

Considérer un atome avec 1 électron dans la couche externe $3d$ (par exemple le ion Ti^{3+}). Nous allons négliger le spin de l'électron. L'atome est placé comme impureté dans un cristal ayant symétrie T_d (par exemple $CdTe$). La liaison chimique se fait par les électrons dans les orbitaux $3s$, $3p$. L'orbital $3d$ ayant un rayon plus petit, ne participe pas à la liaison chimique mais l'électron dans cet orbital subi l'influence du champ électrostatique du cristal qui l'entoure. Nous pouvons considérer l'hamiltonien du système $H = H_0 + V$, où H_0 est l'hamiltonien donnant lieu au niveau $3d$ de l'atome en absence du champ cristallin. V est l'effet du champ cristallin.

- (i) Développer V en série, en utilisant comme base les armoniques sphériques. Déterminer les éléments de ce développement qui perturbent l'orbital $3d$ (pour cela, décomposer V et les fonctions d'onde de l'orbital $3d$ en représentations irréductibles de T_d). Quel est le rôle de la parité?

Solution

Le potentiel cristallin est donné par la superposition des champs produits par les atomes du réseau. Ici on n'est pas intéressés à sa forme particulière, et on écrit tout court le développement formel de $V(r, \theta, \phi)$ dans la base des armoniques sphériques $Y_{km}(\theta, \phi)$

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k r^k q_{km} \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_{km}(\theta, \phi)$$

(le facteur $(\frac{4\pi}{2k+1})^{1/2}$ est écrit pour simplifier les équations suivantes). En particulier, on peut supposer que l'effet de la perturbation est restreint au couplage entre l'orbital $3d$ et les orbitaux énergétiquement plus proches, du type s ($l = 0$), p ($l = 1$) et f ($l = 3$). Les autres orbitaux sont énergétiquement beaucoup plus distants et leur contribution est supposée négligeable. Par conséquent, pour aborder le calcul perturbatif du problème, il est suffisant d'arrêter le développement à $k \leq 5$. Ceci parce que les éléments de matrice qui interviennent dans la théorie de perturbation de l'orbital d , sont du type

$$\langle \phi_{nlm} | Y_{km} | \phi_{n'l'm'} \rangle,$$

avec $l = 2$ et $l' = 1, 2, 3$ (pour une raison de symétrie on verra que le cas $l' = 0$ est exclus) et, d'après la loi de composition des moments cinétiques, cet élément de matrice peut être différent de zéro seulement si

$$|l - l'| \leq k \leq l + l'.$$

Puisque le potentiel V , qui est généré par les atomes du cristal, est évidemment invariant sous les transformations du groupe de symétrie T_d ,

$$P_{R(u)}V = V, \forall u \in T_d$$

dans le développement, pour chaque valeur de k , survivent seulement les combinaisons linéaires des armoniques sphériques qui génèrent la représentation identique $\Gamma^{(1)}$ de T_d .

D'autre côté, pour chaque valeur de k , les armoniques sphériques Y_{km} génèrent la représentation irréductible $D^{(k)}$ de $SO(3)$. Chaque $D^{(k)}$ est une représentation réductible du groupe T_d , et donc elle peut être décomposée en représentations irréductibles de T_d , c'est à dire

$$D^{(k)} = \bigoplus_{i=1}^{N_C} b_i \Gamma_i.$$

Le premier pas est donc de décomposer chaque $D^{(k)}$ pour déterminer dans quelles décompositions $\Gamma^{(1)}$ est présente.

On rappelle que T_d a 24 éléments et 5 classes de conjugaison et donc 5 représentations irréductibles et que la table des caractères est donnée par

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
$\Gamma^{(1)}$	1	1	1	1	1
$\Gamma^{(2)}$	1	1	1	-1	-1
$\Gamma^{(3)}$	2	-1	2	0	0
$\Gamma^{(4)}$	3	0	-1	-1	1
$\Gamma^{(5)}$	3	0	-1	1	-1

Il faut déterminer les caractères des représentations $D^{(k)}$. Deux rotations du même angle autour de deux axes différents sont dans la même classe de $SO(3)$, car la rotation qui transforme le premier axe

dans le deuxième est contenue dans le groupe $SO(3)$. Alors, pour les représentations irréductibles $D^{(k)}$ de $SO(3)$, on peut écrire

$$Tr(D^{(k)}(u(\alpha))) = Tr(D^{(k)}(u^{(z)}(\alpha))),$$

où $u(\alpha)$ et $u^{(z)}(\alpha)$ sont respectivement les rotations d'un angle α autour de l'axe u et autour de l'axe z . Mais l'armonique sphérique $Y_{k\mu}$, sous une rotation d'un angle α autour de l'axe z , prend une phase $e^{-i\mu\alpha}$, et donc on parvient à la relation

$$\chi^{(k)}(\alpha) = Tr[D^{(k)}(u(\alpha))] = \sum_{\mu=-k}^k e^{-i\mu\alpha} = \frac{\sin(k + \frac{1}{2})\alpha}{\sin \frac{\alpha}{2}}.$$

A l'aide de cette relation, on peut obtenir le caractère des $D^{(k)}$ sous n'importe quelle rotation et on arrive à la table des caractères suivante pour le groupe des rotations O

O	E	$8C_3$	$3C_4^2$	$6C_2$	$6C_4$
$D^{(0)}$	1	1	1	1	1
$D^{(1)}$	3	0	-1	-1	1
$D^{(2)}$	5	-1	1	1	-1
$D^{(3)}$	7	1	-1	-1	-1
$D^{(4)}$	9	0	1	1	1
$D^{(5)}$	11	-1	-1	-1	1

On souligne que la représentation $D^{(k)}$ a dimension $2k + 1$ et donc $\chi^{(k)}(E) = 2k + 1$, et que C_2 et C_4^2 , étant rotations du même angle π , ont les mêmes caractères.

Pour obtenir, à partir de cette table, la table correspondant au groupe T_d , il suffit d'utiliser le fait que les groupes O et T_d sont isomorphes, avec les correspondances $C_4^2 \leftrightarrow S_4^2$, $C_2 \leftrightarrow \sigma_d$ et $C_4 \leftrightarrow S_4$. Puisque les reflections miroir et les reflections-rotations sont combinaison des rotations et inversions, quand on calcule les caractères de T_d il faut considérer la parité de la représentation et donc on a

$$\chi_{T_d}^{(k)}(\sigma_d) = (-)^k \chi_O^{(k)}(C_2); \chi_{T_d}^{(k)}(S_4) = (-)^k \chi_O^{(k)}(C_4).$$

Avec cette prescription on obtient finalement

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$	décomposition
$D^{(0)}$	1	1	1	1	1	$\Gamma^{(1)}$
$D^{(1)}$	3	0	-1	1	-1	$\Gamma^{(5)}$
$D^{(2)}$	5	-1	1	1	-1	$\Gamma^{(3)} + \Gamma^{(5)}$
$D^{(3)}$	7	1	-1	1	1	$\Gamma^{(1)} + \Gamma^{(4)} + \Gamma^{(5)}$
$D^{(4)}$	9	0	1	1	1	$\Gamma^{(1)} + \Gamma^{(3)} + \Gamma^{(4)} + \Gamma^{(5)}$
$D^{(5)}$	11	-1	-1	1	-1	$\Gamma^{(3)} + \Gamma^{(4)} + 2\Gamma^{(5)}$

où pour trouver la décomposition de chaque représentation on a utilisé

$$b_i = \frac{1}{h} \sum_{\mu} n_{\mu} \chi^{(i)}(C_{\mu}) \chi(C_{\mu}). \quad (1)$$

En particulier, montrons explicitement la décomposition de $D^{(2)}$,

$$b_3^{(2)} = \frac{1}{24} (2 \cdot 5 + 8 \cdot (-1) \cdot (-1) + 3 \cdot 2 \cdot 1) = 1,$$

$$b_5^{(2)} = \frac{1}{24} (3 \cdot 5 + 3 \cdot (-1) \cdot 1 + 6 \cdot 1 \cdot 1 + 6 \cdot (-1) \cdot (-1)) = 1$$

et que Γ_1 est présente dans la décomposition de $D^{(3)}$ et $D^{(4)}$:

$$b_1^{(3)} = \frac{1}{24} (7 + 8 - 3 + 6 + 6) = 1$$

et

$$b_1^{(4)} = \frac{1}{24} (9 + 0 + 3 + 6 + 6) = 1.$$

Comme mentionné avant, d'après la table de décomposition le potentiel (qui transforme selon $\Gamma^{(1)}$) ne peut pas coupler l'orbital d , qui transforme selon $\Gamma^{(3)} + \Gamma^{(5)}$, à l'orbital s , qui transforme selon $\Gamma^{(1)}$.

Les fonctions invariantes étant

$$\phi^{(0)} = q_0; \phi_1^{(3)} = -\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{32} - Y_{3-2}); \phi_1^{(4)} = Y_{40} + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_{44} + Y_{4-4}),$$

le potentiel peut être écrit en fonction de trois paramètres, q_0 , q_3 et q_4 ,

$$V_c(r, \theta, \phi) = q_0 + q_3 xyz + q_4 \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right)$$

qui peuvent être déterminés en utilisant un modèle décrivant la distribution de charge dans le cristal.

Il faut noter que le facteur q_3xyz ne donne pas de contribution au premier ordre perturbatif, parce qu'il a parité négative et donc

$$\int d_3r \phi_{32m}(r)xyz\phi_{32m'}(r) = 0$$

- (ii) Déterminer le nombre de niveaux de l'électron $3d$ en présence du champ cristallin et leurs dégénérescences.

Solution

Au premier ordre perturbatif, la correction à l'énergie de l'orbital $3d$, due au potentiel cristallin, est donnée par les éléments de matrice $\langle \phi_{3,2,m} | Y_{km} | \phi_{3,2,m'} \rangle$. Comme on a vu au point (i), les fonctions d'onde $\phi_{3,2,m}$ génèrent la représentation $D^{(2)}$ de $SO(3)$ qui est décomposée dans les représentations $\Gamma^{(3)}$ et $\Gamma^{(5)}$ de T_d . Puisque le potentiel transforme comme $\Gamma^{(1)}$, les seuls éléments de matrice non nulles sont entre deux fonctions appartenant à la même représentation. Si on écrit $\phi_i^{(3)}$, pour $i = 1, 2$, les fonctions de base de $\Gamma^{(3)}$ et $\phi_i^{(5)}$, pour $i = 1, 2, 3$, les fonctions de base de $\Gamma^{(5)}$, on obtient

$$\langle \phi_i^{(3)} | Y_{km} | \phi_j^{(3)} \rangle = \Delta_3,$$

$$\langle \phi_i^{(5)} | Y_{km} | \phi_j^{(5)} \rangle = \Delta_5,$$

$$\langle \phi_i^{(3)} | Y_{km} | \phi_j^{(5)} \rangle = 0.$$

Donc l'orbital $3d$ se sépare en deux niveaux énergétiques, $E_d^{(3)} = E_d + \Delta_3$ et $E_d^{(5)} = E_d + \Delta_5$, correspondants aux représentations $\Gamma^{(3)}$ et $\Gamma^{(5)}$ respectivement. Leur dégénérescence Ω est égale à la dimension de la représentation correspondante,

$$\Omega_d^{(i)} = l_i,$$

donc $\Omega_d^{(3)} = 2$ et $\Omega_d^{(5)} = 3$. Evidemment les fonctions d'onde décrivant ces états se transforment comme $\Gamma^{(3)}$ et $\Gamma^{(5)}$ respectivement.

- (iii) Considérer une transition à l'ordre de dipôle entre les niveaux ainsi obtenus. Est une telle transition admise par la symétrie T_d ? Et par la parité?

Solution

L'opérateur de dipôle \mathbf{d} se transforme comme $D^{(1)}$ en $SO(3)$ et donc, compte tenu de la table au point (i), comme $\Gamma^{(5)}$ sous les transformations de T_d . Donc la fonction $\mathbf{d}\phi_i^{(5)}$ appartient à la représentation $\Gamma^{(5)} \times \Gamma^{(5)}$, avec caractères et décomposition

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$	décomposition
$\Gamma^{(5)} \times \Gamma^{(5)}$	9	0	1	1	1	$\Gamma^{(3)} + \Gamma^{(4)} + \Gamma^{(5)}$

Donc l'élément de matrice de transition entre les deux états est

$$\langle \phi_i^{(3)} | \mathbf{d} | \phi_j^{(5)} \rangle = \langle \phi_i^{(3)} | \xi^{(3)} \rangle$$

et la transition est admise par cet argument de symétrie. Toutefois la parité de l'opérateur de dipôle est négative tandis que les fonctions $\phi_i^{(3)}$ et $\phi_j^{(5)}$ ont parité positive car elles sont combinaison des harmoniques sphériques $Y_{2\mu}$. Donc l'intégral $\int d_3r \phi_i^{(3)}(r) \mathbf{d}(r) \phi_j^{(5)}(r)$ est nulle et la transition est interdite par cet argument de parité.

En réalité, la transition est expérimentalement observée et confirme la différence en énergie $\Delta_3 - \Delta_5$ calculée avec ce traitement perturbatif au premier ordre. Comment on peut expliquer ce paradoxe ? Ce qu'on a négligé ici sont les contributions perturbatives d'ordre plus élevé qui mélangent l'orbital d avec des orbitaux p et f , à parité négative. Ces contributions introduisent une modification d'ordre plus petit à la valeur quantitative du split énergétique, mais dans le même temps introduisent dans les fonctions d'onde des états $|E_d^{(3)}\rangle$ et $|E_d^{(5)}\rangle$ des composantes de parité négative et, comme on a vu, une transition entre deux états $\phi^{(3)}$ et $\phi^{(5)}$ de parité différente est admise par la symétrie du système.