Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 12 (1959)

Heft: 8: Colloque Ampère : Maxwell-Ampère conference

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

Autor: Kroon, D.J. / Stolpe, C.V.D. / Vucht, J.H.N. van

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-739112

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 05.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

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 $Th_2\,AlH_x$ 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 $Th_2\,Al$ [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:

$$Th_8\,Al_4\,H_8\,,\quad Th_8\,Al_4\,H_{12}\,,\quad Th_8\,Al_4\,H_{16}\,,\quad Th_8\,Al_4\,H_8\,D_8\,.$$

Les échantillons étaient constitués par une poudre très fine (dimensions des grains: 35 μ) 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 $Th_8 Al_4 H_8$ et le $Th_8 Al_4 H_{12}$ 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 $Th_8 Al_4 H_{16}$ et $Th_8 Al_4 H_8 D_8$ donnent des raies d'absorption dont le deuxième moment est d'environ 18 et 5 Gauss^2, 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 $Th_8 Al_4 H_8$ et $Th_8 Al_4 H_{12}$ se modifient. A la température de 77° K, la raie $Th_8 Al_4 H_8$ 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 G^2. A des températures encore plus élevées, la raie se rétrécit rapidement.

Le comportement des raies $Th_8 Al_4 H_{12}$ 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).

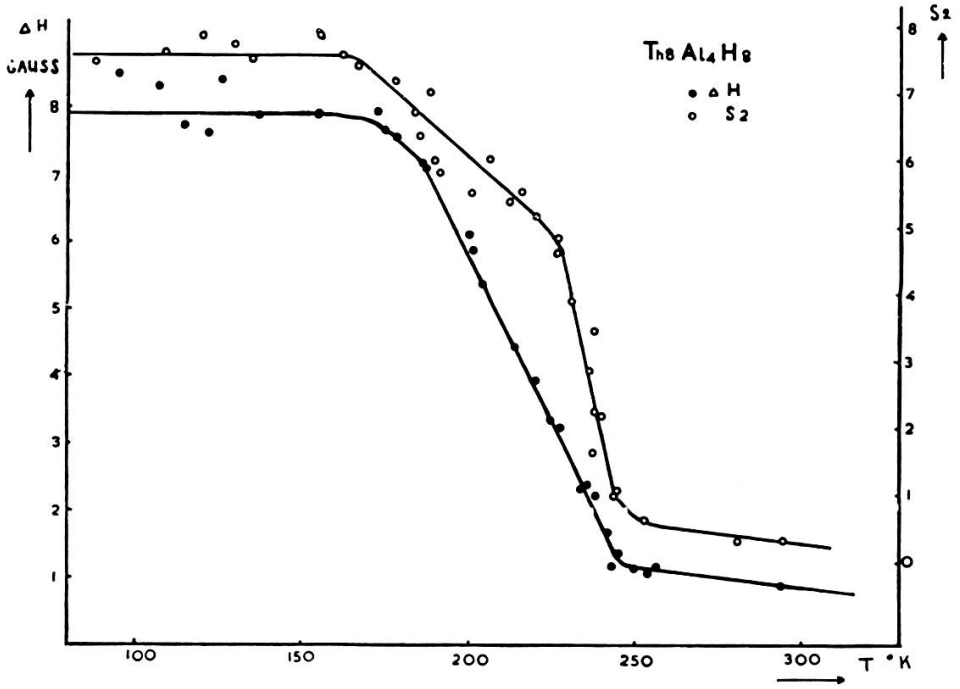

Fig. 1.
Largeur de la raie et deuxième moment de $Th_8\ Al_4\ H_8$ en fonction de la température.

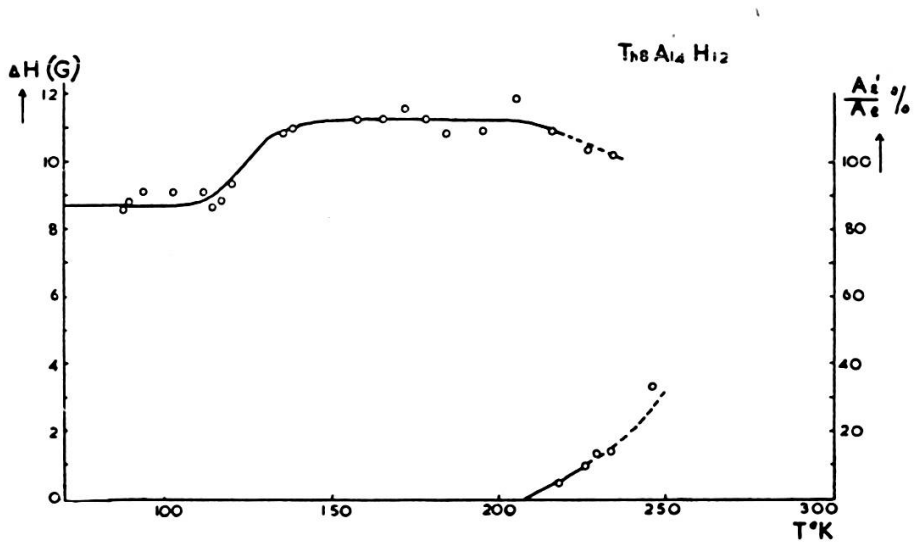

Fig. 2.
Largeur de la raie large et rapport des intensités des raies étroite et large en fonction de la température.

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 $Th_8Al_4H_8D_8$ 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 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

$$H_{a_{\text{ordonné}}} \rightleftarrows H_{b_{\text{ordonné}}}$$

A une température plus élevée, l'équilibre

$$H_{b_{\text{ordonné}}} \rightleftarrows H_{b_{\text{désordonné}}}$$

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

$$H_{b_{\text{désordonné}}} \rightleftarrows H_{\text{gaz}}$$

qui devient important à 210° K.

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

$$H_{a_{\text{ordonné}}} \rightleftarrows H_{b_{\text{ordonné}}} \rightleftarrows H_{b_{\text{désordonné}}} \rightleftarrows H_{\text{gaz}}$$

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

$$H_{lié} \rightleftarrows H_{libre}$$

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

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.