplage)

**Rq: on peut convoluer les pics par une Gaussienne (désordre local  $\leftrightarrow$  élargissement inhomogène)  
un paramètre supplémentaire est alors nécessaire: la largeur de la Gaussienne**

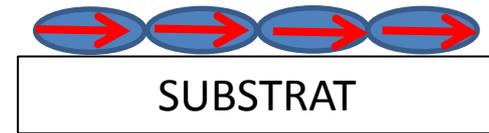
Vers l'état condensé: nécessité de la forme tensorielle

Hyp: molécule  $\pi$ -conjuguée  $\rightarrow$  dipôle de transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  dans le plan moléculaire

*Dipôle // z (normale substrat)*



*Dipôle // (x,y) (in-plane)*



$$\bar{\epsilon}_{\parallel} = \begin{pmatrix} \epsilon' & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon' & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_1 + i \cdot \epsilon_2 \end{pmatrix}$$

Tenseur de fit

$$\bar{\epsilon}_{\parallel} = \begin{pmatrix} \epsilon_1 + i \cdot \epsilon_2 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_1 + i \cdot \epsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon' \end{pmatrix}$$

$$\epsilon' = \text{cte} \quad \epsilon_1 = 1 + \chi_{\text{background}} + \frac{Ne^2 f_{10}}{\epsilon_0 \cdot m} \cdot \frac{\omega_{10}^2 - w^2}{(\omega_{10}^2 - w^2)^2 + w^2 \gamma^2}$$

$$\epsilon_2 = \frac{Ne^2 f_{10}}{\epsilon_0 \cdot m} \cdot \frac{w \cdot \gamma}{(\omega_{10}^2 - w^2)^2 + w^2 \gamma^2}$$

Quelques éléments bibliographiques:

*Spectroscopie*

**Hollas:** *Modern Spectroscopy* (John Willey and sons 2004)

**Struves:** *Fundamentals of Molecular Spectroscopy* (John Willey and sons 1989)

**Herzberg:** *Molecular Spectra and Molecular Structure (Vol I)* (Van Nostrand Compagny 1963)

**Jaffé et Orchim:** *Theory and applications of Ultraviolet Spectroscopy* (John Willey 1962)

*Règles de sélection et symétrie*

**Schonland:** *La symétrie Moléculaire* (Gauthier-Villars Editeurs 1971)

**Volatron-Chaquin:** *La théorie des groupes en chimie* (Deboek 2017)

*Mécanique quantique:*

**Cohen Tannoudji** *Mécanique quantique* (Herman 1973)

**Davydov** *Quantum Mechanics* (Pergamon Press, 1965)

*Interaction excitonique*

**Davydov** *Theory of Molecular Excitons* (McGraw–Hill, New York, 1962)

**Agranovich** *Excitations in molecular solids* (Oxford Press 2008)

*Calculs et optique*

**Azzam and Bashara** *Ellipsometry and polarized light* (noth Holland 1977)

**Born and Wolf** *Principles of Optics* (Pergamon Press 1983)