



HAL
open science

RAIES SANS PHONON DANS LES SPECTRES DE CENTRES COLORÉS DANS LES HALOGÉNURES ALCALINS

Y. Farge, O. Parodi, G. Toulouse

► **To cite this version:**

Y. Farge, O. Parodi, G. Toulouse. RAIES SANS PHONON DANS LES SPECTRES DE CENTRES COLORÉS DANS LES HALOGÉNURES ALCALINS. Journal de Physique Colloques, 1967, 28 (C1), pp.C1-111-C1-117. 10.1051/jphyscol:1967114 . jpa-00213168

HAL Id: jpa-00213168

<https://hal.science/jpa-00213168v1>

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.

RAIES SANS PHONON DANS LES SPECTRES DE CENTRES COLORÉS DANS LES HALOGÉNURES ALCALINS

par

Y. FARGE, O. PARODI, G. TOULOUSE

Laboratoire de Physique des Solides associé au C. N. R. S.

Faculté des Sciences

91 - ORSAY (France)

Résumé. — On rappelle brièvement les théories classique et quantique de l'effet des vibrations sur le spectre optique d'un défaut localisé. On suppose qu'un seul type de phonon intervient, et on traite principalement le cas de couplage linéaire. On considère ensuite l'effet d'un spectre continu de phonons. Dans une deuxième partie les différentes études expérimentales faites sur les raies sans phonon sont passées en revue (études de symétrie, étude des couplages électrons-phonons, effet isotopique).

Abstract. — The classical and quantum theories for the vibrational structure of the optical spectrum of a localised defect are briefly recalled. One assumes a molecular model, with a single phonon frequency, and one is mostly interested in the linear coupling case. The effect of a continuous phonon spectrum is then considered. The second part of this paper is a review of the experimental work on zero-phonon lines (symmetry studies, electron-phonon coupling, isotopic shift).

Introduction. — Dès 1953, Delbecq et Pringsheim [1, 2], en étudiant le spectre d'absorption à basse température de LiF irradié et soumis à divers traitements, observèrent, à côté des larges bandes bien connues, des raies très fines. La structure la plus remarquable avait lieu dans la bande R (fig. 1). Une

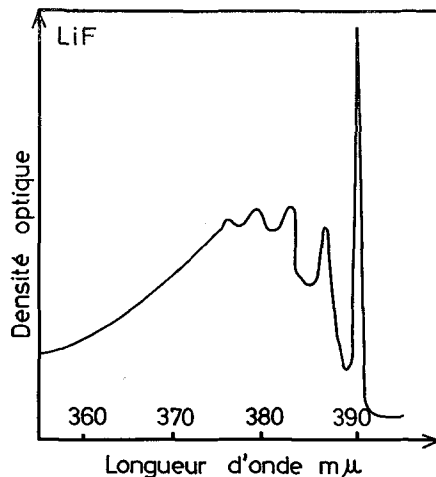


FIG. 1. — Bande R dans le spectre d'absorption de LiF irradié à 4,2 °K (D'après Fitchen, Silsbee, Fulton et Wolf [6]).

raie très fine, à 3 910 Å, était suivie d'un groupe de 3 à 4 raies équidistantes. Ces raies, dont la théorie était presque entièrement contenue dans des articles de Huang et Rhys [3] (1950) et de M. Lax [4] (1952), restèrent cependant inexplicables jusqu'à l'apparition de l'effet Mössbauer.

En 1953, Trifonov [5] suggéra que cet effet devrait avoir un analogue optique puis Silsbee [6] et ses collaborateurs appliquèrent la théorie de Trifonov aux raies découvertes 10 ans plus tôt par Delbecq et Pringsheim. Depuis, de nombreuses études tant théoriques qu'expérimentales, ont eu lieu sur ce phénomène.

I. Théorie de la raie sans phonon. — I.1 COUPLAGE QUADRATIQUE ET COUPLAGE LINÉAIRE. — Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'hamiltonien des noyaux se met sous la forme

$$\mathcal{H} = \frac{P^2}{2m} + V_a(X)$$

où $V_a(X)$ dépend de l'état électronique du système.

Nous ferons au début l'approximation la plus simple. Un centre localisé est couplé avec un seul mode de vibration (approximation quasi moléculaire). Si q est

la coordonnée normale correspondante, \mathcal{H} se met sous la forme

$$\mathcal{H}_a = E_a + \frac{M\omega_a^2}{2} (q - \bar{q}_a)^2 + E_a$$

où E_a est une énergie électronique, $M\omega_a^2$ est une constante de rappel, et \bar{q}_a la valeur moyenne de la coordonnée normale de vibration (différant en général de celle du cristal non perturbé).

Dans ces conditions, le potentiel adiabatique sera représenté par deux courbes $V(q)$ qui seront des paraboles d'axes et de paramètres différents (fig. 2). On

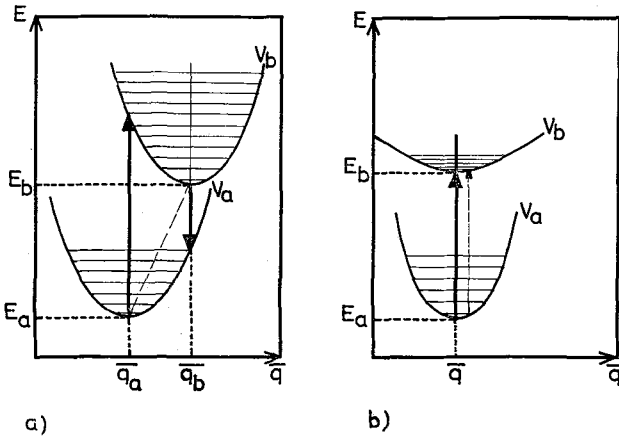


FIG. 2. — Potentiel adiabatique et niveaux d'énergie dans les cas extrêmes (a) Couplage linéaire ; b) Couplage quadratique pur). Les flèches grasses représentent les transitions Franck-Condon d'absorption et d'émission. Les flèches en pointillés représentent les transitions sans phonon.

fait en général l'une ou l'autre des approximations extrêmes suivantes :

a) *Couplage linéaire* : $\omega_a = \omega_b$, $\bar{q}_a \neq \bar{q}_b$. La différence d'énergie entre le fondamental et le niveau excité $\Delta E(q)$ est alors une fonction linéaire de q .

b) *Couplage quadratique* : $\bar{q}_a = \bar{q}_b$, $\omega_a \neq \omega_b$. $\Delta E(q)$ est alors proportionnel à $(q - \bar{q})^2$.

Nous examinerons d'abord en détail le couplage linéaire.

I.2 THÉORIE CLASSIQUE DU COUPLAGE LINÉAIRE. — Comme dans l'effet M \ddot{o} ssbauer, la théorie classique est celle de la modulation de fréquence

$$\Delta E(t) = \Delta E(\bar{q}_a) + A\hbar\omega(q(t) - \bar{q}_a)$$

où

$$A = \frac{M\omega^2}{\hbar\omega} (\bar{q}_a - \bar{q}_b)$$

et où

$$q(t) - \bar{q}_a = q' \cos \omega t .$$

On a donc une modulation de fréquence (d'amplitude q' et de pulsation ω , pulsation des phonons) autour d'une porteuse de fréquence ν_a correspondant à une transition verticale pour ($q = \bar{q}_a$), c'est-à-dire obéissant au principe de Frank-Condon (fig. 3 a). Le spectre correspondant est bien connu :

$$G(\nu) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} J_n(Aq') \delta\left(\nu - \nu_a - \frac{n\omega}{2\pi}\right).$$

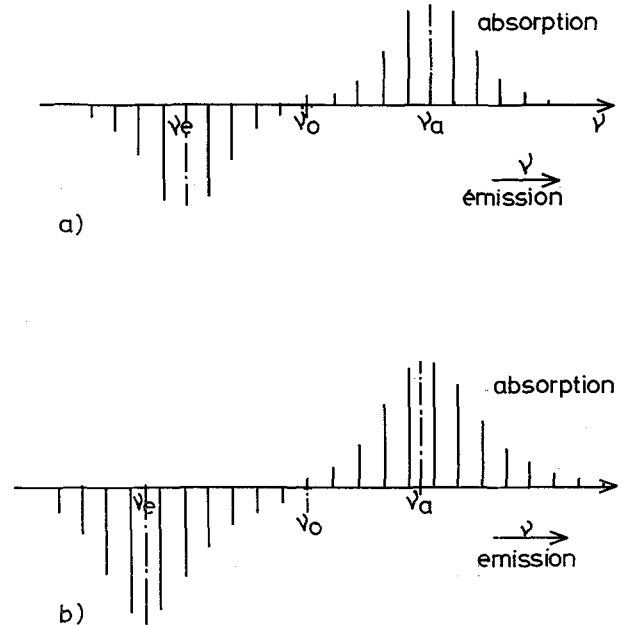


FIG. 3. — Spectres théoriques d'absorption et d'émission dans le cas où un seul mode de phonon intervient. a) Spectre classique. b) Spectre quantique.

On obtient une série de raies *discrètes* centrées sur la fréquence d'absorption

$$\nu_a = \nu_0 + \frac{S\omega}{2\pi}$$

où $h\nu_0 = E_b - E_a$ est la différence d'énergie électronique, et où

$$S\hbar\omega = \frac{M\omega^2}{2} (\bar{q}_a - \bar{q}_b)^2$$

est l'énergie de relaxation. S , facteur de Huang et Rhys, est le nombre moyen de phonons intervenant. Notons que si S n'est pas entier, ce qu'il n'a aucune raison d'être, on n'aura pas de raie à la fréquence ν_0 .

L'écart entre deux raies est donné par la fréquence des phonons.

Si on considère maintenant une répartition statistique d'oscillateurs harmoniques, nous devons faire une moyenne pondérée sur q' . Les raies d'ordre impair disparaissent. Les moments du spectre sont donnés par

$$\begin{aligned} \langle hv - hv_a \rangle &= 0 \\ \langle (hv - hv_a)^2 \rangle &= (2\bar{n} + 1) S(\hbar\omega)^2 \\ \langle (hv - hv_a)^3 \rangle &= 0 \\ \langle (hv - hv_a)^4 \rangle &= \\ &= [3(2\bar{n} + 1)^2 S^2 - 6\bar{n}(\bar{n} + 1) S^2] (\hbar\omega)^4. \end{aligned}$$

Tous les moments d'ordre impair sont nuls, et le spectre est totalement symétrique autour de v_a .

I.3 TRAITEMENT QUANTIQUE DU COUPLAGE LINÉAIRE.

— La probabilité de transition à la fréquence ν est donnée par [4]

$$I_{ba}(\nu) = AV_m \sum_n \left| \int X_{am}^*(x) M_{ba}(x) X_{bn}(x) dx \right|^2 \times \\ \times \delta(E_{ba} - E_{am} - h\nu)$$

où les indices a et m caractérisent les états électroniques et vibrationnels, où les fonctions $X(x)$ sont des fonctions d'onde nucléaires d'oscillateur harmonique, et où $M_{ba}(x)$ est l'élément de matrice de la transition entre fonctions d'onde électroniques; $I_{ba}(\nu)$ est la transformée de Fourier de l'expression

$$I_{ba}(t) = AV_m \langle am | M_{ba}^+ e^{iH} b^{t/\hbar} M_{ba} e^{-iH} a^{t/\hbar} | am \rangle.$$

Le spectre normalisé sera, si on utilise l'approximation de Condon (M_{ba} indépendant de x)

$$G_{ba}(t) = AV_m [\exp(iH_b t/\hbar) \exp(-iH_a t/\hbar)].$$

L'approximation semi-classique de Frank-Condon revient alors à négliger les commutateurs entre H_a et H_b , et conduit au même résultat que la théorie classique.

Lax [4] a montré que, dans le modèle qui nous intéresse, un traitement quantique rigoureux au 2^e ordre en q conduit à l'expression suivante

$$G_{ba}(\nu) = \sum_p \exp[(-2\bar{n} + 1) S] \left(\frac{\bar{n} + 1}{\bar{n}} \right)^{p/2} \times \\ \times I_p[2 S \sqrt{\bar{n}(\bar{n} + 1)}] \delta(\nu - \nu_0 - p\omega/2\pi)$$

où $I_p(x)$ est la fonction de Bessel modifiée d'ordre p , et

$$\bar{n} = [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1}$$

est le nombre moyen de phonons, de pulsation ω . Les moments du spectre sont donnés par

$$\langle hv - hv_0 \rangle = S\hbar\omega.$$

Autrement dit $\nu = \bar{\nu}_a$

$$\begin{aligned} \langle h^2(\nu - \nu_a)^2 \rangle &= (2\bar{n} + 1) S(\hbar\omega)^2 \\ \langle h^3(\nu - \nu_a)^3 \rangle &= S(\hbar\omega)^3 \\ \langle h(\nu - \nu_a)^4 \rangle &= \\ &= [3[(2\bar{n} + 1) S]^2 + (2\bar{n} + 1) S] (\hbar\omega)^4. \end{aligned}$$

Le premier et le second moment du spectre sont les mêmes que dans l'approximation semi-classique, le 3^e n'est pas nul, ce qui implique un spectre non symétrique par rapport à ν_a .

Ce spectre est, comme le spectre classique, composé de raies discrètes distantes de la fréquence du phonon, mais ces raies sont décalées par rapport au spectre classique (fig. 3 b). La « fréquence de repérage » est cette fois-ci ν_0 et non plus ν_a . Il existe une raie « sans phonon » de fréquence ν_0 (fréquence de la transition électronique), et son intensité (dans un spectre normalisé) est donnée par [5]:

$$G_{ba}(\nu_0) = \exp[-(2\bar{n} + 1) S] I_0(2 S \sqrt{\bar{n}(\bar{n} + 1)}) \\ G_{ba}(\nu_0) \simeq \exp[-(2\bar{n} + 1) S]$$

à basse température.

Notons que, quand la température augmente \bar{n} augmente, et $G(\nu_0)$ décroît rapidement [5]. A basse température,

$$G(\nu_0) \simeq \exp(-S) \exp(-2kT/\hbar\omega).$$

De plus la probabilité de la raie sans phonon décroît exponentiellement avec le déplacement de Stokes

$$h\nu_a - h\nu_0 = 2 S\hbar\omega.$$

Le spectre d'émission est complètement symétrique du spectre d'absorption par rapport à ν_0 [4]

$$G_{ab}(\nu) = \sum_p \exp[-S(2\bar{n} + 1)] \left(\frac{\bar{n} + 1}{\bar{n}} \right)^{p/2} \times \\ \times I_p[2 S \sqrt{\bar{n}(\bar{n} + 1)}] \delta\left(\nu - \nu_0 + \frac{p\omega}{2\pi}\right).$$

Les moments pairs seront les mêmes, les moments impairs opposés, et on aura la relation

$$\frac{G_{ab}(\nu_0 - p\omega/2\pi)}{G_{ba}(\nu_0 - p\omega/2\pi)} = \frac{G_{ba}(\nu_0 + p\omega/2\pi)}{G_{ab}(\nu_0 + p\omega/2\pi)} = \left(\frac{\bar{n} + 1}{\bar{n}} \right)^p$$

où

$$\varepsilon = p/|p|.$$

I.4 CAS D'UN SPECTRE DE PHONONS. — On devra superposer les effets dus aux phonons [5, 7]. Le spectre sera donné par une expression de la forme

$$G_{ba}(v) = \sum_p G_p(v)$$

où $G_p(v)$ fait intervenir p phonons. Les expressions $G_p(v)$ sont en général compliquées, mais, on peut montrer qu'à basse température

$$G_0(v) = \exp \left[- \int S(\omega) \rho(\omega) d\omega \right] \delta(v - v_0)$$

$$G_1(v) = \exp \left[- \int S(\omega) \rho(\omega) d\omega \right] \times \\ \times \rho(\omega) S(\omega) \delta(v - v_0 - \omega)$$

$$G_2(v) = \exp \left[- \int S(\omega) \rho(\omega) d\omega \right] \times \\ \times \left\{ \int_0^\omega S(\omega_1) \rho(\omega_1) S(\omega - \omega_1) \rho(\omega - \omega_1) d\omega_1 \times \right. \\ \left. \times \delta(v - v_0 + \omega) \right.$$

où $S(\omega)$ est la valeur moyenne de S pour des phonons de fréquence ω et où $\rho(\omega)$ est la densité normalisée de phonons de fréquence ω .

Dans la limite des basses températures, le rapport des intensités des raies à 0 et 1 phonon permettra de déterminer $S(\omega) \rho(\omega)$

$$S(\omega) \rho(\omega) = \frac{G_1(v_0 + \omega)}{G_0(v_0)}.$$

On s'attend à ce que la raie à un phonon présente des maxima pour les pics de densité d'état. Il s'agit bien entendu de la densité d'états du spectre de vibration perturbé par la présence du centre. On peut s'attendre à des effets importants :

- soit au voisinage des singularités de Van Hove
- soit pour des modes résonnants,
- soit pour des modes localisés,

s'il leur correspond une valeur suffisamment grande de $S(\omega)$.

I.5 COUPLAGE QUADRATIQUE PUR. — Les transitions (0 - 0) auront lieu à une fréquence

$$v'_0 = v_0 + \frac{1}{2\pi} \frac{(\omega_b - \omega_a)}{2}.$$

A basse température, le spectre d'absorption comprendra les raies ($a, 0 - b, 2p$) (p entier > 0), de fréquence

$$v_{a,2p} = v'_0 + \frac{2p\omega_b}{2\pi}.$$

Les raies ($0 - 2p + 1$) sont interdites pour des raisons de parité. Le spectre d'émission comprendra les raies ($b, 0 - a, 2p$) de fréquence

$$v_{e,2p} = v'_0 - \frac{2p\omega_a}{2\pi}.$$

Quand la température s'élèvera, on aura un élargissement et un déplacement du centre de gravité de la raie sans phonon vers le bleu (si $\omega_b > \omega_a$) ou vers le rouge (si $\omega_b < \omega_a$), dû au fait que la transition ($p - p$) a pour fréquence

$$v_{p-p} = v_0 + \frac{(p + 1/2)}{2\pi} (\omega_b - \omega_a).$$

Contrairement à ce qui se passe en cas de couplage linéaire, la fréquence de la raie sans phonon dépend explicitement de la fréquence des phonons. Si on remplace des ions du cristal hôte par un isotope différent [9], on aura un déplacement de la raie sans phonon

$$\Delta v_1 = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial M} (\omega_b - \omega_a) \Delta M.$$

Cet effet se superposera à la variation de la fréquence v_0 due à la variation du paramètre cristallin a [10], qui peut être estimée à partir de la relation de Mollwo-Ivey [12]

$$\lambda_0 = Ka^2$$

où a est le paramètre cristallin, et K une constante caractéristique du type de centre.

Dans le cas du couplage linéaire, nous aurons donc uniquement un effet isotopique « statique ». Si le couplage est quadratique, il s'y superposera un effet vibrationnel.

II. Résultats expérimentaux. — Les premières raies sans phonon ont été observées par Delbecq et Pringsheim [1, 2] en 1953 dans LiF à 3 909 Å et 5 234 Å. On a pu montrer depuis que la raie à 3 909 Å est une raie associée à la bande R_2 . Depuis, un nombre important d'études expérimentales ont été menées.

Dans une première classe d'études, les auteurs se sont essentiellement attachés à identifier les raies observées, c'est-à-dire à déterminer la symétrie des centres, et celle des fonctions d'onde. Les méthodes expérimentales employées sont de deux types : appli-

cation de contraintes uniaxiales, et polarisation du spectre de fluorescence.

Une deuxième classe d'études s'intéresse au couplage électrons-phonons.

II.1 ETUDES DE SYMÉTRIE. — Les premières études de symétrie ont été menées par Kaplyanskii [13, 14, 15], à partir de 1959, essentiellement sur des spectres de luminescence de LiF.

Plus récemment Hughes et Runciman [16] ont étudié systématiquement les raies à 0 phonon dans les spectres d'absorption de LiF irradié, en présence de contraintes uniaxiales. Enfin, Y. Farge, G. Toulouse et M. Lambert [17, 18] ont pu, par des études de polarisation, attribuer des raies sans phonon aux centres F_2^+ et F_3^+ dans LiF. Par ailleurs W. Van der Osten [19 à 21] et ses collaborateurs ont étudié essentiellement deux raies sans phonon dans NaF, l'une 4 775 Å qu'ils ont attribuées au centre R , l'autre à 5 503 Å, attribuée à un centre N_1 .

Un exemple simple, celui du centre R_1 , permettra de comprendre la méthode employée par Hughes et Runciman.

Un centre R est, dans le modèle de Pick, composé de trois centres F formant un triangle équilatéral d'axe (111) (fig. 4). Nous avons 4 orientations possibles du centre R . Ces orientations sont équivalentes dans un cristal cubique.

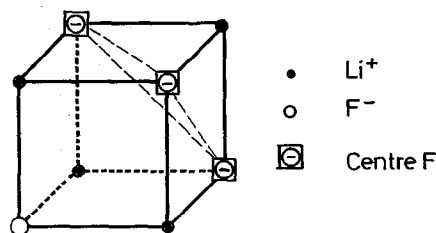


FIG. 4. — Modèle de Pick pour le centre R .

Si on applique une contrainte suivant un axe 100, les 4 centres sont déformés, mais restent équivalents. Si on applique au contraire une contrainte suivant un axe (111) un type de centre se distingue des 3 autres. Si enfin on applique une contrainte suivant un axe 110 (axe perpendiculaire aux 2 axes $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ et $1\bar{1}\bar{1}$), on distinguera 2 groupes de centres.

Il faut tenir compte de plus de l'effet de la contrainte sur les fonctions d'onde électroniques. Les états électroniques du centre R ont une dégénérescence d'ordre 1 (A) ou 2 (E).

La dégénérescence des états A ne sera certainement pas levée. Par contre celle des états E sera levée par toute contrainte suivant un axe différent de celui du

centre. Le nombre de composantes que l'on attend est donc le suivant, pour une transition $E \rightarrow A$, que l'on attend pour un centre R

Axe 100	(2)
Axe 111	1 + (2)
Axe 110	(2) + (2)

où les composantes séparées par un effet électronique sont groupées dans une même parenthèse (fig. 5).

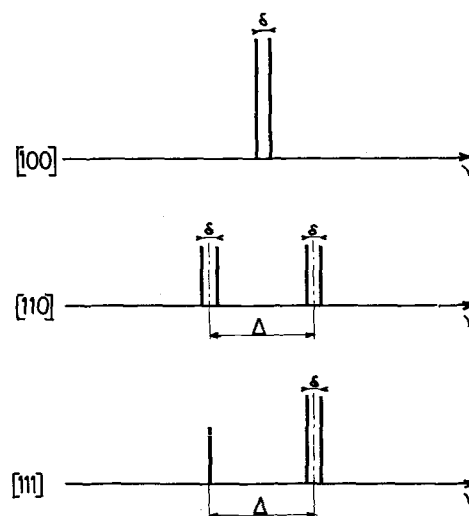


FIG. 5. — Décomposition de la raie sans phonon du centre R en présence d'une compression uniaxiale. Δ et δ sont respectivement les effets d'orientation et électronique.

On peut de plus, en tenant compte du facteur de Boltzmann dans l'état fondamental calculer les rapports d'intensité des raies d'absorption en lumière polarisée. Hughes et Runciman ont ainsi pu attribuer avec certitude la raie à 3 909 Å dans LiF à un centre R (transition $E \rightarrow A$) et la raie à 4 874 Å dans LiF à une transition $A \rightarrow E$ dans un centre d'axe 111.

Farge, Toulouse et Lambert [17] ont montré depuis qu'il s'agissait du centre F_3^+ .

La symétrie des centres associés à un grand nombre de raies a ainsi été étudiée [6], [14 à 16] mais jusqu'ici peu de centres ont pu être identifiés avec certitude. Dans LiF, seuls sont bien identifiés les centres associés aux raies à 3 909 Å (centre R) [6], [14], [16], 4 874 Å (centre F_3^+) [17], 7 633 Å (centre F_2^+) [18] et 5 234 Å (centre N_1) [14, 16].

II.2 INTERACTION ÉLECTRON-PHONON. — a) *Couplage linéaire*. La plupart des expériences ont été interprétées dans l'hypothèse d'une fréquence unique de vibration. On suppose qu'un seul type de phonon

intervient (hypothèse du « breathing mode »), ou que les phonons qui interviennent ont des fréquences très voisines.

On peut alors définir une valeur moyenne de ω et de S . Si les spectres d'absorption et d'émission sont symétriques par rapport à la raie sans phonon, le couplage linéaire sera une bonne approximation.

La fréquence ω sera donnée par les positions relatives des raies à 0 et 1 phonon, et S sera relié (à basse température) ;

— à l'intensité de la raie sans phonon :

$$G(v_0) = e^{-S}$$

— à la largeur H de la bande d'absorption (largeur liée au second moment) [6, 15]

$$S = (H/2,36 \hbar\omega)^2$$

— au déplacement de Stokes

$$h(v_a - v_e) = 2 h(v_a - v_0) = 2 S \hbar\omega$$

— et enfin à la dissymétrie de la bande d'absorption, liée elle-même au 3^e moment

$$\left\langle \left(\frac{h(v - v_a)}{\hbar\omega} \right)^3 \right\rangle = S.$$

Fitchen, Silsbee, Fulton et Wolf [6] ont ainsi étudié la raie R_2 dans divers halogénures alcalins. Le tableau suivant donne les valeurs obtenues pour S .

Cristal	Log I_b/I_s	$(E_a - E_0)/\hbar\omega$	$(H/2,5 \hbar\omega)^2$
LiF	3,9	3,2	7,5
NaF	5,5	3,7	5,0
NaCl	7,2	8,1	15
KCl	3,5	3,5	2,5
KBr	5	4	8,5

Les désaccords observés semblent indiquer que l'hypothèse d'une fréquence unique de phonons est peu justifiée.

Farge, Toulouse et Lambert [17] ont été plus heureux dans l'étude du centre F_3^+ . Ils ont observé un spectre d'émission sensiblement symétrique du spectre d'absorption par rapport à la raie sans phonon. En prenant pour énergie du phonon

$$\hbar\omega = 25 \text{ meV},$$

ils ont obtenu comme valeurs de S

	$(E_a - E_0)/\hbar\omega$	$(E_0 - E_e)/\hbar\omega$	$(H/2,36 \hbar\omega)^2$
S	10	9	11

En prenant une valeur moyenne $S = 10$, ils ont pu calculer le rapport des « demi-largeurs » à mi-hauteur H_+ et H_- (H_+ est la demi-largeur à mi-hauteur du côté des hautes énergies en absorption ; le rapport H_-/H_+ est lié au 3^e moment du spectre, donc à S). Ils ont obtenu une valeur calculée de 0,9 et une valeur expérimentale de 0,81 à 77 °K.

b) *Effet isotopique.* Des effets isotopiques sur des raies sans phonon dans LiF ont été observés sur des cristaux de Li_7F et Li_6F irradiés, par Hughes [23] et par Durand et Toulouse [18]. Ces différents auteurs ont séparé l'effet « statique » (dû à la variation du paramètre cristallin) de l'effet vibrationnel.

Durand et Toulouse ont observé des effets vibrationnels décelables (de l'ordre de 2,5 Å) sur 2 raies sans phonon (6 008 Å et 5 503 Å). Par contre sur la raie à 4 874 Å associée au centre F_3^+ , il n'y avait aucun effet vibrationnel observable. Ils ont attribué l'absence d'effet vibrationnel à la forte localisation des fonctions d'onde électronique dans ce centre chargé positivement.

Conclusion. — L'étude des raies à 0 phonon peut certainement donner des renseignements intéressants sur le couplage électron-phonon au voisinage des centres colorés. Il semble malheureusement que les données théoriques soient encore insuffisantes.

Deux termes interviennent dans le spectre, $S(\omega)$ et $\rho(\omega)$. Le premier décrit la relaxation, le second la densité d'état des phonons perturbés par la présence du centre.

Si l'influence d'un défaut de masse sur le spectre de phonon a été traitée en détail, il n'en a pas été de même pour celle d'un centre F. Toulouse [22] a mis au point une méthode de calcul dans un modèle très simplifié. Mais nous sommes encore loin d'aboutir à des résultats numériques. Le cas des centres plus compliqués intervenant dans les spectres expérimentaux n'a encore jamais été abordé.

Bibliographie

- [1] DELBECQ (C. J.) et PRINGSHEIM (P.), *J. Chem. Physics*, 1953, **21**, 794.
- [2] PRINGSHEIM (P.), *Z. Physik*, 1954, **136**, 573.
- [3] HUANG (K.) et RHYS (A.), *Proc. Roy. Soc. (Londres)*, 1950, **204 A**, 406.

- [4] LAX (M.), *J. Chem. Physics*, 1952, **20**, 1752.
- [5] TRIFONOV (E. D.), *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 1962, **147**, 826. *Soviet Phys. « Doklady »*, 1963, **7**, 1105.
- [6] FITCHEN (D. B.), SILSBEE (R. H.), FULTON (T. A.) et WOLF (E. L.), *Phys. Rev. Letters*, 1963, **11**, 275.
- [7] MARKHAM (J. J.), *Rev. Mod. Physics*, 1959, **31**, 956.
- [8] Voir par exemple MARGERIE (J.), *J. Phys. Rad.*, 1965, **26**, 268.
- [9] MC CUMBER (D. E.), *J. Path. Phys.*, 1964, **5**, 221.
- [10] FETTERMAN (H. R.), FITCHEN (D. B.), Int. Symp. on Color Centers in alkali halides, Urbana (1965).
- [11] DURAND (P.) et TOULOUSE (G.), *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, Paris 1966, **262**, 714.
- [12] SCHULMAN (J. H.) et COMPTON (W. D.), « Color Centers in Solids », Pergamon Press N. Y., 1962.
- [13] KAPLYANSKII, *Optika Spektrosk.*, 1959, **6**, 424 (*Optics Spectrosc.*, **6**, 267) voir aussi FEOFILOV (P. P.), *ibid.*, 1959, **6**, 426 (**6**, 268).
- [14] KAPLYANSKII (A. A.), *Optika Spektrosk.*, 1959, **7**, 677; (*Optics Spectrosc.*, **7**, 406); *ibid.*, 1959, **7**, 683 (**7**, 409); *ibid.*, 1964, **16**, 602 (**16**, 329); *ibid.*, 1964, **6**, 1031, (**16**, 557).
- [15] KAPLYANSKII (A. A.), MOSKVIN (A. H.), PRZHE VUSKII (A. K.), *Optika Spektrosk.*, 1961, **10**, 368 (*Optics Spectrosc.*, **10**, 185).
- [16] HUGHES (A. E.) et RUNCIMAN (W. A.), *Proc. Phys. Soc.*, 1965, **86**, 615.
- [17] FARGE (Y.), TOULOUSE (G.) et LAMBERT (M.), *Journal de Physique*, 1966, **27**, 287.
- [18] FARGE (Y.), TOULOUSE (G.) et LAMBERT (M.), *C. R. Acad. Sci.*, 1966, **262**, 1012.
- [19] JOHANNSON (G.), VAN DER OSTEN (W.), SCHINKMANN (M.) et WAIDELICH (W.), *Phys. Letters*, 1964, **11**, 210.
- [20] JOHANNSON (G.), LANZL (F.), VAN DER OSTEN (W.) et WAIDELICH (W.), *Phys. Let.*, 1965, **15**, 110.
- [21] LANZL (F.) et VAN DER OSTEN (W.), *Phys. Letters*, 1965, **15**, 208.
- [22] TOULOUSE (G.), Communication soumise au Colloque sur les « Calculations of Properties of Vacancies and Interstitiels », Washington D. C., mai 1966.
- [23] HUGHES (A. E.), *Proc. Phys. Soc.*, 1966, **88**, 449.
-