

Les Bronzes Oxygénés de Vanadium de Formule $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$:

I. Structure Cristalline des Phases $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$ et $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5\epsilon$

JEAN GALY, DANIELLE LAVAUD, ANDRÉ CASALOT, ET
PAUL HAGENMULLER

*Service de Chimie Minérale Structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C.N.R.S.,
351, cours de la Libération, 33-TALENCE, France*

Received 6 July 1970

The crystal structure of two copper vanadium oxide bronzes have been determined by X-ray single crystal analysis. $\beta\text{-Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ is monoclinic with following unit cell dimensions: $a = 15.25 \text{ \AA}$, $b = 3.62 \text{ \AA}$, $c = 10.10 \text{ \AA}$, $\beta = 106^\circ 9$. The space group is Cm . $\beta\text{-Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ has a $(\text{V}_2\text{O}_5)_n$ network very similar to that of Wadsley's $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ bronze, but the copper atoms do not occupy the same crystallographic sites. $\epsilon\text{-Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ is also monoclinic with $a = 11.780 \text{ \AA}$, $b = 3.691 \text{ \AA}$, $c = 8.876 \text{ \AA}$, $\beta = 111.8^\circ$. The space group is Cm . It has a layer structure built with blocks of four distorted VO_6 octahedra sharing edges. The copper atoms are inserted between the layers in two different positions. Structural relations between Na_xTiO_2 , $\delta\text{-Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$, and $\epsilon\text{-Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ bronze structure are given.

Depuis quelques années les bronzes oxygénés de vanadium de formule $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ont fait l'objet au laboratoire d'une étude systématique. P. Hagenmuller, J. Galy, M. Pouchard et A. Casalot ont montré que la nature des phases obtenues et leur domaine d'homogénéité variaient sensiblement lorsqu'on modifiait l'élément d'insertion M: lithium, sodium, potassium, cuivre, argent, magnésium, cobalt, nickel, zinc, calcium, cadmium, plomb, aluminium, chrome, fer (1-6).

A. Casalot, étudiant les séries $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ et $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$, a dégagé un certain nombre de traits communs (5, 7, 8): existence de phases α ($0 < x \leq 0.02$ pour le cuivre, $0 < x \leq 0.01$ pour l'argent) et β ($0.26 \leq x \leq 0.64$ pour le cuivre, $0.29 \leq x \leq 0.41$ pour l'argent), formation de phases $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5\epsilon$ ($0.85 \leq x \leq 1$) et $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5\delta$ ($0.67 \leq x \leq 0.86$) semblant présenter une certaine analogie structurale.

Avant de chercher à expliquer le mécanisme de conduction des phases $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$ et ϵ , qui possèdent de vastes domaines d'existence, il nous a paru nécessaire d'en effectuer une étude structurale approfondie sur monocristal (9, 10).

Structure de $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$

Obtention d'un Monocristal et Étude Radiocristallographique

A. Casalot (5) a montré que la phase $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$ possédait un large domaine d'existence correspondant à $0.26 \leq x \leq 0.64$ à 620°C . Elle se présente sous forme d'une poudre fine de couleur bleu noir.

La fusion à 720°C d'un produit de composition $\text{Cu}_{0.60}\text{V}_2\text{O}_5$, suivie d'un refroidissement lent, a permis d'obtenir des aiguilles prismatiques présentant de beaux reflets métalliques. Nous avons isolé une fine aiguille monocristalline de 1 mm de longueur et 0.02 mm environ de section. L'étude radiocristallographique a été effectuée en chambres de Bragg et de Weissenberg, cette dernière munie d'un dispositif d'intégration, avec le rayonnement K_α du cuivre.

La symétrie est monoclinique. Les paramètres, affinés par indexation du spectre de poudre, figurent au Tableau I. La règle d'existence ($h + k = 2n$ pour les réflexions hkl) conduit aux groupes spatiaux $C2$, Cm ou $C2/m$.

La densité mesurée, $d_{\text{exp}} = 3.85 \pm 0.02$, implique 6 motifs $\text{Cu}_{0.60}\text{V}_2\text{O}_5$ par maille, elle est en bon accord avec la densité calculée ($d_x = 3.89$).

Détermination de la Structure

L'intensité des diverses réflexions hkl , recueillies à l'aide de la chambre de Weissenberg (technique des films multiples), a été mesurée au microdensitométr. Cette intensité a été corrigée uniquement par le facteur de Lorentz-polarisation.

Les facteurs de diffusion utilisés pour le vanadium, le cuivre et l'oxygène sont ceux des Tables Internationales (II). Les calculs ont été effectués sur IBM 1130 (programme M. Saux et J. Galy) et sur IBM 7090 (programme J. Stewart: X-Ray 63).

Remarques Liminaires. Nous avons rapproché les données cristallographiques relatives à $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$ de celles de la phase $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5\beta$ dont la structure a été déterminée par Wadsley (12), de $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$ (3) et β' (13) (Tableau I). Les trois dernières phases possédant le même réseau (V_2O_5), il était raisonnable de supposer a priori qu'il en serait de même pour $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$. Dans un article récent J. Galy, J. Darriet, A. Casalot, et J. B. Goodenough (14) ont montré les diverses possibilités d'insertion des ions M^+ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{Cu}$) au sein ce réseau: sites M_1, M_2, M_3 , ou M_4 de la Fig. 1. Dans les phases $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$ et $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$, les ions insérés occupent les sites M_1 , dans la phase $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta'$ les sites M_3 . Ce point demandait à être précisé pour $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$ pour pouvoir en justifier les propriétés électroniques.

Détermination de la Structure. Nous avons vu que trois groupes spatiaux étaient possibles: $C2, Cm$, ou $C2/m$. Pour tenter de lever cette ambiguïté, nous avons utilisé le test de Howells, Phillips, et Rogers (15); le résultat obtenu implique un groupe spatial non-centrosymétrique, soit $C2$ soit Cm . Ce test n'a pas été considéré cependant comme suffisamment décisif pour que nous rejetions définitivement le groupe $C2/m$.

La déconvolution de la projection de la fonction de Patterson a permis de déterminer les coordonnées réduites des atomes lourds: vanadium et cuivre. Les calculs limités aux réflexions $h0l$, qui permettent l'étude de la projection de la structure sur le plan (010), ont été effectués dans le cas des deux seuls groupes spatiaux Cm et $C2/m$ ($C2$ et $C2/m$ ont la même projection sur le plan (010)).

Les facteurs de reliabilité,

$$R = (\sum |KF_0 - |F_c||) / \sum KF_0,$$

obtenus à partir des premières hypothèses sur la position des atomes lourds sont: $R = 0.29$ en Cm pour 6 vanadiums et 2 cuivres (position (2a) avec un taux d'occupation $\tau_1 = \tau_2 = 0.45$ pour les deux sites du cuivre) et $R = 0.40$ en $C2/m$ pour 3 vanadiums et 1 cuivre (position (4i) avec un taux d'occupation $\tau = 0.90$ pour le cuivre). Sur la base de ces premiers résultats, nous avons poursuivi notre étude avec le groupe Cm . La fonction différence $F_0 - F_{c(V+Cu)}$ laissant apparaître des pics mal définis, nous avons procédé par étapes successives, introduisant un à un

TABLEAU I

	$\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$ $x = 0.33$ A. D. Wadsley (12)	$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$ $x = 0.30$ J. Galy (3)	$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta'$ $x = 0.48$ J. Galy et J. Darriet (13)	$\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$ $x = 0.55$ A. Casalot (5)
Paramètres	$a = 15.44 \text{ \AA}$ $b = 3.61 \text{ \AA}$ $c = 10.08 \text{ \AA}$ $\beta = 109^\circ 6$	$a = 15.38 \text{ \AA}$ $b = 3.60 \text{ \AA}$ $c = 10.03 \text{ \AA}$ $\beta = 110^\circ 7$	$a = 15.26 \text{ \AA}$ $b = 3.62 \text{ \AA}$ $c = 10.10 \text{ \AA}$ $\beta = 107^\circ 37$	$a = 15.25 \text{ \AA}$ $b = 3.62 \text{ \AA}$ $c = 10.10 \text{ \AA}$ $\beta = 106^\circ 9$
Groupes spatiaux	$C2/m$	$C2/m$	$C2/m$	Cm
d_{exp}	3.55	3.50	3.44	3.85
d_x	3.57	3.53	3.48	3.89
Z	6	6	6	6

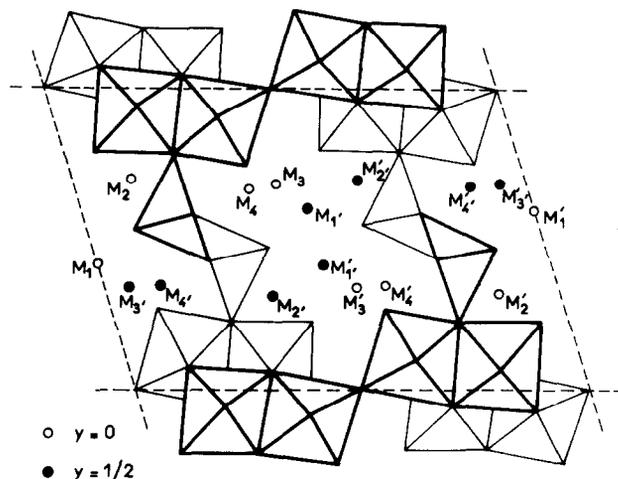


FIG. 1. Projection idéalisée du réseau de $M_xV_2O_5\beta$. Indication des sites possibles d'insertion.

les atomes d'oxygène dans les calculs de facteurs de structure. La validité de chaque essai a été contrôlée systématiquement par projections et fonctions différence. Nous avons ainsi progressé jusqu'à introduction des 15 atomes d'oxygène (position (2a)) dans la maille de $Cu_xV_2O_5\beta$. Le facteur de reliabilité est alors satisfaisant: $R = 0.13$ pour les 130 réflexions $h0l$ observées.

Un premier calcul de R sur l'ensemble des réflexions hkl observées en plaçant les atomes de vanadium, d'oxygène et de cuivre dans des plans de cotes $y = 0$ et $y = \frac{1}{2}$ s'est soldé par un échec: $R > 0.35$ (aussi bien en plaçant Cu_1 et Cu_2 en $y = \frac{1}{2}$, comme dans $Na_xV_2O_5\beta$: M_1 et $M_{1'}$, qu'en $y = 0$, comme dans $Li_xV_2O_5\beta'$). La suite du calcul devait montrer que cet échec était imputable au cuivre qui ne se trouve pas dans les plans de cote $y = 0$ ou $\frac{1}{2}$. Afin de préciser la cote y de Cu_1 et de Cu_2 , des sections de densité électronique ont été effectuées en ne tenant compte que de la seule contribution des atomes de vanadium et d'oxygène. Finalement nous avons défini les cotes qui sont respectivement $y_{Cu_1} = 0.10$ et $y_{Cu_2} = 0.08$.

Le facteur de reliabilité pour l'ensemble des 337 réflexions $h0l$, $h1l$, et $h2l$ est alors $R = 0.15$.

Affinement de la Structure

Un affinement tridimensionnel, portant sur les paramètres de position et d'agitation thermique isotrope des divers atomes, a été entrepris. Après plusieurs cycles, le facteur de reliabilité a été abaissé à $R = 0.105$ pour les 337 réflexions hkl .

A ce stade de l'affinement, nous avons voulu préciser de manière encore plus rigoureuse les divers paramètres de la structure de $Cu_xV_2O_5\beta$ et tenter

d'affiner le taux d'insertion x au sein du monocristal (que nous supposons $x = 0.60$ jusqu'alors). Nous avons donc collecté les réflexions $h0l$ et $h1l$ sur chambre de Weissenberg en utilisant la radiation K_α d'une anticathode de cobalt. D'excellents clichés ont été obtenus avec cette radiation et les cycles d'affinement effectués avec ces nouvelles données (147 réflexions $h0l$ et $h1l$ observées) convergent très rapidement vers une valeur assez faible de $R = 0.076$. Compte tenu du très grand nombre de paramètres à préciser, nous avons introduit pour les cinq derniers cycles d'affinement les réflexions $h2l$ précédemment obtenues avec l'anticathode de cuivre.

Finalement, le facteur de reliabilité est $R = 0.078$ pour les 235 réflexions observées (147 $h0l$ et $h1l$ (CoK_α) + 88 $h2l$ (CuK_α)).

La composition affinée du monocristal $Cu_xV_2O_5\beta$ correspond à $x = 0.55$, valeur qui est vraisemblablement la limite supérieure du domaine d'existence de β au voisinage du point de fusion. Les coordonnées réduites et les paramètres d'agitation thermique isotropes sont donnés au Tableau II. Au Tableau III nous avons groupé les distances métal-oxygène et au Tableau IV les facteurs de structure observés et calculés.

Les taux d'occupation respectifs des sites Cu_1 et Cu_2 attribués au cuivre sont: $\tau_1 = 0.38$ et $\tau_2 = 0.42$.

Description de la Structure

La projection de la structure sur le plan xOz est représentée à la Fig. 2. Les atomes de vanadium V_1 et V_2 sont au centre d'octaèdres oxygénés distordus. Les atomes d'oxygène entourant V_3 et V_4 forment une bipyramide triangulaire déformée. Ces polyèdres sont agencés de manière à former des tunnels

TABLEAU II
POSITIONS ATOMIQUES DANS $\text{Cu}_{0.55}\text{V}_2\text{O}_5\beta$

Atomes	x	y	z	B (Å ²)	Positions
Cu ₁ ($\tau_1 = 0.38$)	0.5269	0.102	0.3650	1.39	4(b)
Cu ₂ ($\tau_2 = 0.42$)	0.4632	0.081	0.6551	0.98	4(b)
V ₁	0.3370	0	0.0944	0.68	2(a)
V ₂	0.1203	0	0.1167	0.60	2(a)
V ₃	0.2966	0	0.4065	0.81	2(a)
V ₄	0.2219	$\frac{1}{2}$	0.5919	0.57	2(a)
V ₅	0.1740	$\frac{1}{2}$	0.9018	0.58	2(a)
V ₆	0.3935	$\frac{1}{2}$	0.8766	0.79	2(a)
O ₁	-0.005	0	-0.013	1.17	2(a)
O ₂	0.186	0	0.951	0.21	2(a)
O ₃	0.369	0	0.900	1.47	2(a)
O ₄	0.429	0	0.192	0.75	2(a)
O ₅	0.267	0	0.218	1.17	2(a)
O ₆	0.096	0	0.262	0.31	2(a)
O ₇	0.253	0	0.588	0.54	2(a)
O ₈	0.404	0	0.456	0.89	2(a)
O ₉	0.265	$\frac{1}{2}$	0.437	0.10	2(a)
O ₁₀	0.111	$\frac{1}{2}$	0.544	0.67	2(a)
O ₁₁	0.070	$\frac{1}{2}$	0.785	0.65	2(a)
O ₁₂	0.245	$\frac{1}{2}$	0.779	0.56	2(a)
O ₁₃	0.408	$\frac{1}{2}$	0.712	0.64	2(a)
O ₁₄	0.134	$\frac{1}{2}$	0.075	0.16	2(a)
O ₁₅	0.315	$\frac{1}{2}$	0.038	0.10	2(a)

TABLEAU III
DISTANCES INTERATOMIQUES EN Å DANS $\text{Cu}_{0.55}\text{V}_2\text{O}_5\beta$
(ERREUR MAXIMALE ± 0.04 Å)

Cu ₁ -Cu ₂	3.34	V ₃ -O ₇	2.12
Cu ₁ -O ₄	1.97	V ₄ -O ₇ (2)	1.87
Cu ₁ -O ₈	2.34	V ₄ -O ₁₀	1.62
Cu ₁ -O _{10'}	1.92	V ₄ -O ₉	1.86
Cu ₁ -O _{6'} (2)	{ 2.21	V ₄ -O ₁₂	1.82
	{ 2.75	V ₅ -O ₂ (2)	1.86
Cu ₂ -O ₈	1.97	V ₅ -O ₁₁	1.67
Cu ₂ -O _{10'}	2.81	V ₅ -O ₁₂	1.97
Cu ₂ -O _{11'}	1.79	V ₅ -O ₁₄	1.92
Cu ₂ -O ₁₃ (2)	{ 1.90	V ₅ -O ₁₅	2.22
	{ 2.40	V ₆ -O ₃ (2)	1.88
V ₁ -O ₁₅ (2)	1.90	V ₆ -O _{1'}	1.62
V ₁ -O ₂	2.33	V ₆ -O ₁₂	2.18
V ₁ -O ₃	2.16	V ₆ -O ₁₃	1.73
V ₁ -O ₄	1.47	V ₆ -O ₁₅	2.28
V ₁ -O ₅	1.86	V ₁ -V ₂	3.37
V ₂ -O ₁₄ (2)	1.88	V ₁ -V ₅	3.24
V ₂ -O ₁	1.98	V ₁ -V ₆	3.15
V ₂ -O ₂	2.18	V ₂ -V ₅	3.04
V ₂ -O ₅	2.17	V ₂ -V ₆	5.69
V ₂ -O ₆	1.61	V ₃ -V ₄	3.05
V ₃ -O ₉ (2)	1.92	V ₅ -V ₆	3.51
V ₃ -O ₅	1.82		
V ₃ -O ₈	1.57		

parallèles à l'axe Oy, dans lesquels vient s'insérer le cuivre.

Les sites cristallographiques du cuivre sont groupés par deux par suite de l'existence d'un miroir perpendiculaire à l'axe Oy:

$$\text{Cu}_1 \begin{cases} \nearrow y = +0.102 \\ \searrow y = -0.102 \end{cases} \quad \text{et} \quad \text{Cu}_2 \begin{cases} \nearrow y = +0.081 \\ \searrow y = -0.081 \end{cases}$$

Ces sites occupés par le cuivre sont au centre de tétraèdres oxygénés fortement distordus:

O₄-O_{10'}-O₈ -O_{6'} ($y = +\frac{1}{2}$) pour Cu₁ en $y = +0.10$,
O₄-O_{10'}-O₈ -O_{6'} ($y = -\frac{1}{2}$) pour Cu₁ en $y = -0.10$,
O₈-O_{11'}-O_{10'}-O₁₃ ($y = +\frac{1}{2}$) pour Cu₂ en $y = +0.08$,
O₈-O_{11'}-O_{10'}-O₁₃ ($y = -\frac{1}{2}$) pour Cu₂ en $y = -0.08$.

Discussion

Le réseau $(\text{V}_2\text{O}_5)_n$ de notre phase présente une très grande analogie avec celui des phases $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$ malgré le dédoublement du nombre de positions cristallographiques indépendantes lié à l'abaissement de la symétrie: groupe spatial *Cm* au lieu de *C2/m*.

L'originalité de cette structure tient au mode d'insertion des atomes de cuivre dans les tunnels

Tableau IV

H	K	L	F0	Fc	H	K	L	F0	Fc	H	K	L	F0	Fc
0	0	2	137.3	112.9	0	0	2	283.5	301.0	1	1	-9	92.9	100.4
0	0	4	330.1	304.3	0	0	3	257.9	249.5	1	1	-6	95.6	73.8
0	0	6	230.7	202.7	0	0	4	152.8	148.9	1	1	-3	88.8	76.0
0	0	9	101.7	110.4	0	0	7	226.1	222.8	1	1	-2	105.3	83.2
0	0	10	104.4	97.2	8	0	-9	87.8	105.5	1	1	-1	tt F	391.8
2	0	-10	61.0	81.0	8	0	-8	150.2	150.8	1	1	0	187.8	168.0
2	0	-9	161.7	158.8	8	0	-7	150.0	146.1	1	1	1	72.5	73.9
2	0	-7	125.4	124.6	8	0	-6	173.3	172.1	1	1	2	93.0	94.7
2	0	-6	180.1	181.4	8	0	-5	68.4	88.6	1	1	3	200.7	171.1
2	0	-5	262.2	250.3	8	0	-4	191.9	213.7	1	1	4	189.7	170.5
2	0	-4	150.3	155.0	8	0	-3	89.9	37.5	1	1	5	67.4	64.4
2	0	-2	104.0	107.8	8	0	-2	300.2	326.8	1	1	6	79.4	84.3
2	0	-1	56.8	51.4	8	0	-1	71.6	73.6	1	1	7	352.3	325.6
2	0	0	105.4	104.2	8	0	2	312.1	306.7	1	1	8	101.9	91.9
2	0	1	68.5	66.2	8	0	3	110.0	108.9	3	1	-10	163.0	159.1
2	0	2	188.1	177.3	8	0	4	94.1	95.7	3	1	-6	384.0	365.1
2	0	3	186.8	188.8	8	0	6	130.1	130.0	3	1	-3	79.2	83.1
2	0	4	93.4	92.8	10	0	-8	111.7	122.9	3	1	-2	307.6	300.6
2	0	5	102.0	101.4	10	0	-7	97.1	99.5	3	1	-1	82.1	93.9
2	0	6	345.0	315.9	10	0	-4	192.5	199.2	3	1	0	58.7	66.4
2	0	9	60.9	78.1	10	0	-3	109.9	121.7	3	1	2	64.7	56.4
2	0	10	113.6	150.5	10	0	-2	253.5	261.0	3	1	3	63.5	65.9
4	0	-9	114.2	107.9	10	0	-1	118.9	142.8	3	1	5	88.0	54.9
4	0	-7	172.9	173.7	10	0	1	152.4	145.0	5	1	-10	87.6	92.7
4	0	-6	108.6	108.6	10	0	2	123.6	124.7	5	1	-6	251.9	242.6
4	0	-5	341.0	327.2	10	0	3	146.4	137.0	5	1	-5	177.7	171.2
4	0	-4	216.9	207.6	10	0	4	143.7	150.0	5	1	-4	142.1	138.7
4	0	-3	476.5	490.9	10	0	5	93.9	95.3	5	1	-3	173.5	187.1
4	0	-2	100.0	109.9	12	0	-7	154.3	168.8	5	1	-2	95.5	105.7
4	0	-1	57.4	49.4	12	0	-5	134.9	137.5	5	1	0	216.3	235.1
4	0	1	tt F	535.5	14	0	-7	108.1	113.2	5	1	1	91.2	97.5
4	0	3	97.7	76.3	14	0	-6	56.3	49.1	5	1	2	59.4	55.9
4	0	4	115.8	89.8	14	0	-5	149.9	157.1	5	1	3	155.0	151.9
4	0	5	316.0	301.5	14	0	-2	115.6	120.4	5	1	4	342.7	330.0
4	0	7	88.4	78.8	14	0	-1	128.9	144.3	5	1	9	61.6	21.2
6	0	-10	73.1	71.4	14	0	0	110.4	114.9	7	1	-9	170.8	169.0
6	0	-9	92.0	99.9	14	0	2	106.1	106.0	7	1	-5	280.8	272.0
6	0	-8	123.5	107.4	14	0	4	65.3	75.2	7	1	-1	233.3	249.5
6	0	-5	228.1	226.3	16	0	-4	81.6	101.9	7	1	0	82.2	79.7
6	0	1	300.6	283.9	16	0	-1	64.6	72.5	7	1	2	85.9	71.4

Tableau IV (suite)

H	K	L	F0	Fc	H	K	L	F0	Fc	H	K	L	F0	Fc
7	1	7	104.2	90.3	2	2	-6	94.3	90.4	8	2	-2	221.0	211.0
9	1	-9	168.9	174.4	2	2	-5	160.1	174.2	8	2	2	214.2	194.3
9	1	-8	80.5	87.7	2	2	-4	100.7	122.5	8	2	3	65.7	68.5
9	1	-5	197.4	213.4	2	2	-1	42.7	51.9	8	2	4	98.1	95.5
9	1	-4	83.1	87.6	2	2	0	105.0	124.4	8	2	6	94.9	82.0
9	1	-3	130.4	141.3	2	2	2	127.8	133.2	10	2	-8	92.6	76.5
9	1	-2	107.0	122.7	2	2	3	93.9	88.2	10	2	-7	77.0	74.8
9	1	-1	104.4	111.4	2	2	5	55.9	48.4	10	2	-6	84.3	79.6
9	1	0	139.3	126.3	2	2	6	241.2	230.1	10	2	-4	130.6	121.3
9	1	1	316.9	305.2	2	2	9	54.6	64.3	10	2	-3	87.3	88.0
9	1	2	162.3	161.8	2	2	10	102.7	108.1	10	2	-2	219.0	224.4
9	1	4	99.7	119.2	4	2	-11	59.8	53.6	10	2	-1	68.5	62.1
9	1	5	210.7	200.7	4	2	-9	99.6	106.1	10	2	0	47.5	55.3
11	1	-8	158.9	154.3	4	2	-8	40.3	41.2	10	2	1	98.0	93.1
11	1	-7	62.0	48.7	4	2	-7	108.2	111.4	10	2	2	125.3	135.7
11	1	-6	120.3	107.1	4	2	-5	216.5	253.5	10	2	3	94.2	84.0
11	1	-4	120.6	114.7	4	2	-4	138.7	155.0	10	2	4	122.7	121.6
11	1	-3	170.2	178.4	4	2	-3	259.2	302.7	10	2	5	62.1	52.1
11	1	-2	91.4	98.6	4	2	-1	40.0	43.9	10	2	8	80.4	119.3
13	1	-4	177.0	187.0	4	2	0	53.7	71.4	12	2	-7	143.5	138.1
13	1	-3	82.8	89.8	4	2	1	291.1	325.5	12	2	-6	51.4	48.3
13	1	-2	163.6	154.1	4	2	3	80.4	84.3	12	2	-5	104.3	92.9
13	1	-1	109.5	116.0	4	2	5	211.2	190.2	12	2	-4	58.2	47.8
13	1	0	89.9	90.6	4	2	7	111.8	97.2	12	2	-1	162.6	151.0
13	1	1	132.2	136.3	6	2	-10	49.1	47.1	12	2	4	100.1	86.3
13	1	2	161.5	149.1	6	2	-9	60.0	51.0	14	2	-9	45.4	47.8
15	1	0	57.6	63.7	6	2	-8	83.2	77.0	14	2	-8	56.0	64.8
13	1	-5	105.8	88.5	6	2	-7	62.7	68.7	14	2	-7	98.6	76.9
0	2	1	60.4	78.4	6	2	-5	125.0	124.9	14	2	-6	53.6	46.7
0	2	2	90.6	94.8	6	2	-3	75.4	83.2	14	2	-5	149.1	136.1
0	2	3	84.5	37.7	6	2	1	230.9	243.1	14	2	-3	68.2	66.8
0	2	4	197.7	192.7	6	2	2	174.4	161.0	14	2	-2	87.2	95.6
0	2	5	42.8	44.0	6	2	3	191.9	187.7	14	2	-1	134.6	130.0
0	2	6	178.1	184.9	6	2	4	93.3	79.2	14	2	0	67.6	69.3
0	2	9	76.1	82.2	6	2	6	51.0	43.2	14	2	2	82.8	74.3
0	2	10	100.2	96.6	6	2	7	179.3	170.9	14	2	4	58.7	49.1
2	2	-9	126.2	115.7	6	2	8	60.3	55.9	14	2	5	53.8	85.6
2	2	-8	51.5	56.0	6	2	9	55.7	56.3	16	2	-6	48.8	61.0
2	2	-7	59.8	54.5	8	2	-3	53.5	49.2	16	2	-5	71.6	67.6

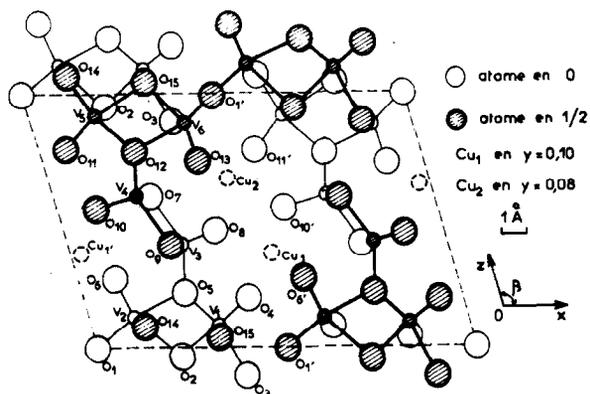


FIG. 2. Projection de la structure de Cu_xV₂O₅β sur le plan (0 1 0).

oxygénés. La Fig. 3 donne le mode de répartition au sein des tunnels oxygénés. L'environnement tétraédrique des positions du cuivre est en bon accord avec la taille et le caractère relativement acide de l'ion Cu⁺. La structure cristalline de Cu_xV₂O₅β est donc à rapprocher de celle de Li_xV₂O₅β' malgré le dédoublement des positions des sites Cu₁ et Cu₂.

L'étude des distances interatomiques Cu₁-O et Cu₂-O montre que deux distances métal-oxygène sont particulièrement courtes :

$$\begin{array}{l} \text{Cu}_1\text{-O}_4 = 1.97 \text{ \AA} \quad \text{Cu}_2\text{-O}_8 = 1.97 \text{ \AA} \\ \text{Cu}_1\text{-O}_{10'} = 1.92 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \text{Cu}_2\text{-O}_{11'} = 1.79 \text{ \AA} \end{array}$$

(pour l'atome Cu₂ notons toutefois une autre liaison courte: Cu₂-O₁₃ = 1.90 Å). Dans une certaine mesure les atomes O₄ et O_{10'} et O₈ et O_{11'} constituent donc autour de Cu₁ et Cu₂ un environnement voisin de l'environnement linéaire observé dans Cu₂O (Cu-O = 1.85 Å), les angles de liaison étant ici $\widehat{\text{O}_4\text{-Cu}_1\text{-O}_{10'}} = 157^\circ$ et $\widehat{\text{O}_8\text{-Cu}_2\text{-O}_{11'}} = 141^\circ$ (Tableau IX).

Les positions Cu₁ et Cu₂ sont occupées au maximum à 50%; la formule structurale limite qui découle de cette remarque est Cu₄V₁₂O₃₀ soit Cu_{0.666}V₂O₅. Le domaine d'existence de cette phase Cu_xV₂O₅β (0.26 ≤ x ≤ 0.64 à 620°C), qui est l'un des plus importants observés pour des bronzes de formule M_xV₂O₅, ne peut donc en aucun cas dépasser x = 0.666.

Structure de Cu_xV₂O₅ε

Obtention d'un Monocristal

La phase Cu_xV₂O₅ε possède un point de fusion non-congruent: T_F = 685°C. Pour obtenir une bonne cristallisation de cette phase nous avons eu recours au milieu hydrothermal. Une poudre cristalline de

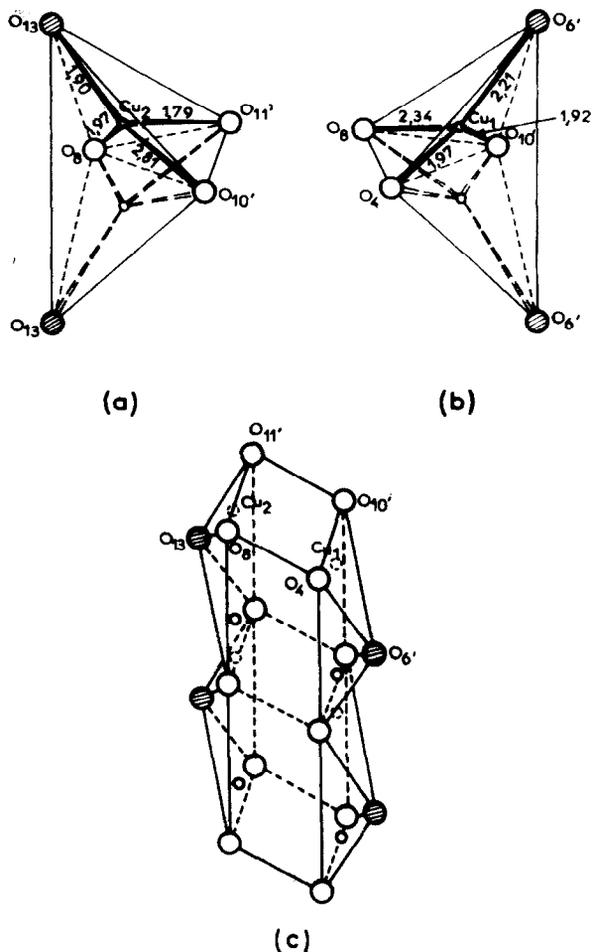


FIG. 3. Environnement oxygéné des sites Cu₁ et Cu₂ (a et b). Schéma du tunnel oxygéné où s'insèrent les atomes de cuivre (c).

composition Cu_{0.85}V₂O₅ a été introduite dans un tube de platine ainsi que de l'eau bidistillée. Le tube, une fois scellé, a été porté à 600°C sous une pression de 2 kbar. Après 24 hr de chauffe, est extrait du tube de platine un produit bien cristallisé dont le spectre de poudre correspond toujours à celui de la phase Cu_xV₂O₅ε (5). Un monocristal (de dimensions 0.8 × 0.01 × 0.01 mm) a été isolé.

Etude Radiocristallographique

Le processus de l'étude radiocristallographique est identique au précédent. La radiation utilisée est CuK_α. Les paramètres affinés par indexation du spectre de poudre sont consignés au Tableau V. La règle d'existence relevée sur les diagrammes de Weissenberg (h + k = 2n pour les réflexions hkl) correspond aux groupes spatiaux C2, Cm, ou C2/m. La densité est d_{exp} = 4.41 ± 0.02; le calcul donne

TABLEAU V

	$\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5\epsilon$ $x = 0.85$ A. Casalot (5)	$\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5\delta$ $x = 0.68$ S. Andersson (16)	Na_xTiO_2 $x = 0.20$ S. Andersson et A. D. Wadsley (18)
Paramètres	$a = 11.780 \text{ \AA}$ $b = 3.691 \text{ \AA}$ $c = 8.876 \text{ \AA}$ $\beta = 111.80^\circ$	$a = 11.742 \text{ \AA}$ $b = 3.667 \text{ \AA}$ $c = 8.738 \text{ \AA}$ $\beta = 90.48^\circ$	$a = 12.146 \text{ \AA}$ $b = 3.862 \text{ \AA}$ $c = 6.451 \text{ \AA}$ $\beta = 106.85^\circ$
Groupes spatiaux	Cm	$C2/m$	$C2/m$
d_{exp}	4.41	—	—
d_x	4.44	4.53	3.88
Z	4	4	4

alors 4 motifs $\text{Cu}_{0.85}\text{V}_2\text{O}_5$ par maille ($d_x = 4.44$) en admettant que x est toujours égal à 0.85.

Détermination de la Structure

Les intensités des diverses réflexions $h0l$, $h1l$, et $h2l$ (mesurées par microdensitométrie sur les diagrammes de Weissenberg) ont été corrigées des facteurs de Lorentz polarisation et d'absorption.

Pour la correction d'absorption nous avons assimilé le cristal à un cylindre ($\mu R = 0.52$). Les calculs ont été effectués sur IBM 1130.

Hypothèses de Départ. Nous comparons au Tableau V les constantes cristallographiques de $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5\epsilon$ et de $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5\delta$ dont la structure a été déterminée par Andersson (16). Nous remarquons que seul le paramètre β est notablement modifié.

TABLEAU VI

POSITIONS ATOMIQUES DANS $\text{Cu}_{0.85}\text{V}_2\text{O}_5\epsilon$

Atomes	x	y	z	$B (\text{\AA}^2)$	Positions
$\text{Cu}_1 (\tau_1 = 0.93)$	0.5059	0	0.4846	1.26	2(a)
$\text{Cu}_2 (\tau_2 = 0.39)$	0.2506	0.211	0.5066	1.65	4(b)
$\text{V}_{1'}$	0.2183	$\frac{1}{2}$	-0.1716	0.71	2(a)
V_2	0.0181	0	-0.1707	0.84	2(a)
V_3	0.2810	0	0.1573	0.77	2(a)
$\text{V}_{4'}$	0.4825	$\frac{1}{2}$	0.1671	0.67	2(a)
$\text{O}_{1'}$	0.065	$\frac{1}{2}$	-0.124	1.63	2(a)
$\text{O}_{2'}$	0.184	$\frac{1}{2}$	-0.364	1.04	2(a)
$\text{O}_{3'}$	0.396	$\frac{1}{2}$	-0.105	1.78	2(a)
O_4	-0.044	0	-0.362	1.61	2(a)
O_5	0.199	0	-0.111	1.19	2(a)
O_6	0.443	0	0.151	0.67	2(a)
O_7	0.326	0	0.358	1.15	2(a)
O_8	0.113	0	0.111	0.81	2(a)
O_9	0.045	0	0.361	1.51	2(a)
$\text{O}_{10'}$	0.286	$\frac{1}{2}$	0.102	0.71	2(a)

Ag_xV₂O₅δ est constitué de feuillets doubles parallèles au plan xOy et de composition (V₂O₅)_n entre lesquels s'insèrent les atomes d'argent.

Il était permis de supposer que de tels feuillets (V₂O₅)_n existaient également au sein du réseau Cu_xV₂O₅ε.

Détermination de la Structure. Le test statistique précédemment utilisé lors de la détermination de la structure de Cu_xV₂O₅β n'a pas permis de faire un choix décisif entre les 3 groupes spatiaux possibles C2, Cm, et C2/m. Très rapidement nous avons éliminé les groupes C2 et C2/m, seul le groupe spatial Cm permettant de faire progresser l'affinement structural de manière satisfaisante. A partir de la fonction de Patterson il était possible de localiser les atomes de vanadium. Le facteur de reliabilité est alors acceptable (R = 0.29), ce résultat nous a incité à effectuer une fonction différence F₀ - F_{c(v)} pour tenter de localiser les atomes de cuivre. L'étude de cette fonction différence et des sections de Patterson pour y = 0, 1/4, et 1/2 permet de préciser les coordonnées réduites des atomes de cuivre. Le facteur de reliabilité pour les seuls atomes lourds est alors R = 0.21. Les positions des atomes d'oxygène ont été définies par fonctions différence successives.

Affinement de la Structure

Plusieurs cycles d'affinement, portant sur les coordonnées réduites, les paramètres d'agitation thermique isotrope des divers atomes et sur le taux d'occupation des sites attribués au cuivre, abaissent le facteur de reliabilité jusqu'à la valeur R = 0.094 pour l'ensemble des 236 réflexions hkl observées.

Ces résultats sont groupés au Tableau VI. Il sont parfaitement compatibles avec un taux d'insertion x = 0.85. Les distances interatomiques sont données

TABLEAU VII

DISTANCES INTERATOMIQUES EN Å DANS Cu_{0.85}V₂O₅ε (ERREUR MAXIMALE ±0.04 Å)

Cu ₁ -Cu ₂	3.18	V ₂ -O ₅	1.99
Cu ₁ -O ₇	1.99	V ₂ -O ₈	2.35
Cu ₁ -O ₉ ' (2)	2.28	V ₂ -O ₁₀ ' (2)	1.93
Cu ₁ -O ₂ '	2.03	V ₃ -O ₅	2.24
Cu ₁ -O ₄ ' (2)	2.50	V ₃ -O ₆	1.89
Cu ₂ -O ₂ '	1.94	V ₃ -O ₇	1.67
Cu ₂ -O ₄ '	2.50	V ₃ -O ₈	1.87
Cu ₂ -O ₇	2.02	V ₃ -O ₁₀ '	1.92
Cu ₂ -O ₉	2.42	V ₄ '-O ₃ '	2.27
V ₁ '-V ₂	2.99	V ₄ '-O ₈ '	1.72
V ₁ '-V ₄ '	3.45	V ₄ '-O ₉ '	1.62
V ₁ '-V ₃	3.32	V ₄ '-O ₁₀ '	2.16
V ₂ -V ₃	3.39	V ₄ '-O ₆ (2)	1.89
V ₂ -V ₄	3.21		
V ₃ -V ₄ '	2.98		
V ₁ '-O ₁ '	2.01		
V ₁ '-O ₂ '	1.62		
V ₁ '-O ₃ '	1.95		
V ₁ '-O ₁₀ '	2.28		
V ₁ '-O ₅ (2)	1.96		
V ₂ -O ₃	1.74		
V ₂ -O ₄	1.60		

au Tableau VII et les facteurs de structure observés et calculés au Tableau VIII.

Description de la Structure et Discussion

La projection de la structure selon l'axe Oy est représentée à la Fig. 4. Les atomes de vanadium sont au centre d'octaèdres oxygénés fortement distordus. Ces octaèdres se groupent en blocs de quatre grâce à la mise en commun d'arêtes. Ces

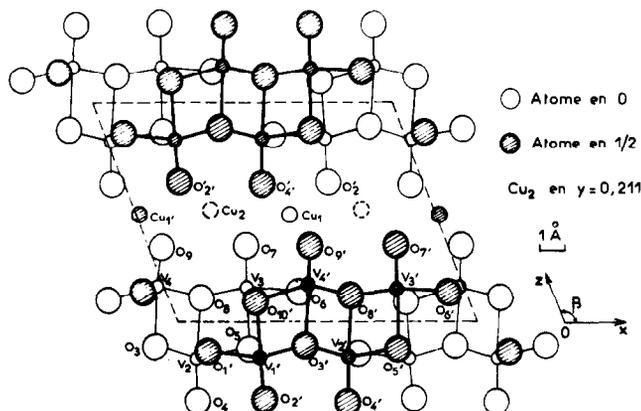


FIG. 4. Projection de la structure de Cu_xV₂O₅ε sur le plan (0 1 0).

Tableau VIII

H	K	L	F0	fc	H	K	L	F0	fc	H	K	L	F0	fc
0	0	1	49.2	30.0	6	0	2	199.1	187.7	14	0	-3	71.3	65.7
0	0	3	111.7	409.3	6	0	5	93.0	83.1	14	0	-2	62.2	63.3
0	0	4	156.9	158.8	8	0	-11	42.0	46.2	14	0	-1	45.9	29.0
0	0	5	59.9	57.4	8	0	-10	58.8	32.8	1	1	-10	71.5	66.6
0	0	6	253.1	273.2	8	0	-6	108.4	94.4	1	1	-7	93.9	102.0
0	0	9	161.6	139.8	8	0	-5	97.6	92.2	1	1	-4	185.4	199.2
2	0	-8	71.3	69.3	8	0	-4	116.5	110.6	1	1	-3	37.7	35.6
2	0	-7	75.5	84.8	8	0	-3	162.2	160.6	1	1	-2	67.4	83.2
2	0	-5	107.0	115.6	8	0	-2	95.7	94.7	1	1	-1	262.3	290.8
2	0	-4	83.0	102.3	8	0	-1	52.7	46.6	1	1	1	31.6	31.2
2	0	-2	89.6	99.3	8	0	0	104.6	99.0	1	1	2	148.2	168.9
2	0	-1	130.9	134.3	8	0	1	75.1	76.9	1	1	3	36.4	34.2
2	0	0	46.3	46.9	8	0	2	59.3	62.0	1	1	4	47.1	56.2
2	0	1	83.9	75.4	8	0	3	129.2	133.4	1	1	5	178.4	196.0
2	0	2	65.6	62.4	8	0	6	67.8	71.3	1	1	8	110.1	107.4
2	0	4	57.9	75.0	10	0	-10	89.6	76.5	1	1	9	37.5	42.0
2	0	5	63.4	57.1	10	0	-8	128.7	132.1	3	1	-9	79.4	74.4
2	0	10	94.2	38.8	10	0	-7	94.3	89.1	3	1	-8	171.4	174.9
4	0	-7	60.6	33.0	10	0	-6	94.6	66.1	3	1	-7	59.5	64.0
4	0	-6	248.1	277.7	10	0	-5	90.4	94.9	3	1	-6	80.2	86.0
4	0	-5	81.2	86.2	10	0	-4	100.9	99.0	3	1	-5	214.0	252.4
4	0	-4	75.6	79.1	10	0	-3	81.0	63.4	3	1	-4	39.4	55.5
4	0	-3	239.4	247.7	10	0	-2	150.5	147.3	3	1	-3	78.3	82.9
4	0	-1	51.6	33.7	10	0	-1	67.4	48.8	3	1	-2	225.8	240.0
4	0	0	312.7	351.7	10	0	0	79.3	70.0	3	1	-1	45.4	53.4
4	0	1	151.9	164.0	10	0	1	124.4	123.7	3	1	0	122.5	107.9
4	0	2	68.5	73.1	10	0	2	114.9	96.1	3	1	1	122.6	105.6
4	0	3	278.3	324.3	10	0	3	85.6	73.8	3	1	2	124.3	132.9
4	0	6	168.3	174.9	10	0	4	95.6	100.8	3	1	3	83.9	83.4
6	0	-11	87.6	84.9	10	0	5	60.6	65.0	3	1	4	205.9	228.7
6	0	-10	52.3	68.7	12	0	-8	44.9	43.3	3	1	5	102.8	93.8
6	0	-8	116.4	119.3	12	0	-7	94.6	84.7	3	1	6	105.3	112.9
6	0	-7	104.3	111.2	12	0	-5	55.0	47.6	3	1	7	141.8	134.8
6	0	-6	110.4	110.8	12	0	-4	102.3	104.6	3	1	9	74.7	69.0
6	0	-5	195.6	202.4	12	0	-2	88.6	94.7	5	1	-9	58.2	46.2
6	0	-4	145.0	156.1	12	0	-1	83.7	89.5	5	1	-7	52.4	45.1
6	0	-3	67.3	65.1	12	0	1	53.8	64.8	5	1	-6	52.4	62.9
6	0	-1	226.8	233.3	14	0	-6	38.0	45.4	5	1	-4	64.2	51.1
6	0	0	61.7	44.0	14	0	-5	71.1	77.0	5	1	-3	50.5	51.5
6	0	1	153.8	142.6	14	0	-4	63.5	53.8	5	1	-2	67.1	61.9

Tableau VIII (suite)

H	K	L	FO	rc	H	K	L	FO	rc	H	K	L	FO	rc
5	1	-1	118.3	119.3	11	1	-1	69.7	67.6	4	2	-1	142.5	113.4
5	1	0	76.2	79.5	11	1	1	122.3	113.4	4	2	0	168.2	167.0
5	1	1	63.3	64.8	11	1	3	55.5	51.4	4	2	2	58.6	46.3
5	1	2	80.3	72.6	13	1	-8	108.8	108.0	4	2	3	161.4	174.7
5	1	5	65.0	63.1	13	1	-7	100.7	94.5	4	2	4	58.7	53.4
5	1	8	51.1	48.7	13	1	-6	42.2	38.8	4	2	5	86.9	82.3
7	1	-11	67.8	70.9	13	1	-5	109.3	107.9	4	2	6	100.9	104.7
7	1	-10	72.7	59.4	13	1	-4	110.5	111.2	4	2	7	51.7	42.0
7	1	-9	62.9	57.6	13	1	-3	74.8	63.1	6	2	-10	71.3	72.2
7	1	-8	138.7	142.8	13	1	-2	94.7	102.3	6	2	-9	78.2	60.6
7	1	-7	81.3	79.3	13	1	-1	81.9	75.6	6	2	-8	59.9	51.0
7	1	-6	157.4	154.4	13	1	0	64.6	61.6	6	2	-7	127.5	129.2
7	1	-5	162.5	154.3	0	2	1	107.8	118.8	6	2	-6	134.5	137.7
7	1	-4	65.4	67.1	0	2	2	92.9	87.0	6	2	-5	101.1	85.1
7	1	-3	137.0	127.1	0	2	3	182.0	211.4	6	2	-4	171.6	175.6
7	1	-2	291.5	294.5	0	2	4	176.5	181.8	6	2	-3	129.6	125.2
7	1	-1	101.0	101.8	0	2	5	61.4	40.8	6	2	-2	153.5	119.6
7	1	0	102.5	92.8	0	2	6	153.0	160.9	6	2	-1	233.2	248.0
7	1	1	187.7	176.3	0	2	7	68.2	49.7	6	2	0	101.3	114.2
7	1	3	92.7	93.6	0	2	9	93.1	94.4	6	2	1	70.2	43.0
7	1	4	140.5	140.7	2	2	-10	53.0	62.3	6	2	2	195.7	208.7
7	1	5	76.8	63.9	2	2	-9	69.0	58.7	6	2	5	104.2	110.0
7	1	6	40.2	50.2	2	2	-7	105.6	101.2	8	2	3	54.4	62.6
7	1	7	96.2	101.3	2	2	-6	85.1	87.4	10	2	-9	35.8	37.7
9	1	-10	62.9	68.3	2	2	-4	131.7	149.6	10	2	-8	74.2	74.9
9	1	-9	75.6	61.9	2	2	-3	99.6	116.8	10	2	-7	112.5	108.5
9	1	-8	58.1	53.9	2	2	-2	36.1	45.8	10	2	-6	75.1	81.2
9	1	-7	57.3	59.4	2	2	-1	177.5	192.3	10	2	-4	124.8	127.3
9	1	-6	78.9	80.8	2	2	0	118.9	131.2	10	2	-3	91.5	102.1
9	1	-5	67.4	66.7	2	2	1	39.5	51.6	10	2	-2	87.3	70.3
9	1	-3	59.0	59.2	2	2	2	123.7	141.3	10	2	-1	89.4	92.3
9	1	-2	89.4	91.9	2	2	3	87.5	102.6	10	2	0	93.4	106.7
9	1	1	109.6	116.9	2	2	4	87.6	44.0	10	2	1	75.1	63.5
9	1	4	87.7	94.5	2	2	6	73.0	77.0	10	2	2	102.5	121.3
9	1	5	52.6	42.6	2	2	8	63.9	59.6	10	2	3	80.5	97.9
11	1	-9	41.0	47.7	4	2	-10	61.7	61.0	12	2	-7	43.0	46.8
11	1	-8	101.7	80.7	4	2	-9	83.5	80.9	12	2	-6	47.8	51.6
11	1	-7	75.2	71.7	4	2	-8	66.3	79.9	12	2	-4	53.1	47.9
11	1	-6	55.1	56.2	4	2	-6	146.3	152.4	12	2	-3	53.2	41.9
11	1	-5	100.1	83.7	4	2	-4	64.4	45.9	12	2	-2	48.1	42.6
11	1	-3	91.2	85.4	4	2	-3	116.8	114.4	12	2	-1	38.3	36.8
11	1	-2	124.2	94.5	4	2	-2	106.1	85.5	12	2	0	32.0	38.9

blocs s'associent eux-mêmes grâce à des arêtes communes en formant des feuillets doubles parallèles au plan xOy . Ils répondent bien à la composition $(V_2O_5)_n$. Cet ensemble, très voisin de celui de $Ag_xV_2O_5\delta$, explique l'aspect lamellaire de $Cu_xV_2O_5\epsilon$. Les atomes de cuivre s'insèrent entre ces feuillets dans deux sites cristallographiques différents: Cu_1 et Cu_2 .

L'environnement oxygéné de Cu_1 est de type octaédrique; les quatre distances $Cu-O$ du plan médian ($2 Cu_1-O_9 = 2.28 \text{ \AA}$ et $2 Cu_1-O'_4 = 2.50 \text{ \AA}$) sont nettement plus importantes que les deux autres distances $Cu_1-O'_2 = 2.03 \text{ \AA}$ et $Cu_1-O_7 = 1.99 \text{ \AA}$. La tendance à l'environnement linéaire qui caractérise souvent le cuivre monovalent apparaît donc pour Cu_1 au sein de la phase ϵ comme pour le cuivre dans la phase β . Notons que le taux d'occupation de ce site est très élevé: $\tau_1 = 0.93$.

Pour Cu_2 deux cotes $y = \pm 0.211$ sont possibles par suite de la présence du miroir en $y = 0$. Il est bien évident que ce site ne peut être occupé au maximum qu'à 50% (distance $Cu-Cu$ trop courte dans le cas contraire). Le taux d'occupation du site Cu_2 est $\tau_2 = 0.39$. Les quatre oxygènes qui entourent Cu_2 (O_7, O_9, O'_2, O_4) constituent un parallélogramme déformé. Deux distances interatomiques sont nettement plus courtes ($Cu_2-O'_2 = 1.94 \text{ \AA}$ et $Cu_2-O_7 = 2.02 \text{ \AA}$) que les deux autres ($Cu_2-O'_4 = 2.50 \text{ \AA}$ et $Cu_2-O_9 = 2.42 \text{ \AA}$). On peut donc admettre que l'environnement oxygéné de Cu_2 est à nouveau de type linéaire ($\widehat{O'_2-Cu_2-O_7} = 169^\circ$).

Nous avons groupé au Tableau IX l'ensemble des distances $Cu-O$ de ce type relevées dans $Cu_xV_2O_5\beta$, $Cu_xV_2O_5\epsilon$, et Cu_2O (17).

La présence de quatre atomes d'oxygène autour de Cu_2 n'exclut pas cependant la présence de quelques ions Cu^{2+} dans ce site. Cu^{2+} possède souvent

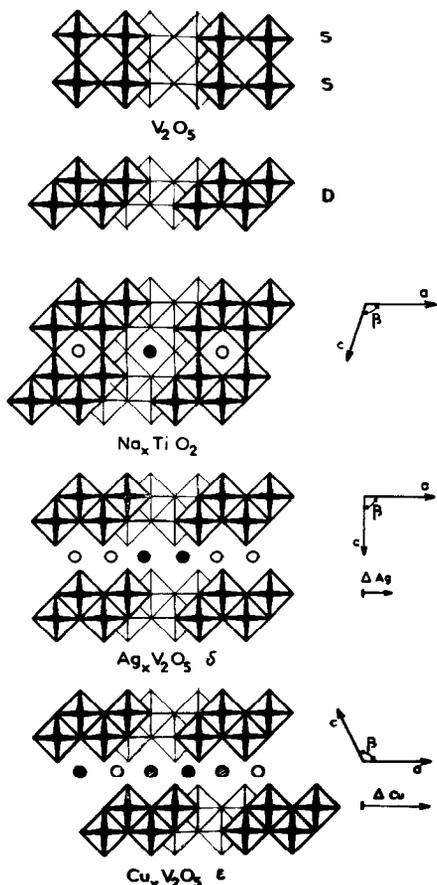


FIG. 5. Schéma idéalisé montrant la filiation structurale entre les bronzes Na_xTiO_2 , $Ag_xV_2O_5\delta$, et $Cu_xV_2O_5\epsilon$.

en effet un environnement carré par suite de l'effet Jahn-Teller (dans CuO p. ex.).

La formule cristallographique limite est $Cu_4V_8O_{20}$, soit CuV_2O_5 ; elle est en accord avec la limite

TABLEAU IX

	Cu-O	Cu-O	$\widehat{O-Cu-O}$
$Cu_xV_2O_5\beta$	$Cu_1-O_4 = 1.97 \text{ \AA}$	$Cu_1-O_{10'} = 1.92 \text{ \AA}$	$\widehat{O_4-Cu_1-O_{10'}} = 157^\circ$
	$Cu_2-O_8 = 1.97 \text{ \AA}$	$Cu_2-O_{11'} = 1.79 \text{ \AA}$	$\widehat{O_8-Cu_2-O_{11'}} = 140^\circ$
$Cu_xV_2O_5\epsilon$	$Cu_1-O_7 = 1.99 \text{ \AA}$	$Cu_1-O'_2 = 2.03 \text{ \AA}$	$\widehat{O_7-Cu_1-O'_2} = 174^\circ$
	$Cu_2-O'_2 = 1.94 \text{ \AA}$	$Cu_2-O_7 = 2.02 \text{ \AA}$	$\widehat{O'_2-Cu_2-O_7} = 169^\circ$
Cu_2O	$Cu-O = 1.85 \text{ \AA}$	$Cu-O = 1.85 \text{ \AA}$	$\widehat{O-Cu-O} = 180^\circ$

supérieure observée pour le domaine d'existence à 620°C ($x = 1$).

Relations Structurales entre Cu_xV₂O₅ε, Ag_xV₂O₅δ, et Na_xTiO₂

S. Andersson et A. D. Wadsley ont déterminé les structures des bronzes Na_xTiO₂ et Ag_xV₂O₅δ (16, 18). Les paramètres de Na_xTiO₂ figurent au Tableau V: les paramètres a et b sont très voisins de ceux de Cu_xV₂O₅ε et Ag_xV₂O₅δ qui caractérisent les dimensions des feuillets doubles de formule (V₂O₅)_n. Dans Na_xTiO₂ (Fig. 5) ces feuillets sont reliés les uns aux autres par l'intermédiaire de sommets communs, le sodium s'insérant dans des tunnels oxygénés prismatiques. Ces auteurs ont montré que ces feuillets doubles, appelés D, dérivait de l'union de deux chaînes simples S telles qu'on en rencontre dans la structure de V₂O₅ déterminée par A. Bystrom, K. A. Wilhelmi, et O. Brotzen (19) (Fig. 5). La structure de Na_xTiO₂ se représente alors par la séquence D-D-D-D.

L'insertion dans un tel réseau d'ions de taille supérieure à celle du sodium, entraîne la séparation des feuillets doubles D; ceci est illustré par la structure de Ag_xV₂O₅δ qui peut alors être symbolisée par la séquence D-Ag-D-Ag. L'écartement entre deux feuillets D successifs s'accompagne d'un glissement relatif ΔAg sensiblement égal à la moitié de la diagonale d'un octaèdre.

La substitution du cuivre à l'argent entraîne un glissement relatif ΔCu beaucoup plus important (ΔCu ≈ 3ΔAg). Ce résultat est à première vue surprenant, l'ion Cu⁺ étant plus petit que Ag⁺. Mais nous avons vu ci-dessus que la structure fine des

phases étudiées dépend également de la configuration électronique de l'ion inséré.

Bibliographie

1. P. HAGENMULLER, J. GALY, M. POUCHARD, ET A. CASALOT, *Mater. Res. Bull.* **1**, 45 (1966).
2. P. HAGENMULLER, J. GALY, M. POUCHARD, ET A. CASALOT, *Mater. Res. Bull.* **1**, 95 (1966).
3. J. GALY, thèse Doctorat, Université de Bordeaux, 1966.
4. M. POUCHARD, thèse Doctorat, Université de Bordeaux, 1967.
5. A. CASALOT, thèse Doctorat, Université de Bordeaux, 1968.
6. J. GALY, M. POUCHARD, A. CASALOT, ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **90**, 544 (1967).
7. A. CASALOT, A. DESCHANVRES, P. HAGENMULLER, ET B. RAVEAU, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **6**, 1730 (1965).
8. A. CASALOT ET M. POUCHARD, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **10**, 3817 (1967).
9. A. CASALOT ET P. HAGENMULLER, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 1341 (1969).
10. A. CASALOT, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **4**, 1103 (1969).
11. "Tables Internationales," Vol. III, Kynoch Press, Birmingham, 1962.
12. A. D. WADSLEY, *Acta Crystallogr.* **8**, 695 (1955).
13. J. DARRIET ET J. GALY, communication privée.
14. J. GALY, J. DARRIET, A. CASALOT, ET J. B. GOODENOUGH, *J. Solid State Chem.* **1**, 339 (1970).
15. E. R. HOWELLS, D. C. PHILLIPS, ET D. ROGERS, *Acta Crystallogr.* **3**, 210 (1950).
16. S. ANDERSSON, *Acta Chem. Scand.* **19**, 1371 (1965).
17. H. NOWOTNY, *Metallforschung.* **1**, 40 (1946).
18. S. ANDERSSON ET A. D. WADSLEY, *Acta Crystallogr.* **15**, 201 (1962).
19. A. BYSTROM, K. A. WILHELMI, ET O. BROTZEN, *Acta Chem. Scand.* **4**, 1119 (1950).