

Étude de la résonance nucléaire magnétique de l'hydrogène inclus dans l'alliage Th₂Al

Autor(en): **Kroon, D.J. / Stolpe, C.V.D. / Vucht, J.H.N. van**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **12 (1959)**

Heft 8: **Colloque Ampère : Maxwell-Ampère conference**

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-739112>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Etude de la résonance nucléaire magnétique de l'hydrogène inclus dans l'alliage Th_2Al

par D. J. KROON, C. V. D. STOLPE et J. H. N. VAN VUCHT

Laboratoire de Recherches Philips, N. V. Philips' Gloeilampen fabrieken,
Eindhoven, Pays-Bas

INTRODUCTION.

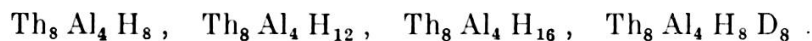
Des mesures de la résonance nucléaire magnétique de l'hydrogène inclus dans des métaux ont déjà été effectuées entre autres par Garstens [1] et par Norberg [2]. Leurs conclusions peuvent se résumer de la manière suivante: Dans certains métaux à la température ambiante les protons se meuvent librement et la raie de résonance est étroite. Aux basses températures, ils sont plus ou moins localisés et l'on trouve une raie large. Dans d'autres métaux, il semble n'y avoir pas non plus de mouvement à la température ambiante et la raie de résonance est également large.

Les recherches qui font l'objet de cette communication ont conduit à réaliser les deux états indiqués ci-dessus à partir d'un même alliage. Nous nous bornerons à décrire ici les effets liés au mouvement de l'hydrogène dans le réseau cristallin.

ECHANTILLONS.

Les échantillons étudiés sont du type Th_2AlH_x où x est compris entre 0 et 4. Ces alliages sont utilisés comme « getters ». Leur structure cristalline est tétragonale, la cellule primitive se compose de quatre molécules Th_2Al [3] et les protons peuvent se trouver dans les interstices du réseau. Chaque interstice peut contenir un proton; on a, au maximum, 16 protons par cellule primitive.

Pour obtenir plus de précisions sur l'état de l'hydrogène dans le métal, nous avons fait des essais de RMN sur les échantillons suivants:



Les échantillons étaient constitués par une poudre très fine (dimensions des grains: 35μ) mélangée de poudre de quartz afin de diminuer la conductance. Ce quartz ne donnait pas de signaux de résonance détectables. Les échantillons étaient contenus dans des tubes de verre dur de 8 mm de diamètre.

MESURES.

La résonance des protons est mesurée dans un champ extérieur d'environ 4200 Gauss à l'aide d'un appareil simple du type autodyne qui enregistre la « pseudo-dérivée ». La température est mesurée soit à l'aide d'un thermocouple argent-constantan, soit à l'aide d'une résistance de charbon, ces deux éléments étant montés à proximité de l'échantillon. Lors d'enregistrements de la raie en fonction de la température, l'échauffement était produit par les pertes du cryostat. L'accroissement de température était ainsi d'environ 4° par passage.

RÉSULTATS.

A la température ambiante, le $\text{Th}_8 \text{Al}_4 \text{H}_8$ et le $\text{Th}_8 \text{Al}_4 \text{H}_{12}$ donnent tous deux une raie d'absorption très étroite (largeur de quelques dixièmes de Gauss), qui présente un profil de Lorentz. On peut donc supposer que cette raie est rendue étroite par la diffusion rapide des protons (« motional narrowing »). Les échantillons $\text{Th}_8 \text{Al}_4 \text{H}_{16}$ et $\text{Th}_8 \text{Al}_4 \text{H}_8 \text{D}_8$ donnent des raies d'absorption dont le deuxième moment est d'environ 18 et 5 Gauss², respectivement. Dans leur cas, toutes les places susceptibles de recevoir un proton sont occupées, soit par un proton soit par un deuton, et il ne peut y avoir de diffusion rapide. Or les deuxièmes moments donnent des indications sur la position des protons [4]. Lors d'un refroidissement, la largeur et la forme des raies $\text{Th}_8 \text{Al}_4 \text{H}_8$ et $\text{Th}_8 \text{Al}_4 \text{H}_{12}$ se modifient. A la température de 77°K , la raie $\text{Th}_8 \text{Al}_4 \text{H}_8$ a une largeur de 8 Gauss et elle présente un sommet aplati, ce qui indique une certaine ordonnance des protons distribués dans les cavités. La variation de la largeur de la raie et de son deuxième moment en fonction de la température est donnée à la figure 1. Entre 170°K et 225°K , le deuxième moment décroît lentement et passe ainsi de 7,5 à 5 G². A des températures encore plus élevées, la raie se rétrécit rapidement.

Le comportement des raies $\text{Th}_8 \text{Al}_4 \text{H}_{12}$ est différent. A température croissante, la largeur passe brusquement de 9 Gauss pour 77°K à 11 Gauss

pour 130°K , puis elle reste constante. A la température de 210°K , on voit une raie étroite se superposer à la ligne originale (fig. 2).

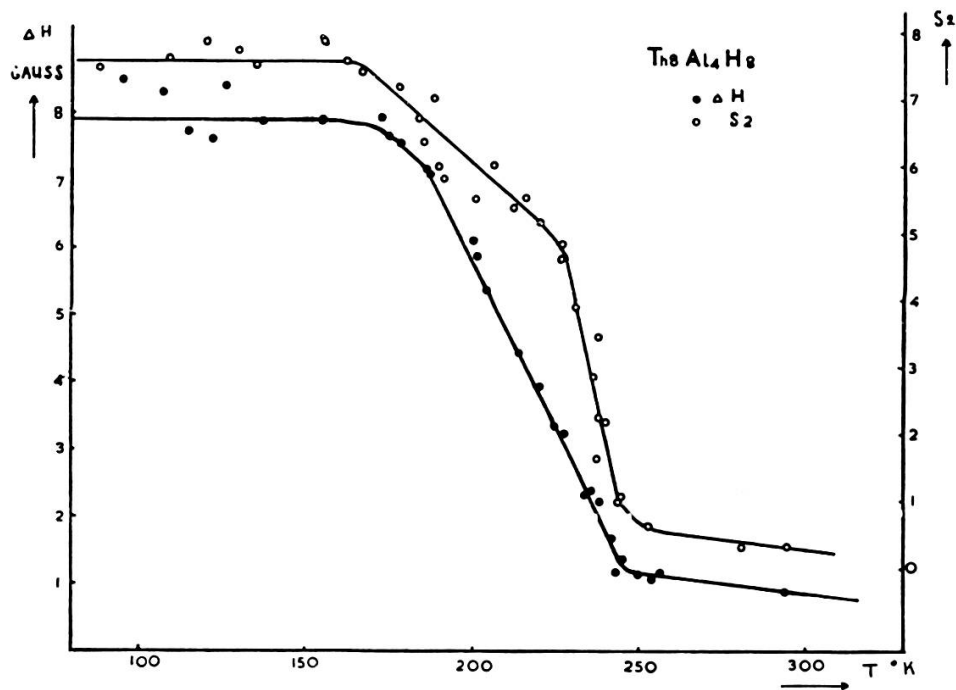


Fig. 1.

Largeur de la raie et deuxième moment de $\text{Th}_8\text{Al}_4\text{H}_8$ en fonction de la température.

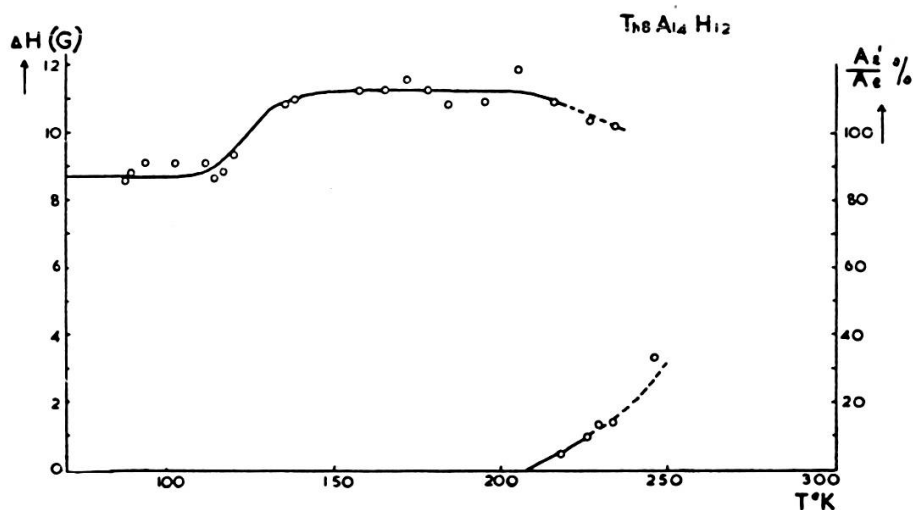


Fig. 2.

Largeur de la raie large et rapport des intensités des raies étroite et large en fonction de la température.

DISCUSSION.

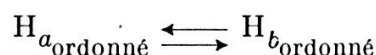
Les résultats que nous venons d'indiquer nous ont conduit au modèle suivant:

- a) *8 H*. Aux basses températures, les protons sont ordonnés dans le réseau cristallin Th_2Al . Entre 170°K et 225°K , cette ordonnance disparaît. D'une comparaison de la valeur de 5 G^2 pour 220°K avec celle du deuxième moment de la raie $\text{Th}_8\text{Al}_4\text{H}_8\text{D}_8$ à la température ambiante, on peut conclure que les protons sont distribués au hasard dans les cavités lorsque la température est de 220°K , mais qu'ils ne peuvent diffuser rapidement. A des températures plus élevées, les protons se comportent de plus en plus comme un gaz libre contenu dans le réseau cristallin.

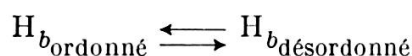
En partant de la variation de la largeur de la raie en fonction de la température, on calcule une énergie d'activation pour la diffusion de $0,22\text{ eV}$.

- b) *12 H*. A basse température, les protons sont distribués avec plus ou moins d'ordre dans le réseau cristallin. On peut imaginer l'existence de deux états: un état *a* dans lequel avec chaque molécule Th_2Al , quatre protons sont liés et un état *b* avec deux protons par Th_2Al .

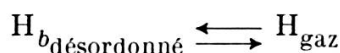
En d'autres termes, on a l'équilibre



A une température plus élevée, l'équilibre

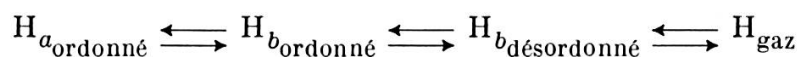


apparaît comme dans le cas *8 H* suivi par l'équilibre

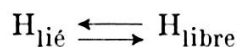


qui devient important à 210°K .

Dans ce cas nous avons donc affaire, pour l'ensemble du domaine de températures, à l'équilibre:



Si l'on calcule la constante d'équilibre en fonction de la température dans le cas simple



à partir du rapport des aires de la raie étroite et de la raie large, on trouve une chaleur de réaction $\Delta H = 6,4 \text{ Kcal/mole}$ et une différence d'entropie de 23 cal/degé mole .

Ce modèle n'est qu'une des possibilités pour expliquer le comportement des raies RMN.

D'autres recherches relatives à ces échantillons sont aussi entreprises à l'aide des rayons X, de la diffraction des neutrons et de l'étude de la chaleur spécifique; elles sont effectuées e.a. par van Vucht et Goedkoop[4].

De ces données nous pensons obtenir plus d'information sur la structure et le mécanisme de la diffusion.

1. GARSTENS, M. A., *Phys. Rev.*, 79, 397 (1950); 81, 288 (1951).
 2. NORBERG, R. E., *Phys. Rev.*, 86, 745 (1952).
 3. BRAUN, P. B. et J. H. N. van VUCHT, *Acta Cryst.*, 8, 246 (1955).
 4. Paraîtra prochainement.
-