



**HAL**  
open science

**Contribution à l'étude des propriétés du phosphate de vanadyle. I - Localisation des molécules d'eau et conduction protonique dans VOPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O. II - Intercalation redox de ferrocène**

Anne Schneider

► **To cite this version:**

Anne Schneider. Contribution à l'étude des propriétés du phosphate de vanadyle. I - Localisation des molécules d'eau et conduction protonique dans VOPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O. II - Intercalation redox de ferrocène : III - Caractérisation d'une nouvelle phase réduite. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1987. Français. NNT : 1987BOR10608 . tel-00374010

**HAL Id: tel-00374010**

**<https://theses.hal.science/tel-00374010>**

Submitted on 7 Apr 2009

**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.

N° d'ordre : 150

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE TITRE DE

**DOCTEUR**

PAR

**Anne SCHNEIDER**

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DU PHOSPHATE DE VANADYLE**

- I - Localisation des molécules d'eau et conduction protonique dans  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- II - Intercalation redox de ferrocène
- III - Caractérisation d'une nouvelle phase partiellement réduite

*Soutenue le 20 octobre 1987, devant la Commission d'Examen :*

MM. P. HAGENMULLER .....	<i>Président.</i>
J. ÉTOURNEAU .....	} <i>Examineurs.</i>
G. VILLENEUVE .....	
D. BELTRAN-PORTER .....	
C. DELMAS .....	

*A Patrick,*

*A Marc et Philippe,*

*Témoignage de ma profonde affection*

*Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS de l'Université de BORDEAUX I sous la direction de Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER, puis de Monsieur le Professeur J. ETOURNEAU.*

*Je prie Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER d'accepter tous mes remerciements pour le grand honneur qu'il me fait en acceptant de présider le Jury de cette thèse.*

*Que Monsieur le Professeur J. ETOURNEAU veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'intérêt soutenu qu'il a porté à ce travail et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer.*

*Monsieur le Professeur D. BELTRAN, de l'Université de VALENCE, m'a accordé lors de ces séjours à BORDEAUX de fructueuses discussions. Qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma gratitude pour cette amicale collaboration.*

*Monsieur C. DELMAS, Directeur de Recherche au CNRS, a également accepté de juger ce travail. Je tiens à le remercier vivement pour les judicieux conseils qu'il m'a donnés tout au long de cette thèse.*

*Monsieur G. VILLENEUVE, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de BORDEAUX, a dirigé ce travail avec beaucoup de compétences et de disponibilité. Je tiens à le remercier sincèrement pour tout ce qu'il m'a apporté d'un point de vue scientifique et humain.*

Je tiens également à remercier le Professeur  
Y. DE JONGH du KAMMERLINGH ONNES Laboratory de LEIDEN, ainsi que  
les chercheurs de son groupe pour l'accueil chaleureux qu'ils  
m'ont réservé au sein de leur laboratoire.

Enfin, je remercie l'ensemble des chercheurs et techni-  
ciens du Laboratoire de Chimie du Solide pour leur amical sou-  
tien. Qu'il me soit permis en particulier d'exprimer toute ma  
gratitude à L. FOURNES pour la gentillesse avec laquelle il m'a  
initiée à la spectroscopie Mössbauer, à J.P. CHAMINADE qui m'a  
fait bénéficier de son expérience en chimie analytique et à  
F. CASTEX qui a contribué à la mise en forme de ce manuscrit. Je  
n'oublierai pas non plus J. VILLOT, E. MARQUESTAUT, J.M. DANCE,  
J.P. CAZORLA , B. LESTIENNE et M. DUPEYRON.

I N T R O D U C T I O N

---

## I N T R O D U C T I O N

---

Les composés dérivés du phosphate de vanadyle ont suscité depuis plus d'une décennie un intérêt constant dû à la diversité de leurs propriétés dans divers domaines de la Science des Matériaux.

Précurseurs des catalyseurs de l'oxydation ménagée d'hydrocarbures insaturés (par exemple butène en anhydride maléique), le phosphate de vanadyle et ses dérivés plus ou moins réduits ( $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ;  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ ;  $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$ ; espèces intermédiaires mal définies), apparaissent simultanément ou successivement lors des processus réactionnels (1-3). Au même moment, les recherches sur les matériaux conducteurs ioniques ou mixtes et sur les générateurs électrochimiques coïncidaient avec l'essor de la chimie d'intercalation. Le phosphate de vanadyle était impliqué dans ces recherches de par sa facilité à accueillir des molécules telles que  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , amines et autres bases de Lewis, composés organométalliques (métalocènes), bref, une vingtaine de composés d'intercalation signalés dans un brevet de la Société Exxon (4)

Simultanément la physique des interactions de basse dimensionalité connaissait un développement spectaculaire tant sur le plan théorique qu'expérimental (interactions magnétiques, con-

ducteurs monodimensionnels). Avant la "révolution" du début de 1987, nombreux étaient ceux qui pensaient que c'était la voie à explorer pour obtenir des supraconducteurs de  $T_c$  élevée. Les dérivés réduits du phosphate de vanadyle présentent des structures dans lesquelles les ions vanadyle  $VO^{2+}$  sont associés en dimères, chaînes régulières, doubles chaînes donnant lieu à d'intéressantes propriétés magnétiques (4-14).

Notre travail est divisé en trois parties : la première concerne le phosphate de vanadyle dihydraté  $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ , précurseur de tous les matériaux dérivés. Bien qu'étudiée intensivement, la localisation des molécules d'eau n'est pas connue avec certitude. Nous présentons la RMN des noyaux  $^1H$  et  $^{31}P$  qui permet de localiser les protons à basse température et d'étudier leur comportement dynamique.

Dans la deuxième partie, nous présentons les résultats de l'intercalation de ferrocène dans  $VOPO_4 \alpha$  et analysons les propriétés de la phase obtenue.

La dernière partie concerne la réduction partielle de  $VOPO_4 \cdot 2H_2O$  et la caractérisation de la phase obtenue pure qui apparaît transitoirement lors des processus de synthèse et de catalyse.

Ce travail a bénéficié de l'aide de la CEE sous la forme d'un contrat de jumelage entre Laboratoires français (LCS BORDEAUX ; EHICS, STRASBOURG), espagnols (Chimie Inorganique, VALENCIA et BILBAO) et hollandais (KAMMERLINGH ONNES, LEIDEN).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - BORDES E,  
Thèse d'Etat (1979), Paris
- (2) - BORDES E., COURTINE P.,  
J. Catal., 57, 236 (1979)
- (3) - BORDES E., COURTINE P., JOHNSON J.W.,  
J. Solid State Chem., 55, 270 (1984).
- (4) - JOHNSON, J.W.,  
United State Patent, 4, 376, 709 (1983).
- (5) - ERRAGH A.,  
Thèse d'Etat (1979), Paris
- (6) - VILLENEUVE G., ERRAGH A., BELTRAN D., DRILLON M.,  
HAGENMULLER P.,  
Mat. Res. Bull., 21, 621 (1986)
- (7) - VILLENEUVE G., AMOROS P., BELTRAN D., DRILLON M.  
NATO ASIES SERIES "Organic and Inorganic Low Dimensional  
Crystalline Materials"(à paraître).
- (8) - ERRAGH A., DARRIET J., VILLENEUVE G., CHAMINADE J.P.,  
Rev. Chim. Min. (à paraître).
- (9) - JOHNSTON D.C., JOHNSON J.W.,  
J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1721 (1985).
- (10) - JOHNSON J.W., JOHNSTON D.C., JACOBSON A.J., BRODY J.B.,  
J. Am. Chem. Soc., 106, 8123 (1984).
- (11) - LEONOWICZ M.E., JOHNSON J.W., BRODY J.F., SHANNON H.F.,  
NEWSAM, J.M.,  
J. Solid State Chem., 56, 370 (1985).
- (12) - TORARDI C.C., CALABRESE J.C.,  
Inorg. Chem., 23, 1308 (1984).
- (13) - LINDE S.A., GORBUSOVA E. Yu. LAVROV A.L., KUNSETSOV V.G.,  
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 224, 1411 (1979).
- (14) - GORBUSOVA, E. Yu, LAVROV A.L., KUNSETSOV V.G.,  
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 24, 188 (1979).

CHAPITRE I

ETUDE DE LA LOCALISATION DES PROTONS ET DE LA DYNAMIQUE  
DES MOLECULES D'EAU DANS  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se déshydrate de manière topotactique en deux étapes qui conduisent respectivement au monohydrate  $\text{VOPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  puis à la variété anhydre  $\text{VOPO}_4^{\alpha_{\text{II}}}$  (1 5 ). L'existence de ces deux stades de déshydratation indique la différenciation entre deux types de molécules d'eau rattachées par des liaisons de force et de nature différentes aux strates  $(\text{VOPO}_4)_\infty$ .

Différentes études structurales ont été consacrées à ce composé, (diffraction X sur monocristal (2), diffraction neutronique sur poudre (7), spectroscopie infra-rouge (6, 8, 9)), mais les résultats obtenus sont imprécis et parfois même contradictoires (7, 8) quant à la localisation des atomes d'hydrogène, en particulier de ceux appartenant à la molécule d'eau la moins liée au réseau ionocovalent.

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) nous a semblé être particulièrement adaptée pour compléter la détermination structurale de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  car elle permet d'accéder à des données statiques (molécules d'eau "figées" à basse température) et dynamiques (réorientation des molécules d'eau, mobiles entre feuillets  $(\text{VOPO}_4)_\infty$  à plus haute température). De plus, dans ce composé, l'étude RMN peut porter sélectivement sur deux types de noyaux très sensibles  $^1\text{H}$  ( $I = 1/2$ ) et  $^{31}\text{P}$  ( $I = 1/2$ ). On pourra donc visualiser soit directement, soit indirectement les molécules d'eau et leurs mouvements.

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons rappeler la structure des principales phases  $\text{VOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  avec  $(n=0,1,2)$ . La seconde partie sera consacrée aux techniques de synthèse et de caractérisation de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Enfin, nous décrirons la technique d'obtention des spectres RMN. Ces spectres seront analysés en fonction de différentes hypothèses structurales et des mécanismes de réorientation des molécules d'eau envisageables.

### I-1- STRUCTURE CRISTALLINE DES PHASES $\text{VOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (avec $n = 0,1,2$ )

#### I-1-1- Variétés anhydres

$\text{VOPO}_4$  anhydre existe sous cinq variétés allotropiques dont nous allons rappeler la structure. Nous allons particulièrement développer celle de  $\text{VOPO}_4^{\alpha_{\text{II}}}$  dont découle celle de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

#### \* $\text{VOPO}_4^{\alpha}$

$\text{VOPO}_4^{\alpha_{\text{II}}}$  a été le premier de ces composés historiquement décrit (1).

Sa structure pressentie par LADWIG (1) a été déterminée par diffraction X sur monocristal par JORDAN et CALVO (3). Il cristallise dans le système quadratique (groupe d'espace  $P_{4/n}$ ) avec les paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 6,014 \text{ (7) } \overset{\circ}{\text{Å}} \\ c &= 4,434 \text{ (2) } \overset{\circ}{\text{Å}} \end{aligned}$$

Une construction schématisée de cet édifice cristallin peut être obtenue à partir de motifs pyramidaux à base carrée  $\text{VO}_5$  et de groupements tétraédriques  $\text{PO}_4$  :

- dans le plan  $\vec{ab}$ , ces deux motifs s'assemblent en feuillets infinis  $(\text{VOPO}_4)_\infty$ , les pyramides  $\text{VO}_5$  partageant leurs quatre oxygènes du plan de base avec quatre groupements  $\text{PO}_4$ . Chaque  $\text{PO}_4$  se trouve ainsi lié à quatre groupements  $\text{VO}_5$  (Fig. 1-a),

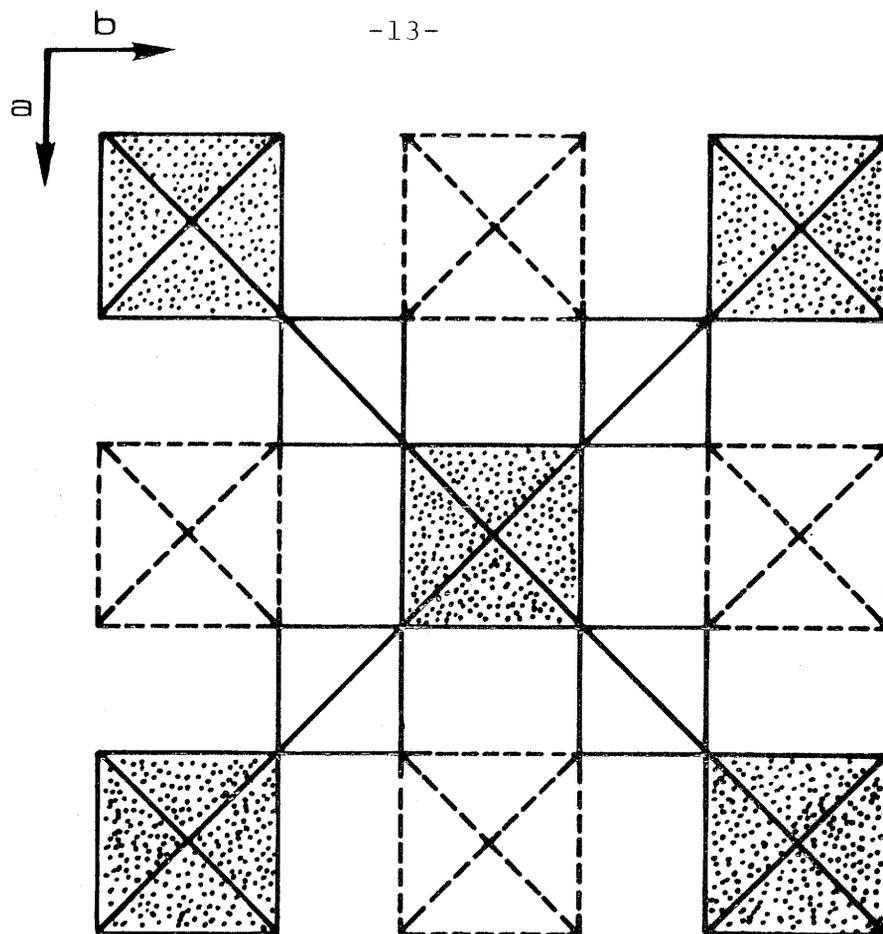
- dans la direction  $\vec{c}$ , la cohésion entre feuillets est assurée par une liaison entre oxygènes axiaux des groupements  $\text{VO}_5$  d'une strate et atomes de vanadium de la strate adjacente (Fig. 1-b).

Une autre façon de concevoir cette structure introduit celle des variétés hydratées ; on considère que le polyèdre de coordination du vanadium est un octaèdre quasi-régulier formé de six oxygènes (Fig. 2-a) :

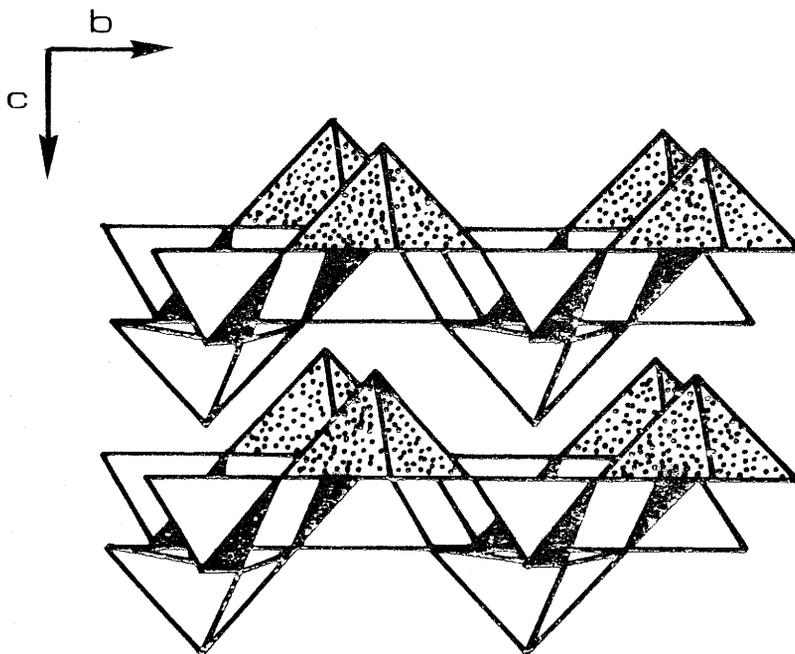
- les quatre oxygènes équatoriaux sont mis en commun avec des tétraèdres  $\text{PO}_4$  et cette association forme des strates infinies dans le plan  $\vec{ab}$  (Fig. 2-b)

- les deux atomes d'oxygène axiaux sont partagés entre groupements  $\text{VO}_6$  appartenant à des strates adjacentes (Fig. 2-b).

Dans ce modèle, l'atome de vanadium n'est pas au centre de son polyèdre de coordination (3). Son déplacement vers un des sommets de l'octaèdre donne naissance à une alternance de liaisons oxygène-vanadium courtes et longues (respectivement 1,580 (11) Å et 2,853 (11) Å) le long de la direction  $\vec{c}$  :

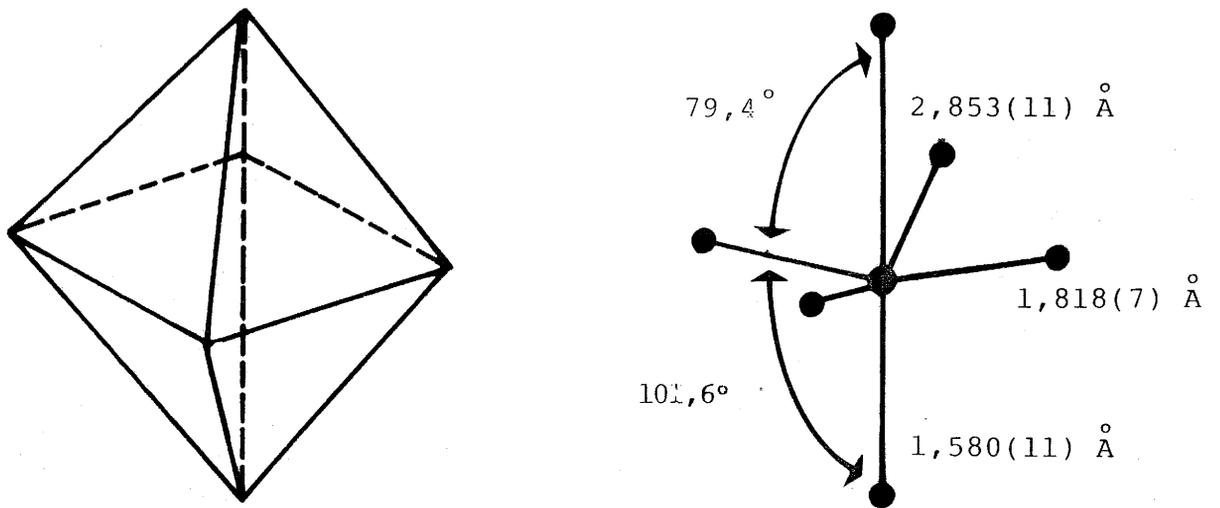


a) Schématisation d'un plan  $\vec{ab}$ .

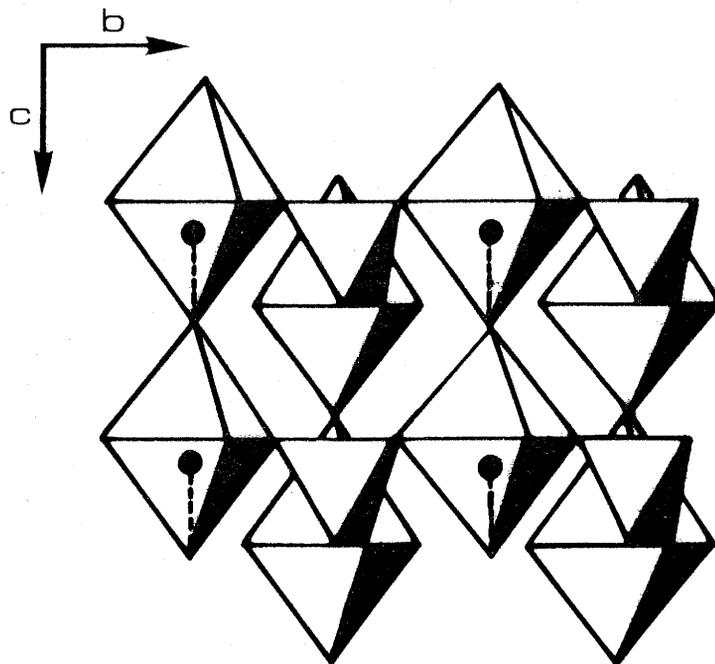


b) Deux strates vues suivant  $\vec{b}$ .

Fig. 1 - Schématisation de la structure de  $\text{VOPO}_4^{\alpha}_{\text{II}}$  à partir de motifs  $\text{VO}_5$  et  $\text{PO}_4$ .



a) un octaèdre  $\text{VO}_6$  (d'après réf. 9).



b) deux strates vues suivant  $\vec{b}$ .

Fig. 2 - Schématisation de la structure de  $\text{VOPO}_4^{\alpha_{\text{II}}}$  à partir de motifs  $\text{VO}_6$  et  $\text{PO}_4$ .

- les distances V-O courtes sont caractéristiques de liaisons vanadium-oxygène à caractère  $\pi$  (10)

- les distances V-O longues sont supérieures à la somme des rayons ioniques des deux atomes mis en jeu (1,97 Å (11)). VOPO<sub>4</sub> <sup>$\alpha$</sup> <sub>II</sub> aura donc tendance à échanger ces liaisons faibles contre des liaisons entre l'atome de vanadium et un ligand à caractère base de Lewis (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> ...) (cf. : chapitre II).

Une seconde variété, VOPO<sub>4</sub> <sup>$\alpha$</sup> <sub>I</sub> a été annoncée par BORDES (4). Elle cristallise également dans le système quadratique (groupe d'espace P<sub>4/n</sub>) mais avec des paramètres distincts de ceux publiés pour VOPO<sub>4</sub> <sup>$\alpha$</sup> <sub>II</sub> :

$$a = 6,20 \text{ \AA}$$

$$c = 4,11 \text{ \AA}$$

Ce polymorphisme a été attribué par TACHEZ (6) à un déplacement différencié de l'atome de vanadium le long de l'axe  $\vec{c}$ , par rapport au centre de son polyèdre de coordination (Fig. 3) :

- vers les atomes de phosphore de la strate considérée pour la variété  $\alpha$ <sub>I</sub>

- en sens opposé pour la variété de  $\alpha$ <sub>II</sub>.

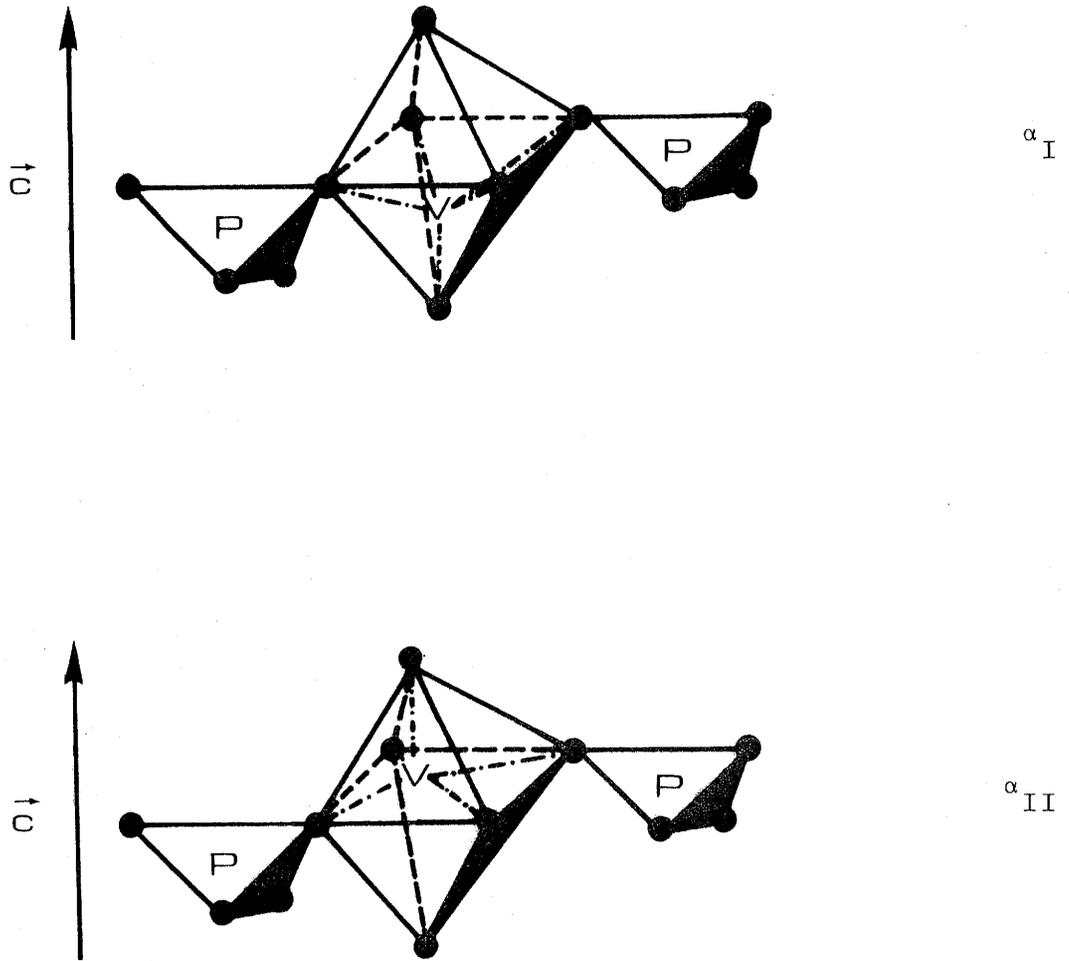


Fig. 3 - Déplacement différencié de l'atome de vanadium dans les variétés  $\text{VOPO}_4^{\alpha_{\text{I}}}$  et  $\text{VOPO}_4^{\alpha_{\text{II}}}$  (d'après réf. 6).

\*  $\text{VOPO}_4^\beta$

La structure de ce composé (4, 12 à 14) dérive de celle de  $\text{VOPO}_4^{\alpha_{\text{II}}}$  par rotation de  $90^\circ$  des tétraèdres  $\text{PO}_4$  dans une strate  $(\text{VOPO}_4)_\infty$  sur deux (Fig. 4).

Il cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace Pnma) avec les paramètres suivants (12) :

$$a = 7,770 \text{ (3) } \overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$b = 6,143 \text{ (3) } \overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$c = 6,965 \text{ (3) } \overset{\circ}{\text{Å}}$$

\*  $\text{VOPO}_4^\delta$  et  $\text{VOPO}_4^\gamma$

Ces deux nouvelles variétés allotropiques ont été annoncées récemment par BORDES (14) à partir de mesures d'analyse thermique différentielle, mais à notre connaissance, aucune donnée structurale n'a encore été publiée sur ces deux composés.

I-1-2- Monohydrate

Le phosphate de vanadyle monohydraté,  $\text{VOPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , apparaît en tant qu'intermédiaire lors de la déshydratation topotactique de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1, 4, 7, 14 à 16).

Ce composé est très instable et la détermination de sa structure cristalline n'a jamais été publiée. Toutefois des études par diffraction X sur poudre (1,4) ont montré que sa structure

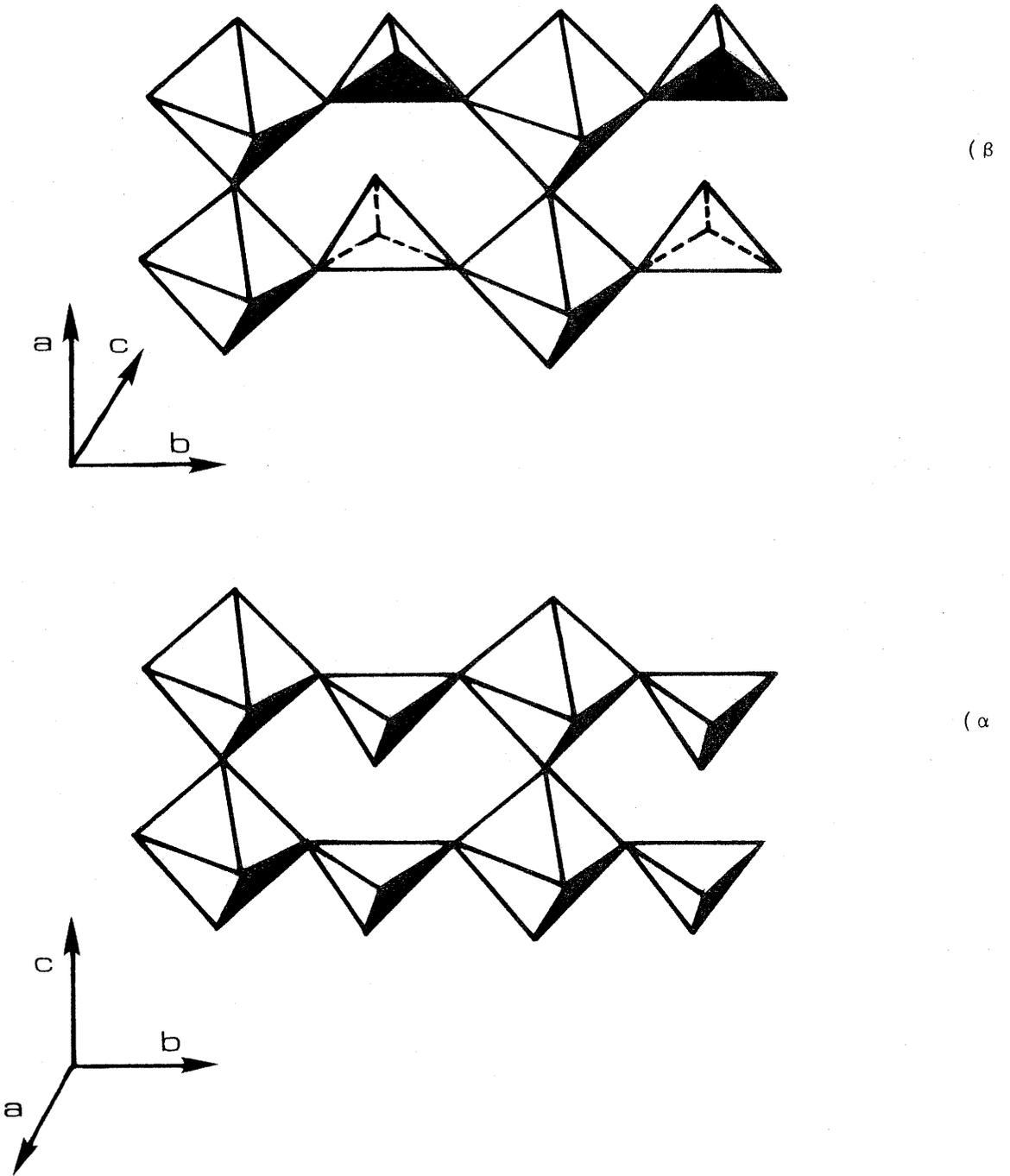


Fig. 4 - Polymorphisme  $\alpha/\beta$  dans  $\text{VOPO}_4$  vu suivant  $\vec{b}$  (d'après réf. 4 ).

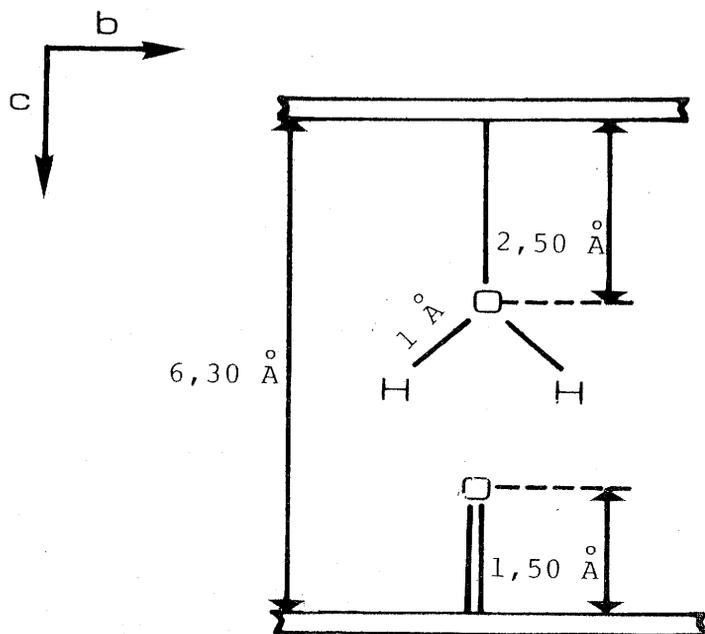
dérive directement de celle de  $\text{VOPO}_4^{\alpha_{\text{II}}}$  par substitution de la liaison V-O longue par une coordination entre atome de vanadium et molécule d'eau (Fig. 5-a). La structure des feuillettes  $(\text{VOPO}_4)_{\infty}$  n'est pas altérée et la maille cristalline garde une géométrie quadratique avec un paramètre  $a = 6,202 \text{ \AA}$  comparable à celui de  $\text{VOPO}_4^{\alpha_{\text{II}}}$  ( $a = 6,014 \text{ \AA}$ ). Parallèlement, le paramètre  $c$  évolue de  $4,434 \text{ \AA}$  dans  $\text{VOPO}_4^{\alpha_{\text{II}}}$  à  $6,300 \text{ \AA}$  dans le  $\text{VOPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Cet accroissement de  $c$  est compatible avec une localisation des molécules d'eau en trans des liaisons vanadium-oxygène apicales courtes des feuillettes (Fig. 5-b).

### I-1-3- Dihydrate

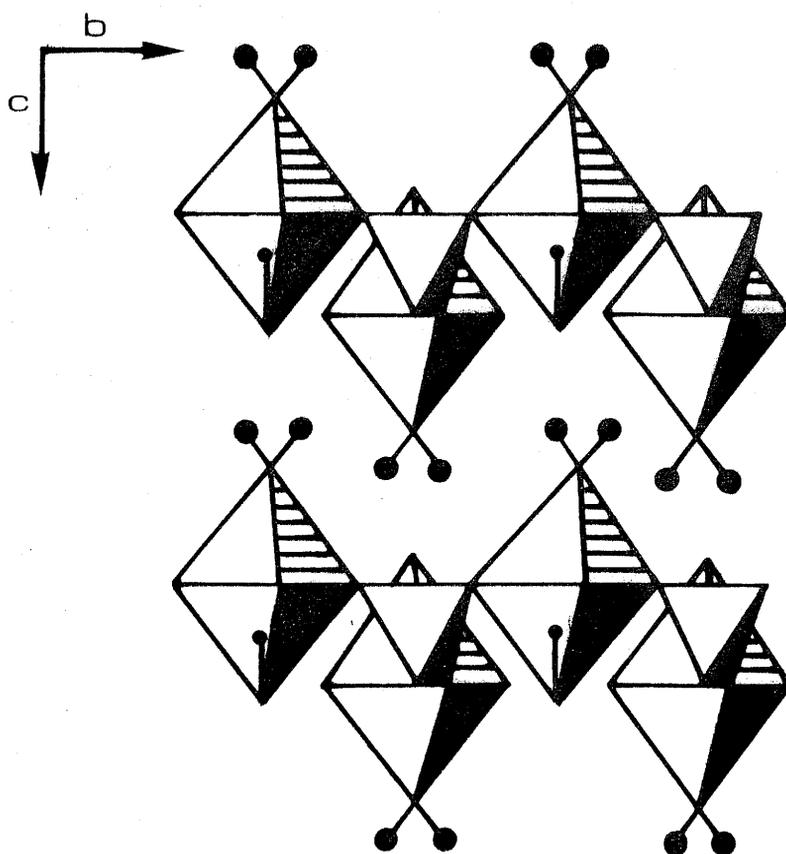
$\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  est la variété hydratée stable de  $\text{VOPO}_4^{\alpha_{\text{II}}}$  (à température ambiante). Sa structure pressentie par LADWIG (1) a été déterminée par diffraction X sur monocristal par TIETZE (2). Comme celle de  $\text{VOPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , elle dérive directement de celle de  $\text{VOPO}_4^{\alpha_{\text{II}}}$  avec conservation des strates  $(\text{VOPO}_4)_{\infty}$  et d'une symétrie quadratique. Le paramètre  $a$  garde la valeur  $6,202$  (1)  $\text{ \AA}$  mise en évidence pour  $\text{VOPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tandis que le paramètre  $c$  augmente de  $6,30 \text{ \AA}$  dans le monohydrate à  $7,410$  (1)  $\text{ \AA}$  dans le dihydrate.

TIETZE (2) a précisé les positions des atomes de phosphore, de vanadium et d'oxygène des strates  $(\text{VOPO}_4)_{\infty}$ , ainsi que celle de l'oxygène de chacune des deux molécules d'eau :

- le premier est localisé en trans de la liaison v-o axiale courte. Il appartient à une molécule d'eau, coordonnée au vanadium, que nous noterons conventionnellement  $\text{H}_2\text{O}$  (A), déjà rencontrée dans le monohydrate,



a) Distances caractéristiques.



b) Schématisation.

Fig. 5 - Espace interfoliaire de  $\text{VOPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  vu suivant  $\vec{b}$ .

- le second se situe entre strates  $(VOPO_4)_\infty$  à hauteur des atomes de phosphore (Fig. 6). La molécule d'eau à laquelle il appartient,  $H_2O$  (B), est liée au réseau ionocovalent par des liaisons hydrogènes.

Une étude par diffraction neutronique de  $VOPO_4 \cdot 2H_2O$  a été publiée par TACHEZ et al. (7). Les positions atomiques proposées pour les deutérons des molécules d'eau lourde homologues de  $H_2O$  (A) et  $H_2O$  (B) ont permis de déterminer l'orientation des axes interprotoniques de ces deux types d'eau (Fig. 6a) :

-  $H_2O$  (A) a son axe proton-proton parallèle au plan des strates  $(VOPO_4)_\infty$ ,

- les positions proposées pour les deutérons de  $D_2O$  (B), homologue de  $H_2O$  (B) indiquent une orientation de l'axe interprotonique perpendiculaire aux strates  $(VOPO_4)_\infty$ . Toutefois, ces positions conduisent à des distances entre les atomes d'oxygène et de deutérium incohérentes ( $0,69 \overset{\circ}{\text{Å}}$ ). Cette orientation reste donc sujette à caution

R'KHA et al. (8) ont étudié par spectroscopie infra-rouge des films colloïdaux de  $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ . Leurs résultats suggèrent la même orientation que celle proposée par TACHEZ (7) pour  $H_2O$  (A). Par contre,  $H_2O$  (B) semble aligner une de ses liaisons suivant l'axe  $\vec{c}$ , ce qui est incompatible avec les conclusions de TACHEZ (7) (Fig. 6-b). Parallèlement, ces auteurs ont mis en évidence des liaisons PO-H.

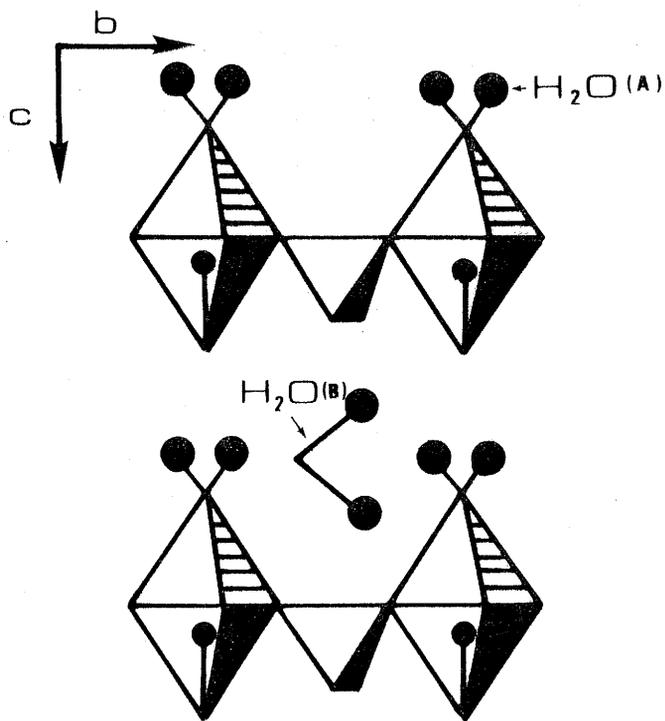
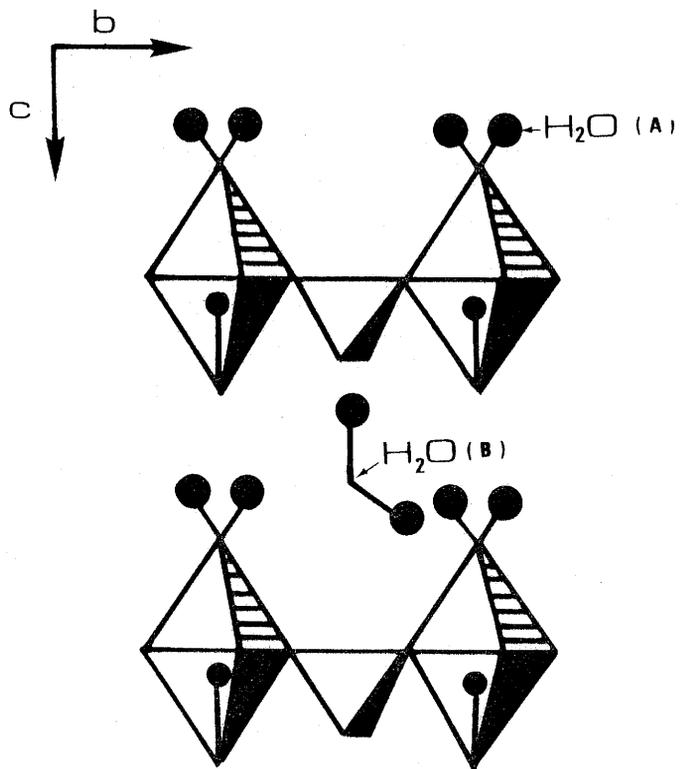


Fig. 6 - Schématisation de l'espace interfoliaire de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  vu suivant  $\vec{b}$  :

a) d'après R'KHA (7)

b) d'après TACHEZ (8).

Enfin, dans un travail très récent, CASAN et al. (9), ont mis en évidence, par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier, des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  coexistant avec des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

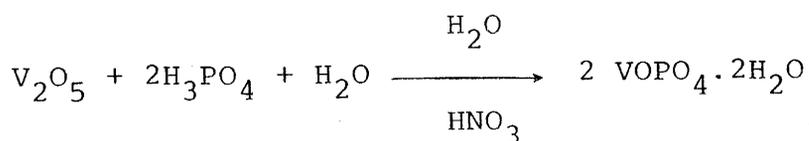
La structure de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a donc fait l'objet de nombreux articles sans que la localisation des molécules d'eau soit résolue sans ambiguïté. En outre, il semble évident que des molécules aussi faiblement liées ne sont pas statiques dans la structure ; pourtant, nous ne disposons d'aucun renseignement relatif à leur dynamique.

## I-2- TECHNIQUES D'OBTENTION ET DE CARACTERISATION DE $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

### I-2-1- Obtention

Le phosphate de vanadyle dihydraté est obtenu en faisant réagir de l'acide phosphorique sur de l'hémipentoxyde de vanadium  $\text{V}_2\text{O}_5$  en solution aqueuse.

La présence d'un agent oxydant tel que l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  permet de minimiser la réduction partielle des ions  $\text{V}^{5+}$  en ions  $\text{V}^{4+}$  (1) :



\* Produits de départ

L'hémipentoxyde  $V_2O_5$  est un produit commercial JONHSON-MATTHEY - grade 1 - contenant moins de 10 ppm d'impuretés. Il a été employé sans traitement préalable.

Les autres composés, réactifs et solvants de rinçage, sont des produits PROLABO.

NORMAPUR	}	Acide phosphorique (85 %)
		Acide nitrique (70 %)
RECTAPUR	}	Acétone (pureté 99,5 %)
		Ether (pureté 99,8 %)

\* Mode opératoire

Nous avons employé une technique dérivée de celle de LADWIG (1, 8). La poudre orange de  $V_2O_5$  (1,82 g - 10 mM) est introduite par petites fractions dans un réacteur contenant un mélange d'acide phosphorique (10 cm<sup>3</sup>, 150 mM), d'acide nitrique (15 cm<sup>3</sup>) et d'eau distillée (43 cm<sup>3</sup>) préalablement porté à reflux. Le reflux est maintenu jusqu'à ce que la solution orange vif en début de réaction ait viré au jaune vif (environ une heure). La préparation est alors filtrée à chaud sur büchner. La poudre jaune recueillie est rincée rapidement à l'eau distillée tiède (200 cm<sup>3</sup>) puis à l'acétone (30 cm<sup>3</sup>).

## I-2-2- Caractérisation

### \* Diffraction X

Les spectres de poudre ont été obtenus grâce à un diffractomètre PHILIPS travaillant avec une anticathode de cuivre dont la raie  $K_{\alpha}$  est sélectionnée avec un monochromateur. La position des raies sur le diagramme de diffraction est étalonnée grâce à un échantillon interne de silicium dont le réseau, de symétrie cubique, a un paramètre  $a$  connu avec une grande précision ( $a = 5,4301 \text{ \AA}$ ). L'indexation des raies du spectre conduit à des paramètres cristallographiques que l'on affine par la méthode des moindres carrés.

Un diffractogramme caractéristique de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  est présenté Figure 7. Les paramètres  $a = 6,232(3) \text{ \AA}$  et  $c = 7,441(3) \text{ \AA}$  qui permettent d'indexer toutes les raies (Tableau 1) sont en accord avec ceux proposés dans la littérature (1, 2, 4, 18).

### \* Analyse thermogravimétrique

Nous avons enregistré l'évolution thermique du poids de nos échantillons avec une balance SETARAM mbt 10-8 sous courant d'argon U préalablement desséché par un passage dans une colonne mixte  $\text{P}_2\text{O}_5$ /tamis moléculaire. La montée jusqu'à  $350^\circ\text{C}$  s'effectue à raison de  $80^\circ\text{C}$  par heure.

La perte de poids est de  $18,20 \pm 0,05 \text{ mg}$  (soit  $1,01 \pm 0,03 \text{ mM}$  d' $\text{H}_2\text{O}$ ) pour 100 mg de produit de départ. Le produit final de réaction étant du  $\text{VOPO}_4^{\alpha_{\text{II}}}$ , elle correspond au départ de  $2 \pm 0,06$  molécules d'eau par groupement ( $\text{VOPO}_4$ ).

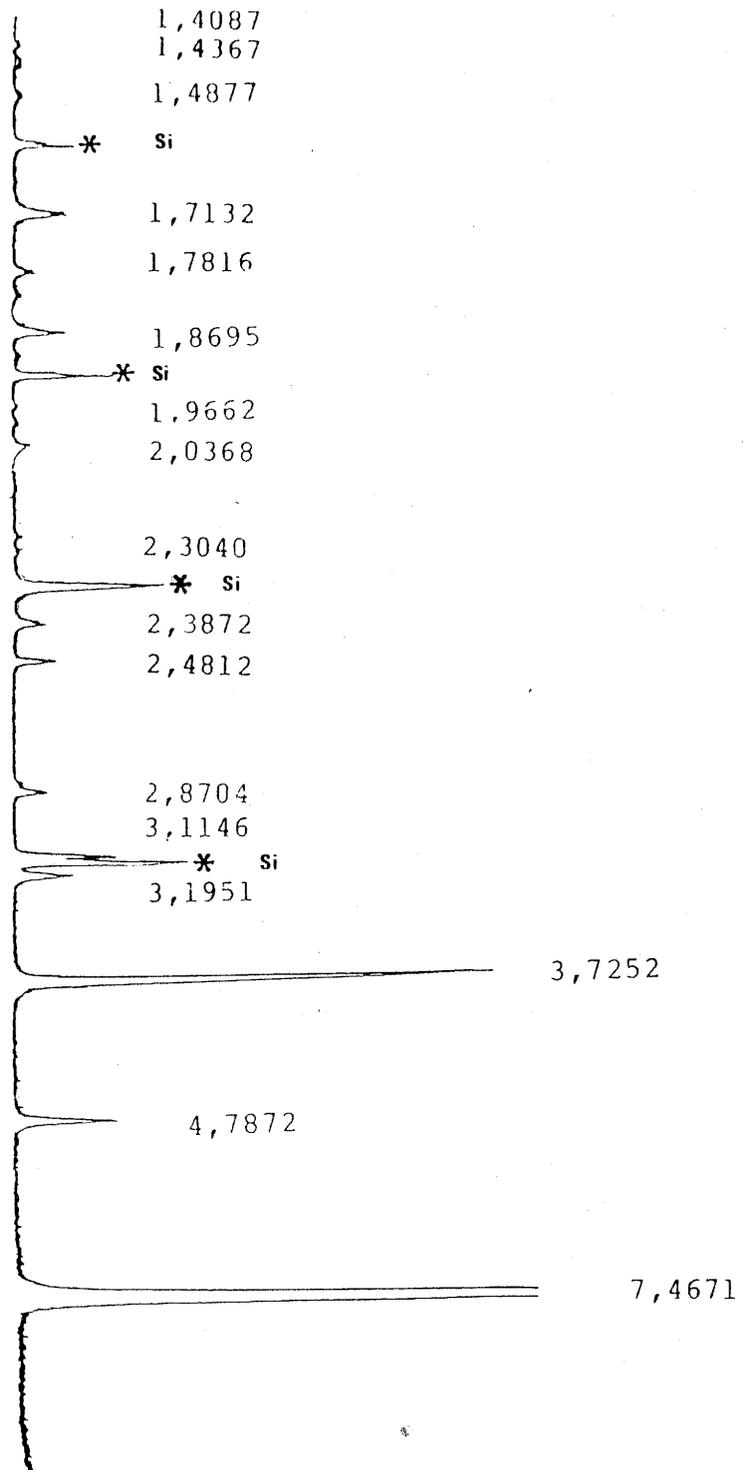


Fig. 7 - Diffractogramme X de poudre de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (étalonné au silicium).

TABLEAU 1

Indexation des raies de diffraction X  
de spectre de poudre de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$d_{\text{obs}}$	h k l	$d_{\text{calc.}}$	I %
7,4671	0 0 1	7,4407	100
4,7872	1 0 1	4,7775	12
3,7252	0 0 2	3,7203	65
3,1951	1 0 2	3,1944	7
3,1146	2 0 0	3,1158	14
2,8704	2 0 1	2,8740	6
2,4812	0 0 3	2,4802	7
2,3872	2 0 2	2,3887	5
2,3040	0 1 3	2,3004	2
2,0368	3 0 1	2,0007	2
1,9662	3 1 0	1,9706	1
1,8695	0 0 4	1,8606	8
1,7816	0 1 4	1,7824	3
1,7132	1 1 4	1,7137	8
1,4877	0 0 5	1,4881	1
1,4367	0 4 2	1,4370	2
1,4087	1 1 5	1,4099	1

$$a = 6,232 \pm 0,003$$

$$c = 7,441 \pm 0,003$$

$$R = 0.003$$

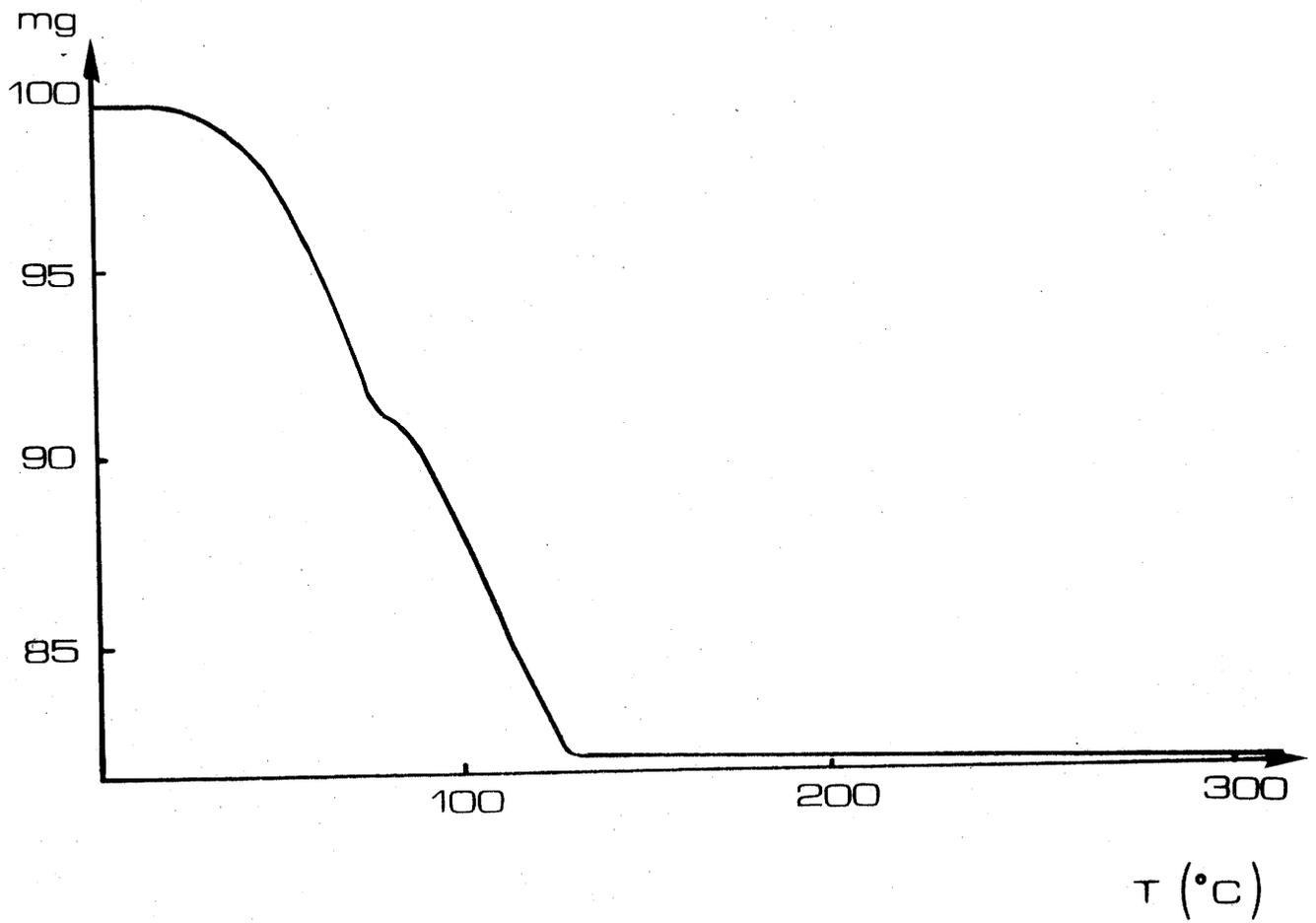


Fig. 8 - Analyse thermogravimétrique de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ramenée à 100 mg de produit de départ).

Cette perte se fait en deux étapes qui correspondent aux départs successifs de  $H_2O$  (B), molécule uniquement retenue par des liaisons hydrogène entre 30 et 83°C, puis de  $H_2O$ (A), molécule qui appartient au polyèdre de coordination des atomes de vanadium, plus difficile à chasser et dont le départ s'effectue entre 83 et 310°C (Fig. 8).

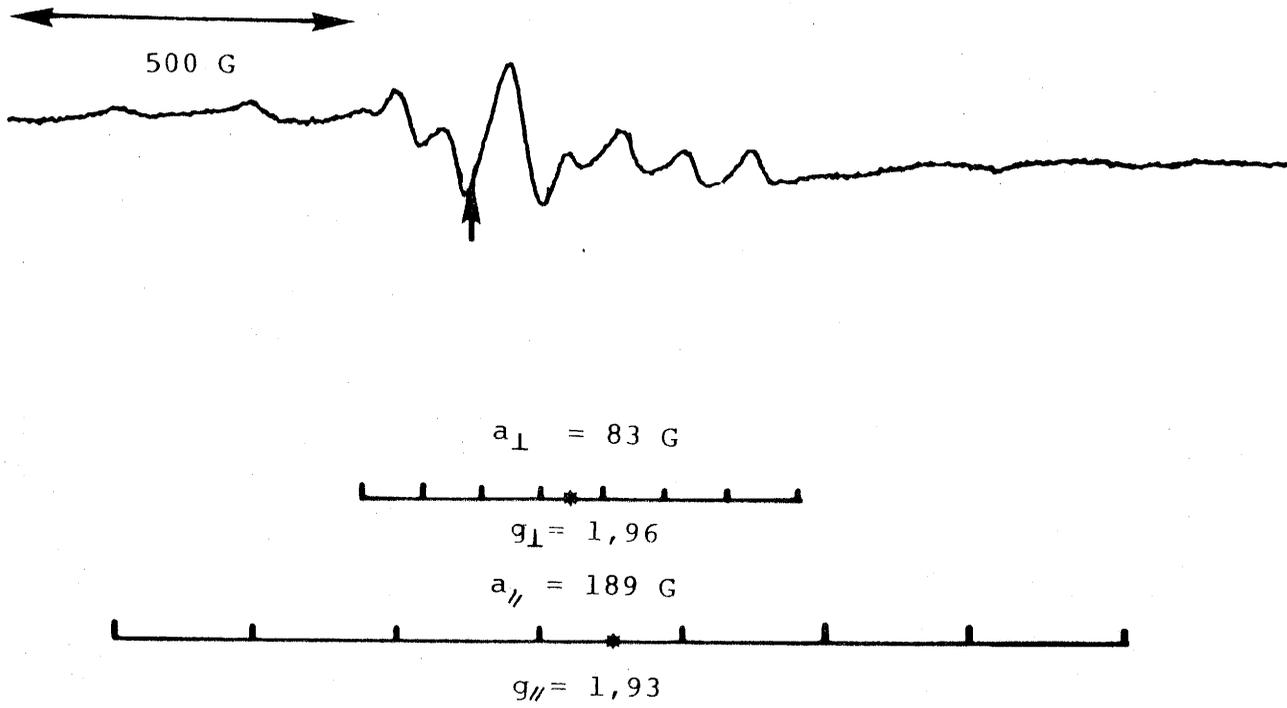
Il convient de noter que le produit final de déshydratation,  $VOPO_4^{\alpha_{II}}$ , reprend spontanément deux molécules d'eau par groupement ( $VOPO_4$ ) lorsqu'il est maintenu à l'air et à température ambiante, sans qu'il soit possible de mettre en évidence de stade d'hydratation intermédiaire.

#### \* Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

Les spectres RPE ont été enregistrés sur un spectromètre BRUCKER ER 200 H travaillant en bande X, dans une cavité de type TE 102. Les mesures de fréquence sont effectuées à l'aide d'un fréquencesmètre HEWLETT-PACKARD 5342 A tandis que le champ magnétique, piloté par une sonde à effet Hall, est évalué grâce à un gaussmètre BRUCKER BNM 200. Les spectres peuvent parallèlement être étalonnés grâce au signal du DPPH, radical organique dont le facteur  $g$  est connu avec une grande précision ( $g_{DPPH} = 2,0036$ ).

En présence de défauts paramagnétiques  $V^{4+}$ ,  $VOPO_4 \cdot 2H_2O$  donne un signal hyperfin caractéristique d'un ion vanadyle en symétrie axiale (10, 18, 19) (Fig. 9-a):

a) Partiellement réduit.



b) Sans réduction parasite.

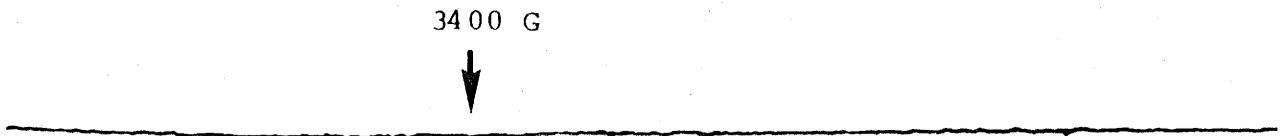


Fig. 9 - Spectres RPE de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

$\nu = 9,792 \text{ GHz}$

$$g_{\parallel} = 1,93$$

$$g_{\perp} = 1,96$$

$$a_{\parallel} = 189 \text{ G}$$

$$a_{\perp} = 83 \text{ G}$$

avec  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$  composantes du tenseur  $\vec{g}$ , facteur de Landé

$a_{\parallel}$ ,  $a_{\perp}$  composantes du tenseur de couplage hyperfin  $\vec{a}$ .

Par contre, en l'absence d'impuretés  $V^{4+}$ ,  $VOPO_4 \cdot 2H_2O$  étant diamagnétique, aucun signal RPE se sera détectable (Fig. 9-b).

#### \* Conclusion

La méthode de préparation que nous avons choisie permet d'obtenir du  $VOPO_4 \cdot 2H_2O$  satisfaisant d'un point de vue structure et contenant bien les deux molécules d'eau d'hydratation attendues.

Toutefois en fonction du temps de reflux et d'un certain vieillissement du produit, il peut apparaître des défauts  $V^{4+}$ .

Seuls les échantillons fraîchement préparés et ne contenant pas d'impuretés paramagnétiques détectables ont été employés lors de l'étude RMN.

### I-3- ETUDE RMN DE VOPO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O

En annexes I et II sont rappelés brièvement les principes de la RMN à transformée de Fourier et de la séquence d'impulsions d'écho-solide que nous avons utilisée.

L'annexe III est consacrée à l'analyse des interactions qui régissent la forme des signaux RMN quand on étudie des composés solides.

Les notations employées dans ce chapitre se réfèrent à ces trois parties annexes.

#### I-3-1- Appareillage et conditions d'enregistrement des spectres

Nous avons utilisé un appareil de RMN à transformée de Fourier BRUCKER MSL 200.

Nous avons sélectionné une tête, c'est-à-dire un ensemble cavité-bobine réceptrice, accordable aux fréquences de Larmor (annexe I) du  $^1\text{H}$  comme du  $^{31}\text{P}$  afin de pouvoir travailler indifféremment sur ces deux noyaux ( $\nu_{\text{O}}^{\text{H}} = 200, 122 \text{ MHz}$ ,  $\nu_{\text{O}}^{\text{P}} = 80,962 \text{ MHz}$  à  $H_0 = 4,28 \text{ T}$ ). Parallèlement, pour chaque noyau et donc chaque fréquence nous avons optimisé le préamplificateur de réception et l'amplificateur d'émission du signal.

La température d'observation peut être réglée à  $\pm 1 \text{ K}$  par circulation d'air comprimé chaud au delà de 293 K ou par vaporisation d'azote liquide en deçà de cette valeur.

Sur ce type d'appareillage, l'obtention d'un signal de qualité repose sur le nombre d'accumulations  $N$ , la largeur spectrale explorée et le type de séquence d'impulsions employée (20):

. Plus  $N$  est grand et plus la résolution est bonne, mais augmenter  $N$  revient à augmenter le temps d'expérimentation. Pour notre échantillon,  $N = 1024$  est un bon compromis,

. Nous avons utilisé une bande passante relativement large (500 kHz),

. Nous avons utilisé une séquence d'écho-solide pour étudier les noyaux  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  afin de nous affranchir du problème du temps mort. Pour les deux noyaux, le maximum de l'écho correspond aux mêmes durées caractéristiques :

$D_1$ , longueur d'impulsion =  $2\mu\text{s}$

$D_6$ , délai entre les deux impulsions de la séquence =  $12\mu\text{s}$

$D_7$ , délai entre la seconde impulsion et la prise de données =  $12\mu\text{s}$

$D_0$ , délai entre les deux impulsions = 30 s

### I-3-2- RMN du proton

#### I-3-2-1- Résultats expérimentaux

Nous avons enregistré l'évolution thermique du signal RMN des protons contenus dans un échantillon polycristallin de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entre 130 et 380 K. Les spectres les plus caractéristiques sont présentés aux Figures 10, 11 et 12.

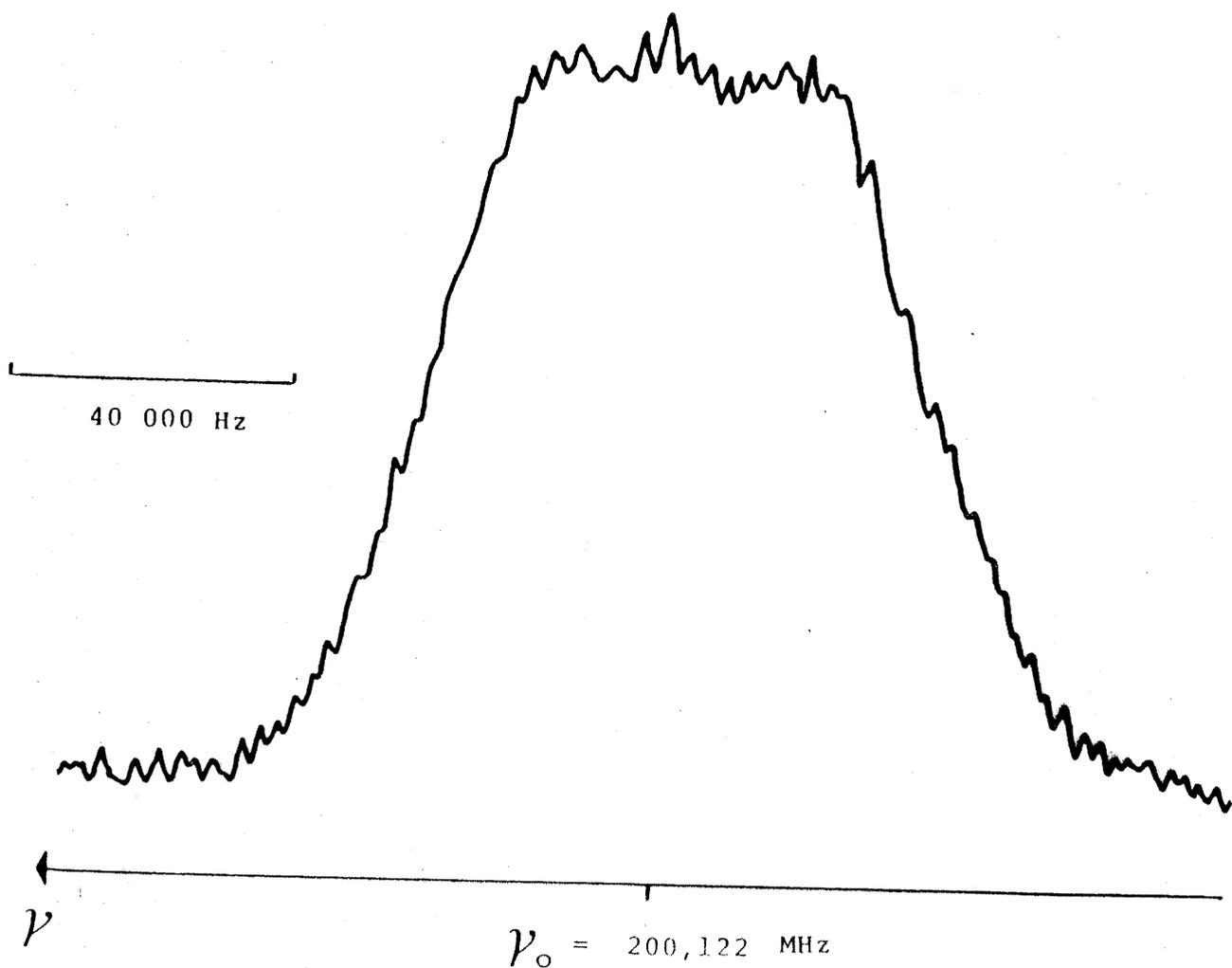


Fig. 10 - Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  à 130 K.

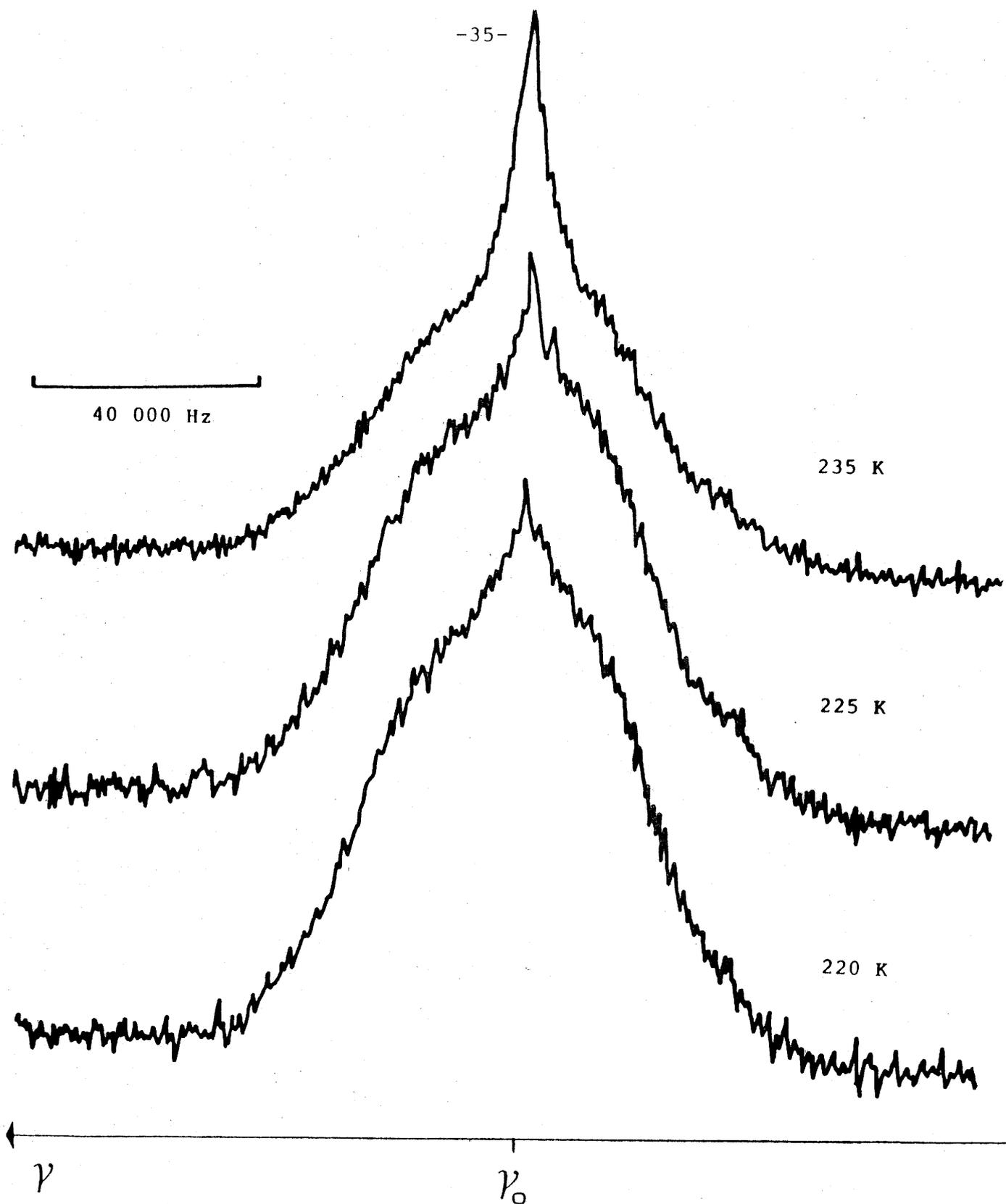


Fig. 11 - Evolution thermique des spectres RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entre 130 et 235 K.

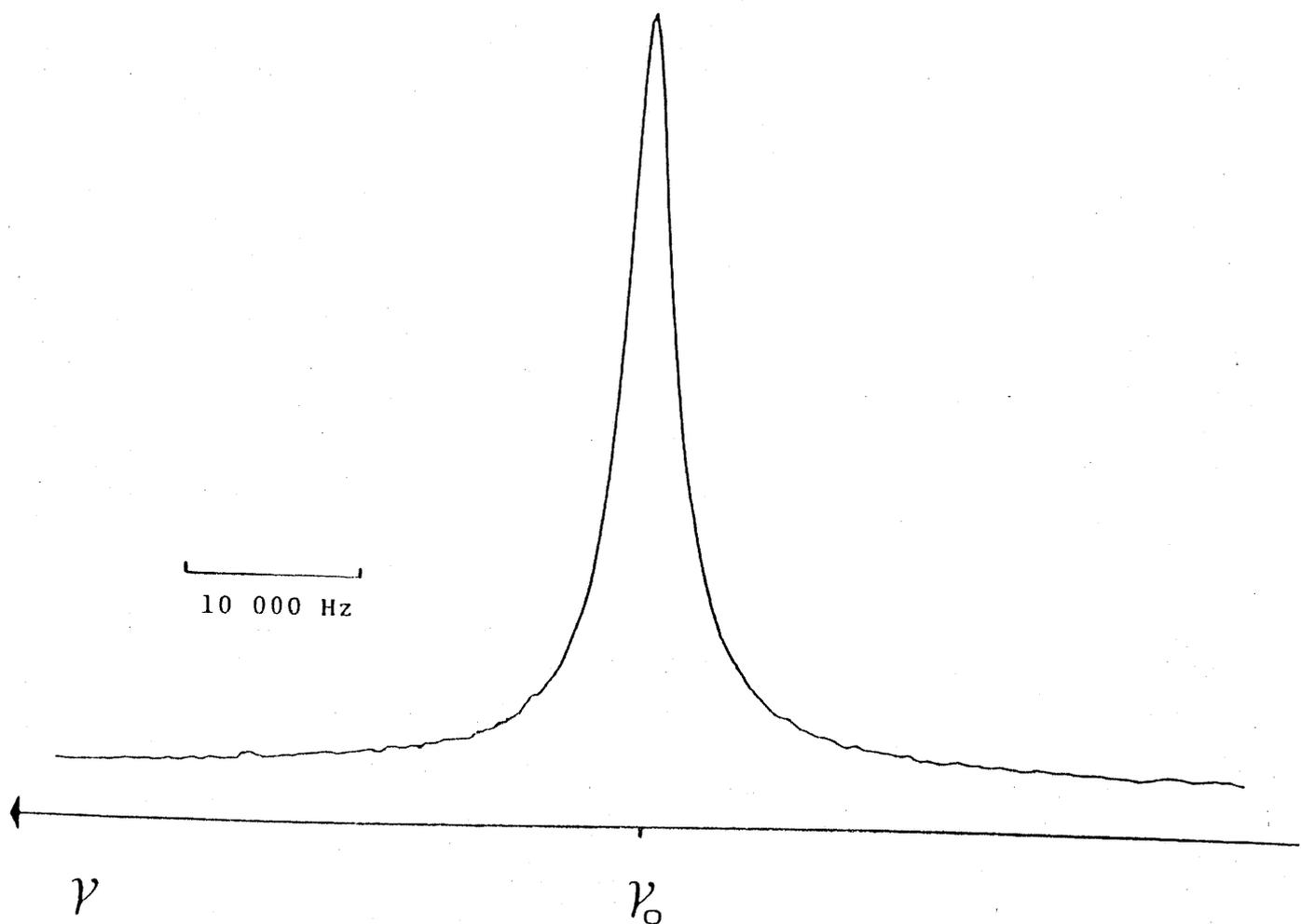


Fig. 12 - Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  à 245 K.

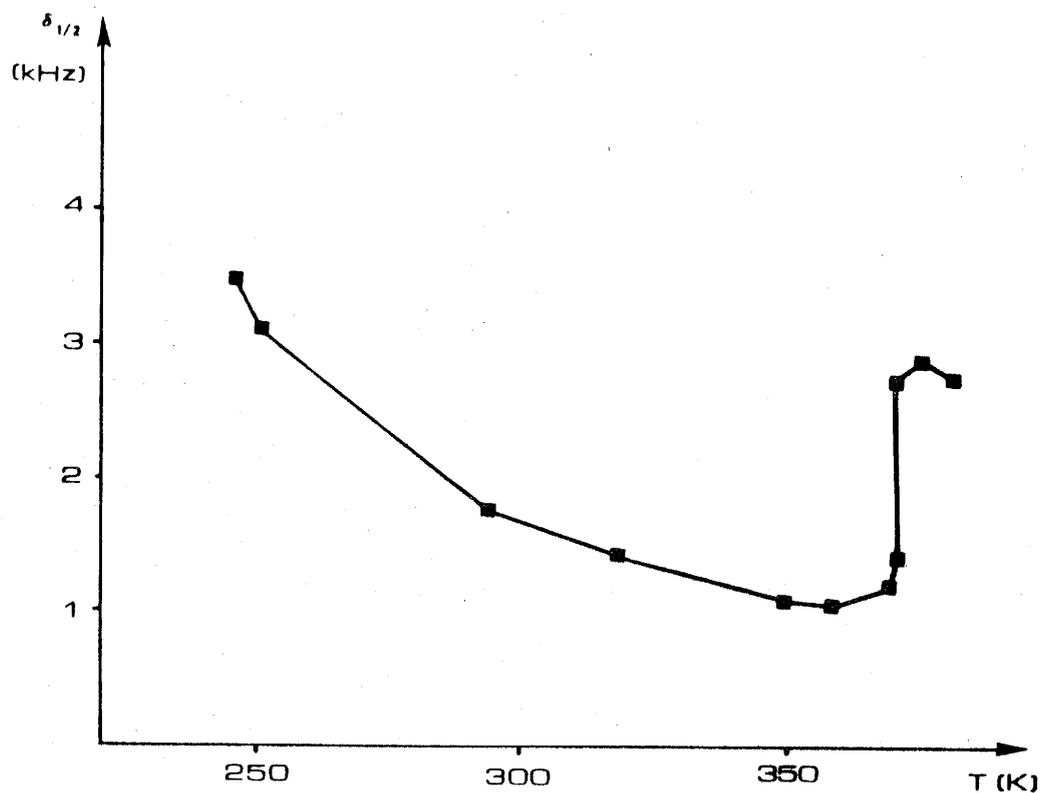


Fig. 13 - Evolution thermique de la largeur à mi-hauteur  $\delta_{1/2}$  des signaux RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

A basse température (Fig. 10), on observe une raie qui, bien que mal résolue, laisse apparaître les singularités d'un doublet de Pake (annexe III), d'éclatement  $\nu_D$  voisin de 45 kHz, centré en  $\nu_O^H = 200$  MHz, associé à une raie large centrée à la même fréquence.

Entre 130 et 235 K (Fig. 11), l'intensité apparente de la raie centrale croît tandis que l'éclatement du doublet de Pake toujours visible à son pied reste constant.

Sur un intervalle de température étroit (entre 235 et 245 K) (Fig. 12), le doublet disparaît brutalement et on ne détecte plus qu'une seule raie d'allure gaussienne et de largeur à mi-hauteur  $\delta_{1/2} = 3,4$  kHz.

Entre 235 et 360 K (Fig. 13), cette raie unique voit sa largeur diminuer progressivement pour atteindre 1,1 kHz à 360 K.

Au delà de 360 K, la raie s'élargit. A température constante, ce phénomène est fonction du temps ; par exemple, il faut attendre cinq heures à 370 K avant que  $\delta_{1/2}$  se stabilise à 2,8 kHz. La largeur de raie atteint 3,0 kHz à 375 K avant que ne s'amorce une nouvelle décroissance ( $\delta_{1/2} = 2,8$  kHz à 380 K).

### I-3-2-2- Interprétation du spectre basse température

#### I-3-2-2-1- Analyse du spectre avec une orientation aléatoire des cristallites

A 130 K, on peut en première approximation considérer que les deux molécules d'eau (A) et (B) sont fixes. L'orientation de leurs

axes interprotoniques respectifs par rapport aux strates  $(VOPO_4)_\infty$  est identique pour tous les cristallites.

Dans un échantillon polycristallin, les cristallites sont disposés de manière aléatoire, ainsi toutes les orientations des axes interprotoniques de  $H_2O$  (A) et  $H_2O$  (B) par rapport à la direction d'application du champ magnétique sont permises et équiprobables.

Chaque molécule d'eau donne alors un signal RMN typique, doublet de Pake de poudre d'éclatement  $\nu_D^i$  ( $i = A, B$ ) et d'élargissement dipolaire  $\delta_{1/2}^i$ .

\* Evaluation des  $\nu_D^i$

$\nu_D^i$  vaut  $(3D^i/2)$  où  $D^i$  est le paramètre de couplage dipolaire du proton.  $D^i$  ne varie qu'en fonction de la distance  $r_i$  qui sépare les deux protons de la molécule d'eau  $i$ . Si, dans une molécule d'eau libre  $r_i$  vaut  $1,58 \text{ \AA}$ , dans un solide hydraté, sa valeur peut varier de  $1,55$  à  $1,65 \text{ \AA}$  en fonction du type de liaisons dans lesquelles est engagée la molécule d'eau étudiée.

La figure 14 représente les variations de  $(3D^i/2)$  en fonction de  $r_i$ . Elle montre que, sur la plage de variation que nous venons de définir  $(3D^i/2)$  fluctue peu. On peut donc poser avec une bonne approximation :

$$3D^i/2 = \nu_D^A = \nu_D^B = 46 \pm 4 \text{ kHz}$$

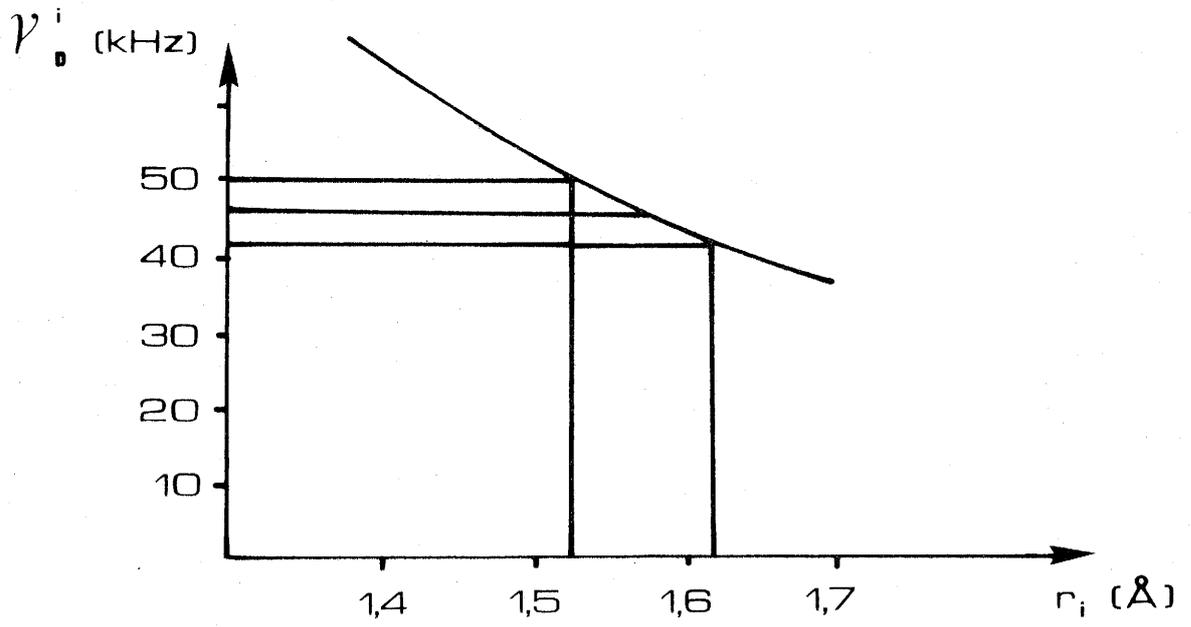


Fig. 14 - Variation de  $\nu_D^i$  en fonction de  $r_i$ .

\* Evaluation des  $\delta_{1/2}^i$  par la méthode des moments

$M_2$ , second moment expérimental obtenu par intégration directe du spectre enregistré vaut  $620 \pm 30 \text{ kHz}^2$ . Cette valeur est une moyenne entre les seconds moments individuels de chaque molécule d'eau  $M_2^i$  ( $i = A, B$ ) qui résultent chacun de la somme de deux termes :  $M_2^i$  (intra) et  $M_2^i$  (inter).

- $M_2^i$  (intra) est la contribution au second moment des interactions dipolaires entre protons de la molécule d'eau  $i$  considérée

Pour une distance proton-proton dont la valeur est comprise entre 1,55 et 1,65 Å, la formule de Van Vleck (annexe III) permet d'obtenir directement :

$$M_2^A \text{ (intra)} = M_2^B \text{ (intra)} = 360 \pm 20 \text{ kHz}^2.$$

- $M_2^i$  (inter) regroupe les contributions des interactions entre les protons de la molécule d'eau  $i$  étudiée et les noyaux magnétiquement actifs qui l'entourent :

- Phosphore (contribution  $M_2(^1\text{H}^i - ^31\text{P})$ )
- Vanadium (contribution  $M_2(^1\text{H}^i - ^51\text{V})$ )
- Protons des molécules d'eau voisines (contribution  $M_2(^1\text{H} - ^1\text{H})(\text{inter})$ ).

De plus, on peut calculer les contributions partielles  $M_2^i(^1\text{H}^i - ^31\text{P})$  et  $M_2^i(^1\text{H}^i - ^51\text{V})$  pour chaque molécule d'eau, en appliquant la formule de Van Vleck (annexe III) aux coordonnées des atomes en interaction proposées par TIETZE (2) et TACHEZ (7), résumées au Tableau II:

TABLEAU II

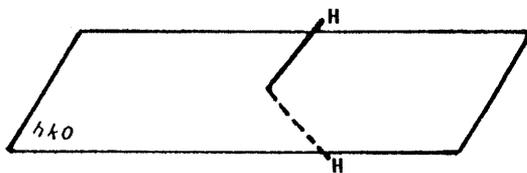
Coordonnées atomiques des atomes magnétiquement actifs de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Atome	Origine des coordonnées	Coordonnées réduites			Site cristallographique	Facteur d'occupation
		x	y	z		
31p	TIETZE TACHEZ	0	0	0,5	2b	1
51v	TACHEZ	0	0,5	0,568	2c	1
51v	TIETZE	0	0,5	0,5863	2c	1
1H <sup>A</sup>	TACHEZ	0,148	0,48	0,944	16k	0,25
1H <sup>B</sup>	Hypothèse 1	0,099	0,1272	0	16k	0,125
	Hypothèse 2	0,099	0,1272	0,092	16k	0,125
	Hypothèse 3	0,099	0,1272	-0,092	16k	0,125
	Hypothèse 4	0,099	0	0,1065	8i	0,50
		0,099	0	0,1985	8i	0,25
		0,099	0	0,0075	8i	0,25

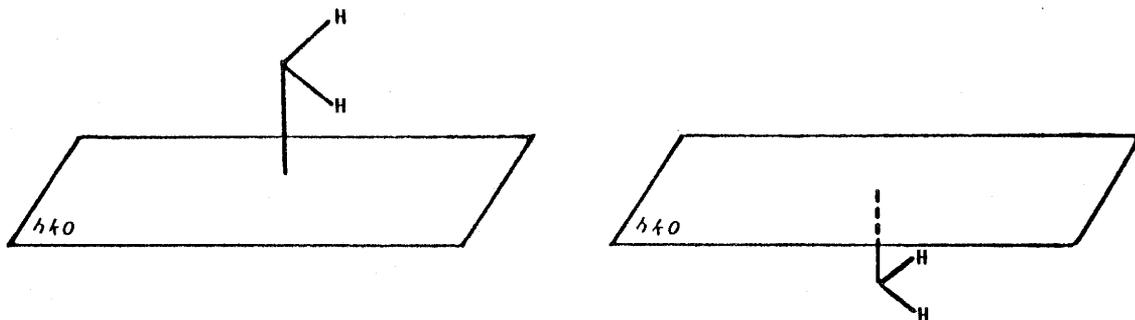
- les deux auteurs sont en accord quant à la localisation des atomes de phosphore,
- les côtes  $z$  qu'ils proposent pour les atomes de vanadium diffèrent sensiblement. Le vanadium étant transparent aux neutrons, nous avons choisi pour celui-ci les coordonnées atomiques proposées par TIETZE (2) dans la mesure où elles étaient déterminées par diffraction X,
- les positions des protons de  $H_2O$  (A) se déduisent de celles proposées pour les deutérons correspondants par TACHEZ (7),
- les positions des protons de  $H_2O$  (B) dépendent de deux facteurs :

- . la côte attribuée à l'atome d'oxygène associé : pour TIETZE, cet atome est situé dans le plan  $(hk0)$  tandis que TACHEZ a défini deux positions symétriques par rapport à ce plan, de facteur d'occupation  $(1/2)$ ,
- . l'orientation de la molécule  $H_2O$  (B) dans la maille :  
Nous avons considéré deux cas limites en prenant le plan défini par les trois atomes de la molécule parallèle puis perpendiculaire à l'axe  $\vec{c}$ .

Nous avons donc effectué le calcul pour quatre jeux de coordonnées des protons de  $H_2O$ (B) définis dans quatre hypothèses illustrées Figure 15.



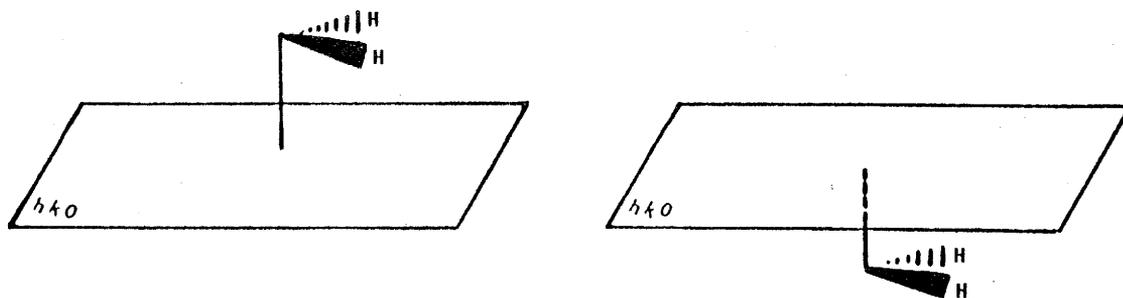
Hypothèse I : plan (HOH) perpendiculaire aux strates ( $\text{VOPO}_4$ ) oxygène dans le plan (hko).



Hypothèse II : Plan (HOH) perpendiculaire aux strates ( $\text{VOPO}_4$ ) côte z de l'oxygène donnée par TACHEZ (8).



Hypothèse III : Plan (HOH) confondu avec (hko)



Hypothèse IV : Plan (HOH) parallèle à (hko) côte z de l'oxygène donnée par TACHEZ (8).

Fig. 15 - Différents positionnements de  $\text{H}_2\text{O}$  (B) utilisés lors du calcul des seconds moments.

Le tableau III résume les valeurs des seconds moments partiels obtenus pour chaque type d'interaction et dans chacune des hypothèses. Toutes les valeurs qui y sont présentées sont largement inférieures à l'incertitude ( $\pm 50 \text{ kHz}^2$ ) dont est entachée l'évaluation de  $M_2(\text{inter})$ . On peut donc les négliger.

$M_2^i(\text{inter})$  peut donc être assimilé avec une bonne approximation aux interactions entre protons de molécules d'eau voisines.

Ce terme est responsable de l'élargissement dipolaire des raies qui, d'après l'examen de la structure cristalline, diffère peu pour les protons de  $\text{H}_2\text{O}$  (A) et  $\text{H}_2\text{O}$  (B). Dans l'hypothèse d'un élargissement purement gaussien on démontre que (annexe III):

$$\delta_{1/2}^i = 2,36 \sqrt{M_2^i(\text{inter})}$$

alors :

$$\delta_{1/2}^A \approx \delta_{1/2}^B \approx 38 \pm 2 \text{ kHz}$$

#### \* Exploitation de ces résultats

La somme de deux doublets de Pake de même éclatement  $\nu_D = 46 \pm 4 \text{ kHz}$  et de même élargissement  $\delta_{1/2} = 38 \pm 2 \text{ kHz}$  est un doublet de Pake de caractéristiques analogues.

Ce spectre calculé est très différent du spectre expérimental (Figure 16) ce qui peut avoir plusieurs origines :

- le spectre expérimental peut être déformé du fait du traitement mathématique par transformée de Fourier. Toutefois, cet effet a été minimisé par les conditions d'enregistrement que nous avons choisies (séquence d'écho-solide, largeur spectrale importante (500 kHz) )

TABLEAU III

Valeurs de  $M^i(^1\text{H}^i\text{-}^{31}\text{P})$  et  $M^i(^1\text{H}^i\text{-}^{51}\text{V})$

Atomes en interaction		$M_2$ (partiel) en $\text{kHz}^2$	
$^{31}\text{P}$	$^1\text{H}^{\text{A}}$	< 1	
	$^1\text{H}^{\text{B}}$	Hypothèse 1	< 1
		Hypothèse 2	1
		Hypothèse 3	< 1
		Hypothèse 4	2
$^{51}\text{V}$	$^1\text{H}^{\text{A}}$	10	
	$^1\text{H}^{\text{B}}$	Hypothèse 1	4
		Hypothèse 2	5
		Hypothèse 3	5
		Hypothèse 4	7

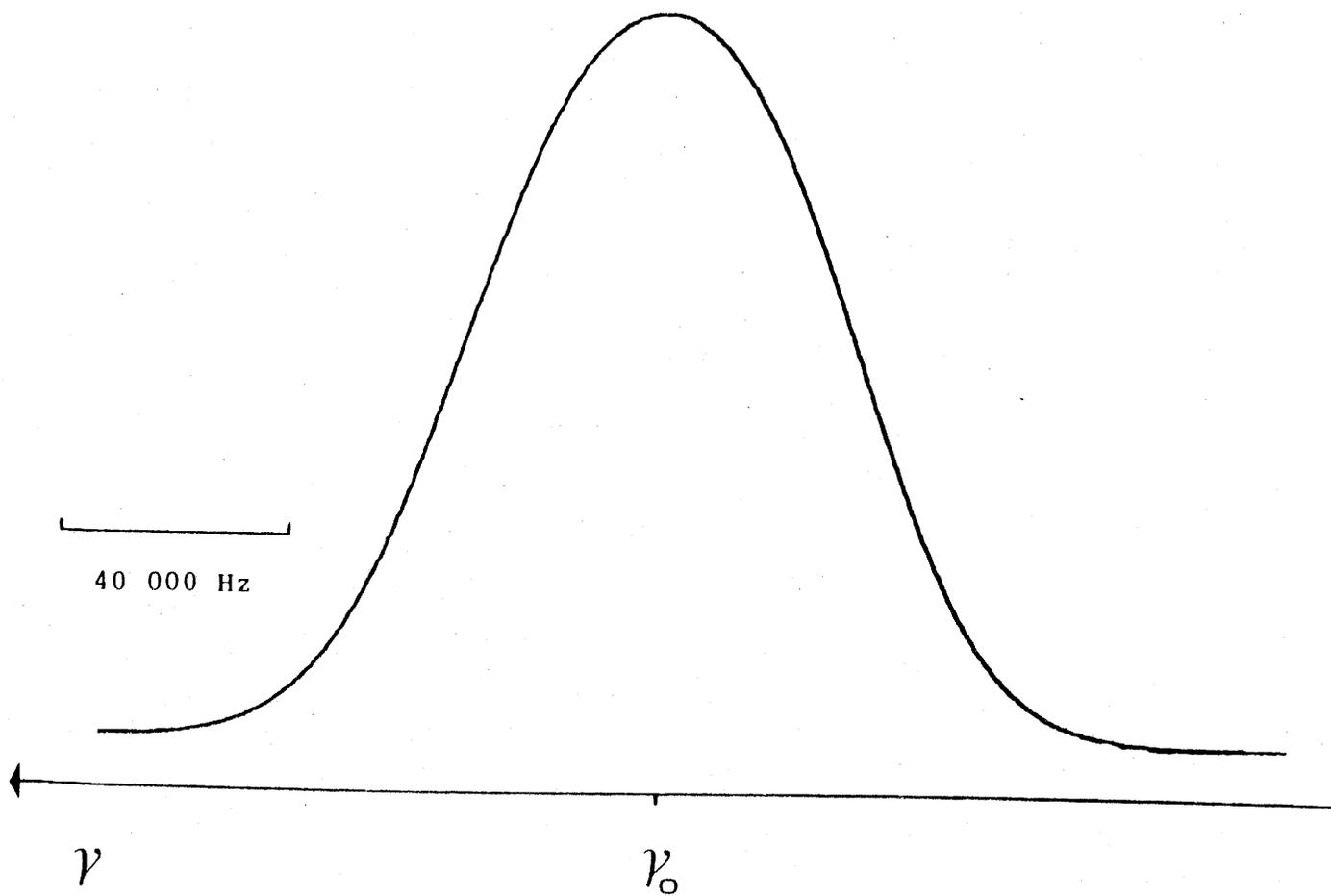


Fig. 16 - Doublet de Pake de poudre avec:

$$\nu_D = 45 \text{ kHz}$$

$$\delta_{1/2} = 20 \text{ kHz}$$

- Nous avons défini un élargissement dipolaire global  $\delta_{1/2}$ , or ce paramètre peut varier avec l'orientation des cristallites et donc des molécules d'eau qu'ils contiennent par rapport au champ magnétique appliqué  $\vec{H}_0$ . Toutefois, l'introduction d'une dépendance angulaire de  $\delta_{1/2}$  ne suffit pas pour expliquer la différence entre spectre calculé et spectre observé (21).

Ces deux effets ne permettant pas de justifier le phénomène observé, nous avons envisagé l'influence d'une orientation préférentielle des cristallites dans le tube porte-échantillon. Cette hypothèse est supportée par l'examen des intensités des raies de diffraction X du spectre de poudre (Tableau I).

I-3-2-2-2- Analyse du spectre avec une orientation préférentielle des cristallites

Les cristallites de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ont une forme caractéristique de plaquette (1,4) dans laquelle les strates  $(\text{VOPO}_4)_\infty$  sont orientées perpendiculairement à la normale, elle-même parallèle à  $\vec{c}$ . Les liaisons V-O axiales sont également parallèles à cet axe (Fig.17).

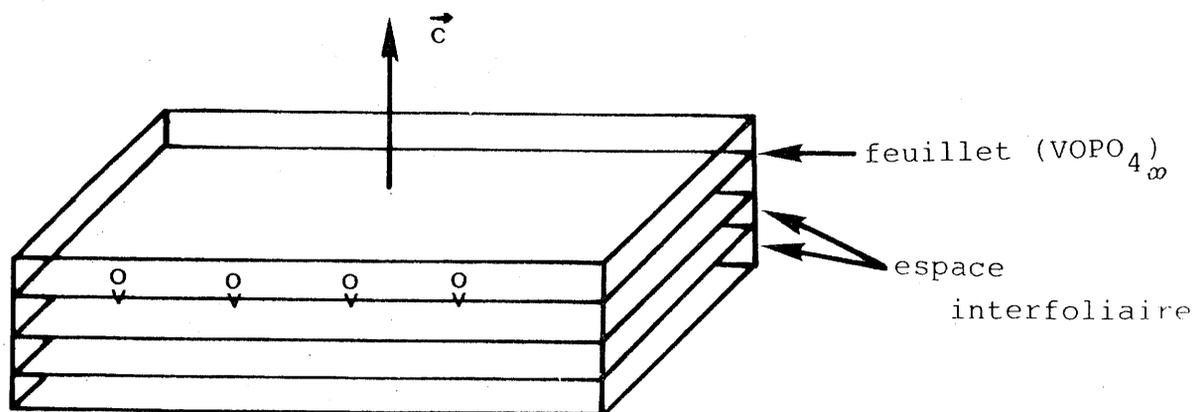


Fig. 17 - Schématisation d'un cristallite de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

L'orientation préférentielle de cristallites de ce type dans le tube porte-échantillon conduit à une orientation majoritaire des strates  $(VOPO_4)_\infty$  perpendiculaire à la direction d'application du champ magnétique  $\vec{H}_O$ .

Ce phénomène va profondément modifier la forme générale du spectre. Chaque molécule d'eau donne un doublet de Pake formé de deux raies gaussiennes symétriques par rapport à  $\nu_O$  et séparées de  $\nu_D^i$  avec :

$$\nu_D^i = \frac{3D^i}{2} (1 - 3 \cos^2 \theta_i)$$

$D^i$  a la même signification que précédemment et on peut poser  $(3D^A/2) = (3D^B/2) = 46 \pm 4$  kHz.

$\theta_i$  est l'angle entre l'axe interprotonique de la molécule d'eau  $i$  et la direction d'application de  $\vec{H}_O$ .

Dans un travail récent (22), BRUQUE et al. ont étudié par RMN les phosphates de niobyle de formulation générale  $NbOPO_4 \cdot nH_2O$  (avec  $n = 1, 2, 3$ ), homologues structuraux des phases  $VOPO_4 \cdot nH_2O$ .

Dans leurs échantillons, constitués de plaquettes de poudre compactées, il y a orientation majoritaire des strates  $(NbOPO_4)_\infty$  perpendiculairement à la direction d'application du champ magnétique  $\vec{H}_O$ .

Sur le spectre de  $NbOPO_4 \cdot 2H_2O$ , on distingue deux types de signaux correspondant à deux molécules d'eau fixes à température ambiante :

- l'une directement liée aux atomes de niobium, homologue de  $H_2O(A)$  donne un signal d'éclatement 47 kHz qui correspond à un angle  $\theta = 90^\circ$ ,

- l'autre, liée aux strates  $(NbOPO_4)_\infty$  par un jeu de liaisons hydrogène, homologue de  $H_2O(B)$  donne un signal d'éclatement 90 kHz qui indique un angle  $\theta$  nul.

Par analogie, on peut supposer que les molécules d'eau dans  $VOPO_4 \cdot 2H_2O$  possèdent ces orientations, schématisées à la Figure 18.

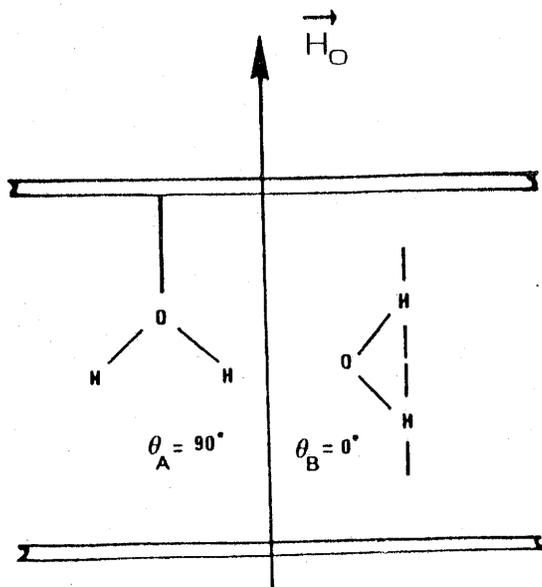
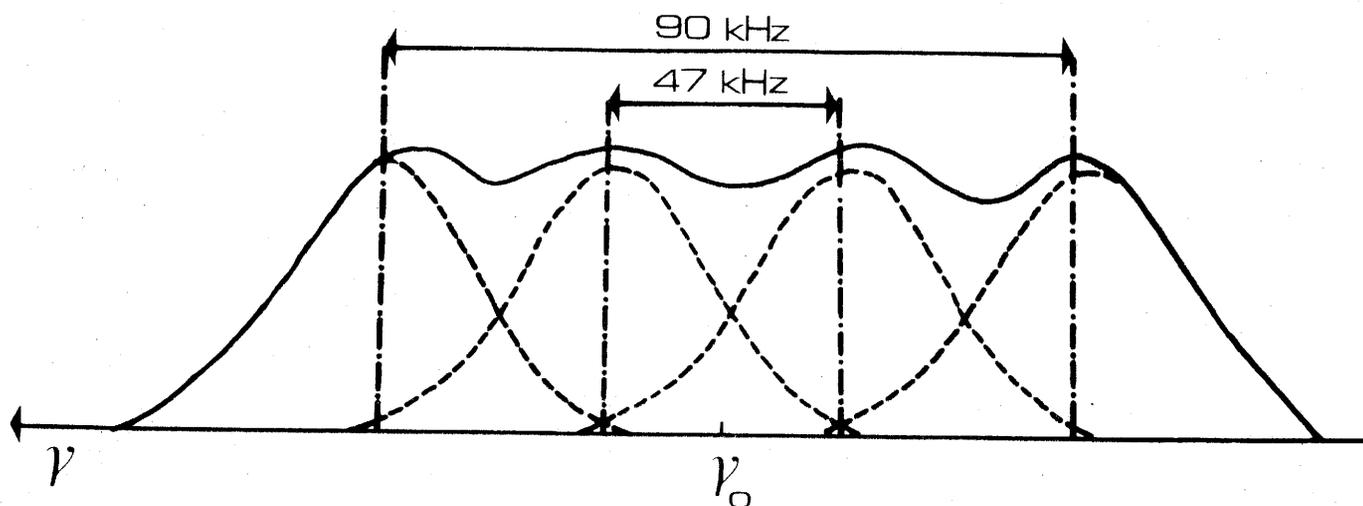


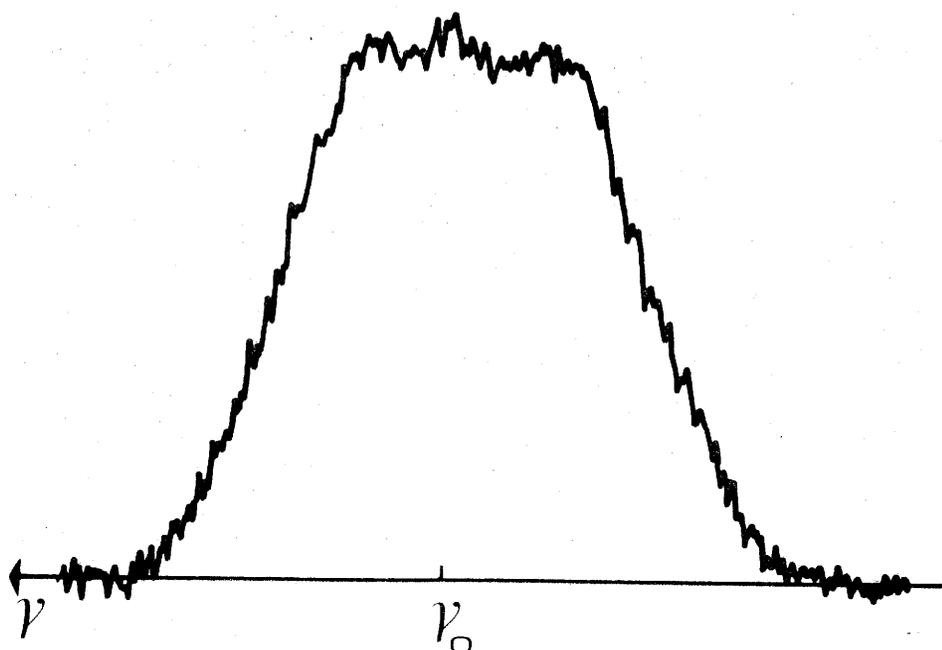
Fig. 18 - Schématisation de l'espace interfoliaire de  $VOPO_4 \cdot 2H_2O$  pour  $\theta_A = 90^\circ$  et  $\theta_B = 0^\circ$ .

On peut comparer le spectre calculé correspondant à cette disposition des deux molécules d'eau (Fig. 19-a) au spectre expérimental enregistré à 130 K (rappelé Fig. 19-b).

Il apparaît immédiatement que le spectre expérimental comprend le doublet d'éclatement 47 kHz attribué à la molécule  $H_2O(A)$  avec l'orientation généralement admise (1,2,4,7,8) ( $\theta_A = 90^\circ$ ). L'absence d'un doublet d'éclatement 90 kHz indique sans ambiguïté que dans  $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ , la molécule  $H_2O(B)$  ne possède pas la même orientation que dans le niobate ( $\theta_B \neq 0^\circ$ ).



a) Spectre calculé.



b) Spectre expérimental.

Fig. 19 - Comparaison entre spectre RMN  $^1\text{H}$  calculé pour  $\theta_A = 90^\circ$  et  $\theta_B = 0^\circ$  et spectre expérimental de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Ce résultat peut sembler surprenant à première vue dans la mesure où les squelettes ionocovalents des phosphates de niobyle et de vanadyle sont très proches structuralement. Toutefois, cette analogie n'est qu'apparente car :

- $\text{NbOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  est un intermédiaire d'hydratation instable de  $\text{NbOPO}_4 \alpha$  tandis que  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  est la variété hydratée stable de  $\text{VCPO}_4 \alpha_{\text{II}}$ .
- les deux molécules d'eau de  $\text{NbOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  apparaissent "fixes" à température ambiante, ce qui n'est pas le cas de celles de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  qui se réorientent dès 245 K (Fig. 12).

L'hypothèse de BRUQUE et al. (22) concernant l'orientation de la molécule  $\text{H}_2\text{O(B)}$  étant rejetée, nous allons envisager les différentes hypothèses structurales susceptibles de rendre compte du spectre expérimental à basse température.

Ce spectre peut s'analyser en somme d'un doublet de Pake "classique" correspondant à  $\text{H}_2\text{O(A)}$  avec  $\theta_A = 90^\circ$  et d'une raie unique centrée en  $\nu_0$  et de largeur à mi-hauteur de l'ordre de  $38 \pm 2$  kHz.

#### Hypothèse I

En système rigide,  $\text{H}_2\text{O(B)}$  ne donne un doublet de Pake non résolu que si :

$$(3 D/2) |(1 - 3 \cos^2 \theta)| < \delta_{1/2}/2$$

Le calcul montre qu'il faut  $45^\circ \leq \theta_B \leq 65^\circ$ . Cette situation est schématisée Figure 20.

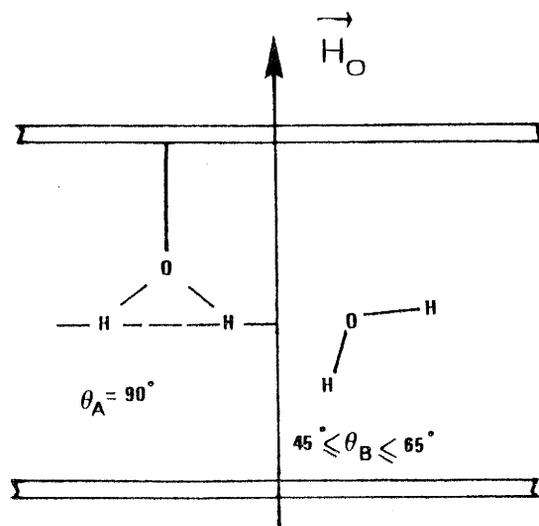


Fig. 20 - Schématisation de l'espace interfoliaire dans l'hypothèse structurale I.

### Hypothèse II

Une autre façon d'obtenir la coalescence d'un doublet de Pake pour  $H_2O(B)$  est de considérer que cette molécule, malgré la température d'observation très faible (130 K) tourne de façon sphérique à une fréquence supérieure à la largeur de raie rigide. Dans ce cas, on ne peut plus définir d'orientation particulière.

Vu la limite inférieure de température accessible (100 K) la RMN du proton ne permet pas de trancher entre ces deux hypothèses. Pour cette raison, nous ferons appel à la RMN du phosphore qui apportera des informations complémentaires (§-I-3-3).

I-3-2-3- Interprétation de l'évolution thermique  
des spectres

I-3-2-3-1- Entre 130 et 235 K

On peut interpréter l'augmentation de l'intensité apparente de la raie centrale (Fig. 11) par son retrécissement dû :

- soit à une augmentation avec la température de la vitesse de rotation de  $H_2O(B)$  dans l'hypothèse II,
- soit à une mise en rotation de  $H_2O(B)$  à une vitesse supérieure à la largeur de raie rigide qui augmente avec la température dans l'hypothèse I. Le doublet de Pake de cette molécule n'étant pas résolu, une rotation axiale peut au même titre qu'une rotation sphérique expliquer le phénomène observé.

Le doublet de Pake, attribué à  $H_2O(A)$  garde son éclatement  $\nu_D^A = 46$  kHz constant ce qui indique que cette molécule reste figée. Parallèlement, sa largeur à mi-hauteur diminue ce qui est dû à la modulation des interactions proton-proton intermoléculaires induite par la réorientation des molécules  $H_2O(B)$ .

I-3-2-3-2- Entre 235 et 360 K

Dans un domaine de température étroit (entre 235 et 245 K), on assiste à la coalescence brutale du doublet de Pake attribué à  $H_2O(A)$  et à partir de 245 K, on ne détecte plus qu'une raie, centrée en  $\nu_0$ , correspondant aux signaux de  $H_2O(A)$  et de  $H_2O(B)$ .

L'absence d'un domaine de température intermédiaire dans lequel on observerait une réduction de moitié de l'éclatement du doublet dû à  $H_2O$  (A) montre qu'il n'y a pas rotation de cette molécule autour de son axe de symétrie  $C_2$  bien qu'elle soit topologiquement envisageable.

La coalescence des signaux peut être due à une réorientation sphérique de  $H_2O$  (A).

Dans ce cas, l'interaction dipolaire proton-proton intramoléculaire va être moyennée à zéro par la rotation. Seuls subsistent les interactions dipolaires intergroupements dont les différents termes  $M_2^i(^1H^i-^31P)$ ,  $M_2^i(^1H^i-^51V)$  et  $M_2^i(^1H-^1H)$  (inter) se calculent en positionnant les protons de  $H_2O$ (A) et de  $H_2O$ (B) aux centres de gravité de leurs mouvements respectifs.

En se limitant au calcul des interactions entre premiers voisins, on obtient une limite inférieure pour la contribution intergroupements  $M_2^2(\text{inter}) \geq 12 \text{ kHz}$ . Dans une approximation gaussienne, cette valeur correspond à une largeur à mi-hauteur du signal égale à 8 kHz, soit près de trois fois supérieure à la valeur observée à 245 K ( $\delta_{1/2} = 3,4 \text{ kHz}$ ).

En outre, tout mécanisme de réorientation moléculaire conduit à une valeur de  $\delta_{1/2}$  indépendante de la température lorsque la fréquence de rotation devient supérieure aux interactions dipolaires statiques, ce qui est incompatible avec la diminution continue de la largeur de raie à mi-hauteur mise en évidence entre 245 et 360 K.

L'hypothèse d'une rotation aléatoire de  $H_2O$  (A) peut donc être écartée. Ce résultat n'est pas surprenant car un mouvement de ce type se traduirait obligatoirement par une pénétration des protons de  $H_2O$ (A) dans le polyèdre de coordination du vanadium auquel cette molécule est attachée.

L'évolution thermique des spectres entre 235 et 360 K ne peut alors s'interpréter que par un échange protonique entre  $H_2O$  (A) et  $H_2O$  (B). En première approximation, la largeur à mi-hauteur du signal observé est alors proportionnelle au temps de résidence  $\tau_c$  des protons sur un site donné.  $\tau_c$  est décrit par une loi d'Arrhénius :  $\tau_c = \tau_0 \exp E_a/kT$ .

De l'évolution de  $\log (\delta_{1/2}/\delta_0)$  où  $\delta_0$  est la largeur à mi-hauteur minimale (haute température) du signal en fonction de  $(1/T)$  (Fig. 21) on peut donc déduire l'énergie d'activation de "saut" :  $E_a = 0,08$  eV.

A tout instant, une fraction (quelques %) de molécules d'eau contenues dans  $VOPO_4 \cdot 2H_2O$  se trouve donc sous forme ionisée. Ceci explique la présence d'ions  $H_3O^+$  dans l'espace interlamellaire mise en évidence récemment par CASAN et al. (Fig. 22).

#### I-3-2-3-3- Au delà de 360 K

L'augmentation de  $\delta_{1/2}$  en fonction du temps à 370 K est à relier à l'évolution de  $VOPO_4 \cdot 2H_2O$  vers le stade monohydraté. Cette déshydratation se traduit par plusieurs phénomènes antagonistes :

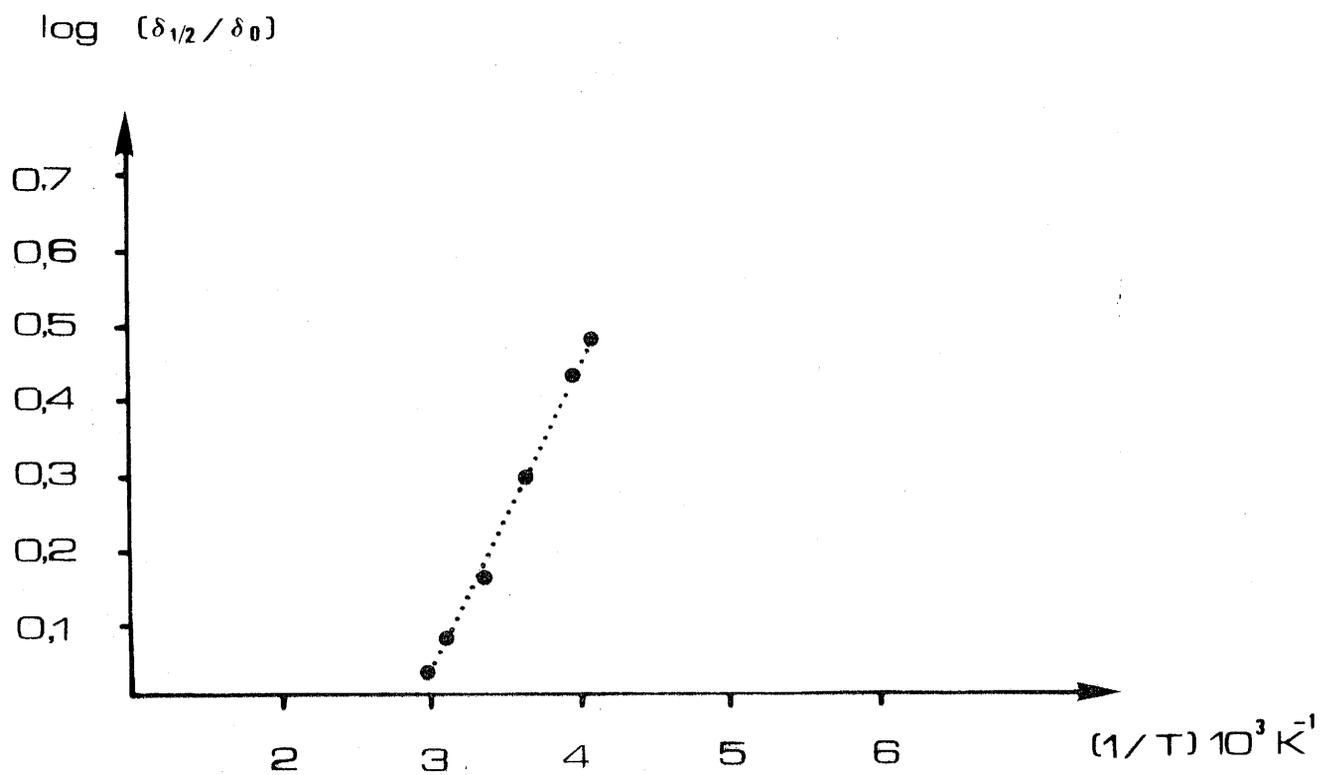


Fig . 21 - Evolution thermique de  $\log (\delta_{1/2} / \delta_0)$



- du fait du départ d'eau entre les feuillets  $(VOPO_4)_\infty$  la probabilité de rencontrer des molécules  $H_2O(A)$  et  $H_2O(B)$  voisines diminue :

- . il y a moins d'interactions dipolaires proton-proton intergroupeement ce qui doit diminuer  $\delta_{1/2}$
- . il y a moins de possibilité d'échanges protoniques ce qui tend à augmenter  $\delta_{1/2}$

- le départ d'eau s'accompagne d'une réduction partielle du phosphate de vanadyle. La présence de quelques ions paramagnétiques  $V^{4+}$  ainsi formés est suffisante pour augmenter la largeur de raie du signal RMN observé.

L'expérience montre que la tendance à l'élargissement prédomine.

### I-3-3- RMN du phosphore

#### I-3-3-1- Résultats expérimentaux

A basse température (130 K), on observe une raie de résonance symétrique, d'allure gaussienne, centrée en  $\nu_0 = 80.962$  MHz, fréquence de Larmor du phosphore, et de largeur à mi-hauteur  $\delta_{1/2} = 5,5$  kHz (Fig. 23-a ).

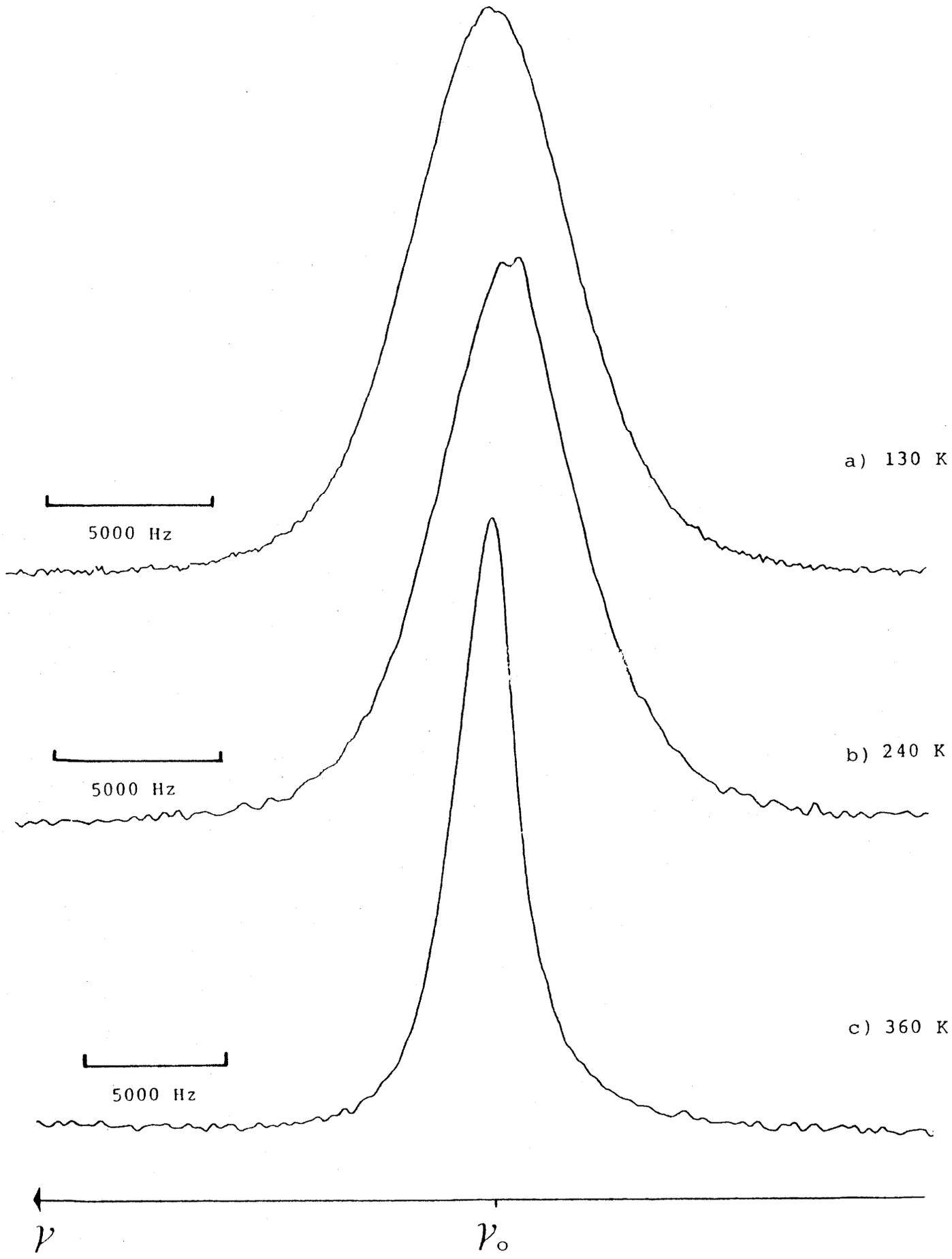


Fig. 23 - Spectres RMN  $^{31}\text{P}$  de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Lorsque la température s'élève, sa largeur, constante jusqu'à 220 K, subit un brutal rétrécissement à 240 K pour passer à  $\delta_{1/2} = 3,3$  kHz (Fig. 23-b et 24).

Ensuite, elle diminue progressivement pour atteindre une valeur minimale de 2,5 kHz à 360 K (Fig. 24). A cette température, la raie a une allure Lorentzienne (Fig. 23-c).

Enfin, à partir de 370 K,  $\delta_{1/2}$  reste pratiquement constante sur le domaine de température observé (jusqu'à 390 K).

#### I-3-3-2- Analyse du spectre enregistré à basse température

Rappelons que nous nous plaçons dans le cas d'une orientation préférentielle des cristallites telle que la direction d'application du champ magnétique  $\vec{H}_0$  soit colinéaire à l'axe  $\vec{c}$ , c'est-à-dire normale à l'orientation majoritaire des strates  $(VOPO_4)_\infty$ .

Le second moment du signal dépend des interactions dipolaires entre les noyaux de phosphore (contribution  $M_2(^{31}P-^{31}P)$ ), entre les noyaux de phosphore et de vanadium ( $M_2(^{31}P-^{51}V)$ ), et entre les noyaux de phosphore et les protons (contribution  $M_2(^{31}P-^1H)$ ).

Les deux premiers termes sont calculés directement à partir de la formule de Van Vleck :

- les distances entre atomes sont calculées à partir des coordonnées atomiques présentées au tableau II,

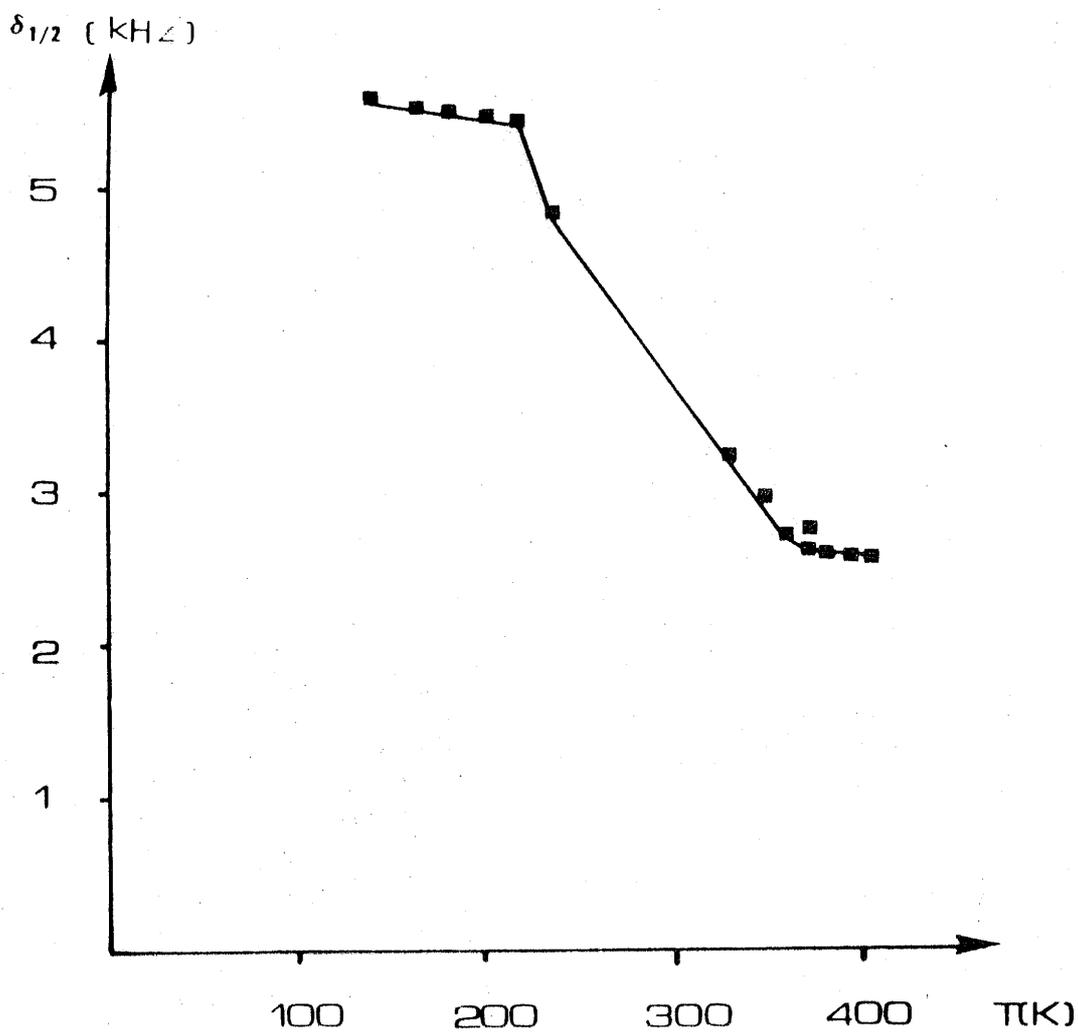


Fig. 24 - Evolution thermique de la largeur à mi-hauteur,  $\delta_{1/2}$ , des signaux RMN  $^{31}\text{P}$  de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

- les angles  $\theta$  entre l'axe liant la paire de noyaux en interaction et  $\vec{H}_O$  sont imposés du fait de l'orientation préférentielle.

Les valeurs numériques obtenues sont respectivement  $0,14 \text{ kHz}^2$  et  $2,5 \text{ kHz}^2$ .

Nous avons calculé le dernier terme,  $M_2(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ , pour chacune des deux hypothèses structurales que nous avons retenue lors de l'étude par RMN des protons :

- l'orientation de  $\text{H}_2\text{O}$  (A) est identique dans les deux cas ( $\theta_A = 90^\circ$ ). Sa contribution au second moment est très faible :

$$M_2(^1\text{H}^A - ^{31}\text{P}) \approx 0,05 \text{ kHz}^2$$

- la contribution de  $\text{H}_2\text{O}$ (B),  $M_2(^1\text{H}^B - ^{31}\text{P})$  dépend de l'hypothèse structurale choisie, molécule fixe (hypothèse I) ou en réorientation sphérique (hypothèse II) (Fig. 25).

Les valeurs numériques obtenues sont présentées au Tableau IV.

En sommant ces différentes contributions, on peut calculer le second moment total dans chaque hypothèse.

$$M_{2(\text{I})} \approx 7,2 \text{ kHz}^2$$

$$M_{2(\text{II})} \approx 4,5 \text{ kHz}^2$$

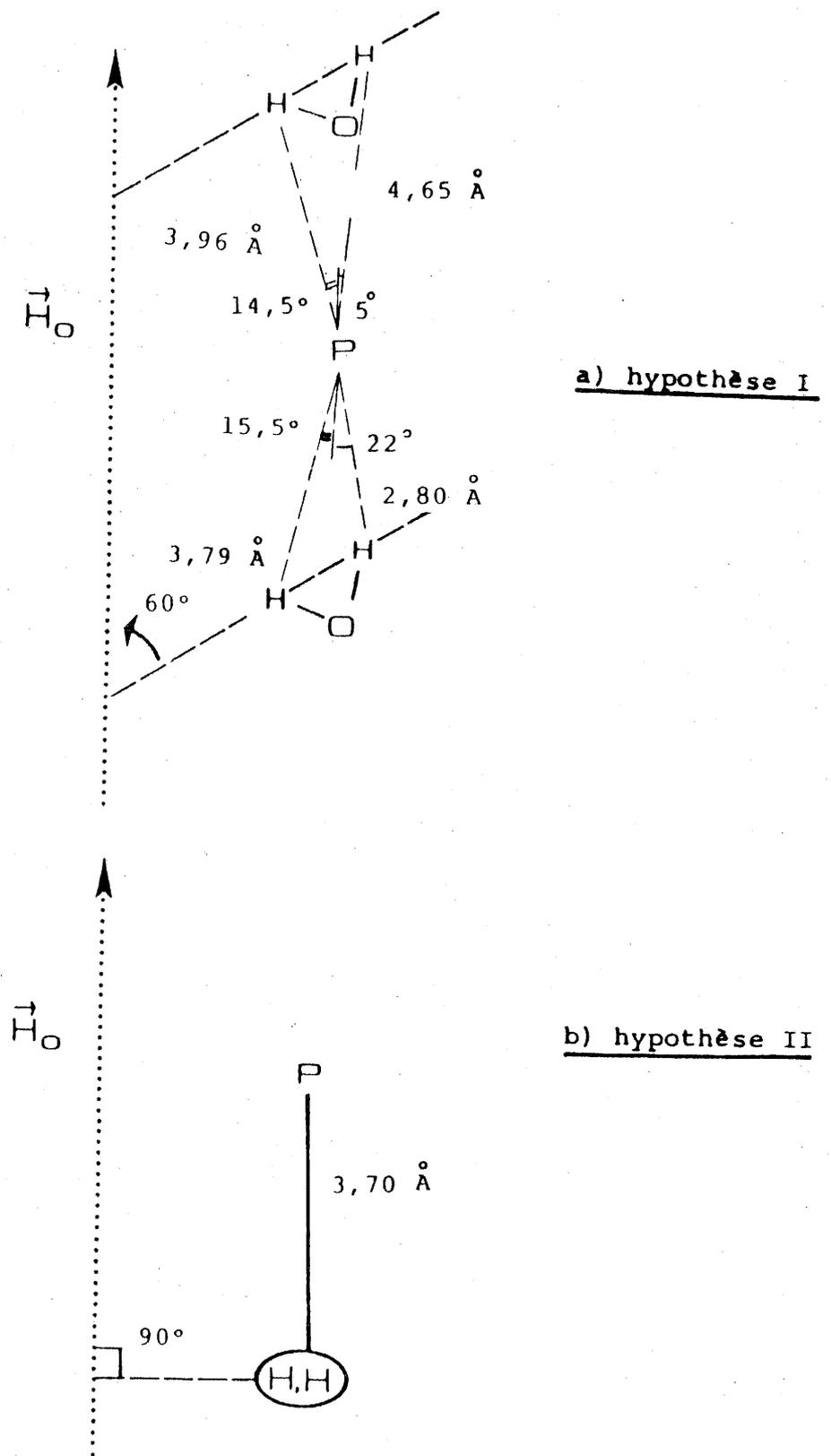


Fig. 25 - Paramètres structuraux nécessaires au calcul de  $M_2(^{31}\text{P}-^1\text{H}^2)$ .

Tableau IV - Valeurs de  $M_2(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ ,  $M_2(^{31}\text{P}-^{51}\text{V})$ ,  $M_2(^{31}\text{P}-^1\text{H}^i)$ .

Interaction	Contribution au second moment en (kHz <sup>2</sup> )
$^{31}\text{P}-^{31}\text{P}$	0,14
$^{31}\text{P}-^{51}\text{V}$	2,5
$^{31}\text{P}-^1\text{H}^{\text{A}}$	0,05
$^{31}\text{P}-^1\text{H}^{\text{B}}$	
* Hypothèse I	4,5
* Hypothèse II	1,8

L'intégration directe du spectre observé donne une valeur de  $M_2$  expérimentale de  $7 \pm 0,2 \text{ kHz}^2$  qui nous permet de proposer l'hypothèse structurale I.

I-3-2-3- Interprétation de l'évolution thermique du spectre

\* Entre 130 et 235 K

Le fait que  $\delta_{1/2}$  reste constante sur cette gamme de température indique que la mise en mouvement de  $\text{H}_2\text{O}(\text{B})$  mise en évidence lors de l'étude des spectres RMN  $^1\text{H}$ , ne moyenne pas de façon appréciable les interactions entre noyaux de phosphore et protons de la molécule  $\text{H}_2\text{O}(\text{B})$

\* Entre 235 et 360 K

Les interactions dipolaires ( $^{31}\text{P}-^{31}\text{P}$ ) et ( $^{31}\text{P}-^{51}\text{V}$ ) ne sont pas modifiées et contribuent d'après le tableau IV à une valeur du second moment :

$$M_2 (^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) + M_2 (^{31}\text{P}-^{51}\text{V}) \approx 2,5 \text{ kHz}^2$$

Le rétrécissement observé est dû à la modulation des interactions ( $^{31}\text{P} - ^1\text{H}$ ) par l'échange protonique entre  $\text{H}_2\text{O}(\text{A})$  et  $\text{H}_2\text{O}(\text{B})$ . Ainsi une valeur expérimentale de  $M_2 \approx 5,45 \pm 0,5 \text{ kHz}^2$  observée à 293 K indique qu'à cette température  $M_2(^{31}\text{P}-^1\text{H})$  est de l'ordre de  $2,7 \text{ kHz}^2$ , un peu plus de la moitié de sa valeur en réseau rigide.

#### I-4- CONCLUSION

L'étude par RMN des noyaux  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  du phosphate de vanadyle dihydraté nous a permis de préciser la localisation des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire et de décrire leur dynamique en fonction de la température.

A 130 K, l'hypothèse structurale que nous avons retenue confirme l'orientation de  $\text{H}_2\text{O}$  (A) généralement admise (1,2,4,7,8) avec son axe interprotonique parallèle au plan des strates  $(\text{VOPO}_4)_\infty$ . Elle permet, de plus, d'orienter  $\text{H}_2\text{O}$  (B) avec son axe interprotonique faisant un angle compris entre 45 et 65° par rapport à  $\vec{c}$ . Cette disposition amène une des liaisons O-H de la molécule pratiquement parallèle à  $\vec{c}$ , en accord avec l'hypothèse émise par R'KHA et al. (8).

Entre 130 et 235 K, nous avons observé la mise en rotation de  $\text{H}_2\text{O}$  (B). Cette rotation peut être sphérique ou axiale autour de la liaison O-H pratiquement parallèle à  $\vec{c}$ .

Au-delà de 235 K, nous avons mis en évidence un échange protonique entre  $\text{H}_2\text{O}$  (A) et  $\text{H}_2\text{O}$  (B). Ce phénomène, observé pour la première fois, entraîne la présence d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans l'espace interfoliaire de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en accord avec les récents résultats de CASAN et al. (9).

Cette étude illustre la complémentarité des techniques spectroscopiques RMN et infra-rouge. L'infra-rouge dont le temps caractéristique est de l'ordre de  $10^{-13}$  à  $10^{-14}$  s donne un aperçu instantané de l'espace interfoliaire et permet de mettre en

évidence la coexistence d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et de molécules d'eau.

La RMN, dont le temps de référence est du même ordre de grandeur que celui de l'échange protonique entre  $\text{H}_2\text{O}(\text{A})$  et  $\text{H}_2\text{O}(\text{B})$  permet de suivre le phénomène en fonction de la température.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - LADWIG V.G.,  
Z. Anorg. Chem., 338, 226 (1965).
- (2) - TIETZE H.R.,  
Aus. J. Chem., 34, 2035 (1981).
- (3) - JORDAN B., CALVO C.,  
Can. J. Chem., 51, 2621 (1973).
- (4) - BORDES E., COURTINE P., PANNETIER G.,  
Ann. Chim., 8(2), 105 (1973).
- (5) - BORDES E., COURTINE P.,  
J. Catal., 57, 236 (1979).
- (6) - TACHEZ M., THEOBALD F., BORDES E.,  
J. Solid State Chem., 40, 280 (1981).
- (7) - TACHEZ M., THEOBALD F., BERNARD J., HEWAT A.W.,  
Rev. Chim. Min., 19, 291 (1982).
- (8) - R'KHA C., VANDENBONNE M.T., LIVAGE J., PROST R., HUARD E.,  
J. Solid State Chem., 63, 202 (1986).
- (9) - CASAN N., AMOROS P., IBANEZ R., MARTINEZ-TAMAYO E.,  
BELTRAN-PORTER A., BELTRAN-PORTER D.,  
(communication privée).
- (10) - BALLAHAUSEN C.J., GRAY B.,  
Inorg. Chem., 1, 111 (1962).

- (11) - SHANNON R.D., PREWITT C.T.,  
Acta Cryst., B25, 925 (1969).
- (12) - GOPAL R., CALVO C.,  
J. Solid State Chem., 5, 432 (1972).
- (13) - BROWN J.J., HUMMEL F.A.,  
Trans. Brit. Ceram., Soc., 64, 419 (1965).
- (14) - BORDES E., COURTINE P.,  
C.R. Acad. Sc. Paris, 274C, 1375 (1972).
- (15) - BORDES E., COURTINE P.,  
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 294 (1985).
- (16) - VOLKOV A.I., YAGLOV V.N., NOVIKOV G.I.,  
Russ. J. Phys. Chem., 49 (3), 482 (1975).
- (17) - R'KHA C.,  
Thèse d'Université, (1986), Paris.
- (18) - ERRAGH A.  
Thèse d'Etat, (1986), Bordeaux.
- (19) - BALUTAUD D., BORDES E., COURTINE P.,  
Mat. Res. Bull., 17, 519 (1982).
- (20) - ABRAGAM A., BLEANEY B.  
Résonance Paramagnétique Electronique des ions de transitions , Presses Universitaires de France (1971).
- (21) - BRUQUE S., MARTINEZ-LARA M., MORENO-REAL L., JIMENEZ-LOPEZ A.,  
CASAL B., RUIZ-HITZKY E., SANZ J.,  
Inorg. Chem., 26, 847 (1987).

CHAPITRE II

INTERCALATION DE FERROCENE DANS  $\text{VOPO}_4^{\alpha}$  II

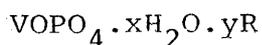
Les oxydes des métaux de transition de formulation générale  $MOXO_4 \cdot nH_2O$  ( $M = V, Nb$ ) ( $X = P, As, S$ ) ( $n = 0$  à 10) sont de bons substrats pour les réactions d'intercalation du fait de leur structure lamellaire (1, 2).

Dans  $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ , en particulier, deux mécanismes d'intercalation ont été mis en évidence :

- Intercalation neutre

Une molécule hôte, notée R, contenant un groupement base de Lewis vient se substituer partiellement ou totalement aux molécules d'eau dans l'espace interfoliaire.

Différents composés de formulation générale :



$$0 \leq x \leq 2$$

$$0 \leq y \leq 2$$

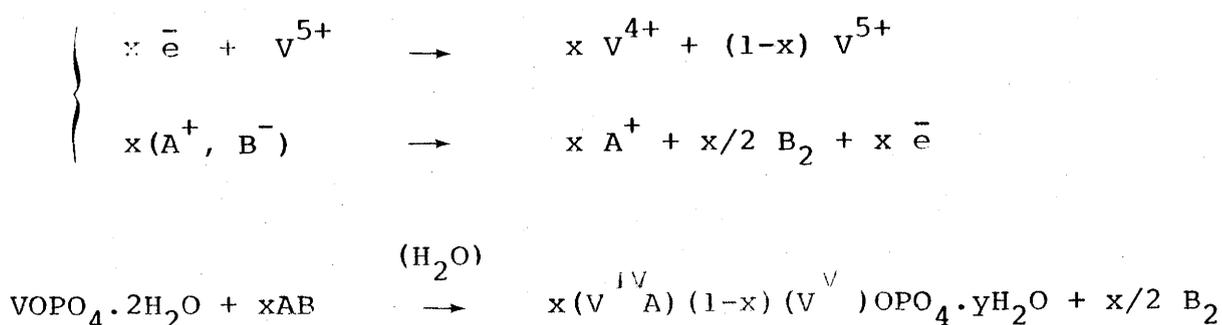
R : alcool (3) (4), amine (3) (5) (6), amide (3) (7) ont été décrits dans la littérature.

- Intercalation rédox

Les ions  $V^{5+}$  contenus dans les strates  $(VOPO_4)_\infty$  sont aisément réductibles en ions  $V^{4+}$  (couple  $VO_2^+/VO^{2+}$  de potentiel rédox  $E_0 = 1,004$  V en solution à pH = 0).

Cette propriété peut être exploitée pour intercaler des cations en présence d'un autre ion qui va jouer le rôle d'agent réducteur.

On peut détailler le mécanisme de réaction de la façon suivante : un sel AB avec A<sup>+</sup> cation alcalin (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> ... (9 à 12)) pseudo-alcalin (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>... (9 à 13)) ou organométallique (Co(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> ... (12)) et B<sup>-</sup> anion réducteur vis à vis du vanadium au degré d'oxydation V (généralement I<sup>-</sup> de potentiel rédox 0,13 V (14)) est mis en solution en présence de VOPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O. La réaction d'intercalation de A<sup>+</sup> s'accompagne alors d'un équilibre rédox dont le bilan s'écrit :



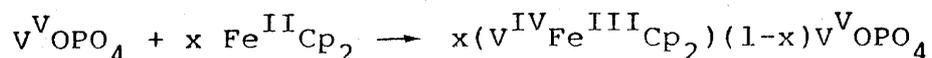
La composition du produit final de réaction, nombre de molécules d'eau, y, et pourcentage effectif de réaction, x, est corrélée aux conditions expérimentales et à la nature du cation inséré A<sup>+</sup>.

L'étude par diffraction X des composés d'intercalation obtenus par cette voie montre que la structure feuilletée de VOPO<sub>4</sub><sup>α</sup><sub>II</sub> est conservée dans tous les cas (9 - 13).

A notre connaissance, aucune tentative d'intercalation rédox faisant intervenir un transfert électronique direct entre la molécule hôte et le vanadium au degré d'oxydation V du réseau d'accueil n'a été publiée à ce jour.

Afin d'illustrer cette nouvelle voie d'intercalation, nous avons choisi le ferrocène comme molécule hôte car ses propriétés en font un candidat idéal pour ce type de réaction :

- son potentiel rédox (couple  $\text{FeCp}_2^+/\text{FeCp}_2$ ) de potentiel rédox  $E^\circ = 0,25 \text{ V}$  en solution) rend thermodynamiquement possible la réaction attendue :



avec Cp : cyclopentadiène et  $\text{FeCp}_2$  : ferrocène

- le degré d'oxydation et l'état de valence du fer dans les produits finaux de réaction peuvent être mis en évidence par effet Mössbauer.

## II-1- METHODE DE PREPARATION

### II-1-1- Principe

En se référant aux études antérieures (3 à 13) nous avons envisagé une réaction en solution entre du ferrocène et  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Au cours d'une étape préliminaire, nous avons testé l'influence de différents solvants usuels sur les matériaux de départ.

Il est apparu que :

- le ferrocène peut être dissous et recristallisé sans altération de structure dans l'acétone, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone,

-  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  subit de profondes modifications lorsqu'on le met en solution dans la plupart des solvants, en particulier acétone et alcool dans lesquels une réduction des ions  $\text{V}^{5+}$  en  $\text{V}^{4+}$  associée à des variations de  $c$  ont été observées. Seuls le chloroforme et le tétrachlorure de carbone sont inertes vis-à-vis de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Après plusieurs tentatives de réaction dans  $\text{CHCl}_3$  et  $\text{CCl}_4$ , nous avons décidé d'abandonner cette voie de synthèse car elle donne des produits mal cristallisés et les résultats obtenus sont difficilement reproductibles.

Une autre façon de provoquer une intercalation rédox de ferrocène entre strates  $(\text{VOPO}_4)_\infty$  consiste à faire passer un courant de ferrocène gazeux sur du  $\text{VOPO}_4^{\alpha_{\text{II}}}$ .

Cette méthode, bien que plus difficile à mettre en oeuvre du fait de l'hygroscopie de  $\text{VOPO}_4^{\alpha_{\text{II}}}$  donne des résultats reproductibles que nous allons détailler dans ce qui suit.

### II-1-2- Produits de départ

Nous avons employé du ferrocène ALDRICH de pureté 98%, l'impureté majeure étant de l'eau.

Ce composé a été purifié de la manière suivante : la poudre de ferrocène commerciale est placée dans un tube pyrex balayé en permanence par un courant d'azote U (desséché par passage dans une ampoule contenant du  $\text{CaCl}_2$ ). La zone du tube renfermant le ferrocène est portée à  $150 \pm 2^\circ\text{C}$  à l'aide d'un microfour dont la température est stabilisée par un thermorégulateur STATOP-2MG (Fig. 26).

Ainsi sublimé et entraîné, le ferrocène gazeux va recristalliser en aval dans la zone froide du tube.

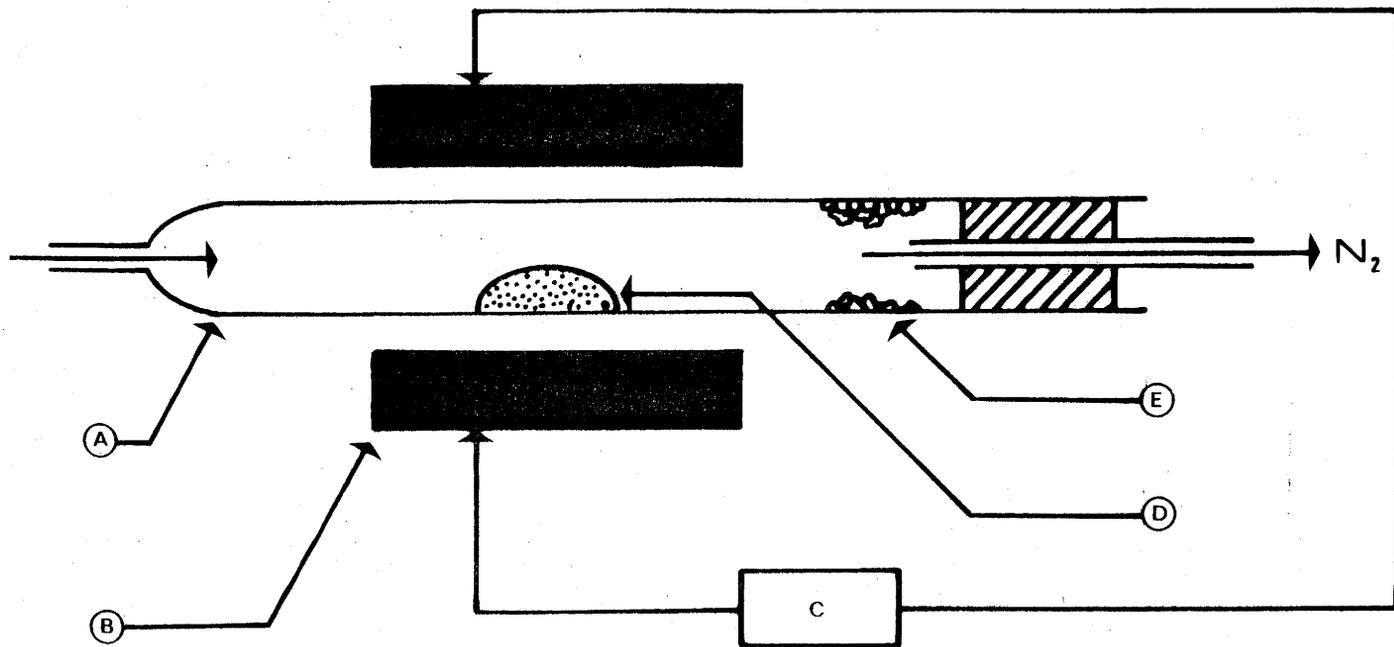
La pureté des cristaux obtenus est vérifiée par passage au banc de KÖFLER et diffraction des rayons X (tableau V) (15).

Parallèlement, l'absence d'impuretés  $\text{Fe}^{3+}$  paramagnétiques est vérifiée par RPE.

$\text{VOPO}_4^{\alpha}_{\text{II}}$  est obtenu par déshydratation directe de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  synthétisé et caractérisé comme précédemment (cf. chapitre I).

### II-1-3- Mode opératoire

Nous avons employé le montage présenté précédemment en utilisant un tube pyrex compartimenté en quatre sections.



- A : tube pyrex
- B : microfour
- C : thermorégulateur
- D : ferrocène
- E : ferrocène recristallisé

Fig. 26 - Montage employé pour purifier le ferrocène.

TABLEAU V

Indexation des raies observées pour le  
ferrocène purifié par sublimation (15).

$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs.}} \%$	h k l
5,813	5,819	> 100 (180)	1 1 0
5,078	5,101	43	0 0 1
			0 0 $\bar{1}$
4,833	4,844	5	2 0 $\bar{1}$
4,680	4,681	50	1 1 $\bar{1}$
4,514	4,525	23	2 0 0
4,078	4,084	8	2 1 $\bar{1}$
3,879	3,888	46	2 1 0
3,805	3,798	4	0 2 0
3,508	3,502	17	1 2 0
3,316	3,328	9	1 1 1
3,203	3,200	2	1 2 $\bar{1}$
2,678	2,686	2	1 1 $\bar{2}$
2,448	2,439	3	1 3 0
2,254	2,244	1	2 3 $\bar{1}$
2,091	2,091	5	1 3 $\bar{1}$
2,054	2,053	5	3 3 $\bar{1}$
1,943	1,944	6	4 2 0
1,905	1,899	4	0 4 0
1,824	1,824	2	4 3 $\bar{1}$
1,754	1,753	4	6 0 $\bar{2}$
1,605	1,605	3	5 3 $\bar{1}$

$$a = 10,561 \pm 0,003 \text{ Å}$$

$$b = 7,597 \pm 0,002 \text{ Å}$$

$$c = 5,952 \pm 0,002 \text{ Å}$$

$$\beta = 121^\circ$$

Dans le premier compartiment, on place 300 mg de ferrocène (1,6 mM) propre et sec, le second est maintenu vide tandis que le troisième renferme 317 mg (1,6 mM) de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

La première partie de la manipulation consiste à déshydrater  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en portant le premier compartiment à  $310^\circ\text{C}$  à l'aide du microfour. Après un palier de 24 heures à cette température, l'ensemble du montage est ramené à température ambiante.

Puis le compartiment contenant le ferrocène est amené au centre du four et est porté progressivement à  $160 \pm 5^\circ\text{C}$ .

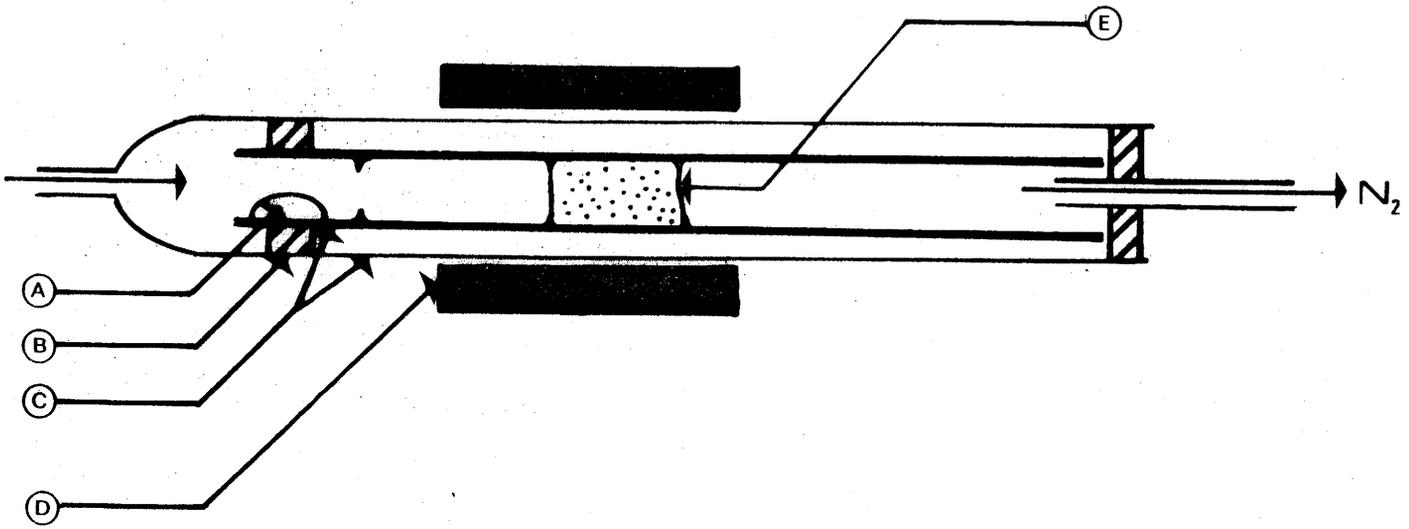
Le passage de la vapeur de ferrocène sublimé sur la poudre de  $\text{VOPO}_4^{\alpha}_{\text{II}}$  se traduit par un changement de couleur : la poudre initialement jaune vire progressivement au vert sombre, tandis que le ferrocène qui n'a pas réagi recristallise en aval dans le quatrième compartiment (Fig.27).

La sublimation de tout le ferrocène contenu dans le premier compartiment nécessite 48 heures. Le montage fermé est alors introduit en boîte sèche et la poudre vert sombre est récupérée.

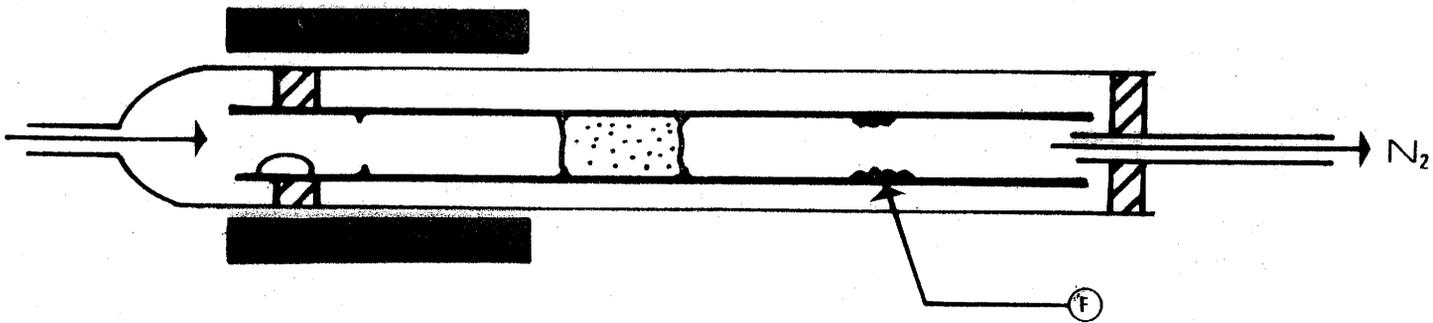
## II-2- CARACTERISATION DU PRODUIT OBTENU

### II-2-1- Formulation

Nous avons dosé le fer et le vanadium présents dans notre échantillon par absorption atomique au moyen d'un spectromètre PERKIN-ELMER 306. On trouve un rapport  $\text{Fe/V} = 0,22$ . Comme chaque atome de fer dosé indique l'existence d'une entité  $\text{FeCp}_2$  et



a) déshydratation de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

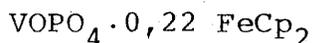


b) sublimation du ferrocène

- A : ferrocène
- B : joint téflon
- C : tubes pyrex
- D : microfour
- E :  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- F : ferrocène recristallisé

Fig. 27 - Dispositif expérimental employé pour intercaler du ferrocène dans  $\text{VOPO}_4 \alpha$ .

que chaque atome de vanadium appartient à un groupement ( $\text{VOPO}_4$ ),  
Le composé étudié a pour formule :



### II-2-2- Diffraction X sur échantillon polycristallin

Le diffractogramme X de poudre est présenté à la figure 28.  
Les raies larges (largeur à mi-hauteur de l'ordre de 0,05 à 0,15 Å) et mal définies sont caractéristiques d'un produit de mauvaise cristallinité.

L'utilisation d'un programme d'indexation automatique (DICVOL) nous a permis de trouver une indexation satisfaisante (Tableau IV) avec une maille de symétrie quadratique et de paramètres:

$$a = 6,20 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

$$c = 19,30 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

La conservation de la symétrie quadratique et d'un paramètre a proche de celui de  $\text{VOPO}_4^{\alpha_{II}}$  indique que, comme tous les composés d'intercalation décrits à ce jour dans les phosphates de vanadyle, notre composé a conservé une structure lamellaire formée de strates  $(\text{VOPO}_4)_\infty$  dans le plan  $\vec{ab}$  (3 - 13).

L'introduction de ferrocène entre ces feuillets a provoqué un accroissement du paramètre c : en estimant que le paramètre mis en évidence correspond à une périodicité de deux strates

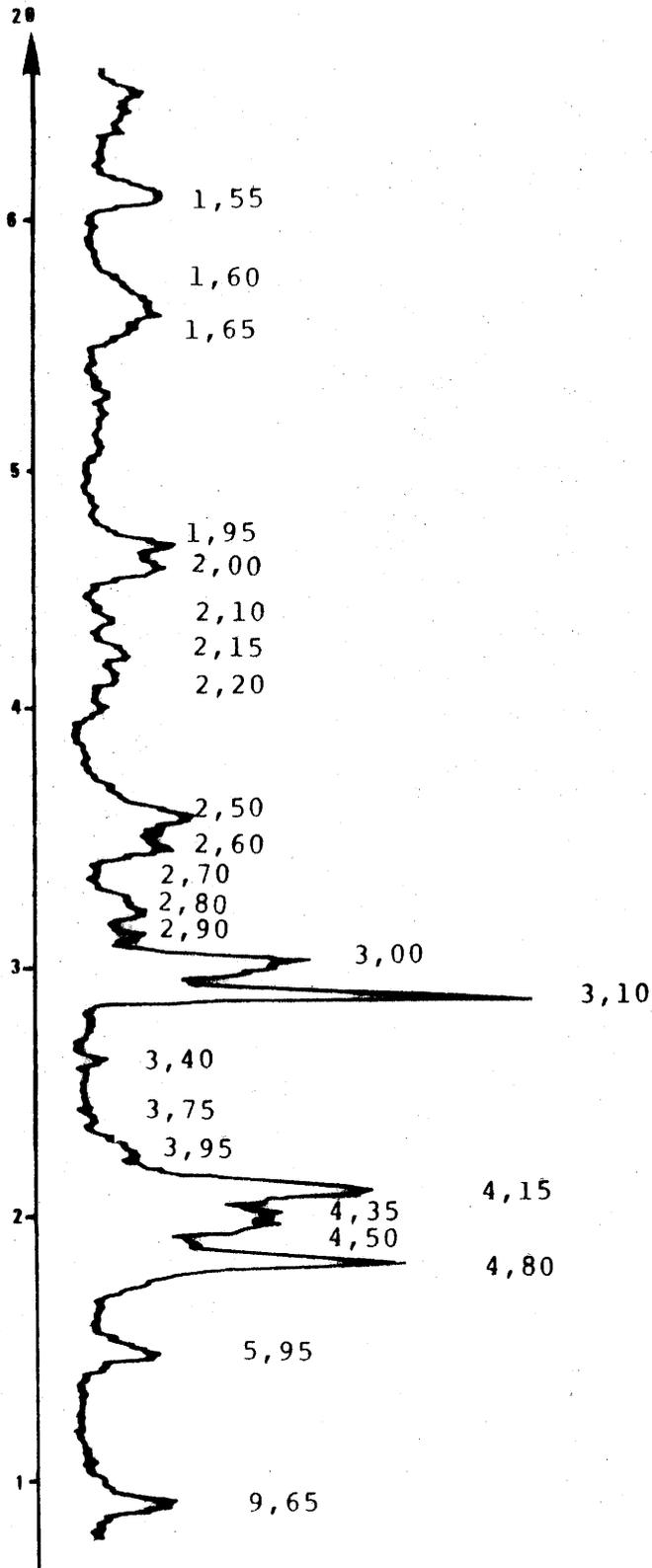


Fig. 28 - Diffractogramme X de poudre de  $\text{VOPO}_4 \cdot 0,22\text{FeCp}_2$ .

TABLEAU VI

Indexation proposée pour le diffractogramme X de  $\text{VOPO}_{4,0,22}\text{FeCp}_2$

$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}} \%$	h k l
9,65	9,65	18	0 0 2
5,95	5,90	18	0 1 1
4,80	4,85	69	0 0 4
4,50	4,45	41	1 0 3
4,35	4,40	42	1 1 0
4,15	4,30	62	1 1 1
3,95	4,00	10	1 1 2
3,75	3,65	2	1 1 3
3,40	3,30	7	0 1 5
3,10	3,20	100	0 2 0
3,00	2,95	48	0 2 2
2,90	2,90	12	1 1 5
2,80	2,80	12	0 2 3
2,70	2,65	2	1 2 2
2,60	2,60	16	0 2 4
2,50	2,50	22	0 1 7
2,25	2,50	22	0 1 7
2,20	2,20	7	2 2 0
2,15	2,15	10	0 0 9
2,10	2,10	13	1 2 6
2,05	2,05	3,5	0 3 1
2,00	2,00	21	2 2 4

Les raies  $d < 2$  présentent de multiples indexations et ne sont pas présentées dans ce tableau

$$a = 6,20 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

$$c = 19,30 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

(VOPO<sub>4</sub>)<sub>∞</sub>, on aboutit à une augmentation de l'espace interfoliaire de 5,37 Å par rapport à VOPO<sub>4</sub><sup>α</sup><sub>II</sub>, en accord avec celle mise en évidence lors de l'introduction de ferrocène dans d'autres structures à couches (par exemple 5,16 Å dans FeOCl (16)).

Une molécule de ferrocène ayant même diamètre de Van der Waals parallèlement et perpendiculairement à son axe de symétrie C<sub>5</sub> cette valeur ne nous apporte pas d'information sur son orientation par rapport aux strates (VOPO<sub>4</sub>)<sub>∞</sub> (17). Elle permet toutefois d'évaluer une distance moyenne entre atomes de fer et de vanadium de l'ordre de 4,5 Å.

### II-2-3- Comportement magnétique

Remarque préliminaire - Rappel des structures électroniques du ferrocène et du ferricinium.

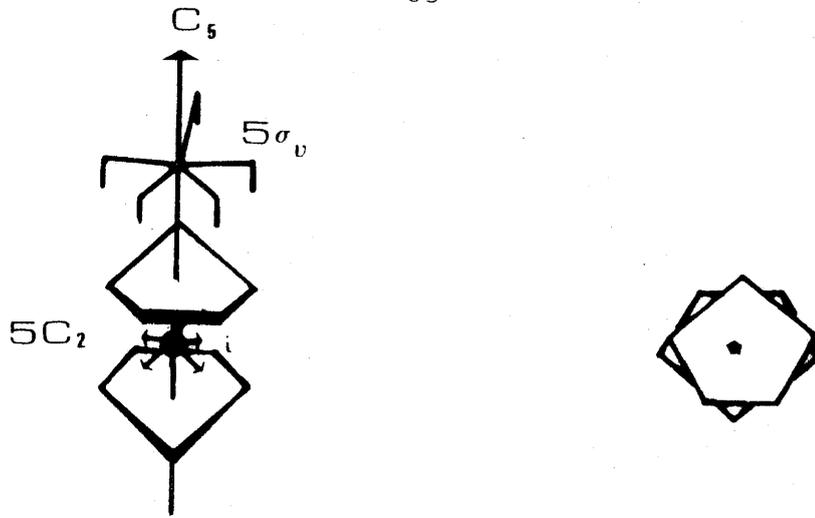
La molécule de ferrocène FeCp<sub>2</sub> possède une symétrie ponctuelle D<sub>5d</sub> (Fig. 29-a) (15). Son diagramme d'orbitales moléculaires (18) est donné à la figure 29-b .

De terme fondamental E<sub>2g</sub> [(e<sub>2g</sub>)<sup>4</sup> (a<sub>1g</sub>)<sup>2</sup>] (19) ce composé est diamagnétique (χ<sub>dia.</sub> = -125.10<sup>-6</sup> cgsu) (25).

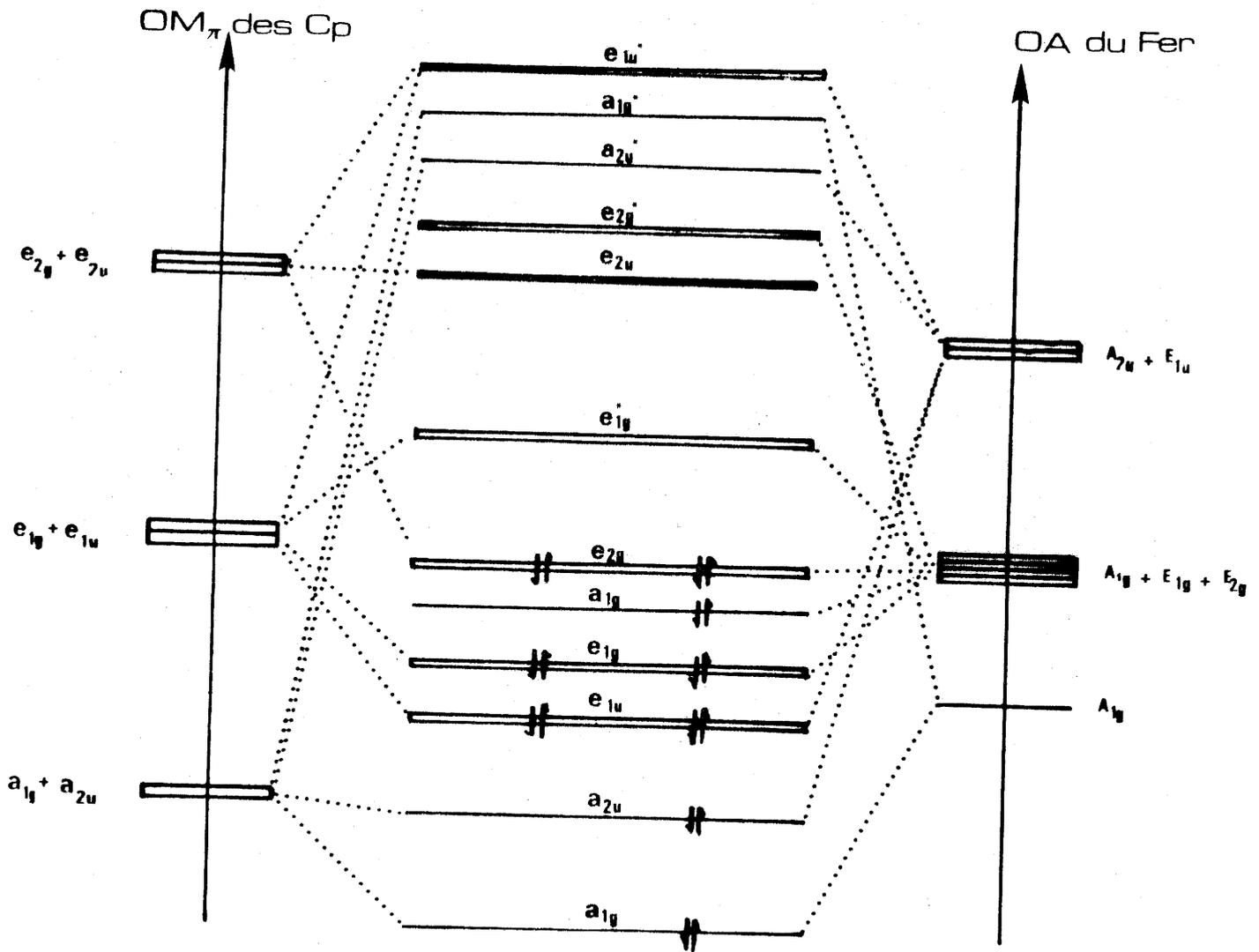
Le cation ferricinium FeCp<sub>2</sub><sup>+</sup> correspondant est obtenu par oxydation directe du ferrocène. Son terme fondamental est

<sup>2</sup>E<sub>2g</sub> [(a<sub>1g</sub>)<sup>2</sup> (e<sub>g</sub>)<sup>3</sup>] (19).

A température ambiante, ce cation n'est pas observé en RPE car un temps de relaxation spin-réseau très court, associé au terme orbital E, provoque un élargissement très importante de la raie qui est alors indécélable (19).



a) géométrie d'une molécule



b) diagramme d'orbitales moléculaires.

Fig. 29 - Rappel sur le ferrocène .

Par contre à 77 K, on peut détecter un signal caractérisé par une très forte anisotropie du tenseur  $\vec{g}$ . A titre d'exemple, le signal de  $(\text{FeCp}_2^+, \text{BF}_4^-)$  gelé dans l'acide sulfurique (19) conduit aux valeurs  $g_{\parallel} = 4,35$  et  $g_{\perp} = 1,26$ .

La formule classique suivante (20) permet de déduire la valeur du moment magnétique effectif du cation ferricinium de ces valeurs :

$$\mu_{\text{eff.}} = 1/3 \left[ (g_{\parallel}^2 + 2g_{\perp}^2) S(S+1) \right]^{1/2} = 2,35 \text{ magnétons de Bohr}$$

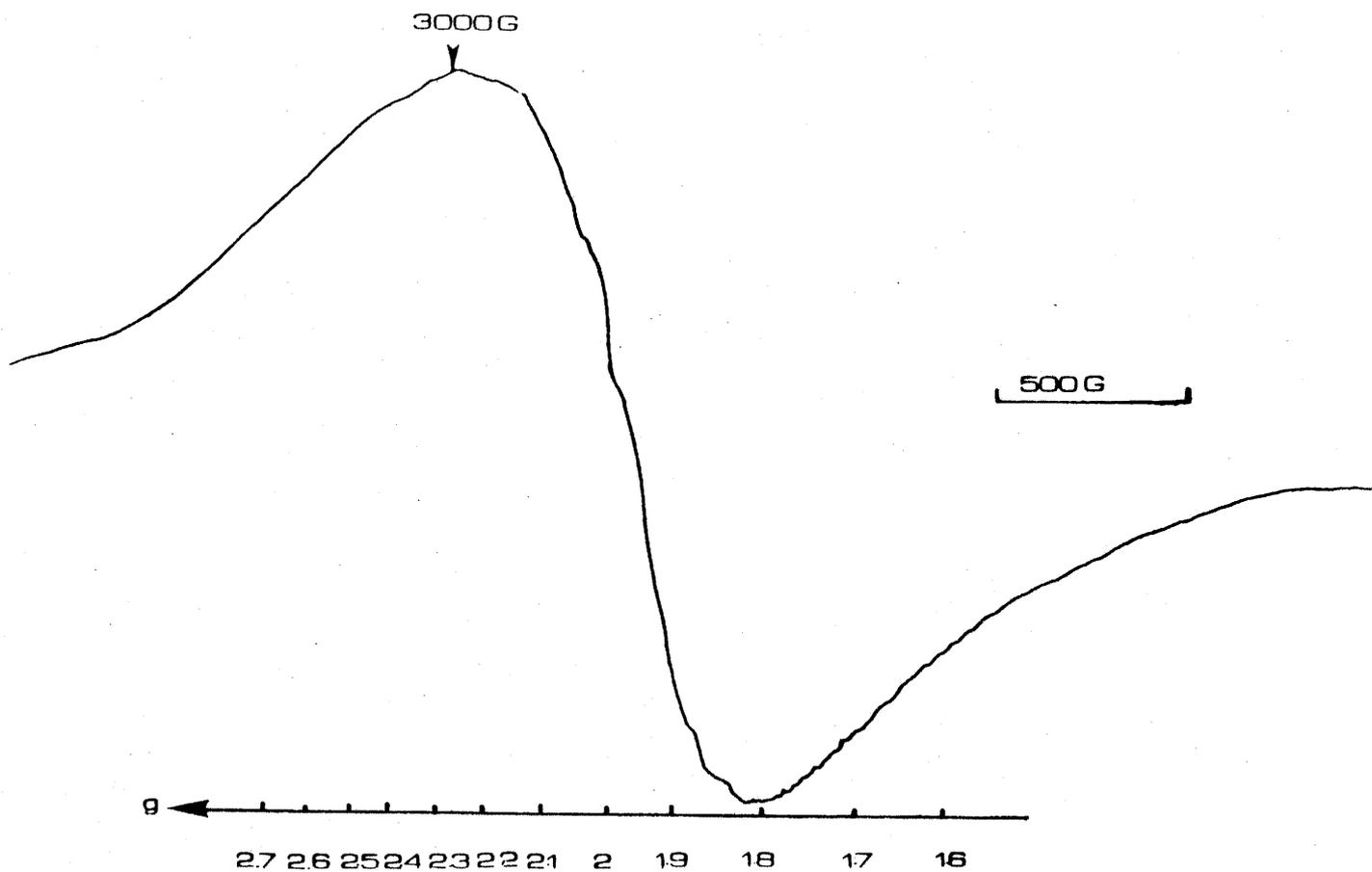
ce qui conduit à une constante de Curie molaire du ferricinium égale à  $0,69 \text{ uem.mol}^{-1}$ .

#### \* Résonance Paramagnétique Electronique

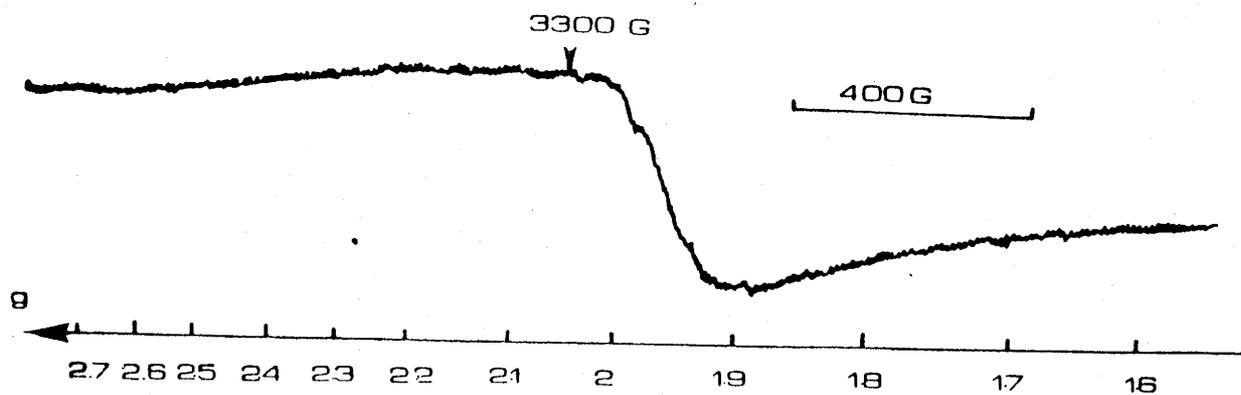
Les signaux RPE de  $\text{VOPO}_4 \cdot 0,22 \text{ FeCp}_2$  ont été enregistrés à température ambiante et à 4,2 K.

A ces deux températures, on ne distingue qu'une seule raie. Très mal définie à 293 K, elle est beaucoup plus nette à 4,2 K. Sa largeur pic à pic,  $\Delta H_{\text{pp}}$ , vaut alors 860 G (Fig. 30).

La présence d'un signal RPE alors que les matériaux de départ,  $\text{VOPO}_4$  et le ferrocène, sont diamagnétiques, indique sans ambiguïté que l'intercalation du ferrocène entre feuillets  $(\text{VOPO}_4)_{\infty}$  mise en évidence par diffraction X, s'est accompagnée d'une réaction rédox qui a généré des centres paramagnétiques  $\text{VO}^{2+}$  et  $\text{FeCp}^{2+}$ .



4.2 K



293 K

Fig. 30 - Spectres RPE de  $\text{VOPO}_4 \cdot 0,22\text{FeCp}_2$

Le fait que les signaux individuels caractéristiques des deux cations paramagnétiques,  $\text{VO}^{2+}$  et  $\text{FeCp}_2^+$ , ne soient pas résolus traduit l'existence de forts couplages dipolaires entre leurs moments magnétiques (22). En effet ces couplages non seulement élargissent la raie mais également, lorsqu'ils mettent en jeu deux ions différents, conduisent à une valeur moyenne de leurs facteurs g.

D'autre part, la largeur observée (860 G à 4,2 K) montre que le couplage d'échange entre  $\text{VO}^{2+}$  et  $\text{FeCp}_2^+$  est extrêmement faible.

#### \* Susceptibilité magnétique

Nous avons mesuré l'évolution thermique de la susceptibilité magnétique par mole  $\chi_M$  de notre échantillon à l'aide d'un magnéto-  
mètre SQUID (Fig. 31).

$\text{VOPO}_4 \cdot 0,22 \text{ FeCp}_2$  suit un comportement magnétique de type Curie-Weiss avec (21) :

$$\chi_M = \frac{C_M}{T-\theta}$$

Dans cette expression,  $C_M$  est la constante de Curie molaire de notre échantillon et vaut  $0,215 \text{ uem.mol}^{-1}$  et  $\theta$  est la température de Curie. Elle vaut  $-0,5 \text{ K}$ , ce qui confirme la faible valeur de l'interaction d'échange entre ions  $\text{VO}^{2+}$  et  $\text{FeCp}_2^+$ .

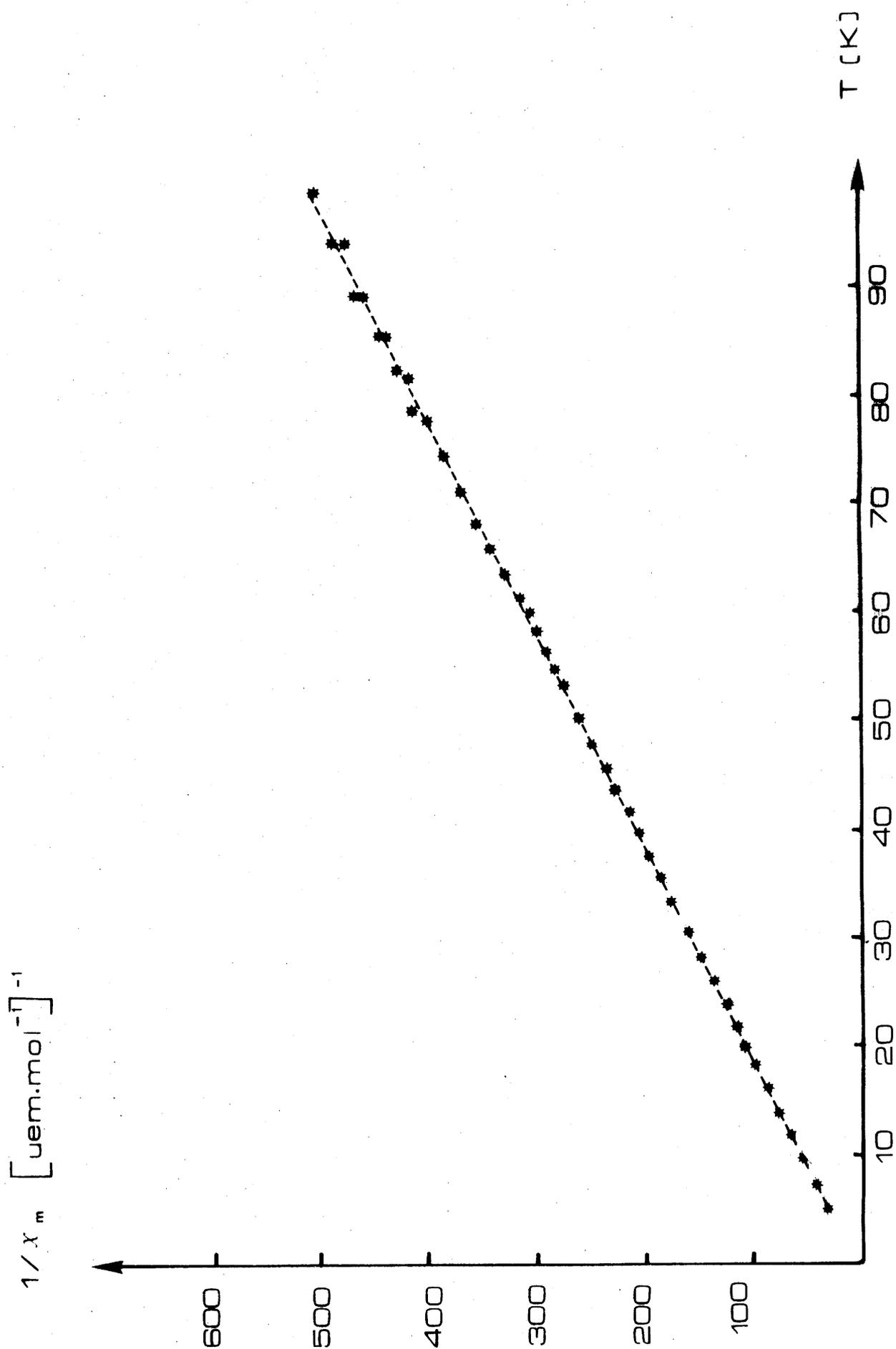


Fig. 31 - Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire de VOPO<sub>4</sub>.0,22FeCp<sub>2</sub>.

Alors  $\chi_M$  peut être considérée comme la simple somme des contributions des deux ions  $VO^{2+}$  et  $FeCp_2^+$  présents :

$$\chi_M = \chi_{VO^{2+}} + \chi_{FeCp_2^+}$$

La constante de Curie molaire expérimentale est donc proportionnelle à la somme de  $C_{VO^{2+}}$  constante de Curie molaire de l'ion vanadyle qui vaut  $0,36 \text{ uem.mol}^{-1}$  (21) et de  $C_{FeCp_2^+}$ , constante de Curie molaire du cation ferricinium, que nous pouvons poser égale à  $0,69 \text{ uem.mol}^{-1}$ .

Le facteur de proportionnalité  $x$  représente le pourcentage d'ions magnétiquement actifs présents dans le composé étudié :

$$C_M = x (C_{VO^{2+}} + C_{FeCp_2^+})$$

On en déduit directement  $x = 0,215$ .

Cette valeur est en excellent accord avec la formule proposée  $VOPO_4 \cdot 0,22 FeCp_2$ .

#### II-2-4- Etude par Spectroscopie Mössbauer

La résonance Mössbauer des noyaux  $^{57}Fe$  présents dans notre matériau a été étudiée au KAMMERLINGH ONNES Laboratory (LEIDEN) grâce à la collaboration de H. SMITH, puis au Laboratoire de Chimie du Solide (BORDEAUX) sous la direction de L. FOURNES.

Les sources utilisées sont analogues dans les deux cas ( $^{57}Co$  dans une matrice de rhodium).

En annexe IV est rappelé le principe de la spectroscopie Mössbauer.

A température ambiante, le spectre est constitué d'une raie très large présentant un épaulement du côté des vitesses négatives (Fig. 32-a). Une déconvolution satisfaisante de ce spectre est donnée à la Figure 32-b : elle est la somme de deux composants :

- un doublet intense de déplacement isomérique  $\delta_1 = 0,53 \text{ mm.s}^{-1}$ , d'éclatement quadrupolaire faible  $\Delta_1 = 0,11 \text{ mm.s}^{-1}$  et de largeur  $\Gamma_1 = 0,33 \text{ mm.s}^{-1}$ ,
- un doublet de faible intensité caractérisé par  $\delta_2 = 0,13 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $\Delta_2 = 0,26 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $\Gamma_2 = 0,27 \text{ mm.s}^{-1}$ .

Le premier doublet peut être attribué au ferricinium. Le spectre de celui-ci est généralement décrit comme un singulet de  $\delta = 0,53 \text{ mm.s}^{-1}$  et de  $\Gamma = 0,45 \pm 0,04 \text{ mm.s}^{-1}$ . La largeur des signaux Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  mesurés sur un spectromètre classique est de l'ordre de  $0,30 \text{ mm.s}^{-1}$ , la largeur des signaux du ferricinium publiée semble donc surévaluée et une déconvolution en doublet n'est pas surprenante. Elle a d'ailleurs été proposée dans d'autres travaux (23).

La présence du second doublet indique l'existence d'une phase parasite dans notre échantillon. Ses paramètres Mössbauer sont caractéristiques d'un ion  $\text{Fe}^{3+}$  en site octaédrique (24).

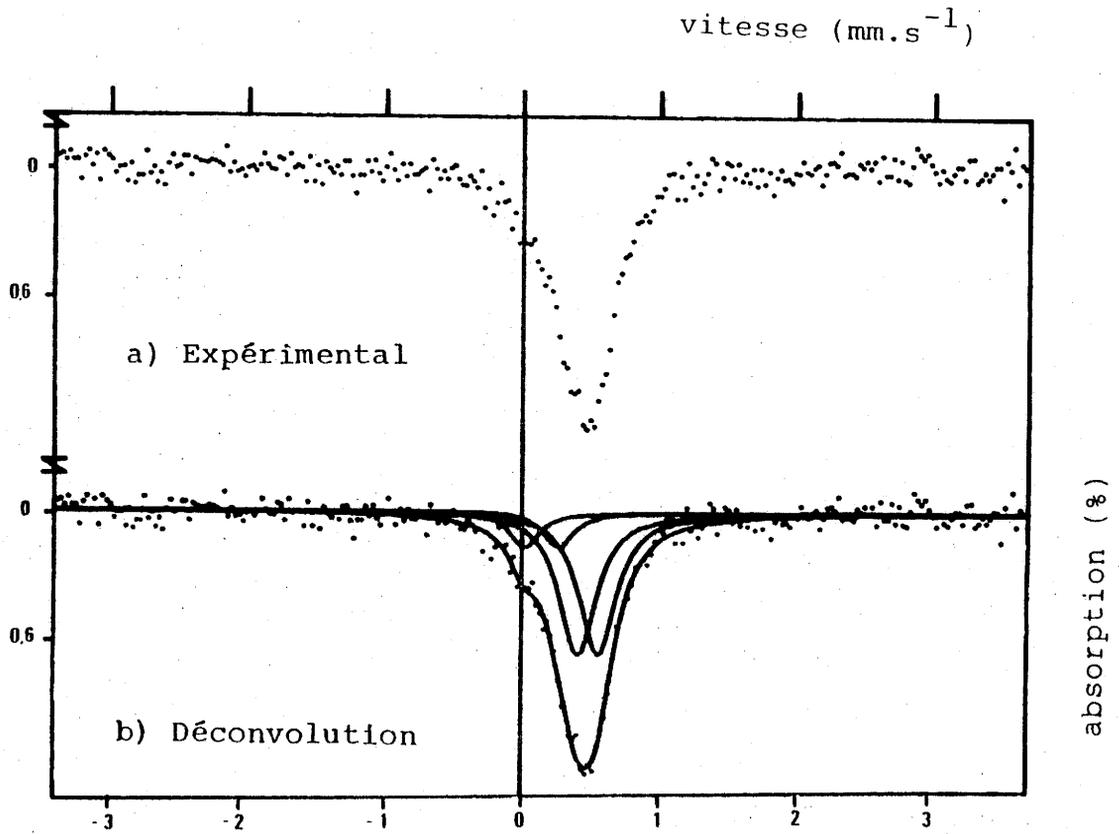


Fig. 32 - Spectre Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  contenu dans  $\text{VOPO}_4 \cdot 0,22\text{FeCp}_2$  enregistré à température ambiante.

Les aires relatives des deux signaux sont proportionnelles aux facteurs de LAMB-MÖSSBAUER,  $f$ , du fer respectivement dans  $\text{VOPO}_4 \cdot 0,22\text{FeCp}_2$  et dans la phase parasite.

Ces facteurs peuvent être différents à 293 K et la proportion de phase parasite ne peut pas être estimée à cette température.

Lorsqu'on abaisse la température d'observation (Fig. 33), l'allure générale du signal ne subit pas de modification notable, ce qui confirme l'absence de délocalisation électronique entre le ferricinium et le réseau d'accueil. On peut toutefois remarquer un déplacement général du signal vers les vitesses positives compatible avec un effet DÖPPLER au second ordre.

Une déconvolution satisfaisante du spectre enregistré à 4,2 K utilisant les paramètres suivants est présentée Figure 34. :

$$\begin{array}{ll} \delta_1 = 0,55 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1} & \delta_2 = 0,20 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1} \\ \Delta_1 = 0,23 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1} & \Delta_2 = 0,04 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1} \\ \Gamma_1 = 0,33 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1} & \Gamma_2 = 0,29 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1} \end{array}$$

A 4,2 K, on peut estimer que les facteurs  $f$  des deux phases sont pratiquement égaux. Le rapport entre les aires des deux doublets montre alors que la concentration de la phase parasite est de l'ordre de 10 % .

Cette concentration est une valeur limite supérieure , étant donné le mauvais rapport signal sur bruit de nos spectres dû à la mauvaise cristallinité de l'échantillon.

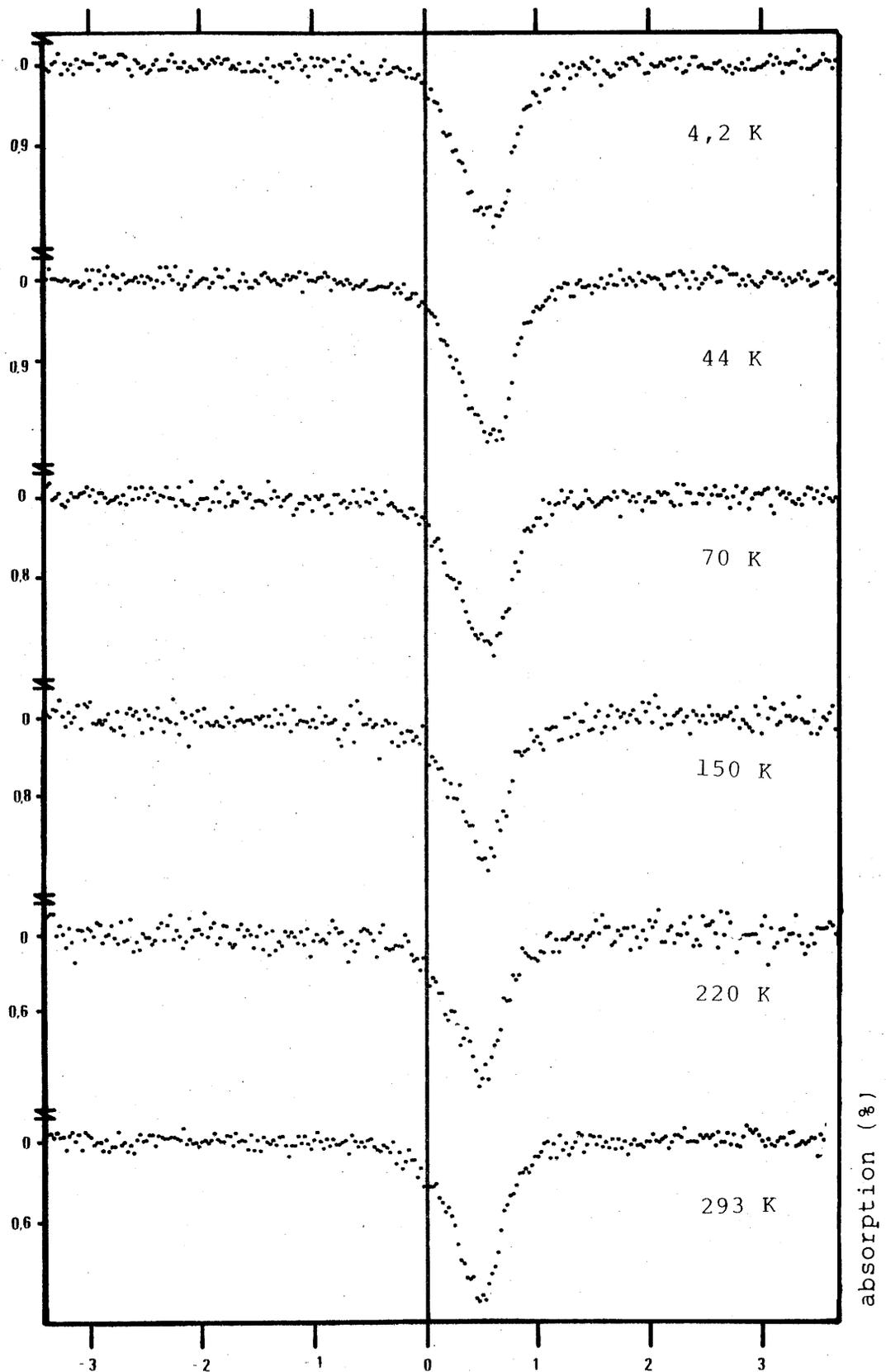


Fig. 33 - Evolution thermique des spectres Mössbauer du <sup>57</sup>Fe contenu dans VOPO<sub>4</sub>·0,22FeCp<sub>2</sub>.

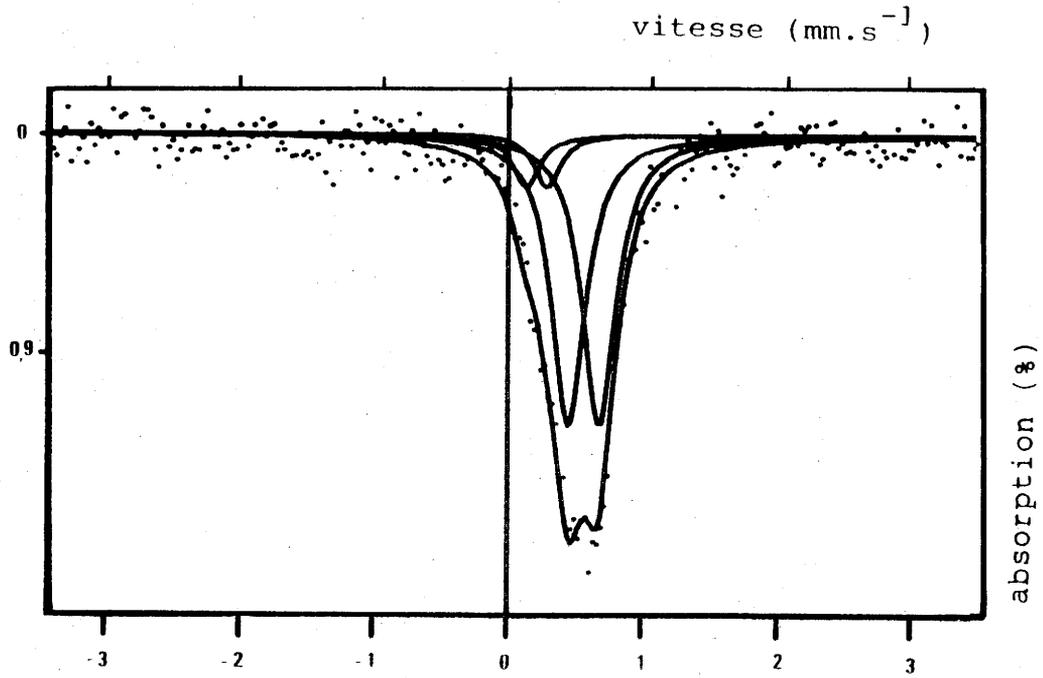


Fig. 34 - Déconvolution du spectre Mössbauer du <sup>57</sup>Fe dans VOPO<sub>4</sub>.0,22FeCp<sub>2</sub> enregistré à 4,2 K.

### II-3- CONCLUSION

Nous avons réussi un nouveau type d'intercalation rédox, dans les phosphates de vanadyle qui résulte d'un échange électronique direct entre molécule intercalée et réseau d'accueil.

Comme illustration de cette nouvelle voie de synthèse, nous avons intercalé du ferrocène dans  $\text{VOPO}_4^{\alpha}_{\text{II}}$ .

Dans le composé que nous avons obtenu, de formule  $\text{VOPO}_4 \cdot 0,22 \text{FeCp}_2$ , la structure des strates  $(\text{VOPO}_4)_{\infty}$  est conservée et l'introduction des molécules de ferrocène se traduit par une distance entre feuillets  $(\text{VOPO}_4)_{\infty}$  de  $5,37 \text{ \AA}$ .

L'introduction du ferrocène s'accompagne d'une réaction rédox qui fait apparaître des centres paramagnétiques  $\text{VO}^{2+}$  et  $\text{FeCp}_2^+$ . Le comportement magnétique de  $\text{VOPO}_4 \cdot 0,22 \text{FeCp}_2$  montre que ces deux ions sont couplés par une interaction de nature dipolaire et non par une interaction d'échange.

La spectroscopie Mössbauer nous a permis de confirmer l'absence de délocalisation électronique entre le cation ferricinium et le réseau d'accueil.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - LEVY F.A.,  
Cristallography and crystal chemistry of materials with layered structure, Ed. F. REIDEZ, Boston (1975).
- (2) - WHITTINGHAM M.S., JACOBSON A.J., Intercalation Chemistry, Academic Press, New-York (1982).
- (3) - LADWIG V.G.,  
Z. Anorg. Chem., 338, 226 (1965).
- (4) - BENES L., VOTINSKY J., KALOUSOVÁ J., KUKORKA J.,  
Inorg. Chim. Acta, 114, 47 (1986).
- (5) - BENEKE K., LAGALY G.,  
Inorg. Chem., 22, 1503 (1983).
- (6) - JOHNSON J.W., JACOBSON A.J., BRODY J.F., RICH S.M.,  
Inorg. Chem., 21 (10) 3821 (1982).
- (7) - MARTINEZ-LARA M., MORENO-REAL L., JIMENEZ-LOPEZ A.,  
BRUQUE-GAMEZ S., RODRIGUEZ-GARCIA A.,  
Mat. Res. Bull., 21, 13 (1986).
- (8) - POURBAIX,  
Atlas d'Equilibres Electrochimiques, Gauthier Villars (1963).
- (9) - PULVIN S., BORDES E., RONIS M., COURTINE P.,  
J. Chem. Research, 29 (S) (1981).  
J. Chem. Research, (M) 362 (1981).

- (10) - JOHNSON J.W., JACOBSON A.J.,  
Angew Chem., Int. Ed. Engl., 22, 412 (1982).
- (11) - JOHNSON J.W., JACOBSON A.J.,  
Angew Chem., 95, 422 (1983).
- (12) - JOHNSON J.W., JACOBSON A.J.,  
United State Patent, 4-376-709 (1983).
- (13) - MARTINEZ-LARA M., JIMENEZ-LOPEZ A., MORENO-REAL L.,  
BRUQUE-GAMEZ S., CASAL B., RUIZ-HITZKY E.,  
Mat. Res. Bull., 20, 549 (1985).
- (14) - CHARLOT G.,  
Les réactions chimiques en solution aqueuse, Masson (1983).
- (15) - GOLDING R.M., ORGEL L.E.,  
J. Chem. Soc., 362 (1962).
- (16) - PALVADEAU P., COÏC L., ROUXEL J., MENIL F., FOURNES L.,  
Mat. Res. Bull., 16, 1055 (1981).
- (17) - HALBERT T.R., SCANLON J.,  
Mat. Res. Bull., 14, 415 (1979).
- (18) - COTTON F.A.,  
Applications de la théorie des groupes à la chimie,  
Dunod (1968).
- (19) - PRINS R.,  
Molecular Physic, 19 (5), 603 (1970).

- (20) - CARLIN R.L.,  
Magnetochemistry, Springer Verlag (1985).
- (21) - MABBS F.E., MACHIN D.J., Magnetism and Transition Metal Complex,  
Chapman et Hall (1973).
- (22) - ABRAGAM A., BLEANEY B.,  
Résonance Paramagnétique Electronique, Presses Universitaires  
de France (1971).
- (23) - WERTHEIM G.K., HERBER R.H.,  
J. Chem. Phys., 38 (9), 2106 (1963).
- (24) - GREENWOOD N.N., GIBB T.C.,  
Mössbauer Spectroscopy, Chapman et Hall (1971).
- (25) - WILKINSON G., ROSENBLUM M., WHITTING M.C., WOODWARD R.B.,  
J. Amer. Chem. Soc., 74, 2126 (1952).

CHAPITRE III

MISE EN EVIDENCE D'UNE PHASE PARTIELLEMENT REDUITE

La réduction ménagée de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  conduit à différents phosphates de vanadyle dans lesquels le vanadium est au degré d'oxydation IV :

- $\text{VOHPO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  (1 à 4)
- $\text{VOHPO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (4,5)
- tout récemment, les stades d'hydratation  $\text{VOHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  avec  $n = 3/2, 2$  et  $3$  ont été mis en évidence (5)
- $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  (6, 7).

En début de réaction apparaît systématiquement une phase de couleur verte.

Parallèlement, des phases intermédiaires vertes ont été décrites lors des réactions catalytiques mettant en jeu des phosphates de vanadyle (8-11).

Enfin, en l'absence d'agent oxydant de type  $\text{HNO}_3$ , la synthèse de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  donne systématiquement des mélanges de phases de couleur verte (12).

Le rapprochement de ces résultats nous a suggéré l'existence d'une nouvelle phase que nous avons tenté d'isoler et de caractériser.

### III-1- PREPARATION

Nous avons utilisé un mode opératoire dérivé de celui précédemment défini pour obtenir  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en essayant de favoriser l'apparition de la phase parasite verte qui nous intéresse.

Dans ce but nous avons remplacé l'acide nitrique qui jouait le rôle d'oxydant par de l'eau oxygénée qui, à pH acide, se comporte comme un réducteur (1).

#### Mode opératoire

10 cm<sup>3</sup> d'acide phosphorique (85%) sont versés goutte à goutte dans 40 cm<sup>3</sup> d'eau oxygénée à 10 volumes. Cette solution est portée à reflux puis on y verse par petites fractions 1,82 g (0,01 M) de  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Après trois heures de reflux, le mélange réactionnel est filtré à chaud sur büchner et la poudre vert-sombre ainsi isolée est rincée à l'acétone.

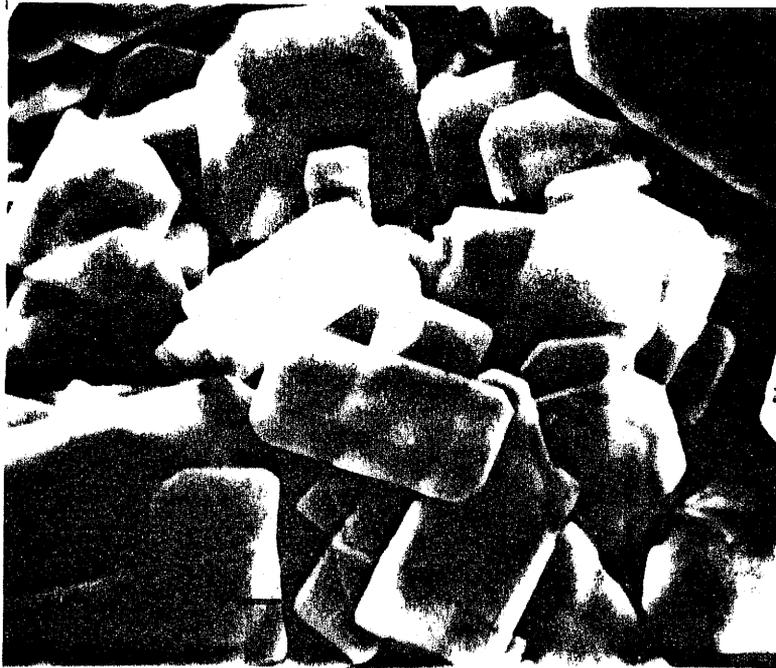
Il convient de noter que le séchage direct de la poudre sur büchner délivre une plaquette homogène de poudre agglomérée.

En laissant évoluer le filtrat 1 mois on recueille des micro-cristaux de caractéristiques strictement analogues. Une photographie prise au microscope à balayage est présentée Figure 35.

### III-2- FORMULATION

Un dosage préliminaire à la microsonde a mis en évidence un rapport stoechiométrique phosphore sur vanadium égal à 1.

Notre phase est donc intermédiaire entre  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  qui contient 100% de  $\text{V}^{5+}$  et ses homologues acides  $\text{VOHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (avec  $n = 1/2, 3/2, 2, 3$  et  $4$ ) dans lesquels le vanadium intervient au degré d'oxydation IV.



100  $\mu\text{m}$

Fig. 35 - Photographie au microscope à balayage des micro-cristaux de  $\text{VOH}_{0,16}\text{PO}_4 \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$  .

On peut alors proposer la formulation suivante :



$$0 \leq x \leq 1 \quad ; \quad 0 \leq y \leq 4$$

### III-2-1- Détermination de x par dosage chimique

Les x protons qui interviennent dans la formulation proposée jouent le rôle de contre-ions associés aux ions  $\text{V}^{4+}$ .

La mesure de x peut donc se faire indirectement en évaluant le rapport  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ .

Les ions  $\text{V}^{5+}$  sont titrés directement par le sel de Mohr en solution aqueuse (15).

La même méthode permet d'obtenir le taux de vanadium total après oxydation préalable de tous les ions  $\text{V}^{4+}$  présents en ions  $\text{V}^{5+}$  par attaque de  $\text{HClO}_4$  à chaud. Le taux d'ions  $\text{V}^{4+}$  est alors obtenu par différence .

Le rapport  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+} = 0,25 \pm 0,05$  obtenu donne directement :

$$x = 0,20 \pm 0,04$$

### III-2-2- Détermination de y par thermogravimétrie

L'appareillage décrit au chapitre I nous a permis d'effectuer une montée en température jusqu'à 650°C, à raison de 60°C/h, en maintenant notre échantillon sous courant d'azote U.

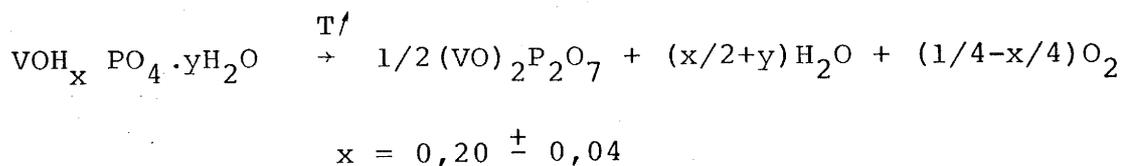
Le thermogramme ramené à 100 mg de produit de départ est présenté à la Figure 36.

La perte totale de poids (21,6 mg) s'effectue en trois étapes :

- la première entre 50 et 118°C correspond à la perte de 10,6 mg,
- la seconde entre 118°C et 300°C correspond au départ de 8 mg,
- la troisième plus faible et très diffuse peut être mise en évidence aux alentours de 600°C et correspond au départ de  $\sim 3$ mg.

Après descente en température directe ( 100°C/h) on recueille une phase amorphe non identifiable. Au contraire, un palier de 5 h à 650°C avant refroidissement permet d'obtenir une poudre gris bleu identifiée, par diffraction X, comme étant du  $(VO)_2P_2O_7$ .

On en déduit directement le bilan de réaction suivant :



La perte de poids enregistrée avant 300°C est attribuée au départ des molécules d'eau et permet de calculer directement  $y = 1,9 \pm 0,1$ .

Par analogie avec le thermogramme de  $VOPO_4 \cdot 2H_2O$  décrit au chapitre I, on peut remonter au type de liaisons auxquelles participent ces molécules :

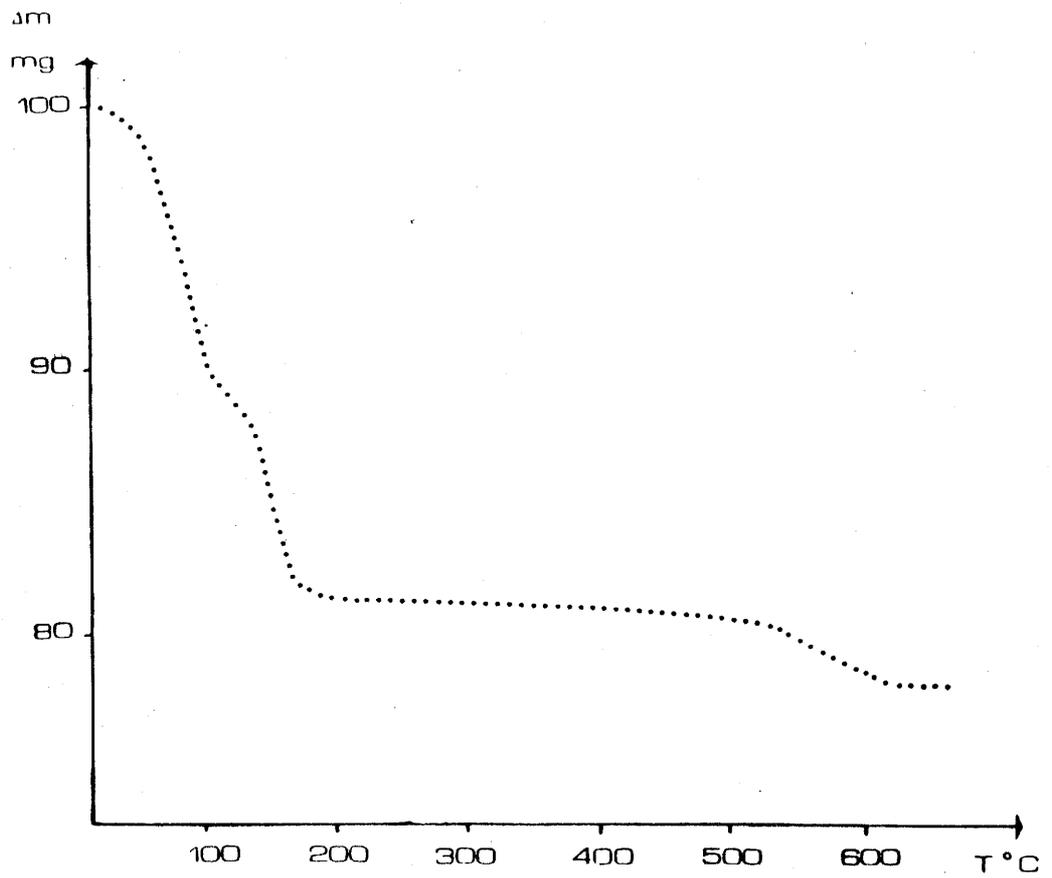


Fig. 36 - Thermogramme de  $\text{VOH}_{0,16}\text{PO}_4 \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$  (ramené à 100 mg de produit de départ).

- la première vague mise en évidence entre 30 et 118°C correspond au départ de 1,1 molécules d'eau maintenues dans la structure par un simple jeu de liaisons hydrogènes,

- la seconde vague qui apparaît entre 118 et 310°C correspond au départ de 0,8 molécules d'eau fortement liées au réseau ionocovalent.

A 600°C, on assiste à la libération d'oxygène qui accompagne classiquement (11, 13) la réduction des ions  $V^{5+}$  présents en ions  $V^{4+}$ . La perte de poids correspondante est très diffuse.

### III-3- CARACTERISATION

#### III-3-1- Densité

Nous avons évalué la densité de notre matériau par poussée hydrostatique dans du bromobenzène (16) :

$$d = 3,06 \pm 0,05$$

#### III-3-2- Diffraction X sur poudre

Nous avons enregistré le diagramme de poudre d'un fragment de plaquette finement broyé à l'aide du diffractomètre décrit au chapitre I.

Le spectre obtenu ( Fig. 37 ) ne peut pas être analysé comme somme de spectres de phosphates de vanadyle déjà connus.

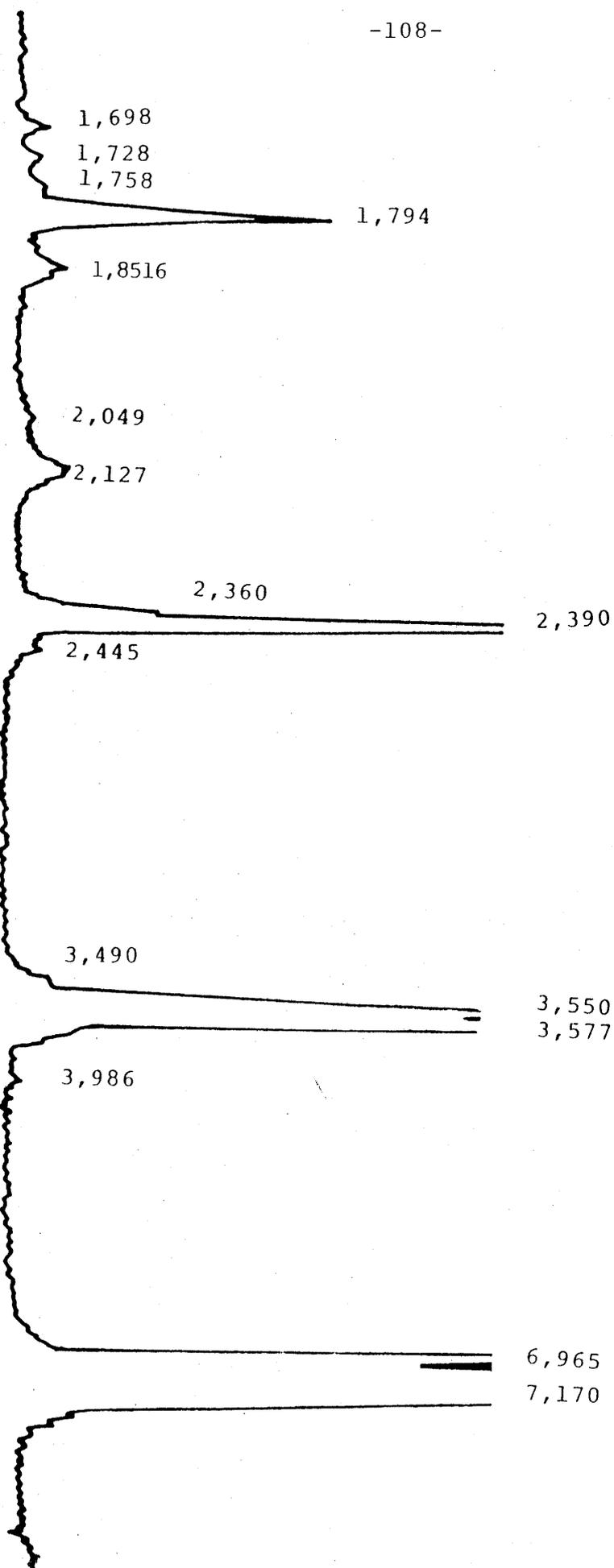


Fig. 37 - Diffractogramme X de poudre de  $\text{VOH}_{0.16}\text{PO}_4 \cdot 1.9\text{H}_2\text{O}$ .

A partir de la densité et de la masse molaire de notre composé précédemment établies, nous avons tenté d'analyser ce diffractogramme à l'aide du programme d'indexation automatique DICVOL.

La seule indexation satisfaisante (présentée au Tableau VII) a été obtenue en symétrie orthorhombique avec :

$$\begin{aligned} a &= 7,950 \pm 0,005 \\ b &= 14,340 \pm 0,010 & z &= 8 \\ c &= 7,178 \pm 0,005 \end{aligned}$$

Nous n'avons trouvé aucune corrélation entre cette maille et celle de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Nous avons également enregistré le signal d'un fragment de plaquette obtenue par agglomération de poudre (voir mode opératoire). On constate (Tableau VIII) que seules les harmoniques (001) avec  $l = 1, 2, 3, 4$  apparaissent. Le paramètre  $\vec{c}$  donné par DICVOL est donc normal à la plaquette (Fig. 37) et la structure en couches dans le plan  $\vec{a}\vec{b}$  est donc conservée. Il semble de ce fait que la réduction partielle de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  affecte la structure des feuillets  $(\text{VOPO}_4)_\infty$ .

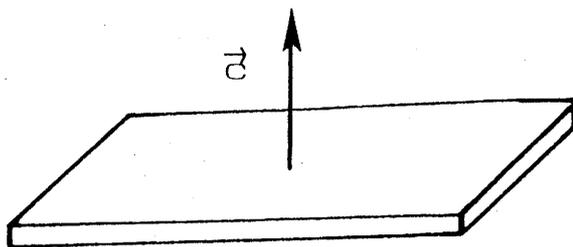


Fig. 38 - Orientation de  $\vec{c}$  par rapport à la plaquette de poudre agglomérée.

TABLEAU (VII)

Indexation du diffractogramme de poudre  
de  $\text{VOH}_{0,16}\text{PO}_4 \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$

$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs.}}$	I %	h k l
7,170	7,170	10609	100	0 2 0
	7,178			0 0 1
6,965	6,953	906	9	1 1 0
3,986	3,976	40	<1	0 3 1
3,577	3,599	1406	13	0 0 2
3,550	3,585	800	8	0 4 0
3,490	3,476	49	<1	2 2 0
2,445	2,443	45	<1	3 1 1
2,390	2,390	177	2	0 6 0
	2,393			0 0 3
2,360	2,360	80	1	0 1 3
2,127	2,123	46	<1	3 0 2
2,049	2,048	22	<1	2 6 0
1,794	1,792	100	1	0 8 0
	1,794			0 0 4
1,758	1,756	40	<1	3 1 3
1,728	1,721	40	<1	3 6 1
1,698	1,698	40	<1	2 8 1

TABLEAU VIII

Indexation du spectre X d'une plaquette orientée de  $\text{VOH}_{0,16}\text{PO}_4 \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$ .

$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{calc}}$	indexation	I %
7,127	7,178	001	100
3,591	3,589	002	21
2,389	2,392	003	3
1,794	1,794	004	1

III-4- PROPRIETES MAGNETIQUES

III-4-1- Résonance paramagnétique électronique

Nous avons enregistré le signal RPE d'un fragment de plaquette finement broyé.

Le spectre correspondant (Fig.39-a) est caractéristique d'un ion vanadyle  $\text{VO}^{2+}$  en symétrie axiale (14, 15).

Par ailleurs, nous avons enregistré le signal de la plaquette de poudre agglomérée en orientant sa normale  $\vec{N}$  perpendiculairement, puis parallèlement à la direction d'application de  $\vec{H}_0$ .

L'allure des spectres correspondants, notés respectivement (I) et (II) montre que les ions vanadyle sont orientés avec l'axe de leur liaison V-O parallèle à la normale à la plaquette (Fig.39-b).

En effet, l'hamiltonien qui décrit un ion vanadyle en symétrie axiale s'exprime de façon générale (14, 15) :

$$\mathcal{H} = g_{\parallel} \beta H_z S_z + \beta g_{\perp} (S_x H_x + S_y H_y) + a_{\parallel} S_z I_z + a_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y)$$

- $H_x, H_y, H_z$  composantes du vecteur  $\vec{H}$ , champ magnétique appliqué  
 $S_x, S_y, S_z$  composantes du spin électronique  $\vec{S}$ ,  
 $I_x, I_y, I_z$  composantes du spin nucléaire  $\vec{I}$ ,  
 $a_{\parallel}, a_{\perp}$  composantes parallèle et perpendiculaire du tenseur de couplage hyperfin  $\vec{a}$ ,  
 $g_{\parallel}, g_{\perp}$  composantes parallèle et perpendiculaire du tenseur  $\vec{g}$ , facteur de Landé,  
 axe  $\vec{Oz}$  confondu avec l'axe de la liaison vanadium-oxygène.

Si le champ magnétique est appliqué perpendiculairement à l'axe de la liaison V-O, cet hamiltonien se limite à :

$$\mathcal{H}_{\perp} = g_{\perp} (S_x H_x + S_y H_y) + a_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y)$$

La diagonalisation de cet hamiltonien sur la base des  $|m_I, m_S\rangle$  avec  $m_I = \pm 7/2 ; \pm 5/2 ; \pm 3/2 ; \pm 1/2$  et  $m_S = \pm 1/2$  donne naissance à seize niveaux d'énergie.

Seules les transitions  $\Delta m_I = 0$  et  $\Delta m_S = \pm 1$  étant permises en RPE, on enregistrera un spectre centré en  $g_{\perp}$  formé de 8 raies équidistantes (au 1er ordre). L'analyse du spectre I donne alors :

a) Spectre de poudre.



b) Spectres orientés

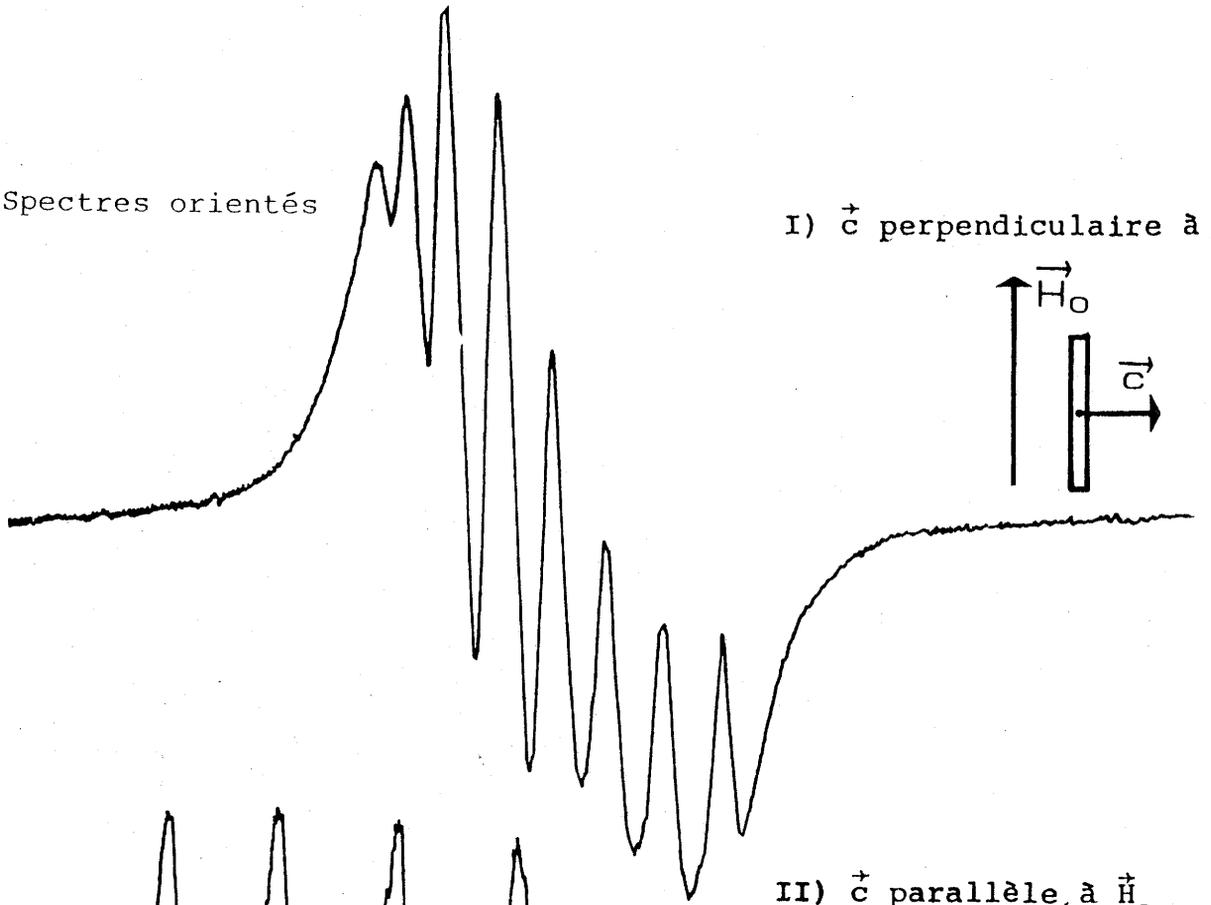


Fig. 39 - Spectres RPE de  $\text{VOH}_{0,16}\text{PO}_4 \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$ .

( $\nu = 9,461 \text{ GHz}$ )

$$g_1 = 1,99 \quad a_1 = 85 \text{ G}$$

Si le champ magnétique est appliqué parallèlement à l'axe de la liaison V-O, l'hamiltonien se réduit à :

$$\mathcal{H}'' = g'' H_z S_z + a'' S_z I_z$$

On observera alors un spectre centré en  $g''$  et formé de huit raies équidistantes de  $a''$ .

L'analyse du spectre II donne alors :

$$g'' = 1,94 \quad a'' = 190 \text{ G}$$

### III-4-2- Susceptibilité magnétique

Nous avons mesuré l'évolution de la susceptibilité magnétique différentielle de notre échantillon à très basse température (1,8 à 5 K) au KAMMERLINGH ONNES Laboratory (LEIDEN).

#### Principe de la mesure (18)

L'échantillon est placé dans un champ magnétique constant  $\vec{H}$  auquel on surimpose un champ oscillant d'amplitude  $h$  et de pulsation  $\omega$  de sorte que le champ total s'écrit :

$$H = H_c + h \sin \omega t$$

La susceptibilité magnétique de l'échantillon, variation de son aimantation macroscopique en fonction du champ appliqué s'exprime sous forme complexe fonction de la pulsation  $\omega$  :

$$\left. \frac{dM}{dH} \right)_{Hc} = \chi(\omega) = \chi'(\omega) - i \chi''(\omega)$$

$\chi'(\omega)$  en phase avec le champ excitateur représente la dispersion.

$\chi''(\omega)$  en quadrature de phase représente l'absorption.

Dans la théorie thermodynamique de CASIMIR et DUPRE (21)

$\chi'(\omega)$  et  $\chi''(\omega)$  s'expriment par :

$$\chi'(\omega) = \chi_{ad} + (\chi_T - \chi_{ad}) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$\chi''(\omega) = (\chi_T - \chi_{ad}) \frac{\omega \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$\chi_{ad}$  susceptibilité adiabatique qui apparaît lorsque le système de spin étudié est découplé du réseau qui l'environne

$\chi_T$  susceptibilité isotherme qui se mesure à très basse fréquence et vaut la susceptibilité statique classiquement mesurée dans les matériaux paramagnétiques

$\tau$  temps de relaxation spin-réseau.

#### Appareillage (19)(20)

Une bobine primaire crée un champ magnétique alternatif homogène sur toute la longueur d'une bobine secondaire elle-même formée de deux enroulements identiques bobinés en opposition.

Le flux capté aux bornes du circuit secondaire en l'absence d'échantillon est donc nul.

Par contre, si on place un échantillon magnétique au centre d'une des demi-bobines secondaires, il apparaît entre circuit primaire et secondaire une inductance mutuelle  $M$  proportionnelle à la susceptibilité de l'échantillon.

Ce signal traité par un amplificateur à détection synchrone fournit directement les valeurs de  $\chi'$  et  $\chi''$ .

De façon à étudier l'évolution thermique de  $\chi$ , l'échantillon est maintenu dans un cryostat à triple enceinte permettant d'atteindre des températures inférieures à 4,2 K (limite inférieure accessible : 1,8 K).

### Résultats expérimentaux

Nous avons travaillé dans les conditions suivantes :

$$H_C = 0 \text{ G}$$

$$h = 1 \text{ G}$$

$$\omega = 87 \text{ Hz}$$

Le signal de notre échantillon reste en phase avec le champ excitateur. Alors :

$\chi'(\omega) = 0$  ce qui indique l'absence de couplage entre système de spins et réseau

$$\chi'(\omega) = \chi_{\text{statique}} = \chi_T$$

L'évolution thermique de l'inverse de  $\chi_{\text{statique}}$  (molaire) dans l'intervalle 1,8 à 5 K est présentée à la figure 42.

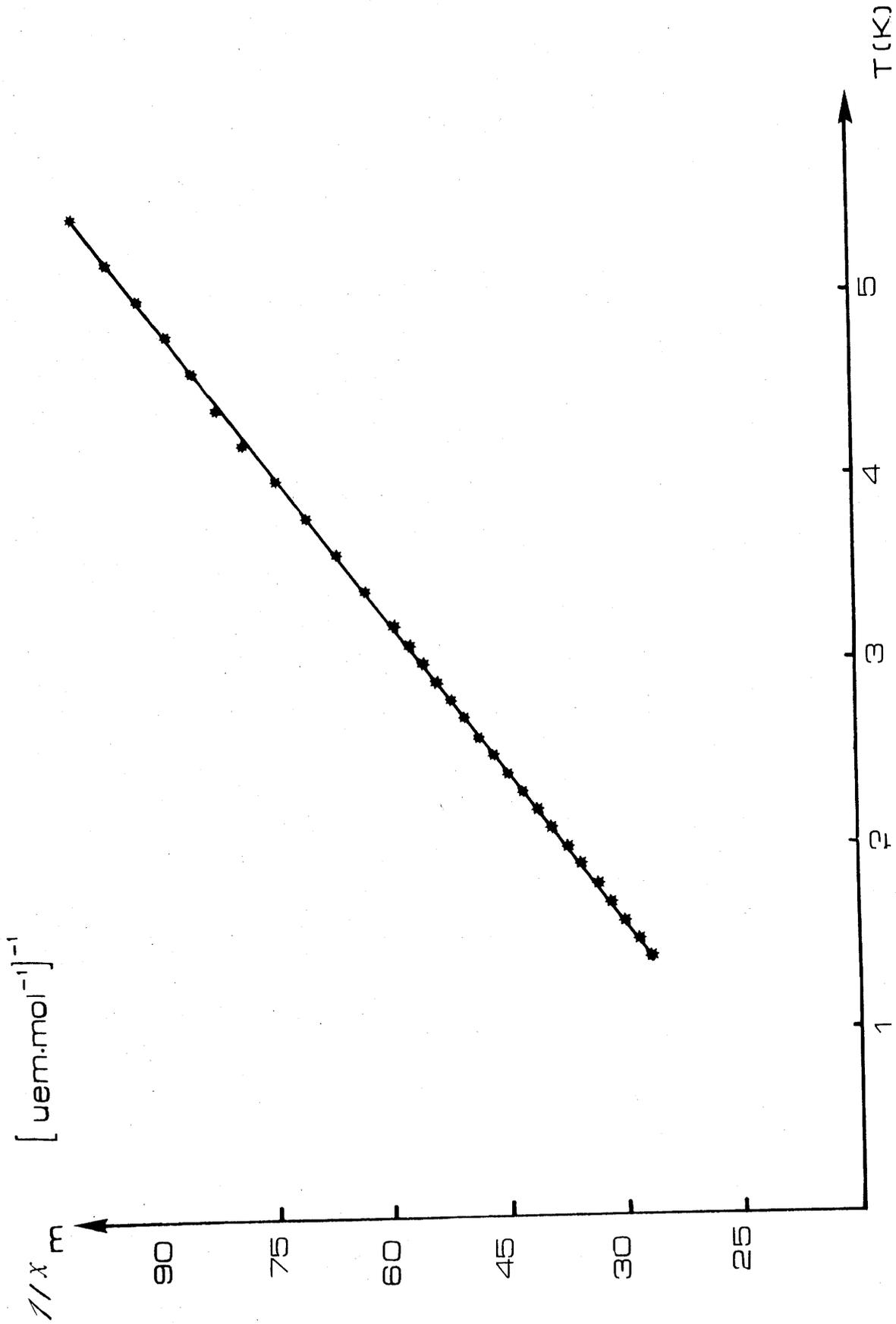


Fig. 40 - Evolution thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire de  $\text{VOH}_{0,16}\text{PO}_{4.1,9}\text{H}_2\text{O}$ .

Elle suit une loi de Curie pratiquement pure ( $\theta$  négligeable  $\sim 0,2$  K) avec une constante de Curie molaire  $C_M = 0,057$  (Fig. 39). Cette valeur correspond à  $16 \pm 2\%$  de vanadium au degré d'oxydation IV et permet de préciser le résultat ( $20 \pm 4\%$ ) préalablement obtenu par dosage chimique.

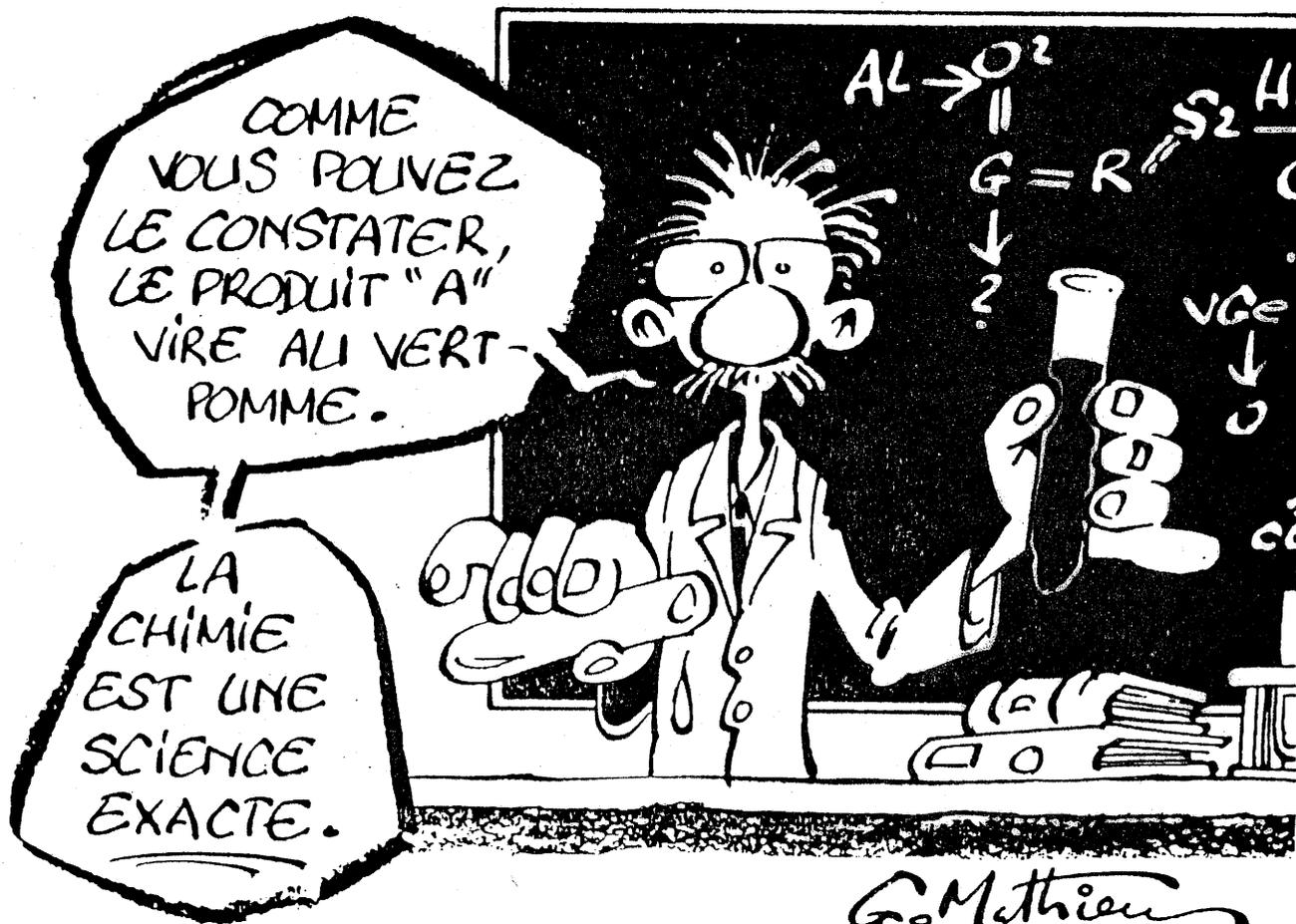
### III-5- CONCLUSION

Nous avons isolé une phase intermédiaire entre  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et ses homologues phosphates acides  $\text{VOHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=1/2, 3/2, 2, 3, 4$ ) qui jusqu'à présent n'avait été observée que dans des mélanges de phases.

Cet oxyde contient 16% de vanadium au degré d'oxydation IV et a pour formule  $\text{VOH}_{0,16}\text{PO}_4 \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$ .

Il cristallise dans le système orthorhombique avec conservation de la structure feuilletée mais modification de la structure des couches. Les liaisons  $\text{V}=\text{O}$  restent alignées suivant  $\vec{c}$  comme dans  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Son comportement magnétique montre que les ions vanadyle qu'il contient ne sont pas couplés par une interaction d'échange.



BIBLIOGRAPHIE

- (1) - POURBAIX P.  
Atlas d'Equilibres Electrochimiques, Gauthier-Villars (1966).
- (2) - JOHNSON J.W., JOHNSTON D.T., JACOBSON A.J., BRODY J.F.,  
J. Amer. Chem. Soc., 106, 8123 (1984).
- (3) - BORDES E., COURTINE P., JOHNSON J.W.,  
J. Solid State Chem., 55, 270 (1984).
- (4) - LEONOWICZ M.E., JOHNSON J.W., BRODY J.F., SHANNON H.F.,  
NEWSAM J.W.,  
J. Solid State Chem., 56, 370 (1985).
- (5) - VILLENEUVE G., AMOROS A., BELTRAN-PORTER D., DRILLON M.,  
NATO ASIES SERIES "Organic and Inorganic Low Dimensional  
Crystalline Materials" (à paraître).
- (6) - ERRAGH A.,  
Thèse d'Etat (1986), Bordeaux.
- (7) - TORARDI C.C., CALABRESE J.C.,  
Inorg. Chem., 23, 1308 (1984).
- (8) - BORDES E., COURTINE P., PANNETIER G.,  
C.R. Acad. Sc., Paris 274 C, 1375 (1972).
- (9) - BORDES E., COURTINE P., PANNETIER G.,  
Ann. Chim., 8, 105 (1973).
- (10) - BORDES E., COURTINE P.,  
J. Catal., 57, 236 (1979).

- (11) - BORDES E.,  
Thèse d'Etat , Paris (1979).
- (12) - LADWIG V.G.,  
Z. Anorg. Chem., 8, 307 (1968).
- (13) - DRILLON M.,  
Communication privée.
- (14) - GOODMAN B.A., RAYNOR J.B.,  
RPE des Métaux de Transition "Advances in Inorg. Chem.  
and Radiochem.", 13, 135, Emeleus et Sharpe Ed., Acad.  
Press, (1970).
- (15) - ABRAGAM A., BLEANEY B.,  
Résonance Paramagnétique Electronique des ions de Transition  
Presses Universitaires de France (1971).
- (16) - DUCRET L.,  
Anal. Chim. Acta, 1, 135 (1947).
- (17) - RABARDEL L., POUCHARD M., HAGENMULLER P.,  
Mat. Res. Bull., 6, 1325 (1971).
- (18) - CARLIN, R.L.,  
Magnetochemistry, Springer Verlag (1985).
- (19) - JURRIAAN SMIT J.,  
Thèse, Leiden (1979).
- (20) - SOETEMAN J. ,  
Thèse, Leiden (1974).
- (21) - CASIMIR H.B.G., DU PRE F.K.,  
Physica, 5, 507 (1938).

CONCLUSIONS

---

GENERALES

---

## C O N C L U S I O N S

---

### G E N E R A L E S

---

Au cours de ce travail, nous avons approfondi trois aspects de l'étude des phosphates de vanadyle.

L'étude par RMN contribue à une meilleure compréhension des phénomènes dont l'espace interfoliaire est le siège. Nous avons déterminé la position des protons à basse température, et montré qu'il apparaissait une conduction protonique.

Nous avons proposé une nouvelle voie d'intercalation dans  $\text{VOPO}_4^\alpha$  et montré que dans le cas du ferrocène il s'agissait d'une intercalation redox.

Nous avons isolé et identifié une phase intermédiaire entre  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et les phosphates acides homologues. De formule  $\text{VOH}_{0,16}\text{PO}_4 \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$ , elle apparaît lors des processus de synthèse et de catalyse.

ANNEXES

ANNEXE I - RAPPELS SUR LES PRINCIPES DE LA RMN A TRANSFORMEE  
DE FOURIER

A-I-1- EFFET ZEEMAN

En mécanique classique un noyau  $i$  peut se décrire comme une sphère chargée, de moment cinétique intrinsèque ou de spin  $\vec{I}$  (1,2).

Il possède un moment magnétique  $\vec{\mu}_I$  colinéaire à  $\vec{I}$ , vérifiant la relation :

$$\vec{\mu}_I = \hbar \gamma_i \vec{I}$$

La facteur de proportionnalité  $\gamma_i$  est caractéristique du noyau étudié et est appelé rapport gyromagnétique.

Placé dans un champ magnétique  $\vec{H}_O$  stationnaire et homogène, l'aimant nucléaire va être soumis au couple  $(\vec{\mu}_I \wedge \vec{H}_O)$  et  $\vec{\mu}_I$  va précesser autour de la direction d'application de  $\vec{H}_O$  à la fréquence  $\nu_O$ , appelée fréquence de Larmor .  $\nu_O$  dépend du champ appliqué et du type de noyau étudié.

$$\nu_O = \frac{\gamma_i}{2\pi} H_O \quad (\text{en Hz pour } H_O \text{ exprimé en G})$$

par exemple :

$$\begin{aligned} \chi^1_H &= 4257.13 \text{ s}^{-1} \text{ G}^{-1} & (1) \\ \nu_O &= 200 \text{ MHz} \quad \text{pour } H = 4,28 \text{ T.} \end{aligned}$$

Supposons que  $\vec{H}_O$  soit colinéaire à l'axe  $\vec{Oz}$  d'un repère orthonormé et qu'on étudie un noyau de spin  $I = 1/2$  (Fig. 1).

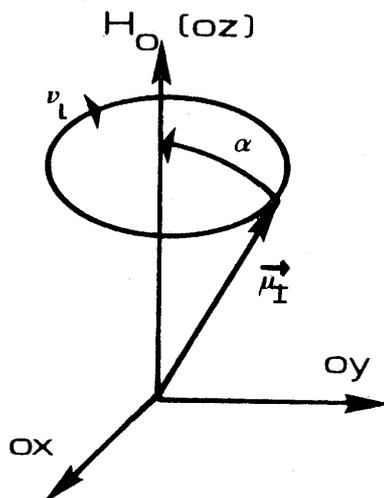


Fig. A-1- Précession de  $\vec{\mu}_I$  autour de  $\vec{H}_O$  dans le référentiel (Oxyz).

Un traitement quantique (1,2) montre que la projection de  $\vec{\mu}_I$  sur l'axe  $\vec{Oz}$  peut prendre deux valeurs discrètes  $m_I = 1/2$  et  $m_I = -1/2$ . L'énergie de couplage entre  $\vec{\mu}_I$  et  $\vec{H}_O$  peut donc prendre deux valeurs  $+\gamma\hbar H_O/2$  et  $-\gamma\hbar H_O/2$ .

Si on considère un ensemble de  $N$  noyaux de spin  $1/2$ , leurs  $\vec{\mu}_I$  individuels vont décrire deux surfaces de cônes autour de  $\vec{H}_O$ , d'angle d'ouverture  $\alpha$ . Tous ces vecteurs tournent à la fréquence  $\nu_L$  et il n'a aucune relation de phase entre eux (Fig. A-2).

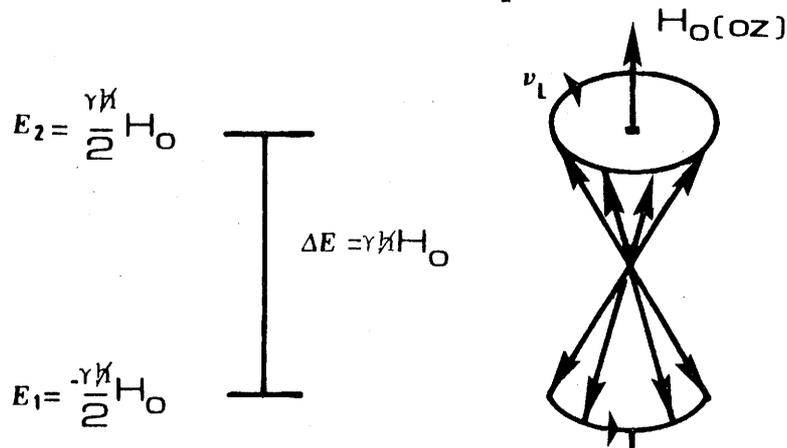


Fig. A-2- Cônes de précession d'un ensemble de spins  $1/2$ .

La répartition des noyaux sur les deux cônes de précession et sur les deux niveaux d'énergie correspondants va être régie par la statistique de Maxwell-Boltzmann,

A l'équilibre thermique, le niveau d'énergie le plus bas sera le plus peuplé. L'écart de population est de l'ordre de 1 noyau sur  $10^5$ , à température ambiante, pour un champ appliqué de 2 T.

L'échantillon possède donc un moment magnétique macroscopique  $\vec{M}$  défini par :

$$\vec{M} = N_i \frac{\gamma^2 \hbar^2 H_0}{4kT_L}$$

$T_L$  température absolue de l'échantillon

$N_i$  différence de population entre les deux niveaux.

Cette valeur est très faible et n'est pas observable de manière directe (magnétomètre ...). Pour la mettre en évidence, il faut utiliser un artifice : la résonance.

#### A-1-2- PHENOMENE DE RESONANCE ET RMN A ONDE CONTINUE

On irradie l'échantillon avec une onde électromagnétique de fréquence variable  $\nu$  dans le domaine des ondes radio. Il va y avoir couplage entre cette onde et le système de spins lorsque  $\nu$  vérifie (1, 2) :

$$2\pi\nu = \gamma H_0$$

Les populations des deux états d'énergie  $E_1$  et  $E_2$  vont être perturbées et l'aimantation macroscopique  $\vec{M}$  va évoluer.

Pour bien visualiser le phénomène, supposons que  $\vec{H}_0$  soit appliqué suivant  $Oz$  et que l'onde radiofréquence soit polarisée rectilignement dans le plan  $xOy$ . Le champ magnétique de cette onde peut être décrit comme somme de deux composantes d'amplitude  $\vec{H}_1$  et de fréquence  $\nu$ , l'une circulaire droite et la seconde circulaire gauche (Fig. A-3) (2).

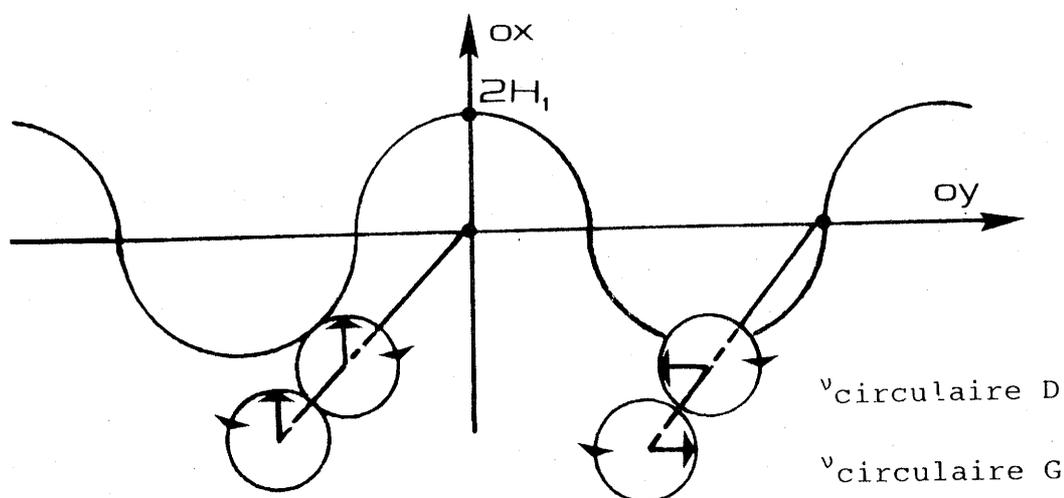


Fig. A-3- Décomposition du champ magnétique d'une onde radiofréquence.

La composante qui tourne dans le même sens que la précession des  $\vec{\mu}_I$  va pouvoir se coupler avec eux.

Si le plan  $(\vec{H}_0, \vec{H}_1)$  est perpendiculaire au plan  $(\vec{H}_0, \vec{\mu}_I)$  un couple s'exerce sur les  $\vec{\mu}_I$  et tend à augmenter l'angle  $\alpha$ .

Avec  $\vec{H}_1$  faible, ce couple va provoquer un mouvement de nutation supplémentaire des  $\vec{\mu}_I$  autour de  $\vec{H}_0$  (Fig. A-4) tant que  $\nu$  est différent de  $\nu_L$ .

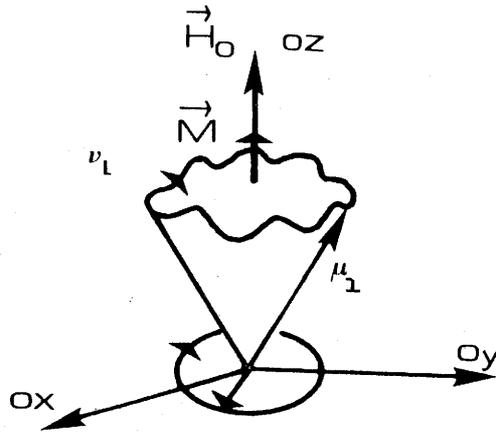


Fig. A-4- Schématisation de  $\vec{\mu}_I$  soumis à  $\vec{H}_0$  (Oz) et  $\vec{H}_1$  (xOz).  
hors résonance

Lorsque  $\nu = \nu_L$ , il y a résonance, c'est-à-dire couplage entre l'onde radiofréquence et le système de spin, les  $\vec{\mu}_I$  précessent autour de la résultante de  $\vec{H}_0$  et de  $\vec{H}$  et l'aimantation  $\vec{M}$  tourne d'un angle  $\theta$  dans le plan zOy et précesse autour de  $\vec{H}_0$  (Fig. A-5).

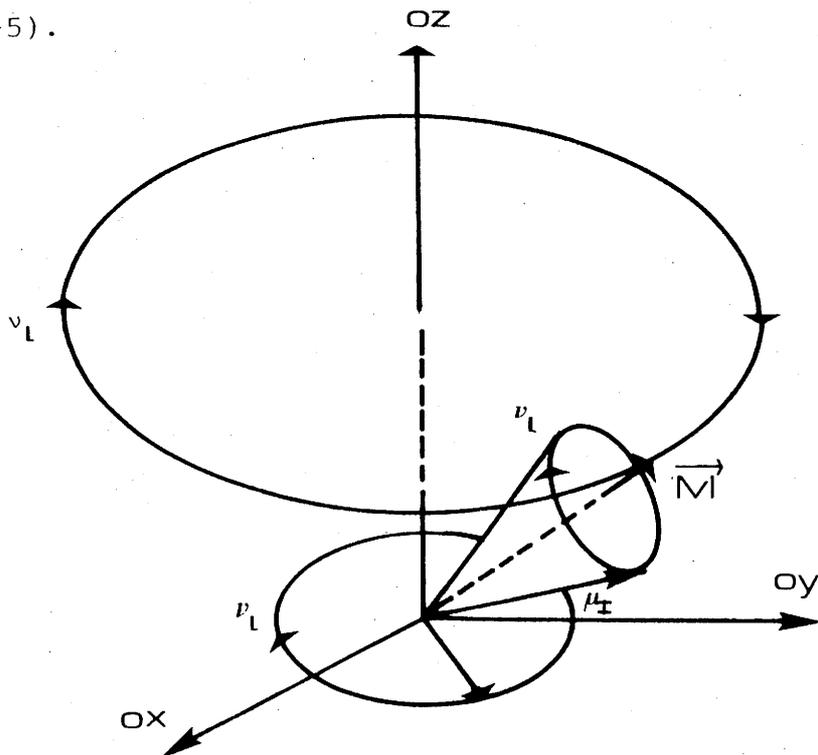


Fig. A-5- Schématisation du mouvement des  $\vec{\mu}_I$  et de  $\vec{M}$  à la résonance (en référentiel tournant).

Dans un référentiel tournant à la fréquence  $\nu_L$ , le phénomène se simplifie : les  $\vec{\mu}_I$  sont vus immobiles tant que  $\nu \neq \nu_L$ . A la résonance  $\vec{M}$  tourne d'un angle  $\theta$  fonction de  $\vec{H}_1$  dans le plan  $zOy$  pour  $\vec{H}_1$  vu suivant  $Ox$ .

Les variations de courant électrique aux bornes d'un solénoïde placé sur  $O\vec{y}$  permettent de détecter l'évolution de la composante transversale  $\vec{M}_\perp = (\vec{M}_x + \vec{M}_y)$  de l'aimantation macroscopique  $\vec{M}$ . Le signal RMN est alors obtenu en traçant l'évolution de  $\vec{M}$  en fonction de  $\nu$ , fréquence de l'onde électromagnétique.

#### A-I-3- AUTRE TECHNIQUE DE RESONANCE:RMN A TRANSFORMEE DE FOURIER

On applique l'onde radio fréquence sous forme d'impulsion rapide et intense couvrant tout le domaine de fréquence que l'on veut explorer. Elle provoque la résonance simultanée de tous les noyaux. L'aimantation  $\vec{M}$  tourne alors d'un angle  $\theta$  dans le plan  $(zOy)$ ,  $\theta$  est fonction de  $\vec{H}_1$  et la durée d'impulsion (1 à 5).

Après l'impulsion,  $\vec{M}$  va retourner vers sa position d'équilibre, cette évolution est régie par des phénomènes de relaxation qui mettent en jeu des échanges d'énergie à l'intérieur du système de spins (relaxation spin-spin) et qui couplent le système de spins et son environnement (relaxation spin-réseau).

On mesure cette évolution à l'aide d'un appareillage de détection synchrone placé suivant  $O\vec{y}$  qui évalue alternativement  $M_x(t)$ , signal d'absorption et  $M_y(t)$ , signal de dispersion.

Un traitement mathématique par transformée de Fourier de ces signaux permet ensuite d'évaluer à l'évolution de l'aimantation de l'échantillon en fonction de la fréquence d'irradiation.

Cette technique présente de nombreux avantages par rapport à la RMN onde continue :

- lorsqu'on explore une plage de fréquence, il faut garder le système de spins à l'équilibre thermique à toute valeur de  $\nu$  ce qui exige un balayage très lent.

Le fait d'amener tous les noyaux simultanément à la résonance représente un énorme gain de temps. On peut alors répéter plusieurs fois l'expérience et stocker les signaux temporels dans la mémoire d'un ordinateur avant transformée de Fourier. Avec  $N$  accumulations on améliore le rapport signal sur bruit d'un facteur  $\sqrt{N}$  et on augmente donc la résolution du signal enregistré.

- De plus, on sait actuellement créer des champs magnétiques très intenses (bobinages supra-conducteurs) grâce auxquels on pourra mettre en évidence des noyaux très peu sensibles ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{33}\text{S}$  ...).

Cette technique est largement utilisée pour étudier les solides (6) car dans ces composés les espèces magnétiques sont concentrées et en forte interactions électrostatiques (et magnétiques). Ces interactions affectent les états quantiques de spin et élargissent les raies de résonance qui deviennent indiscernables en RMN continue tandis que la RMN à transformée de Fourier permet de les résoudre (6).

ANNEXE II - SEQUENCE D'IMPULSION D'ECHO-SOLIDE

Dans les appareils de RMN à transformée de Fourier "nouvelle génération", c'est la même bobine qui délivre l'impulsion et qui lit l'évolution temporelle de  $\vec{M}$ , ce qui impose un temps mort de l'ordre de quelques  $\mu\text{s}$ .

Une lecture directe du signal après impulsion se ferait donc avec perte d'information sur les premiers points du FID (Free Induction Decay).

L'utilisation d'une séquence d'impulsion permet d'éliminer cet inconvénient (3).

A-II-1- ECHO DE HAHN (3)

Une première impulsion de  $\pi/2$  amène  $\vec{M}$  dans le plan Oxy. Du fait des inhomogénéités de champ,  $\vec{M}$  se décompose en  $i$  composantes  $\vec{m}_i$  qui se déphasent dans le plan xOy durant un délai  $\tau$ . (Fig. A-6 et A-7).

Une nouvelle impulsion de  $\pi$  appliquée suivant Ox permet d'inverser les  $\vec{m}_i$  dans le plan (xOy) et un délai d'attente de  $\tau$  permet de les refocaliser sur (-Oy).

La lecture du FID à  $(2\tau + t_{\pi})$  permet donc de récupérer l'information totale.

Cette séquence est généralement utilisée pour étudier les composés liquides car leurs raies de résonance RMN sont fines et on peut évaluer avec précision les durées d'impulsions nécessaires pour faire tourner  $\vec{M}$  de  $\pi/2$  et de  $\pi$ .

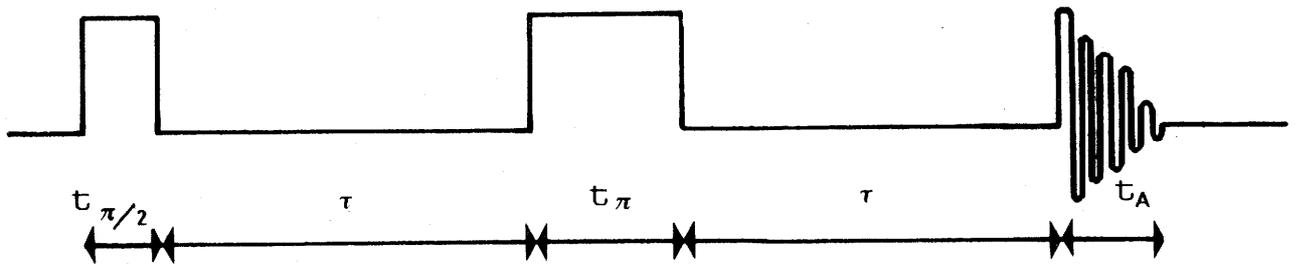


Fig. A-6- Diagramme temporel de la séquence d'écho de HAHN.

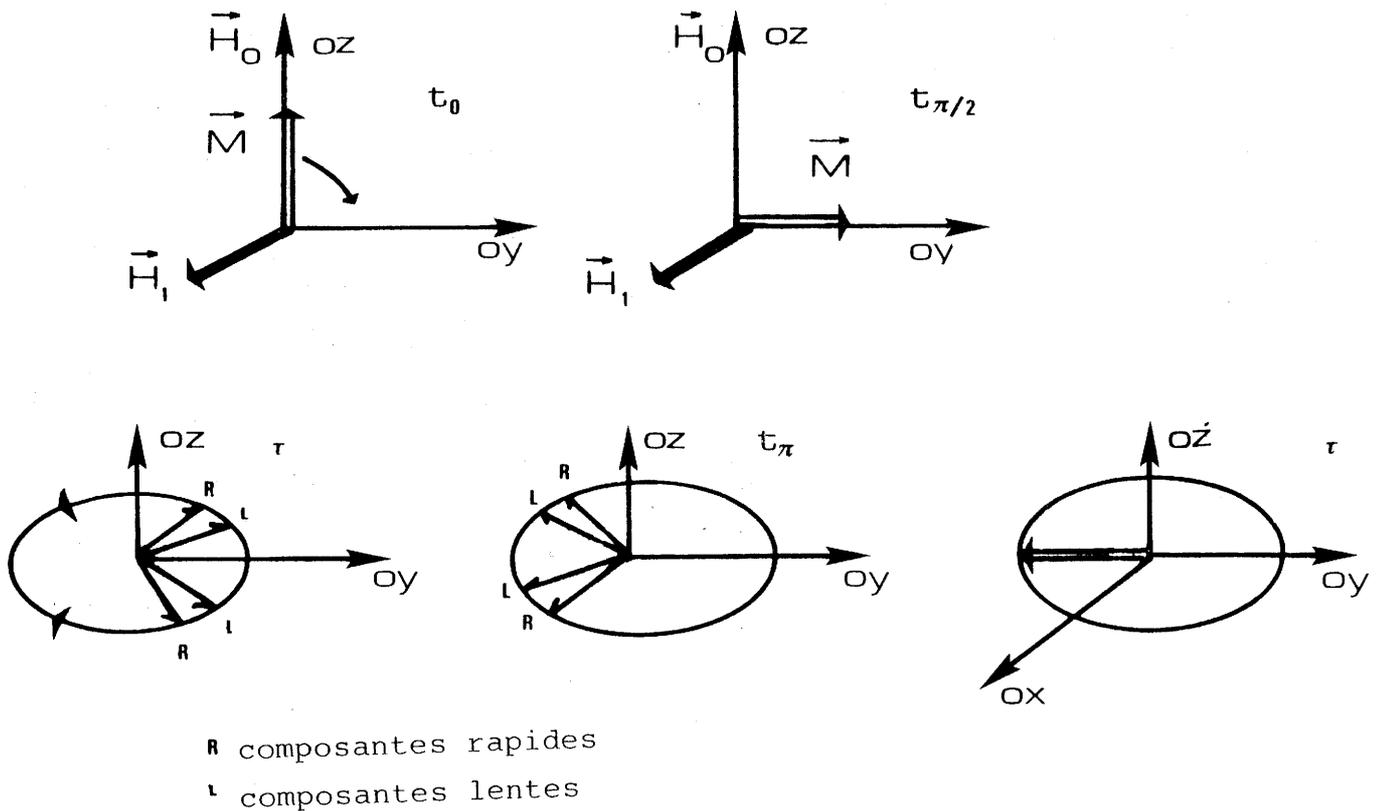


Fig. A-7 Evolution de  $\vec{M}$  lors de la séquence d'écho de HAHN (dans le référentiel tournant à la fréquence  $\nu_L$ )

A-II -2- SEQUENCE D'ECHO-SOLIDE

Dans les solides, les raies de résonance RMN sont très larges et la durée d'impulsion nécessaire pour inverser l'aimantation,  $t_{\pi}$ , déterminée par approximations successives, est généralement imprécise (3).

Pour minimiser les erreurs dues à une mauvaise approximation de  $t_{\pi}$ , on utilise une séquence d'écho-solide qui dérive de celle d'écho de HAHN en remplaçant la seconde impulsion ( $\pi$ ) par une nouvelle impulsion de ( $\pi/2$ ) (Fig. A-8) et en recherchant le sommet de l'écho en jouant sur  $\tau'$  délai entre seconde impulsion et prise des données.

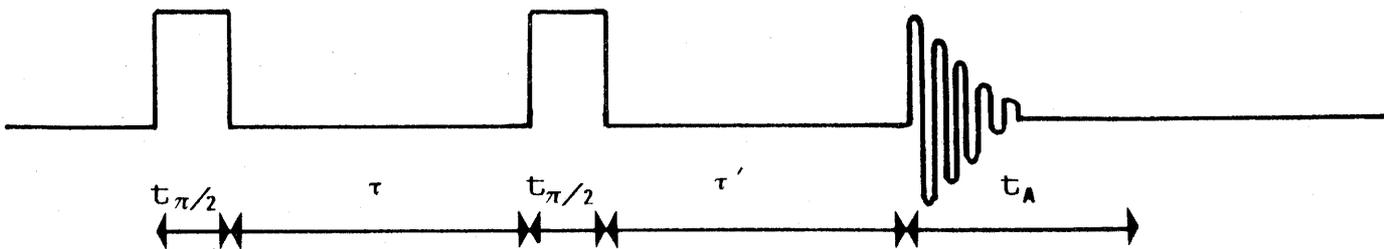


Fig. A-8- Séquence d'écho solide

Les durées caractéristiques de cette séquence sont notées conventionnellement :

- |                     |  |
|---------------------|--|
| $D_I (= t_{\pi/2})$ | durée d'impulsion  |
| $D_6 (= \tau)$      | délai entre les deux impulsions de la séquence   |
| $D_7 (= \tau')$     | délai entre seconde impulsion et prise des données - $D_6 = D_7$ correspond au maximum de l'écho si toutes les conditions sont parfaitement réalisées. |

$D_0$  ( $t_0$ )      délai entre deux impulsions successives au cours d'une série d'accumulations. Il faut :  $D_0 > 5 T_1$  (où  $T_1$  est le temps de relaxation spin-réseau)

SW                largeur spectrale limitée par  $D_1$  car une impulsion de durée  $D_1$  permet d'observer une bande de fréquence maximale  $SW = 1/D_1$  sans déformation appréciable.

ANNEXE III - INTERACTIONS RESPONSABLES DES SPECTRES RMN DANS LES  
SOLIDES NON MAGNETIQUES

Un noyau de spin  $\vec{I}$  placé dans un champ magnétique  $\vec{H}_0$  est soumis à différents phénomènes physiques susceptibles d'affecter la forme et la largeur de la raie d'absorption qu'il donne en RMN ( 1,2 ) :

- Interactions entre son moment magnétique  $\vec{\mu}_I$  et le champ magnétique appliqué  $\vec{H}_0$  ou effet Zeeman. Exprimé en unité de fréquence, son effet varie de quelques dizaines à quelques centaines de MHz selon l'intensité de  $\vec{H}_0$ .

- Effet d'écran des électrons entourant l'atome étudié, qui modifie le champ magnétique effectivement perçu par le noyau et déplace donc la fréquence de résonance d'où son nom habituel de "déplacement chimique". Proportionnel au champ appliqué  $\vec{H}_0$ , il se mesure en ppm ce qui correspond à des déplacements de quelques dizaines à quelques centaines de Hz.

- Interactions dipolaires magnétiques entre noyaux voisins qui produisent des champs locaux se superposant au champ Zeeman. Ces interactions indépendantes de la valeur du champ appliqué, se traduisent par un élargissement général du spectre dans une gamme variant entre 1 et 50 kHz.

- Interactions dipolaires entre moment magnétique  $\vec{\mu}_I$  du noyau et moments magnétiques  $\vec{\mu}_s$  des électrons non appariés qui l'entourent. Ce phénomène n'apparaît donc que dans les substances paramagnétiques et peut alors avoir un effet supérieur à celui des interactions dipolaires entre moments magnétiques nucléaires.

- Interactions quadripolaires électriques entre le moment quadripolaire du noyau et le gradient de champ électrique en son centre. Cet effet n'existe que pour les noyaux de spins ( $I > 1/2$ ) (qui seuls possèdent un moment quadripolaire) et seulement s'ils se trouvent dans un environnement électrique anisotrope. Son intensité varie de quelques kHz à plusieurs MHz.

- Couplages indirects entre noyaux via les électrons de liaison. Ce couplage peut varier de quelques Hz à quelques dizaines de Hz indépendamment de l'intensité du champ magnétique appliqué  $\vec{H}_0$ .

La plupart de ces interactions peuvent être décomposées en une partie statique et une partie dépendant du temps en raison des fluctuations temporelles des coordonnées atomiques et de spin du noyau étudié.

Selon la fréquence caractéristique de ces fluctuations les noyaux réagissent soit à la valeur instantanée de l'interaction, soit à sa valeur moyennée dans le temps.

L'hamiltonien total représentatif du système s'écrit donc :

$$\mathcal{H}_T = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_\sigma + \mathcal{H}_D^{nm} + \mathcal{H}_D^{ne} + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_J$$

- $\mathcal{H}_Z$  : hamiltonien Zeeman
- $\mathcal{H}_\sigma$  : effet d'écran
- $\mathcal{H}_D^{nm}$  : interaction dipolaire entre moments magnétiques nucléaires
- $\mathcal{H}_D^{ne}$  : interaction dipolaire entre moments magnétiques respectifs des noyaux et des électrons
- $\mathcal{H}_Q$  : interaction quadripolaire
- $\mathcal{H}_J$  : couplage indirect entre noyaux.

Dans les liquides, les mouvements aléatoires des molécules moyennent à zéro les interactions dipolaires et quadripolaires. De ce fait, les études RMN en solution sont focalisées sur le déplacement chimique et le couplage indirect.

Dans les solides diamagnétiques, les termes dipolaires et quadripolaires sont dominants. L'hamiltonien se limite alors à :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_D^{nm}$$

Nous allons rappeler les effets des deux derniers termes dans les paragraphes suivants.

#### A-III-1- Interaction dipolaire

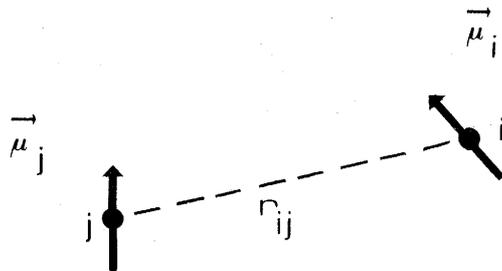


Fig. A-9- Représentation schématique de deux dipôles en interaction

Soient deux noyaux i et j, distants de  $r_{ij}$ , de spins respectifs  $\vec{I}_i$  et  $\vec{I}_j$ . Leurs moments magnétiques associés  $\vec{\mu}_i$  et  $\vec{\mu}_j$  vont se coupler et l'énergie d'interaction entre les deux noyaux s'exprime par :

$$E = \frac{-1}{r_{ij}^3} \left( \frac{3[\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij}][\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij}]}{r_{ij}^2} - \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j \right)$$

or le moment magnétique d'un noyau est proportionnel à son spin et peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_i &= \gamma_i \vec{I}_i = h \gamma_i \vec{I}_i = g_i \beta_n \vec{I}_i \\ \vec{\mu}_j &= \gamma_j \vec{I}_j = h \gamma_j \vec{I}_j = g_j \beta_n \vec{I}_j \end{aligned}$$

$\gamma_i$  et  $\gamma_j$  étant les rapports gyromagnétiques respectifs des deux noyaux,  $\beta_n$  le magnéton de Bohr nucléaire et  $\vec{g}$  le tenseur représentatif du facteur de Landé.

En désignant par  $\theta$  et  $\phi$  les angles d'Euler de  $\vec{r}_{ij}$  dans un repère orthonormé (oxyz), on obtient immédiatement l'hamiltonien équivalent qui se décompose en somme de six opérateurs (7) :

$$\mathcal{H}_{DD}^{ij} = \frac{-g_i g_j \beta_n^2}{r_{ij}^3} [A + B + C + D + E + F]$$

$$A = [3 \cos^2 \theta - 1] [I_z^i I_z^j]$$

$$B = -1/4 [3 \cos^2 \theta - 1] [I_+^i I_-^j + I_-^i I_+^j]$$

$$C = 3/2 \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi} [I_z^i I_+^j + I_+^i I_z^j]$$

$$D = 3/2 \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi} [I_z^i I_-^j + I_-^i I_z^j]$$

$$E = 3/2 \sin \theta e^{-i2\phi} [I_+^i I_+^j]$$

$$F = 3/4 \sin^2 \theta e^{+i2\phi} [I_-^i I_-^j]$$

Comme l'énergie dipolaire est faible devant l'énergie Zeeman, au premier ordre  $\mathcal{H}_{DD}^{ij}$  est limité aux deux premiers termes de cet hamiltonien général et s'écrit :

$$\mathcal{H}_{DD}^{ij} = D \left[ I_z^i I_z^j - 1/4 (I_+^i I_-^j + I_-^i I_+^j) \right] [1 - 3 \cos^2 \theta]$$

$$\text{avec } D = \gamma_i \gamma_j \hbar^2 / r_{ij}^3 = \frac{g_i g_j \beta_n^2}{r_{ij}^3} .$$

A-III-1-1. Cas particulier : deux noyaux couplés

\* Deux noyaux identiques de spin 1/2

Considérons un système formé par deux spins 1/2 soumis à un champ magnétique  $\vec{H}_0$ . Les seules interactions à tenir en compte sont l'effet Zeeman et l'interaction dipolaire décrite par l'hamiltonien précédemment établi. Sa diagonalisation sur la base des états  $|m_i, m_j\rangle$  donne (7) :

I	$I_z$	Etat propre	Energie
1	1	$ ++\rangle$	$-g\beta H_0 + D \cdot h/4 (1-3\cos^2\theta)$
	0	$1/\sqrt{2} [ +-\rangle +  -+\rangle]$	$-D \cdot h/2 (1-3\cos^2\theta)$
	-1	$ --\rangle$	$g\beta H_0 + D \cdot h/4 (1-3\cos^2\theta)$
0	0	$1/\sqrt{2} [ +-\rangle -  -+\rangle]$	0

Le diagramme énergétique correspondant est donné à la figure A-10-a.

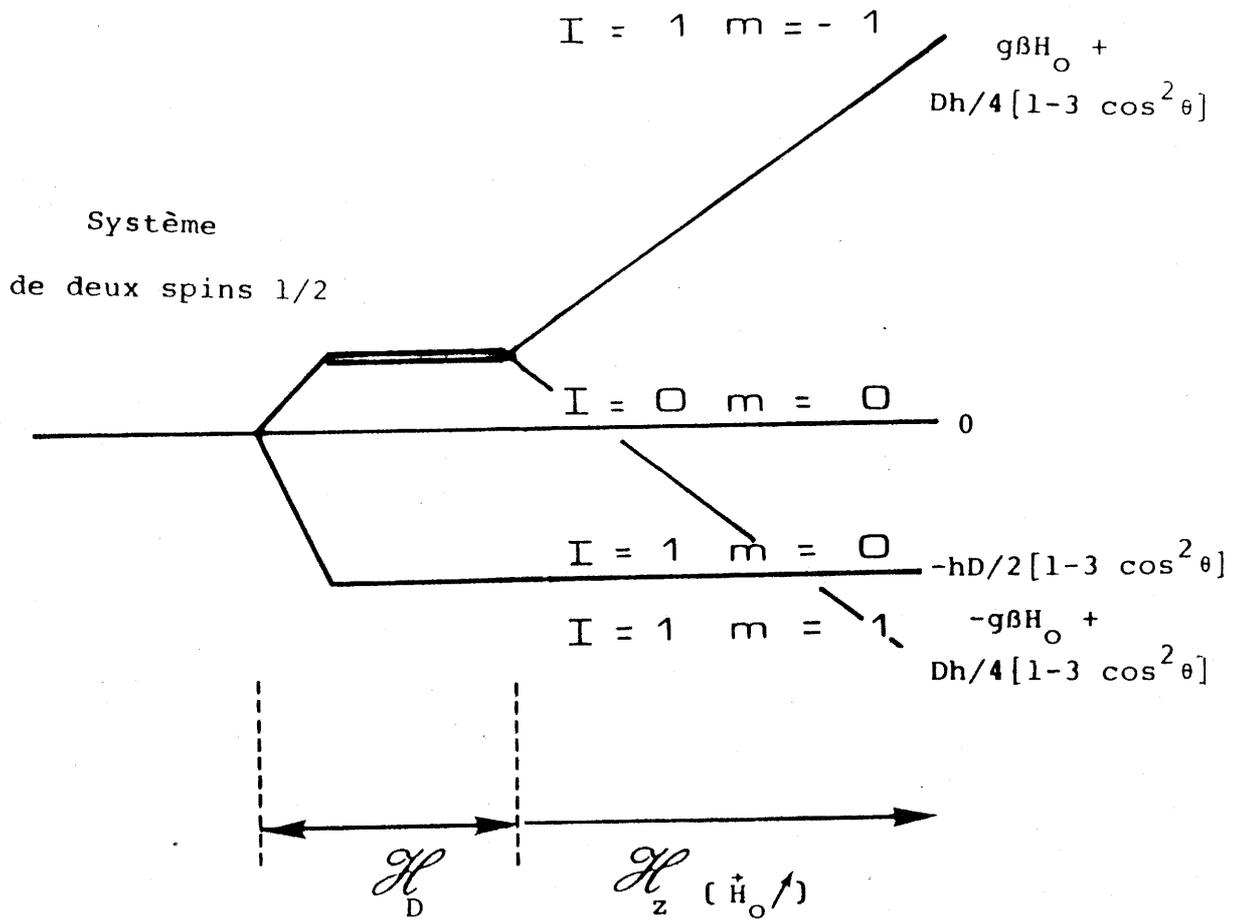


Fig. A-10-a- Diagramme énergétique d'un système de deux spins 1/2 soumis à  $\mathcal{H}_D + \mathcal{H}_z$ .

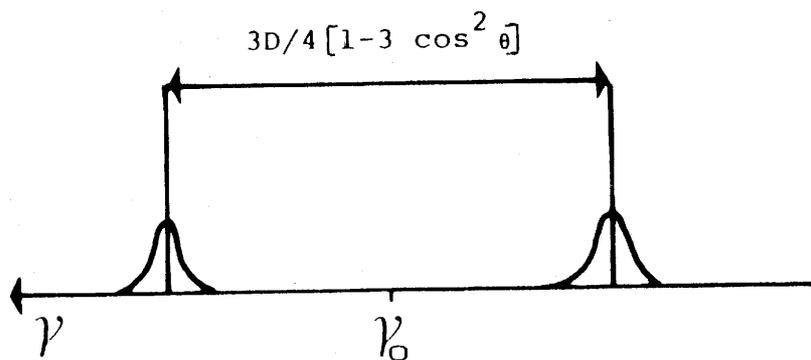


Fig. 10-b- Doublet de Pake "orienté"

Compte tenu des règles de sélection  $\Delta I = 0$ ,  $\Delta m = \pm 1$ , le spectre RMN est constitué par un doublet de raies de même intensité, symétrique par rapport à  $\nu_0 = g\beta H_0/h$  et séparées par  $\nu_D = 3D/2 (3 \cos^2\theta - 1)$  en Hz (Fig. A-10-b) avec comme précédemment :

$$D = \frac{h^2 \gamma_i \gamma_j \cdot r_{ij}^{-3}}{r_{ij}^3} = \frac{g_i g_j \beta_n^2}{r_{ij}^3}$$

$\theta$  : angle entre vecteur internucléaire et champ magnétique appliqué.

A titre d'exemple, des valeurs caractéristiques de D sont données dans le tableau suivant pour les paires  $^1\text{H}-^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}-^{31}\text{P}$  que nous étudierons ultérieurement :

Noyau	$\gamma$ ( $\text{s}^{-1} \text{G}^{-1}$ )	R (Å)	D (kHz)
$^1\text{H}$	4257,13	1,5	35,58
		3	4,45
$^{31}\text{P}$	1723,33	1,5	5,830
		3	0,728

Lors de l'étude d'un monocristal, l'éclatement de ce doublet de raies  $\nu_D$  pourra varier de  $3D$  à  $3D/2$  en fonction de son orientation (Fig. A-11) (19). Ce type de spectre est un doublet de Pake orienté (8).

Dans un échantillon polycristallin où toutes les orientations sont permises et équiprobables, on obtient un spectre continu entre  $(-3D/2)$  et  $(+3D/2)$  du fait de la superposition des doublets "individuels" de chaque cristallite (Fig. A-12) avec des singularités à  $\pm 3D/4$  (divergence et  $\pm 3D/2$  (épaule)).

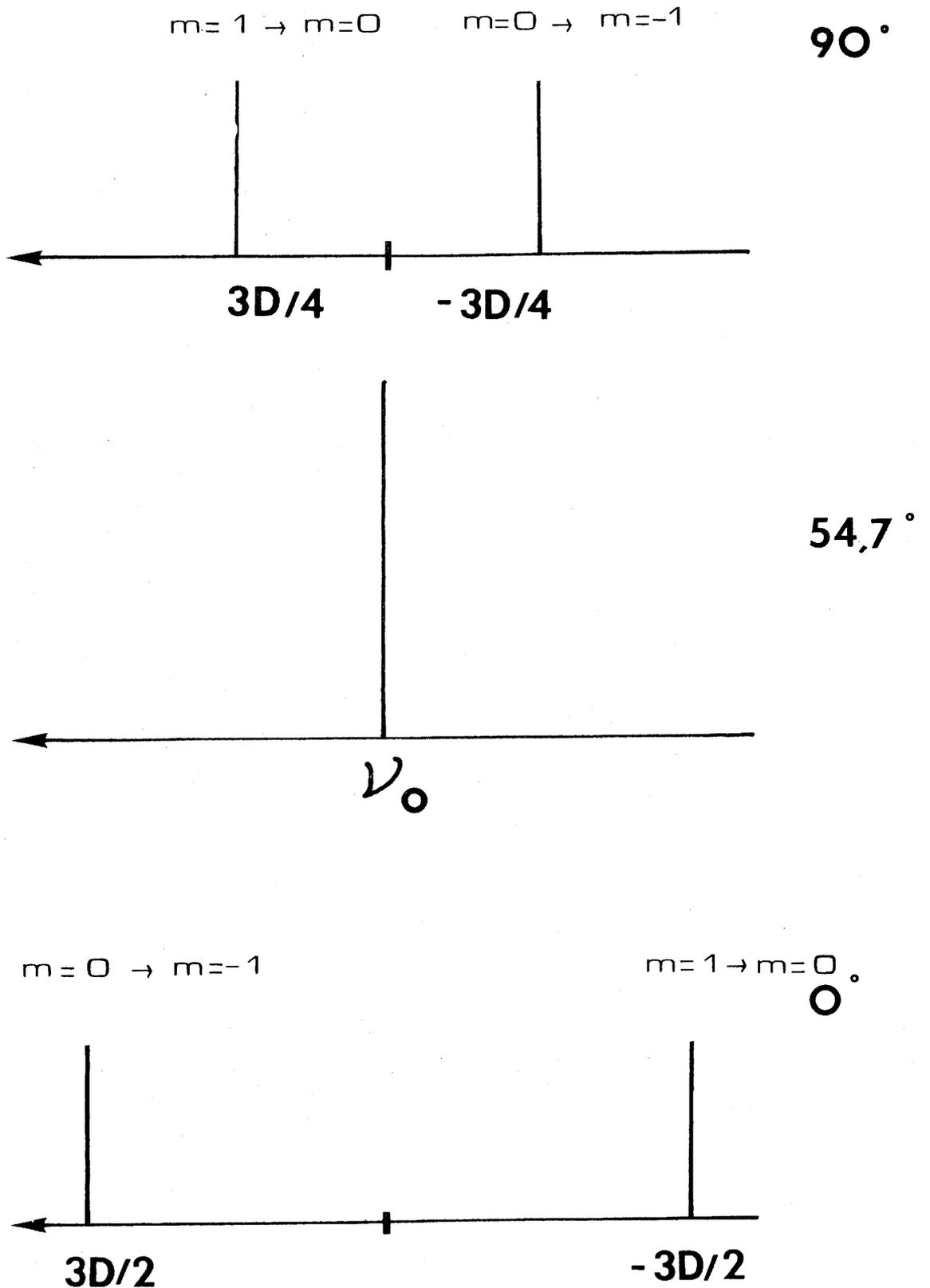


Fig. A-11- Doublets de Pake orientés pour différentes valeurs de  $\theta$ .

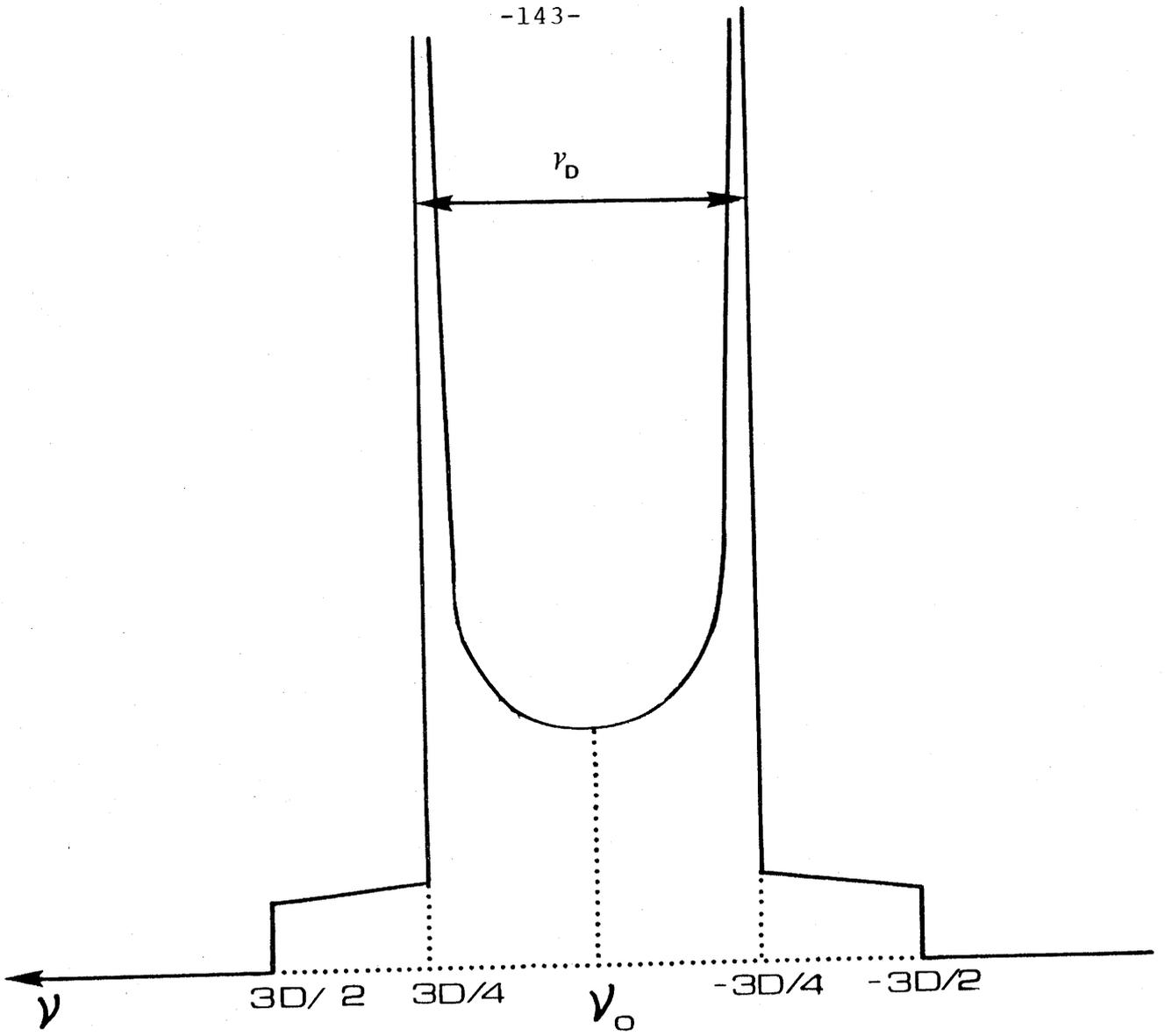


Fig. A-12- Doublet de Pake de poudre,

Ce type de spectre est un doublet de Pake de poudre (8), l'écart entre ces divergences ( $3D/2$ ) sera noté  $\nu_D$  et appelé éclatement du spectre par analogie avec ce qui est observé sur un doublet de Pake orienté.

Remarque : dans les spectres réels, les parties anguleuses des spectres sont "adoucies" par les interactions entre paires que nous avons négligées jusqu'à maintenant et qui entraînent un élargissement de nature également dipolaire

\* Deux noyaux identiques de spin 1

On pourrait traiter de la même manière l'interaction dipolaire d'une paire de spins  $I = 1$  identiques.

Toutefois, il convient de noter que si on considère deux deutérons appartenant à une molécule d'eau lourde,  $r_{ij}$  vaut  $1,6 \overset{\circ}{\text{Å}}$  et le facteur  $D$  vaut alors  $0,691 \text{ kHz}$ .

Comme par ailleurs le système est soumis à une interaction quadripolaire largement supérieure à cet éclatement, toute résolution de la structure dipolaire est illusoire.

A-III-1-2- Cas d'un ensemble de noyaux

Le problème se complique très vite lorsque le nombre de noyaux en interaction augmente. Dès qu'il devient supérieur à quatre, la diagonalisation de l'hamiltonien qui décrit le système de spins devient un problème inextricable.

On a alors recours à la méthode des moments qui consiste à comparer les valeurs expérimentales du second moment,  $M_2$ , obtenues à partir des spectres observés aux valeurs théoriques qui ne dépendent que des positions atomiques des noyaux porteurs de spin non nul lorsque seules les interactions dipolaires sont présentes.

\* Second moment expérimental (1)

Une courbe d'absorption peut se décrire à partir d'une fonction de forme  $f(\nu)$  normalisée.

Son moment d'ordre  $n$  par rapport à  $\nu_0$ , centre de gravité de la raie s'écrit :

$$M_n = \int_0^{\infty} (\nu - \nu_0)^n f(\nu) d\nu$$

A titre d'exemple, nous pouvons traiter le cas d'une raie de forme gaussienne (Fig. 12). Alors, la fonction de forme s'écrit :

$$f(\nu) = 1/\Delta \sqrt{2\pi} \exp \left( - (\nu - \nu_0)^2 / 2\Delta^2 \right)$$

Par intégration on obtient :

$$M_2 = \Delta^2$$

La largeur à mi-hauteur de cette raie  $\delta$  est directement liée à  $M_2$ . En effet :

$$f(\nu_0 - \delta) = 1/2 f(\nu_0)$$

$$\delta_{1/2} = 2\Delta\sqrt{2} \text{Log } 2 = 2.36 \Delta = 2.36 \sqrt{M_2}$$

Si la forme de la raie ne correspond pas à une relation analytique, le second moment est déterminé par intégration numérique.

\* Second moment théorique

VAN VLECK a montré (9) que le second moment d'une raie d'absorption peut se calculer à partir des positions relatives

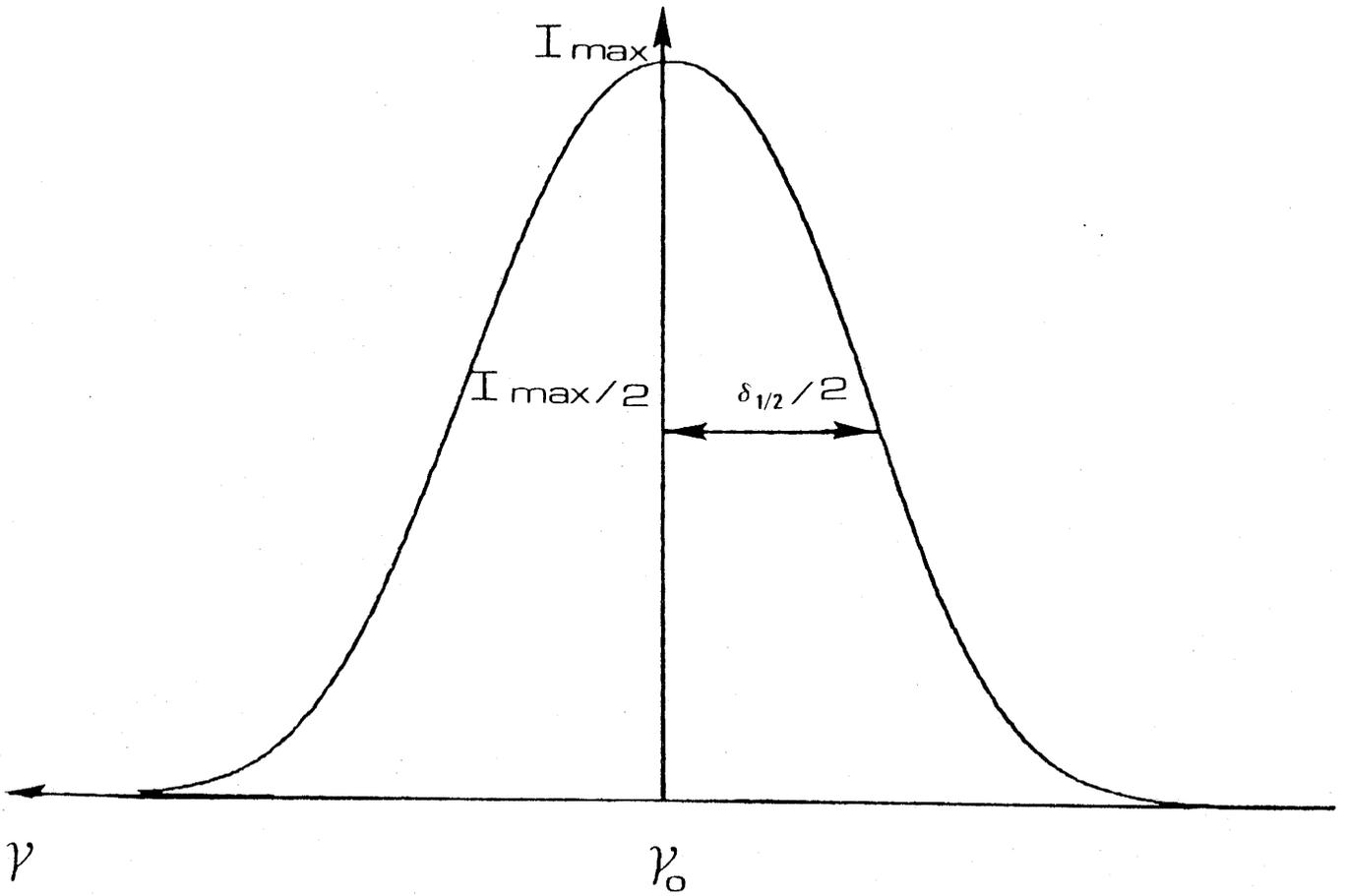


Fig.A-13- Représentation schématique d'une gaussienne de formulation :

$$f(\nu) = \frac{1}{\Delta\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{2\Delta^2}\right)$$

des différents noyaux de spin non nul contenus dans l'échantillon étudié.

Sous sa forme la plus générale, le second moment de la raie de résonance d'un noyau de spin 1 et de rapport gyromagnétique  $\gamma$  s'exprime en unité de fréquence ( $\text{Hz}^2$ ) par :

$$M_2 = 3/4 I(I+1) \gamma^4 h^2 (N^{-1}) \sum_{i,j} [3 \cos^2 \theta_{ij} - 1]^2 r_{ij}^{-6} \\ + 1/3 (N^{-1}) \sum_{i,k} I_k (I_k + 1) \gamma_i^2 \gamma_k^2 h^2 [3 \cos^2 \theta_{ik} - 1]^2 r_{ik}^{-6}$$

expression dans laquelle les indices  $i$  et  $j$  se réfèrent aux noyaux dont on étudie la résonance et l'indice  $k$  à ceux de nature différente,  $N$  est le nombre de sites en positions indépendantes dans la maille,  $h$  est la constante de Plank et  $\theta_{ia}$  (avec  $a = j, k$ ) est l'angle entre le vecteur  $\vec{r}_{ia}$  qui joint les noyaux  $i$  et  $a$  en interaction et la direction d'application du champ magnétique  $H_0$ .

Dans un échantillon polycristallin le facteur angulaire  $(3 \cos^2 \theta_{ia} - 1)^2$  est moyenné à 4/5 ce qui transforme l'expression du second moment en (1) (9) :

$$M_2 = 3/5 I(I+1) \gamma^4 h^2 N^{-1} \sum_{i,j} (r_{ij}^{-6}) \\ + 4/5 N^{-1} \sum_{i,k} I_k (I_k + 1) \gamma_i^2 \gamma_k^2 h^2 (r_{ik}^{-6})$$

Ce type de calculs ne permet pas de déterminer une structure cristalline mais il peut permettre de juger de la valeur de différentes hypothèses structurales sans qu'on ait

besoin de connaître les états propres de l'hamiltonien total du système.

Cette technique sera donc employée lorsque la diffraction X se sera révélée impuissante pour localiser avec précision des atomes, par exemple dans le cas de  $^1\text{H}$ .

#### A-II-2 INTERACTIONS QUADRUPOLAIRES

En présence d'un champ magnétique  $\vec{H}_0$ , l'hamiltonien d'un spin nucléaire  $\vec{I}$ , pourvu d'un moment quadrupolaire  $eQ$  peut s'écrire (1):

$$\mathcal{H}_Q = -\gamma HI + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left( 3I_z^2 - I(I+1) + \eta/2(I_+^2 + I_-^2) \right)$$

(en unité  $\hbar$ )

Cet hamiltonien est rapporté aux axes X, Y et Z du tenseur de gradient de champ électrique de composante  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  et  $V_{zz}$  avec par convention :

$$V_{zz} > V_{yy} > V_{xx}$$

$$eQ = V_{zz}$$

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (0 < \eta < 1)$$

Les trois composantes du tenseur sont bien entendu liées par la relation :

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$$

Lorsque le champ magnétique est élevé, le couplage quadrupolaire peut être traité en perturbation de l'hamiltonien Zeeman. On exprime alors généralement l'hamiltonien total du système dans un référentiel Oxyz tel que l'axe Oz soit colinéaire au champ appliqué. On obtient alors dans l'hypothèse d'une symétrie de révolution ( $\eta = 0$ ) :

$$\mathcal{H} = -\gamma H I_z + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[ \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)(3I_z^2 - I(I+1)) + \frac{3}{2}\sin\theta\cos\theta(I_z(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-)I_z) + \frac{3}{4}\sin^2\theta(I_+^2 + I_-^2) \right]$$

Les opérateurs  $I_+$  et  $I_-$  sont définis par  $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$  dans le repère orthonormé lié au champ magnétique.  $\theta$  est l'angle que fait l'axe Oz avec le champ magnétique.

En posant :

$$\nu_Q = \frac{3e^2 q Q / h}{2I(2I-1)} \quad (\text{en Hz})$$

on obtient l'énergie au premier ordre du niveau  $m$  :

$$E_m = -h\nu_0 + \frac{1}{4} h\nu_Q \left[ m^2 - \frac{1}{3}(I+1) \right] (3\cos^2\theta - 1)$$

et la fréquence de transition du niveau  $(m-1)$  vers le niveau  $m$  est définie par :

$$\nu_m = \nu_0 + \frac{\nu_Q}{4} (2m-1) (3\cos^2\theta - 1)$$

Lorsque la symétrie n'est pas de révolution :

$$\nu_m = \nu_o + \frac{\nu_Q}{4} (2m-1) (3\cos^2\theta - 1 + \eta\sin^2\theta \cos 2\phi)$$

$\theta$  et  $\phi$  sont les angles qui relient les repères OXYZ et Oxyz, ils sont schématisés à la Figure A-14.

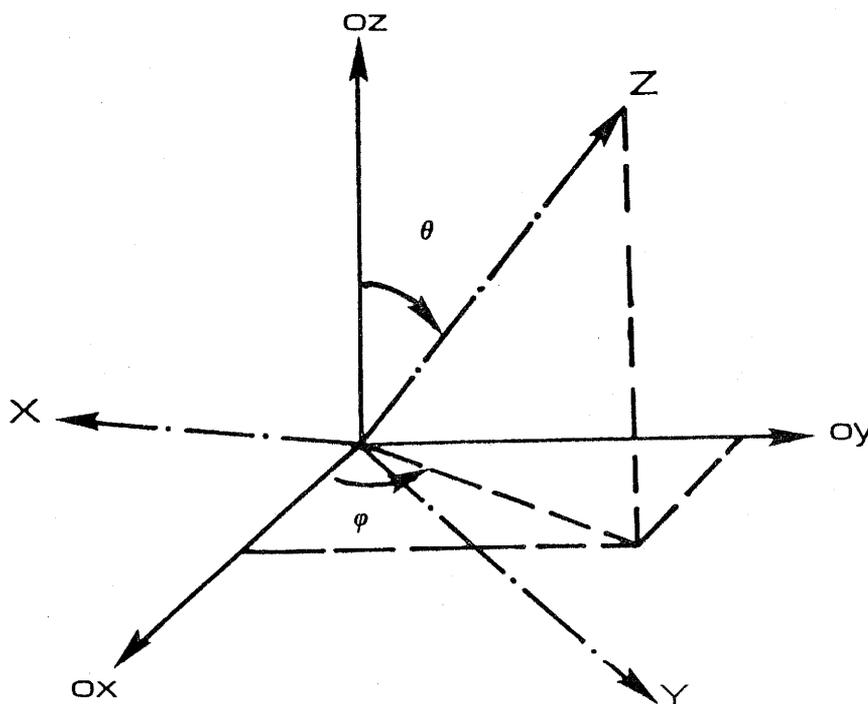


Figure A-14 - Orientation relative de Oxyz et OXYZ

Par exemple, dans le cas du deutérium ( $I = 1$ ),  $\nu_Q$  vaut  $(3/2)e^2qQ/h$ . Le diagramme énergétique pour  $\eta = 0$  est présenté à la Figure A-15. Le spectre correspondant est formé de deux raies centrées à  $\nu_o \pm \nu_Q/4 (3\cos^2\theta - 1)$ .

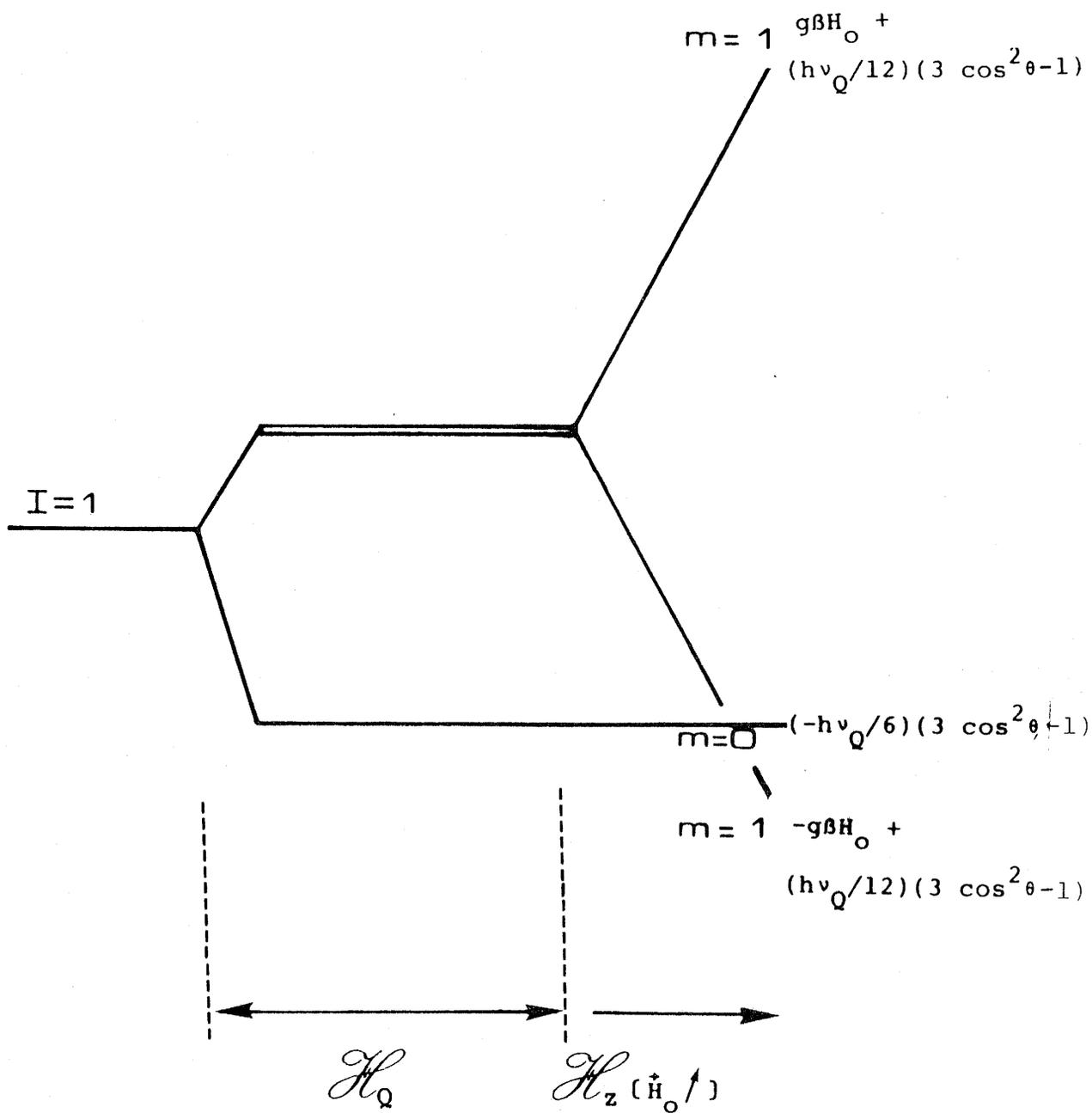


Fig. A-15- Diagramme énergétique d'un noyau de spin 1 soumis à  $H_z + H_Q$ .

Dans le cas d'un échantillon polycristallin, toutes les valeurs de  $\theta$  sont permises et équiprobables. Le spectre correspondant, issu de la superposition des doublets "individuels" de chaque cristallite, est continu en fréquence de  $+\nu_Q/2$  à  $-\nu_Q/2$ . Il est présenté Figure A-16 pour un noyau de spin  $I=1$ .

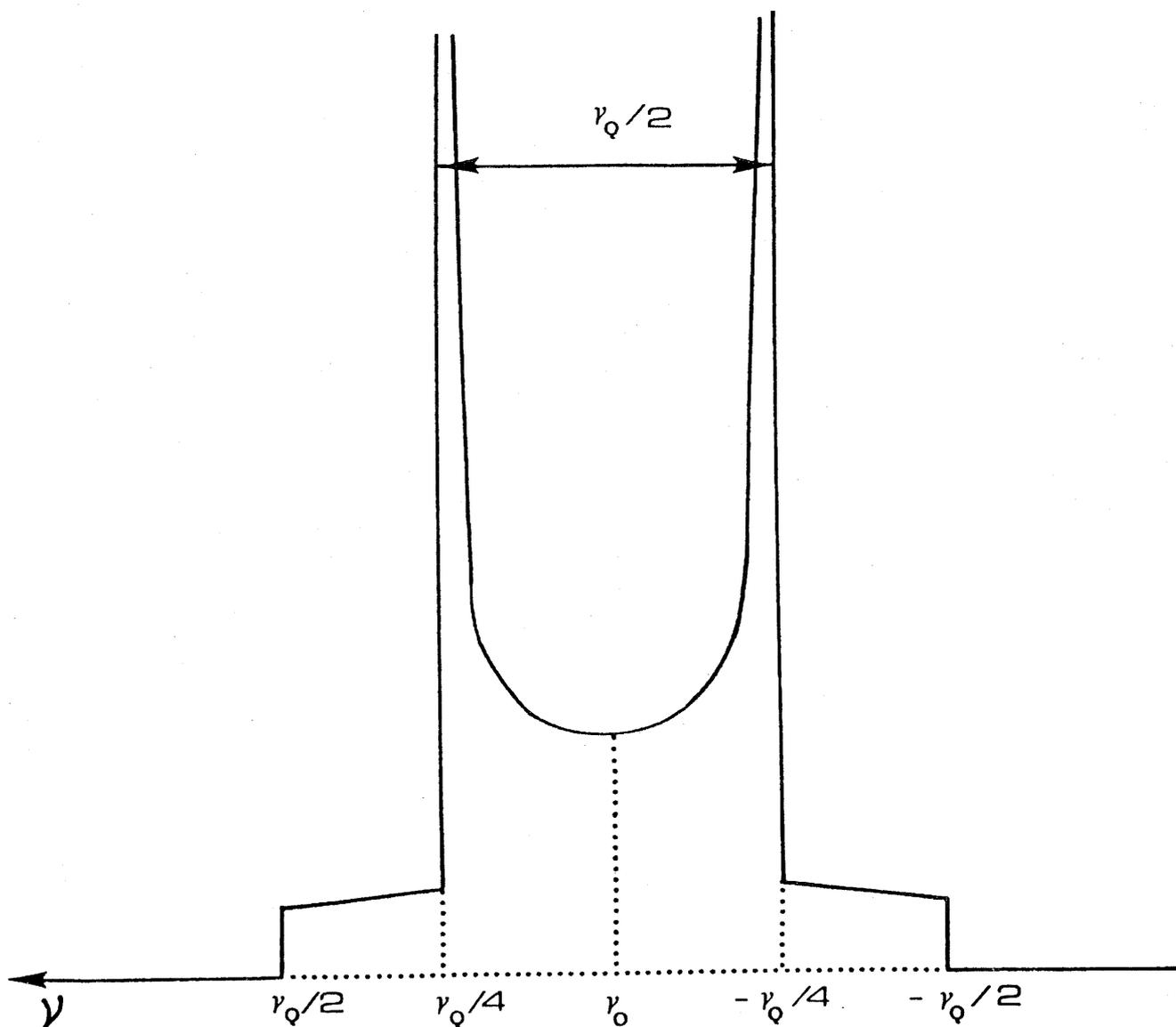


Fig. A-16 - Spectre RMN de poudre d'un spin  $I=1$  soumis à  $\mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_Q$

A-III-3- MOUVEMENTS DANS LES POUDRES

Les interactions que nous venons de décrire dépendent de la géométrie du système étudié (distances entre atomes, angle entre l'axe qui relie les atomes en interaction et direction d'application de  $\vec{H}_0$ , angle entre axe principal Oz du tenseur de gradient électrique au site du noyau étudié et  $\vec{H}_0$ ).

Certains atomes ou entités moléculaires peuvent se mouvoir au sein d'un réseau ionocovalent rigide. Des fluctuations de  $\vec{r}_{ij}$  et de  $\theta_{ij}$  apparaissent alors et entraînent une modulation temporelle des interactions dipolaires et quadrupolaires (1,2).

Dans ce paragraphe, nous allons décrire les modifications spectrales apportées par trois types de mouvements :

- rotation d'une paire de noyaux de spin I autour d'un axe  $\Delta$
- rotation aléatoire d'une paire de noyaux de spin I
- échange intermoléculaire.

A-III-3-1- Rotation autour d'un axe (1, 10)

Soit une paire de noyaux i et j de spin I en rotation autour d'un axe  $\Delta$  faisant un angle  $\theta'$  par rapport à la direction d'application du champ magnétique  $\vec{H}_0$  (Oz). Le vecteur  $\vec{r}_{ij}$  qui les lie fait un angle  $\theta_{ij}$  avec Oz et  $\gamma_{ij}$  avec  $\Delta$  (Figure A-17)

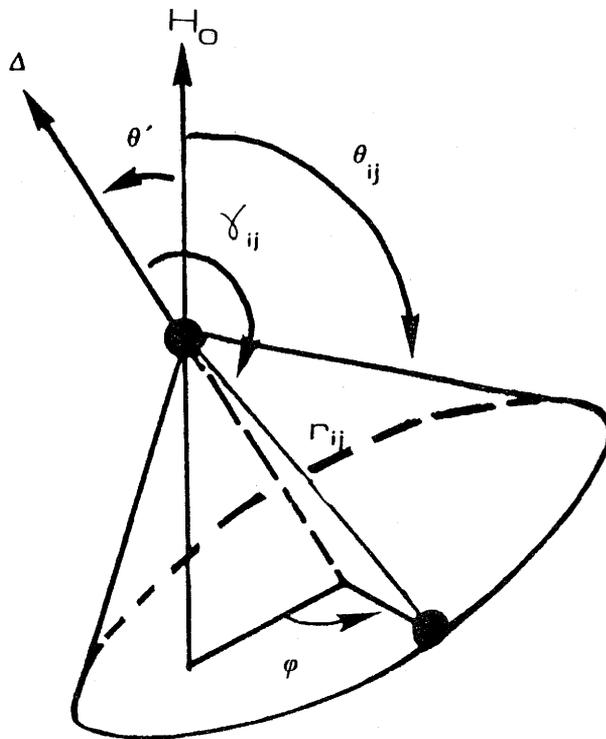


Fig. A-17 - Orientation relative de  $\vec{H}_0$ ,  $\Delta$  et  $\vec{r}_{ij}$ .

Une rotation de cette paire de noyaux autour de  $\Delta$  à une fréquence supérieure à l'interaction dipolaire statique va abaisser la largeur de raie dipolaire. La partie angulaire de l'interaction dipolaire  $\langle (1-3\cos^2\theta) \rangle$  est en effet moyennée par le mouvement.

On montre que (10) :

$$\langle (1-3\cos^2\theta_{ij}) \rangle = (1-3\cos^2\theta') \frac{(3\cos^2\gamma_{ij}-1)}{2}$$

- si  $\gamma_{ij} = 0$ ,  $\theta' = \theta$ , la forme du signal n'est pas modifiée,
- si  $\gamma_{ij} = \pi/2$ , l'expression ci-dessus devient:

$$\langle (1-3\cos^2\theta_{ij}) \rangle = 1/2(1-3\cos^2\theta')$$

L'éclatement d'un doublet de Pake sera donc diminué de moitié.

Lorsqu'on étudie un échantillon polycristallin, il faut moyenner la partie angulaire du second moment  $M_2$  sur toutes les orientations possibles  $\theta$  après l'avoir moyennée sur le mouvement, ce qui conduit à :

$$\langle (1-3\cos^2\theta_{ij})^2 \rangle = 1/4 (3\cos^2\gamma_{ij} - 1)^2 \cdot 4/5$$

Le second moment s'exprime alors sous la forme :

$$M_{2(mvt)} = M_{2(\text{rigide})} \sum_{i,j} \frac{(3\cos^2\gamma_{ij} - 1)^2}{2}$$

Un traitement analogue s'applique dans le cas d'une interaction quadripolaire. Pour un échantillon monocristallin contenant des noyaux de spins  $I = 1$ , la rotation va se traduire par une diminution de l'éclatement entre les raies qui s'exprime par :

$$\Delta\nu = \frac{\nu_Q}{2} (1-3\cos^2\theta') \frac{(3\cos^2\gamma_{ij}-1)}{2}$$

$\gamma_{ij}$  : angle entre l'axe de rotation et l'axe principal Oz du tenseur de gradient de champ électrique au site du noyau étudié

$\theta'$  : est comme précédemment l'angle entre  $\Delta$  axe de rotation et  $\vec{H}_O$ .

\* Rotation aléatoire (1, 11)

Si une paire de noyaux  $i$  et  $j$  tourne de façon sphérique, le vecteur  $\vec{r}_{ij}$  qui les lie peut prendre toutes les orientations possibles par rapport à  $\vec{H}_0$ . L'interaction dipolaire entre ces deux noyaux est alors moyennée à zéro.

La largeur du signal RMN détecté alors ne dépend plus que des interactions entre ces noyaux et les noyaux magnétiquement actifs qui les environnent.

Le second moment théorique peut alors être calculé en considérant que les deux noyaux en rotation aléatoire sont positionnés au centre de gravité de leur mouvement.

Pour une molécule d'eau, ceci revient pratiquement à positionner les deux protons sur l'atome d'oxygène qui leur est associé.

\* Echanges intermoléculaires (1)

Ce processus met en jeu des sauts d'atomes entre entités moléculaires voisines. Cette "translation" provoque une variation des angles comme des distances entre atomes en interaction. Pour peu que la fréquence de saut soit suffisamment élevée, toutes les interactions dipolaires tant intra qu'intergroupements seront moyennées à zéro, on observe alors un rétrécissement du signal qui tend idéalement vers sa largeur naturelle et une forme Lorentzienne.

ANNEXE IV - RAPPELS SUR LA SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER (12) (13)

Soit une source contenant des noyaux radioactifs susceptibles d'émettre des rayons  $\gamma$  lors de transitions entre niveaux énergétiques nucléaires mettant en jeu une énergie  $\Delta E$ . L'émission d'un photon d'énergie  $E_\gamma$  va s'accompagner d'un effet de recul du noyau émetteur de sorte qu'on peut écrire le bilan suivant :

$$\Delta E = E_\gamma + E_R \qquad E_R : \text{énergie de recul}$$

Si on irradie un échantillon contenant des noyaux possédant une transition nucléaire de l'ordre de  $\Delta E$ , les photons émis par la source n'ont pas, a priori, l'énergie nécessaire pour activer la transition.

Pour rétablir la résonance, on va moduler  $E_\gamma$  par effet DÖPPLER: la source est déplacée par rapport à l'absorbeur à une vitesse variable  $\vec{v}$ .  $E_\gamma$  s'écrit alors :

$$E_\gamma = E \left(1 + \frac{v}{c}\right) \qquad c : \text{célérité de la lumière.}$$

On enregistre le rayonnement absorbé par l'échantillon en fonction de la vitesse  $\vec{v}$  de la source. L'absorption résonnante se traduit sur ce graphe par un ou plusieurs pics de forme lorentzienne.

#### A-IV-1- FACTEUR LAMB-MÖSSBAUER

L'intensité absorbée  $I(\nu)$  est proportionnelle au terme  $(1-f)$ ,  $f$  est la probabilité pour que l'absorption d'un photon  $\gamma$  par un noyau de l'échantillon se soit produite sans intervention des niveaux de vibration du réseau (mode de phonon)

Ce facteur, appelé facteur LAMB-MÖSSBAUER est indépendant de  $\vec{\nu}$ . Il est directement proportionnel à l'amplitude moyenne de vibration atomique, elle-même fonction de la température d'observation et du type de matériau étudié.

Au zéro absolu,  $f$  tend vers 1.

#### A-IV-2- DEPLACEMENT ISOMERIQUE

On appelle déplacement isomérique  $\delta$  (exprimé en  $\text{mm.s}^{-1}$ ) la vitesse à laquelle se produit l'absorption résonnante. Elle est proportionnelle à  $\left( \left| \psi_S(o) \right|_{\text{ABS}}^2 - \left| \psi_S(o) \right|_{\text{SC}}^2 \right)$   $\psi_S(o)$  étant la fonction d'onde électronique au niveau du noyau étudié et les indices ABS et SC se référant respectivement à l'absorbeur et à la source.

Pour une source donnée,  $\delta$  est fonction de  $\left| \psi_S(o) \right|_{\text{ABS}}^2$  et renseigne donc sur le degré d'oxydation, l'état de spin et la coordination des noyaux résonnants dans l'absorbeur ainsi que du degré de covalence des liaisons dans lesquelles ils sont engagés.

### A-IV-3- STRUCTURE HYPERFINE

Un éclatement de la raie de résonance Mössbauer peut apparaître pour deux raisons :

#### \* Interactions électrostatiques

Pour un noyau de spin  $I \geq 1$ , l'existence d'un moment quadrupolaire peut provoquer une levée de dégénérescence des  $(2I+1)$  niveaux énergétiques nucléaires par le biais d'un couplage avec un gradient de champ électrique.

Le terme fondamental des noyaux  $^{57}\text{Fe}$  a un spin  $(1/2)$  et ne sera pas affecté par ce phénomène. Par contre, son premier terme excité a un spin  $3/2$  et va éclater en deux composantes.

Le spectre Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  sera alors formé de deux raies distantes de  $\Delta$ , paramètre de couplage quadrupolaire exprimé en  $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

#### \* Interactions magnétiques

Un effet Zeeman nucléaire va éclater chaque niveau de spin nucléaire  $I$  en  $(2I+1)$  composantes. Toutes les transitions correspondant à  $\Delta m_I = 0, \pm 1$  seront permises et donneront une réponse Mössbauer (par exemple le spectre du  $^{57}\text{Fe}$  éclate en six composantes).

Le champ hyperfin qui provoque cet effet Zeeman peut être soit un champ magnétique interne, soit un champ magnétique appliqué.

BIBLIOGRAPHIE DES ANNEXES

- (1) - ABRAGAM A.,  
Les principes du Magnétisme Nucléaire, Presses Universitaires  
de France (1961).
- (2) - SCHLICHTER C.P.,  
Principles of magnetic Resonance, Springer-Verlag, Berlin  
(1978).
- (3) - MÜLLEN K., PREGOSIN P.S.,  
Fourier Transform NMR Technique : a practical approach,  
Acad Press London (1976).
- (4) - ANDREW E.R., BRADBURY A., EADES R.G.,  
Nature London, 182, 1659 (1958).
- (5) - LOWE I.J.,  
Phys. Rev. Letters, 2, 285 (1959).
- (6) - LEGRAND, A.P.,  
L'Actualité Chimique, 27 (1985).
- (7) - COHEN-TANNOUJDI C., DIU B., LALOË F.,  
Mécanique Quantique, Hermann (1977).
- (8) - PAKE G.E.,  
J. Chem. Phys., 16 (4), 327 (1948).
- (9) - VAN VLECK J.H.,  
Phys. Rev., 74, 1168 (1948).

- (10) - GUTOWSKY H.S., PAKE G.E.,  
J. Chem. Phys., 18, 162 C (1970).
- (11) - MILLER G.R., GUTOWSKY H.S.,  
J. Chem. Phys., 39(8), 1983 (1963).
- (12) - GREENWOOD N.N., GIBB T.C.,  
Mössbauer Spectroscopy, Chapman et Hall (1971).
- (13) - GOLDAWSKII V.I., HERBER R.H.,  
Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy,  
Academic Press (1968).

LEGENDES DES FIGURES

---

- Fig. 1 - Schématisation de la structure de  $\text{VOPO}_4^{\alpha}_{\text{II}}$  à partir de motifs  $\text{VO}_5$  et  $\text{PO}_4$ . 13  
a) Schématisation d'un plan  $\vec{ab}$   
b) Deux strates vues suivant  $\vec{b}$ .
- Fig. 2 - Schématisation de la structure de  $\text{VOPO}_4^{\alpha}_{\text{II}}$  à partir de motifs  $\text{VO}_6$  et  $\text{PO}_4$ . 14  
a) un octaèdre  $\text{VO}_6$  (d'après réf. 9)  
b) deux strates vues suivant  $\vec{b}$ .
- Fig. 3 - Déplacement différencié de l'atome de vanadium dans les variétés  $\text{VOPO}_4^{\alpha}_{\text{I}}$  et  $\text{VOPO}_4^{\alpha}_{\text{II}}$  (d'après réf. 6). 16
- Fig. 4 - Polymorphisme  $\alpha/\beta$  dans  $\text{VOPO}_4$  vu suivant  $\vec{b}$  (d'après réf. 4 ). 18
- Fig. 5 - Espace interfoliaire de  $\text{VOPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  vu suivant  $\vec{b}$ . 20  
a) Distances caractéristiques.  
b) Schématisation.
- Fig. 6 - Schématisation de l'espace interfoliaire de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  vu suivant  $\vec{b}$  : 22  
a) d'après R'KHA (7)  
b) d'après TACHEZ (8).
- Fig. 7 - Diffractogramme X de poudre de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (étalonné au Silicium). 26
- Fig. 8 - Analyse thermogravimétrique de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ramenée à 100 mg de produit de départ). 29

- Fig. 9 - Spectres RPE de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . 30  
a) Partiellement réduit.  
b) Sans réduction parasite.
- Fig. 10 - Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  à 130 K. 34
- Fig. 11 - Evolution thermique des spectres RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  35  
entre 130 et 235 K.
- Fig. 12 - Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  à 245 K. 36
- Fig. 13 - Evolution thermique de la largeur à mi-hauteur  $\delta_{1/2}$  37  
des signaux RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .
- Fig. 14 - Variation de  $\nu_D^i$  en fonction de  $r_i$ . 40
- Fig. 15 - Différents positionnements de  $\text{H}_2\text{O}$  (B) utilisés lors du 44  
calcul des seconds moments.
- Fig. 16 - Doublet de Pake de poudre avec  $\nu_D = 45$  kHz et 47  
 $\delta_{1/2} = 20$  kHz.
- Fig. 17 - Schématisation d'un cristallite de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . 48
- Fig. 18 - Schématisation de l'espace interfoliaire de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  50  
pour  $\theta_A = 90^\circ$  et  $\theta_B = 0^\circ$ .
- Fig. 19 - Comparaison entre spectre RMN  $^1\text{H}$  calculé pour 51  
 $\theta_A = 90^\circ$  et  $\theta_B = 0^\circ$  et spectre expérimental de  
 $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .  
a) Spectre calculé.  
b) Spectre expérimental.

- Fig. 20 - Schématisation de l'espace interfoliaire de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  53  
dans l'hypothèse structurale I.
- Fig. 21 - Evolution thermique de  $\log (\delta_{1/2} / \delta_o)$ . 57
- Fig. 22 - Schématisation de l'espace interfoliaire de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  58  
en présence d'échanges protoniques entre  $\text{H}_2\text{O}$  (A) et  
 $\text{H}_2\text{O}$  (B).
- Fig. 23 - Spectres RMN ( $^{31}\text{P}$ ) de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . 60  
a) A 130 K.  
b) A 240 K.  
c) A 360 K.
- Fig. 24 - Evolution thermique de la largeur à mi-hauteur,  $\delta_{1/2}$ , 62  
des signaux RMN  $^{31}\text{P}$  de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .
- Fig. 25 - Paramètres structuraux nécessaires au calcul de 64  
 $M_2(^{31}\text{P}-^1\text{H}^B)$  :  
a) hypothèse I  
b) hypothèse II.
- Fig. 26 - Montage employé pour purifier le ferrocène. 77
- Fig. 27 - Dispositif expérimental employé pour intercaler du 80  
ferrocène dans  $\text{VOPO}_4 \alpha$ .
- Fig. 28 - Diffractogramme X de poudre de  $\text{VOPO}_4 \cdot 0,22\text{FeCp}_2$ . 82
- Fig. 29 - Rappel sur le ferrocène : 85  
a) géométrie d'une molécule  
b) diagramme d'orbitales moléculaires.

- Fig. 30 - Spectres RPE de  $\text{VOPO}_4 \cdot 0,22\text{FeCp}_2$  : 87  
- à température ambiante  
- à 4,2 K.
- Fig. 31 - Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité 89  
magnétique molaire de  $\text{VOPO}_4 \cdot 0,22\text{FeCp}_2$ .
- Fig. 32 - Spectre Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  contenu dans  $\text{VOPO}_4 \cdot 0,22\text{FeCp}_2$  92  
enregistré à température ambiante.  
a) Expérimental  
b) Déconvolution.
- Fig. 33 - Evolution thermique des spectres Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  94  
contenu dans  $\text{VOPO}_4 \cdot 0,22\text{FeCp}_2$ .
- Fig. 34 - Déconvolution du spectre Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  dans 95  
 $\text{VOPO}_4 \cdot 0,22\text{FeCp}_2$  enregistré à 4,2 K.
- Fig. 35 - Photographie au microscope à balayage de micro- 103  
cristaux de  $\text{VOH}_{0,16}\text{PO}_4 \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$ .
- Fig. 36 - Thermogramme de  $\text{VOH}_{0,16}\text{PO}_4 \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$  (ramenée à 100 mg 106  
de produit de départ).
- Fig. 37 - Diffractogramme X de poudre de  $\text{VOH}_{0,16}\text{PO}_4 \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$ . 108
- Fig. 38 - Orientation de  $\vec{c}$  par rapport à la plaquette de poudre 109  
agglomérée.
- Fig. 39 - Spectres RPE de  $\text{VOH}_{0,16}\text{PO}_4 \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$ . 113  
a) Spectre de poudre.  
b) Spectre orienté.  
I)  $\vec{c}$  perpendiculaire à  $\vec{H}_0$   
II)  $\vec{c}$  parallèle à  $\vec{H}_0$ .
- Fig. 40 - Evolution thermique de l'inverse de la susceptibilité 117  
molaire de  $\text{VOH}_{0,16}\text{PO}_4 \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$ .

LEGENDES DES FIGURES DES ANNEXES

---

- Fig. A-1- Précession de  $\vec{\mu}_I$  autour de  $\vec{H}_O$  dans le référentiel 125  
oxyz.
- Fig. A-2- Cônes de précession autour de  $\vec{H}_O$  définis pour un 125  
ensemble de spins  $I = 1/2$ .
- Fig. A-3- Décomposition du champ magnétique associé à une 127  
onde radio-fréquence.
- Fig. A-4- Schématisation des mouvements des  $\vec{\mu}_I$  soumis à 128  
 $\vec{H}_O$  et  $\vec{H}_I$  hors résonance.
- Fig. A-5- Schématisation du mouvement des  $\vec{\mu}_I$  et de  $\vec{M}$  à la 128  
résonance (en référentiel tournant).
- Fig. A-6- Diagramme temporel de la séquence d'écho de Hahn. 132
- Fig. A-7- Evolution de  $\vec{M}$  lors de la séquence d'écho de Hahn 132  
(dans un référentiel oxyz tournant à la fréquence  $\nu_L$ ).
- Fig. A-8- Diagramme temporel de la séquence d'écho-solide. 133
- Fig. A-9- Représentation schématique de deux dipôles en 137  
interaction.
- Fig. A-10-a- Diagramme énergétique d'un système de deux spins 1/2 140  
soumis à  $\mathcal{H}_D + \mathcal{H}_z$ .
- Fig. A-10-b-Doublet de Pake orienté. 140

Fig. A-11-	Doublets de Pake "orientés" pour différentes valeurs de $\theta$ ,	142
Fig. A-12-	Doublet de Pake "de poudre"	143
Fig. A-13-	Représentation schématique d'une gaussienne.	146
Fig. A-14-	Orientations relatives de (Oxyz) et (OXYZ).	150
Fig. A-15-	Diagramme énergétique d'un noyau de spin 1 soumis à $\mathcal{H}_z + \mathcal{H}_Q$ .	151
Fig. A-16-	Spectre RMN de poudre pour des noyaux de spins $I=1$ soumis à $\mathcal{H}_z + \mathcal{H}_Q$ .	152
Fig. A-17-	Orientations relatives de $\vec{H}_O, \Delta$ et $\vec{r}_{ij}$ .	154

LEGENDES DES TABLEAUX

---

Tableau I	- Indexation du diffractogramme X de $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .	27
Tableau II	- Coordonnées réduites des atomes magnétiquement actifs de $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .	42
Tableau III	- Valeurs de $M_2^i(^1\text{H}-^{31}\text{P})$ et $M_2^i(^1\text{H}-^{51}\text{V})$ .	46
Tableau IV	- Valeurs de $M_2(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ , $M_2(^{31}\text{P}-^{51}\text{V})$ , $M_2(^{31}\text{P}-^1\text{H}^i)$ .	64
Tableau V	- Indexation des raies observées pour le ferrocène purifié par sublimation.	78
Tableau VI	- Indexation du spectre X de $\text{VOPO}_4 \cdot 0,22\text{FeCp}_2$ .	83
Tableau VII	- Indexation du spectre de poudre $\text{VOH}_{0,16}\text{PO}_4 \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$ .	110
Tableau VIII	- Indexation du spectre X d'une plaquette orientée de $\text{VOH}_{0,16}\text{PO}_4 \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$ .	111

TABLE DES MATIERES

---

	<u>Page</u>
<u>INTRODUCTION</u>	7
<u>CHAPITRE I - ETUDE PAR RMN DE LA LOCALISATION DES PROTONS ET DE LA DYNAMIQUE DES MOLECULES D'EAU DANS LE PHOSPHATE DE VANADYLE DIHYDRATE VOPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O.</u>	9
<u>I-1- STRUCTURE CRISTALLINE DES PHASES VOPO<sub>4</sub>.nH<sub>2</sub>O (n=0,1,2)</u>	11
I-1-1- <u>Variétés anhydres</u>	11
* VOPO <sub>4</sub> α	11
* VOPO <sub>4</sub> β	17
* VOPO <sub>4</sub> γ et δ	17
I-1-2- <u>Variété monohydrate</u>	17
I-1-3- <u>Variété dihydrate</u>	19
<u>I-2- TECHNIQUES D'OBTENTION ET DE CARACTERISATION DE VOPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O</u>	23
I-2-1- <u>Obtention</u>	23
* Produits de départ	24
* Mode opératoire	24
I-2-2- <u>Caractérisation</u>	24
* Diffraction X	24
* Analyse thermogravimétrique	24
* Résonance Paramagnétique Electronique	23

I-2-3- <u>Conclusion</u>	31
I-3- <u>ETUDE DE VOPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O PAR RMN</u>	32
I-3-1- <u>Appareillage et conditions d'enregistrement des spectres</u>	32
I-3-2- <u>RMN du proton</u>	33
I-3-2-1- Résultats expérimentaux	33
I-3-2-2- Interprétation du spectre basse température	38
I-3-2-2-1- Analyse du spectre avec une orientation aléatoire des cristallites	39
* Evaluation des $\nu_D^i$	39
* Evaluation des $\delta_{1/2}^i$ par la méthode des moments	41
* Exploitation de ces résultats	45
I-3-3-3-2- Analyse du spectre avec une orientation préférentielle des cristallites	47
I-3-2-2- Interprétation de l'évolution thermique des spectres	54
- Entre 130 et 245 K	54
- Entre 245 et 360 K	54
- Au-delà de 360 K	56
I-3-3 <u>RMN du phosphore</u>	59
I-3-3-1- Résultats expérimentaux	59
I-3-3-2- Analyse du spectre enregistré à basse température	61
I-3-3-2- Interprétation de l'évolution thermique des spectres	66

* Entre 130 et 245 K	66
* Entre 245 et 360 K	66
I-4- <u>CONCLUSION</u>	67
<u>CHAPITRE II</u> - NOUVEAU COMPOSE D'INTERCALATION DE FERROCENE	70
DANS VOPO <sub>4</sub> <sup>α</sup> II : VOPO <sub>4</sub> .0,22FeCp <sub>2</sub>	
II-1- <u>METHODE DE PREPARATION</u>	74
II-1-1- Principe	74
II-1-2- Produits de départ	76
II-1-3- Mode opératoire	76
II-2- <u>CARACTERISATION</u>	79
II-2-1- Formulation	79
II-2-2- Diffraction X sur échantillon polycristallin	81
II-2-3- Comportement magnétique	84
* Remarque préliminaire	34
* Résonance Paramagnétique Electronique	36
* Mesures de susceptibilité au SQUID	88
II-2-4- Etude par spectroscopie Mössbauer	90
II-3- <u>CONCLUSION</u>	96

<u>CHAPITRE III</u> - MISE EN EVIDENCE D'UNE PHASE PARTIELLEMENT	100
REDUITE $\text{VOH}_{0,16}\text{PO}_4 \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$	
III-1- <u>PREPARATION</u>	102
III-2- <u>FORMULATION</u>	102
III-2-1- Détermination de x par dosage chimique	104
III-2-1- Détermination de y par thermogravimétrie	104
III-3- <u>CARACTERISATION</u>	107
III-3-1- Densité	107
III-3-2- Diffraction x sur poudre	107
III-4- <u>PROPRIETES MAGNETIQUES</u>	110
III-4-1- Résonance Paramagnétique Electronique	110
III-4-2- Susceptibilité magnétique	114
III-4- <u>CONCLUSION</u>	118
<u>CONCLUSIONS</u>	122
<u>ANNEXES</u>	123
<u>ANNEXE I</u> - RAPPEL DES PRINCIPES DE LA RMN A TRANSFORMEE DE	124
FOURIER	
A-I-1- Effet Zeeman	124
A-I-2- Résonance et RMN onde continue	126
A-I-3- RMN à transformée de Fourier	129

<u>ANNEXE II</u>	- SEQUENCE D'IMPULSION D'ECHO-SOLIDE	131
	A-II-1- Echo de Hahn	131
	A-II-2- Echo-solide	132
<u>ANNEXE III</u>	- INTERACTIONS RESPONSABLES DES SPECTRES RMN DANS LES SOLIDES NON MAGNETIQUES	135
	A-III-1- INTERACTIONS DIPOLAIRES	137
	A-III-1-1- Cas particulier : deux noyaux couplés	139
	* Deux noyaux de spin $I = 1/2$	139
	* Deux noyaux identiques de spin $l$	144
	A-III-1-2- Cas d'un ensemble de noyaux	144
	* Second moment expérimental	145
	* Second moment théorique	145
	A-III-2- INTERACTIONS QUADRUPOLAIRES	148
	A-III-3- MOUVEMENTS DANS LES SOLIDES	153
	A-III-3-1- Rotation autour d'un axe	153
	A-III-3-2- Rotation aléatoire	156
	A-III-3-3- Echanges intermoléculaires	156
<u>ANNEXE IV</u>	- RAPPELS SUR LA SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER	157
	A-IV-1- FACTEUR LAMB-MÖSSBAUER	158
	A-IV-2- DEPLACEMENT ISOMERIQUE $\delta$	158
	A-IV-3- STRUCTURES HYPERFINES	158
	* Interactions électrostatiques	159
	* Interactions magnétiques	159

Vu et approuvé

Talence, le

Le Président de

l'Université de Bordeaux I.