

Structure de l'exciton de KCl

Toshinosuke Muto, Hiroshi Okuno

► **To cite this version:**

Toshinosuke Muto, Hiroshi Okuno. Structure de l'exciton de KCl. J. Phys. Radium, 1956, 17 (8-9), pp.829-830. <10.1051/jphysrad:01956001708-9082900>. <jpa-00235564>

HAL Id: jpa-00235564

<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00235564>

Submitted on 1 Jan 1956

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.

STRUCTURE DE L'EXCITON DE KCl

Par TOSHINOSUKE MUTO et HIROSHI OKUNO,
Institute of Science and Technology, University of Tokyo.

Il existe deux manières différentes d'aborder le problème de l'exciton : le modèle « atomique » à un électron (von Hippel, de Boer, Dexter) et le modèle des ondes d'excitation dans un cristal à nombreux électrons (Frenkel, Peierls, Slater, Shockley, Dykman et Peker). Les deux modèles devraient donner des résultats convergents, mais actuellement tous deux présentent leurs défauts : le modèle atomique tient mal compte de l'interaction entre l'électron excité et les autres électrons de valence, le second considère un cristal parfait trop simpliste. Le modèle atomique fait l'objet du présent travail ; nous étudions le second dans un travail en cours.

En absorption U. V. dans KCl par exemple, on sait qu'on attribue la limite de série (9,4 eV) à l'excitation d'un électron de valence jusqu'à la bande de conductibilité, et le second pic (7,6 eV) à l'excitation d'un électron de valence jusqu'à l'état fondamental de l'exciton. Pour le modèle atomique, on a dans le premier cas libération complète d'un électron 3p du Cl⁻ et dans le second cas passage de cet électron sur un ion K⁺ voisin. L'exciton ainsi obtenu sera décrit par l'équation de Wannier :

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta \psi + V(\vec{r}) \psi = E \psi$$

où E est l'énergie de l'état exciton en dessous de la bande de conductibilité (1,8 eV dans KCl). La forme isotrope de l'hamiltonien résulte des travaux de Tibbs, qui ont montré que le bas de la bande de conductibilité est formé d'états à symétrie sphérique.

Le potentiel $V(\vec{r})$ se compose de trois parties :

$$V(\vec{r}) = V_1 + V_2 + V_3.$$

V_1 est moins le potentiel créé par l'électron 3p.

V_2 résulte de la perturbation des autres électrons du Cl⁻.

V_3 résulte de la polarisation des atomes voisins. On en tient compte en remplaçant la constante diélectrique K par une constante diélectrique effective K_e dans l'expression de $V_1 + V_2$.

Pour l'exciton « optique » V_2 est négligé (l'électron 3p ayant une faible action sur les couches internes)

$$V(\vec{r}) = -\frac{e^2}{K_e} \int \frac{|\Phi_{3p}|^2(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau'$$

Φ_{3p} étant la fonction de Dexter [1] pour l'électron 3p.

L'intégrale peut être explicitée. Un calcul de perturbation, utilisant une fonction d'essai

$$\psi_e(\vec{r}) \sim e^{-rZ/a_0}$$

donne alors la profondeur E de l'état fondamental de l'exciton.

Actuellement la théorie ne permet pas de déterminer K_e : on se donne K_e et m^* et on en déduit E .

Dans KCl, les constantes diélectriques à haute fréquence et à basse fréquence sont respectivement 2,13 et 4,68. Si on admet $K_e = 2,13$ on rend compte de l'expérience ($E = 1,8$ eV) avec $m^* = 0,85$, tandis qu'avec $K_e = 4,18$ des valeurs raisonnables de m^* (de 0,6 à 1) ne donnent pas d'accord.

Avec une fonction d'essai :

$$\psi_p(\vec{r}) \sim r e^{-rZ/a_0}$$

on calcule la profondeur E_1 du premier état excité. Avec $K_e = 2,13$ et $m^* = 0,85$ on trouve $E_1 = 0,65$ eV. Cet état aurait une fonction d'onde beaucoup moins localisée que l'état fondamental, d'où une probabilité d'absorption très faible expliquant qu'on ne voie pas la transition qui y conduit.

Les calculs ont été aussi effectués pour l'exciton dû aux rayons X. Il s'agit alors d'un électron 1s du chlore ou du potassium. Le terme V_2 n'est plus négligeable. Le potentiel $V_1 + V_2$ est la différence entre les potentiels d'un ion Cl⁻ (ou K⁺) auquel manque un électron 1s et le potentiel de l'ion initial et se calcule à partir des fonctions de Hartree des ions considérés. Ce potentiel rejoint à grande distance celui pour l'exciton optique (leur forme commune est alors en $1/r$) mais présente un trou étroit et profond à l'origine. Avec les valeurs de K_e et de m^* ci-dessus on obtient des valeurs de E relativement peu différentes ; mais les valeurs expérimentales de E , telles qu'elles apparaissent en absorption X sont nettement plus élevées ($E = 3,2$ eV pour l'exciton K⁺) et obligent à admettre $K_e \sim 1$ ou 1,5.

En conclusion, le modèle atomique conduit à un accord raisonnable avec l'expérience pour l'exciton optique ; pour l'exciton X il est difficile d'assujettir les paramètres d'une façon satisfaisante, mais ce sont peut-être les résultats expérimentaux qui manquent de précision.

Remarque sur la valeur de la constante diélectrique effective (Dr D. CURIE, Paris). — La constante diélectrique effective K_e est généralement posée intermédiaire entre les valeurs respectives K_0 en haute fréquence et K en champs statiques. Dans le cas de l'impureté hydrogénéoïde, on a ainsi

$$\frac{1}{K_e} = \frac{5}{16} \frac{1}{K_0} + \frac{11}{16} \frac{1}{K}.$$

Les problèmes de l'impureté hydrogénéoïde et de l'exciton sont très voisins, comme ceux de l'atome H et du positronium. Cependant l'expression relative au modèle hydrogénéoïde ne saurait être vraie pour l'exciton, sauf peut-être dans le cas où la masse effective du trou serait infinie. Si au contraire les masses effectives de l'électron et du trou sont égales et suffisamment élevées, de sorte que les polarisations ioniques qu'ils créent dans le

milieu se détruisent, on doit avoir :

$$K_e = K_0.$$

Ce pourrait être le cas des excitons optiques étudiés par le Pr Muto.

Ceci suppose des orbites de rayon grand devant les distances interatomiques. Dans le cas d'orbites de petit rayon, notons avec Muto que K_e^* doit diminuer ; pour l'exciton X on aurait ainsi

$$K_e < K_0.$$

Il est à remarquer que la constante diélectrique effective, définie en posant l'équivalence du potentiel coulombien et du potentiel réel, intervient différemment dans les phénomènes d'absorption, d'émission et d'activation thermique. Mais ce fait n'empêche pas en pratique de définir convenablement K_e .

[1] DEXTER (D. L.), *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 435.