

Considérer un atome ayant un seul électron dans l'orbital le plus externe. L'atome est placé comme impureté dans un cristal ayant symétrie ponctuelle  $T_d$ . Nous allons négliger le spin de l'électron et considérer seulement des représentations du groupe simple. Supposons que l'électron ne forme pas de liaison covalente mais subit l'effet du champ cristallin.

- (i) Déterminer le nombre de niveaux de l'électron soumis au champ cristallin et leur symétrie (représentation irréductible de  $T_d$ ). Considérer les cas où l'électron occupe un orbital de type  $s$ ,  $p$ ,  $d$ , ou  $f$ .

**Solution**

On a déjà traité le problème d'un réseau cristallin à symétrie  $T_d$  dans la série 10, où on avait considéré le problème d'un électron dans un orbital  $3d$ . Maintenant il faut simplement appliquer la même démarche pour un électron dans les orbitaux du type  $s$ ,  $p$  et  $f$ . On a vu que l'état d'une particule ayant un moment cinétique défini par le nombre quantique  $l$ , est décrit par les fonctions d'onde  $\phi_{n,l,m}$ , ( $m = -l, \dots, l$ ). Ces fonctions d'onde génèrent la représentation  $D_\pi^{(l)}$  du groupe  $SO(3)$ , où  $\pi$  indique la parité des fonctions qui génèrent la représentation. Dans le cas des fonctions d'onde qui décrivent l'état d'un seul électron,  $\pi = (-)^l$ . Les fonctions d'onde décrivant une particule dans les orbitaux de type  $s$ ,  $p$ ,  $d$  et  $f$  génèrent les représentations  $D_+^{(0)}$ ,  $D_-^{(1)}$ ,  $D_+^{(2)}$  et  $D_-^{(3)}$  respectivement. En absence d'un champ cristallin, qui joue le rôle d'une perturbation, tous les états décrits par le même orbital ont la même énergie. Par contre, la présence du champ cristallin provoque la séparation énergétique de ces états. Pour déterminer la séparation des niveaux énergétiques (et leurs dégénérescences) au premier ordre perturbatif, sous l'action du champ cristallin, on doit calculer des éléments de matrice

$$\langle \phi_{n,l,m} | \hat{V} | \phi_{n,l,m} \rangle.$$

Plus simplement, en utilisant la symétrie du champ de perturbation (le champ  $\hat{V}$  transforme comme  $\Gamma^{(1)}$  de  $T_d$ ), le nombre d'états résultant de la séparation de l'orbital qui génère  $D_\pi^{(l)}$ , est égal au nombre de

représentations irréductibles différentes de  $T_d$  qui apparaissent dans la décomposition de  $D_\pi^{(l)}$ . On rappelle que les représentations irréductibles de  $T_d$  sont

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
$\Gamma^{(1)}$	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

et la décomposition des représentations  $D_\pi^{(l)}$  est

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

On remarque que, dans le cas de deux électrons dans le même orbital, la représentation  $D^{(l)}$  générée par leurs fonctions d'onde, aurait parité positive pour tous les valeurs de  $l$ : dans ce cas, il faudrait calculer les décompositions de  $D_+^{(1)}$  et  $D_+^{(3)}$ , qui diffèrent des décompositions de  $D_-^{(1)}$  et  $D_-^{(3)}$ , parce que les caractères sous les transformations  $S_4$  et  $\sigma_d$  ont le signe opposé.

De la table on voit que:

- 1) l'orbital de type  $s$  donne lieu à un état avec énergie  $E_s$  et symétrie  $\Gamma^{(1)}$ ;
- 2) l'orbital de type  $p$  ne se sépare pas et donne lieu à trois états dégénérés avec énergie  $E_p$  décrits par trois fonctions d'onde qui transforment comme  $\Gamma^{(5)}$ ;
- 3) l'orbital de type  $d$  se sépare en 2 niveaux: on a 2 états dégénérés avec énergie  $E_d^{(3)}$  décrits par des fonctions d'onde qui transforment comme  $\Gamma^{(3)}$  et 3 états dégénérés avec énergie  $E_d^{(5)}$  décrits par des fonctions d'onde qui transforment comme  $\Gamma^{(5)}$ ;

- 4) l'orbital de type  $f$  se sépare en 3 niveaux: on a un état avec symétrie  $\Gamma^{(1)}$  à énergie  $E_f^{(1)}$ , 3 états dégénérés avec énergie  $E_f^{(4)}$  et symétrie  $\Gamma^{(4)}$  et 3 états dégénérés avec énergie  $E_f^{(5)}$  avec symétrie  $\Gamma^{(5)}$ .

On souligne que la symétrie de parité est une propriété de l'espace de Hilbert de départ, qui génère les représentations de  $SO(3)$ . Comme on a vu dans la série 10, la présence du champ cristallin détruit cette symétrie: la perturbation mélange les orbitaux et les états qui en résultent n'ont plus une parité définie. Par exemple, les états perturbés originés de la séparation de l'orbital  $d$  sont décrits par des combinaisons des fonctions d'onde qui font partie de  $D_+^{(2)}$ , de  $D_-^{(1)}$  et de  $D_-^{(3)}$  (en particulier, dans cette combinaison, on peut trouver les fonctions d'onde des orbitaux  $p$  et  $f$  avec symétrie  $\Gamma^{(5)}$ ). Par contre, les orbitaux perturbés ont la même décomposition des orbitaux imperturbés, à cause de la symétrie du champ cristallin, qui se transforme comme  $\Gamma^{(1)}$  de  $T_d$ .

- (ii) Déterminer pour chacun de ces cas les règles de sélection pour les transitions optiques à l'ordre de dipôle.

### Solution

A l'ordre de dipôle, l'amplitude de la transition optique entre deux états  $|\phi^f\rangle$  et  $|\phi^i\rangle$  est proportionnelle à l'élément de matrice

$$\langle \phi_1 | \vec{E} \cdot \vec{d} | \phi_2 \rangle$$

où  $\vec{E}$  est le champ électrique du rayonnement qui induit la transition. L'opérateur de dipôle électrique est défini par

$$\vec{d} = \sum_i q_i \vec{x}_i,$$

où  $q_i$  est la charge de la  $i$ -ème particule et  $x_i$  sa position. L'opérateur de transition peut être développé dans la base des harmoniques sphériques

$$\vec{E} \cdot \vec{d} = \sum_{m=-1}^1 q_{1,m} r Y_{1,m}(\theta, \phi).$$

Seulement les harmoniques sphériques avec  $l = 1$  sont présentes, puisque l'opérateur dépend linéairement des composantes dans les directions

$x$ ,  $y$  et  $z$ . Donc l'opérateur de transition se transforme comme la représentation  $D^{(1)}$ , qui se décompose dans les représentations de  $T_d$  comme  $D^{(1)} = \Gamma^{(5)}$ . En fait, l'opérateur de dipôle transforme comme un vecteur de l'espace sous les transformation de  $T_d$ .

Ici en particulier on veut déterminer les transitions à l'intérieur des multiplets générés par les orbitaux  $d$  et  $f$  (l'orbital  $p$  ne se sépare pas en différents niveaux énergétiques). On note que les transitions à l'intérieur du même orbital sont possibles à l'ordre de dipôle, parce que les états perturbés n'ont pas une parité définie, comme on a expliqué au point i). Pour déterminer les règles de sélection il faut donc considérer que

$$\langle \phi^{(f)} | \Gamma^{(5)} | \phi^{(i)} \rangle = \langle \Gamma^{(f)} | \Gamma^{(5)} \times \Gamma^{(i)} \rangle.$$

Cet élément de matrice est différent que zero seulement si la décomposition du produit direct  $\Gamma^{(5)} \times \Gamma^{(i)}$  contient la représentation  $\Gamma^{(f)}$ . A partir de la table des produit directs

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

on déduit que:

- 1) à l'intérieur du multiplet de l'orbital  $d$ , la transition entre les deux niveaux  $E_d^{(3)}$  et  $E_d^{(5)}$  est admise;
- 2) à l'intérieur du multiplet de l'orbital  $f$ , la transition entre les niveaux  $E_f^{(1)}$  et  $E_f^{(5)}$  et la transition entre les niveaux  $E_f^{(4)}$  et  $E_f^{(5)}$  sont admises, tandis que la transition entre les niveaux  $E_f^{(1)}$  et  $E_f^{(4)}$  est interdite, parce que la décomposition du produit direct  $\Gamma^{(5)} \times \Gamma^{(1)}$  ne contient pas  $\Gamma^{(4)}$ .