

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 harmoniques 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 harmoniques 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 harmoniques sphériques qui génèrent la représentation identique  $\Gamma^{(1)}$  de  $T_d$ .

D'autre côté, pour chaque valeur de  $k$ , les harmoniques 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  $\alpha$  autour de l'axe  $u$  et autour de l'axe  $z$ . Mais l'armonique sphérique  $Y_{k\mu}$ , sous une rotation d'un angle  $\alpha$  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  $\pi$ , 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  $\Gamma_1$  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  $\Omega$  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.