

Laboratoires de Chimie Organique Physique et de Résonance Magnétique
Centre d'Etudes Nucléaires, Chemin des Martyrs, B. P. no. 269, Grenoble

Couplage d'exciton triplet avec les mouvements des noyaux

Par

YVES MARÉCHAL et ANDRZEJ WITKOWSKI*

L'équation «vibronique» décrivant le couplage d'un exciton triplet avec les mouvements des noyaux dans les molécules dimériques est dérivée. Les solutions perturbatoires correspondant aux cas limites de couplage faible et couplage fort sont traitées. Pour le cas limite du couplage faible, la probabilité de transfert de l'exciton est fortement diminuée pour les états vibroniques les plus bas, en accord avec les expériences de DE GROOT et VAN DER WAALS.

The vibronic equation describing coupling of the triplet exciton with the nuclear motions in the dimeric molecules is derived. Perturbation solutions corresponding to weak and strong coupling limits were treated. In the weak coupling limit the probability of exciton transfer is strongly diminished for the lowest vibronic states, in agreement with experiments of DE GROOT and VAN DER WAALS.

Die „Vibronic“-Gleichung, die die Kopplung eines Triplett-Excitons mit den Kernschwingungen in dimeren Molekülen beschreibt, wird abgeleitet. Die Lösungen der Störungsrechnung für die Grenzfälle schwacher und starker Kopplung werden angegeben. Für den Grenzfall schwacher Kopplung ist die Übergangswahrscheinlichkeit des Excitons für die tiefsten „Vibronic“-Zustände viel schwächer als für höhere Zustände. Dies stimmt mit den experimentellen Ergebnissen von DE GROOT und VAN DER WAALS überein.

Introduction

Durant les dernières années, il apparaît dans la littérature un intérêt croissant sur les effets «vibroniques» dans les spectres de cristaux moléculaires [8]. Une attention particulière a été portée sur les spectres de molécules dimériques qui reflétaient d'une manière simple les caractéristiques d'un cristal moléculaire. L'équation vibronique fondamentale pour les dimères a été dérivée par WITKOWSKI et MOFFITT [11] et des prédictions théoriques qui en découlaient [12, 2] ont été récemment confirmées expérimentalement dans un important papier de RON et SCHNEPP [7] portant sur les spectres électroniques du paracyclophane.

Les articles théoriques concernant le couplage des mouvements nucléaires avec un exciton moléculaire [8] sont cependant limités au cas d'un exciton singulet. L'équation vibronique pour les dimères [11] était basée sur les mécanismes de résonance pour le transfert d'exciton, et négligeait les intégrales d'échange entre les molécules; elle ne peut donc pas tenir compte du transfert d'exciton triplet. Un mécanisme, qui est basé sur cette transition de spin apparemment interdite a été proposé par DEXTER [1] pour les cristaux ioniques, et l'échange d'électron est alors essentiel.

Les travaux expérimentaux récents de HOCHSTRASSER [4], NIEMAN et ROBINSON [6] démontrèrent l'existence d'excitons triplets dans les cristaux moléculaires.

* Adresse permanente: Department of Theoretical Chemistry: Jagellonian University, Cracow, Poland.

DE GROOT et VAN DER WAALS [3] ont très récemment étudié les excitons triplets dans des molécules trimères, telles que le triptycène et le tribenzotriptycène, à l'aide de spectres R. P. E. Ils ont trouvé une certaine influence de la température sur les spectres: à très basse température (environ 20°K), l'exciton est localisé (pour le signal R. P. E.), dans une molécule de naphthalène (le trimère est formé de trois molécules de naphthalène), tandis qu'à des températures plus élevées il est réparti sur les trois monomères du trimère.

Il semble donc utile d'étudier un peu en détail, du point de vue théorique, le couplage de l'exciton triplet avec les mouvements des noyaux. Pour ceci, nous allons dans cet article dériver l'équation vibronique pour un exciton triplet, et en étudier quelques solutions particulières. En vue de simplifier le problème, nous limiterons nos considérations aux molécules dimériques, qui contiennent les caractéristiques des couplages vibroniques dans des spectres plus compliqués de trimères, ou de cristaux moléculaires.

Etablissement de l'équation vibronique

Nous considérons un dimère formé de deux monomères identiques A et B . Ce sera, par exemple, une molécule de paracyclophane. L'hamiltonien total (noyaux + électrons), pour une telle molécule, s'écrit:

$$\mathcal{H} = H_A + H_B + T_A + T_B + T_L + V_{AB} + \mathcal{V}_A + \mathcal{V}_B \quad (1)$$

où H_A , H_B sont les hamiltoniens électroniques du monomère A et du monomère B respectivement. H_A contient en particulier les termes d'interactions coulombiennes électron-noyau. H_A dépend donc des coordonnées électroniques (que nous désignerons par q_A , q_B pour le monomère A et le monomère B) et des coordonnées nucléaires (que nous désignerons par Q_A). De même H_B dépend des q_B et des Q_B .

V_{AB} est le terme d'interaction entre les deux monomères A et B . Comme, par la suite, nous supposerons les déplacements nucléaires petits, V_{AB} ne dépendra que des q_A , q_B et L .

L est un paramètre caractérisant la distance des centres de gravité de A et B .

Ce terme V_{AB} sera considéré comme faible devant H_A et H_B , et par suite, sera traité comme une perturbation.

T_A , T_B sont les termes d'énergie cinétique de vibrations des noyaux, dans le monomère A et le monomère B .

T_L est le terme d'énergie cinétique de vibration des deux monomères l'un par rapport à l'autre.

\mathcal{V}_A représente l'interaction magnétique des spins des électrons de A , avec un champ magnétique extérieur H , et aussi l'interaction dipolaire des spins électroniques de A , entre eux. \mathcal{V}_A s'écrit, si l'on suppose que \vec{S}_1 et \vec{S}_2 désignent les spins des électrons 1 et 2 de A (les électrons 1 et 2 sont supposés être les seuls électrons célibataires de A),

$$\mathcal{V}_A = g\beta H (\vec{S}_1 + \vec{S}_2) + 4\beta^2 \left[\frac{\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2}{r^3} - 3 \frac{(\vec{r} \cdot \vec{S}_1)(\vec{r} \cdot \vec{S}_2)}{r^5} \right] \quad (2)$$

r désigne la distance entre les deux électrons 1 et 2.

g = facteur de Landé.

β = magnéton de Bohr pour un électron.

La définition de \mathcal{V}_B découle de celle de \mathcal{V}_A . Nous négligeons les interactions dipolaires magnétiques entre les parties A et B . Nous supposons que nous connaissons les fonctions propres de H_A et H_B . Ψ_A est la fonction d'onde électronique de l'état fondamental de A . Ψ_A^+ est la fonction d'onde électronique du premier état excité de A , que nous supposons être un état triplet.

Ψ_A et Ψ_A^+ sont des fonctions des q_A et sont supposées dépendre paramétriquement des Q_A . On négligera donc, par la suite, des termes tels que $[T_A, \Psi_A]$. Les énergies E et E^+ associées à Ψ_A et Ψ_A^+ dépendent donc aussi des Q_A .

$$\begin{aligned} H_A \Psi_A(q_A, Q_A) &= E(Q_A) \Psi_A(q_A, Q_A) \\ H_A \Psi_A^+(q_A, Q_A) &= E^+(Q_A) \Psi_A^+(q_A, Q_A) . \end{aligned}$$

Nous définissons de même $\Psi_B(q_B, Q_B)$, $\Psi_B^+(q_B, Q_B)$, $E(Q_B)$, $E^+(Q_B)$. Pour obtenir l'équation vibronique, nous utilisons une méthode de variations (cf: [11, 2]). En généralisant [11] et [2] la solution de l'équation $\mathcal{H}\Psi = W\Psi$ sera choisie sous la forme:

$$\begin{aligned} \Psi &= \mathcal{A} [(\alpha_x T_x + \alpha_y T_y + \alpha_z T_z)_A \Psi_A^+ \Psi_B S^B + \\ &+ (\beta_x T_x + \beta_y T_y + \beta_z T_z)_B \Psi_A \Psi_B^+ S^A] . \end{aligned} \quad (3)$$

Dans (3) \mathcal{A} désigne l'opérateur d'antisymétrisation des électrons. Si x et y sont les électrons de A , z, t ceux de B , l'opérateur \mathcal{A} antisymétrise x et z , x et t etc... (nous supposons que $\Psi_A, \Psi_A^+, \Psi_B, \Psi_B^+$ sont déjà antisymétrisées). Remarquons que cet opérateur \mathcal{A} n'existe pas dans l'équation vibronique liée aux états singulets établie par WITKOWSKI — MOFFITT [11]. Il est indispensable ici.

Les fonctions S^A (S^B) sont les fonctions singulet de spin des électrons de la partie A (B).

Les fonctions T_x, T_y, T_z sont les fonctions de spin triplet. Elles sont fonctions propres de (2) lorsque $\vec{H} = 0$. Elles ont été utilisées par VAN DER WAALS — DE GROOT [10], et sont définies par:

$$\begin{aligned} T_x(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\beta_1 \beta_2 - \alpha_1 \alpha_2) \\ T_y(1, 2) &= \frac{i}{\sqrt{2}}(\beta_1 \beta_2 + \alpha_1 \alpha_2) \\ T_z(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2) . \end{aligned} \quad (4)$$

Les axes x, y, z seront supposés identiques pour les deux monomères comme c'est le cas pour le paracyclophane, par exemple.

Enfin, $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z, \beta_x, \beta_y, \beta_z$ sont les fonctions d'onde vibroniques. Elles dépendent des Q_A, Q_B, L .

Pour établir les équations que vérifient α_x, α_y etc. multiplions l'équation: $(\mathcal{H} - W)\Psi = 0$ à gauche par $\mathcal{A}(\Psi_A^+ \Psi_B T_x^A S^B)^*$, et intégrons sur les coordonnées électroniques q_A, q_B et les coordonnées de spins.

Comme nous avons supposé que les axes x, y, z étaient les mêmes pour les deux monomères, nous avons à calculer les intégrales du type $\int T_x^*(x, y) \cdot S^*(z, t) \cdot T_y(x', y') \cdot S(z', t')$ où x', y', z', t' est une permutation de x, y, z, t . Ce type d'intégrale est aisément calculable à l'aide de (4).

Dans les intégrales de fonctions électroniques, les termes tels que

$$\int \Psi_A^+(x, y) \Psi_B(z, t) \Psi_A(z, y) \Psi_B^+(x, t) dx dy dz dt \quad (5)$$

sont négligés.

Nous supposons en effet que les fonctions d'onde des deux monomères se recouvrent faiblement. Sinon il faudrait tenir compte de cette non orthogonalité dans la normalisation des fonctions (cf. DEXTER [1]).

D'ailleurs si nous approximons Ψ_A, Ψ_A^+ etc. . . par des fonctions d'onde mono-électroniques, du type

$$\left. \begin{aligned} \Psi_A(1, 2) &= a(1) \cdot a(2) \\ \Psi_A^+(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [a(1) \cdot a^+(2) - a^+(1) \cdot a(2)] \\ \Psi_B(1, 2) &= b(1) \cdot b(2) \\ \Psi_B^+(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [b(1) \cdot b^+(2) - b^+(1) \cdot b(2)] \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

et si nous posons:

$$\left. \begin{aligned} S_{ab} &= \int a(1) b(1) d_1 \\ S_{ab}^+ &= \int a(1) \cdot b^+(1) d_1 = \int a^+(1) \cdot b(1) d_1 \\ S_{ab}^{++} &= \int a^+(1) \cdot b^+(1) d_1 \\ \text{avec } S_{ab}, S_{ab}^+, S_{ab}^{++} &\ll 1 \end{aligned} \right\} \quad (6')$$

nous voyons que (5) est de la forme $S_{ab}^{++} \cdot S_{ab}$ donc très petit devant 1. D'autre part, chaque monomère est supposé contenir plusieurs plans de symétrie. Si bien que les intégrales intervenant dans les termes d'interaction dipolaire, et du type $\int \Psi_A^+(1, 2) \frac{xz}{r^5} \Psi_A^+(1, 2) d_1 d_2$ sont nulles (x, z sont deux des coordonnées du vecteur \vec{r} qui joint les deux électrons 1 et 2).

Finalement, nous arrivons aux équations

$$\begin{aligned} [E^+(Q_A) + E(Q_B) + T_A + T_B + T_L - W + X + \mathfrak{C}(L)] \alpha_x + \\ + i g \beta (H_y \alpha_z - H_z \alpha_y) + v'(L) \beta_x = 0 \end{aligned} \quad (7)$$

ainsi que 5 équations semblables.

Les quantités X, Y, Z proviennent de l'hamiltonien d'interaction dipolaire magnétique. Elles sont définies, par VAN DER WAALS - DE GROOT [10]:

$$X = 2 \beta^2 \langle \Psi_A^+(1, 2) \left| \frac{3x^2}{r^5} - \frac{1}{r^3} \right| \Psi_A^+(1, 2) \rangle \text{ etc. } \dots$$

et vérifient:

$$X + Y + Z = 0$$

$$\begin{aligned} \mathfrak{C}(L) &= \int \Psi_A^+(1, 2) \Psi_B(3, 4) V_{AB} [\Psi_A^+(1, 2) \cdot \Psi_B(3, 4) - \\ &\quad - 2 \Psi_A^+(3, 2) \cdot \Psi_B(1, 4)] d_1 d_2 d_3 d_4 \\ v'(L) &= -2 \int \Psi_A^+(1, 2) \Psi_B(3, 4) V_{AB} \Psi_A(2, 3) \Psi_B^+(1, 4) d_1 d_2 d_3 d_4 \end{aligned} \quad (8)$$

Nous remarquons que $v'(L)$ développé en fonctions monoélectroniques (6) contient des termes du type $\frac{a(1) b(1) a^+(2) \cdot b^+(2) d_1 d_2}{r_{12}}$ qui peuvent être bien plus importants que les termes en $S_{ab} \cdot S_{ab}^{++}$.

Nous avons négligé les intégrales telles que

$$\int \Psi_A^+(1, 2) \cdot \Psi_B(3, 4) V_{AB} \Psi_A(3, 4) \Psi_B^+(1, 2) d_1 d_2 d_3 d_4 .$$

Nous pouvons donc écrire les équations vibroniques sous la forme $\mathcal{H} \Phi = W \Phi$ où Φ est le spineur

$$\Phi = \begin{pmatrix} \alpha_x \\ \alpha_y \\ \alpha_z \\ \beta_x \\ \beta_y \\ \beta_z \end{pmatrix}$$

et \mathcal{H} est l'opérateur

$$\mathcal{H} = \left\{ \begin{aligned} & T + \frac{1}{2} [E^+(Q_A) + E^+(Q_B) + E(Q_A) + E(Q_B)] I^6 + \\ & + \frac{1}{2} [E^+(Q_A) - E^+(Q_B) + E(Q_B) - E(Q_A)] \Sigma_3^6 + v'(L) \Sigma_1^6 + (X)^6 + \\ & + g\beta H_x \cdot \varrho_x^6 + g\beta H_y \cdot \varrho_y^6 + g\beta H_z \cdot \varrho_z^6 \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

$$\text{avec: } T = T_A + T_B + T_L + \mathcal{E}(L)$$

et où

$$\begin{aligned} I^6 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \Sigma_3^6 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & \Sigma_1^6 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ (X)^6 &= \begin{pmatrix} X & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & Y & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & Z & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & X & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & Y & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & Z \end{pmatrix} & \varrho_x^6 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 & 0 & i & 0 \end{pmatrix} & (10) \\ \varrho_y^6 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i & 0 & 0 \end{pmatrix} & \varrho_z^6 &= \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Nous voyons donc que (9) ressemble fortement à l'hamiltonien vibronique de WITKOWSKI — MOFFITT [11] pour les états singulets. Dans (9) interviennent, en plus bien sûr, les interactions dipolaires magnétiques et les couplages des spins électroniques avec le champ magnétique extérieur [matrices $(X)^6, \varrho_x^6, \varrho_y^6, \varrho_z^6$].

Remarquons cependant une différence essentielle qui réside dans le terme de couplage vibronique (Σ_1^6). Pour WITKOWSKI — MOFFITT, la constante de couplage était définie par

$$v(L) = \int \Psi_A^{\dagger S}(1, 2) \cdot \Psi_B(3, 4) V_{AB} \Psi_A(1, 2) \Psi_B^{\dagger S}(3, 4) d_1 d_2 d_3 d_4$$

où $\Psi_A^{\dagger S}, \Psi_B^{\dagger S}$ sont les fonctions d'onde du premier singulet excité des monomères A et B . Ceci correspond à un transfert d'exciton singulet entre A et B , par interaction multipolaire électrique. Ici nous avons une constante de couplage $v'(L)$ définie par (8). Elle correspond donc à un transfert d'exciton triplet par échange d'électron. C'est le mécanisme de transfert proposé par DEXTER [1].

Or, il a été mis récemment en évidence que le transfert d'exciton triplet, dans un cristal, se fait par ce mécanisme d'échange d'électron, et qu'il peut être, en fait très « efficace » [4].

L'hamiltonien (9) peut aisément se réduire en deux hamiltoniens; cette réduction est analogue à celle de FULTON et GOUTERMAN [2].

Soit G l'opérateur de symétrie, qui interchange les deux moitiés A et B . G est hermitique.

L'opérateur $G \Sigma_1^6$ commute avec \mathcal{H} . Nous prendrons donc comme représentations celles qui sont valeur propre de $G \Sigma_1^6$.

Notons que $(G \Sigma_1^6)^2 = 1$. Donc $G \Sigma_1^6$ a deux valeurs propres: ± 1 . Pour trouver les fonctions propres de $G \Sigma_1^6$ nous appliquons à un spineur quelconque à 6 dimensions les opérateurs de projection P^\pm définis par:

$$P^\pm = \frac{1}{2} (1 \pm G \Sigma_1^6) .$$

On a, en effet:

$$G \Sigma_1^6 P^\pm = \pm P^\pm .$$

Si α désigne un spineur à trois dimensions et si $\begin{pmatrix} \alpha \\ \tilde{\beta} \end{pmatrix}$ désigne le spineur à 6 dimensions correspondant, nous trouvons les vecteurs propres de $G \Sigma_1^6$:

$$\begin{aligned} G \Sigma_1^6 \begin{pmatrix} \alpha \\ G \tilde{\alpha} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \alpha \\ G \tilde{\alpha} \end{pmatrix} \\ G \Sigma_1^6 \begin{pmatrix} \alpha \\ -G \tilde{\alpha} \end{pmatrix} &= - \begin{pmatrix} \alpha \\ -G \tilde{\alpha} \end{pmatrix} . \end{aligned} \tag{11}$$

Nous appliquons \mathcal{H} à ces vecteurs propres, et nous définissons alors les deux hamiltoniens \mathcal{H}^+ et \mathcal{H}^- où:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^\pm &= [T + E^+(Q_A) + E(Q_B)] I^3 \pm v'(L) G I^3 + (X)^3 + g \beta H_x \cdot \varrho_x^3 + \\ &+ g \beta H_y \varrho_y^3 + g \beta H_z \cdot \varrho_z^3 \end{aligned} \tag{12}$$

où:

$$\begin{aligned} I^3 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & (X)^3 &= \begin{pmatrix} X & 0 & 0 \\ 0 & Y & 0 \\ 0 & 0 & Z \end{pmatrix} & \varrho_x^3 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \\ \varrho_y^3 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{pmatrix} & \varrho_z^3 &= \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{où nous avons } & \left\{ \begin{array}{ll} \mathcal{H}^+ \underline{\alpha} = E^+ \underline{\alpha} & \text{et} \quad \underline{\beta} = G \underline{\alpha} \\ \text{et} & \left\{ \begin{array}{ll} \mathcal{H}^- \underline{\alpha} = E^- \underline{\alpha} & \text{et} \quad \underline{\beta} = -G \underline{\alpha} \end{array} \right. \end{array} \right. \end{aligned}$$

Il est facile de montrer qu'une transition induite par un champ magnétique de radiofréquence $\vec{h} \cos \omega t$ est interdite entre les niveaux de \mathcal{H}^+ et \mathcal{H}^- .

Un niveau de \mathcal{H}^+ prend en effet la forme

$$\begin{aligned} \mathcal{A} [\alpha_i \Psi_A^+ \Psi_B T_i^A S^B + (G \alpha_i) \Psi_A \cdot \Psi_B^+ T_i^B S^A] &= \mathcal{A} (1 + G) \alpha_i \Psi_A^+ \Psi_B T_i^A S^B \\ &= (1 + G) \varphi \end{aligned}$$

où $i = \begin{cases} x \\ y \\ z \end{cases}$, et φ désigne la fonction totale (électronique-spin-vibronique).

Un niveau de \mathcal{H}^- prend de même la forme $\varphi' - G \varphi'$.

L'élément de matrice $P = \langle \varphi + G \varphi | \vec{h} \cdot \vec{S} | \varphi' - G \varphi' \rangle$ est nul. En effet, G étant hermitique et $[G, \vec{h} \cdot \vec{S}] = 0$ on a :

$$\begin{aligned} P &= \langle \varphi | (1 + G) \vec{h} \cdot \vec{S} (1 - G) | \varphi' \rangle = \langle \varphi | \vec{h} \cdot \vec{S} (1 - G^2) | \varphi' \rangle = 0 \\ \text{car } G^2 &= 1 . \end{aligned}$$

Nous voyons donc que les six niveaux de la fonction d'onde totale Ψ sont décomposés en deux groupes de trois, par l'interaction vibronique. Cette interaction vibronique lève donc, dans le cas général, la dégénérescence électronique. Chacun de ces deux groupes de niveaux est ensuite décomposé en trois. Cette nouvelle décomposition est due aux trois niveaux de spin. Une transformation d'équivalence simple du type $\mathcal{P}^{-1} \mathcal{H}^{\pm} \mathcal{P}$ qui diagonalise la matrice $(X)^3 + g \beta H_x Q_x^3 + g \beta H_y Q_y^3 + g \beta H_z Q_z^3$ définit les représentations de spin et donne les valeurs propres de spin (cf. VAN DER WAALS - DE GROOT [10]).

Par exemple, supposons que $H_x = H_z = 0$. En diagonalisant la matrice définie plus haut, on trouve que $\mathcal{H}'^{\pm} = \mathcal{P}^{-1} \mathcal{H}^{\pm} \mathcal{P}$ est diagonal et s'écrit :

$$\mathcal{H}'^{\pm} = [T + E^+(Q_A) + E(Q_B) \pm v'(L)G] I^3 + (\mathcal{E})$$

où :

$$(\mathcal{E}) = \begin{pmatrix} \frac{X+Z + \sqrt{(X-Z)^2 + 4g^2\beta^2 H_y^2}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & Y & 0 \\ 0 & 0 & \frac{X+Z - \sqrt{(X-Z)^2 + 4g^2\beta^2 H_y^2}}{2} \end{pmatrix} \quad (13)$$

Les trois fonctions de \mathcal{H}^+ (et les trois de \mathcal{H}^-) ayant donc même partie vibronique, mais des énergies différentes par leur spin, nous ne nous intéressons plus qu'à l'une des trois.

Nous sommes donc ramenés à résoudre les deux équations :

$$\begin{cases} \hbar^+ \alpha = e^+ \alpha \\ \hbar^- \alpha' = e^- \alpha' \end{cases}$$

où

$$\hbar^{\pm} = T + E^+(Q_A) + E(Q_B) \pm v'(L)G .$$

Pour résoudre cette équation, nous développons $E^+(Q_A)$, $E(Q_B)$ et $v'(L)$ en fonction des Q_A , Q_B , L (cf. [2, 14]). Pour ceci, nous supposons que chaque monomère ne comporte qu'un seul mode de vibration.

Nous écrivons alors:

$$\begin{aligned} E(Q_A) &= \frac{1}{2} k Q_A^2 + \dots \\ E^+(Q_A) &= E_0 + l Q_A + \frac{1}{2} k' Q_A^2 + \dots \\ v'(L) &= v'_0 + v'_1 \cdot L + \dots \end{aligned}$$

Comme l'ont montré FULTON, GOUTERMAN [2] et WITKOWSKI [13] il est intéressant de prendre comme variable $Q_A + Q_B$ et $Q_A - Q_B$; seule $Q_A - Q_B$ se couple alors avec le transfert d'exciton du monomère A au monomère B . En supposant $v'_0 \gg v'_1$ etc... et en prenant les variables sans dimensions:

$$\begin{aligned} q &= \frac{Q_A - Q_B}{\sqrt{2} m \omega} \\ b &= \frac{l}{\sqrt{2} m \omega^3} \\ c' &= \frac{v'_0}{\omega} \end{aligned} \tag{14}$$

$$m \omega^2 = \frac{1}{2} (k + k')$$

(m = masse effective des modes Q_A et Q_B)

on arrive à l'hamiltonien:

$$h^\pm = \frac{p^2 + q^2}{2} + b q \pm c' G. \tag{15}$$

Cette équation se résout dans les deux cas extrêmes de «couplage fort» ($b^2 \ll c'$) et de „couplage faible“ ($b^2 \gg c'$) [2, 12].

Notons que récemment une solution variationnelle de (15) valable dans tous les cas a été donnée par SIEBRAND [9].

a) *couplage fort*: $b^2 \ll c'$. On prend alors comme fonctions propres les fonctions propres de G car $\left[\frac{p^2 + q^2}{2} + c' G, G \right] = 0$.

On traite ensuite $b q$ comme une perturbation.

Les fonctions d'ordre 0 (fonctions propres de G) sont donc telles que $G \alpha = \pm \alpha$. Donc on a: $\beta = + \alpha$ ou $\beta = - \alpha$.

Les différents niveaux ont alors une fonction d'onde de la forme (ordre 0 d'approximation qui répondent au cas $b = 0$)

$$\Psi = \alpha_i \cdot \mathcal{A} [\Psi_A^+ \Psi_B T_i^A S^B \pm \Psi_A \Psi_B^+ T_i^B S^A] \quad i = x, y, z.$$

L'exciton est alors complètement délocalisé.

Sa fréquence de passage d'un monomère à l'autre (dans le cas limite où $b = 0$), est donnée par la quantité:

$$\frac{1}{\hbar^2} |\langle \mathcal{A} \Psi_A^+ \Psi_B T_i^A S^B | V_{AB} | \mathcal{A} \Psi_A \Psi_B^+ T_i^B S^A \rangle|^2.$$

Dans ce cas, on a $\alpha = \Phi_v(q)$ où $\Phi_v(q)$ est la fonction d'onde de l'oscillateur harmonique, d'énergie $v + 1/2$.

b) *couplage faible*: $b^2 \gg c'$. Une solution perturbationnelle est aussi acceptable dans ce cas. On peut avoir alors intérêt, pour calculer les niveaux d'énergie, à faire la transformation unitaire:

$$\hbar'_{\pm} = V + \hbar_{\pm} V \quad \text{où} \quad V = \exp \frac{i b p}{\hbar}.$$

On arrive alors à l'identité:

$$\hbar'_{\pm} = \frac{p^2 + q^2}{2} - \frac{b^2}{2} \pm c' G \left(\cos \frac{2 b p}{\hbar} - i \sin \frac{2 b p}{\hbar} \right).$$

Dans le cas limite où $c' = 0$ nous avons:

$$\left. \begin{array}{l} \alpha = \Phi_v(q+b) \\ \beta = \Phi_v(q-b) \end{array} \right\} \text{d'énergie } v + \frac{1}{2} - \frac{b^2}{2} \text{ (exciton piégé dans un monomère).}$$

La probabilité de transition de l'exciton s'écrit alors:

$$\frac{1}{\hbar^2} |\langle \alpha | \beta \rangle|^2 |\langle \mathcal{A} \Psi_A^+ \Psi_B^+ S^B T_i^A | V_{AB} | \mathcal{A} \Psi_B^+ \Psi_A S^A T_i^B \rangle|^2.$$

Nous voyons qu'intervient ici le facteur $|\langle \alpha | \beta \rangle|^2$ qui peut être petit. Le calcul de ces intégrales se fait à l'aide des polynômes de LAGUERRE [5].

Pour illustrer ceci, prenons un exemple: $b = \sqrt{6}$. Nous trouvons alors:

$$\begin{aligned} |\langle \Phi_0(q-b) | \Phi_0(q+b) \rangle|^2 &= 6 \times 10^{-6} \\ |\langle \Phi_1(q-b) | \Phi_1(q+b) \rangle|^2 &= 7 \times 10^{-4} \\ |\langle \Phi_v(q-b) | \Phi_v(q+b) \rangle|^2 &\cong 5 \times 10^{-2} \quad \text{pour } v > 1. \end{aligned}$$

Ceci permet de comprendre les résultats expérimentaux obtenus par DE GROOT - VAN DER WAALS [3]: à basse température, seuls les niveaux 0, 1 sont peuplés. L'exciton est alors vu localisé, par résonance magnétique. Si la température s'élève, presque tous les excitons (sauf ceux des niveaux 0, 1, qui sont alors peu peuplés) ont une fréquence de passage d'un monomère à l'autre de l'ordre de 10^4 fois plus grande. Ils pourront alors être vus comme délocalisés en R. P. E.

Un résultat quantitatif exigerait la connaissance des paramètres b et c' . Nous avons néanmoins montré, qualitativement, l'influence de la température sur cet exemple ($b = \sqrt{6}$ et $c' = 0$).

Notons que les solutions variationnelles de SIEBRAND [9] conduisent au même résultat. Elles ont de plus l'avantage d'être plus générales et de couvrir, en particulier, les cas intermédiaires entre le couplage faible et le couplage fort.

Bibliographie

- [1] DEXTER, D. L.: J. chem. Physics **21**, 836 (1955).
- [2] FULTON, R., and M. GOUTERMAN: J. chem. Physics **35**, 1059 (1961).
- [3] GROOT, M. S. DE, and J. H. VAN DER WAALS: Molec. Physics **6**, 545 (1963).
- [4] HOCHSTRASSER, R.: J. chem. Physics **40**, 1041 (1964; J. chem. Physics **40**, 1038 (1964); Organic Crystal Symposium, Ottawa, p. 29 (1962).
- [5] KOIDE, S.: Zeitschrift für Naturf. **15a**, 123 (1960).
- [6] NIEMAN, G. C., and G. W. ROBINSON: Organic Crystal Symposium, Ottawa, p. 26 (1962).
- [7] RON, A., and O. SCHNEPP: J. chem. Physics **37**, 2540 (1962).
- [8] SCHNEPP, O.: Annual Review of Physical Chemistry **14**, 35 (1963).
- [9] SIEBRAND, W.: J. chem. Physics **40**, 2223 (1964).
- [10] WAALS, J. H. VAN DER, and M. S. DE GROOT: Molec. Physics **2**, 333 (1959).
- [11] WITKOWSKI, A., and W. MOFFITT: J. chem. Physics **33**, 872 (1960).
- [12] — Roczniki Chemii **35**, 1409 (1961).
- [13] — C. R. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. **256**, 419 (1963).
- [14] — Roczniki Chemii **35**, 1392 (1961).
- [15] — Bulletin de l'Académie Polonaise des Sciences **IX**, 185 (1963).

(Manuscrit reçu le 14 septembre, 1964)