

Etude de l'insertion de lithium dans $\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$ par RMN (^7Li) et spectrométrie Mössbauer (^{119}Sn)

MOULAY LAHCEN ELIDRISSI-MOUBTASSIM,*
JOSETTE OLIVIER-FOURCADE,* JEAN-CLAUDE JUMAS,*
ET JEAN SENEGAS†

*Laboratoire de Physicochimie des Matériaux, URA D0407 CNRS,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène
Bataillon, 34060 Montpellier Cedex, et †Laboratoire de Chimie du Solide,
351 Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France

Received December 6, 1989; in revised form February 19, 1990

Chemical lithiation was carried out on the spinel structure of $\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$ with *n*-butyl lithium at different temperatures (298, 308, and 318 K). The lithium contents of the samples were determined by atomic absorption and structural analyses by ^{119}Sn Mössbauer and ^7Li NMR. ^{119}Sn Mössbauer spectra before and after lithium insertion show the redox process. The $\text{Sn}^{\text{II}}/\text{Sn}^{\text{IV}}$ ratio has been evaluated and compared with the lithium concentration in order to propose a reaction mechanism. ^7Li NMR spectra allow characterization of the Li^+ cations in two different sites of the spinel network. The thermal evolution of the linewidth of mobile lithium permits the determination of the jump frequency ν_s of Li nuclei and the activation energy of their mobility (0,34 eV). © 1990 Academic Press, Inc.

Introduction

Des études préalables (1-3) sur le système, In_2S_3 - SnS - SnS_2 ont permis de délimiter un domaine de solution solide de structure spinelle lacunaire basée sur α In_2S_3 et plusieurs phases nouvelles ont été isolées (4-7) (fig. 1).

Nous présentons ici l'étude par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn et RMN du ^7Li des composés $\text{Li}_x\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$. En effet, dans le composé $\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$ qui constitue la limite du domaine de solution solide sur le pseudo-binaire In_2S_3 - SnS_2 , la possibilité d'un transfert de charge partiel au sein du réseau: $\text{Sn}^{\text{IV}} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{\text{II}}$ a pu être mise en évidence par l'insertion chimique de lithium (2) sans modification structurale.

La détermination des paramètres Möss-

bauer classiques que sont le déplacement isomérique (δ) et l'éclatement quadripolaire (Δ) fournit de précieux renseignements sur l'état de valence, l'environnement de l'étain et apporte de nombreuses informations sur la nature de ses liaisons chimiques (8-11). La dépendance en température (12-18) de l'absorption Mössbauer, représentée par le facteur de Lamb-Mössbauer (11) qui traduit la probabilité de transition par absorption résonante sans recul du noyau étudié, permet d'extraire les propriétés dynamiques de celui-ci et de déterminer le rapport $\text{Sn}^{\text{II}}/\text{Sn}^{\text{IV}}$ proportionnel au rapport des aires des pics de résonance de Sn^{II} et Sn^{IV} . Ceci constitue un dosage en retour des atomes de lithium responsables du transfert de charge $\text{Sn}^{\text{IV}} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{\text{II}}$.

La RMN du ^7Li permet de caractériser le

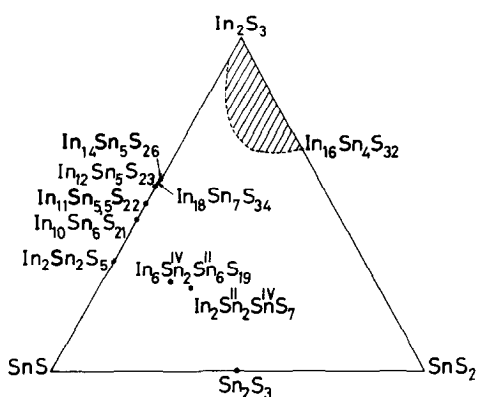


FIG. 1. Délimitation du domaine de solution solide de structure spinelle lacunaire dans le système In_2S_3 - SnS - SnS_2 .

comportement du lithium au sein de la maille. Le noyau de cet atome qui possède un spin $\frac{3}{2}$ est sensible aux interactions dipolaires et quadripolaires. Compte tenu de la faible valeur de son moment quadripolaire électrique, seul un effet du premier ordre est observable. L'éclatement quadripolaire (écart en fréquence (ν_Q) entre les satellites) peut permettre alors de caractériser le site du lithium. L'évolution thermique de la largeur de raie centrale traduit la mobilité des ions lithium et permet de déterminer leur fréquence de saut ν_s et l'énergie d'activation (ΔE) de ce mouvement.

Partie expérimentale

(1) Préparation du composé: $\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$

Ce composé est préparé par réaction à l'état solide entre In_2S_3 et SnS_2 mélangés dans les proportions molaires 1:2. Le mélange réactionnel est introduit dans un tube de silice préalablement dégazé puis scellé sous vide secondaire (10^{-5} Torr). Le traitement thermique consiste en une montée en température à raison de 8 K/h jusqu'à 1246 K, température à laquelle les produits sont maintenus pendant quatre jours, puis refroidis par trempe dans l'eau afin

d'obtenir la forme α cubique haute température (19).

(2) Insertion de Lithium

L'insertion du Lithium est effectuée par voie chimique douce utilisant du $n\text{-C}_8\text{H}_9\text{Li}$ 1,6 M à 15% dans l'hexane, additionné au composé $\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$ sous forme de poudre microcristalline en suspension dans un volume d'hexane égal à 10 fois le volume de $n\text{-C}_8\text{H}_9\text{Li}$ ajouté (20). La réaction s'effectue sous une atmosphère d'Argon sec. Le produit récupéré en boîte à gants est ensuite filtré, séché et lavé plusieurs fois à l'hexane afin d'éliminer le $n\text{-C}_8\text{H}_9\text{Li}$ qui n'aurait pas réagi. La température étant un facteur important dans ces réactions d'insertion, nous présentons ici quelques essais effectués pendant une même durée à des températures comprises entre l'ambiante et 318 K.

(3) Caractérisation des produits

Les produits avant et après insertion du Li sont caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$ sur un diffractomètre PHILIPS informatisé (21).

L'acquisition des données sous forme numérique permet l'accumulation des diagrammes par des balayages successifs du domaine angulaire choisi.

Des dosages par spectroscopie d'émission de flamme sont ensuite effectués afin d'évaluer la quantité de lithium inséré. Une quantité, pesée à 0,0001 g près, de chaque échantillon est dissoute dans l'eau régale puis diluée. Les solutions étalons sont préparées, à partir de LiNO_3 (1 g/l), de façon à ce que leurs concentrations en Li soient comprises entre 20 et 200 fois la sensibilité du spectromètre (0,02 mg/l). Les concentrations en Li sont alors déterminées graphiquement.

Les échantillons Mössbauer sont préparés à partir de poudres microcristallines mélangées à de la graisse Apiezon et placées dans une fine capsule en aluminium de

surface égale à 3 cm^2 . Les quantités sont calculées de façon à avoir une répartition de 15 mg d'étain par cm^2 ce qui conduit à atténuer environ au $3/5$ le comptage incident. Les spectres sont obtenus à l'aide d'un spectromètre ELSCINT modèle A.M.E.40 utilisant une source de rayons γ d'activité nominale 10 mCi , constituée de l'isotope $^{119\text{m}}\text{Sn}$ inclus dans une matrice de BaSnO_3 et maintenue à température ambiante. Les enregistrements sont effectués à 80 K utilisant un cryostat à circulation. L'échelle des vitesses a été calibrée avec le spectre standard d'un absorbeur de fer métallique enregistré en utilisant une source ^{57}Co .

Les paramètres Mössbauer sont affinés par moindres carrés utilisant les profils Lorentziens. L'analyse des spectres est réalisée à l'aide du programme de calcul GMFP (22) et la qualité des affinements contrôlée par des tests " χ^2 " et "MISFIT" (23). Les déplacements isomériques sont donnés par rapport au spectre de BaSnO_3 enregistré à 293 K .

Pour chacun des échantillons la détermination de la quantité d'étain IV réduit permet d'estimer le nombre d'atomes de lithium insérés responsables de cette réduction. Pour cela le rapport entre le nombre d'atomes Sn^{II} ($n_{\text{Sn}^{\text{II}}}$) et le nombre d'atomes Sn^{IV} ($n_{\text{Sn}^{\text{IV}}}$) est calculé à partir de la mesure des aires d'absorption relatives à Sn^{IV} ($A(\text{Sn}^{\text{IV}})$) et Sn^{II} ($A(\text{Sn}^{\text{II}})$) car:

$$\begin{aligned} A(\text{Sn}^{\text{IV}}) &= n_{\text{Sn}^{\text{IV}}} \times f_{\text{Sn}^{\text{IV}}} \text{ et} \\ A(\text{Sn}^{\text{II}}) &= n_{\text{Sn}^{\text{II}}} \times f_{\text{Sn}^{\text{II}}} \end{aligned}$$

($f_{\text{Sn}^{\text{IV}}}$ et $f_{\text{Sn}^{\text{II}}}$ = facteurs de Lamb-Mössbauer relatifs à Sn^{IV} et Sn^{II}).

Sachant que la dépendance en température du facteur de Lamb-Mössbauer est parfaitement représentée par la variation de l'aire du pic de résonance (24) une étude en fonction de la température permet d'accéder à la détermination de f . D'autre part, pour des composés de même structure dans lesquels le noyau Mössbauer occupe le

même type de site, le facteur f a la même valeur pour une température donnée. Notre choix s'est alors porté sur un composé de la zone spinelle de rapport $\text{Sn}^{\text{II}}/\text{Sn}^{\text{IV}} = 1$ préparé à partir du mélange réactionnel In_2S_3 , SnS , SnS_2 dans les proportions molaires 8.1.1.

Les variations des déplacements isomériques et des aires d'absorption relatives à Sn^{II} et Sn^{IV} en fonction de la température ont permis de calculer les valeurs de f . A 80 K ces facteurs sont respectivement de $0,61$ et $0,71$ (25).

Resultats et discussion

La figure 2 montre les diffractogrammes des rayons \times sur poudre du composé $\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$ avant et après insertion du lithium.

L'insertion de lithium ne provoque pas un changement important de la structure spinelle. On observe un léger décalage des raies de diffraction vers des angles plus petits qui traduit une augmentation du volume de la maille et les variations d'intensité qui indiquent des modifications dans l'occupation des divers sites. L'analyse structurale plus fine par diffraction \times et diffraction des neutrons sur poudre est actuellement en cours.

Les conditions expérimentales de réaction et les résultats des dosages relatifs aux

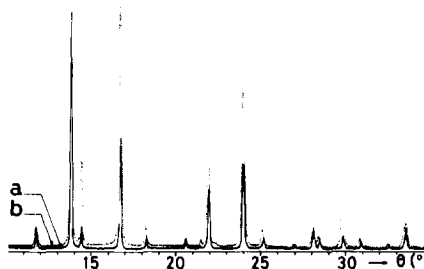


FIG. 2. Diffractogrammes des rayons \times sur poudre du composé $\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$ avant (a) et après (b) insertion de lithium ($\lambda \text{ CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$) (3 accumulations).

TABLEAU I
CONDITIONS EXPÉRIMENTALES ET RÉSULTATS DES
DOSAGES RELATIFS AUX RÉACTIONS D'INSERTION

	$\text{Li}_x\text{In}_{16}\text{Sn}_{4-y}\text{Sn}_y^{\text{II}}\text{S}_{32}$		
	Température d'insertion (K)	Temps de réaction (h)	x
Essai 1	298	30	6,24 $\pm 0,25$
Essai 2	308	30	8,36 $\pm 0,33$
Essai 3	318	30	6,74 $\pm 0,27$

différentes réactions d'insertion sont rassemblés dans le tableau I. Le nombre total de lithium inséré varie avec la température et passe par un maximum pour 308 K.

(1) Spectrométrie Mössbauer

La figure 3 représente les spectres expérimentaux et calculés.

Le tableau II rassemble les paramètres Mössbauer déterminés à 78 K pour le composé $\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$ et pour les trois échantillons insérés. Les valeurs de ces paramètres montrent la présence d'étain II après insertion, l'influence de la température sur sa contribution et donc sur la quantité de lithium inséré.

Les déplacements isomériques et les éclatements quadripolaires pour Sn^{IV} et Sn^{II} sont tout à fait comparables à ceux observés pour les spinelles à valence mixte de l'étain (1). Cette observation permet d'émettre l'hypothèse que les atomes d'étain conservent un environnement octaédrique peu déformé dans les phases insérées.

Le rapport $\text{Sn}^{\text{II}}/\text{Sn}^{\text{IV}}$ est évalué à partir des aires d'absorption corrigées des facteurs f . Cette estimation permet de calculer le nombre d'atomes d'étain réduits par maille élémentaire et donc le nombre d'atomes de lithium (x') correspondants à cette réduction.

Le tableau III permet de comparer ces valeurs x' aux valeurs de x déterminées par absorption atomique.

La différence entre x et x' montre bien que le processus de réduction de l'étain

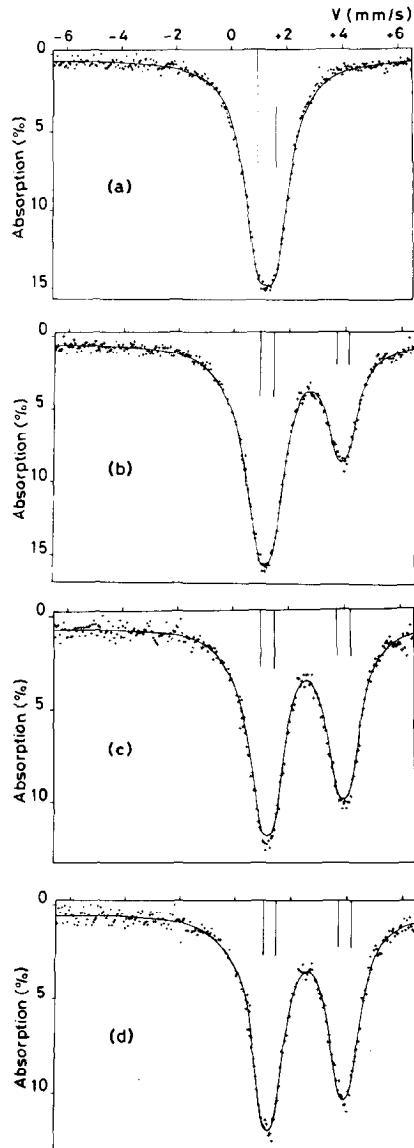


FIG. 3. Spectres Mössbauer de ^{119}Sn . Les points expérimentaux sont représentés par des + et le tracé en trait plein correspond au spectre calculé avec les paramètres du tableau II. (a) $\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$. (b) Essai 1. (c) Essai 2. (d) Essai 3.

TABLEAU II
 DONNÉES MÖSSBAUER DE ^{119}Sn POUR $\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$ AVANT ET APRÈS
 INSERTION DU LITHIUM

		δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Contribution Sn ^{II} (%)	χ^2	Misfit
$\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$	Sn ^{IV}	1,184(4)	0,671(9)	1,181(1)	—	1,510	0,104
	Sn ^{II}	—	—	—	—		
Essai 1	Sn ^{IV}	1,127(9)	0,50(1)	1,00(3)	17,9	1,009	0,008
	Sn ^{II}	3,744(8)	0,42(3)	0,94(4)			
Essai 2	Sn ^{IV}	1,15(1)	0,47(2)	0,97(4)	38,9	1,210	0,059
	Sn ^{II}	3,80(6)	0,48(2)	0,96(3)			
Essai 3	Sn ^{IV}	1,18(1)	0,45(2)	0,92(2)	37,3	1,078	0,012
	Sn ^{II}	3,789(7)	0,44(3)	0,96(4)			

n'est pas le seul mis en jeu au cours de la réaction d'insertion et que la réduction de l'indium III doit être envisagée. Des expériences d'insertion de lithium dans In_2S_3 ont été réalisées ce qui confirme notre interprétation.

(2) Résonance magnétique nucléaire

Les signaux de résonance du ^7Li , pour les trois essais de lithiation, sont présentés dans la figure 4. Un très faible effet quadripolaire a pu être mis en évidence dans le cas de l'échantillon lithié à 298K (essai 1). La figure 5 regroupe deux amplifications du signal de résonance (a, b). Sur la partie (b)

les satellites quadripolaires sont bien visualisés. L'éclatement observé ν_Q est de l'ordre de 60 kHz. L'étude en fonction de la température (de 140 K à 410 K) montre le rétrécissement de la raie centrale (figure 6a) et la persistance de l'éclatement quadripolaire (figure 6b) lorsque la température augmente.

L'analyse par le calcul de la raie centrale montre qu'elle résulte de la superposition d'une raie lorentzienne fine et d'une raie gaussienne plus large centrées pratiquement sur la même fréquence (figure 7). Les caractéristiques de ces deux raies sont rassemblées dans le tableau IV. La coexis-

TABLEAU III
 ESTIMATION DU NOMBRE D'ATOME D'ÉTAIN (y) RÉDUIT AU COURS
 DE LA RÉACTION D'INSERTION

$\text{Li}_x\text{In}_{16}\text{Sn}_{4-y}\text{Sn}_y^{\text{II}}\text{S}_{32}$					
	$A(\text{Sn}^{\text{IV}})/A(\text{Sn}^{\text{II}})$	$n(\text{Sn}^{\text{IV}})/n(\text{Sn}^{\text{II}})$	y	x'	x
Essai 1	3,01	2,59	1,11	2,22	6,24
			$\pm 0,03$	$\pm 0,03$	$\pm 0,25$
Essai 2	1,68	1,44	1,64	3,28	8,36
			$\pm 0,05$	$\pm 0,05$	$\pm 0,33$
Essai 3	1,84	1,58	1,55	3,10	6,74
			$\pm 0,05$	$\pm 0,05$	$\pm 0,27$

Note. Comparaisons entre le nombre d'atome de lithium correspondant à cette réduction (x') avec celui dosé par absorption atomique (x).

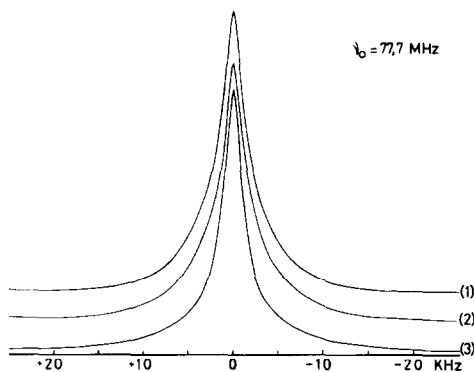


FIG. 4. Spectres RMN de ${}^7\text{Li}$ enregistrés pour les trois réactions d'insertion chimique de lithium. (1) Essai 1. (2) Essai 2. (3) Essai 3.

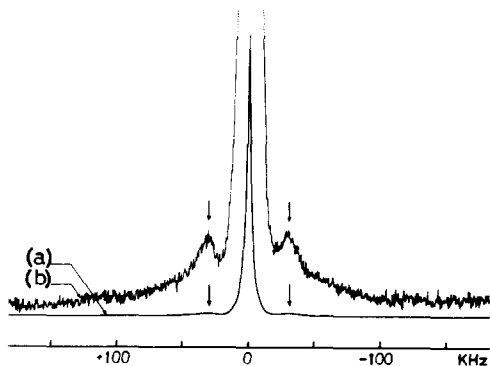


FIG. 5. Spectres RMN de ${}^7\text{Li}$ relatifs à l'essai 1: (a) courbe expérimentale, (b) amplification visualisant les satellites quadripolaires.

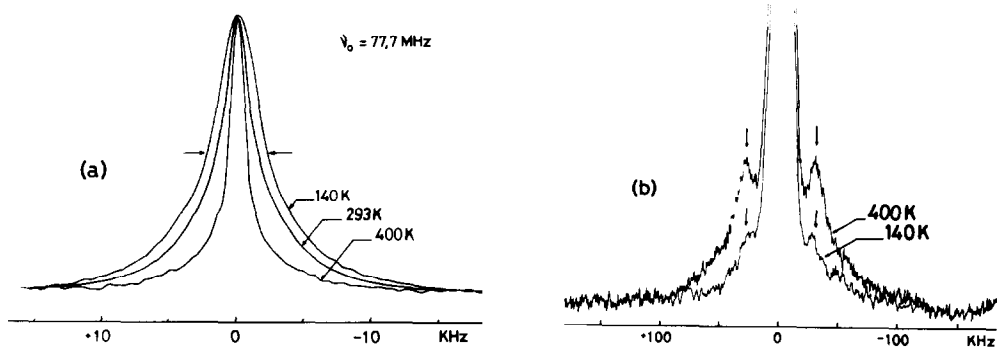


FIG. 6. Evolution thermique du signal de résonance de ${}^7\text{Li}$ montrant lorsque la température augmente: (a) le rétrécissement de la raie centrale, (b) la persistance de l'éclatement quadripolaire.

TABLEAU IV
RÉSULTAT DE L'ANALYSE PAR LE CALCUL DE LA
RAIE ENREGISTRÉE POUR L'ESSAI N°1

Signal	Intensité (0-100)	Largeur à mi-hauteur (Hz)	Contribution (%)
Gaussienne	22,6	9970	41,7
Lorentzienne	78,7	2714	58,3

tence de ces deux raies même à basse température (140 K) semble indiquer que les ions lithium s'insèrent dans deux sites différents du réseau. L'existence dans la structure hôte de sites octaédriques et tétraédriques permet de supposer que le lithium occupe ces deux types de sites. Les sites octaédriques offrant plus d'espace et des distances plus grandes entre atomes sont plus favorables aux mouvements du lithium. La raie d'allure lorentzienne peut être attribuée à ce type de lithium, la raie gaussienne caractériserait les ions lithium fixes (au sens de la RMN) en sites tétraédriques. Les proportions de lithium dans les deux sites sont données par les surfaces respectives des deux raies. A température ambiante les lithiums mobiles représentent $\approx 58\%$ de l'ensemble pour l'essai 1. Le fai-

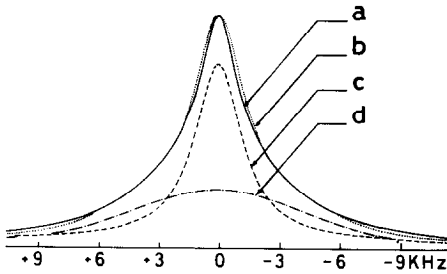


FIG. 7. Simulation du signal obtenu pour l'essai 1: (a) courbe expérimentale, (b) courbe simulée, (c) raie lorentzienne, (d) raie gaussienne.

ble effet quadripolaire observé pour l'essai 1 correspondant à l'échantillon le moins lithié caractérise un des sites du lithium. La disparition de cet effet pour les deux autres échantillons peut s'expliquer par une plus grande distribution des gradients de champ électrique. Compte tenu des valeurs respectives de ν_Q (60 KHz) et de ν_s (10 KHz) mesurées à 410 K on peut conclure que cet effet quadripolaire persiste même à haute température. L'évolution thermique des signaux de résonance montre un affinement de la raie des lithiums mobiles et une diminution de la contribution de la raie relative aux lithiums fixes quand la température s'élève. Il est donc logique d'envisager, à température croissante, non seulement une mobilité accrue des ions Li^+ mais aussi un échange partiel entre les deux types de sites et un accroissement de l'occupation des sites octaédriques au détriment des sites tétraédriques. La figure 8 montre l'évolution de la largeur de raie centrale du lithium.

La fréquence de saut ν_s des atomes de lithium est donnée par l'expression (22):

$$\nu_s = \frac{\Delta\nu_{1/2}}{\text{tg} \left[90 \left(\frac{\Delta\nu_{1/2}}{\Delta\nu_R} \right)^2 \right]}$$

où: $\Delta\nu_{1/2}$ représente la largeur de raie à mi-hauteur pour une température donnée et $\Delta\nu_R$ la valeur (extrapolée) de la largeur de

raie de ce type de lithium en réseau rigide. ν_s présente un comportement activé de la forme:

$$\nu_s = \nu_0 \exp \left(\frac{-\Delta E}{KT} \right)$$

K = constante de Boltzman

La partie linéaire de la variation de $\text{Ln } \nu_s$ en fonction de T^{-1} (figure 9) permet de déterminer l'énergie d'activation du mouvement du lithium qui est de 0.34 eV (2) pour l'échantillon lithié à 298K. Ces valeurs sont comparables à celles trouvées dans les systèmes $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3-\text{SiS}_2$ (23).

Les quatre points situés hors de la droite précédemment discutée (figure 9) correspondent au domaine haute température et pourraient résulter de la superposition de deux types de mouvement. Cette hypothèse est en accord avec une étude antérieure (3) concernant la variation thermique du temps de relaxation spin-réseau.

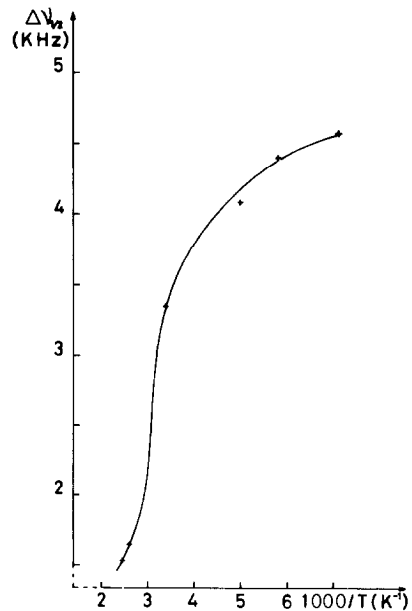


FIG. 8. Evolution de la largeur à mi-hauteur ($\Delta\nu_{1/2}$) en fonction de $1/T$ pour l'essai 1.

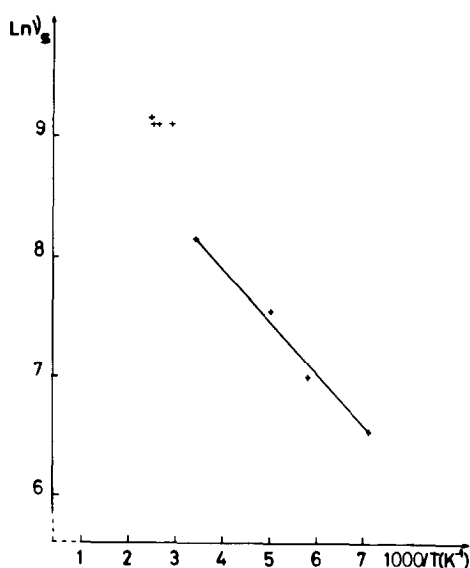


FIG. 9. Evolution de $\text{Ln } \nu_s$ en fonction de $1/T$ (ν_s = fréquence de saut).

Conclusions

Cette étude a permis de montrer que l'insertion chimique de lithium dans ce type de composé varie avec la température (figure 10a) et passe par un maximum pour 308 K. La diffraction des rayons \times sur poudre dé-

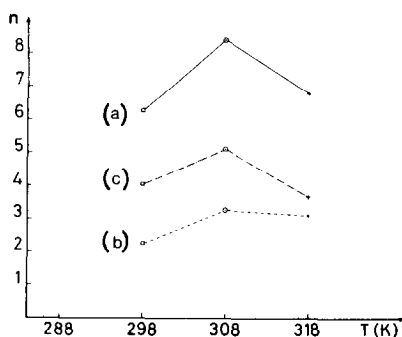


FIG. 10. Variations du nombre d'atome de lithium insérés (n) en fonction de la température de réaction: (a) nombre total, (b) nombre correspondant au processus $\text{Sn}^{\text{IV}} + 2e \rightarrow \text{Sn}^{\text{II}}$, (c) nombre correspondant au processus $\text{In}^{\text{III}} + 2e \rightarrow \text{In}^{\text{I}}$.

montre qu'une telle insertion n'affecte que très peu les paramètres de réseau.

La spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn a permis de caractériser l'étain dans ces structures spinelles et de suivre quantitativement l'insertion de lithium à partir du processus de réduction de l'étain IV ($\text{Sn}^{\text{IV}} + 2e \rightarrow \text{Sn}^{\text{II}}$) (figure 10b). La différence entre le nombre total d'atomes de lithium insérés et celui correspondant au processus mettant en jeu la réduction de l'étain IV peut être attribuée au processus de réduction de l'indium III ($\text{In}^{\text{III}} + 2e \rightarrow \text{In}^{\text{I}}$) (figure 10c). On peut remarquer l'évolution différente de ces deux processus en fonction de la température de réaction qui permet d'expliquer le résultat global.

La RMN de ^7Li a apporté des informations sur les sites d'insertion et sur la mobilité du lithium. Deux types de site ont été caractérisés. L'évolution des largeurs de raie montre que la mobilité du lithium est activée par la température. La détermination de la fréquence de saut qui en découle et son évolution en fonction de la température permet de calculer l'énergie d'activation du mouvement qui est de l'ordre de 0,34 (2) eV.

Une interprétation plus approfondie sera proposée en relation avec l'étude structurale en cours.

References

1. C. ADENIS, J. OLIVIER-FOURCADE, J. C. JUMAS, ET E. PHILIPPOT, *Rev. Chim. Minér.* **24**, 10 (1987).
2. C. ADENIS, J. OLIVIER-FOURCADE, J. C. JUMAS, ET E. PHILIPPOT, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. II* **12**, 1089 (1986).
3. C. ADENIS, Thèse de doctorat, Montpellier (1987).
4. A. LIKFORMAN, S. JAULMES, ET M. GUITTARD, *Acta Crystallogr. C* **44**, 1339 (1988).
5. A. LIKFORMAN, M. GUITTARD, S. JAULMES, ET P. LARUELLE, *C.R. Acad. Sci. Paris* **307**, 23 (1988).
6. A. LIKFORMAN, M. GUITTARD, ET S. JAULMES, *Acta Crystallogr. C* **43**, 177 (1987).
7. A. LIKFORMAN, S. JAULMES, ET M. GUITTARD, *Acta Crystallogr. C* **44**, 424 (1988).

8. R. H. HERBER, "An Introduction to Mössbauer Spectroscopy," Plenum, New York (1971).
9. R. V. PARISH, in "Progress in Inorganic Chemistry" Vol. 5, p. 101, Wiley-Interscience, New York (1972).
10. G. M. BANCROFT, "Mössbauer Spectroscopy," McGraw-Hill Book Company, UK (1973).
11. G. L. LONG, "Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry," Plenum, New York/London (1984).
12. R. H. HERBER, "The Mössbauer Effect," Plenum, New York (1968).
13. R. H. HERBER, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35**, 67 (1973).
14. J. REIN AND R. H. HERBER, *J. Chem. Phys.* **63**(2), 1021 (1975).
15. R. H. HERBER AND M. F. LEAHY, *J. Chem. Phys.* **67**(6), 2718 (1977).
16. P. G. HARRISON, R. C. PHILLIPS, AND E. W. THORNTON, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 603 (1977).
17. R. H. HERBER, A. E. SMELKINSON, M. J. SIENKO, AND L. F. SCHNEEMEYER, *J. Chem. Phys.* **68**(8), 3705 (1978).
18. R. H. HERBER, *Phys. Rev. B* **27**(7), 4013 (1983).
19. M. L. ELIDRISSI-MOUBTASSIM, J. OLIVIER-FOURCADE, J. C. JUMAS, ET M. MAURIN, *J. Solid State Chem.*, soumis à publication.
20. M. M. THACKERAY, W. I. F. DAVID, AND J. B. GOODENOUGH, *Mater. Res. Bull.* **17**, 785 (1982).
21. G. MASCHERPA, B. DUCOURANT, ET R. FOURCADE, Licence CNRS/ANVAR, Montpellier (1989).
22. K. RUEBENBAUER AND T. BIRCHALL, *Hyperfine Interact.* **7**, 125 (1979).
23. I. J. GRUVERMAN AND C. W. SEIDEL, "Mössbauer Effect Methodology," Plenum, New York/London (1970).
24. R. H. HERBER AND Y. HAZONY, in "Techniques of Chemistry" (A. Weissberger and B. W. Rossiter, Eds.), Vol. I, p. 278 ff, Wiley, New York (1972).
25. M. L. ELIDRISSI-MOUBTASSIM, J. OLIVIER-FOURCADE, ET J. C. JUMAS, en préparation.
26. R. A. RUSHWORTH ET D. P. TUNSTALL, "Nuclear Magnetism Resonance," Gordon & Breach, New York (1961).
27. V. K. DESHPANDE, A. PRADEL, ET M. RIBES, *Solid State Ionics* **762**, 28 (1988).