

# Structure de bandes et déplacement isomérique Mössbauer

I. Lefebvre

Cette communication présente, à partir du calcul en liaisons fortes de la structure électronique de quelques chalcogénures d'antimoine à paire libre, une analyse de la relation entre le déplacement isomérique Mössbauer  $^{121}\text{Sb}$  et la structure atomique locale de l'antimoine. Le même type de calculs est repris pour étudier quantitativement la différence de valence de l'étain ( $\text{SnII}$  et  $\text{SnIV}$ ) pour des composés du domaine ternaire  $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{SnS} - \text{SnS}_2$ .

L'étude des diverses familles de chalcogénures présentées dans la conférence précédente (J. Olivier-Fourcade) exploite largement les résultats de spectroscopie Mössbauer, en particulier les valeurs de déplacement isomérique. Nous présentons ici, une étude de ces déplacements à partir d'un calcul de structure de bandes de ces matériaux. Pour cela, nous abordons d'abord le calcul des structures électroniques en introduisant la méthode des liaisons fortes dans ses grandes lignes afin de comprendre la construction des modèles moléculaires qui nous seront nécessaires. Les structures théoriques sont ensuite comparées aux résultats expérimentaux (spectres de photoémission et bandes interdites). Dans une seconde partie, nous détaillons l'étude des déplacements isomériques  $\delta$ . D'une part, pour les chalcogénures d'antimoine à paire libre, le lien entre l'environnement local de Sb et l'évolution de  $\delta(^{121}\text{Sb})$  est établi. D'autre part, pour les composés de l'étain du domaine ternaire  $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{SnS} - \text{SnS}_2$ , la variation du  $\delta(^{119}\text{Sn})$  en fonction de la valence de Sn est analysée.

## I. Structure électronique

Les chalcogénures que nous désirons étudier présentent des structures cristallographiques complexes pour un calcul de structure de bandes : ils ont beaucoup d'atomes par maille (jusqu'à 42) et il y a peu de symétrie des environnements locaux (distorsions importantes). En raison de cette complexité, les méthodes semi-empiriques (où l'on considère que les paramètres peuvent être déduits à partir de cas connus) sont particulièrement adaptées. Parmi celles-ci, nous choisissons la méthode des liaisons fortes qui est la plus facilement applicable à ces systèmes.

### I.1. Méthode des liaisons fortes [1-3]

Dans cette méthode, la fonction d'onde monoélectronique  $\Psi(\vec{r})$  s'exprime comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques (approximation CLOA) [4] :

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{j,\alpha} c_{j,\alpha} \Phi_{j,\alpha}(\vec{r}) \quad (1)$$

où  $\Phi_{j,\alpha}$  est la  $\alpha^{\text{e}}$  orbitale de l'atome  $j$  situé à la position  $\vec{R}_j$ . En principe, l'ensemble des orbitales atomiques forme une base de l'espace des fonctions d'onde. Toutefois, les états de valence du

système peuvent être décrits de manière satisfaisante en ne prenant en compte, dans l'équation (1), que les états de la couche externe des atomes (approximation de la base minimale [5]). Pour les chalcogénures que nous étudions, cette base correspond à une orbitale  $s$  et trois orbitales  $p$  par atome. Dans la base minimale, les niveaux d'énergie  $E$  sont solution de l'équation séculaire

$$\text{Det } |\mathbf{H} - E\mathbf{S}| = 0 \quad (2)$$

où  $\mathbf{H}$  est la matrice de l'hamiltonien du système dont les éléments sont :

$$H_{\alpha,j\beta} = \langle \Phi_{j\alpha} | \mathbf{H} | \Phi_{j\beta} \rangle \quad (3)$$

et où les éléments de la matrice de recouvrement  $\mathbf{S}$  s'écrivent :

$$S_{\alpha,j\beta} = \langle \Phi_{j\alpha} | \Phi_{j\beta} \rangle \quad (4)$$

Pour évaluer les éléments de  $\mathbf{S}$ , nous utilisons l'approximation des liaisons fortes qui néglige les recouvrements interatomiques. La matrice  $\mathbf{S}$  est égale à la matrice identité puisque les orbitales sont normées. Les termes diagonaux  $H_{\alpha,j\alpha}$  correspondent aux énergies atomiques. Ici, ils sont pris égaux aux énergies de l'atome libre. En ce qui concerne les éléments non diagonaux de  $\mathbf{H}$ , nous utilisons une approximation à deux centres [6] dans laquelle  $H_{\alpha,j\beta}$  ne dépend que de  $i\alpha$  et  $j\beta$ . La situation est alors celle que l'on trouve dans le cas d'une molécule diatomique et les  $H_{\alpha,j\beta}$ , par rapport à un trièdre d'axes donné, peuvent alors s'exprimer en fonction des cosinus directeurs de l'axe  $\vec{R}_j - \vec{R}_i$  connectant les deux atomes et de quatre termes principaux  $H_{ss}(ij)$ ,  $H_{so}(ij)$ ,  $H_{oo}(ij)$ ,  $H_{\pi\pi}(ij)$  où  $\sigma$  dénote une orbitale  $p$  le long de l'axe  $\vec{R}_j - \vec{R}_i$  et  $\pi$  celle perpendiculaire à cet axe (figure 1) [6]. Ces termes sont évalués à partir de cas connus. Ils ont été tabulés pour les semiconducteurs zinc-blende [3] et leur évaluation a été étendue avec succès aux structures cristallographiques complexes dans de nombreux cas [7-10].

### I.2. Modèles moléculaires

L'un des avantages de la méthode des liaisons fortes, c'est qu'elle permet souvent de réaliser un calcul simplifié de la structure électronique afin de mettre en évidence les paramètres importants

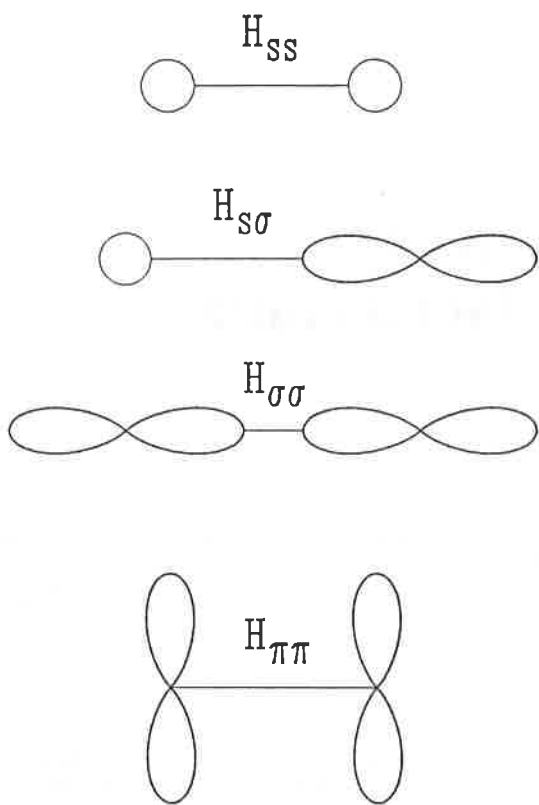


FIGURE 1. - Termes indépendants non nuls intervenant dans le calcul des interactions.

dans la construction des bandes. Ces calculs sont faits à l'aide de modèles moléculaires, modèles qui ont déjà donné de bons résultats dans de nombreux cas [8].

Le principe de construction des modèles moléculaires consiste à idéaliser la structure cristallographique afin d'obtenir des géométries simples (octaèdres, tétraèdres, etc.) en "redressant" les angles quand c'est possible (passer de  $86^\circ$  à  $90^\circ$  par exemple) et en moyennant les distances interatomiques. Le matériau est alors vu sous la forme d'un ensemble de molécules. Les modèles utilisent aussi l'approximation des liaisons fortes et une base minimale d'orbitales atomiques. Cette base est construite, en fonction de la géométrie des molécules, de telle manière que seuls quelques éléments  $H_{\alpha,\beta}$  dominent l'hamiltonien. L'approximation moléculaire consiste alors à négliger les autres termes. L'os- tature de la structure électronique est obtenue sous la forme de niveaux dont la dégénérescence est de l'ordre du nombre de molécules constituant le matériau. L'introduction de couplages plus faibles a pour effet d'élargir ces niveaux en bandes d'énergie.

Parmi les chalcogénures étudiés, prenons pour exemple le cas de  $\text{TlSbS}_2$ . La molécule idéalisée (figure 2a) est centrée sur l'antimoine avec quatre voisins soufre à angle droit, dont deux sur le même axe. Sur la figure 2b sont représentés les niveaux atomiques s et p des atomes S, Sb et Tl. Nous pouvons alors considérer que :

- i) s(Sb) et s(S) ne sont pas couplés parce que leur énergie est plus basse.
- ii) s(Tl) et p(Tl) n'interagissent pas avec les autres car les atomes Tl ne participent pas à la molécule.

Donc, seules les interactions p(Sb)-p(S) interviennent dans la structure avec deux cas de figure :

- i) selon l'axe x, il y a couplage entre p(Sb) et p(S) pour donner les états  $\sigma_1$  liant et  $\sigma_1^*$  antiliant. Ils sont deux fois dégénérés puisque la même situation se reproduit sur l'axe y.

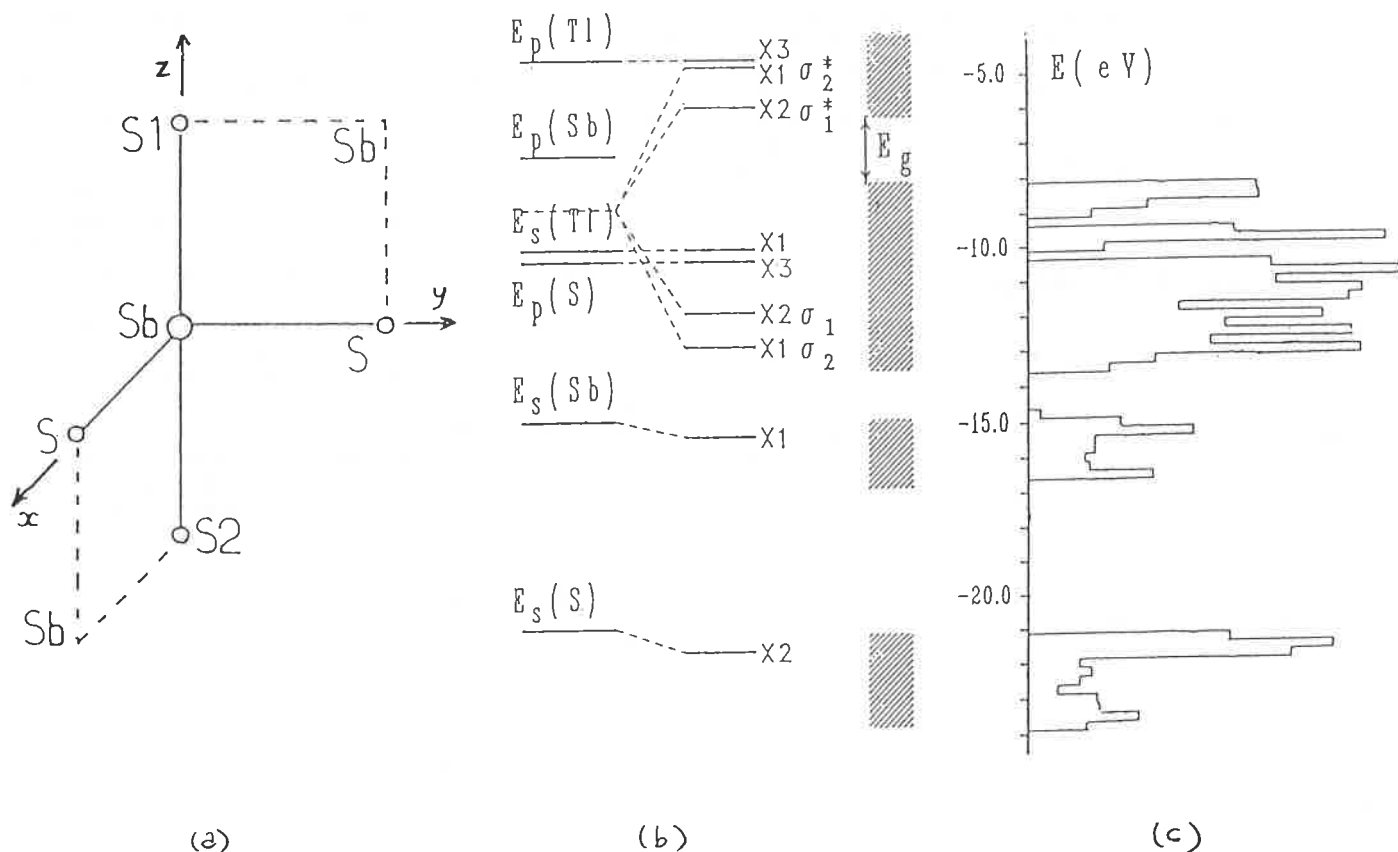


FIGURE 2. - Modèles moléculaires de  $\text{TlSbS}_2$ ; a) molécule idéalisée ; b) structure électronique obtenue ; c) densité d'états de valence obtenue avec le calcul complet.

ii) selon l'axe z, nous utilisons la symétrie des positions S par rapport à Sb pour construire la base avec une orbitale symétrique  $(p_z(S_1) + p_z(S_2))/\sqrt{2}$  où les  $p_z$  pointent vers Sb, une orbitale antisymétrique  $(p_z(S_1) - p_z(S_2))/\sqrt{2}$  et  $p_z(\text{Sb})$ . Ces orbitales se couplent pour former les niveaux  $E_p(\text{S})$ ,  $\sigma_2$  liant et  $\sigma_2^*$  antiliant.

Le schéma énergétique ainsi calculé est comparé (figure 2c) à la densité d'états de valence obtenue à l'aide du calcul complet (tenant compte des positions atomiques exactes et de toutes les interactions). L'ossature de la structure électronique est bien mise en évidence par le modèle moléculaire avec des bandes principalement s(S), s(Sb) et une bande correspondant au groupement des états liants et des états s(Tl) et p(S).

### I.3. Comparaison théorie-expérience

La méthode des liaisons fortes décrit de manière satisfaisante les états de valence du matériau. Mais, du fait de l'utilisation d'une base minimale, en n'introduisant pas dans le calcul les orbitales d'énergie supérieure aux états de la couche externe des atomes, seule la base de bande de conduction est correctement décrite selon les cas.

Il est donc intéressant de calculer les densités d'états de valence afin de les confronter aux spectres de photoémission intégrée XPS et UPS. Les figures 3a à 3c présentent quelques-unes de ces comparaisons où les densités théoriques sont convoluées à une

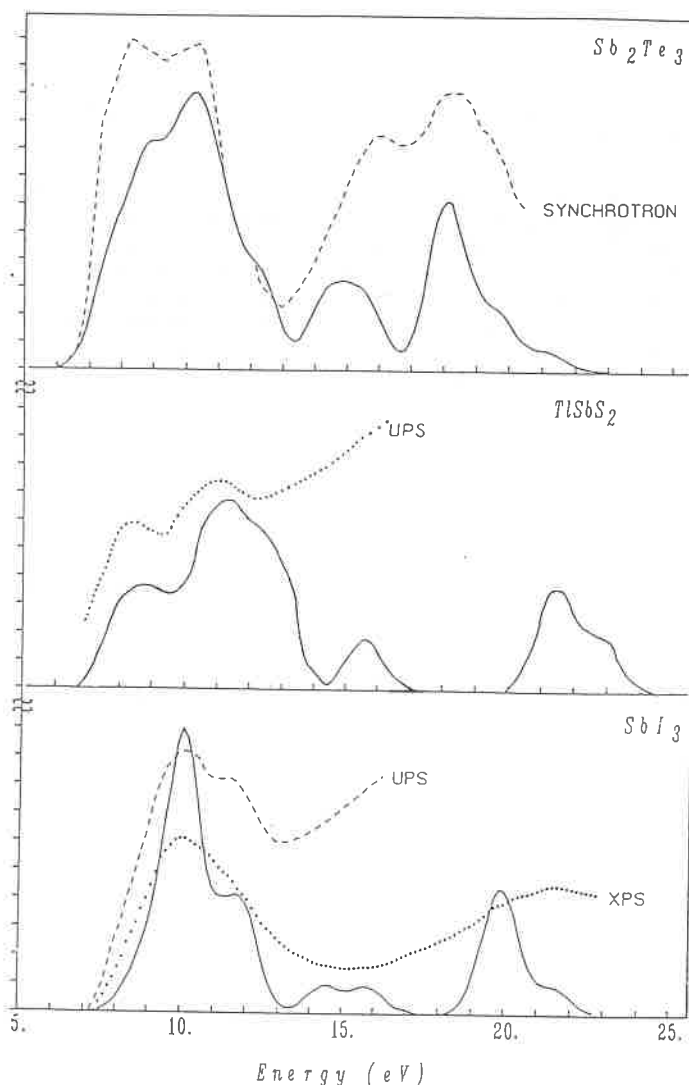


FIGURE 3. - Exemples de comparaison entre les spectres de photoémission (pointillés et tirets) et densité d'états théorique (traits pleins).

gaussienne pour prendre en compte l'élargissement dû à la fonction d'appareillage. Les structures principales (nombre et position des pics) et les largeurs totales sont correctement décrites. De même, il y a bon accord entre valeurs théoriques et expérimentales des bandes interdites pour les chalcogénures d'antimoine à paire libre (tableau I).

En conclusion, les structures électroniques calculées par la méthode des liaisons fortes présentent un accord raisonnable avec les résultats expérimentaux et elles reflètent bien les tendances générales de ces résultats.

TABLEAU I. - Bandes interdites théoriques  $E_{g,t}$  comparées aux bandes interdites expérimentales  $E_{g,e}$  exprimées en eV

Matériau	$E_{g,t}$	$E_{g,e}$
SbI <sub>3</sub>	2,40	2,30
Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	0,14	0,21
SbTeI	1,32	1,45
TlSbS <sub>2</sub>	1,73	1,77
Tl <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub>	2,12	1,80

## II. Déplacement isomérique

Le déplacement isomérique Mössbauer a pour expression :

$$\delta = \{ \text{préfacteur} \} ( |\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2 ) \quad (5)$$

Le préfacteur dépend uniquement du noyau considéré. La densité électronique sur le noyau  $|\Psi(0)|^2$  est due à la contribution des électrons s car ce sont les seuls qui ont une probabilité non nulle au niveau du noyau. Les indices s et a distinguent la source de référence de l'absorbant étudié. Nous relierons les variations de densité électronique à  $N_s$ , le nombre d'électrons 5s de l'antimoine ou de l'étain dans la bande de valence des matériaux, par :

$$|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2 = (N_{s_a} - N_{s_s}) |\Phi_{5s}(0)|^2 \quad (6)$$

où  $\Phi_{5s}$  désigne la fonction d'onde de l'orbitale atomique.

La dépendance de  $\delta$  avec  $N_s$  est confirmée par les spectres de photoabsorption des chalcogénures d'antimoine à paire libre (figure 4). Ces spectres sont relevés au seuil  $L_{III}$  de Sb. Suivant les règles de sélection, il y a essentiellement des transitions  $2p \rightarrow 5s$  et  $2p \rightarrow 5d$ . Nous pouvons ainsi évaluer le caractère 5s des premiers niveaux de conduction. La figure 5 montre bien qu'une augmentation de  $\delta(\text{Sb})$  correspond à une augmentation de l'intensité du pic de transition  $2p \rightarrow 5s$ , soit une diminution de  $N_s$  puisque le nombre total d'électrons 5s de valence et de conduction est constamment égal à 2.

### II.1. Chalcogénures d'antimoine

Les études réalisées en physicochimie ont montré que l'importance spatiale de l'environnement atomique des atomes d'antimoine est liée au comportement de la paire libre (les électrons de valence  $5s(\text{Sb})$ ) et qu'elle est traduite par le déplacement isomérique Mössbauer du noyau  $^{121}\text{Sb}$ . Nous utilisons d'abord le calcul complet en liaisons fortes pour quantifier le lien entre  $\delta$  et  $N_s$ , puis nous construisons les modèles moléculaires pour déterminer l'effet dominant qui intervient dans l'évolution de  $\delta$ .

Le calcul de  $N_s$  se fait en intégrant la densité d'états partielle de caractère  $5s(\text{Sb})$ , sur la bande de valence. Le caractère partiel s'obtient en ne prenant en compte dans la CLOA (1) que les coefficients  $|c_{5s,\text{Sb}}|^2$ . En définissant la perte électronique par

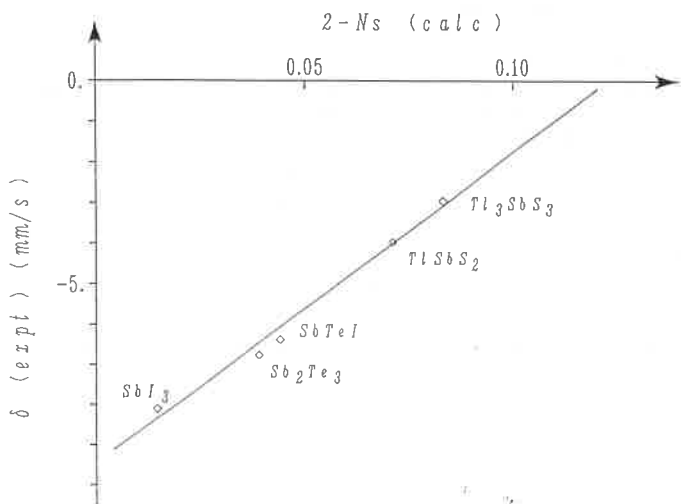


FIGURE 4. - Dépendance linéaire du déplacement isomérique expérimental par rapport à la perte électronique  $2-Ns$ .

$2-Ns$ , nous obtenons alors (figure 4) une dépendance parfaitement linéaire entre la perte et le  $\delta$  expérimental. L'ordre de grandeur de cette perte, qui reste très faible dans tous les cas (inférieure à 0.1 électron), a été vérifié en calculant les valeurs absolues de  $\delta$  [8].

La dépendance de  $\delta$  avec  $Ns$  est confirmée par les spectres de photoabsorption des chalcogénures d'antimoine à paire libre (figure 4). Ces spectres sont relevés au seuil  $L_{III}$  de Sb. Suivant les règles de sélection, il y a essentiellement des transitions  $2p \rightarrow 5s$  et  $2p \rightarrow 5d$ . Nous pouvons ainsi évaluer le caractère  $5s$  des premiers niveaux de conduction. La figure 5 montre bien qu'une augmentation de  $\delta(Sb)$  correspond à une augmentation de l'intensité du pic de transition  $2p \rightarrow 5s$ , soit une diminution de  $Ns$  puisque le nombre total d'électrons  $5s$  de valence et de conduction est constamment égal à 2.

Construisons maintenant les modèles moléculaires. Pour ces chalcogénures, l'environnement atomique de Sb correspond tou-

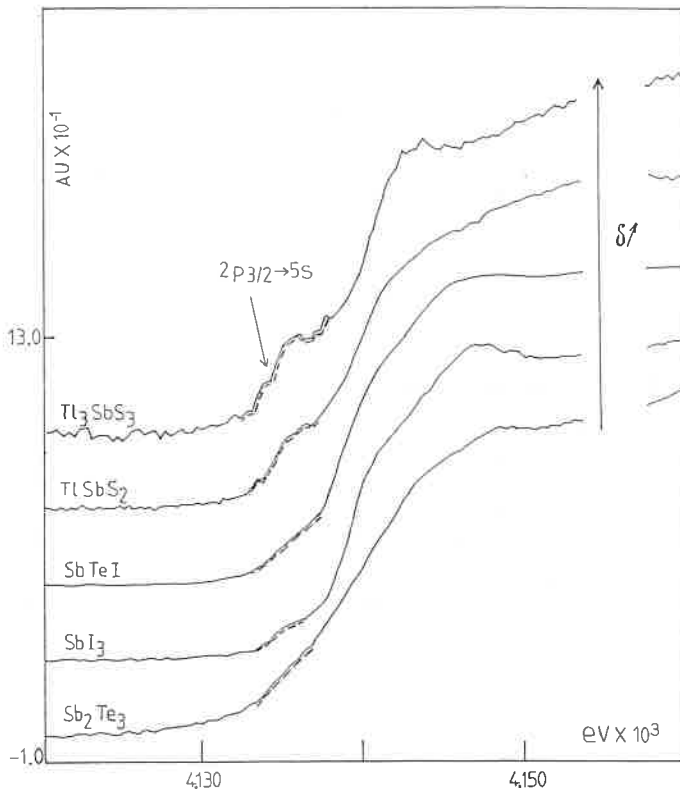


FIGURE 5. - Superposition des spectres de photoabsorption des chalcogénures de Sb étudiés.

jours à un octaèdre régulier avec un certain nombre  $N$  (de 0 à 3) de voisins manquants (figure 6a). Ces molécules correspondent donc à des unités  $Sb-M_{6-N}$  où  $M$  est un atome voisin de Sb. Pour l'atome d'antimoine, nous notons  $\varphi_s$  l'état de symétrie  $s$  et  $\varphi_p$  l'état de symétrie  $p$ . Pour un voisin  $i$ , nous notons  $\chi_i$  les états de symétrie  $p$ . Par la suite, nous prenons comme convention que les  $\chi_i$  ont leur lobe positif qui pointe vers l'antimoine.

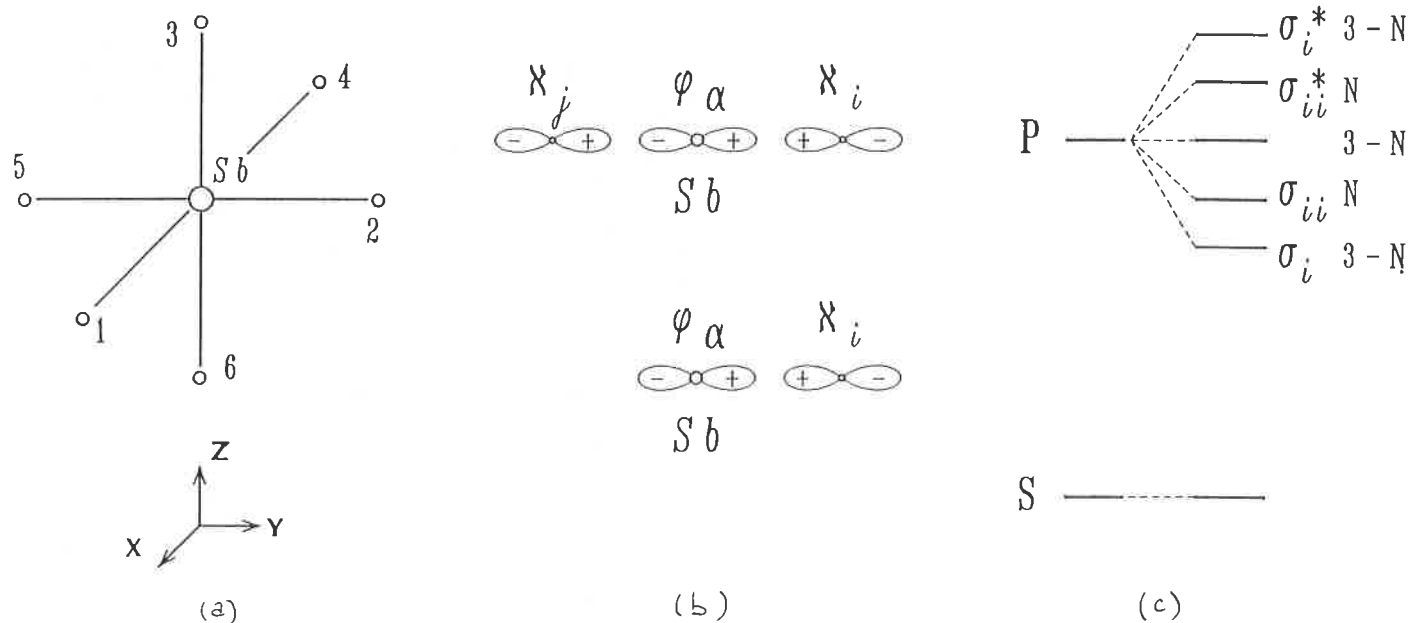


FIGURE 6. - Relation entre la symétrie des motifs de première coordination de Sb et la structure électronique ; a) octaèdre de base ; b) types de situations possibles ; c) structure électronique.

Nous simplifions au maximum les paramètres que nous utilisons afin de mieux comprendre les tendances. Les niveaux p de Sb et des voisins M sont très proches l'un de l'autre et nettement distincts du niveau s de l'antimoine. Nous considérons donc que l'énergie de  $\Phi_p$  et celle de  $\chi_i$  sont égales à  $E_p$ . De plus, les distances interatomiques sont prises égales entre elles. Ceci implique alors l'égalité des interactions  $\beta$  entre orbitales de type p, avec  $\beta$  négatif quand c'est le lobe positif de l'orbitale  $\Phi_p$  qui pointe vers celui de l'orbitale  $\chi_i$ .

Nous retrouvons le même type de molécule que celle présentée en exemple au paragraphe I.2. Au premier ordre, l'énergie de l'état s sur l'antimoine étant inférieure à celle des états p, l'état s n'interagit pas. Pour chacune des directions x, y ou z, il y a deux situations possibles :

i) Il y a deux voisins M sur l'axe (figure 6b-haut) : (i,j) = (1,4), (2,5) ou (3,6). La diagonalisation de l'hamiltonien donne lieu à trois niveaux (figure 6c) :

$$\text{un état liant } \sigma_i = \left\{ \Phi_p + \frac{(\chi_i - \chi_j)}{\sqrt{2}} \right\} / \sqrt{2} \text{ d'énergie } E_p + \sqrt{2} \beta$$

$$\text{un antiliant } \sigma_i^* = \left\{ \Phi_p - \frac{(\chi_i - \chi_j)}{\sqrt{2}} \right\} / \sqrt{2} \text{ d'énergie } E_p - \sqrt{2} \beta$$

un symétrique  $(\chi_i + \chi_j) / \sqrt{2}$  restant à l'énergie  $E_p$ .

ii) Il y a un seul voisin M sur l'axe (figure 6b-bas). Nous obtenons deux niveaux (figure 6c) :

$$\text{un état liant } \sigma_{ii} = (\Phi_p + \chi_i) / \sqrt{2} \text{ d'énergie } E_p + \beta$$

$$\text{un antiliant } \sigma_{ii}^* = (\Phi_p + \chi_i) / \sqrt{2} \text{ d'énergie } E_p - \beta.$$

Au premier ordre, l'état s(Sb) n'étant pas couplé, il y a toujours exactement deux électrons s(Sb) dans la bande de valence ( $N_s = 2$ ). Pour ces matériaux, nous notons que les états antiliants  $\sigma^*$  sont toujours vides (dans la bande de conduction). Nous pouvons donc considérer au second ordre le couplage de  $\Phi_s$  avec l'état antiliant  $\sigma^*$  qui cause une perte d'électrons s(Sb). Ceci donne pour chacun des deux cas précédents (figure 6b) :

i) L'état antiliant est  $\sigma_i^*$ . Le couplage avec  $\Phi_s$  est donc

$$\{ \langle \Phi_s | H | \Phi_p \rangle - \langle \Phi_s | H | \chi_i / \sqrt{2} \rangle + \langle \Phi_s | H | \chi_j / \sqrt{2} \rangle \} / \sqrt{2}$$

soit  $\langle \Phi_s | H | \sigma_i^* \rangle = 0$  par symétrie.

ii) L'état antiliant est maintenant  $\sigma_{ii}$ . Le couplage est alors

$$\langle \Phi_s | H | \sigma_{ii}^* \rangle = \{ \langle \Phi_s | H | \Phi_p \rangle - \langle \Phi_s | H | \chi_i \rangle \} / \sqrt{2} = -\beta_{so} / \sqrt{2}$$

Rappelons que, dans ce cas,  $-\beta_{so} / \sqrt{2}$  est positif.

Ce dernier couplage diminue bien le nombre d'électrons s(Sb) dans la bande de valence. Cette diminution  $\Delta N_{s_{sb}}$ , estimée en perturbations au second ordre, est de :

$$\Delta N_{s_{sb}} = 2 \frac{|\beta_{so}|^2}{2 |E^* - E_s|^2} \quad (7)$$

où  $E_s$  et  $E^*$  sont respectivement les niveaux d'énergie de  $\Phi_s$  et  $\sigma_{ii}^*$ . A chaque fois que l'antimoine a un seul voisin sur un axe, le nombre d'électrons 5s(Sb) diminue de  $\Delta N_{s_{sb}}$ . Au total, la perte par atome d'antimoine,  $(2 - N_s)$ , est proportionnelle au nombre d'axes sur lesquels cette situation se reproduit, nombre d'axes égal à N, le nombre de voisins manquants. La perte est donc proportionnelle au nombre de voisins manquants dans l'environnement octaédrique de Sb. Ce résultats correspond à la dépendance linéaire représentée à la figure 7 où le déplacement isomérique expérimental est représenté en fonction de N.

## II.2. Chalcogénures d'étain [11]

Dans le domaine ternaire  $\text{In}_2\text{-S}_3\text{-SnS-SnS}_2$ , des chalcogénures d'étain ont pu être isolés (conférence J. Olivier-Fourcade). Les spectres Mössbauer du noyau  $^{119}\text{Sn}$  présentent deux pics correspondant à deux états de valence de l'étain (SnII et SnIV). Nous nous proposons ici de quantifier ce changement de valence par un calcul du déplacement isomérique  $\delta(^{119}\text{Sn})$ .

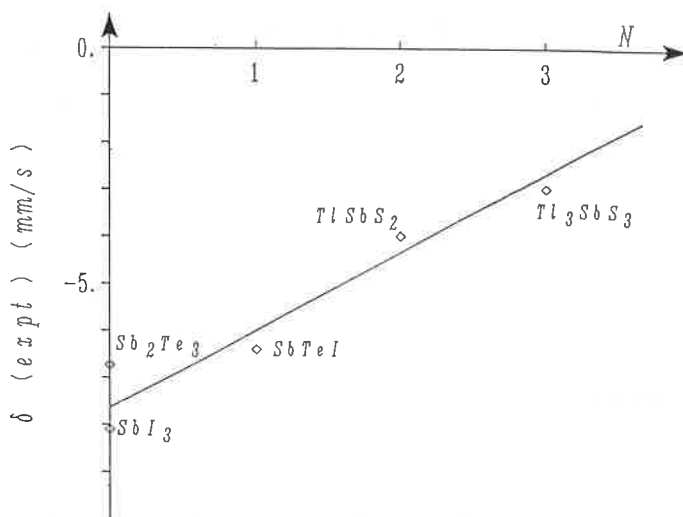


FIGURE 7. - Dépendance du déplacement isomérique expérimental par rapport au nombre de voisins manquants N dans l'octaèdre de base.

Nous commençons par quantifier le changement de valence à partir des données expérimentales. Pour cela, nous calculons la valeur du préfacteur de l'équation (5). Sachant que, dans l'équation (6),  $|\Phi_{s_s, s_n}|^2$  est égal à 1,64 unité atomique [12], nous trouvons :

$$\delta(^{119}\text{Sn}) = X (N_{s_a} - N_{s_s}) \quad (8)$$

avec, suivant la méthode de calcul de la variation relative du rayon atomique [13], des valeurs de X variant de 3,89 à 4,76. La valeur de  $\delta$  est exprimée en mm/s et  $(N_{s_a} - N_{s_s})$  est la variation du nombre d'électrons 5s (Sn) entre la source et l'absorbant. Les valeurs expérimentales de  $\delta$  pour les deux états de valence, par exemple pour  $\text{In}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$ , montrent que le changement  $\text{SnII} \rightarrow \text{SnIV}$  s'accompagne d'une diminution de  $N_{s_a}$  de l'ordre de 0,55 à 0,67 électron.

Nous vérifions, maintenant, ce résultat déduit des valeurs expérimentales en évaluant  $N_{s_a}$  à partir des structures électroniques calculées en liaisons fortes pour deux matériaux. Le premier,  $\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$ , est un matériau de structure spinelle dont les atomes d'étain sont tous sous la forme SnIV. Le second,  $\text{In}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$ , est un composé à valence mixte où SnII et SnIV ont des environnements atomiques différents. Les structures sont calculées en ajustant de manière empirique la position des niveaux atomiques. La position relative des niveaux de Sn par rapport à S se fait sur  $\text{In}_2\text{S}_3\alpha$ , en comparant la densité d'états au spectre de photoémission. Puis la position des niveaux de Sn est ajustée par rapports à la différence SnII - SnIV pour  $\text{In}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$ . Ces niveaux ainsi positionnés sont alors repris pour  $\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$ . Les résultats sont présentés dans le tableau II. Nous constatons que, pour un décalage

TABLEAU II. - Déplacements isomériques expérimentaux (en mm/s) et valeurs théoriques de  $N_{s_a}$  pour les composés de l'étain. Ces valeurs sont données pour des structures calculées avec les énergies atomiques de Sn correspondant à celles de Herman et Skimman (EHS) ou décalées de 1 eV (EHS-1 eV)

	$\text{In}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$ EHS	$\text{In}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$ EHS-1 eV	$\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$ EHS-1 eV
$\delta(\text{SnIV})$		1,19	1,10
$N_{s_a}(\text{SnIV})$	1,24	1,38	1,32
$\delta(\text{SnII})$		3,82	
$N_{s_a}(\text{SnII})$	1,93	1,93	

des niveaux de l'étain de 1 eV à partir des niveaux de Herman et Skillman [14], l'écart de  $N_{s_a}$  entre SnII et SnIV varie de 0,68 à 0,55 électron. Cet écart correspond bien aux valeurs annoncées à partir des  $\delta$  expérimentaux. De plus, pour SnIV, d'un matériau à l'autre,  $\delta$  expérimental est à peu près constant et il en est bien de même pour les valeurs théoriques de  $N_{s_a}$ . Les structures de bandes théoriques obtenues en liaisons fortes présentent donc l'information quantitative correcte sur le changement de valence.

## Conclusion

Cette étude montre que, même pour des structures cristallographiques complexes, un calcul de structure de bandes en liaisons fortes permet l'interprétation de l'évolution du déplacement isomérique. Dans certains cas, il est possible de dégager l'effet principal en construisant des modèles moléculaires. Les structures théoriques obtenues sont aussi suffisamment bonnes pour obtenir un ordre de grandeur de l'effet observé.

## Bibliographie

- [1] N.F. Mott, H. Jones, *The Theory of Metals and Alloys*, Oxford University Press, New York, 1936.
- [2] J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. 2, Mc Graw-Hill, New York, 1965.
- [3] W.A. Harrison, *Electronic Structure and Properties of Solids*, W.H. Freeman and Co., San Francisco, 1980.
- [4] C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 1951, 23, 69.
- [5] D.W. Bullet, *Solid State Physics*, 1980, 35.
- [6] J.C. Slater, G.F. Koster, *Phys. Rev.*, 1954, 94, 1498.
- [7] X. Wallart, J.P. Nys, G. Dalmai, I. Lefebvre, M. Lannoo, *Europhys. Lett.*, 1989, 10, 587.
- [8] I. Lefebvre, M. Lannoo, G. Allan, L. Martinage, *Phys. Rev. B*, 1988, 38, 8593.
- [9] G. Allan, M.G. De Backer, M. Lannoo, I. Lefebvre, *Europhys. Lett.*, 1990, 11, 49.
- [10] S.F. Sferco, G. Allan, I. Lefebvre, M. Lannoo, E. Bergignat, G. Hollinger, *Phys. Rev. B*, 1990, 42, 11232.
- [11] I. Lefebvre, M. Lannoo, J.C. Jumas, J. Fourcade, *Phys. Rev. B*, 1991, 44, 1004.
- [12] J.R. Morton, K.F. Preston, *J. Magn. Res.*, 1978, 30, 577.
- [13] J. Terra, D. Guenzburger, *Phys. Rev. B*, 1989, 39, 50.
- [14] F. Herman, S. Skillman, *Atomic Structure calculations*, Prentice-Hall, New-Jersey, 1963.