



HAL
open science

Intégrales de transfert des charges et des excitons triplets, dans les cristaux aromatiques. Cas du naphthalène et de l'anthracène

A. Tiberghien, G. Delacote

► **To cite this version:**

A. Tiberghien, G. Delacote. Intégrales de transfert des charges et des excitons triplets, dans les cristaux aromatiques. Cas du naphthalène et de l'anthracène. *Journal de Physique*, 1970, 31 (7), pp.637-656. 10.1051/jphys:01970003107063700 . jpa-00206963

HAL Id: jpa-00206963

<https://hal.science/jpa-00206963>

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.

**INTÉGRALES DE TRANSFERT DES CHARGES
ET DES EXCITONS TRIPLETS,
DANS LES CRISTAUX AROMATIQUES.
CAS DU NAPHTALÈNE ET DE L'ANTHRACÈNE (*)**

par A. TIBERGHIEU et G. DELACOTE

Groupe de Physique des Solides de l'E. N. S. (**), Tour 23, 9, Quai Saint-Bernard, Paris, V^e

(Reçu le 24 mars 1970)

Résumé. — On calcule les fonctions d'onde et les intégrales de transfert des charges et des excitons triplets, dans des cristaux aromatiques d'Anthracène et de Naphtalène. La contribution des excitons de transfert de charge aux intégrales de transfert des triplets est prise explicitement en considération. Ceci permet de calculer, en bon accord avec l'expérience, la valeur et le signe du dédoublement de Davydov du premier niveau triplet.

Cependant, cette contribution laisse subsister un désaccord entre l'anisotropie expérimentale et l'anisotropie théorique beaucoup plus forte que la diffusion des triplets dans l'Anthracène.

Abstract. — The wave functions and transfer integrals are calculated for charge carriers and triplet excitons in Naphtalene and Anthracene crystals. The charge-transfer exciton contribution to the triplet transfer integrals is explicitly taken into account, and used to obtain the sign and magnitude of the Davydov splitting of the first excited triplet state in agreement with experiment.

However, the charge-transfer exciton contribution does not suppress the discrepancy between the experimental and theoretical (much larger) anisotropy of triplet diffusivity in Anthracene, when isotropic scattering is assumed.

Introduction. — Divers auteurs [1-5] ont effectué ces dernières années des calculs d'amplitude de probabilité de transfert d'excitation (excitons ou charges) entre molécules identiques dans un cristal organique pur, généralement aromatique. Les résultats de ces calculs ont permis, d'une part de développer des modèles de transport plus ou moins élaborés pour les charges [3, 6, 7], les excitons singulets [8] ou triplets [5] dans les cristaux correspondants, d'autre part de calculer la valeur et le signe de la différence entre l'énergie des sous-niveaux triplets lorsque la présence dans la structure du cristal de plusieurs positions non équivalentes pour les molécules entraîne l'apparition de sous-niveaux triplets cristallins (« Dédoublement de Davydov »). Les cristaux étudiés ont été principalement l'Anthracène et le Naphtalène.

Ces calculs se sont montrés dans l'ensemble très fructueux. Cependant, au milieu d'un accord général avec l'expérience assez satisfaisant, subsistent des désaccords manifestes, soit entre théorie et expérience, soit entre travaux théoriques.

Sans entrer dans les détails, on peut citer deux exemples :

a) L'Anthracène est un cristal à deux molécules non équivalentes par maille. La raie 0-0 de la première transition singulet-triplet, observable en absorption à basse température, est dédoublee en deux raies de polarisations différentes [9]. La théorie [4] prévoit une position relative en énergie de ces raies, qui est inverse de celle trouvée expérimentalement.

b) Le calcul fournit des intégrales de transfert entre molécules. L'expérience donne le tenseur de diffusivité dans le cas des triplets (pour l'Anthracène) ou le tenseur de mobilité dans le cas des charges, dont on peut comparer l'anisotropie avec celle des intégrales de transfert. Lorsque, pour les triplets, on tient compte de la contribution des excitons de transfert de charge — voir ci-dessous § IIB..b — les deux anisotropies sont très voisines [10]. En revanche, les anisotropies des tenseurs de mobilité des charges mesurés dans l'Anthracène [7] et le Naphtalène [11] sont très différentes de celles des intégrales de transfert correspondantes [3, 7], en particulier si on considère le transport dans la direction c' perpendiculaire au plan (a, b) . Bien entendu, un calcul d'intégrales de transfert n'est pas une théorie du transport, il faut y ajouter un modèle de transport, en particulier d'interaction électron-phonon ou exciton-phonon. La différence entre triplets et charges ne constitue pas en elle-même un désaccord entre théorie et expérience, mais elle implique qu'on fasse appel à

(*) Recherche soutenue par la D. G. R. S. T.

(**) Laboratoire associé au C. N. R. S.

des théories du transport très différentes pour les triplets et pour les charges, malgré la contribution dominante des excitons de transfert de charge au transfert des triplets ; ceci est une situation physique peu satisfaisante, sur laquelle nous reviendrons au § III.I.

Nous avons repris ce problème en conservant le cadre théorique général des articles précédents ; nous verrons qu'une discussion approfondie de la méthode de calcul amène à un bon accord avec les résultats des mesures spectroscopiques. La validité de l'approche choisie est ainsi confirmée. Nous avons alors pu étudier l'effet de petites modifications de structure cristalline, dues soit à la température soit à la deutération. Les structures de l'Anthracène à 95 °K [12] et de Perdeutéronaphtalène à 300 °K [13] sont en effet connues.

I. Construction de la fonction d'onde d'un cristal contenant un électron, un trou ou un exciton triplet. —

Nous allons reprendre dans ce paragraphe la méthode de construction des fonctions d'ondes cristallines d'un cristal moléculaire contenant une seule excitation (électron, trou, ou triplet). Dans toutes les situations expérimentales présentes, en effet des densités d'excitations sont toujours inférieures à 10^{13} cm^{-3} .

Les éléments de symétrie d'une fonction d'onde cristalline sont déterminés par la symétrie du cristal correspondant. Dans un cristal moléculaire, celle-ci comprend d'une part la symétrie de translation caractéristique de tout cristal, d'autre part, la symétrie de chaque molécule du cristal. En outre, dans le cas le plus fréquent où la maille contient plusieurs molécules qui ne sont pas équivalentes par translation, s'introduisent des règles de symétrie complémentaires reliant de telles molécules.

Nous aurons à utiliser ces différentes symétries successivement, pour la construction des fonctions d'ondes cristallines (§ I. B). Nous allons donc commencer par rappeler quelques notions et résultats de théorie des groupes relatifs à ces différentes symétries.

A. RAPPELS SOMMAIRES DE THÉORIE DES GROUPES. —

a) *Groupe d'espace*. — C'est l'ensemble des opérations de transformation qui laissent inchangé le cristal considéré. Une opération quelconque s'écrira symboliquement [14] $\{\alpha | t\}$, où α représente une rotation propre ou impropre, et t une translation, effectuées dans cet ordre. On peut montrer aisément que :

— L'ensemble des rotations du groupe d'espace forme un groupe ponctuel.

— L'ensemble des opérations de translation pure ou primitive $\{e | t\}$ forme un sous-groupe invariant, T , du groupe d'espace. Chaque opération de ce sous-groupe a la forme

$$\{e | n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3\}$$

où n_1, n_2, n_3 sont des entiers quelconques, et $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ des vecteurs linéairement indépendants dont la compo-

sition autour d'un même point forme la maille élémentaire du cristal.

b) *Groupe facteur du sous-groupe invariant de translation*. — On peut montrer aussi que n'importe quelle opération $\{\alpha | t\}$ du groupe d'espace peut se mettre sous la forme

$$\{\alpha | t\} = \{e | t'(\alpha)\} \{\alpha | v(\alpha)\} = \{\alpha | t' + v\}$$

où t' est une translation primitive déterminée par la donnée de α et t ; et $v(\alpha)$ n'est pas primitive [15c].

Considérons le sous-groupe invariant T des translations ; les coensembles [15b] (droite ou gauche) de T , qui sont $T, \{\alpha_1 | v(\alpha_1)\} T, \{\alpha_2 | v(\alpha_2)\} T$ forment un groupe appelé le *groupe facteur*. Ce groupe est isomorphe au groupe ponctuel des rotations et donc les tableaux de caractères sont identiques.

c) *Groupe de la maille élémentaire* [16] : Ses éléments sont ceux du groupe d'espace, modulo des translations primitives. Il est isomorphe au groupe facteur et donc au groupe ponctuel des rotations.

d) *Groupes obtenus à partir d'éléments du groupe de la maille élémentaire* [16, 17] :

Groupe site : Un point du cristal qui est laissé invariant par des opérations du groupe d'espace est appelé un *site*. On peut montrer que l'ensemble de ces opérations correspondant à un site donné, forme un groupe, isomorphe à un sous-groupe du groupe facteur, et appelé *groupe site*.

Orbite : Les sites reliés par des opérations du groupe de la maille élémentaire forment un ensemble de sites équivalents appelé une *orbite*. Si ces sites ont tous le même *groupe site*, ils forment une *orbite parallèle*.

Éléments d'échange : Les éléments d'échange, pour un site donné, sont les éléments du groupe de la maille élémentaire qui ne sont pas dans le *groupe site*. (Il ne faut pas confondre ces éléments d'échange qui opèrent sur des sites du cristal avec l'échange électronique.)

Un élément est un « élément pur d'échange » s'il ne se trouve dans aucun des *groupes sites* d'une orbite donnée.

Élément pur de site : Cet élément est contenu dans tous les *groupes sites* d'une orbite donnée. Dans le cas de l'Anthracène ou du Naphtalène, tous les éléments du *groupe site* et tous les éléments d'échange sont des « éléments purs ». Deux opérations d'échange sont équivalentes si elles effectuent la même permutation entre les sites (par exemple C_2^b et σ_h dans l'Anthracène et le Naphtalène).

Si H est l'ordre du groupe de la maille élémentaire et donc du *groupe facteur*, l'ordre du *groupe site* est $h = H/n$, où n est le nombre de membres d'une orbite ($1 \leq n \leq H$).

Théorème : Pour une orbite donnée (nombre de membres n) il y a au moins $n - 1$ éléments d'échange purs non équivalents. Dans le cas d'une orbite paral-

lèle, il y a exactement $n - 1$ éléments d'échange purs non équivalents (c'est le cas du Naphtalène et de l'Anthracène).

Groupe d'échange : On peut former un ou plusieurs groupes d'échange en ajoutant à chaque ensemble d'éléments d'échange purs non équivalents l'opération d'identité.

B. CONSTRUCTION DES FONCTIONS D'ONDE DU CRISTAL.

— a) *Cas général.* — Dans l'approximation des liaisons fortes, dans laquelle nous nous plaçons, on écrit l'hamiltonien H du cristal en deux parties

$$H = \sum_{n,q} H^0(n, q) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n,q \\ n',q'}} (1 - \delta_{nn'} \delta_{qq'}) H'(n, q, n', q') \quad (1)$$

où n et n' sont à sommer sur les N mailles du cristal, et q et q' sur les t molécules d'une même maille ; $H^0(nq)$ est l'hamiltonien de la molécule isolée pour la q -ième molécule de la n -ième maille. H' est l'hamiltonien d'interaction entre molécules.

Les fonctions propres de $H^0(nq)$ sont les fonctions d'ondes moléculaires φ^0_{nq} . La fonction d'onde d'ordre zéro de l'état fondamental s'écrit :

$$\Phi^0 = \mathcal{A} \prod_{nq} \varphi^0_{nq} \quad (2)$$

\mathcal{A} est l'opérateur d'antisymétrisation électronique.

La fonction d'onde d'ordre zéro correspondant à une molécule nq du cristal, excitée dans l'état f (électron, trou, triplet, singlet) s'écrit :

$$\Phi^f_{nq} = \mathcal{A} \varphi^f_{nq} \prod_{n'q' \neq nq} \varphi^0_{n'q'} \quad (3)$$

L'hamiltonien du cristal a les propriétés de symétrie du cristal et ses fonctions propres appartiennent aux représentations irréductibles du groupe d'espace.

La fonction de l'état fondamental Φ^0 est une base d'une représentation totalement symétrique du groupe d'espace. En effet, n'importe quelle opération $\{ \alpha | t \}$ du groupe d'espace laisse cette fonction inchangée, puisque chaque f. o. φ^0 de la molécule isolée est totalement symétrique.

Pour rechercher les fonctions propres du cristal excité, nous procéderons par étapes. Calculons d'abord les fonctions appartenant aux représentations irréductibles du sous-groupe des translations du groupe d'espace T , en utilisant l'opérateur projection, qui permet de construire à partir d'une fonction quelconque une fonction, qui appartient à une représentation irréductible déterminée du groupe en question [18]. Si T_r est une opération de symétrie du groupe et $\chi^k(T_r)$ le caractère de la k -ième représentation irréductible du groupe, l'opérateur projection $O^{(k)}$ s'écrit :

$$O^{(k)} = \sum_r \chi^k(T_r) T_r \quad (4)$$

Les conditions aux limites de Born Von Karman permettent de déterminer les caractères des différentes représentations irréductibles du groupe de translation T [15c].

Pour une opération $T_r = \{ e | \mathbf{r} \}$ où \mathbf{r} est un vecteur du réseau (translations primitives) le caractère de la k -ième représentation est $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$. Il y a N représentations irréductibles donc N valeurs différentes de \mathbf{k} .

Si alors on applique l'opérateur projection $O^{(k)}$ à la fonction Φ^f_{nq} on obtient

$$\psi^f_q(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{1}{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n} \Phi^f_{nq} \quad (5)$$

Il n'est pas utile de préciser la maille initiale, puisque la somme porte sur toutes les mailles du cristal.

$\psi^f_q(k)$ est une fonction de Bloch. On peut construire ainsi t fonctions analogues ($q = 1 \dots t$).

A partir de ces fonctions, on cherche à diagonaliser l'hamiltonien. Pour chacune des N valeurs de \mathbf{k} , les éléments de matrice de l'hamiltonien

$$\mathcal{L}_{qq'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \langle \psi^f_q(\mathbf{k}) | H | \psi^f_{q'}(\mathbf{k}') \rangle \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \quad (6)$$

forment une matrice d'ordre t . On note habituellement :

$$\mathcal{L}_{qq'}(\mathbf{k}) = (\varepsilon_f + D_f) \delta_{qq'} + L_{qq'}(\mathbf{k}) \quad (7)$$

$$\varepsilon_f = \int \Phi^{f*}_{nq} H^0 \Phi^f_{nq} dV \quad (8)$$

où

$$H^0 = \sum_{n,q} H^0(nq)$$

$$D_f = \int \Phi^{f*}_{nq} H' \Phi^f_{nq} dV \quad (9)$$

ε_f est l'énergie de l'état excité d'une molécule isolée et D_f la somme des énergies d'interaction de la molécule excitée avec toutes les molécules environnantes.

$$\begin{aligned} L^f_{qq'}(\mathbf{k}) &= \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} \int \Phi^{f*}_{nq} H' \Phi^f_{mq'} dV \\ &= \sum_{\substack{n \\ n \neq m}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} \times \\ &\times \int \varphi^{f*}_{nq} \varphi^0_{mq'} H'(nq, n' q') \varphi^f_{mq'} \varphi^0_{nq} dV \quad (10) \end{aligned}$$

Ces matrices $t \times t$ s'écrivent :

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_f + D_f + L_{11}(\mathbf{k}) & L_{12}(\mathbf{k}) & \dots & L_{1t}(\mathbf{k}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{t,1}(\mathbf{k}) & \dots & \varepsilon_f + D_f + L_{tt}(\mathbf{k}) \end{bmatrix} \quad (11)$$

Il faut remarquer que le terme diagonal dépendant de \mathbf{k} : $L_{qq}(\mathbf{k})$ est différent en général pour chaque q , même si les molécules dans le cristal (Naphtalène, Anthracène) ont un environnement équivalent (sans être équivalentes par translation). Par exemple dans le plan (a, b) du Naphtalène (Fig. 1) il n'y a aucune

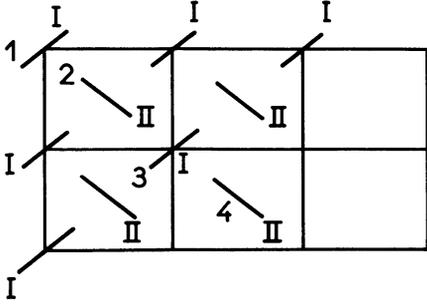


FIG. 1. — I : position au sommet : (0, 0, 0) ; II : position au centre de la face (ab) : ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0). 1, 2 ... numéros des molécules.

raison pour que les intégrales entre les molécules 1, 3 situées en position I et les molécules 2, 4 situées en position II, toutes les deux distantes de $\mathbf{a} + \mathbf{b}$, soient égales.

Pour certaines orientations particulières du vecteur \mathbf{k} , tous les éléments diagonaux des matrices $\{11\}$ sont égaux [19]. Dans le cas des cristaux d'Anthracène et de Naphtalène, les éléments diagonaux sont égaux pour un vecteur \mathbf{k} parallèle ou perpendiculaire au plan de symétrie (a, c) du cristal. Dans le cas considéré ici (cristal avec un électron, un trou ou un exciton triplet) les intégrales, comme nous le verrons plus loin, décroissent très rapidement avec la distance entre les molécules. Il suffit donc de se limiter aux interactions entre molécules plus proches voisines, alors le terme diagonal $L_{qq}(\mathbf{k})$ est le même quel que soit q . Ce n'est pas le cas des excitations singulets où l'interaction est en première approximation du type dipôle-dipôle, et varie donc lentement avec la distance. Nous ne considérerons pas le cas des singulets dans la suite.

On a donc désormais $L_{qq}(\mathbf{k})$ indépendant de q . Dans ce cas, la diagonalisation de la matrice est simple. Les nouvelles fonctions s'écrivent :

$$\Psi(\mathbf{k}) = \sum_{q=1}^t u_q \psi_q^f(\mathbf{k}) \quad (12)$$

où les coefficients u_q sont déterminés à l'aide du groupe d'échange et de facteurs de phase correspondant à des translations non primitives τ_q reliant les sites correspondants. Ces facteurs de phase apparaissent lorsqu'on diagonalise l'hamiltonien [20].

$$u_q = e^{i\mathbf{k} \cdot \tau_q} a_q$$

a_q étant le caractère de l'opération du groupe d'échange qui fait passer de la molécule 1 à la molécule q , pour une représentation du groupe d'échange. τ_q détermine la position de la q -ième molécule dans la maille. Le nombre de fonctions $\Psi^f(\mathbf{k})$ différentes est égal à l'ordre du groupe d'échange. $\Psi^f(\mathbf{k})$ s'écrit :

$$\Psi^f(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{Nt}} \sum_{n=1}^N \sum_{q=1}^t e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_n + \tau_q)} a_q \Phi_{n,q}^f$$

$$\Psi^f(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{Nt}} \sum_{n=1}^N \sum_{q=1}^t e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_n + \tau_q)} a_q \times \mathcal{A} \varphi_{nq}^f \prod_{nq \neq n'q'} \varphi_{n'q'}^0 \quad (13)$$

Cette fonction diagonalise chacune des N matrices (11). Il faut maintenant considérer toutes les valeurs de \mathbf{k} obtenues en appliquant à ce vecteur toutes les opérations du groupe ponctuel des rotations du groupe d'espace (isomorphe au groupe facteur). L'ensemble de ces vecteurs \mathbf{k} ainsi obtenus est appelé « l'étoile » de \mathbf{k} . Les opérations qui redonnent le même vecteur \mathbf{k} , forment un groupe appelé *Groupe du vecteur d'onde* noté P ; les représentations irréductibles de ce groupe sont appelées « petites représentations » [21]. Pour un \mathbf{k} quelconque, P se réduit à l'identité. Ainsi une fonction propre de l'hamiltonien correspondant à une énergie stationnaire $E(\mathbf{k})$ sera une combinaison linéaire des fonctions $\Psi^f(\mathbf{k})$ pour chacun des vecteurs d'onde d'une même « étoile ». Dans le cas particulier où le vecteur d'onde \mathbf{k} est nul, n'importe quelle rotation α laisse \mathbf{k} inchangé ; le groupe du vecteur d'onde est alors isomorphe au groupe facteur.

Dans la suite du travail, les fonctions d'onde servent à déterminer les structures de bande du cristal, il nous suffit donc d'utiliser la fonction $\Psi^f(\mathbf{k})$, qui correspond à l'énergie d'un état stationnaire du cristal, mais qui n'est pas une fonction propre de l'hamiltonien, sauf pour $\mathbf{k} = 0$.

C'est la fonction propre de la k -ième représentation irréductible du sous-groupe des translations, on l'appelle fonction à symétrie adaptée.

b) *Cas de l'Anthracène et du Naphtalène.* — Dans le cas du Naphtalène [22] et de l'Anthracène [12, 23], le groupe du cristal est $P2\ 1/a$ (ou C_{2h}). Le groupe facteur du réseau est isomorphe au groupe ponctuel C_{2h} , et le groupe ponctuel des molécules isolées est D_{2h} . Le cristal a deux molécules par maille, centrées aux points (000) et ($a/2, b/2, 0$). Ces deux molécules sont reliées soit par une rotation autour de l'axe b , suivie d'une translation de $\mathbf{a}/2 + \mathbf{b}/2$, soit par une symétrie par rapport au plan (ac), suivie de la même translation.

Le groupe site de chacune des deux molécules de la maille est C_i ; il ne contient que les opérations qui laissent invariant le centre de symétrie de la molécule, soit $\{E, i\}$. Ses représentations irréductibles sont A_g et A_u . Les fonctions d'onde moléculaires appartenant à des représentations irréductibles du groupe de symétrie de la molécule isolée, ne peuvent corrélérer qu'avec les représentations du groupe site qui présentent des caractères identiques pour les opérations de symétrie communes à la molécule isolée et au site (cf. tableau I).

Les éléments d'échange sont E, C_2^b, σ_{ac} . Les opérations C_2^b et σ_{aa} étant des éléments d'échange équi-

TABLEAU I

Anthracène			
	Symétrie moléculaire	Symétrie du Site	R
Triplet	B_{2u}	A_u	- 1
Trou	B_{3g}	A_g	+ 1
Electron	B_{1u}	A_u	- 1
Naphthalène			
	Symétrie moléculaire	Symétrie du Site	R
Triplet	B_{2u}	A_u	- 1
Trou	A_{1u}	A_u	- 1
Electron	B_{2g}	A_g	+ 1

R est le rapport entre les intégrales calculées à l'aide de fonctions d'onde construites pour les deux groupes d'échange C_2 et C_{1h} respectivement.

valents ; il y a le choix entre deux groupes d'échange : $\{E, C_2^b\}$ ou C_2 et $\{E, \sigma^{ac}\}$ ou C_{1h} .

Nous choisirons le groupe C_2 qui a l'avantage de conserver le sens des trièdres. (Le groupe C_{1h} a été utilisé en [2, 4, 5] et le groupe C_2 en [27]. Dans ce cas, la molécule située en $(0, a/2, b/2)$ de fonction d'onde $|2\rangle$ est engendrée à partir de la molécule en $(0, 0, 0)$ de fonction d'onde $|1\rangle$ par l'opération C_2^b :

$$C_2^b |1\rangle = |2\rangle \quad \text{et donc} \quad C_2^b |2\rangle = |1\rangle .$$

Le groupe d'échange étant d'ordre 2, on construit, pour chacune des représentations du groupe site, deux fonctions d'onde Ψ_+ et Ψ_- à symétrie adaptée, qui s'écrivent :

$$\Psi_{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{n=1}^N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n} \times \left[\mathcal{A}\varphi_{n,1}^f \prod_{n'q' \neq n1} \varphi_{n'q'}^0 \pm e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}} \mathcal{A}\varphi_{n,2}^f \prod_{n'q' \neq n2} \varphi_{n'q'}^0 \right] \quad (14)$$

Ψ_+ et Ψ_- correspondent respectivement aux représentations A et B du groupe d'échange.

Pour un vecteur d'onde nul, $\Psi_+^f(0)$ appartient à une représentation irréductible du groupe d'espace. Les fonctions d'onde $\Psi_+(0)$ et $\Psi_-(0)$ construite à partir de la représentation A_g du groupe site, appartiennent respectivement aux représentations A_g et B_g du groupe d'espace, et les fonctions $\Psi_+(0)$ et $\Psi_-(0)$ construites à partir de la représentation A_u du groupe site, appartiennent aux représentations A_u et B_u du groupe d'espace.

Pour comparer les fonctions d'onde construites à partir de chacun des groupes d'échange il est pratique d'utiliser le diagramme de Kopelman [16] reproduit sur la figure 2. Ce diagramme permet de déduire le

rapport entre les intégrales pour les trous, les électrons et les triplets, calculées avec des fonctions d'onde construites pour des groupes d'échange différents (tableau I).

II. Intégrales de transfert pour les électrons, les trous et les triplets. Introduction. — Ayant établi les fonctions d'onde du cristal contenant une charge ou un exciton triplet en excès, on peut calculer l'énergie de l'état correspondant ; elle contient une partie dépendant du vecteur d'onde \mathbf{k} qui permet d'établir la structure de bande $E(\mathbf{k})$ de chacun de ces états. Toutefois ce qui importe avant tout pour étudier le transport de ces excitations est la connaissance de leurs intégrales de transfert entre molécules voisines, en effet, les interactions entre molécules proches voisines sont prépondérantes (cas de l'approximation des liaisons fortes).

Pour faire le calcul de ces intégrales de transfert (I. T.), nous utiliserons des méthodes et des fonctions d'ondes empruntées à [4, 5]. Nous commencerons par donner l'expression $E(\mathbf{k})$, pour les charges d'abord, pour les excitons triplets ensuite. Dans le cas des charges nous obtiendrons des expressions des I. T. analogues à celles proposées par Katz puis Silbey [3]. Certaines différences apparaîtront cependant dans l'expression formelle des I. T., comme dans les résultats numériques.

Dans le cas des excitons triplets, nous envisagerons dans le détail la contribution des excitons transfert de charge aux I. T. et donc au dédoublement de Davydov.

Dans tous les cas, nous reprendrons sans justification les résultats du traitement [3, 4, 5] du couplage de l'excitation avec la structure vibrationnelle de la molécule dans l'approximation du couplage faible.

A. PORTEURS DE CHARGES — L'énergie du cristal contenant une charge supplémentaire est donnée par :

$$E_{\pm} = \frac{\langle \Psi_{\pm}(\mathbf{k}) | H | \Psi_{\pm}(\mathbf{k}) \rangle}{\langle \Psi_{\pm}(\mathbf{k}) | \Psi_{\pm}(\mathbf{k}) \rangle} . \quad (15)$$

En développant cette expression [3], il apparaît des termes dépendants de \mathbf{k} et d'autres dépendant de \mathbf{k} . Les termes dépendant de \mathbf{k} peuvent se mettre sous la forme :

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \sum w_{ij} \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{ij} + \sum (\pm 1) w_{ij} \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{ij} \quad (16)$$

molécules
voisines
équivalentes

molécules
voisines
non équivalentes

où w_{ij} est l'intégrale de transfert électronique entre la molécule i et une molécule voisine j . L'expression de w_{ij} est obtenue à partir des fonctions d'onde et du potentiel moléculaire.

$$w_{ij} = \frac{1}{2} \left[\langle \varphi_i | - \sum_A \frac{Ze^2}{R_{Aj}} + \sum_{s=0}^{R/2} (2J_s^s - K_s^s) | \varphi_j \rangle + \right.$$

$$+ \left\langle \varphi_i \left| - \sum_A \frac{Ze^2}{R_{Ai}} + \sum_{s=0}^{R/2} (2J_i^s - K_i^s) \right| \varphi_j \right\rangle. \quad (17)$$

R_{Ai} est la distance entre l'électron et le A -ième noyau de la i -ième molécule.

J_i^s est le potentiel de coulomb de la s -ième orbitale moléculaire de la i -ième molécule.

K_i^s est le potentiel d'échange de la s -ième orbitale moléculaire de la i -ième molécule.

Dans le calcul, on utilise le potentiel de Goepfert-Mayer et Sklar

$$V_i = -V_i^{GMS} = - \sum_A \frac{Ze^2}{R_{Ai}} + \sum_{s=0}^{R/2} 2J_i^s.$$

Comme on peut le voir dans le calcul détaillé [7] on a

$$\langle \varphi_i | V_i^{GMS} | \varphi_j \rangle = \langle \varphi_i | V_j^{GMS} | \varphi_j \rangle. \quad (18)$$

En revanche les termes d'échange

$$\left\langle \varphi_i \left| \sum_s K_i^s \right| \varphi_j \right\rangle \quad \text{et} \quad \left\langle \varphi_i \left| \sum_s K_j^s \right| \varphi_j \right\rangle$$

ne sont pas égaux. Cependant ils sont très peu différents (1 à 3 %) dans l'Anthracène et le Naphtalène (voir annexe). L'équation { 16 } et la formule correspondante proposée dans [3] où le terme d'échange est supposé symétrique donnent donc des résultats semblables.

Nous avons calculé numériquement des intégrales de transfert (tableau II) pour le Naphtalène, le Naphtalène perdeutééré, l'Anthracène à 300 °K et l'Anthracène à 95 °K. On trouve également dans ce tableau les valeurs des intégrales de recouvrement. Les signes des I. T. de trous sont opposés à ceux des intégrales électroniques correspondantes (à la différence des résultats de [3], où sont données directement les valeurs des intégrales électroniques pour les trous).

On notera que les valeurs des I. T. correspondantes dans le Naphtalène et Naphtalène perdeutééré sont voisines (tableaux IIa, IIb) ce que laissait prévoir la ressemblance des structures cristallines. Par ailleurs les I. T. de l'Anthracène augmentent en valeur absolue approximativement de 10 à 20 % quand la température varie de 300 °K à 95 °K (tableaux IIc, II d).

Les résultats des tableaux IIa et IIc sont voisins de ceux donnés dans [3] à l'exception par exemple de l'I. T. pour les trous avec la molécule c dans le Naphtalène.

B. TRIPLETS. — a. Forme de $E(\mathbf{k})$:

Dans le cas des triplets on obtient, en négligeant les intégrales à trois centres se trouvant sur trois molécules différentes [5] :

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \sum_{\substack{m1 \\ m \neq n}} (J_{m1,n1}^f + K_{m1,n1}^f) \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{m1} \pm \sum_{\substack{m2 \\ m \neq n}} (J_{m2,n1}^f + K_{m2,n1}^f) \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{m2} \quad (19)$$

$$J_{mq,n1}^f = \frac{1}{2} \langle \varphi_{n1}^f \varphi_{mq}^0 | H'_{n1,mq} | \varphi_{n1}^0 \varphi_{mq}^f \rangle \quad (20)$$

$$K_{mq,n1}^f = \frac{1}{2} \left\langle \left[\sum_P (-1)^P P - 1 \right] \times \varphi_{n1}^f \varphi_{mq}^0 | H'_{n1,mq} | \varphi_{n1}^0 \varphi_{mq}^f \right\rangle \quad (21)$$

où 1 et 2 désignent les positions des molécules au sommet et au centre de la maille, et où P est l'opérateur de permutation. Dans l'approximation où les états singulet fondamental et triplet excité sont des états dont le spin est stationnaire, l'intégrale de Coulomb J est nulle car les états de spin sont différents. A cause

DIAGRAMME DE KOPELMAN

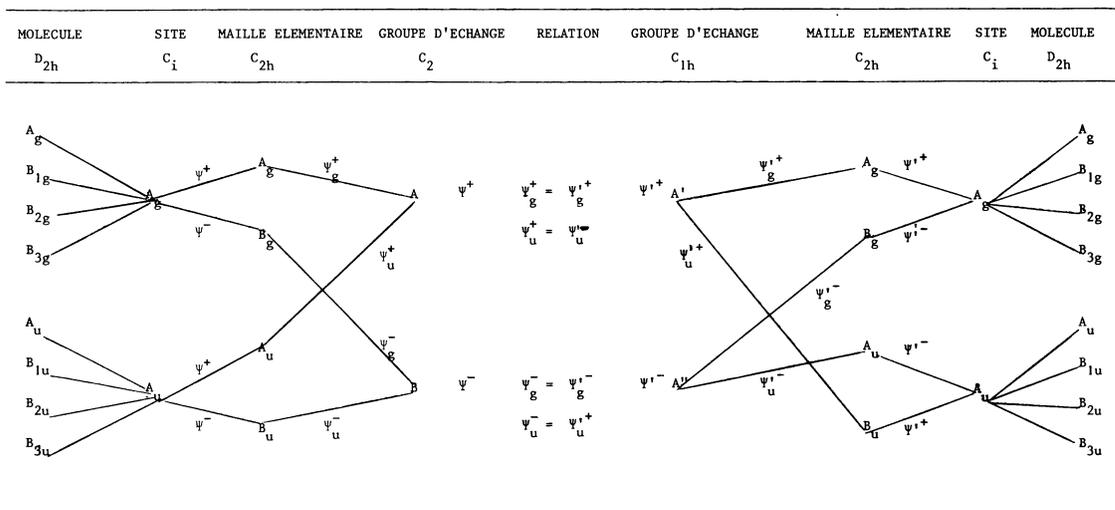


FIG. 2.

TABLEAU IIa
Naphthalène h_8

Molécules	Trous						Electrons					
	$-I_1$ Contr. G.M.S.	$-I_2$ Exchange	$-I_3$ Exchange	$-I_4$ Exchange	$-I_5$ Int. de T.	I_6 Recouvr.	I_1 Cont. G. M. S.	I_2 Exchange	I_3 Exchange	I_4 Exchange	I_5 Int. de T.	I_6 Recouvr.
a/2 b/2 0	(-) + 29,86	(+) - 116,42	(+) - 119,11	(+) - 117,77	(-) + 147,63	(-) + 21,55	- 54,62	+ 136,54	+ 135,18	+ 135,86	- 190,49	+ 17,75
a/2 b/2 c	(+) - 33,97	(-) + 111,76	(-) + 109,76	(-) + 110,76	(+) - 144,73	(+) - 20,03	- 3,68	+ 10,47	+ 9,89	+ 10,18	- 13,86	+ 1,67
0 b 0	+ 97,02	- 283,51		- 283,51	+ 385,53	+ 45,80	+ 22,01	- 56,74		- 56,74	+ 78,75	- 7,91
0 0 c	+ 0,25	+ 0,19		+ 0,19	+ 0,06	- 0,39	- 4,86	+ 10,61		+ 10,61	- 15,47	+ 0,77
0 b c	- 0,37	+ 2,69		+ 2,69	- 3,06	- 0,86	+ 0,06	0,42		- 0,42	+ 0,48	- 0,12
a 0 c	- 8,08	+ 38,01		+ 38,01	- 46,09	- 7,89	+ 1,90	- 8,23		- 8,23	+ 10,13	- 1,56

$I_1 = \langle u_1^i | V_n^{G.M.S.} | u_n^i \rangle$

Indices se référant aux fonctions u : i est le numéro de l'orbitale ($i = R/2$ pour les trous, $i = R/2 + 1$ pour les électrons), (l'indice 1 est le numéro de la molécule initiale) (0, 0, 0).

$I_2 = \sum_{n=1}^{R/2} \langle u_n^i | K_n^s | u_n^i \rangle$

$I_3 = \sum_{n=1}^{R/2} \langle u_n^i | K_n^s | u_n^i \rangle$

$I_4 = \frac{1}{2} [I_2 + I_3]$

$I_5 = I_1 - I_4$

$I_6 = \langle u_n^i | u_n^i \rangle =$ Intégrale de recouvrement.

Les signes des intégrales de transfert de trous sont opposés à ceux des intégrales électroniques correspondantes.

Les énergies sont en unité 10^{-4} eV, et le recouvrement en 10^{-4} .

Les signes entre parenthèses sont ceux correspondant au groupe d'échange C_{1h} .

TABLEAU IIb
Naphthalène d_8

Molécules	Trous						Electrons					
	$-I_1$ Ct. G. M. S.	$-I_2$ Exchange	$-I_3$ Exchange	$-I_4$ Exchange	$-I_5$ Transfert	I_6 Recouvr.	I_1 Ct. G. M. M.	I_2 Exchange	I_3 Exchange	I_4 Exchange	I_5 Transfert	I_6 Recouvr.
a/2 b/2 0	(-) + 26,95	(+) - 107,16	(+) - 109,97	(+) - 108,57	(-) + 135,52	(-) + 20,07	- 52,75	+ 131,78	+ 130,48	+ 131,13	- 183,88	+ 17,11
a/2 b/2 c	(+) - 34,47	(-) + 112,92	(-) + 110,90	(-) + 111,91	(+) - 146,38	(+) - 20,19	- 3,83	+ 10,93	+ 10,33	+ 10,63	- 14,46	+ 1,74
0 b 0	+ 103,02	- 304,27		- 304,27	+ 407,28	+ 48,06	+ 23,47	- 60,30		- 60,30	+ 83,76	- 8,40
0 0 c	+ 0,47	- 0,60		- 0,60	+ 1,07	- 0,23	- 5,53	+ 12,56		+ 12,56	- 18,09	+ 1,09
0 b c	- 0,39	+ 2,74		+ 2,74	- 3,13	- 0,87	+ 0,07	0,45		- 0,45	+ 0,52	- 0,13
a 0 c	- 7,89	+ 37,26		+ 37,26	- 45,15	- 7,76	+ 1,88	- 8,15		- 8,15	+ 10,03	- 1,55

TABLEAU IIc
Anthracène à 290 °K

Molécules	Trous					Electrons						
	$-I_1$ Contr. G. M. S.	$-I_2$ Exchange	$-I_3$ Exchange	$-I_4$ Exchange	$-I_5$ Transfert	I_6 Recouvr.	I_1 Contr. G. M. S.	I_2 Exchange	I_3 Exchange	I_4 Exchange	I_5 Transfert	I_6 Recouvr.
a/2 b/2 0	+ 81,98	- 222,06	- 219,48	- 220,77	+ 302,74	+ 31,21	(-) + 118,70	(+) - 316,70	(+) - 314,24	(+) - 315,47	(-) + 434,17	(+) - 44,01
a/2 b/2 c	- 31,87	+ 98,80	+ 97,23	+ 98,01	- 129,89	- 16,62	(+) - 2,45	(-) + 5,87	(-) + 5,35	(-) + 5,60	(+) - 8,06	(-) + 0,74
0 b 0	+ 120,91	- 332,39	- 332,39	- 332,39	+ 453,31	+ 49,47	+ 73,38	- 184,69	- 184,69	- 184,69	+ 258,07	- 25,41
0 0 c	+ 0,29	- 1,81	- 1,81	- 1,81	+ 2,51	+ 0,76	+ 0,33	+ 1,81	+ 1,81	+ 1,81	- 1,49	+ 1,06
0 b c	+ 0,16	- 1,11	- 1,11	- 1,11	+ 1,27	+ 0,36	- 0,02	+ 0,18	+ 0,18	+ 0,18	- 0,20	+ 0,05
a 0 c	+ 3,64	- 16,52	- 16,52	- 16,52	+ 20,16	+ 3,25	- 0,88	+ 3,45	+ 3,45	+ 3,45	- 4,32	+ 0,55

TABLEAU II d
Anthracène à 90 °K

Molécules	Trous					Electrons						
	$-I_1$ Contr. G. M. S.	$-I_2$ Exchange	$-I_3$ Exchange	$-I_4$ Exchange	$-I_5$ Transfert	I_6 Recouvr.	I_1 Contr. G. M. S.	I_2 Exchange	I_3 Exchange	I_4 Exchange	I_5 Transfert	I_6 Recouvr.
a/2 b/2 0	+ 114,80	- 305,37	- 301,54	- 303,45	+ 418,25	+ 42,61	(-) + 145,68	(+) - 381,72	(+) - 379,06	(+) - 380,39	(-) + 526,07	(+) - 52,46
a/2 b/2 c	- 38,49	+ 116,09	+ 114,30	+ 115,19	- 153,68	- 19,08	(+) - 2,05	(-) + 4,75	(-) + 4,14	(-) + 4,44	(+) - 6,49	(-) + 0,58
0 b 0	+ 118,98	- 323,97	- 323,97	- 323,97	+ 442,95	+ 47,81	+ 69,59	- 173,90	- 173,90	- 173,90	+ 243,50	- 23,81
0 0 c	+ 0,44	- 2,78	- 2,78	- 2,78	+ 3,22	+ 0,88	- 0,01	+ 3,26	+ 3,26	+ 3,26	- 3,27	+ 1,39
0 b c	+ 0,17	- 1,18	- 1,18	- 1,18	+ 1,35	+ 0,37	- 0,03	+ 0,20	+ 0,20	+ 0,20	- 0,23	+ 0,06
a 0 c	+ 4,24	- 18,34	- 18,34	- 18,34	+ 22,58	+ 3,47	- 0,88	+ 3,14	+ 3,14	+ 3,14	- 4,02	+ 0,44

du couplage spin-orbite il n'en est rien, mais Jortner et al. [5] ont montré que la valeur de J était négligeable devant celle de K , appelé intégrale d'échange, contribue donc seule à l'intégrale de transfert.

Si on appelle u la fonction d'onde d'une orbitale moléculaire à partir de laquelle est construite la fonction d'onde de la molécule, on a

$$K_{n_1, m_q}^f = - \left\langle u_{m_q}^{R/2}(1) u_{n_1}^{R/2}(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| u_{m_q}^{R/2+1}(2) u_{n_1}^{R/2+1}(2) \right\rangle \quad (22)$$

où R est égal au nombre d'électrons de la molécule (et donc $R/2$ dénomme la dernière orbitale pleine et $R/2 + 1$ la première vide). Nous négligerons comme [5] les corrections d'orthogonalisation entre orbitales moléculaires appartenant à des molécules différentes.

Les valeurs de K entre une molécule centrale (000) et une molécule voisine sont données dans les tableaux III et IV.

Le dédoublement de Davydov est la distance entre les deux bandes d'énergie E_{Bu} et E_{Au} pour $\mathbf{k} = 0$, donc la différence des énergies des deux raies d'absorption correspondantes.

Son expression est :

$$E_{Bu}(0) - E_{Au}(0) = E_-(0) - E_+(0) = -8[K_{1,[(a/2)(b/2)0]} + K_{1,[(a/2)(b/2)c]}] \quad (23)$$

b. Contribution des excitons de transfert de charge.

Plusieurs auteurs ont étudié l'influence des excitons de transfert de charge, sur la fonction d'onde d'exciton construite à partir d'excitations localisées neutres (exciton de Frenkel) [24, 25, 4]. Ces excitons C. T. triplets (charge transfert) ont une importance non négligeable dans les intégrales de transfert des triplets. Nous allons les réévaluer en grandeur et en signe, en établissant les expressions correctes, car il règne une contradiction manifeste entre les différentes formules proposées dans la littérature [4, 5, 26]. Il est intéressant d'étudier d'abord la structure de bande de l'état triplet d'un cristal moléculaire à une dimension ; nous suivrons la méthode de Merrifield [24], en nous limitant aux excitons de transfert de charge pour lesquels l'électron et le trou ne sont séparés que par une distance intermoléculaire. Les autres excitons C. T. n'ont en effet qu'une influence du deuxième ordre ou d'ordre supérieur sur l'énergie du triplet neutre du cristal.

1) *Modèle à une dimension* : Nous utilisons les notations de Merrifield [24]. Les molécules sont identiques et équidistantes, leur distance est prise comme unité de longueur.

Les différents types d'états excités du système peuvent se représenter en combinant les états de base. Ces états de base correspondent soit à une molécule

neutre excitée, soit à un état de transfert de charge au sens le plus général dans lequel un électron a quitté une molécule et est allé sur une autre, plus ou moins éloignée.

Ces états sont notés $|m, n\rangle$ où m est la position du trou et n celle de l'électron. Lorsque $m = n$, on a un état triplet neutre. Rappelons que nous ne considérons ici que des états triplets.

La fonction du cristal s'écrit :

$$|\psi\rangle = \sum_{m,n} c(m, n) |m, n\rangle.$$

Pour trouver les états stationnaires du système, il faut diagonaliser l'hamiltonien, les fonctions de départ étant les fonctions ψ .

On supposera :

$$\begin{aligned} \langle m, n | H | m, n \rangle &= V(n - m) \text{ pour } n \neq m \\ \langle m, m | H | n, n \rangle &= K(n - m) \text{ où } K(0) = E_T \\ &\text{(énergie du triplet neutre moléculaire).} \end{aligned}$$

$$\text{et } V(\pm 1) = E_{C.T.}$$

(énergie de la paire électron trou située sur deux molécules plus proches voisines)

$$\begin{aligned} \langle m, n | H | m \pm 1, n \rangle &= \varepsilon_1 \\ \langle m, n | H | m, n \pm 1 \rangle &= \varepsilon_2. \end{aligned}$$

Ici aussi nous négligerons tous les autres éléments de matrices, c'est-à-dire ceux où le transfert de l'électron ou du trou, ne se fait pas sur un plus proche voisin.

Il faut remarquer que ε_1 et ε_2 sont à une bonne approximation les intégrales de transfert du trou et de l'électron.

En utilisant la symétrie de translation et les conditions aux limites du cristal, on obtient une fonction d'onde qui diagonalise en partie l'hamiltonien

$$|\psi_k(n)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{ik(2m+n)} |m, m+n\rangle \quad (24)$$

où n est la distance entre l'électron et le trou.

Calculons les éléments de matrice de l'hamiltonien :

$$\begin{aligned} \langle \psi_k(n) | H | \psi_{k'}(n) \rangle &= \\ &= [V(n) + \delta_{n0} \sum'_m e^{2ikm} K(m)] \delta_{kk'} \quad (25) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \psi_k(n) | H | \psi_{k'}(n-1) \rangle &= \\ &= [\varepsilon_1 e^{ik} + \varepsilon_2 e^{-ik}] \delta_{kk'} \quad (26) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \psi_k(n) | H | \psi_{k'}(n+1) \rangle &= \\ &= [\varepsilon_1 e^{-ik} + \varepsilon_2 e^{ik}] \delta_{kk'} \quad (27) \end{aligned}$$

on pose

$$\varepsilon_1 e^{ik} + \varepsilon_2 e^{-ik} = \varepsilon_k e^{i\delta_k}$$

TABLEAU IIIa

Molécules	Naphthalène h_8				Naphthalène d_8					
	I Echange	I Trou	I Transfert Electron	C. T.	Total	I Echange	I Trou	I Transfert Electron	C. T.	Total
$a/2$	(-) + 6,11	(-) + 147,63	- 190,49	(-) + 3,31	(-) + 9,42	(-) + 5,93	(-) + 135,52	- 183,88	(-) + 2,93	(-) + 8,86
$a/2$	(-) + 0,04	(+) - 144,73	- 13,86	(+) - 0,24	(+) - 0,20	(-) + 0,04	(+) - 146,38	- 14,46	(+) - 0,25	(+) - 0,21
0	+ 4,12	+ 385,53	+ 78,75	- 3,39	+ 0,73	+ 4,59	+ 407,28	+ 83,76	- 3,81	+ 0,78
0	0	+ 0,06	- 15,47	0	0	0	+ 1,07	- 18,09	0	0
0	0	- 3,06	0,49	0	0	0	- 3,13	+ 0,52	0	0
a	0	- 46,09	+ 10,13	+ 0,05	+ 0,05	0	- 45,16	+ 10,03	+ 0,05	+ 0,05
Dédoublement de Davydov	- 49,20			- 24,56	- 73,76	- 47,76			- 21,44	- 69,20

La contribution C. T. est calculée dans l'approximation du modèle à une dimension.

Les énergies sont en unité 10^{-4} eV. Les signes entre parenthèses sont ceux correspondants au groupe d'échange C_{1h} .

TABLEAU IIIb

Molécules	Anthracène (290 °K)				Anthracène (90 °K)					
	I Echange	I Trou	I Transfert Electron	C. T.	Total	I Echange	I Trou	I Transfert Trou	C. T.	Total
$a/2$	(-) + 6,90	+ 302,74	(-) + 434,17	(+) - 17,53	(+) - 10,63	(-) + 8,86	+ 418,25	(-) + 526,07	(-) - 29,38	(+) - 20,52
$a/2$	(-) + 0,03	- 129,87	(+) - 8,06	(+) - 0,10	(+) - 0,07	(-) + 0,03	- 153,68	(+) - 6,49	(+) - 0,13	(+) - 0,10
0	+ 3,59	+ 453,31	+ 258,07	- 15,60	- 12,01	+ 3,52	+ 442,95	+ 243,35	- 14,37	- 10,85
0	0	+ 2,51	- 1,49	0	0	0	+ 3,22	- 3,27	0	0
0	0	+ 1,27	- 0,20	0	0	0	+ 1,35	- 0,23	0	0
a	0	+ 20,16	- 4,33	+ 0,01	+ 0,01	0	+ 22,58	- 4,02	+ 0,01	+ 0,01
Dédoublement de Davydov	- 55,44			+ 141,04	+ 85,60	- 71,12			+ 236,08	+ 164,96

La contribution C. T. est calculée dans l'approximation du modèle à une dimension.

Les énergies sont en unité 10^{-4} eV. Les signes entre parenthèses sont ceux correspondants au groupe d'échange C_{1h} .

TABEAU IV

Molécules	Naphthalène h_8			Naphthalène d_8			Anthracène 290 °K			Anthracène 95 °K		
	I_1 Exchange	I_2 C. T.	I_3 Total									
$a/2 b/2 0$	(-) + 6,11	(-) + 3,48	(-) + 9,59	(-) + 5,93	(-) + 3,10	(-) + 9,03	(-) + 6,90	(+) - 16,65	(+) - 9,75	(-) + 8,86	(+) - 28,08	(+) - 19,22
$a/2 b/2 c$	(-) + 0,04	(+) - 0,16	(+) - 0,12	(-) + 0,04	(+) - 0,17	(-) + 0,13	(-) + 0,03	(+) - 0,10	(+) - 0,07	(-) + 0,03	(+) - 0,08	(+) - 0,05
$0 b 0$	+ 4,12	- 3,83	+ 0,29	+ 4,59	- 4,31	+ 0,28	+ 3,59	- 15,56	- 11,97	+ 3,52	- 14,41	- 10,89
$0 0 c$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$0 b c$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$a 0 c$	0	+ 0,05	+ 0,05	0	+ 0,04	+ 0,04	0	+ 0,01	+ 0,01	0	+ 0,01	+ 0,01
Dédoublement de Davydov	- 49,20	- 26,56	- 75,76	- 47,76	- 23,44	- 71,20	- 55,44	+ 134,00	+ 78,56	- 71,12	+ 225,28	+ 154,16
Dédoublement de Davydov en cm^{-1}	- 39,68	- 21,42	- 61,11	- 38,52	- 18,91	- 57,43	- 44,72	+ 108,08	+ 63,37	- 57,37	+ 181,71	+ 124,34

$I_1 =$ intégrales d'échange. $I_2 =$ contribution C. T. (formule complète). $I_3 = I_1 + I_2$. Les énergies sont en unité 10^{-4} eV. Les signes entre parenthèses correspondent au groupe d'échange C_{1h} .

où

$$\varepsilon_k = (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + 2 \varepsilon_1 \varepsilon_2 \cos 2k)^{1/2};$$

$$\text{tg } \delta_k = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \text{tg } k$$

on définit

$$|\psi'_k(n)\rangle = e^{in\delta_k} |\psi_k(n)\rangle.$$

Les éléments de matrice de l'hamiltonien s'écrivent alors :

$$\langle \psi'_k(n) | H | \psi'_k(n) \rangle = V_k(n) \delta_{kk'} \quad (28)$$

$$\langle \psi'_k(n) | H | \psi'_k(n \pm 1) \rangle = \varepsilon_k \delta_{kk'}. \quad (29)$$

Seuls les éléments entre des fonctions de même parité par rapport à n ne sont pas nuls. On construit des fonctions symétriques et antisymétriques.

Fonctions symétriques :

$$|\varphi_k(n)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\psi'_k(n)\rangle + |\psi'_k(-n)\rangle], \quad n > 0 \quad (30)$$

$$|\varphi_k(0)\rangle = |\psi'_k(0)\rangle. \quad (31)$$

Fonctions antisymétriques :

$$|\psi_k(n)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\psi'_k(n)\rangle - |\psi'_k(-n)\rangle], \quad n > 0. \quad (32)$$

Les éléments de matrice pour ces nouvelles fonctions deviennent :

$$\langle \varphi_k(n) | H | \varphi_k(n) \rangle = V_k(n) \quad (33)$$

$$\langle \varphi_k(n) | H | \varphi_k(n \pm 1) \rangle = \varepsilon_k \quad n \neq 0, 1 \quad (34)$$

$$\langle \varphi_k(0) | H | \varphi_k(1) \rangle = \sqrt{2} \varepsilon_k. \quad (35)$$

Au lieu de poursuivre la diagonalisation de l'hamiltonien, appliquons la théorie des perturbations, en considérant l'état d'exciton C. T. comme une perturbation pour l'état triplet. On obtient ainsi l'énergie $E(\mathbf{k})$.

La fonction propre de l'état triplet neutre étant $|\varphi_k(0)\rangle$ on a

$$E(\mathbf{k}) = \langle \varphi_k(0) | H | \varphi_k(0) \rangle + \frac{1}{E_{Tr} - E_{C.T.}} |\langle \varphi_k(0) | H | \varphi_k(1) \rangle|^2 \quad (36)$$

$$E(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{m_1, m_2} e^{-2ik(m_1 - m_2)} \langle m_1 | H | m_2 \rangle + \frac{1}{E_{Tr} - E_{C.T.}} 2 \varepsilon_k^2. \quad (37)$$

Il en résulte que le déplacement du centre de la

bande de l'état triplet (partie indépendante de \mathbf{k}), dû au mélange avec un exciton C. T., est de la forme

$$\frac{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}{E_{Tr} - E_{C.T.}}.$$

La partie dépendante de \mathbf{k} de l'énergie de l'état triplet s'écrit au total :

$$E(\mathbf{k}) = \left(2 K_1 + \frac{4 \varepsilon_1 \varepsilon_2}{E_{Tr} - E_{C.T.}} \right) \cos 2 \mathbf{k}. \quad (38)$$

En utilisant ce modèle dans le cas des cristaux de Naphtalène et d'Anthracène, on tient compte de la contribution de l'exciton C. T dans la bande, en ramplaçant l'intégrale d'échange K par

$$K + \frac{2 \varepsilon_1 \varepsilon_2}{E_{Tr} - E_{C.T.}}.$$

Ce dernier terme peut être important devant K (voir tableau III). Dans ce tableau les valeurs de ε_1 et ε_2 dans la contribution C. T. sont celles des intégrales de transfert.

Pour la différence $E_{Tr} - E_{C.T.}$, nous avons utilisé les valeurs proposées par Choi et al. [4], nous prenons donc pour l'Anthracène $E_{Tr} - E_{C.T.} = -1,5$ eV et pour le Naphtalène $-1,7$ eV. Ces valeurs sont en fait déterminées à $\pm 0,2$ eV près.

2) *Dimère* : Pour évaluer l'influence des excitons transfert de charge sur le dédoublement de Davydov, on peut étudier le cas du dimère [27] qui est alors immédiatement généralisable au cas du cristal. On construit d'abord les fonctions d'onde représentant les états stationnaires du dimère, formé des deux molécules m et n , en utilisant à nouveau la théorie des perturbations. On a :

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \times \\ \times [(|m, m\rangle \pm |n, n\rangle) + \lambda (|m, n\rangle \pm |n, m\rangle)] \quad (39)$$

où $|m, m\rangle$ représente un état où la molécule m est à l'état triplet, la molécule n étant dans l'état fondamental.

$|m, n\rangle$ représente un état où la charge positive est sur la molécule m et la charge négative sur la molécule n .

En utilisant la théorie des perturbations, et en négligeant la non-orthogonalité des fonctions d'ondes du triplet neutre et du triplet transfert de charge, on obtient immédiatement :

$$\lambda = \frac{1}{2(E_{Tr} - E_{C.T.})} \times \\ \times [\langle m, m | H | m, n \rangle + \langle n, n | H | n, m \rangle \pm \\ \pm (\langle m, m | H | n, m \rangle + \langle n, n | H | m, n \rangle)]. \quad (40)$$

On notera :

$$\begin{aligned} \langle m, m | H | m, m \rangle &= E_{Tr} \\ \langle m, m | H | n, n \rangle &= K \\ \langle m, m | H | m, n \rangle &= B(m, n) \\ \langle n, n | H | n, m \rangle &= B(n, m) \\ \bar{B} &= \frac{1}{2} [B(m, n) + B(n, m)] \\ \langle m, m | H | n, m \rangle &= C(m, n) \\ \langle n, n | H | m, n \rangle &= C(n, m) \\ \bar{C} &= \frac{1}{2} [C(m, n) + C(n, m)]. \end{aligned}$$

Une évaluation des éléments de matrice B et C montre que B est peu différent de l'intégrale de transfert des électrons et C de celle des trous.

On a

$$\lambda^2 = \frac{1}{(E_{Tr} - E_{C.T.})^2} [\bar{B}^2 + \bar{C}^2 \pm 2 \bar{B} \bar{C}] \quad (41)$$

et l'énergie du dimère devient

$$E_{\pm} = E_{Tr} + \frac{\bar{B}^2 + \bar{C}^2}{E_{Tr} - E_{C.T.}} \pm \left[K + \frac{2 \bar{B} \bar{C}}{E_{Tr} - E_{C.T.}} \right]. \quad (42)$$

cette expression montre que l'intégrale de transfert de l'état triplet entre les deux molécules est modifiée

$$\text{par } \frac{2 \bar{B} \bar{C}}{E_{Tr} - E_{CT}}.$$

Ce résultat précise celui obtenu à partir du modèle à une dimension.

Lorsque les deux molécules du dimère sont en position non équivalente du point de vue de la translation, et que l'on retient les mêmes conventions que précédemment, pour une symétrie u du site, ce qui est le cas pour les triplets, l'état ψ_- est de symétrie B_u et l'état ψ_+ de symétrie A_u . Le dédoublement de Davydov s'obtient alors en additionnant la contribution de toutes les molécules voisines d'une molécule donnée et qui ne sont pas dans une position équivalente à celle-ci et en utilisant pour chaque couple de molécules le résultat obtenu pour le dimère correspondant.

3) *Cristal à trois dimensions* : Un calcul tenant compte de la symétrie complète du cristal a été réalisé par Choi et al. [4], avec les mêmes approximations que dans le cas traité ci-dessus d'un cristal à une dimension : on se limite à l'interaction entre l'exciton triplet neutre et l'exciton C. T. triplet correspondant à deux molécules voisines. Le calcul de l'énergie se fait par perturbation au second ordre et n'est réalisé que pour $\mathbf{k} = 0$. On commence par construire les fonctions d'onde C. T. de symétrie A_u et B_u . Elles sont ensuite orthogonalisées à la fonction d'onde du triplet neutre. L'expression de l'énergie permet de déterminer le

dédoublément de Davydov :

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon &= E_{B_u} - E_{A_u} = \\ &= - \frac{16[\bar{C}(0, \tau)\bar{B}(0, \tau) + \bar{C}(0, c + \tau)\bar{B}(0, c + \tau)]}{E_{Tr} - E_{C.T.}} \end{aligned} \quad (43)$$

où τ est le vecteur allant de la molécule (000) à la molécule $(a/2 \ b/2 \ 0)$. Le signe moins dans cette formule ne figure pas dans la formule 22 de [4], car les groupes d'échange choisis sont différents. Cette différence de signe est purement formelle, elle n'a évidemment aucune incidence sur la comparaison avec l'expérience. On constate ainsi que les résultats obtenus pour le dédoublément de Davydov sont identiques à ceux obtenus par l'intermédiaire du modèle du dimère. L'expression des \bar{B} et \bar{C} donnée dans [4] tient compte de la non orthogonalité de la fonction d'onde du triplet neutre et de celle du triplet de transfert de charge. Cette correction d'orthogonalité est faible car le recouvrement entre orbitales sur des molécules voisines est lui-même faible. Les expressions de \bar{B} et \bar{C} figurant dans [4] sont donc identiques à cette correction d'orthogonalité près, à celles figurant dans le paragraphe II.B, b, 2 (voir tableau IV).

III. Comparaison avec les résultats expérimentaux.

— 1. TRANSPORT DES CHARGES ET DES EXCITONS TRIPLETS. — Les intégrales de transfert interviennent dans l'expression des tenseurs de diffusion des charges et des excitons triplets. Néanmoins, quel que soit le modèle de transport choisi, l'anisotropie du tenseur de diffusion n'est pas uniquement due à l'anisotropie des intégrales de transfert [6, 7]. Une contribution à l'anisotropie peut venir de l'interaction avec les phonons qu'il faudrait calculer explicitement. Comme cette interaction n'a été prise en considération que pour les porteurs de charge et que ces résultats ne sont cohérents que pour d'importantes intégrales de transfert, c'est-à-dire pour les déplacements dans les plans (a, b) , des cristaux considérés, la comparaison entre l'anisotropie expérimentale et l'anisotropie calculée à partir des intégrales de transfert n'est vraiment significative que dans ce cas. Dans le plan (a, b) il y a un bon accord [7] entre anisotropie calculée et expérimentale (l'anisotropie de l'interaction exciton-phonon est très faible).

Le problème du coefficient de diffusion des électrons dans la direction c' dans l'Anthracène et le Naphtalène est plus délicat. La mobilité expérimentale dans cette direction est voisine des mobilités électroniques dans le plan (a, b) . L'anisotropie ne dépasse pas 4 pour l'Anthracène [7] et 2 pour le Naphtalène [11]. Ces rapports sont beaucoup plus petits que les rapports correspondants des intégrales de transfert et *a fortiori* de leurs carrés. Le comportement en fonction de la température de la mobilité dans cette direction est aussi particulier. Tout ceci semble indiquer que l'on a dans ce cas un transport assisté par les phonons, où

interviennent non seulement des I. T. à l'équilibre, mais aussi leur dérivée par rapport aux déplacements élémentaires autour des positions d'équilibre [7]. On a pu vérifier en effet que, pour une rotation de la molécule dans son plan, l'intégrale de transfert pouvait atteindre jusqu'à 5 ou 10 fois sa valeur à l'équilibre pour des angles de rotation accessibles aux températures considérées [28]. L'anisotropie expérimentale ne peut donc pas être directement comparée dans ce cas avec l'anisotropie des intégrales de transfert à l'équilibre.

Le tenseur de diffusion des triplets a été mesuré dans l'Anthracène [10, 29] (voir tableau V). Il fait apparaître une faible anisotropie dans le plan (a, b) , ce qui est approximativement conforme à la faible anisotropie des intégrales de transfert. Mais l'absence d'étude de l'anisotropie de l'interaction exciton-phonon ne permet pas une comparaison rigoureuse. Dans la direction c' , la contribution C. T. diminue considérablement l'anisotropie, beaucoup moins cependant que ne le trouve Levine et al. [10]. Cette diminution s'explique par la présence dans cette contribution d'intégrales de transfert pour les trous, dont l'anisotropie est beaucoup plus faible qu'elle ne l'est pour les électrons. Au total, il semble bien que pour les triplets comme pour les électrons, dans l'Anthracène et le Naphtalène, les valeurs des I. T. dans la direction c' (avec surtout la molécule $a/2 \ b/2 \ c$) soient beaucoup plus faibles que ne le laisse prévoir l'anisotropie expérimentale du tenseur de diffusion [29]. Il est vraisemblable qu'il faudra alors un traitement analogue, du point de vue de la théorie de transport, pour résoudre cette contradiction dans l'un et l'autre cas. Ceci n'apparaissait pas en comparant les calculs de [10] avec les résultats de [29] où, au contraire, une contribution C. T. beaucoup plus grande semblait rendre compte correctement de l'anisotropie observée.

Enfin, on peut voir que l'effet de la variation de la température sur certaines intégrales de transfert n'est pas négligeable dans l'Anthracène. La contribution C. T. de la molécule $\begin{pmatrix} a & b \\ 2 & 2 \\ 0 \end{pmatrix}$ par exemple, fait varier l'intégrale de transfert totale correspondant d'un facteur 2 entre 300° et 95 °K. Mais la variation d'ensemble des intégrales de transfert, et avec la température reste faible [30].

2. DÉDOUBLEMENT DE DAVYDOV. — Hochstrasser [27] a montré que le niveau d'énergie $A_u(+)$ est atteint en absorption par une lumière polarisée parallèlement à l'axe a et le niveau $B_u(-)$ par une lumière polarisée parallèlement à l'axe b , dans la mesure où la voie de couplage spin-orbite est orientée le long du grand axe de la molécule [31], et le moment de transition est polarisé perpendiculairement au plan de la molécule, ce qui permet en pratique de n'observer qu'un seul niveau à la fois.

Le mélange de fonctions d'onde C. T. aux fonctions

TABLEAU V

Rapport des coefficients de diffusion	Naphtalène			Anthracène		
	Echange	Total	Exp ^t	Echange	Total	Exp ^t [29]
$\frac{D_{bb}}{D_{aa}}$	1	0,5		0,8	2	1,1 à 1,4
$\frac{D_{c'c'}}{D_{aa}}$	1×10^{-4}	4×10^{-4}		10^{-4}	2×10^{-4}	$10^{-1} - 5 \times 10^{-2}$

Les rapports déterminant l'anisotropie sont dans l'approximation d'un temps de relaxation constant, $\tau = \tau(\mathbf{k})$ donnés par :

$$\frac{D_{bb}}{D_{aa}} = \frac{b^2}{a^2} \frac{2 I_{(0b0)}^2 + I_{(a/2,b/2,0)}^2}{I_{(a/2,b/2,0)}^2}$$

$$\frac{D_{c'c'}}{D_{aa}} = \frac{4 c'^2}{a^2} \frac{I_{(a/2,b/2,c)}^2}{I_{(a/2,b/2,0)}^2}$$

où $I_{(ijk)}$ est l'intégrale d'échange sans ou avec la contribution des C. T. entre la molécule (0, 0, 0) et la molécule (i, j, k).

d'onde des états singulets et triplets neutres, ne modifie pas l'analyse de Hochstrasser sur les rapports d'intensité d'absorption pour les deux polarisations possibles. En effet, le couplage spin-orbite relie état C. T. singulet à état C. T. triplet et cet élément de matrice est multiplié successivement par les coefficients de mélange des états C. T. avec les états neutres correspondants. Ces coefficients de mélange sont de chacun de l'ordre de 10^{-2} . Par ailleurs, l'élément de matrice du couplage spin-orbite entre les états C. T. de parités différentes ne peut guère être plus élevé que le même élément entre états neutres de même écart énergétique à l'intérieur d'une molécule.

Cette analyse est valable pour l'Anthracène et le Naphtalène.

a) *Anthracène* : Les résultats expérimentaux à 4,2 °K [9] montrent dans le cas de l'Anthracène que pour la transition Singulet-Triplet 0-0, le niveau d'énergie le plus bas 14.742 cm^{-1} est atteint en lumière polarisée parallèlement à l'axe *a*. Le niveau supérieur 14.764 cm^{-1} est atteint pour une polarisation *b*. Le rapport des intensités d'absorption est $\frac{I//a}{I//b} = 4$. Ces résultats sont confirmés à température ordinaire [32] où l'écart d'énergie est alors en valeur absolue de 17 cm^{-1} et où $\frac{I//a}{I//b} = 2,7$. Le rapport théorique calculé par Hochstrasser à 95 °K est de 3,62.

Ceci conduit à la relation $E_{B_u} - E_{A_u} = 22 \text{ cm}^{-1}$ à 4,2 °K et $E_{A_u} - E_{B_u} = 17 \text{ cm}^{-1}$ à 300 °K. Les résultats numériques (tableau IV) donnent

$$E_{B_u} - E_{A_u} = 63 \text{ cm}^{-1} \text{ à } 300 \text{ °K}$$

et

$$E_{B_u} - E_{A_u} = 124 \text{ cm}^{-1} \text{ à } 95 \text{ °K.}$$

La comparaison des valeurs théoriques et expérimentales doit tenir compte de la valeur du facteur de Franck Condon par la transition $0 \rightarrow 0$ qui, expérimentalement

est de l'ordre de 0,175 (à température ordinaire $T \simeq 300 \text{ °K}$). Il faut en effet multiplier la valeur théorique par le facteur 0,175 pour la comparer à la valeur expérimentale (à température ordinaire). On voit que l'accord est excellent aussi bien en valeur absolue qu'en signe (11 cm^{-1} théoriquement et 17 cm^{-1} expérimentalement). Les calculs antérieurs [4] montraient un accord en valeur absolue mais pas en signe. La raison en était une mauvaise valeur affectée à la contribution C. T. En effet, nous montrons ici que la contribution C. T. est dominante et qu'elle impose son signe.

La tendance à l'augmentation du dédoublement quand la température diminue est effectivement observée quand on compare les résultats de Avakian [33] 17 cm^{-1} à 300 °K à ceux de Clarke [9] 21 cm^{-1} à 4,2 °K. Néanmoins, une étude récente [33] montre bien une tendance à l'augmentation lorsque la température passe de 250° à 100 °K mais entre 350 °K et 250 °K, le dédoublement de Davydov augmenterait avec la température.

b) *Naphtalène* : Des mesures récentes [34, 35] à 4,2 °K montrent que, pour la transition $0 \rightarrow 0$, le niveau d'énergie le plus bas à 21.202 cm^{-1} est obtenu en lumière polarisée//*b* et que le niveau d'énergie le plus élevé, à 21.212 cm^{-1} est obtenu en lumière polarisée//*a*. Le rapport d'intensité est $\frac{I//b}{I//a} = 4$. Le rapport théorique [35] est aussi de l'ordre de 4. Cette fois-ci l'attribution est opposée à celle de l'Anthracène. On a en effet, d'après l'analyse de Hochstrasser [27], $E_{B_u} - E_{A_u} = -10 \text{ cm}^{-1}$. On peut comparer, à la variation de la structure du cristal près, cette valeur à celle que nous avons calculée, effectuée d'un facteur de Franck Condon de l'ordre de 0,15 [36] : $E_{B_u} - E_{A_u} = -9 \text{ cm}^{-1}$. Dans ce cas encore, l'accord

est excellent. Le signe de la contribution C. T. est opposé à celui de l'Anthracène, à cause d'une inversion du signe de l'intégrale de transfert des électrons.

D'autre part, Hanson et Robinson [34] ont montré expérimentalement que l'écart entre le centre de gravité des composants de Davydov et la position observée en phosphorescence de la raie (0,0) du triplet de la molécule de Naphtalène, était faible.

Cet écart est donné dans la théorie par le double de la valeur des intégrales de transfert des excitations triplets entre molécules équivalentes. Seules l'intégrale de transfert entre les molécules (000) et (0 b 0) est importante. Si l'on se limite à l'intégrale d'échange seule le résultat du calcul est 8×10^{-4} eV (cf. tableau) alors qu'en tenant compte de la contribution C. T. on obtient 1×10^{-4} .

Le résultat expérimental est approximativement de -1×10^{-4} eV. On voit que même en tenant compte du facteur de Frank-Condon, l'accord est meilleur entre la valeur expérimentale et le résultat de calcul complet (échange + C. T.).

Conclusion. — Nous avons recalculé les différentes intégrales de transfert qui interviennent dans le transport des charges et des triplets, dans les cristaux aromatiques d'Anthracène et de Naphtalène. Les résultats obtenus sont surtout différents des résultats publiés antérieurement dans le cas de la contribution des excitons de transfert de charge aux intégrales de transfert des triplets. Cette différence nous permet de rendre compte de la valeur et du signe du dédoublement de Davydov dans l'Anthracène et dans le Naphtalène. La contribution dominante au dédoublement de Davydov du premier triplet de l'Anthracène est due aux excitons de transfert de charge. Cette contribution impose son signe, qui est opposé à celui de la contribution échange neutre dans le cas de l'Anthracène. Une telle inversion de signe n'existe pas dans le Naphtalène et la contribution des excitons de transfert de charge y est en moyenne plus faible que celle des triplets neutres.

La détermination récente des structures de l'Anthracène à 95 °K, et surtout du Naphtalène deutéré à 300 °K, a permis d'y calculer les intégrales de transfert. La comparaison avec celles des cristaux de référence (Anthracène et Naphtalène non deutéré, à 300 °K), montre que les faibles modifications de structure ont peu d'effet sur les intégrales de transfert.

Enfin, en se fondant sur un modèle de transport très simplifié, qui suppose un temps de relaxation isotrope et indépendant de l'énergie, on peut comparer anisotropies expérimentale et théorique, pour les tenseurs de mobilité des charges et de diffusivité des triplets. Dans l'Anthracène, où ces deux tenseurs ont été mesurés, on constate que les intégrales de transfert calculées ne peuvent pas rendre compte de la faible différence expérimentale entre les directions du plan (a , b) et la direction perpendiculaire à ce plan. Une théorie du transport des charges et des triplets, devra

tenir compte de ce fait et possédera donc certaines caractéristiques communes quand on comparera le déplacement des charges et celui des triplets.

Annexe. — I. EVALUATION DES ÉLÉMENTS DE MATRICE $B(m, n)$ ET $C(m, n)$. — Pour calculer ces éléments, il suffit de considérer l'interaction entre les deux molécules m et n , et plus particulièrement l'interaction entre les 4 électrons situés sur les orbitales $R/2$ et $R/2 + 1$.

Les fonctions d'onde déjà utilisées [3] sont, soit les fonctions d'onde des orbitales de Hückel, soit les fonctions S. C. F. données par Hoyland et Goodman [38]. Les résultats obtenus par l'une ou l'autre sont très peu différents [3]. Nous avons dans la suite des calculs utilisé les premières que nous noterons, u_m^i où i est l'orbitale et m la molécule. Ces fonctions d'ondes moléculaires sont des combinaisons linéaires des fonctions d'onde d'orbitale des atomes de carbone. $u^i = \sum_p C_p^i w_p$ où w_p est la fonction d'onde du p -ième

atome de carbone, et C_p^i le coefficient de Hückel correspondant. Nous prenons pour les fonctions d'onde atomiques des combinaisons linéaires de fonctions de Slater :

$$w_p = (\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}) \sum_{i=1}^4 a_i \left(\frac{\alpha_i^5}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\alpha_i r} \quad (\text{A1})$$

où \mathbf{n} est la normale au plan de la molécule, a_i et α_i sont donnés par Clementi et Roothan (37).

La fonction d'onde du triplet s'écrit :

$$|m, m\rangle = \mathcal{A}[\bar{u}_m^{R/2}(1) \bar{u}_m^{R/2+1}(2) u_n^{R/2}(3) \bar{u}_n^{R/2}(4)] \quad (\text{A2})$$

et celle de l'exciton C. T. :

$$|mn\rangle = \mathcal{A}[\bar{u}_m^{R/2}(1) \bar{u}_n^{R/2+1}(2) u_n^{R/2}(3) \bar{u}_m^{R/2}(4)] \quad (\text{A3})$$

où \mathcal{A} est l'opération d'antisymétrisation électronique. Nous prenons le triplet et l'exciton C. T. dans le même état de spin, ici $S = 1$, $S_z = -1$. La fonction u correspond à un spin $+\frac{1}{2}$ et la fonction \bar{u} à un spin $-\frac{1}{2}$.

L'hamiltonien pour ces 4 électrons a la forme :

$$H = \sum_{i=1}^4 \left[T_i + H_m^c(i) + H_n^c(i) + \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}} \right] \quad (\text{A4})$$

où T_i est l'opérateur énergie cinétique de l'électron i , $H_m^c(i)$ le potentiel dû à la m -ième molécule avec $R/2 - 1$ orbitales pleines, soit une molécule doublement ionisée positivement.

$1/r_{ij}$ représente l'interaction entre les quatre électrons des orbitales $R/2$ et $R/2 + 1$.

On peut donc écrire :

$$H_m^c(i) = V_m^{Nuc} + \sum_{s=1}^{R/2-1} (2J_m^s - K_m^s) \quad (\text{A5})$$

où J_m^s est l'opérateur de Coulomb :

$$J_m^s u_n^i(1) = \int \frac{|u_m^s(2)|^2}{r_{12}} d\tau_2 u_n^i(1)$$

et K_m^s est l'opérateur d'échange :

$$K_m^s u_n^i(1) = \int \frac{u_m^s(2) u_n^i(2)}{r_{12}} d\tau_2 u_m^s(1).$$

V_m^{Nuc} est la somme des potentiels de chaque atome de carbone de la molécule portant chacun une charge positive ponctuelle.

Pour le calcul, nous utiliserons le potentiel de Goeppert-Mayer et Sklar $V^{G.M.S.}$ défini par :

$$V_m^{G.M.S.} = V_m^{Nuc} + \sum_{s=1}^{N/2} 2 J_m^s. \quad (A6)$$

Les fonctions d'onde moléculaires utilisées étant peu différentes des fonctions S. C. F. [38] elles satisfont à l'équation de Hartree-Fock à un électron

$$F_n(i) u_n^s(i) = \varepsilon^s u_n^s(i) \quad (A7)$$

où F_n est l'opérateur de Fock de la molécule n [39]

$$F_m(i) = T_i + V_m^{Nuc} + \sum_{s=1}^{R/2} (2 J_m^s - K_m^s) \quad (A8)$$

$$F_m(i) = T_i + H_m^c + 2 J_m^{R/2} - K_m^{R/2}. \quad (A9)$$

On a :

$$B(m, n) = \langle \mathcal{A}[\bar{u}_m^{R/2}(1) \bar{u}_m^{R/2+1}(2) u_n^{R/2}(3) \bar{u}_n^{R/2}(4)] | H | \mathcal{A}[\bar{u}_m^{R/2}(1) \bar{u}_m^{R/2+1}(2) u_n^{R/2}(3) \bar{u}_n^{R/2}(4)] \rangle. \quad (A10)$$

Cet élément de matrice est égal à [40]

$$B(m, n) = \langle \bar{u}_m^{R/2}(1) \bar{u}_m^{R/2+1}(2) u_n^{R/2}(3) \bar{u}_n^{R/2}(4) | H | \mathcal{A}[\bar{u}_m^{R/2}(1) \bar{u}_m^{R/2+1}(2) u_n^{R/2}(3) \bar{u}_n^{R/2}(4)] \rangle. \quad (A11)$$

On obtient :

$$B(m, n) = \langle u_m^{R/2+1} | T + H_m^c + H_n^c + J_m^{R/2} + 2 J_n^{R/2} - K_n^{R/2} - K_m^{R/2} | u_n^{R/2+1} \rangle \quad (A12)$$

et l'on a

$$\langle u_m^{R/2+1} | F_m | u_n^{R/2+1} \rangle = \varepsilon_m^{R/2+1} \langle u_m^{R/2+1} | u_n^{R/2+1} \rangle = 0$$

d'où

$$B(m, n) = \langle u_m^{R/2+1} | V_n^{G.M.S.} - \sum_{s=1}^{R/2} K_n^s - J_m^{R/2} | u_n^{R/2+1} \rangle. \quad (A13)$$

Par un calcul semblable, on obtient :

$$C(m, n) = \langle \mathcal{A}[\bar{u}_m^{R/2}(1) \bar{u}_m^{R/2+1}(2) u_n^{R/2}(3) \bar{u}_n^{R/2}(4)] | H | \times \mathcal{A}[\bar{u}_n^{R/2}(1) \bar{u}_n^{R/2+1}(2) u_m^{R/2}(3) \bar{u}_m^{R/2}(4)] \rangle \quad (A14)$$

$$C(m, n) = \langle u_n^{R/2} | - V_n^{G.M.S.} + \sum_{s=1}^{R/2} K_n^s - J_m^{R/2+1} | u_m^{R/2} \rangle \quad (A15)$$

en remarquant que

$$\langle u_n^{R/2} | J_n^{R/2} | u_m^{R/2} \rangle = \langle u_n^{R/2} | K_m^{R/2} | u_n^{R/2} \rangle$$

on notera que les expressions de $B(m, n)$ et de $C(m, n)$ sont différentes de celles proposées par Choi et al. [4] ou par Jortner et al. [5].

a) *Evaluation des intégrales moléculaires.* — Nous négligerons dans ces calculs les intégrales atomiques à 3 centres [3].

$$1) \langle u_n | V_n^{G.M.S.} | u_m \rangle.$$

Le potentiel $V_n^{G.M.S.}$ s'écrit $V_n^{G.M.S.} = \sum_i V_i$ où V_i est l'énergie potentielle de l'atome de carbone neutre [7] [41].

On obtient

$$V_i = - \frac{e^2}{r_i} \left[\sum_{kl} \frac{a_l \alpha_l^{5/2} a_k \alpha_k^{5/2}}{\beta_{kl}^5} \right]^{-1} \times \sum_{kl} e^{-2\beta_{kl} r_i} \frac{a_k \alpha_k^{5/2} a_l \alpha_l^{5/2}}{\beta_{kl}^5} \times \left[\frac{4}{3} (\beta_{kl} r_i)^3 + 4(\beta_{kl} r_i)^2 + 6 \beta_{kl} r_i + 4 \right] \quad (A16)$$

où

$$\beta_{kl} = \frac{1}{2} [\alpha_k + \alpha_l]$$

d'où :

$$\langle u_n^{R/2} | V_n^{G.M.S.} | u_m^{R/2} \rangle = \sum_{i,j} C_{i,n}^{R/2} C_{j,m}^{R/2} \int \omega_i^n V_i \omega_j^m dV. \quad (A17)$$

$$2) \left\langle u_n^{R/2} \left| \sum_1^{R/2} K_n^s \right| u_m^{R/2} \right\rangle.$$

$$\begin{aligned} \left\langle u_n^{R/2} \left| \sum_1^{R/2} K_n^s \right| u_m^{R/2} \right\rangle &= \sum_{s=1}^{R/2} \left\langle u_n^{R/2}(1) u_n^s(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| u_m^{R/2}(2) u_m^s(1) \right\rangle \\ &= \sum_{s=1}^{R/2} \sum_{i,j} C_{i,n}^{R/2} (C_{i,n}^s)^2 C_{j,m}^{R/2} \times \\ &\quad \times \langle \omega_i^n(1) \omega_i^n(1) | \omega_j^m(2) \omega_j^m(2) \rangle. \quad (A18) \end{aligned}$$

D'après la relation de Coulson-Rushbrooke

$$\sum_{s=1}^{R/2} (C_{in}^s)^2 = \frac{1}{2}$$

d'où

$$\begin{aligned} \left\langle u_n^{R/2} \left| \sum_{i=s}^{R/2} K_n^s \right| u_m^{R/2} \right\rangle &= \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} C_{i,n}^{R/2} C_{j,m}^{R/2} \langle \omega_i^n(1) \omega_i^n(1) | \omega_i^n(2) \omega_j^m(2) \rangle. \end{aligned} \quad (A19)$$

$$\begin{aligned} 3) \langle u_n^{R/2} | J_m^{R/2+1} | u_m^{R/2} \rangle &= \\ \langle u_n^{R/2} | J_m^{R/2+1} | u_m^{R/2} \rangle &= \\ &= \sum_{ij} C_{in}^{R/2} C_{jm}^{R/2+1} C_{jm}^{R/2+1} C_{jm}^{R/2} \times \\ &\times \langle \omega_j^m(1) \omega_j^m(2) | \omega_i^n(2) \omega_j^m(2) \rangle. \end{aligned} \quad (A20)$$

$$\begin{aligned} 4) \left\langle u_n^{R/2}(1) u_m^{R/2}(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| u_n^{R/2+1}(2) u_m^{R/2+1}(2) \right\rangle &= \\ \left\langle u_n^{R/2}(1) u_m^{R/2}(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| u_n^{R/2+1}(2) u_m^{R/2+1}(2) \right\rangle &= \\ &= \sum_{ij} C_{in}^{R/2} C_{jn}^{R/2+1} C_{jm}^{R/2} C_{jm}^{R/2+1} \times \\ &\times \langle \omega_i^n(1) \omega_j^m(1) | \omega_i^n(2) \omega_j^m(2) \rangle. \end{aligned} \quad (A21)$$

Les intégrales 2) et 3) font intervenir les mêmes intégrales atomiques hybrides.

b) *Evaluation des intégrales atomiques.* — Ces intégrales peuvent être décomposées en différentes intégrales de base [42] dépendant uniquement de la distance entre les atomes, avec des coefficients déterminant la géométrie de l'ensemble.

Pour cette décomposition nous choisissons les axes de coordonnées de la figure A1.

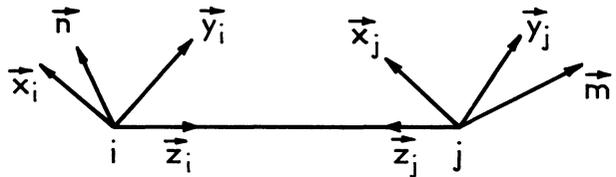


FIG. A1. — *i* et *j* sont des atomes appartenant respectivement aux molécules *n* (normale *n*) et *m* (normale *m*).

L'axe *z* joint les deux atomes *i* et *j*, *n* et *m* sont les normales aux molécules auxquelles appartiennent les atomes *i* et *j* respectivement. Ces normales *n* et *m* sont évidemment déduites l'une de l'autre à l'aide des opérations du groupe d'interchange *C*₂, comme les molécules correspondantes. L'axe *y*_{*i*} est choisi orthogonal à la normale *n*.

On définit les axes en *j* :

$$x_j = x_i; \quad y_j = y_i; \quad z_j = -z_i.$$

Les coefficients géométriques sont :

$$\begin{aligned} A &= \mathbf{n} \cdot \mathbf{x}_i & B &= \mathbf{n} \cdot \mathbf{y}_i = 0 & C &= \mathbf{n} \cdot \mathbf{z}_i \\ D &= \mathbf{m} \cdot \mathbf{x}_j & E &= \mathbf{m} \cdot \mathbf{y}_j & F &= \mathbf{m} \cdot \mathbf{z}_j. \end{aligned}$$

Nous prenons des notations semblables à celles de Kotani [42]

$$P_{x_i} = (\mathbf{x}_i \cdot \mathbf{r}_i) \sum_{P=1}^L a_P e^{-a_j r_P}$$

de même *P*_{*y*} et *P*_{*z*}

$$P_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (P_x + iP_y) \quad \text{et} \quad P_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (P_x - iP_y).$$

Si on prend la convention :

$$\langle P_1 P_2 | P_3 P_4 \rangle = \int P_{i1}(1) P_{i2}^*(1) \frac{1}{r_{12}} P_{i3}^*(2) P_{i4}(2).$$

On obtient :

$$\begin{aligned} \langle \omega_j(1) \omega_i(1) | \omega_i(2) \omega_j(2) \rangle &= \\ &= A^3 D [\langle P_+ P_+ | P_+ P_+ \rangle + \\ &\quad + \frac{1}{2} \langle P_+ P_- | P_+ P_- \rangle] + \\ &+ AC^2 D [\langle P_z P_z | P_+ P_+ \rangle + 2 \langle P_z P_+ | P_z P_+ \rangle] \\ &+ A^2 CF [\langle P_+ P_+ | P_z P_z \rangle + 2 \langle P_z P_+ | P_- P_z \rangle] \\ &+ C^3 F \langle P_z P_z | P_z P_z \rangle. \end{aligned} \quad (A22)$$

Les deux intégrales de base $\langle P_z P_z / P_z P_z \rangle$ et $\langle P_+ P_+ / P_z P_z \rangle$ on des valeurs prépondérantes, elles sont multipliées respectivement par *C*³ *F* et *A*² *CF*. Or on peut remarquer que si on les suppose égales on a en facteur

$$C^3 F + A^2 CF = CF (C^2 + A^2) = CF.$$

Or le coefficient géométrique *CF* reste inchangé quand on change le sens du transfert entre les deux molécules c'est-à-dire lorsqu'on intervertit la molécule de départ et la molécule d'arrivée, même si elles ne sont pas équivalentes du point de vue de la translation.

C'est la raison pour laquelle dans l'Anthracène et le Naphtalène les intégrales

$$\left\langle \varphi_j \left| \sum_s K_j^s \right| \varphi_i \right\rangle \quad \text{et} \quad \left\langle \varphi_i \left| \sum_s K_i^s \right| \varphi_j \right\rangle$$

entre deux molécules translationnellement inéquivalentes sont peu différentes.

Pour l'intégrale atomique d'échange, on obtient avec une décomposition semblable :

$$\begin{aligned} \langle \omega_i(1) \omega_j(1) | \omega_i(2) \omega_j(2) \rangle &= \\ &= A^2 D^2 \langle P_+ P_+ | P_- P_- \rangle + \\ &+ \frac{A^2(D^2 - E^2)}{2} \langle P_+ P_- | P_- P_+ \rangle \\ &+ [A^2 F^2 + C^2(D^2 + E^2)] \langle P_+ P_z | P_- P_z \rangle \\ &+ 2ACDF [\langle P_+ P_z | P_z P_+ \rangle + \langle P_+ P_+ | P_z P_z \rangle] \\ &+ C^2 F^2 \langle P_z P_z | P_z P_z \rangle \end{aligned} \quad (A23)$$

avec la notation

$$\langle P_1 P_2 | P_3 P_4 \rangle =$$

TABLEAU VII

Molécules	Anthracène (290 °K)						Anthracène (95 °K)										
	a/2	b/2	0	a/2	b/2	0	a/2	b/2	0	a/2	b/2	0	a	b	c	0	c
Recouv. Trou	+	31,21		-	16,62	+	49,47	+	0,76	+	0,36	+	3,25				
Recouv. Electron	(+)	-	44,01	(-)	0,74	-	25,41	+	1,06	+	0,05	+	0,55				
$\langle u_n^{N/2+1} V_{\text{G.M.S.}}^{\text{I}} u_n^{N/2} \rangle$	(-)	+	118,70	(+)	2,45	+	73,38	+	0,33	-	0,03	-	0,88				
$\sum_{s=1}^{N/2} \langle u_n^{N/2+1} K_s u_n^{N/2} \rangle$	+		222,06	-	98,80	+	332,39	+	2,22	+	1,11	+	16,52				
$\sum_{s=1}^{N/2} \langle u_n^{N/2} K_s^{\dagger} u_n^{N/2} \rangle$	+		219,48	-	97,23	+	332,39	+	2,22	+	1,11	+	16,52				
$\sum_{s=1}^{N/2} \langle u_n^{N/2+1} K_s u_n^{N/2+1} \rangle$	(+)	-	316,70	(-)	5,87	-	184,69	+	1,81	+	0,18	+	3,45				
$\sum_{s=1}^{N/2} \langle u_n^{N/2+1} K_s^{\dagger} u_n^{N/2+1} \rangle$	(+)	-	314,24	(-)	5,35	-	184,69	+	1,81	+	0,18	+	3,45				
$\langle u_n^{N/2} J_n^{N/2+1} u_n^{N/2} \rangle$	+		65,55	-	12,08	+	85,18	+	0,29	+	0,16	+	2,17				
$\langle u_n^{N/2+1} J_n^{N/2} u_n^{N/2+1} \rangle$	+		70,43	-	13,30	+	85,18	+	0,29	+	0,16	+	2,17				
$\langle u_n^{N/2+1} J_n^{N/2} u_n^{N/2+1} \rangle$	(+)	-	119,16	(+)	0,79	-	58,93	0	+	0,03	-	0,54					
$\langle u_n^{N/2+1} J_n^{N/2} u_n^{N/2+1} \rangle$	(+)	-	76,28	(+)	2,11	-	58,93	0	+	0,03	-	0,54					
I Exchange	(-)	+	6,90	(-)	0,03	+	3,59	0	0	0	0	0					

Les énergies sont en unités 10^{-4} eV et le recouvrement en 10^{-4} .

Les signes entre parenthèse sont ceux correspondant du groupe d'échange C_{1h} .

$$= \int P_1^*(1) P_2(1) \frac{1}{r_{12}} P_3^*(2) P_4(2).$$

Les différentes intégrales de base hybride et d'échange ont déjà été calculées [43] à l'aide d'un jeu de coefficients a_i et α_i [5] légèrement différent de celui proposé par Clémenti et Roothan [37] que nous avons utilisé dans le calcul du potentiel $V^{G.M.S.}$. Toutefois, les deux jeux de coefficients donnent des résultats qui ne diffèrent pas de plus de 5 %.

Les expressions littérales des intégrales atomiques hybrides et d'échange sont différentes de celles données dans [4] et [5], mais ces différences affectent des termes dont la contribution est dans tous les cas faible.

Dans nos calculs, nous avons approché chacune de

ces intégrales de base par une exponentielle fonction de la distance entre les deux atomes considérés. Cette approximation est excellente [7].

II. STRUCTURES CRISTALLINES UTILISÉES ET VALEURS DES INTÉGRALES DANS LES CRISTAUX. — Les données du cristal sont le Naphtalène à 300 °K celles de Cruickshank [22], pour l'Anthracène à 290 °K et à 95 °K celles de Mason [12] et pour le Naphtalène per-dutééré celles de Pawley [13].

Nous avons également fait les calculs avec les données de Cruickshank pour l'Anthracène à 300 °K [23] les résultats obtenus sont très peu différents de ceux obtenus avec les données de Mason [12].

Les résultats des différentes intégrales sont donnés dans les tableaux VI et VII.

Bibliographie

- [1] JORTNER (J.), CHOI (S. I.), KATZ (J. L.), and RICE (S. A.), *Phys. Rev. Let.*, 1963, **11**, 323.
 [2] KATZ (J. L.), JORTNER (J.), CHOI (S. I.), and RICE (S. A.), *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, 1897.
 [3] a) KATZ (J. L.), RICE (S. A.), CHOI (S. I.), JORTNER (J.), *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, 1683.
 b) SILBEY (R.), JORTNER (J.), RICE (S. A.) and VALA (M. T., Jr.), *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 733.
 c) SILBEY (R.), JORTNER (J.), RICE (S. A.), and VALA (M. T., Jr.), *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, 2925.
 [4] CHOI (S. I.), and JORTNER (J.), RICE (S. A.), and SILBEY (R.), *J. Chem. Phys.*, 1964, **41**, 3294.
 [5] JORTNER (J.), RICE (S. A.), KATZ (J. L.) and CHOI (S. I.), *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 309.
 [6] GOSAR (P.), and CHOI (S. I.), *Phys. Rev.*, 1966, **150**, 529.
 [7] DELACOTE (G.), Thèse, Paris, 1968.
 [8] SILBEY (R.), JORTNER (J.), RICE (S. A.), *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 1515.
 [9] CLARKE (R. H.), HOCHSTRASSER (R. M.), *J. Chem. Phys.*, 1967, **46**, 4532.
 [10] LEVINE (M.), and JORTNER (J.), and SZOKE (A.), *J. Chem. Phys.*, 1966, **45**, 1591.
 [11] SILVER (M.), RHO (J. R.), OLNESS (D.) and JARNAGIN (R. C.), *J. Chem. Phys.*, 1963, **3**, 3030.
 [12] MASON (R.), *Acta Cryst.*, 1964, **17**, 547.
 [13] PAWLEY (G. S.) and YEATS (E. A.), *Acta Cryst.*, 1969, **B 25**, 2009.
 [14] KOSTER (G.), *Solid State Phys.*, 1957, **5**, 174.
 [15] a) HOCHSTRASSER (R. M.), « Molecular Aspects of symmetry », W. A. Benjamin Inc., N. Y., 1969, p. 299.
 b) *Ibid.*, p. 77.
 c) *Ibid.*, p. 288.
 [16] KOPELMAN (R.), *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**, 2631.
 [17] WINSTON (H.) and HALFORD (R. S.), *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 607.
 [18] ALTMANN (S. L.), « Quantum Theory » édité par D. R. Bates, Academic Press Inc., N. Y., 1963, Vol. 2.
 [19] DAVYDOV (A. S.), *Usp. Fiz. Nauk*, 1964, **82**, 393 (English transl. : *Soviet. Phys. Uspekhi*, 1964, **7**, 145).
 [20] DAVYDOV (A. S.) and SHEKA (E. F.), *Phys. Stat. Sol.*, 1965, **11**, 877.
 [21] CRAIG (D. P.) and WALMSLEY (S.), « Excitons in molecular crystals », W. A. Benjamin Inc., N. Y., 1968, 36.
 [22] CRUICKSHANK (D. W. J.), *Acta Cryst.*, 1957, **10**, 504.
 [23] CRUICKSHANK (D. W. J.), *Acta Cryst.*, 1956, **9**, 915.
 [24] MERRIFIELD (R. E.), *J. Chem. Phys.*, 1961, **34**, 1835.
 [25] HERNANDEZ (J. P.), CHOI (S. I.), *J. Chem. Phys.*, 1969, **50**, 1524.
 [26] SWENBERG (C. E.), *J. Chem. Phys.*, 1969, **51**, 1753.
 [27] HOCHSTRASSER (R. M.), *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**, 1015.
 [28] DELACOTE (G.), TIBERGHEN (A.), 4th Organic Crystal Symposium Enschede, 1968.
 [29] ERN (V.), *Phys. Rev. Let.*, 1969, **22**, 343.
 [30] DELACOTE (G.), *Mol. Cryst.*, 1969, **5**, 309.
 [31] HENRY (B. R.), SIEBRAND (W.), *J. Chem. Phys.*, 1969, **51**, 2396.
 [32] AVAKIAN (P.), ERN (V.), MERRIFIELD (R. E.), SUNA (A.), *Phys. Rev.*, 1968, **165**, 974.
 [33] DUROCHER (G.), and WILLIAMS (D. F.), *J. Chem. Phys.*, 1969, **51**, 1675 ; *ibid.*, 1969, **51**, 5405.
 [34] HANSON (D. M.) and ROBINSON (G. W.), *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, 4174.
 [35] CASTRO (G.) and ROBINSON (G. W.), *J. Chem. Phys.*, 1969, **50**, 1159.
 [36] AVAKIAN (P. A.) and ABRAMSON (E.), *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, 821.
 [37] CLEMENTI (E.) and ROOTHAN (C. C.), *Phys. Rev.*, 1962, **127**, 1618.
 [38] HOYLAND (J. R.) and GOODMAN (L.), *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 12.
 [39] SALEM (L.), « The Molecular orbital Theory of conjugated systems », W. A. Benjamin inc., N. Y., 1966, 49-52.
 [40] SLATER (J. C.), « Quantum Theory of Molecules and Solids », Vol. 1, p. 285, Mc Graw Hill Book Company Inc., N. Y., 1963.
 [41] DAUDEL (R.), LEFEBVRE (R.), MOSER (C.), « Quantum Chemistry Methods and Applications ». Interscience, N. Y., 1965.
 [42] KOTANI (M.), ISHIGENO (E.), HIJIKATA (K.), *J. Phys. Soc. Jap.*, 1953, **8**, 463 ; *ibid.*, 1954, **9**, 553.
 [43] SILBEY (R. J.), Ph. D Thesis, 1965.