



HAL
open science

Méthodes de théorie des groupes pour l'étude du champ cristallin

O. Parodi

► **To cite this version:**

O. Parodi. Méthodes de théorie des groupes pour l'étude du champ cristallin. Journal de Physique, 1965, 26 (8-9), pp.531-536. 10.1051/jphys:01965002608-9053100 . jpa-00206026

HAL Id: jpa-00206026

<https://hal.science/jpa-00206026>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

MISE AU POINT

MÉTHODES DE THÉORIE DES GROUPES POUR L'ÉTUDE DU CHAMP CRISTALLIN

Par O. PARODI,

Physique des Solides, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise, France.

Résumé. — On introduit les notions de théorie des groupes utiles pour l'étude des champs cristallins (classes — représentation — caractères). On montre comment le théorème de Wigner permet de prévoir *a priori* les levées de dégénérescence dans un entourage cristallin. Le produit direct de deux représentations permet d'aborder le couplage spin-orbite ou le couplage de plusieurs électrons en champ cristallin fort. On définit les opérateurs tensoriels irréductibles, et on montre comment le théorème de Wigner-Eckart permet d'établir *a priori* les règles de sélection.

Abstract. — We introduce the concepts of group theory that are of interest in crystal-field theory. The Wigner theorem allows one to see *a priori* how degeneracies will break in a crystalline environment. The direct product of two representations is used for the study of spin-orbit coupling or the coupling of several electrons in a strong crystal-field. Irreducible tensorial operators are defined, and it is shown how selection rules may be calculated *a priori* from the Wigner-Eckart theorem.

Introduction. — Après les autres exposés de ce séminaire sur le champ cristallin, il n'est guère nécessaire de souligner l'intérêt de la théorie des groupes pour l'étude du champ cristallin. Je n'ai pas l'intention de faire un exposé mathématique sur la théorie des groupes, mais plutôt d'en rappeler les résultats intéressants pour les physiciens des solides, et d'en donner des exemples d'application.

I. Notions sommaires de théorie des groupes. — Un groupe est un ensemble d'éléments sur lequel a été définie une loi de multiplication interne et associative. Il comprend nécessairement un élément unité E , et à tout élément A du groupe correspond dans le groupe un inverse, A^{-1} .

En particulier, l'ensemble des opérateurs unitaires commutant avec un opérateur hermitique (H , \mathbf{J}^2 , \mathbf{J} , etc...) forme un groupe.

Si la loi de multiplication est commutative, le groupe est dit abélien.

CLASSES. — On appelle « ordre » d'un groupe le nombre de ses éléments.

Les éléments d'un groupe peuvent être répartis en « classes ». Dans le cas d'un groupe de symétrie, chaque classe est composée d'opérations géométriques de même nature (rotations d'un même angle autour d'axes cristallographiques équivalents).

Si un groupe est abélien, chaque élément constitue une classe.

Le groupe O , par exemple, est le groupe des rotations propres laissant un cube invariant. Ses 24 éléments peuvent être répartis en 5 classes :

$$E \quad 8C_3 \quad 3C_2 \quad 6C_2' \quad 6C_4$$

où C_n est une rotation de $\pm 2\pi/n$. Les axes cristallographiques correspondant sont

$$(111) \quad (100) \quad (110) \quad (100).$$

Les opérations de symétrie d'un cristal peuvent également comprendre des rotations impropres, produit d'une rotation propre par l'inversion I (symétrie par rapport au centre). Nous désignerons par σ les symétries par rapport à un plan et par S_n le produit $I \times C_n$. Le groupe de symétrie complet du cube est le groupe O_h , qui comprend 48 éléments répartis en 10 classes :

$$E \quad 8C_3 \quad 3C_2 \quad 6C_2' \quad 6C_4 \quad I \quad 8S_3 \quad 3\sigma_h \quad 6\sigma_v \quad 6S_4.$$

Le groupe $R(3)$ est le groupe des rotations propres dans l'espace à trois dimensions. Toutes les rotations d'un même angle φ constitue une classe, C_φ .

On sait que, lorsqu'on fait tourner une fonction de spin, il faut distinguer entre une rotation de φ et une rotation de $(\varphi + 2\pi)$: Si

$$\bar{R}(\mathbf{u}, \varphi) = R(\mathbf{u}, \varphi + 2\pi),$$

$$\bar{R}\psi(\sigma) = -R\psi(\sigma).$$

L'ensemble des opérations R et \bar{R} forme le groupe double des rotations. A chaque groupe fini de symétrie, on peut de même associer un groupe double. Le groupe double associé à O comporte 8 classes :

$$E \quad \bar{E} \quad 8C_3 \quad 8\bar{C}_3 \quad 3C_2, 3\bar{C}_2 \quad 6C_2', 6\bar{C}_2' \quad 6C_4 \quad 6\bar{C}_4.$$

REPRÉSENTATIONS. — Soient Q un opérateur hermitique commutant avec les opérations d'un groupe \mathcal{G} , $|qi\rangle$ ses n fonctions propres correspondant à la

valeur propre q . Les fonctions $|qi\rangle$ sous-tendent un espace invariant dans les opérations du groupe \mathfrak{S} . Soit A l'un de ces opérations.

$$QA|qi\rangle = AQ|qi\rangle = qA|qi\rangle$$

$A|qi\rangle$ est fonction propre de Q avec la valeur propre q , donc une combinaison linéaire des fonctions $|qj\rangle$. Nous pourrions prendre dans cet espace invariant, $\mathfrak{E}q$, une base. Les opérations A seront alors représentées par des matrices (A). On démontre aisément que ces matrices forment un groupe Γ , et que l'on peut définir un homomorphisme de \mathfrak{S} sur Γ . On dit que Γ forme une représentation du groupe \mathfrak{S} .

On appelle « caractère » de l'opération A dans la représentation Γ la trace $\chi(A)$ de la matrice (A). On démontre que, dans une même représentation, toutes les opérations d'une même classe ont mêmes caractères. Deux représentations qui ont le même système de caractères sont dites équivalentes.

Si l'espace $\mathfrak{E}q$ ne possède pas de sous-espace invariant, il est dit « irréductible », et la représentation Γ est dite également irréductible. Toute représentation réductible peut se décomposer en une somme de représentations irréductibles

$$\Gamma = \sum_{\alpha} p_{\alpha} \Gamma^{(\alpha)}$$

on a alors

$$\chi(A) = \sum_{\alpha} p_{\alpha} \chi_{\alpha}(A).$$

On démontre que le nombre de représentations irréductibles d'un groupe fini est égal au nombre de ses classes. On a, entre les caractères des différentes représentations irréductibles, des relations d'orthogonalité, dont la plus importante est

$$\sum_A \chi^{(\alpha)*}(A) \chi^{(\beta)}(A) = g \delta_{\alpha\beta}$$

où g est l'ordre du groupe, et où $\delta_{\alpha\beta}$ vaut 1 si les représentations $\Gamma^{(\alpha)}$ et $\Gamma^{(\beta)}$ sont équivalentes, et est nul dans le cas inverse. Ces relations permettent de calculer p_{α}

$$p_{\alpha} = \frac{1}{g} \sum_A \chi^{(\alpha)*}(A) \chi(A).$$

A chaque valeur de J entier ≥ 0 correspond une représentation irréductible du groupe des rotations $R(3)$, à $(2J + 1)$ dimensions, et ayant pour kets de base les kets $|\alpha JM\rangle$ ($-J \leq M \leq J$) satisfaisant aux relations

$$J_z |\alpha JM\rangle = M |\alpha JM\rangle$$

$$J_{\pm} |\alpha JM\rangle = \sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)} |\alpha JM \pm 1\rangle.$$

A chaque valeur entière ou demi-entière correspond de même une représentation irréductible du groupe double des rotations.

Dans ces deux cas, les caractères d'une opération $R(\mathbf{u}, \varphi)$ sont

$$\chi^{(J)}(\varphi) = \frac{\sin(2J+1)\varphi/2}{\sin\varphi/2} = \sum_{M=-J}^{M=+J} e^{-iM\varphi}.$$

Dans la plupart des applications, il nous suffira de connaître le tableau des caractères des représentations irréductibles. Celui du groupe O est donné par le Tableau I.

TABLEAU I

CARACTÈRES DES REPRÉSENTATIONS IRRÉDUCTIBLES DU GROUPE O

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C'_2$	$6C_4$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	-1	1
T_2	3	0	-1	1	-1

La représentation irréductible $\mathfrak{D}^{(2)}$ du groupe des rotations forme la base d'une représentation réductible de O , de caractères

	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C'_2$	$6C_4$
$\mathfrak{D}^{(2)}$	5	-1	1	1	-1

On voit aisément que

$$\mathfrak{D}^{(2)} = E + T_2.$$

2. Théorème de Wigner. — Sauf cas de dégénérescence accidentelle, les fonctions propres d'un hamiltonien associées à la même valeur propre forment une base pour une représentation irréductible du groupe de symétrie de l'hamiltonien.

La notion de dégénérescence accidentelle est d'ailleurs définie par cet énoncé. C'est une dégénérescence qui n'est pas exigée par les propriétés de symétrie. Le cas le plus classique est celui de l'atome d'hydrogène en l'absence de couplage spin-orbite. Dans la couche n , on a une dégénérescence accidentelle entre les représentations $\mathfrak{D}^0, \mathfrak{D}^{(1)}, \dots, \mathfrak{D}^{(n-1)}$.

L'exemple que nous avons traité plus haut est celui d'un électron d dans un champ cubique. En l'absence de champ cristallin les cinq orbitales d forment une base pour $\mathfrak{D}^{(2)}$. Le champ cristallin lève partiellement cette dégénérescence et nous trouvons deux niveaux d'énergie.

L'un, T_2 , a une dégénérescence d'ordre 3 et a pour fonctions de base

$$T_2 \begin{cases} f(r) xy \\ f(r) yz \\ f(r) zx \end{cases}$$

L'autre E a une dégénérescence d'ordre 2, et a pour fonction de base

$$E \begin{cases} f'(r) (x^2 - y^2) \\ f'(r) (3z^2 - r^2) \end{cases} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} f''(r) [x^2 + e^{\frac{2i\pi}{3}} y^2 + e^{\frac{4i\pi}{3}} z^2] \\ f''(r) [x^2 + e^{-\frac{2i\pi}{3}} y^2 + e^{-\frac{4i\pi}{3}} z^2] \end{cases}$$

La seconde forme montre bien la symétrie cubique.

Un autre exemple est celui, suggéré par J. Winter, d'un moment $J = 15/2$, que l'on rencontre comme état fondamental d'un ion de terre rare de configuration f^9, Dy^{+++} . Il nous faut pour cela connaître les représentations du groupe double O . Ces représentations, où $\chi(\bar{A}) = \pm \chi(A)$, sont d'une part les représentations du groupe simple, d'autre part, les représentations additionnelles (où $\chi(\bar{A}) = -\chi(A)$) données par le tableau II.

TABLEAU II

CARACTÈRES DES REPRÉSENTATIONS IRRÉDUCTIBLES ADDITIONNELLES DU GROUPE O , ET DE LA REPRÉSENTATION $\mathcal{D}^{(15/2)}$ DE $R(3)$

	E	\bar{E}	$8C_3$	$8\bar{C}_3$	$3C_2, 3\bar{C}_2$	$6C'_2, 6\bar{C}'_2$	$6C_4$	$6\bar{C}_4$
$E^{1/2}$	2	- 2	1	- 1	0	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$
$E^{5/2}$	2	- 2	1	- 1	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$
G	4	- 4	- 1	1	0	0	0	0
$\mathcal{D}^{(15/2)}$	16	- 16	- 1	1	0	0	0	0

Le tableau II donne également les caractères de $\mathcal{D}^{(15/2)}$.

$$p_{E^{1/2}} = \frac{1}{48} (32 + 32 - 8 - 8) = 1$$

$$p_{E^{5/2}} = \frac{1}{48} (32 + 32 - 8 - 8) = 1$$

$$p_G = \frac{1}{48} (64 + 64 + 8 + 8) = \frac{144}{48} = 3$$

$$\mathcal{D}^{(15/2)} = E^{1/2} + E^{5/2} + 3G.$$

Dans un champ cubique, nous aurons donc cinq niveaux, deux doublets et trois quadruplets.

Un autre exemple est celui de l'ion Cr^{+++} dans MgO . L'ion Cr^{+++} a pour fondamental un état 4F . En présence d'un champ cristallin cubique, cet état 4F se décompose. Cherchons cette décomposition. Les fonctions orbitales de 4F forment une base pour $\mathcal{D}^{(3)}$ dont les caractères sont

E	$8C_3$	$3C_2$	$6C'_2$	$6C_4$
7	1	- 1	- 1	- 1

$$\mathcal{D}^{(3)} = A_2 + T_1 + T_2.$$

Nous aurons donc, en l'absence de couplage spin-orbite, trois états, 4A_2 , 4T_1 et 4T_2 . Le premier est un singulet orbital, les deux autres sont des triplets orbitaux. L'état fondamental est l'état 4A_2 . A l'état 4T_2 correspond une bande d'absorption dans le vert.

2. Produit direct de deux représentations. — Le problème qui se pose maintenant est celui du couplage de deux états correspondant à des représentations irréductibles, par exemple couplage des fonctions orbitales de deux électrons, couplage de fonctions d'orbite et de fonctions de spin.

Soient $f_i^{(\alpha)}$ les fonctions de base de $\Gamma^{(\alpha)}$, $f_j^{(\beta)}$ celles de $\Gamma^{(\beta)}$ les n_α n_β fonctions

$$f_i^{(\alpha)}(1) f_j^{(\beta)}(2)$$

forment la base d'une représentation de \mathfrak{S} , $\Gamma^{(\alpha \times \beta)}$, produit direct des représentations $\Gamma^{(\alpha)}$ et $\Gamma^{(\beta)}$

$$\Gamma^{(\alpha \times \beta)} = \Gamma^{(\alpha)} \times \Gamma^{(\beta)}.$$

Les caractères de cette représentation sont

$$\chi^{(\alpha \times \beta)}(A) = \chi^{(\alpha)}(A) \times \chi^{(\beta)}(A).$$

Cette représentation peut se décomposer en représentations irréductibles de \mathfrak{S}

$$\Gamma^{(\alpha \times \beta)} = \sum_{\gamma} p_{\gamma} \Gamma^{(\gamma)}.$$

En l'absence de couplage, toutes ces représentations sont dégénérées. Le couplage lève la dégénérescence entre représentations irréductibles différentes.

On obtient ainsi les niveaux d'énergie du système couplé. En particulier, quand il s'agit de représentations du groupe double des rotations,

$$\mathcal{D}^{(J)} \times \mathcal{D}^{(J')} = \sum_{J''=|J-J'|}^{J''=J+J'} \mathcal{D}^{(J'')}.$$

On retrouve la règle d'addition des moments angulaires.

On peut ainsi prévoir la décomposition d'un niveau due au couplage spin-orbite. Reprenons notre électron d dans un champ cubique. Nous avons deux niveaux E et T_2 . Le spin $1/2$ correspond à la représentations $\mathcal{D}^{(1/2)}$ de $R(3)$ et $E^{1/2}$ de O . Il nous faut former les produits directs

$$T_2 \times E^{1/2} \text{ et } E \times E^{1/2}$$

dont les caractères sont donnés par le tableau III.

$$E \times E^{1/2} = G$$

$$T_2 \times E^{1/2} = G + E^{5/2}.$$

Le couplage spin-orbite ne lèvera pas la dégénérescence du niveau 2E . Il scindera le niveau 2T_2 en un doublet et un quadruplet.

TABLEAU III

	E	E	$8C_3$	$8\bar{C}_3$	$3C_2, 3\bar{C}_2$	$6C'_2, 6\bar{C}'_2$	$6C_4$	$6\bar{C}_4$
E	2	2	- 1	- 1	2	0	0	0
T_2	3	3	0	0	- 1	1	- 1	- 1
$E^{1/2}$	2	- 2	1	- 1	0	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$
$E \times E^{1/2}$	4	- 4	- 1	1	0	0	0	0
$T_2 \times E^{1/2}$	6	- 6	0	0	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$

La même technique permet d'étudier le couplage de plusieurs électrons en champ fort. Si on a deux électrons d en champ cubique, trois configurations sont possibles :

$$e^2, \quad e t_2, \quad t_2^2.$$

Chacune de ces configurations se décompose en termes, caractérisés par une représentation orbitale et une valeur de S . Pour avoir ces termes, il suffit de décomposer en représentations irréductibles le produit direct des deux représentations orbitales. Le principe de Pauli éliminera un certain nombre de ces termes.

On trouve :

$$\begin{aligned} E \times E &= A_1 + A_2 + E \\ E \times T_2 &= T_1 + T_2 \\ T_2 \times T_2 &= A_1 + E + T_1 + T_2. \end{aligned}$$

Les termes permis sont:

$$\begin{aligned} e t_2 &\rightarrow {}^1T_1 + {}^3T_1 + {}^1T_2 + {}^3T_2 \\ e^2 &\rightarrow {}^1A_1 + {}^3A_2 + {}^1E \\ t_2^2 &\rightarrow {}^1A_1 + {}^1E + {}^3T_1 + {}^1T_2. \end{aligned}$$

3. Base standard. — Dans un espace invariant irréductible $\mathcal{E}^{(\alpha)}$ nous pouvons définir une infinité de représentations équivalentes. Faisons le choix de l'une d'entre elles, que nous nommerons représentation standard $\Gamma^{(\alpha)}$. A chaque base $\{f_i^{(\alpha)}\}$ dans $\mathcal{E}^{(\alpha)}$ correspond une représentation $\Gamma^{(\alpha)}$. Nous dirons que $\{f_i^{(\alpha)}\}$ est une base standard si la représentation qu'elle définit est *identique* à la représentation standard $\Gamma^{(\alpha)}$.

Soient $f_j^{(\beta)}$ et $f_k^{(\gamma)}$ les bases des représentations irréductibles $\Gamma^{(\beta)}$ et $\Gamma^{(\gamma)}$. Supposons que le produit direct $\Gamma^{(\beta)} \times \Gamma^{(\gamma)}$ contienne une *seule fois* $\Gamma^{(\alpha)}$. Nous pouvons former, dans l'espace des fonctions $f_j^{(\beta)} f_k^{(\gamma)}$ une

base standard pour $\Gamma^{(\alpha)}$, $\{f_i^{(\alpha)}\}$, et cette base sera définie à un facteur de phase près

$$f_i^{(\alpha)} = \sum_{j,k} \langle \beta \gamma j k | \beta \gamma \alpha i \rangle f_j^{(\beta)} f_k^{(\gamma)}.$$

Les coefficients $\langle \beta \gamma j k | \beta \gamma \alpha i \rangle$ ne sont autres que les coefficients de Glebsch-Gordan. Ils sont en particulier nuls si $\Gamma^{(\beta)} \times \Gamma^{(\gamma)}$ ne contient pas $\Gamma^{(\alpha)}$.

Prenons un exemple : les fonctions x, y, z forment une base pour la représentation irréductible T_1 du groupe O . Le produit direct

$$T_1 \times T_1 = A_1 + E + T_1 + T_2$$

contient T_1 . A l'aide des neuf fonctions

$$\begin{array}{ccc} x_1 x_2 & y_1 x_2 & z_1 x_2 \\ x_1 y_2 & y_1 y_2 & z_1 y_2 \\ x_1 z_2 & y_1 z_2 & z_1 z_2 \end{array}$$

nous pouvons former une base standard pour T_1 . Cette base sera évidemment

$$\left\{ \begin{aligned} X &= \frac{1}{\sqrt{2}} (y_1 z_2 - z_1 y_2) \\ Y &= \frac{1}{\sqrt{2}} (z_1 x_2 - x_1 z_2) \\ Z &= \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 y_2 - y_1 x_2) \end{aligned} \right.$$

(X, Y, Z) sont les coordonnées cartésiennes du produit vectoriel des deux vecteurs \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 de coordonnées $(x_1, y_1, z_1), (x_2, y_2, z_2)$, à un facteur de normalisation $1/\sqrt{2}$ près.

Nous pouvons maintenant écrire le tableau IV des coefficients de Clebsch-Gordan

$$\langle T_1 T_1 j k | T_1 T_1 T_1 i \rangle.$$

TABLEAU IV

COEFFICIENTS DE CLEBSCH-GORDAN $\langle T_1 T_1 j k | T_1 T_1 T_1 i \rangle$

$i \backslash j$	k	x_1			y_1			z_1		
		x_2	y_2	z_2	x_2	y_2	z_2	x_2	y_2	z_2
X										
Y				$-1/\sqrt{2}$			$1/\sqrt{2}$			$-1/\sqrt{2}$
Z		$1/\sqrt{2}$			$-1/\sqrt{2}$			$1/\sqrt{2}$		

Théorème de Wigner-Eckart. — On appelle opérateur tensoriel irréductible $T_j^{(\beta)}$ un opérateur dont les n_β composantes se transforment dans les opérations du groupe \mathcal{G} comme les vecteurs d'une base standard de $\Gamma^{(\beta)}$

$$A T_j^{(\beta)} A^+ = \sum_{j'} (A)_{j'j}^{(\beta)} T_{j'}^{(\beta)}.$$

Quand \mathcal{G} est le groupe $R(3)$ des rotations, on prend comme base standard de $\mathcal{D}^{(k)}$ les harmoniques sphé-

riques Y_k^q . Les opérateurs $T_q^{(k)}$ satisfont alors aux relations de commutation

$$\left\{ \begin{aligned} [J_z, T_q^{(k)}] &= q T_q^{(k)} \\ [J_{\pm}, T_q^{(k)}] &= \sqrt{k(k+1) - q(q \pm 1)} T_{q \pm 1}^{(k)} \end{aligned} \right.$$

$T_q^{(k)}$ est dit « q ième composante d'un opérateur tensoriel irréductible d'ordre k ».

Tout opérateur scalaire est un opérateur tensoriel d'ordre 0. Par exemple $V(\mathbf{r}), \nabla^2, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, etc...

Tout opérateur vectoriel \mathbf{V} de composantes $V_x, V_y,$

V_z est un opérateur tensoriel irréductible d'ordre 1, de composantes :

$$\left\{ \begin{aligned} T_1^{(1)} &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(V_x + iV_y) \\ T_0^{(1)} &= V_z \\ T_{-1}^{(1)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(V_x - iV_y). \end{aligned} \right.$$

Les opérateurs L, p, J, S, r , etc... sont des opérateurs tensoriels irréductibles d'ordre 1.

L'expression du couplage dipôle-dipôle entre deux moments angulaires I ,

$$\frac{(\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{I}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5} - \frac{1}{3} \frac{\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2}{r^3}$$

est une combinaison linéaire de composantes d'un opérateur tensoriel irréductible d'ordre 2.

Si on fait agir des opérateurs tensoriels irréductibles $T_j^{(\beta)}$ sur une base standard $\{f_k^{(\gamma)}\}$ de $\Gamma^{(\beta)}$, les fonctions

$$T_j^{(\beta)} f_k^{(\gamma)} \quad (j = 1 \dots n_\beta; k = 1 \dots n_\gamma)$$

forment une base pour la représentation $\Gamma^{(\alpha)} \times \Gamma^{(\beta)}$. Nous pouvons décomposer cette représentation en représentations irréductibles de \mathfrak{G}

$$\Gamma^{(\beta)} \times \Gamma^{(\gamma)} = \sum_{\alpha} p_{\alpha} \Gamma^{(\alpha)}$$

Si $p_{\alpha} = 1$, nous pouvons former, dans l'espace des fonctions $T_j^{(\beta)} f_k^{(\gamma)}$, une base standard et une seule de $\Gamma^{(\alpha)}$,

$$\varphi_i^{(\alpha)} = \sum_{j,k} \langle \beta \gamma j k | \beta \gamma \alpha i \rangle T_j^{(\beta)} f_k^{(\gamma)}$$

Soit $\{f_i^{(\alpha)}\}$ une autre base standard de $\Gamma^{(\alpha)}$. On démontre alors que les éléments de matrice de $T_j^{(\beta)}$ entre $f_i^{(\alpha)}$ et $f_k^{(\gamma)}$ peuvent se mettre, si $p_{\alpha} = 1$, sous la forme :

$$\langle f_i^{(\alpha)} | T_j^{(\beta)} | f_k^{(\gamma)} \rangle = \frac{\langle f^{(\alpha)} || T^{(\beta)} || f^{(\gamma)} \rangle}{\sqrt{n_{\alpha}}} \langle \beta \gamma \alpha i | \beta \gamma j k \rangle$$

où « l'élément de matrice réduit »

$$\langle f^{(\alpha)} || T^{(\beta)} || f^{(\gamma)} \rangle$$

ne dépend plus ni de i , ni de j , ni de k . C'est là le théorème de Wigner-Eckart.

Notons que si $\Gamma^{(\beta)} \times \Gamma^{(\gamma)}$ ne contient pas $\Gamma^{(\alpha)}$, cet élément de matrice réduit est certainement nul. D'où l'origine de la plupart des règles de sélection.

Dans un environnement à symétrie sphérique, par exemple, les éléments de matrices réduits

$$\langle J_1 || T^{(k)} || J_2 \rangle$$

ne seront différents de 0 que si

$$|J_1 - J_2| \leq k \leq J_1 + J_2.$$

D'où les règles

$$\begin{cases} \Delta J = 0 \pm 1 & \text{si } J_1 \neq 0 \\ \Delta J = 1 & \text{si } J_1 = 0 \end{cases} \quad (\Delta J = J_2 - J_1)$$

pour les transitions dipolaires électriques et magnétiques ($k = 1$).

$$\begin{aligned} \Delta J = 0, \pm 1, \pm 2 & & J \leq 2 \\ \Delta J = 0, 1, 2 & & J_1 = 1 \\ \Delta J = 2 & & J_1 = 0 \end{aligned}$$

pour les transitions quadrupolaires ($k = 2$).

Le théorème de Wigner-Eckart permet de plus de calculer les rapports d'intensités des différentes composantes d'une raie, sans avoir besoin pour cela de connaître les fonctions d'ondes exactes des niveaux initiaux et finaux. Il suffit de connaître leurs propriétés de symétrie et le calcul des intensités relatives des raies se ramène à un calcul de coefficient de Clebsch-Gordan — calcul qui se fait en utilisant les fonctions les plus simples ayant les mêmes propriétés de symétrie.

Enfin le théorème de Wigner-Eckart permet d'écrire que les éléments de matrice d'un opérateur tensoriel irréductible sont proportionnels à ceux de tout opérateur tensoriel irréductible de même type. On peut ainsi définir, dans un groupe cubique, un facteur de Landé en écrivant que les éléments de matrice de $(L + 2S)$ entre fonctions de base de deux représentations irréductibles sont proportionnels à ceux de J . Les composantes de ces deux opérateurs vectoriels se transforment en effet comme les fonctions de base de la même représentation irréductible T_{1u} de O_h (1).

Bibliographie. — Les premières applications de la Théorie des Groupes à la Mécanique Quantique sont dues à H. A. Bethe [1], J. Von Neumann et E. P. Wigner [2]. Ces méthodes ont ensuite été développées par ces auteurs, ainsi que par Van Vleck [3], Bouckaert, Smoluchowski [4], Seitz [5], Herring [6, 7], Opechowski [8] dans les années 1930-1940.

L'introduction d'opérateurs tensoriels irréductibles dans les groupes finis est due à l'équipe de K. W. H. Stevens [9]. Les coefficients de Clebsch-Gordan pour le groupe cubique ont été calculés par Y. Tanabe et S. Sugano [10]. L'extension du théorème de Wigner-Eckart aux groupes finis est due à G. F. Koster [11].

De nombreux livres ont été publiés sur l'application de la Théorie des Groupes à la Mécanique Quantique. Citons parmi eux ceux de E. P. Wigner [12], H. Weyl [13], J. S. Lomont [14], V. Heine [15], M. Hamermesh [16], P. H. E. Meijer et E. Bauer [17], M. Tinkham [18], et celui de R. S. Know et A. Gold [19] qui présente l'intérêt de rééditer un grand nombre d'articles originaux.

Des tables de caractères des groupes de symétrie ponctuels ont été publiées par G. F. Koster [20, 21].

Manuscrit reçu le 12 juillet 1965.

(1) Cette Mise au Point a fait l'objet d'un exposé lors du Colloque sur le champ cristallin, organisé sous le patronage de la Société française de Physique et de l'Association française de Cristallographie, de novembre 1964 à février 1965, avec l'aide financière de la DRME. L'ensemble des exposés présentés au Colloque sera réuni dans un fascicule spécial, édité par le Journal de Physique.

RÉFÉRENCES

- [1] BETHE (H. A.), *Ann. Physik*, 1929, **3**, 133.
[2] VON NEUMANN (J.) et WIGNER (E.), *Physik Z.*, 1930, **30**, 467.
[3] VAN VLECK (J. H.), *The theory of electric and magnetic susceptibilities*, Oxford, 1932.
[4] BOUCKAERT (L. P.), SMOLUCHOWSKI (R.) et WIGNER (E. P.), *Phys. Rev.*, 1936, **50**, 58.
[5] SEITZ (F.), *Ann. Math.*, 1936, **37**, 17.
[6] HERRING (C.), *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 361.
[7] HERRING (C.), *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 365.
[8] OPECHOWSKI (W.), *Physica*, 1940, **7**, 552.
[9] STEVENS (K. W. H.), *Proc. Phys. Soc.*, 1952, A **65**, 209.
[10] TANABE (Y.) et SUGANO (S.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1954, **9**, 753.
[11] KOSTER (G. F.), *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 227.
[12] WIGNER (E. P.), *Group theory and its applications to the quantum mechanics of atomic spectra*, Academic Press, New York, 1959.
[13] WEYL (H.), *The theory of groups and quantum mechanics*, Dutton and Co., 1931.
[14] HEINE (V.), *Group theory in quantum mechanics*, Pergamon, New York, 1960.
[15] LOMONT (J. S.), *Applications of finite groups*, Academic Press, New York, 1959.
[16] HAMERMESH (M.), *Group theory*, Addison Wesley, Reading, Mass., 1962.
[17] MEIJER (P. H. E.) et BAUER (E.), *Group theory. The applications to quantum mechanics*, North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1962.
[18] TINKHAM (M.), *Group theory and quantum mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1964.
[19] KNOX (R. S.) et GOLD (A.), *Symmetry in the solid state*, W. A. Benjamin, New York and Amsterdam, 1964.
[20] KOSTER (G. F.), *Solid State Phys.*, 1957, **5**, 173.
[21] KOSTER (G. F.), DIMMOCK (J. O.), WHEELER (R. G.) et STATZ (H.), *Properties of the thirty-two point groups*, M. I. T. Press, Cambridge, Mass., 1963.