

## RESONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE DES MOUVEMENTS LENTS AU SEIN DE $V_2O_5 \cdot nH_2O$

N. GHARBI\*, J. LIVAGE\*\*

\* École normale supérieure de Bizerte, Tunisie.

\*\* Laboratoire de spectrochimie du solide, T.44.2<sup>e</sup>E., université P. et M. Curie,  
4 place Jussieu 75230 Paris Cedex, France.

**RÉSUMÉ :** L'étude par R.P.E des mouvements lents au sein de  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  à basse température a permis de mettre en évidence une demixtion. Celle-ci formerait une eau interfoliaire sous forme de glace, et une eau moléculaire fortement liée aux ions V(IV), cette dernière est de 2 couches d'eau par  $V_2O_5$ .

### 1. Introduction.

L'intercalation d'espèces chimiques dans des réseaux hôtes à structure lamellaire fait l'objet de nombreuses recherches depuis quelques années, en particulier en ce qui concerne les silicates lamellaires, le graphite, les dichalogénures de métaux de transition et même certains oxydes tels que  $MoO_3$  ou  $V_2O_5$ . Dans tous les cas, le réseau cristallin du matériau de départ présente une très forte anisotropie bidimensionnelle. L'intercalation d'espèces chimiques, ions métalliques ou moléculaires, se fait entre les feuillets et se traduit par l'expansion du réseau dans une direction perpendiculaire au plan des feuillets. L'intercalation doit être réversible et le réseau hôte garde sa structure durant les processus d'intercalation et de désintercalation.

La présence des ions paramagnétiques V(IV)  $3d^1$  dans les gels de  $V_2O_5$  nous a permis de les étudier par spectroscopie R.P.E. afin d'avoir des informations sur l'environnement et les mouvements moléculaires des V(IV) au cours de désintercalation des molécules d'eau et donc sur le processus d'interaction eau-poly-mère.

Ce travail à basse température met en évidence différents types de mouvement : lent, très lent et bloqué. Le phénomène est réversible. Ceci est lié à la composition de l'échantillon en fonction de la température d'enregistrement.

### 2. Préparation

Les gels de  $V_2O_5$  sont préparés par polycondensation de l'acide vanadique  $HVO_3$  obtenu par passage

sur une résine échangeuse d'ions (résine Dowex 50  $WX_2$ , 50-100 mesh) d'une solution aqueuse de méta-vanadate de sodium  $NaVO_3$ . A la sortie de la résine on obtient une solution limpide, jaune clair, qui contient essentiellement des espèces décacondensées [1]. Cette solution limpide évolue spontanément, en quelques heures à la température ambiante, pour donner un produit rouge sombre dont la viscosité dépend de la concentration initiale en vanadium.

On obtient une solution colloïdale relativement fluide pour des concentrations inférieures à 0,1 mol/l et un gel visqueux au delà. Une transition sol-gel réversible a lieu autour de cette concentration critique de 0,1 mol/l [1]. Une légère réduction de vanadium (V) se produit spontanément au cours de la synthèse du gel, aussi bien dans la résine échangeuse d'ions qu'ensuite au cours du processus de polymérisation. Ceci a pu être mis en évidence par R.P.E.

Les produits que nous avons étudiés contiennent des ions V(IV) paramagnétiques, ce qui constitue un avantage sérieux puisque c'est le mouvement des ions vanadium (IV) que nous allons suivre.

Le gel, ainsi préparé, est séché dans une enceinte fermée en présence de  $P_2O_5$  à la température ambiante. On obtient un xérogel de formule  $V_2O_5 \cdot (1,6 \pm 0,2) H_2O$  [2]. Les produits que nous avons étudiés sont  $V_2O_5 \cdot 2H_2O$  ;  $V_2O_5 \cdot 10H_2O$  ; et  $V_2O_5 \cdot 22H_2O$ . Ils ont été préparés à partir de ce xérogel, en lui ajoutant la quantité d'eau stoechiométrique. L'analyse par diffraction des rayons X montre qu'ils correspondent à l'intercalation de 1 à 2 couches d'eau pour  $V_2O_5$ ,  $2H_2O$

et une zone de gonflement continue pour  $V_2O_5 \cdot 10H_2O$  et  $V_2O_5 \cdot 22H_2O$ .

### 3. Étude par résonance paramagnétique électronique

#### A. Partie théorique :

##### a) Composantes isotropes et anisotropes de l'hamiltonien de spin.

Pour expliquer les principales caractéristiques de l'effet de ces mouvements sur le spectre R.P.E., nous allons considérer le cas d'un complexe paramagnétique en solution, dont le spin électronique est  $S = \frac{1}{2}$

et le spin nucléaire I.

Si on suppose que les spins sont quantifiés suivant le champ magnétique H, l'hamiltonien de spin du système peut s'écrire :

$$\mathcal{H} = \beta \cdot \frac{H \cdot \tilde{g} \cdot H}{H^2} S_z + \frac{H \cdot \tilde{A} \cdot H}{H^2} S_x \cdot I_x \quad (1)$$

où  $\tilde{H}$  est un vecteur,  $\tilde{A}$  et  $\tilde{g}$  des tenseurs :

$$\tilde{H} = H (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$$

Dans le cas d'une symétrie axiale, les tenseurs  $\tilde{g}$  et  $\tilde{A}$  sont :

$$\tilde{g} = \begin{pmatrix} g_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & g_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & g_{\parallel} \end{pmatrix}, \quad \tilde{A} = \begin{pmatrix} A_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & A_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & A_{\parallel} \end{pmatrix}$$

$$\text{d'où } \frac{H \cdot \tilde{g} \cdot H}{H^2} = g_{\parallel} \cos^2 \theta + g_{\perp} \sin^2 \theta \quad (2)$$

$$\text{et } \frac{H \cdot \tilde{A} \cdot H}{H^2} = A_{\parallel} \cos^2 \theta + A_{\perp} \sin^2 \theta$$

$$\text{si on substitue } \cos^2 \theta = \frac{1}{3} (3 \cos^2 \theta - 1) + \frac{1}{3} \quad \text{et}$$

$$\text{si on substitue } \sin^2 \theta = \frac{1}{3} (3 \sin^2 \theta - 1) + \frac{1}{3}$$

dans les équations (2), on obtient :

$$\frac{H \cdot \tilde{g} \cdot H}{H^2} = \frac{2g_{\perp} + g_{\parallel}}{3} + \frac{1}{3} (g_{\parallel} - g_{\perp}) (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$\frac{H \cdot \tilde{A} \cdot H}{H^2} = \frac{2A_{\perp} + A_{\parallel}}{3} + \frac{1}{3} (A_{\parallel} - A_{\perp}) (3 \cos^2 \theta - 1)$$

L'hamiltonien (1) s'écrit :

$$\mathcal{H} = g_a \beta H S_z + a I_x S_x + (g_b \beta H S_z + b I_x \cdot S_x)$$

avec

$$g_a = \frac{1}{3} g_{\parallel} + \frac{2}{3} g_{\perp} \quad g_b = \frac{1}{3} (g_{\parallel} - g_{\perp})$$

$$a = \frac{1}{3} A_{\parallel} + \frac{2}{3} A_{\perp} \quad b = \frac{1}{3} (A_{\parallel} - A_{\perp}) \quad (3)$$

d'où l'énergie E du système :

$$E = \underbrace{g_a \beta H M_s + a M_s M_I}_{\text{indépendant de l'orientation}} + \underbrace{(g_b \beta H M_s + b M_s M_I)}_{\text{dépendant de l'orientation}} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (4)$$

L'énergie du système comprend donc des termes isotropes indépendants de l'angle  $\theta$  entre l'axe z du complexe et le champ magnétique et des termes anisotropes dépendants de  $\theta$ .

Les mouvements atomiques ou moléculaires vont avoir pour effet de faire varier  $\theta$  dans le temps. On peut distinguer plusieurs cas selon la vitesse du mouvement, c'est-à-dire suivant la valeur du temps de corrélation  $\tau_c$ , que l'on peut définir aussi comme le temps nécessaire pour faire varier  $\theta$  d'un radian.

La notion de vitesse du mouvement est évidemment relative. Elle doit être référée ici aux temps caractéristiques de la R.P.E., c'est-à-dire à la largeur de raie intrinsèque en l'absence de mouvement et à l'anisotropie du tenseur A.

Définissons cette anisotropie comme étant l'écart  $(A_{\parallel} - A_{\perp})$  exprimé en radian par seconde, on dira que le mouvement est :

$$\text{rapide si } \frac{1}{\tau_c} \gg A_{\parallel} - A_{\perp}$$

$$\text{lent si } \frac{1}{\tau_c} \approx A_{\parallel} - A_{\perp}$$

$$\text{bloqué si } \frac{1}{\tau_c} \ll A_{\parallel} - A_{\perp}$$

Il apparaît donc que la nature de la sonde joue un rôle sur la notion de vitesse du mouvement puisqu'elle dépend de l'anisotropie de A.

##### b) Influence du mouvement moléculaire :

$$1. \text{ Mouvement très rapide : } \frac{1}{\tau_c} \gg A_{\parallel} - A_{\perp}$$

La valeur moyenne du terme angulaire  $(3 \cos^2 \theta - 1)$

est nulle. Le spectre est dit isotrope. Dans le cas d'un ion  $V(IV)$  ( $S = \frac{1}{2}$ ,  $I = 7/2$ ), il se compose de huit

raies d'égale intensité. On peut le décrire par l'amiltonien.

$$\mathcal{H} = g_{iso} \hat{H} \cdot \hat{S} + A_{iso} \hat{S} \cdot \hat{I} \quad (5)$$

dans lequel :

$$g_{iso} = \frac{1}{3} (g_x + g_y + g_z)$$

$$A_{iso} = \frac{1}{3} (A_x + A_y + A_z)$$

2. Mouvement bloqué :  $\frac{1}{\tau_c} \ll A_{||} - A_{\perp}$

L'orientation des axes principaux des tenseurs  $g$  et  $A$  ne varie pas pendant le temps d'observation R.P.E. le spectre résulte de la superposition de toutes les orientations  $\theta$ , chacune d'entre elles étant pondérée par un coefficient de probabilité.

On observe un spectre de poudre ou de solution gelée [3].

3. Mouvement rapide :  $10^{-11} \text{ s} < \tau_c < 10^{-10} \text{ s}$ .

Ces mouvements moléculaires sont observés dans le cas où les temps de corrélation prennent des valeurs de l'ordre de  $10^{-11} \text{ s}$ . Dans ce cas, le spectre reste pratiquement isotrope, mais les composantes hyperfines ne présentent plus la même intensité. La largeur des raies dépend du nombre quantique du spin nucléaire  $M_I$  [3].

4. Mouvement lent :  $3 \times 10^{-10} \text{ s} < \tau_c < 2 \times 10^{-7} \text{ s}$ .

Pour des  $\tau_c$  supérieurs à  $10^{-11} \text{ s}$ , l'allure du spectre se complique empêchant la détermination directe des largeurs de raie à partir du spectre expérimental. Afin de pouvoir traiter ce cas, Bruno et coll. [4] ont développé une théorie permettant d'étudier la variation des spectres R.P.E. en fonction de la température, quelle que soit la valeur de  $\tau_c$ . Le modèle englobe donc la théorie de Kivelson [3] appliquée au mouvement rapide et se trouve par conséquent être d'application beaucoup plus générale.

Le principe de cette méthode est que les équations donnant la forme des raies sont adoptées au cas que l'on étudie et résolues à l'aide d'un ordinateur.

Les paramètres intervenant dans ces équations sont :

- les paramètres magnétiques de l'espèce étudiée (tenseurs  $g$  et  $A$ ) ;
- le temps de corrélation  $\tau_c$  caractéristique du mouvement ;
- la largeur de raie résiduelle  $\alpha_r$ .

Les solutions de ces équations dans le cas de l'ion V(IV) en solution ont été étudiées par Bruno et coll. [4]. La figure 1 représente leurs résultats. Ces spectres R.P.E. sont ceux de l'acétylacétonate de vanadium en solution dans le toluène à  $-80^\circ \text{C}$  et à  $-99^\circ \text{C}$ , on peut constater que les deux spectres sont bien différents. Toutefois le premier, à  $-80^\circ \text{C}$ , dérive d'un spectre où le mouvement moyenne l'anisotropie des

Fig. 1a. - Comparaison des spectres simulé et expérimental pour l'acétylacétonate de vanadium en solution dans le toluène à  $-80^\circ \text{C}$ . — : est le spectre expérimental - - - : est le spectre calculé pour un mouvement brownien de diffusion rotationnelle avec  $\tau_c = 4,3 \cdot 10^{-10} \text{ s/rad}$  et  $\alpha_r = 2,06$ .

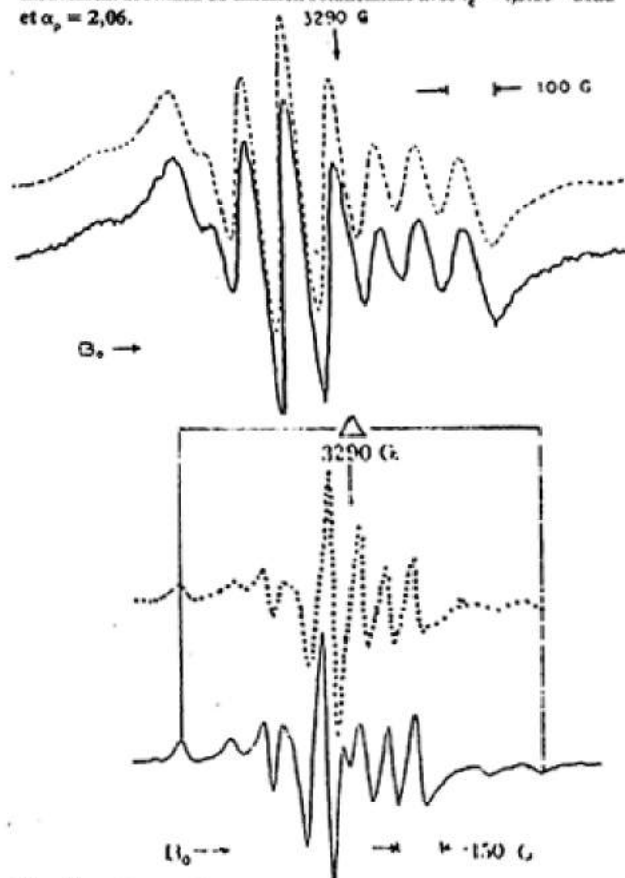


Fig. 1b. - Comparaison des spectres simulé et expérimental pour l'acétylacétonate de vanadium en solution dans le toluène à  $-99^\circ \text{C}$ . — : est le spectre expérimental, - - - : est le spectre calculé pour un mouvement brownien de diffusion rotationnelle avec  $\tau_c = 4,2 \cdot 10^{-9} \text{ s/rad}$  et  $\alpha_r = 7,5 \text{ G}$ .  $A_{||}$ ,  $A_{\perp}$ ,  $g_{||}$ ,  $g_{\perp}$  sont les mêmes que a.

tenseurs  $g$  et  $A$ , tandis que le deuxième s'apparente plutôt à un spectre de poudre.

On peut donc différencier deux domaines de température.

- un domaine basse température dans lequel l'allure du spectre se rapproche d'un spectre de poudre ;
- un domaine intermédiaire où l'allure du spectre se rapproche d'un spectre de solution.

Dans le cas du vanadium, les valeurs de  $\tau_c$  caractéristiques d'un mouvement lent sont comprises entre  $3 \times 10^{-10} \text{ s}$  et  $2 \times 10^{-7} \text{ s}$ .

Pour  $\tau_c$  inférieur à  $2 \times 10^{-7} \text{ s}$ , l'allure du spectre ne change plus avec la température ; on obtient un spectre de solution gelée permettant la détermination des tenseurs  $g$  et  $A$ . Les deux domaines décrits plus haut se situent dans l'intervalle  $3 \times 10^{-10} \text{ s} < \tau_c < 10^{-9} \text{ s}$  pour le domaine intermédiaire et dans la gamme  $6 \times 10^{-9} \text{ s} < \tau_c < 2 \times 10^{-7} \text{ s}$  pour le domaine basse température.

La théorie que nous venons de décrire, bien qu'étant rigoureuse, est d'un emploi assez difficile et long, car elle nécessite la résolution d'équations complexes. Nous avons préféré une méthode plus simple, qui est applicable uniquement dans le domaine de basse température et qui permet d'estimer le temps de corrélation à partir d'un paramètre mesurable directement sur le spectre expérimental [5]. Elle fait intervenir le paramètre S, qui représente le rapport entre la distance des pics extrêmes  $\Delta$  à une température donnée et la même distance à très basse température (domaine rigide  $A_{||}$ ). S peut donc s'écrire dans le cas d'un ion V (IV) :

$$S = \frac{\Delta}{7 A_{||}} \quad (6)$$

On montre que S est une fonction croissante de  $\tau_c$  qui peut être ajustée expérimentalement à une expression de la forme :

$$\tau_c = a (1 - S)^b \quad (7)$$

Le paramètre S est relativement insensible à des variations raisonnables des paramètres  $A_{\perp}$ ,  $g_{||}$  et  $g_{\perp}$ . Par contre, on montre qu'il dépend du modèle de rotation choisi et de la largeur de raie résiduelle. Toutefois l'équation (7) n'est pas directement exploitable. Le paramètre qui nous intéresse ici est le temps de corrélation  $\tau_c$ . Nous devons donc déterminer les valeurs de a et b puisqu'on a une seule équation et trois inconnues a, b et  $\tau_c$ . Il nous faut un modèle, donnant la variation de  $\tau_c$  en fonction de la température.

Dans le domaine où  $\tau_c$  est mesurable par la théorie de Kivelson [3] ; connaissant la loi de variation, nous avons effectué une extrapolation à basse température, qui permet de déterminer des valeurs plausibles de a et b. Nous avons fait alors l'hypothèse supplémentaire : a et b varient peu quand on passe d'un produit à l'autre puisqu'on conserve le même ion paramagnétique. Cela nous permettra, par mesure directe de S sur les spectres à différentes températures (basse température), d'obtenir une estimation de  $\tau_c$  sans avoir recours à la simulation.

La détermination de a et b se fait à l'aide d'une régression linéaire aux moindres carrés portant sur  $\tau_c$  et S.

### B. Partie expérimentale

La figure 2 montre l'évolution des spectres R.P.E. en bande X des trois échantillons enregistrés dans le domaine 100 K - 300 K.

On constate qu'à 77 K on obtient des spectres de réseau rigide bien résolus et caractérisés par les paramètres.

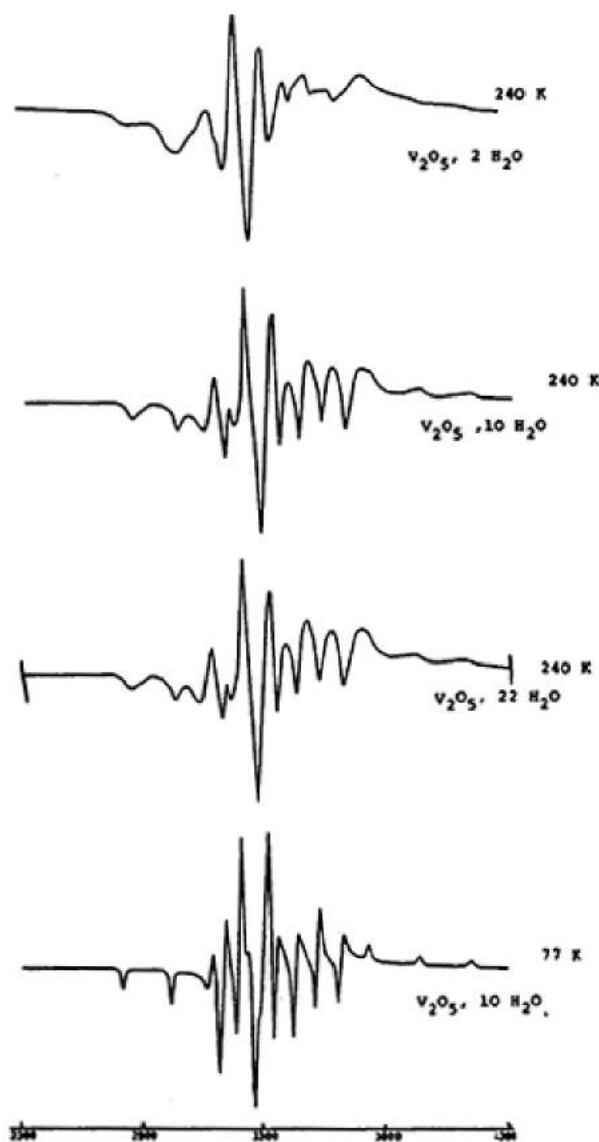


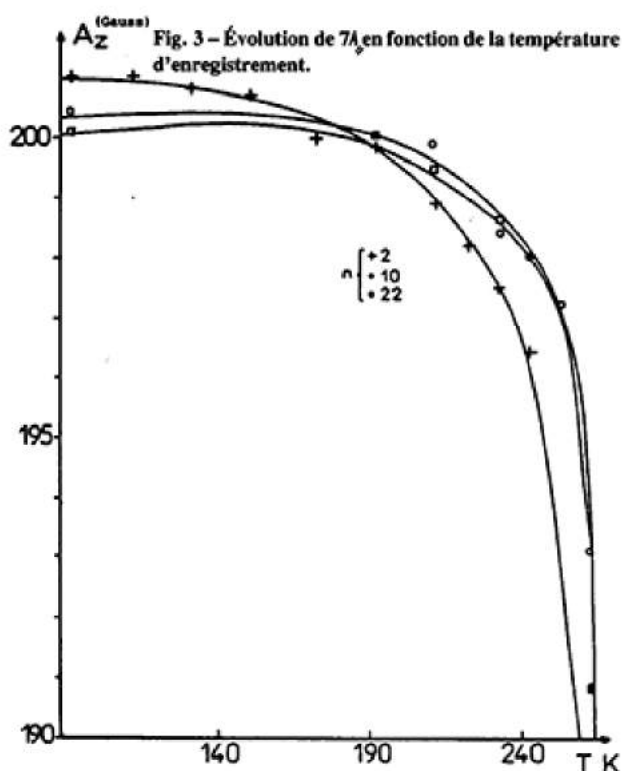
Fig. 2 -

$g_{||} = 1,932 \pm 0,001$   $A_{||} = (-201 \pm 1)$  G ;  $\Delta H = 16$  gauss  
 $g_{\perp} = 1,974 \pm 0,001$   $A_{\perp} = (-77 \pm 1)$  G ;  $\Delta H = 16$  gauss

Les composantes parallèles sont fines et bien symétriques.

L'étude à la température ambiante, montre que les trois spectres sont caractéristiques d'un mouvement moléculaire relativement rapide. On observe huit raies hyperfines présentant une distribution d'intensité selon la valeur de  $M_1$  [3].

Au fur et à mesure qu'on élève la température, depuis 100 K, on constate que :



- Les composantes parallèles s'élargissent en même temps qu'elles deviennent moins symétriques. Ce phénomène devient sensible à partir de : 210 K pour  $V_2O_5 \cdot 2H_2O$  ; 230 K pour  $V_2O_5 \cdot 10H_2O$  et 230 K pour  $V_2O_5 \cdot 22H_2O$ .

- La largeur globale du spectre correspondant à  $7A_{||}$  diminue progressivement. On constate que pour  $n = 10$  et  $n = 22$ , l'évolution des spectres est semblable. Par contre, le spectre de l'échantillon  $n = 2$  évolue de façon différente (figure 3). Cette évolution révèle :

- qu'endessous de 193 K, sa largeur totale est supérieure à celle des deux autres. Ceci semble indiquer que le mouvement est plus lent et qu'on tend plus vite vers un spectre de réseau rigide ;
- au dessus de 193 K, par contre, c'est l'inverse qui a lieu : le spectre de l'échantillon  $n = 2$  évolue plus vite ; ce qui tendrait à indiquer que le mouvement s'accélère plus rapidement et donc l'énergie d'activation correspondante est plus élevée.

Nous constatons que pour l'ensemble des spectres, l'évolution ne devient vraiment sensible qu'au

dessus de 263 K. C'est donc dans ce domaine de température que nous avons réalisé une analyse plus fine.

Nous présentons ici une analyse basée sur les deux hypothèses suivantes :

- Il n'y a pas de discontinuité dans la nature du mouvement lorsqu'on abaisse la température ;
- Il n'y a pas de différence dans la nature du mouvement à basse température lorsqu'on fait varier le nombre de molécules d'eau.

1. Analyse selon la première hypothèse :

Cette hypothèse suppose que le mouvement est continu dans toute la gamme de température. En supposant qu'il est thermiquement activé :

$$\tau_c = \tau_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$$

E est l'énergie d'activation, k la constante de Boltzmann, et T est la température absolue.

Ceci revient à dire que l'énergie d'activation reste la même dans tout le domaine. Seul  $\tau_c$  augmente avec la température ; ce qui fait que l'on passe successivement d'un spectre de réseau rigide ( $\tau_c < 10^{-7}s$ ) à un spectre de mouvement lent ( $6 \times 10^{-9}s < \tau_c < 2 \times 10^{-7}s$ ) puis à un spectre de mouvement rapide ( $\tau_c > 10^{-11}s$ ).

Nous avons déterminé l'énergie d'activation E et le terme préexponentiel  $\tau_0$  dans le domaine du mouvement rapide ( $T > 300$  K) à l'aide du modèle de Kivelson [3] puis avons déduit la valeur du temps de corrélation  $\tau_c$  à différentes températures au dessous de 260 K.

Connaissant ainsi  $\tau_c$ , nous appliquons le modèle de Freed pour les mouvements très lents :

$$\tau_c = a(1-S)^b$$

avec  $S = \frac{A_z}{A_{||}} = \frac{\Delta}{7A_{||}}$  est mesuré sur le

spectre expérimental. On en déduit ainsi les valeurs de a et b.

Les résultats sont groupés dans le tableau I :

2. Analyse selon la deuxième hypothèse :

On suppose qu'à basse température, il y a démixation. L'eau excédentaire se désintercale en gelant et donc, quelle que soit la composition initiale, le produit final obtenu à basse température correspond à un

n	2	10	22	VO(acac) (4)
a (seconde/rad.)	$3,14 \times 10^{-12}$	$6,4 \times 10^{-12}$	$2,2 \times 10^{-11}$	$3,2 \times 10^{-11}$ $4,33 \times 10^{-11}$
b	- 1,84	- 1,15	- 0,87	- 1,97 - 1,84
$\alpha_r$ (gauss)	4,0*	4,0*	4,2*	1 7,5

\* Ces valeurs sont déterminées par extrapolation à 0K de la courbe  $\alpha_r(T/n)$ .

TABLEAU I :

n = 10

T(K)	263	253	243	233	213	193
S	0,953	0,9839	0,9877	0,9898	0,99973	1
$\tau_c$ (s)	$2,9 \times 10^{-10}$	$2,0 \times 10^{-9}$	$3,3 \times 10^{-9}$	$4,6 \times 10^{-9}$	$5,3 \times 10^{-8}$	-

TABLEAU II  
Un calcul par moindres carrés nous donne une énergie d'activation :  
 $E = (10 \pm 0,2)$  kcal/mol.

n = 22

T(K)	263	253	243	233	213	193
S	0,9534	0,9856	0,9895	0,9928	0,9970	0,995
$\tau_c$ (s)	$2,8 \times 10^{-10}$	$2,4 \times 10^{-9}$	$4,4 \times 10^{-9}$	$8,8 \times 10^{-9}$	$4,4 \times 10^{-8}$	$1,2 \times 10^{-6}$

TABLEAU III  
On en déduit une énergie d'activation :  
 $E = (10,6 \pm 0,2)$  kcal/mol.

gel à deux couches d'eau. Il y a par conséquent discontinuité du mouvement lorsqu'on abaisse la température. Par contre, il ne devrait pas y avoir d'évolution avec la quantité d'eau initiale.

Selon cette hypothèse, il devrait être possible de déterminer les paramètres a et b du modèle de Freed [5] pour l'échantillon à  $2H_2O$ , où il n'y a pas de désintercalation de l'eau. On peut donc supposer que le mouvement ne subit pas de discontinuité avec la température. C'est l'analyse que nous venons de faire précédemment. Elle conduit à :

$$a = 3,14 \times 10^{-12} \text{s/rad.}$$

$$b = -1,84$$

On reporte ces valeurs de a et b pour analyser les mouvements des deux autres échantillons selon le modèle de Freed [5].

$$\tau_c = a(1-s)^b$$

Ceci nous donne une certaine valeur de  $\tau_c$  à chaque température, d'où il est possible de déterminer la loi de variation du mouvement  $\tau_c = f(T)$ . Les résultats sont reportés dans les tableaux II et III :

#### 4. Discussion

L'étude structurale [6] a montré que ces matériaux sont formés de rubans qui s'orientent les uns par rapport aux autres pour donner lieu à une structure lamellaire (001) avec un désordre d'empilement qui augmente lorsque n (n : nombre de molécules d'eau par  $V_2O_5$ ) s'accroît et que la structure interne n'est pratiquement pas affectée par l'intercalation du solvant.

Cette étude à basse température met en évidence différents types de mouvements : lent, très lent et bloqué. Le phénomène est réversible. Ceci est sans doute lié à la composition de l'échantillon en fonction

de la température d'enregistrement. Ainsi une partie de l'eau se désintercale de l'espace interfoliaire formant la glace, l'autre partie ne gèle pas.

Pour n supérieur ou égal à 2 molécules d'eau par  $V_2O_5$ , nous avons observé l'existence d'un spectre unique caractéristique d'ions V(IV) en symétrie axiale. Ceci montre que le champ de ligands autour des V(IV) est le même quel que soit n > 2.

On remarque que pour n = 2, on obtient un spectre unique de solution gelée alors qu'au point de vue structure, on est dans un état d'inter-stratification, et les interactions rubans-rubans sont fortes et inégales ; ceci laisse supposer que les espèces paramagnétiques sont liées à de chaînes peu condensées ou/et en bout de rubans.

Entre 273 K et 77 K, les paramètres magnétiques ne changent pas et à 213 K, les mouvements moléculaires sont pratiquement bloqués, quelle que soit la composition des échantillons de départ. Les valeurs des paramètres magnétiques sont du même ordre de grandeur que celles de  $VO(H_2O)_5^{2+}$  pour une solution gelée et non celle de  $V_2O_5$  amorphe anhydre [7] ; ce qui montre bien qu'il reste de l'eau dans l'environnement des V(IV) et qu'elle est non gelable. Ces résultats de l'étude à basse température sont à rapprocher de ceux obtenus en neutrons [2] au cours desquels on met en évidence l'existence de l'eau gelable et de l'eau non gelable. Celle-ci correspond aux deux premières couches d'eau en contact direct avec la surface des rubans, qui sont liées de façon préférentielle.

Les valeurs des énergies d'activation pour n = 10 et n = 22 montrent que ces échantillons ont un comportement semblable, par conséquent la deuxième hypothèse serait plus plausible.

soumis en mars 1988  
accepté en mai 1988

### RÉFÉRENCES

1. Nejem L. - Thèse d'État, université P. et M. Curie, 1982.
2. Gharbi N. - Thèse d'État, université P. et M. Curie, 1983.
3. Wilson R. et Kivelson D. - *J. Chem. Phys.*, 1966, **44**, (1) 154.
4. Bruno G.V., Harrington J.K. and Eastman M.P. - *J. Phys. Chem.*, 1977, **81**, (11), 1111-1117.
5. Goldman S.A., Bruno G.V. and Fread J.H. - *J. Phys. Chem.*, 1972, **76**, 1858.
6. Le Gendre J.J. et Livage J. - *J. Coll. and Interf. Sci.*, 1983, **94**, (1), 75-83.
7. Livage J., Gharbi N., Le Roy M.C., Michaud M. - *Mat. Res. Bull.*, 1978, **13**, 1117-1124.