

# Calcul par double perturbation de l'interaction dipolaire spin-spin dans les molécules

## Application aux états triplets d'hydrocarbures\*

B. LEVY et E. KOCHANSKI\*\*

Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, 24 rue Lhomond, Paris 5

Laboratoire de Chimie Quantique de la Faculté des Sciences de Paris, 13 rue Pierre Curie, Paris 5

Reçu le 25 Juillet, 1968

### *Calculation of the Dipolar Spin-Spin Interaction by Double Perturbation Theory in Molecules*

#### *Application to the Triplet States of Hydrocarbons*

A double perturbation calculation of  $D$  and  $E$  parameters of molecular triplet states is performed in first order with respect both to correlation (as defined by P. S. Epstein) and dipolar spin-spin interaction. A non zero contribution is obtained from diexcited triplet configurations only if the singly occupied orbitals of the lowest triplet configuration become either empty or doubly occupied. Results are for Naphthalene:  $D = 0.090 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E = -0.014 \text{ cm}^{-1}$  (exp:  $D = 0.100 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E = -0.014 \text{ cm}^{-1}$ ). Spin polarization alone yields  $D = 0.113 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E = -0.027 \text{ cm}^{-1}$ . The correlation second order contribution for  $D$  is estimated to 10% of the over-all value.

Les paramètres  $D$  et  $E$  de molécules dans l'état triplet sont calculés par double perturbation au premier ordre par rapport à l'hamiltonien de corrélation de P. S. Epstein, et à l'hamiltonien d'interaction dipolaire spin-spin. On montre que les seules configurations diexcitées triplets fournissant une contribution non nulle sont celles où les orbitales occupées par un seul électron dans le plus bas triplet deviennent vides ou doublement occupées. On trouve ainsi pour le naphthalène  $D = 0,090 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E = -0,014 \text{ cm}^{-1}$  (exp =  $D = 0,100 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E = -0,014 \text{ cm}^{-1}$ ). La polarisation de spin seule donne  $D = 0,113 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E = -0,027 \text{ cm}^{-1}$ . La contribution du 2ème ordre par rapport à la perturbation due à la corrélation est évaluée à 10% de  $D$  total.

Es wird eine Berechnung des  $D$ - und  $E$ -Parameters molekularer Triplettzustände im Rahmen einer zweifachen Störungsrechnung bis zur ersten Ordnung durchgeführt, und zwar sowohl in bezug auf die Korrelation (wie definiert von P. S. Epstein) als auch die dipolare Spin-Spin-Wechselwirkung. Der Beitrag zweifach angeregter Triplettkonfigurationen ist nur dann von Null verschieden, wenn die beiden in der Grundkonfiguration einfach besetzten Orbitale entweder gar nicht oder doppelt besetzt sind. Die Ergebnisse für Naphthalin sind:  $D = 0,090 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E = -0,014 \text{ cm}^{-1}$  (exp.:  $D = 0,100 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E = -0,014 \text{ cm}^{-1}$ ), während die Spinpolarisation allein  $D = 0,113 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E = -0,027 \text{ cm}^{-1}$  liefert. Der Beitrag der Korrelation zu  $D$  in zweiter Ordnung wird auf 10% des Gesamtwertes geschätzt.

La méthode de double perturbation étudiée par Dalgarno [7] et ses collaborateurs sur le plan théorique (pour une revue voir Réf.[14]) a été peu utilisée pour le calcul des observables biélectroniques. Pourtant cette méthode est en

\* Travail effectué dans les cadres de la Convention N°-67-34 217-00 – 480-75-01 de la Direction des Recherches et Moyens d'Essais (Responsable: Prof. B. Pullman).

\*\* Adresse actuelle: Laboratoire de Chimie Organique Physique, Institut de Chimie – 67-Strasbourg-Esplanade (France).

principe très commode puisqu'elle permet à l'aide d'un calcul assez simple et en tout cas non itératif, de connaître l'influence de la corrélation sur la valeur des observables. Cependant sinous nous référons aux études faites pour des observables monoélectroniques, il semble que la série de perturbation ne soit pas très rapidement convergente [5], [13], [18], [23] et, en particulier, que la contribution des termes d'ordre deux ou trois de la perturbation due à la corrélation ne soit pas négligeable. Mais la plupart de ces calculs ont été faits pour la constante de couplage hyperfin dans un radical  $\pi$ . Or ce cas peut sembler défavorable, la contribution des termes d'ordre zéro de la perturbation de corrélation étant nulle.

Dans le présent travail, nous avons étudié le cas du couplage dipolaire entre les spins des électrons dans les hydrocarbures conjugués. La plus grande contribution à la séparation en champ nul entre les composants des états triplets de spin est due à cet opérateur. Il présente l'avantage que la contribution d'ordre zéro n'est pas nulle et que celle d'ordre un n'est pas réduite par l'effet du théorème de Brillouin. En outre, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment, il ne fait intervenir que des électrons  $\pi$ , ce qui facilite les calculs numériques. De plus, les études faites par de nombreux auteurs utilisant principalement la méthode d'interaction de configurations (voir par ex. les références [2], [3], [10], [26], [27], [28]), nous permettent de connaître l'importance des diverses approximations introduites dans le calcul des intégrales (en particulier celle qui consiste à représenter les orbitales atomiques par des fonctions gaussiennes [4]). Ainsi en comparant les résultats obtenus ici à ceux de la littérature, nous avons pu étudier la rapidité de convergence de la série de perturbation.

Après un rappel du principe de la double perturbation, nous étudions l'influence du couplage des électrons dans les configurations présentant une dégénérescence de spin et nous montrons que la plupart d'entre elles donnent une contribution nulle au terme du premier ordre à cause du caractère tensoriel de l'opérateur considéré ici. Nous avons essayé d'évaluer la contribution de la corrélation de liaison en utilisant des orbitales localisées. Une application numérique a été faite pour le naphthalène.

## I. Principe de la double perturbation

Nous pouvons écrire l'hamiltonien total sous la forme

$$\mathcal{H} = (\mathcal{H}_0 + V) + T$$

où  $(\mathcal{H}_0 + V)$  représente l'hamiltonien sans spin de la molécule, que l'on a décomposé en deux termes  $\mathcal{H}_0$  et  $V$ :  $\mathcal{H}_0$  est l'hamiltonien « non perturbé » dont les fonctions sont utilisées comme fonctions de départ et  $V$  l'opérateur de perturbation tenant compte de la corrélation électronique non contenu dans  $\mathcal{H}_0$ . Ici, on choisit les fonctions de base de façon arbitraire (voir paragraphe 2):  $\mathcal{H}_0$  et  $V$  sont respectivement les parties diagonale et non diagonale de  $(\mathcal{H}_0 + V)$  [9], [22], de telle sorte qu'on a pour deux éléments  $\Psi_i$  et  $\Psi_j$  de cette base:

$$\begin{aligned} (\Psi_i, \mathcal{H}_0 \Psi_j) &= (\Psi_i, [\mathcal{H}_0 + V] \Psi_j) \delta_{ij} \\ (\Psi_i, V \Psi_j) &= (\Psi_i, [\mathcal{H}_0 + V] \Psi_j) (1 - \delta_{ij}). \end{aligned}$$

Le terme  $T$  représente l'opérateur d'interaction dipolaire spin-spin que l'on peut écrire pour un ensemble de  $N$  électrons [1], sous la forme:

$$T = \lambda \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^{\alpha} \sum_{i,j=1,2,3} S_{\alpha}^i \frac{R_{\alpha\beta}^2 \delta_{ij} - 3R_{\alpha\beta}^i R_{\alpha\beta}^j}{(R_{\alpha\beta})^5} S_{\beta}^j$$

où  $\lambda$  est un facteur qui dépend des unités ( $\lambda = 2,92842 \text{ cm}^{-1}/\text{u.a.}$  à partir des valeurs des constantes universelles données dans la Ref. [6]),  $S_{\alpha}^i$  et  $R_{\beta\alpha}^i$  sont respectivement les composantes sur l'axe  $i$  de l'opérateur de spin de l'électron  $\alpha$  et de la différence des opérateurs position des électrons  $\beta$  et  $\alpha$ .

L'énergie perturbée est une somme de termes de divers ordres en  $V$  et  $T$  que l'on peut écrire de façon symbolique.

$$E = E_0 + T + V + T^2 + 2VT + V^2 + T^3 + 2T^2V + 2TV^2 + V^3 + TVT + VTV \dots (1)$$

Dans cette somme les éléments de matrice de  $T$  ( $\sim 10^{-5} \text{ eV}$ ) étant très petits par rapport à ceux de  $V$  ( $\sim 10^{-1} \text{ eV}$ ), les termes dont la puissance en  $T$  est supérieure à 1 sont négligeables. Par contre, il n'y a pas de raison a priori pour que  $V^2T$  ou  $VTV$  soit petit devant  $VT$ . Ce dernier terme a été calculé de façon exacte. Les deux autres, dont le calcul aurait été beaucoup plus long, ont été évalués approximativement.

Les formules pour les termes linéaires en  $T$  sont très simples. En effet, on peut facilement montrer en utilisant le théorème de Wigner-Eckart [20] qu'il existe un choix des axes des coordonnées cartésiennes (qui interviennent dans l'expression de l'opérateur  $T$ ) pour lequel les trois niveaux d'énergies<sup>1</sup> perturbés sont représentés par les valeurs propres de la matrice

$$T = \lambda \begin{vmatrix} D & 0 & E \\ 0 & -2D & 0 \\ E & 0 & D \end{vmatrix}$$

où  $D$  et  $E$  sont donnés par des formules analogues à (1). Si l'on se limite aux termes en  $T$  et  $VT$  on obtient ainsi

$$\begin{aligned} D &= (\Psi_{01}, T \Psi_{01}) + 2 \sum_i \frac{(\Psi_{01}, V \Psi_{i1})(\Psi_{i1}, T \Psi_{01})}{E_0 - E_i} \\ E &= (\Psi_{01}, T \Psi_{0-1}) + 2 \sum_i \frac{(\Psi_{01}, V \Psi_{i1})(\Psi_{i1}, T \Psi_{0-1})}{E_0 - E_i} \end{aligned} \quad (2)$$

où  $\Psi_{01}$ ,  $\Psi_{0,-1}$  sont les deux composantes de spin  $S_z$  égal à  $+1$  et  $-1$  du plus bas triplet,  $E_0$  étant leur énergie commune et  $\Psi_{i1}$ ,  $\Psi_{i-1}$  les fonctions correspondantes pour l'état excité d'énergie  $E_i$ .

Nous allons montrer maintenant comment un choix convenable des états excités  $\Psi_{im}$  permet de simplifier ces formules.

<sup>1</sup> Les résultats expérimentaux sur les états phosphorescents d'hydrocarbures sont interprétés en supposant que l'espèce paramagnétique est le plus bas état triplet, dont les trois composantes de spin sont dégénérées en l'absence de perturbation magnétique [15]. Cette dégénérescence est levée par l'opérateur  $T$ .

## II. Sélection des états excités

On représente les fonctions d'onde du plus bas triplet et des triplets excités à l'aide de déterminants formés d'orbitales contenant un ou deux électrons. Dans le cas des configurations à couches incomplètes, deux problèmes de choix se posent :

doit-on prendre de simples déterminants ou des combinaisons fonctions propres de l'opérateur de spin  $S^2$  (triplets)?

si on prend des triplets, comment les choisir s'il y a plus de deux électrons non appariés?

Grâce à cette possibilité de choix, nous allons voir que nous pouvons éliminer de la formule (2) un grand nombre de configurations.

### A. Configurations diexcitées

Nous allons d'abord montrer que la contribution de toutes les configurations diexcitées par rapport au plus bas triplet et possédant plus de deux électrons non appariés est du troisième ordre par rapport à la perturbation due à la corrélation et par conséquent d'un point de vue formel négligeable dans un traitement au second ordre.

a) Ceci est facile à établir pour  $E$ . Ecrivons les deux composantes du plus bas triplet de composante  $S_z$  égale à  $+1$  et  $-1$ , soit respectivement :

$$\begin{aligned}\Psi_{0+1} &= N \quad \text{dét} \quad |\varphi_i \bar{\varphi}_i \varphi_j \bar{\varphi}_j \varphi_k \varphi_l| \\ \Psi_{0-1} &= N \quad \text{dét} \quad |\varphi_i \bar{\varphi}_i \varphi_j \bar{\varphi}_j \bar{\varphi}_k \bar{\varphi}_l|\end{aligned}$$

où l'on n'a écrit explicitement que deux des orbitales de la couche complète ( $\varphi_i$  et  $\varphi_j$ ). Par ailleurs, considérons deux configurations à 4 ou 6 électrons non appariés et qui sont diexcitées par rapport à  $\Psi_0$

$$\begin{aligned}C_4 &= (\varphi_i)^2 (\varphi_j)^1 (\varphi_l)^1 (\varphi_m)^1 (\varphi_n)^1 \\ C_6 &= (\varphi_i)^2 (\varphi_j)^1 (\varphi_k)^1 (\varphi_l)^1 (\varphi_m)^1 (\varphi_n)^1\end{aligned}$$

où  $\varphi_m$  et  $\varphi_n$  sont des orbitales non occupées dans  $\Psi_0$ . Dans le cadre de l'approximation considérée ici, la contribution à  $E$  de l'une de ces configurations s'écrit sous la forme suivante :

$$E_k = 2 \sum_{i \in C_k} \frac{(\Psi_{0,1}, V \Psi_{i1}) (\Psi_{i1}, T \Psi_{0,-1})}{E_0 - E_i}$$

où les  $\Psi_{i,+1}$  sont les déterminants de composante  $S_z$  égale à  $+1$  de la configuration  $C_4$  ou  $C_6$ . Puisque les opérateurs  $V$  et  $T$  sont biélectroniques, un déterminant  $\Psi_{i,+1}$  n'apporte une contribution à  $E_k$  que s'il diffère de  $\Psi_{0,1}$  et de  $\Psi_{0,-1}$  par deux spin-orbitales au plus. Si nous ne considérons que les parties d'espace, c'est évidemment le cas pour tous les déterminants des configurations  $C_4$  et  $C_6$ . Mais si nous tenons compte du spin, il n'y a plus alors, dans chaque configuration, qu'un seul déterminant ne différant de  $\Psi_{0,-1}$  que par deux spin-orbitales; ce sont

$$\begin{aligned}N \quad \text{dét} \quad &|\varphi_i \bar{\varphi}_i \varphi_j \bar{\varphi}_j \bar{\varphi}_k \varphi_m \varphi_n| \quad \text{pour } C_4 \\ N \quad \text{dét} \quad &|\varphi_i \varphi_j \bar{\varphi}_k \bar{\varphi}_l \varphi_m \varphi_n| \quad \text{pour } C_6.\end{aligned}$$

Comme chacun d'eux diffère de  $\Psi_{0,+1}$  par trois spin-orbitales, les éléments de matrice correspondants pour  $V$  sont nuls. Dans une base de déterminants,  $E_k$  est donc nul.

b) Pour  $D$ , ce raisonnement reposant sur la différence des fonctions d'onde  $\Psi_{0,1}$  et  $\Psi_{0,-1}$  ne peut être répété exactement puisque, dans ce cas, seul  $\Psi_{0,1}$  intervient (cf. Eq. (2)). Cependant nous pouvons alors utiliser la ressemblance des expressions de  $D$  et  $E$  dans une base de fonctions triplets.

En effet, on peut montrer (cf. App. 3) que les contributions à  $D$  et  $E$  d'un état triplet  $\Psi_a$  peuvent être mises sous la forme

$$D_a = \lambda \frac{(\Psi_{0,1}, V \Psi_{a,1})}{E_0 - E_a} \sum_{ijkl} C_{ijkl} \int \frac{3z_{12}^2 - r_{12}^2}{r_{12}^5} \varphi_i(1) \varphi_j(2) \varphi_k(1) \varphi_l(2) d\tau$$

$$E_a = \mu \frac{(\Psi_{0,1}, V \Psi_{a,1})}{E_0 - E_a} \sum_{ijkl} C_{ijkl} \int \frac{X_{12}^2 - Y_{12}^2}{r_{12}^5} \varphi_i(1) \varphi_j(2) \varphi_k(1) \varphi_l(2) d\tau$$

où  $\lambda$  et  $\mu$  sont des coefficients de Clebsch-Gordan (à une constante dépendant des unités près). Ce résultat est établi différemment dans les références [12], [20] et [21]. D'après la construction même de ces formules, la différence entre  $D$  et  $E$  est due aux facteurs  $\lambda$  et  $\mu$ , et aux valeurs des intégrales, mais pas aux coefficients  $C_{ijkl}$  qui sont identiques pour  $D_a$  et  $E_a$ .

Or, on peut démontrer que pour les configurations du type  $C_4$  ou  $C_6$  (la démonstration est donnée dans l'App. 2 pour  $C_6$  et on peut facilement l'étendre à  $C_4$ ) il existe une base de triplets telle que l'on ait soit

$$(\Psi_{0m}, V \Psi_{im}) = 0$$

soit

$$(\Psi_{01}, T \Psi_{i-1}) = 0.$$

Cette démonstration est évidemment indépendante des intégrales sur les orbitales d'espace (puisque'elle est valable pour toute configuration) et du facteur  $\mu$  différent de zéro. Elle démontre donc que, dans cette base, si l'élément de matrice de  $V$  n'est pas nul, alors tous les  $C_{ijkl}$  sont nuls. Il en résulte que non seulement la contribution à  $E$  mais aussi la contribution à  $D$  est nulle.

Etant donnée la faible différence d'énergie entre états d'une même configuration, on peut alors montrer que, dans toute base, cette contribution est de l'ordre de  $V^2 T$  (cf. App. 1). Elle est donc considérée comme négligeable.

c) En résumé nous constatons que les configurations de ces différents types donnent des contributions

à  $E$ : nulle pour une base de déterminants et une certaine base de fonctions triplets, presque nulle pour les autres bases.

à  $D$ : nulle pour la même base de fonctions triplets, presque nulle pour les autres bases.

De plus on peut montrer par un raisonnement analogue à celui effectué ci-dessus pour  $E$ , que les configurations à deux électrons non appariés donnent une contribution non nulle à  $D$  et à  $E$  lorsque soit l'un, soit les deux électrons appartiennent aux orbitales  $\varphi_k$  ou  $\varphi_l$ .

Ces résultats permettent donc finalement une très grande simplification dans le calcul: ils montrent en effet que de toutes les configurations diexcitées par

rapport au plus bas triplet, seules celles qui sont indiquées à la Fig. 1 interviennent au premier ordre. Ainsi pour un système à 10 centres comme le naphthalène et indépendamment des questions de symétrie, le nombre d'états triplets à utiliser passe de 880 à 44. D'un point de vue numérique, cela signifie que si l'on utilise 880 états, on observe des compensations entre les contributions de 836 d'entre eux, de sorte que la somme totale est peu différente de la contribution des 44 autres (voir par exemple Réf. [27]).

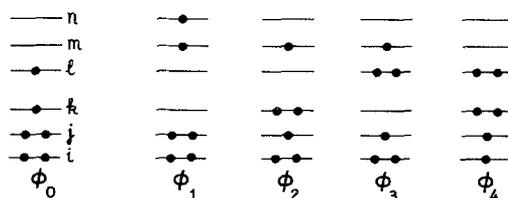


Fig. 1. Configuration du plus bas triplet ( $\phi_0$ ) et les quatre types de configuration diexcitées à deux électrons non appariés sur deux orbitales différentes de  $\phi_k$  et  $\phi_l$ .

### B. Configurations monoexcitées

Toutes les configurations monoexcitées par rapport au plus bas triplet, sauf celle qui est à couche complète, donnent une contribution non nulle à la formule (2). Cependant, dans le cas d'une configuration à 4 électrons non appariés

$$C_4 = (\varphi_j)^1 (\varphi_k)^1 (\varphi_l)^1 (\varphi_m)^1$$

il y a 3 triplets dont 2 seulement fournissent une contribution non nulle. En effet, les deux déterminants de l'état

$$\Psi_{4,+1} = \frac{N}{\sqrt{2}} (\det |\varphi_j \varphi_k \varphi_l \bar{\varphi}_m| + \det |\bar{\varphi}_j \varphi_k \varphi_l \varphi_m|)$$

diffèrent de  $\Psi_{0,1}$  par trois spin-orbitales ( $\varphi_k$ ,  $\varphi_l$  et  $\bar{\varphi}_m$ ).

La contribution à  $E$  de cet état est donc nulle; et comme il s'agit d'un triplet, il en résulte que sa contribution à  $D$  l'est aussi.

En outre, si les orbitales sont déterminées par minimisation de l'énergie du plus bas triplet on a d'après le théorème de Brillouin:

$$(\Psi_{0,m}, V \Psi_{4,m}) = 0.$$

Par conséquent la contribution de cet état est nulle. Nous voyons qu'à cause de l'élément de matrice de  $T$ , elle reste nulle même pour tout autre jeu d'orbitales.

### III. Résultats et discussions

A titre d'exemple, nous avons effectué le calcul dans le cas du naphthalène. Nous avons utilisé des orbitales moléculaires obtenues par différentes méthodes. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1, ainsi que les paramètres et les approximations utilisées.

Tableau 1. Valeur de  $D$  et  $E$  pour le naphthalène (en  $\text{cm}^{-1}$ )

	$D$	$E$	
1. Valeur Expérimentale	0,1008 <sup>a</sup>	-0,0138 <sup>a</sup>	
	0,09921 <sup>b</sup>	-0,01548 <sup>b</sup>	
2. Interaction de configurations	0,1155 <sup>c</sup>	-0,0291 <sup>c</sup>	
	0,1109	-0,0277	
	0,1156 <sup>d</sup>	-0,0329 <sup>d</sup>	
	0,1081	-0,0093	
	0,1008 <sup>e</sup>	-0,0109 <sup>e</sup>	
3. Perturbation Orbitales de Hückel	0,0900	-0,0135	
	Orbitales de Goodman et Hoyland	0,0846	-0,0080
	Orbitales localisées	0,0953	-0,0175

Dans les calculs par perturbation on a utilisé pour les éléments de matrice de  $\mathcal{H}_0$  et  $V$  les approximations de Pariser et Parr avec  $W_p = -11,27$  eV,  $\beta = -2,371$  eV et les intégrales coulombiennes données à la Réf. [24]. Pour les éléments de matrice de  $T$  on n'a calculé que les intégrales coulombiennes bicentriques, les orbitales atomiques étant des fonctions gaussiennes d'exposant  $\xi = 0,403$  [2].

<sup>a</sup> Hutchinson, C. A., et B. W. Mangum: J. chem. Physics **34**, 908 (1961).

<sup>b</sup> Brandon, R. W., R. E. Gerkin et C. A. Hutchinson: J. chem. Physics **37**, 447 (1962).

<sup>c</sup> Voir Réf. [27] – Sur la première ligne: résultat de l'interaction de configuration seule, sur la deuxième ligne IC + contribution des diexcités par perturbation.

<sup>d</sup> Voir Réf. [10] – Les éléments de matrice de  $T$  sont calculés soit avec seulement les intégrales coulombiennes (première ligne), soit avec toutes les intégrales.

<sup>e</sup> Voir Réf. [26].

### A. Orbitales délocalisées

On peut comparer les résultats obtenus par la méthode de perturbation (Tableau 1, Ligne 1) et par interaction de configuration entre le déterminant représentant la configuration triplet de plus basse énergie et les autres triplets monoexcités dans le cas des orbitales moléculaires obtenues par la méthode de Hückel (Tableau 1, Ligne 3). Nous ne discuterons pas les valeurs trouvées pour  $E$  dont la dispersion est beaucoup trop grande. Pour  $D$  la différence entre les résultats de l'interaction de configurations et du calcul de perturbation est de l'ordre de 20%.

*A priori*, elle peut être attribuée au moins à trois effets:

1. Les coefficients  $C_i$  du développement de la fonction d'onde dans un calcul d'interaction de configurations ne sont pas identiques aux coefficients  $C'_i$ ,

$$C'_i = \frac{(\Psi_0, V\Psi_i)}{E_0 - E_i}$$

obtenus dans un calcul de perturbation. Pour évaluer la grandeur de cet effet (on peut l'assimiler au terme  $V^2T$  de la formule (1)), nous avons calculé la contribution à  $D$  des états monoexcités, d'une part par perturbation pure, d'autre part en remplaçant dans la formule (2) les rapports  $C'_i$  par les coefficients  $C_i$  [24]. Or les résultats obtenus par ces deux méthodes sont respectivement  $0,102$   $\text{cm}^{-1}$  et  $0,100$   $\text{cm}^{-1}$ ; il semble donc que cet effet soit négligeable.

2. Une deuxième origine possible à cette différence, et qui, elle, joue un rôle important, est la contribution (qui n'apparaît pas au premier ordre) des éléments

de matrice de l'opérateur d'interaction dipolaire  $T$  entre états excités (on peut l'assimiler au terme  $VTV$  de la formule (1)). C'est elle qui explique l'écart entre les valeurs  $0,100 \text{ cm}^{-1}$  et  $0,115 \text{ cm}^{-1}$  trouvés respectivement dans les calculs par perturbation et par interaction de configurations (Lignes 1 et 3).

La valeur de  $D$  obtenue avec un seul déterminant étant de  $0,067 \text{ cm}^{-1}$ , nous voyons que la correction passe de  $0,031 \text{ cm}^{-1}$  à  $0,048 \text{ cm}^{-1}$  suivant que l'on inclut ou non des éléments de matrice de  $T$ , ce qui correspond à une variation de 31 %.

Avec des orbitales déterminées par minimisation de l'énergie du déterminant à couches incomplètes  $\Psi_0$  [11] nous obtenons une différence relative encore plus grande. En effet  $D$  vaut alors respectivement  $0,0597 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0,090 \text{ cm}^{-1}$  et  $0,116 \text{ cm}^{-1}$  suivant que l'on considère un seul déterminant, un calcul par perturbation ou un calcul par interaction de configurations, ce qui fait une différence de 45 % entre les deux corrections.

3. Enfin nous pouvons étudier la contribution des états di- ou triexcités par rapport au déterminant à couches complètes représentant l'état singulet fondamental. Elle dépend beaucoup du type d'orbitales moléculaires que l'on utilise. Nous avons obtenu  $-0,012 \text{ cm}^{-1}$  en partant des orbitales moléculaires de Hückel et  $-0,0043 \text{ cm}^{-1}$  avec celles de Goodman et Hoyland [11]. Ce dernier résultat est voisin de celui de van der Waals et ter Maten ( $-0,0046 \text{ cm}^{-1}$ ) [27]. La plus grande partie ( $0,0083 \text{ cm}^{-1}$ ) de la différence entre nos deux résultats ( $0,012$  à  $0,0043 \text{ cm}^{-1} = 0,0077 \text{ cm}^{-1}$ ) représente la contribution des états monoexcités par rapport au plus bas triplet mais diexcités par rapport à l'état fondamental, dont la contribution est nulle (théorème de Brillouin [16]) quand on représente le triplet par le déterminant à couches incomplètes d'énergie minimum.

A l'aide de ces données, on peut évaluer la valeur de  $D$  obtenue à partir d'une fonction d'onde calculée soit par interaction de configurations entre tous les états mono et diexcités par rapport au plus bas triplet, soit par un calcul du second ordre par rapport à la perturbation due à la corrélation. Pour cela, nous supposons que le rapport des contributions des éléments de matrices de  $T$  entre états excités d'une part et entre états excités et  $\Psi_0$  d'autre part, ne changent pas lorsque l'on considère les monoexcités seuls ou l'ensemble des mono et des diexcités. Nous trouvons ainsi  $0,099 \text{ cm}^{-1}$  avec les orbitales de Hückel et  $0,095 \text{ cm}^{-1}$  avec les orbitales de Goodman et Hoyland. Ces résultats sont très proches de ceux que donne un calcul par interaction de configurations avec des valeurs réduites pour les intégrales relatives à l'opérateur d'interaction dipolaire  $T$  ( $0,099 \text{ cm}^{-1}$  [27], ou  $0,097$  [3]); cette réduction représenterait donc l'effet de la corrélation entre les électrons  $\pi$  plutôt que la contribution des électrons  $\sigma$ . Cette conclusion ne peut pas être considérée comme définitive:

d'une part l'évaluation des termes du 2ème ordre par rapport à la corrélation est évidemment trop grossière.

d'autre part il faudrait pouvoir séparer complètement l'effet des diverses approximations utilisées ici (intégrales coulombiennes monocentriques réduites semi-empiriquement, hypothèse de recouvrement différentiel nul pour les intégrales multicentriques relatives aux opérateurs  $V$  et  $T$  et utilisation de fonctions gaussiennes pour les intégrales relatives à  $T$  dont l'importance est à peu près la même, dans les trois cas, que celle des termes de 2ème ordre [10], [26]).

### B. Orbitales localisées

L'utilisation des résultats précédents pour d'autres molécules n'est pas forcément valable, car il existe des compensations entre les contributions des divers états. De fait, si nous réduisons la sommation dans l'équation (2) aux deux états excités les plus bas (qui sont monoexcités par rapport au fondamental et diexcités par rapport au plus bas triplet) nous trouvons  $D = 0,092 \text{ cm}^{-1}$ . La contribution de l'ensemble des autres états n'est que de  $-0,002 \text{ cm}^{-1}$  bien que celle de certains d'entre eux puisse être plus grande (jusqu'à  $+0,008 \text{ cm}^{-1}$ ). Cette caractéristique disparaît si nous construisons les états excités à partir d'orbitales occupées et virtuelles localisées.

Nous avons utilisé ici le critère de localisation de Ruedenberg [8]; les orbitales sont combinées entre elles de manière à ce que l'état considéré soit inchangé et que la somme des intégrales de répulsion coulombienne diagonales soit maximum:

$$d\left(\sum_i J_{ii}\right) = 0.$$

Dans le cas du plus bas triplet monoexcité par rapport à l'état fondamental, nous avons à combiner entre elles les quatre orbitales de la couche complète, les deux orbitales de la couche incomplète et les quatre orbitales virtuelles. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2 et la Fig. 2. Nous voyons que si les orbitales de la

Tableau 2. Orbitales moléculaires localisées pour le plus bas triplet du naphthalène

Atomes	Orbitales									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0,072	0,103	0,299	0,462	0,0	-0,601	-0,299	0,103	-0,462	-0,072
2	-0,030	0,139	0,632	0,106	-0,372	0,0	0,632	-0,139	0,106	-0,030
3	-0,030	-0,106	0,632	-0,139	0,0	0,372	-0,632	-0,106	0,139	0,030
4	0,072	-0,462	0,299	-0,103	0,601	0,0	0,299	0,462	-0,103	0,072
5	-0,030	-0,462	-0,072	-0,103	-0,601	0,0	-0,072	0,462	-0,103	-0,299
6	-0,632	-0,106	0,030	-0,139	0,0	-0,372	-0,030	-0,106	0,139	0,632
7	-0,632	0,139	0,030	0,106	0,372	-0,0	0,030	-0,139	0,106	-0,632
8	-0,030	0,103	-0,072	0,462	0,0	0,601	0,072	0,103	-0,462	0,299
9	0,070	-0,185	-0,070	0,675	0,0	0,0	-0,070	0,185	0,675	0,070
10	0,070	-0,675	-0,070	0,185	0,0	0,0	0,070	-0,675	-0,185	-0,070

\* Le déterminant à couche incomplète que l'on construit à l'aide de ces orbitales est identique à celui obtenu avec les orbitales de Hückel. Pour la numérotation des atomes cf. (Fig. 2 a).

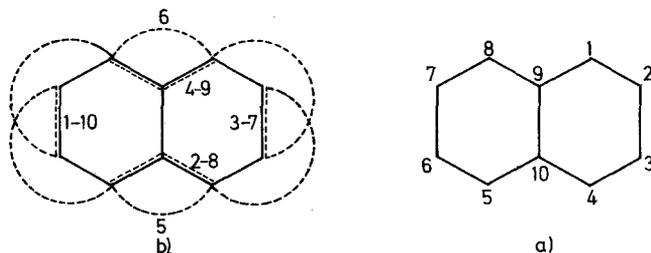


Fig. 2. a) Numérotation des atomes dans le naphthalène, b) Zones de localisation des orbitales dans le plus bas état excité du naphthalène (les numéros correspondent aux colonnes du Tableau 2)

couche complète et les orbitales virtuelles sont très localisées et bien appariées deux à deux, les deux orbitales ne possédant qu'un électron sont au contraire encore délocalisées.

On peut donc distinguer trois sortes d'états excités parmi ceux qui interviennent dans la perturbation (cf. Fig. 1):

ceux pour lesquels un ou deux électrons ont changé de région de l'espace dans l'excitation. On peut s'attendre à ce que leur contribution soit petite,

ceux pour lesquels un électron passe dans une orbitale virtuelle localisée dans la même région: leur contribution représente l'effet de la polarisation de spin de chaque paire. Remarquons que les états diexcités correspondants donnent une contribution nulle (états non représentés dans la Fig. 1): l'effet de la corrélation de liaison est donc nul, du moins à cette approximation.

ceux où un ou deux électrons passent soit d'une orbitale doublement occupée à une de la couche incomplète, soit de l'une de celle-ci à une orbitale virtuelle. Ils représentent un autre effet de polarisation de spin (avec délocalisation) et la corrélation inter-liaison.

Numériquement la contribution de ces types d'états à  $D$  est de  $-0,0042 \text{ cm}^{-1}$  pour le premier (ce nombre n'est plus le résultat de compensations, mais la somme de petites contributions: la plus grande est de  $-0,0012 \text{ cm}^{-1}$ ), de  $+0,0456 \text{ cm}^{-1}$  pour le deuxième et de  $-0,0131 \text{ cm}^{-1}$  pour le troisième, soit en tout  $D = 0,0953 \text{ cm}^{-1}$ .

On voit que la situation est ici très différente de ce qu'elle est pour l'énergie totale: la corrélation de liaison est nulle, et la polarisation de spin joue au contraire un rôle prépondérant. Mais ces résultats se prêtent aux mêmes critiques que celles formulées au paragraphe précédent.

### Appendice I

Etant données deux bases différentes  $B_1$  et  $B_2$  d'états triplets provenant d'une même configuration, c'est à dire deux couplages différents des spins des électrons non appariés, on montre que la différence des contributions de cette configuration à  $D$  (ou  $E$ ) donnée par l'équation (2) calculées dans les bases  $B_1$  et  $B_2$  est nulle à des termes en  $V^2 T$  près.

Cela résulte du fait que les énergies de tous les états de  $B_1$  et de  $B_2$  ne diffèrent de l'énergie de l'un d'entre eux que par des intégrales d'échange. Cette énergie de référence,  $E_c$ , peut être celle d'un état de  $B_1$ , de  $B_2$  ou de tout autre état triplet de la configuration. On a donc pour un état  $\Phi_i$  d'énergie  $E_i$  de la configuration

$$\frac{1}{E_0 - E_i} = \frac{1}{E_0 - E_c} + \frac{\mathcal{O}(V)}{E_0 - E_c}$$

où  $\mathcal{O}(V)$  représente les intégrales d'échange qui sont des infiniments petits du même ordre que ceux de la corrélation  $V$ .

On peut donc écrire pour la contribution à  $D$  des états de  $B_1$ .

$$D_1 = 2 \sum_{\Phi_i \in B_1} \frac{(\Psi_{0,1}, V \Phi_i)(\Phi_i, T \Psi_{01})}{E_0 - E_i} = \frac{2}{E_0 - E_c} \sum_{\Phi_i \in B_1} (\Psi_{0,1}, V \Phi_i)(\Phi_i, T \Psi_{01}) + \mathcal{O}(V).$$

La contribution  $D_2$  des états de  $B_2$  est obtenue en remplaçant  $B_1$  par  $B_2$ . On peut mettre en évidence dans chaque expression l'opérateur

$$P = \sum_{\Phi_i \in B_1} |\Phi_i\rangle \langle \Phi_i| = \sum_{\Phi_i \in B_2} |\Phi_i\rangle \langle \Phi_i|$$

qui est le projecteur sur l'espace engendré par les triplets de la configuration considérée. Ce projecteur est évidemment indépendant de la base.

## Appendice II

Etant donné une configuration  $C_1$  à deux électrons non appariés et une configuration  $C_2$  diexcitée par rapport à la première, à six électrons non appariés, on montre qu'il est possible de trouver un couplage de ces six électrons donnant des fonctions propres de l'opérateur de spin  $S^2$  tel que l'on ait toujours

$$(\Psi_{0,1}, V \Psi_i) (\Psi_i, T \Psi_{0,-1}) = 0$$

où  $\Psi_{0,1}$  et  $\Psi_{0,-1}$  représentent des triplets de  $C_1$  de composante  $S_z$  égale respectivement à  $+1$  et  $-1$ , où  $\Psi_i$  est l'une des fonctions de  $C_2$ , et où  $V$  et  $T$  sont les opérateurs définis au paragraphe 1.

Comme  $V$  commute avec l'opérateur de spin, ce résultat est évidemment vérifié si  $\Psi_i$  n'a pas même valeur de  $S$  ou  $S_z$  que  $\Psi_{0,1}$ , c'est-à-dire si  $S$  ou  $S_z \neq 1$ . On ne doit donc le démontrer que pour les états de  $C_2$  tels que  $S = S_z = 1$ .

Posons, en abandonnant la partie couche complète commune aux deux configurations

$$\Psi_{0,-1} = N_0 \det |\varphi_i^{+1/2} \varphi_i^{-1/2} \varphi_j^{+1/2} \varphi_i^{-1/2} \varphi_k^{-1/2} \varphi_l^{-1/2}|$$

et désignons par  $\Phi_i$  l'un des déterminants de  $C_2$ :

$$\Phi_i = N_i \det |\varphi_i^{S_i} \varphi_m^{S_m} \varphi_j^{S_j} \varphi_n^{S_n} \varphi_k^{S_k} \varphi_l^{S_l}|$$

où  $\varphi_i^{S_i}$  est une spin-orbitale construite avec la partie d'espace  $\varphi_i$  et une fonction de spin telle que  $S_z = S_i$ .

Il est facile de vérifier que parmi les quinze déterminants  $\Phi_i$  tels que  $S_z = 1$ , il y en a un seul qui ne diffère pas de  $\Psi_{0,-1}$  par plus de deux spin-orbitales. C'est le déterminant:

$$\Phi_0 = N_i \det |\varphi_i^{+1/2} \varphi_m^{+1/2} \varphi_j^{+1/2} \varphi_n^{+1/2} \varphi_k^{-1/2} \varphi_l^{-1/2}|.$$

Il en résulte que tous les triplets de  $C_2$  ayant une composante nulle sur  $\Phi_0$  vérifient trivialement la proposition. Il ne reste donc à la démontrer que pour la projection  $\Phi'_0$  de  $\Phi_0$  sur l'ensemble des triplets de  $C_2$ . Ce que l'on fait en établissant que

$$(\Psi_{0,1}, V \Phi'_0) = 0$$

à l'aide des quatre propositions suivantes:

1.  $\Phi'_0$  a des composantes égales et non nulles [17], [19] sur les six déterminants  $\Phi_i$  de  $C_2$  tels que

$$S_k = S_l = +1/2.$$

Soit  $\alpha$  cette composante.

2. Ces déterminants sont les seuls tels que

$$(\Psi_{0,1}, V\Phi_i) \neq 0.$$

3. Soit  $\Phi''$  la somme des quinze déterminants  $\Phi_i$  de spin  $S_z = 1$ ; il résulte de 1. et 2. que

$$\frac{1}{\alpha} (\Psi_{0,1}, V\Phi'_0) = (\Psi_{0,1}, V\Phi'').$$

4. Comme le spin total de  $\Phi''$  est égal à  $3\langle S^2 \rangle = 12$ , les deux éléments de matrice ci-dessus sont nuls.

### Appendice III

Nous montrons ici que, pour deux états triplets donnés  $\Psi_{1,m}$  et  $\Psi_{2,m}$ , où  $m$  représente la valeur de la composante  $S_z$  de l'opérateur de spin, les éléments de matrices de  $T$  qui contribuent à  $D$  et à  $E$  ont même expressions. On a vu que, d'après le théorème de Wigner-Eckart, ces éléments de matrice sont les suivants:

$$\begin{aligned} D_{12} &= (\Psi_{1,1}, T\Psi_{2,1}) \\ E_{12} &= (\Psi_{1,1}, T\Psi_{2,-1}). \end{aligned}$$

Or  $T$  peut être mis sous la forme

$$T = \sum_{ij} \sum_{q=-2}^{+2} R_{ijq} S_{ijq}$$

où  $i$  et  $j$  sont les électrons et  $R_{ij}$  et  $S_{ij}$  deux opérateurs tensoriels irréductibles d'ordre 2 dont l'une des composantes  $R_{ijq}$  ne dépend que de la position et l'autre, de composantes  $S_{ijq}$  que du spin.

Comme la propriété de l'invariance n'est utilisée ici que pour le spin, nous introduisons cinq opérateurs  $T_q^p$  d'indice  $p$  et de composantes  $q$  données par

$$T_q^p = \sum_{ij} R_{ijp} S_{ijq}. \quad (1)$$

Ce sont des opérateurs tensoriels irréductibles à cause de leurs règles de commutation avec les opérateurs de spin, et leurs éléments de matrice se factorisent d'après le théorème de Wigner-Eckart en

$$(\Psi_{1,m}, T_q^p \Psi_{2,m'}) = (\Psi_1 \| T^p \| \Psi_2) (12, m'q | 1m) \quad (2)$$

où  $(12, m'q | 1m)$  est le coefficient de Clebsch-Gordon habituel.

Par ailleurs, étant donné la forme des fonctions  $\Psi_{1,m}$  et  $\Psi_{2,m}$  (somme de produits de fonctions d'espace et de spin à un électron) et de l'opérateur  $T_q^p$ . On voit que l'Eq. (2) peut aussi être mise sous la forme

$$(\Psi_{1,m}, T_q^p \Psi_{2,m'}) = \sum_{i,j,k,l} C_{ijkl}^{mm'q} (\varphi_i(1) \varphi_j(2), R_{12p} \varphi_k(1) \varphi_l(2)) \quad (3)$$

où  $\varphi_i, \varphi_j, \varphi_k, \varphi_l$  sont des fonctions monoélectroniques d'espace et où  $C_{ijkl}^{mm'q}$  est un coefficient qui ne dépend pas de l'expression de l'opérateur  $R_{ijp}$ , donc, entre autre, ne dépend pas de l'indice  $p$ .

Comparant les Eqs. (2) et (3) nous voyons que les coefficients  $C_{ijkl}^{mm'p}$  contiennent un facteur commun dépendant des indices  $m, m'$  et  $q$ ; autrement dit, on a :

$$(\Psi_{1,m}, T_q^p \Psi_{2,m'}) = (12, m'q | 1m) \sum_{ijkl} C_{ijkl}(\varphi_i(1) \varphi_j(2), R_{12p} \varphi_k(1) \varphi_l(2))$$

Tenant compte alors de la règle de sélection des coefficients de Clebsch-Gordan

$$m = m' + q.$$

Nous en tirons finalement

$$D_{12} = (12, 10 | 11) \sum_{ijkl} C_{ijkl} \varphi_i(1) \varphi_j(2), R_{120} \varphi_k(1) \varphi_l(2)$$

$$E_{12} = (12, 12 | 11) \sum_{ijkl} C_{ijkl} \varphi_i(1) \varphi_j(2), R_{122} \varphi_k(1) \varphi_l(2)$$

avec les mêmes coefficients  $C_{ijkl}$ .

### References

1. Bethe, H. A., and E. E. Salpeter: Quantum mechanics of one and two electrons atoms. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1957.
2. Boorstein, S. A., and M. Gouterman: J. chem. Physics **39**, 2443 (1963).
3. Brinnen, J. S., and M. K. Orloff: J. chem. Physics **45**, 4747 (1966).
4. Capello, D., and A. Pullman: Theoret. chim. Acta (Berl.) **8**, 383 (1967).
5. Chung, A. L. H.: J. chem. Physics **46**, 3144 (1967).
6. Cohen, E. R., and J. W. M. Dumond: Rev. mod. Physics **37**, 537 (1965).
7. Dalgarno, A., and J. T. Lewis: Proc. Roy. Soc. (London) A **233**, 70 (1965).
8. Edmiston, C., and K. Ruedenberg: Rev. mod. Physics **34**, 457 (1963).
9. Epstein, P. S.: Physic. Rev. **28**, 695 (1926).
10. Goodfrey, M., C. W. Kern, and M. Karplus: J. chem. Physics **44**, 4459 (1966).
11. Goodman, L., and J. R. Hoyland: J. chem. Physics **34**, 1446 (1961).
12. Hall, G. G., and A. T. Amos: Adv. in Atomic and Molecular Physics, Vol. 1, p. 1, édit. D. R. Bates and I. Esterman. New York: Academic Press 1965.
13. Hiroike, E.: J. Phys. Soc. Japan **22**, 379 (1967).
14. Hirschfelder, J. O., W. Byers Brown, and S. T. Epstein: Adv. Quant. Chem. **1**, 255 (1964).
15. Hutchinson, C. A., and B. W. Mangum: J. chem. Physics **29**, 952 (1958).
16. Lefebvre, R.: J. Chim. physique **54**, 158 (1957).
17. Löwdin, P. O.: Physic. Rev. **97**, 1509 (1955).
18. Malrieu, J. P.: J. chem. Physics **46**, 1654 (1967).
19. Manne, R.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **6**, 116 (1966).
20. McLachlan, A. D.: Mol. Physics **6**, 441 (1963).
21. McWeeny, R., and Y. Mizuno: Proc. Roy. Soc. (London) A **259**, 554 (1960).
22. Nesbet, R. K.: Proc. Roy. Soc. (London) A **230**, 312, 322 (1955).
23. — Colloques internationaux du C.N.R.S., **164**, 87 (1966).
24. Pariser, R.: J. chem. Physics **24**, 250 (1956).
25. Pullman, A., and E. Kochanski: Int. J. Quantum Chem., Symp. n° 1, 251 (1967).
26. Thomson, C.: Mol. Physics **11**, 197 (1966).
27. van der Waals, J. H., and G. Ter Maten: Mol. Physics **8**, 301 (1964).
28. Ying-Nan Chiu: J. chem. Physics **39**, 2736, 2749 (1963).

Dr. B. Levy  
Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure  
24, rue Lhomond, Paris 5e/France