

## Localisation et diffusion de l'hydrogène dans le système $Mg_2Ni-H_2$ : Etude par RMN de $Mg_2NiH_{0,3}$ et $Mg_2NiH_4$

J. SENEGAS, A. MIKOU, M. PEZAT, ET B. DARRIET

*Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I, 351,  
cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France*

Received July 5, 1983; in revised form October 4, 1983

La RMN du proton a été étudiée à 21 MHz en champ continu et en champ pulsé sur deux phases du système  $Mg_2Ni-H_2$ : une solution solide d'hydrogène dans  $Mg_2Ni$  et la variété monoclinique de  $Mg_2NiH_4$ . Les positions des atomes d'hydrogène ont pu être précisées à partir des données de diffraction neutronique. La diffusion de l'hydrogène dans  $Mg_2NiH_4$ , suivie par des mesures de temps de relaxation, a été interprétée à l'aide d'un modèle B.P.P. La valeur élevée du coefficient de diffusion extrapolée à la température de transition cristallographique de 245°C ( $D = 8,9 \times 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ) implique un mouvement rapide des protons entre sites occupés et lacunaires du réseau, qui pourrait expliquer l'augmentation de symétrie qui caractérise la transformation monoclinique  $\rightarrow$  cubique. L'énergie d'activation élevée du mouvement diffusif (0,48 eV) constitue vraisemblablement une première étape de la déshydrogénation de l'hydrure, elle représente le tiers environ de l'énergie mise en jeu lors de la désorption.

Two phases of the  $Mg_2Ni-H_2$  system: a solid solution of hydrogen in  $Mg_2Ni$  and the monoclinic configuration of  $Mg_2NiH_4$  have been studied by wide line and pulsed proton NMR. The atomic positions have been given on the basis of the results obtained by neutron diffraction (on homologous deuterium of hydrogen phases). Hydrogen diffusion in  $Mg_2NiH_4$ , followed by relaxation time measurements, has been interpreted using a B.P.P. model. The high value of the diffusion coefficient obtained by extrapolation to the crystallographic transition temperature 245°C ( $D = 8,9 \times 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ) suggests a rapid protonic motion between occupied and vacant sites. It may account for the monoclinic  $\rightarrow$  cubic transformation which is related to an increasing symmetry. The high activation energy of the diffusion motion (0,48 eV) corresponds apparently to the first step of the dehydrogenation process and represents about one-third of the energy required for desorption.

Le système  $Mg_2Ni-H_2$  présente deux phases distinctes: une solution solide d'insertion  $Mg_2NiH_x$  appelée phase  $\alpha$  ( $x \leq 0,3$  pour  $P_{H_2} = 2,5$  bar et  $t = 300^\circ\text{C}$ ) et un composé défini  $Mg_2NiH_4$  (1). La phase  $\alpha$  cristallise dans le système hexagonal, elle possède la structure de l'alliage  $Mg_2Ni$ . L'hydrure  $Mg_2NiH_4$  a en fait trois variétés allotropiques: une forme de haute température de symétrie cubique, deux variétés de

basse température, l'une orthorhombique et l'autre, métastable, monoclinique (2). La transformation orthorhombique  $\rightleftharpoons$  cubique est réversible et s'effectue à 234°C ( $P_{H_2} = 1$  atm), alors que la transition monoclinique  $\rightarrow$  cubique à 245°C environ est irréversible. Une étude structurale par diffraction neutronique des deutérides correspondant à chacun de ces hydrures est actuellement en cours (3). Elle a permis de préciser les

paramètres structuraux de  $Mg_2NiD_{0,3}$   $\alpha$  et des variétés cubique et monoclinique de  $Mg_2NiD_4$  (Tableaux I et II).

### Preparation et Caracterisation

Les premières préparations de l'alliage  $Mg_2Ni$  ont été réalisées par fusion à  $550^\circ C$  pendant 70 hr environ dans un creuset en acier inoxydable sous atmosphère d'argon séché et purifié. Le mélange est constitué à partir de magnésium en poudre (VENTRON pureté 99,8%) et de nickel en poudre (CERAC pureté 99,9%) en proportions stoechiométriques. L'étude par RMN du proton effectuée après hydratation de ces alliages laissait apparaître des raies de résonance particulièrement larges. Ce phénomène pouvait s'expliquer par la présence d'une composante ferromagnétique aussi bien dans les hydrures que dans les alliages de départ, comme le montre la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique (Fig. 1). Ce comporte-

ment résultait vraisemblablement de la présence d'une très faible quantité de nickel ( $t_c = 354^\circ C$ ) qui n'était pas cependant décelable par diffraction X. Celui-ci est en effet la seule phase ferromagnétique susceptible de se former dans le système Mg-Ni.

L'étude systématique des conditions de préparation de  $Mg_2Ni$  a montré en fait qu'une fusion de 4 hr à  $900^\circ C$  suivie de deux recuits de 24 hr à  $700^\circ C$  entrecoupés d'un broyage fin permettrait d'obtenir un alliage magnétiquement pur (Fig. 1). Il présente un paramagnétisme de Pauli. La susceptibilité magnétique est de  $(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-6}$  uem cgs  $g^{-1}$  à  $25^\circ C$ , valeur en bon accord avec les résultats antérieurs (4). L'hydratation de cet alliage n'entraîne que de très faibles modifications des propriétés magnétiques pour la phase  $\alpha$  et la variété monoclinique de  $Mg_2NiH_4$ . Par contre on peut penser que les conditions de préparation de la phase orthorhombique (température et pression d'hydrogène plus élevées), entraînent la formation de nickel libre. Ceci se traduit par l'apparition d'une composante ferromagnétique ( $t_c = 354^\circ C$  et  $M \approx 1,8$  uem cgs  $g^{-1}$  pour  $H = 5$  kG) incompatible avec une étude quantitative par RMN.

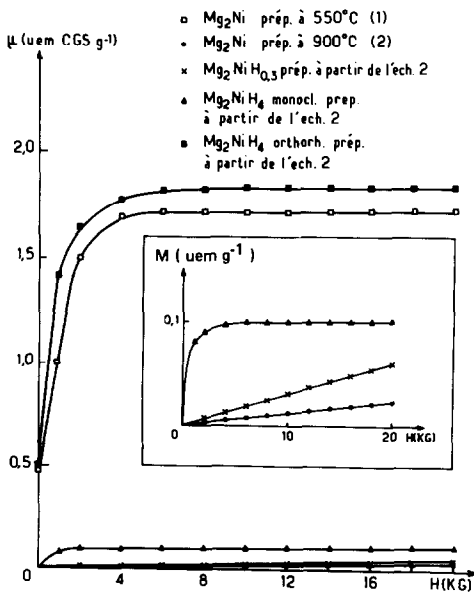


FIG. 1. Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique à  $25^\circ C$  pour deux échantillons de  $Mg_2Ni$ ; la phase hydrurée  $\alpha$  et les deux variétés monoclinique et orthorhombique de  $Mg_2NiH_4$ .

### I. Techniques Experimentales

La résonance magnétique nucléaire du proton a été utilisée dans deux buts distincts:

—d'une part pour confirmer les premières données cristallographiques obtenues par diffraction de neutrons sur la position des atomes hydrogène;

—d'autre part pour obtenir des renseignements dynamiques sur les mouvements diffusifs des protons au sein de ces matériaux.

La RMN du proton a été explorée de  $-70$  à  $200^\circ C$  en champ continu à l'aide d'un spectromètre à onde continue. La fréquence utilisée est 21 MHz. Les propriétés magnétiques ont été systématiquement

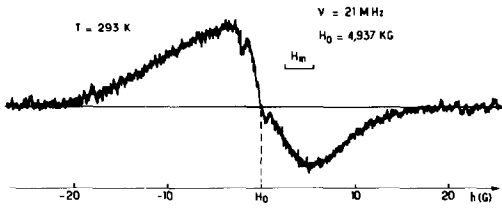


FIG. 2. Signal de résonance continue du proton obtenu pour la variété orthorhombique de Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> à 21 MHz.

contrôlées afin d'éliminer tout échantillon présentant une composante ferromagnétique susceptible de perturber les données obtenues par RMN.

Seules ont été retenues dans ces conditions pour des mesures quantitatives la phase  $\alpha$  (Mg<sub>2</sub>NiH<sub>0,3</sub>) et la variété monoclinique de Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>. L'influence du ferromagnétisme est clairement illustrée par le spectre de la variété orthorhombique reproduit à la Fig. 2.

Pour Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> monoclinique le bon rapport signal sur bruit a permis de n'utiliser que de faibles champs de modulation  $H_m$  et d'éviter ainsi toute déformation ou élargissement des raies de résonance.

Pour la phase  $\alpha$ , qui comporte une faible abondance massique d'hydrogène, des corrections de champs de modulation se sont avérées nécessaires.

Des phénomènes de saturation du signal, notamment à basse température, où les temps de relaxation longitudinaux sont relativement longs, apparaissent parfois. Nous avons systématiquement contrôlé la réponse du signal d'absorption en fonction de l'intensité du champ de radiofréquence  $H_1$ , de manière à nous situer toujours dans le domaine d'absorption où le facteur de saturation  $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$  reste toujours nettement inférieur à 1. Le signal détecté est alors proportionnel au champ de radiofréquence utilisé.

Des mesures de temps de relaxation spin-réseau ( $T_1$ ) ont été réalisées à la même fréquence et dans la même zone thermique sur

un spectromètre à impulsions. La séquence d'impulsions  $\pi, \tau, \pi/2$  a été systématiquement utilisée. Le temps mort de l'électronique, beaucoup plus faible à 21 qu'à 79 MHz, n'a pas nécessité le recours à une technique d'écho de spin utilisée précédemment pour une phase analogue (5).

## II. Traitement des Données

Dans le cas de la résonance continue le système de détection synchrone de l'appareillage conduit à l'obtention de la dérivée du signal d'absorption.

L'expression du second moment expérimental s'écrit

$$M_{2exp} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} h^3 f'(h) dh}{\int_{-\infty}^{+\infty} f'(h) dh}$$

$h$  représente l'écart algébrique en G compté à partir du champ de résonance  $H_0$ ,  $f'(h)$  est le signal dérivé détecté.

Le second moment expérimental  $M_{2exp}$  (en G<sup>2</sup>) s'obtient grâce à un relevé point par point de la forme de la raie et un traitement des données utilisant un programme de calcul sur miniordinateur.

Lorsque des corrections de modulation s'avèrent nécessaires, l'expression corrigée du second moment  $M_{2c}$  s'écrit:

$$M_{2c} = M_{2exp} - \frac{H_m^2}{4}$$

où  $H_m$  est la valeur du champ de modulation utilisé (en G).

Une valeur théorique du second moment  $M_{2th}$  peut se calculer à partir de l'expression de Van Vleck (6) simplifiée et modifiée en vue de tenir compte éventuellement de l'occupation partielle de certains sites du réseau.

Compte tenu des abondances isotopiques des noyaux résonants de <sup>25</sup>Mg (10%) et <sup>61</sup>Ni (1%) et de leur faible rapport gyromagnétique leur contribution a pu être négligée de-

vant celle qui correspond aux interactions protons-protons:

$$M_{2th} = \frac{2}{3} \gamma_I^2 \hbar^2 I(I+1) N^{-1} \alpha_i^{-1} \sum_{i,j=1} \alpha_i \alpha_j r_{ij}^{-6} \quad (1)$$

où  $I$  représente le spin nucléaire du noyau par rapport auquel le second moment théorique est calculé (pour le proton  $I = \frac{1}{2}$ ) et où  $\hbar$  est la constante de Planck réduite du facteur  $2\pi$ .  $N$  est le nombre de sites susceptibles d'être occupés par les noyaux résonnants dans la maille élémentaire,  $r_{ij}$  le vecteur internucléaire joignant l'atome origine à l'atome de même nature (un proton également) interagissant avec lui. Les facteurs  $\alpha_{ij}$  sont les taux d'occupation des sites  $i$  et  $j$ ,  $\gamma_I$  est le rapport gyromagnétique du noyau de spin  $I$  (ici  $\gamma_I = 2,675 \cdot 10^4$  Hz/G).

Pour décrire les mouvements diffusifs des protons nous avons tenu compte d'une part des travaux antérieurs effectués par RMN sur la diffusion de l'hydrogène dans les hydrures, d'autre part des données cristallographiques que nous possédions. Nous avons fait appel à un modèle de B.P.P. (7) dont nous justifierons les hypothèses de base.

### III. Resultats Experimentaux

#### 1. La phase $\alpha$

La Fig. 3 représente le signal de résonance du proton pour la phase  $\alpha$  à 20°C.

Pour optimiser le rapport signal sur bruit du proton dont l'abondance massique est faible, un fort champ de modulation a été utilisé. A basse température le bruit de fond rend le signal pratiquement inexploitable, mais permet cependant d'affirmer qu'il n'y a pas d'évolution significative de la largeur de raie.

Ce signal, complexe, peut s'analyser comme la superposition de 3 raies de résonance. La plus large (raie (a)), déformée par la surmodulation du spectre, traduit la présence d'une petite quantité de  $Mg_2NiH_4$

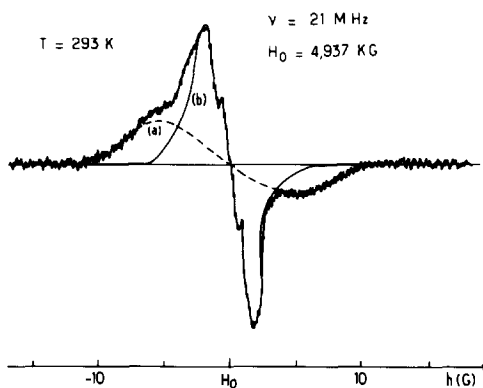


FIG. 3. Signal de résonance continue du proton à 21 MHz obtenu pour  $Mg_2NiH_{0,3}$  (phase  $\alpha$ ): (a) trait discontinu: raie relative à  $Mg_2NiH_4$  monoclinique; (b) trait continu: raie relative à  $Mg_2NiH_{0,3}$  (phase  $\alpha$ ).

(variété monoclinique) (dont la présence a déjà été signalée et expliquée (3)). La raie la plus intense, d'une largeur de 3,7 G (raie (b) de la Fig. 2), est due à la phase  $\alpha$  proprement dite. Au centre apparaît une raie extrêmement fine, déjà observée lors d'autres études sur les hydrures (5) et qui peut être attribuée par analogie à une certaine quantité d'hydrogène libre adsorbé par l'alliage.

Des essais de déconvolution du signal de résonance par simulation de spectres prenant en compte les deux raies principales n'ont pas abouti du fait de leur forme non gaussienne. Une déconvolution point par point du signal a cependant permis la détermination du second moment expérimental de la raie relative à la phase  $\alpha$  et conduit, toutes corrections de modulation faites, à une valeur de  $0,7 \pm 0,1$  G<sup>2</sup>.

#### 2. Variété monoclinique de $Mg_2NiH_4$

La Fig. 4 illustre les principales étapes de l'évolution thermique du signal de résonance du proton dans  $Mg_2NiH_4$  monoclinique.

On remarque toujours la présence au centre du spectre d'une raie très fine ( $<0,1$  G) qu'on peut attribuer comme pour la phase  $\alpha$  à l'hydrogène libre adsorbé par le matériau.

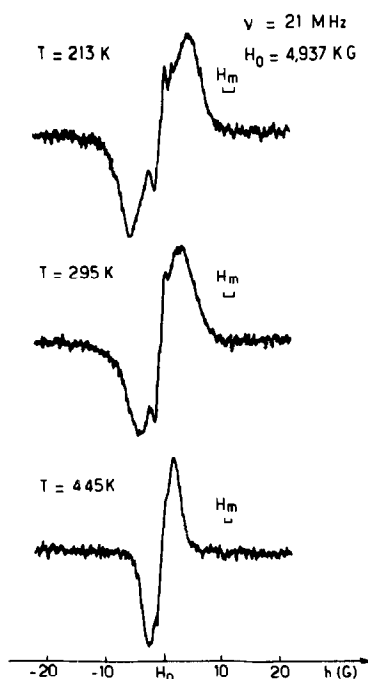


FIG. 4. Signaux de résonance continue du proton à 21 MHz obtenus à diverses températures pour la variété monoclinique de  $Mg_2NiH_4$ .

La Fig. 5a donne l'évolution en fonction de l'inverse de la température de la largeur de raie  $\Delta H_{pp}$  (relevée pic à pic sur le signal dérivé).

On note un palier thermique: la largeur de la raie reste constante et égale à 10 G environ en dessous de  $-30^\circ C$ . Au-dessus, la raie s'affine continument jusqu'à  $200^\circ C$ , température maximale compatible avec l'appareillage, où elle atteint la valeur de 3,9 G.

Le second moment expérimental comporte une variation thermique analogue (Fig. 5b). Sa valeur-limite à basse température, qui correspond au réseau rigide de  $Mg_2NiH_4$ , est  $14,6 \pm 0,2 G^2$ .

La Fig. 6 donne la variation thermique de l'inverse du temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  (échelle semi-logarithmique).

Deux domaines de température nettement différents apparaissent immédiatement:

A haute température (de  $80$  à  $200^\circ C$ ) on observe une augmentation rapide de  $\ln T_1^{-1}$  avec  $10^3 T^{-1}$ . Dans ce domaine thermique le temps de relaxation  $T_1$  se déduit d'un comportement parfaitement exponentiel lors du retour à l'équilibre de l'aimantation longitudinale.

En dessous de  $80^\circ C$  la variation thermique du  $\ln T_1^{-1}$  en fonction de  $10^3 T^{-1}$  est beaucoup plus lente. De plus la détermination expérimentale de  $T_1$  montre au voisinage de la température ambiante une évolution plus complexe de l'aimantation longitudinale traduisant la présence de deux processus de relaxation au moins dont la nature sera précisée plus loin.

### 3. Variété orthorhombique de $Mg_2NiH_4$

Comme nous l'avons fait remarquer précédemment, la présence pour cette variété d'une forte composante ferromagnétique

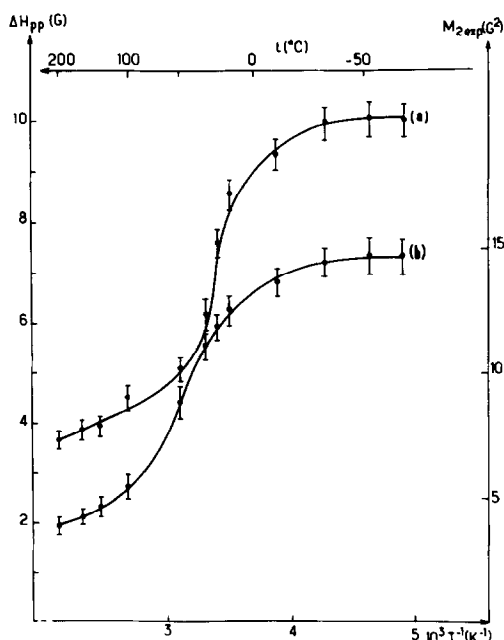


FIG. 5. (a) Variation thermique de la largeur de raie pic à pic ( $\Delta H_{pp}$ ) de la raie d'absorption du proton dans  $Mg_2NiH_4$  monoclinique. (b) Variation thermique du second moment expérimental ( $M_{2exp}$ ) de la raie de résonance du proton dans  $Mg_2NiH_4$  monoclinique.

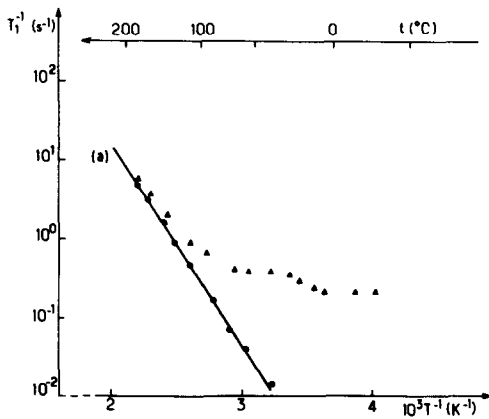


FIG. 6. Variation thermique des temps de relaxation spin-réseau du proton mesurés à 21 MHz (échelle semi-logarithmique). Avec (▲): temps de relaxation spin-réseau mesurés. Droite (a): variation de  $T_1^{-1}$  telle qu'elle est déterminée à partir de la relation [4].

perturbe l'obtention du signal de résonance continu en élargissant démesurément le signal du proton qui devient dès lors inexploitable (Fig. 2). Qualitativement on observe cependant toujours au centre du signal d'absorption de  $Mg_2NiH_4$  orthorhombique une raie fine qui est due à l'hydrogène ad-

sorbé. Il était inutile d'envisager des mesures de relaxation, les temps  $T_1$  obtenus, très courts, ne pouvant être correlés aux mouvements diffusifs des protons.

#### IV. Discussion

##### 1. La phase $\alpha$

Les données cristallographiques relatives aux positions des atomes de deutérium déterminées par diffraction neutronique ont servi de base aux calculs des seconds moments théoriques.

Les essais ont été menés dans le groupe d'espace hexagonal  $P6_22$ . Trois ensembles de positions pour les atomes de deutérium ont été successivement testés: D en (6h) et (6f); D en (12k); D en (12k) et (6j) avec des taux d'occupation variant dans chaque cas.

En plaçant les atomes d'hydrogène dans les positions affinées des atomes de deutérium avec les taux d'occupation correspondants on aboutit aux valeurs des seconds moments regroupées au Tableau I avec l'ensemble des données cristallographiques.

TABLEAU I

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES (3) ET SECONDS MOMENTS THÉORIQUES RELATIFS A LA PHASE  $\alpha$

Paramètres		$a = 5,256 \text{ \AA}$			$c = 13,435 \text{ \AA}$		
Groupe d'espace		$P6_22$					
Atomes	Positions	x	y	z	Taux d'occupation	Second moment théorique ( $G^2$ )	Composition
Mg	(6i)	0,160	0,320	0	1		
Mg	(6f)	0,5	0	0,120	1		
Ni	(3d)	0,5	0	0,5	1		
Ni	(3b)	0	0	0,5	1		
1er cas	{ H (6f) H (6h)	0,5 0,283	0 0	0,183 0,5	0,13 0,16	0,76	$Mg_2NiH_{0,29}$
2 ème cas	H (12k)	0,48	0,29	0,51	0,13	0,49	$Mg_2NiH_{0,26}$
3 ème cas	{ H (12k) H (6j)	0,32 0,67	0,20 0,34	0,54 0,50	0,052 0,135	0,58	$Mg_2NiH_{0,24}$

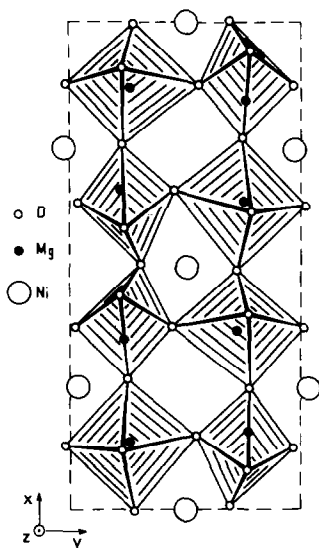


FIG. 7. Représentation d'un feuillet d'octaédres  $[MgD_6]$  de la variété monoclinique de  $Mg_2NiD_4$ .

Deux valeurs du second moment ( $0,76$  et  $0,58 G^2$ ) sont relativement voisines de la valeur expérimentale de  $0,7 \pm 0,1 G^2$ .

La première,  $0,76 G^2$ , est la plus proche mais elle correspond à des positions qui conduisent à une distance  $Mg-H$  assez courte de l'ordre de  $1 \text{ \AA}$ .

La seconde par contre,  $0,58 G^2$ , plus éloignée de la valeur expérimentale est relative à des positions des hydrogènes impliquant des distances  $Mg-H$  plus habituelles de l'ordre de  $1,6 \text{ \AA}$ .

On ne peut donc, compte tenu de l'ensemble des résultats, rejeter aucune de ces deux hypothèses. Les atomes d'hydrogène peuvent donc occuper soit les positions  $(6h)$  et  $(6f)$ , soit les positions  $(12k)$  et  $(6j)$ .

Bien qu'on ne puisse exclure la mobilité de l'hydrogène à haute température, celui-ci au voisinage de l'ambiante ne semble animé d'aucun mouvement (un tel mouvement eût pu être envisagé en raison de la faible occupation des sites disponibles).

## 2. Variété monoclinique de $Mg_2NiH_4$

La Fig. 7 représente un feuillet d'octaè-

dres  $[MgD_6]$  de la variété monoclinique de  $Mg_2NiD_4$ . La structure est constituée de feuillets d'octaédres de deutérium mettant en commun leurs sommets. Un tel assemblage d'octaédres correspond à un réseau type perovskite. Les atomes de Ni occupent les sites à coordinence 12. Le taux d'occupation des positions du deutérium est de  $\frac{2}{3}$ . Les positions affinées par diffraction neutronique sont regroupées au Tableau II, elles ont servi de base au calcul théorique du second moment du réseau rigide de  $Mg_2NiH_4$ . La valeur ainsi obtenue de  $11,5 G^2$  doit être comparée à la valeur expérimentale à basse température (réseau rigide) de  $14,6 G^2$ .

Les distances proton-proton les plus courantes sont, par ordre croissant,  $1,95$ ,  $2,22$ , et  $2,44 \text{ \AA}$ .

Une diminution de 1% des deux premières distances fait passer le second moment théorique de  $11,5$  à  $15 G^2$ . Les variations correspondantes des positions atomiques sont inférieures aux marges d'erreur avec lesquelles ont été déterminées les positions fixées par diffraction neutronique.

On peut donc considérer que les hypothèses retenues pour placer les atomes de deutérium sont respectées dans la localisation par RMN des atomes d'hydrogène.

L'affinement de la raie de résonance de l'hydrogène entre  $-30$  et  $200^\circ C$  traduit un mouvement thermiquement activé de diffusion des protons, que confirme également l'évolution du temps de relaxation spin-réseau à haute température (de  $80$  à  $200^\circ C$ ).

Les mécanismes de relaxation dans  $Mg_2NiH_4$ , comme dans beaucoup d'autres hydrures (8), ont une double origine:

—une relaxation d'origine dipolaire (temps de relaxation  $T_{1d}$ ) due à la diffusion des protons et une relaxation d'origine électronique (temps de relaxation  $T_{1e}$ ) due au couplage des spins nucléaires avec les électrons. Pour  $Mg_2NiH_4$  l'existence de liaisons  $Mg-H$  permet d'attribuer l'origine de

TABLEAU II

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES A LA VARIÉTÉ MONOCLINIQUE DE  $Mg_2NiH_4$ Paramètres  $a = 13.197 \text{ \AA}$   $b = 6.403 \text{ \AA}$   $C = 6.489 \text{ \AA}$   $\beta = 93.23^\circ$ Eléments de symétrie:  $(x,y,z) \rightarrow (x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}); (x + \frac{1}{2}, -y, z); (x, \frac{1}{2} - y, z + \frac{1}{2})$ 

Atome	x	y	z	Taux d'occupation
Ni(1)	0.2513(30)	0.4674(42)	0.0789(36)	1
Ni(2)	0.0	0.0	0.0	1
Mg(1)	0.1340(75)	0.2551(89)	0.3364(256)	1
Mg(2)	0.1586(67)	0.7804(111)	0.3634(79)	1
Mg(3)	0.3527(62)	0.2332(89)	0.2959(82)	1
Mg(4)	0.3786(53)	0.7319(116)	0.4343(164)	1
H(1)	0.1197(102)	0.2803(117)	0.0985(338)	$\frac{2}{3}$
H(2)	0.0804(71)	0.7327(150)	0.0320(164)	$\frac{2}{3}$
H(3)	0.4479(49)	0.3063(137)	0.1337(125)	$\frac{2}{3}$
H(4)	0.4130(75)	0.7304(111)	0.1433(260)	$\frac{2}{3}$
H(5)	0.0051(49)	0.6994(141)	0.2466(102)	$\frac{2}{3}$
H(6)	-0.0060(82)	0.2761(143)	0.3151(197)	$\frac{2}{3}$
H(7)	0.2733(73)	0.2543(120)	0.4209(143)	$\frac{2}{3}$
H(8)	0.2936(72)	0.7875(115)	0.4022(148)	$\frac{2}{3}$
H(9)	0.1319(92)	-0.0284(156)	0.2659(133)	$\frac{2}{3}$
H(10)	0.1538(46)	0.5512(162)	0.4379(82)	$\frac{2}{3}$
H(11)	0.3813(94)	0.0180(129)	0.2297(115)	$\frac{2}{3}$
H(12)	0.3864(35)	0.4430(114)	0.4879(87)	$\frac{2}{3}$

Distances H—H (Å): 1,95; 2,22; 2,44; 2,91; 2,97; 3,19; 3,33 . . .

ce couplage hyperfin aux électrons périphériques du nickel.

*Relaxation dipolaire.* La structure cristalline de la variété monoclinique de  $Mg_2NiH_4$  laisse apparaître un seul type de site pour les atomes d'hydrogène (qui n'est que partiellement occupé).

Il est logique de supposer un mécanisme de diffusion isotrope par sauts non corrélés entre sites occupés et sites lacunaires. Dans ces conditions le modèle de B.P.P. a été utilisé pour suivre quantitativement la relaxation dipolaire. Les fonctions de corrélation réduites de l'hydrogène ont une allure exponentielle, leur transformée de Fourier, qui représente la densité spectrale, peut s'écrire

$$J(\omega) = \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2}$$

où  $\omega$  et  $\tau$  sont la pulsation de Larmor et le temps de corrélation du proton.

Si on pose  $y = \tau/1 + \omega^2\tau_c^2$ , l'expression de  $T_{id}^{-1}$  s'écrit

$$\begin{aligned} T_{id}^{-1} = & \frac{2}{3}C_H[y(\omega) + 4y(2\omega)]\Sigma HH \\ & + \frac{2}{3}C_{Ni}[\frac{1}{3}y(\omega - \omega_{Ni}) + y(\omega) \\ & \quad + 2y(\omega + \omega_{Ni})]\Sigma HNi \\ & + \frac{2}{3}C_{Mg}[\frac{1}{3}y(\omega - \omega_{Mg}) + y(\omega) \\ & \quad + 2y(\omega + \omega_{Mg})]\Sigma HMg \end{aligned}$$

$\Sigma HH$ ,  $\Sigma HNi$ , et  $\Sigma HMg$  représentent les sommations  $\Sigma r^{-6}$  ( $r$  = distance interatomique) relatives aux distances proton-proton, proton-nickel, et proton-magnésium. Nous avons choisi pour origine la position d'un atome d'hydrogène. D'autre part:

$$C_i = \gamma_i^2 \hbar^2 I_i(I_i + 1) \quad (i = H, Ni, \text{ et } Mg)$$



où  $I_i$  est le spin nucléaire du noyau considéré et  $\gamma_i = \omega_i/H_0$  son rapport gyromagnétique ( $H_0$  est le champ de résonance,  $\omega_i$  la pulsation de Larmor du noyau  $i$ ).

En tenant compte des taux isotopiques des noyaux résonants, les rapports  $C_{Mg}/C_H$  et  $C_{Ni}/C_H$  sont, respectivement,  $2 \times 10^{-4}$  et  $1,25 \times 10^{-4}$ . La contribution correspondante des noyaux de magnésium et de nickel peut être négligée devant les interactions proton-proton. Il vient alors:

$$T_{1d}^{-1} = \frac{2}{5} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) [(\omega) + 4y(2\omega)] \Sigma r^{-6} \quad (1)$$

Si on tient compte de l'expression de Van Vleck pour le second moment  $M_{2th}$  (en G<sup>2</sup>) et du fait que dans le domaine de température exploré  $\omega\tau_c \gg 1$ ,  $T_{1d}$  peut s'écrire finalement:

$$T_{1d}^{-1} = \frac{4}{3} \gamma^2 M_2 \frac{1}{\omega^2 \tau_c} \quad (2)$$

*Relaxation électronique.* La structure électronique de l'hydrure (liaison métal-hydrogène) influe sur le système de spins nucléaires par l'intermédiaire des champs hyperfins dus aux protons. Pour l'hydrogène l'importance de ces champs hyperfins est du même ordre de grandeur que les champs démagnétisants associés à la susceptibilité de l'échantillon (8). La variation dans le temps des composantes transverses de ces champs hyperfins entraîne un mécanisme de relaxation et ajoute une contribution ( $T_{1e}^{-1}$ ) des électrons de conduction à la relaxation spin-réseau. Cette relaxation électronique obéit à la loi de Korringa:

$$T_{1e}T = K \quad (3)$$

où  $T$  est la température absolue et  $K$  une constante liée à la structure électronique de l'hydrure.

Le temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  suit alors dans le domaine thermique considéré une relation

$$T_1^{-1} = T_{1d}^{-1} + T_{1e}^{-1} \quad (4)$$

L'allure de la courbe de variation de  $T_1^{-1}$  en fonction de  $10^3 T^{-1}$  montre clairement qu'à basse température (en dessous de  $-20^\circ\text{C}$ )  $T_{1d}^{-1}$  est tout à fait négligeable devant  $T_{1e}^{-1}$ : les mouvements de diffusion sont trop lents pour contribuer efficacement à la relaxation nucléaire.

Le fait que  $T_1$  soit indépendant dans ce domaine de température de la fréquence de résonance confirme que la relaxation est due à une interaction hyperfine.

On peut alors estimer à basse température la valeur de  $K$  à 833 sK environ. La variation thermique de  $T_{1d}^{-1}$ , obtenue par différence en enlevant pour chaque valeur de  $T_1^{-1}$  la contribution de  $T_{1e}^{-1}$ , est donnée à la Fig. 6 (droite a).

On observe une variation linéaire du logarithme de  $T_{1d}^{-1}$  en fonction de l'inverse de la température absolue. On en déduit l'énergie d'activation pour le phénomène de diffusion:  $E_A = 0,48$  eV (soit 11 kcal mole<sup>-1</sup>).

De la relation [2] peut se déduire la valeur du temps de corrélation du proton:

$$\tau_c = \frac{4}{3} \gamma^2 \frac{M_2}{\omega^2} T_{1d}$$

soit en tenant compte des valeurs de  $M_2(14,6 \text{ G}^2)$  et de  $\nu\left(\frac{\omega}{2\pi} = 21 \text{ MHz}\right)$ :

$$\tau_c = 8,00 \times 10^{-7} T_{1d}$$

Comme nous l'avons vu ci-dessus, le comportement de  $\tau_c$  est activé, il suit une loi d'Arrhénius:

$$\tau_c = \tau_\infty \exp(E_A/kT)$$

L'expression analytique finale s'écrit alors:

$$\tau_c = 8,85 \times 10^{-14} \exp\left(\frac{5571}{T}\right)$$

Le temps de corrélation du proton représente la durée du séjour moyenne de ce dernier dans un site, le temps de saut d'un site à l'autre pouvant être négligé. Puis-

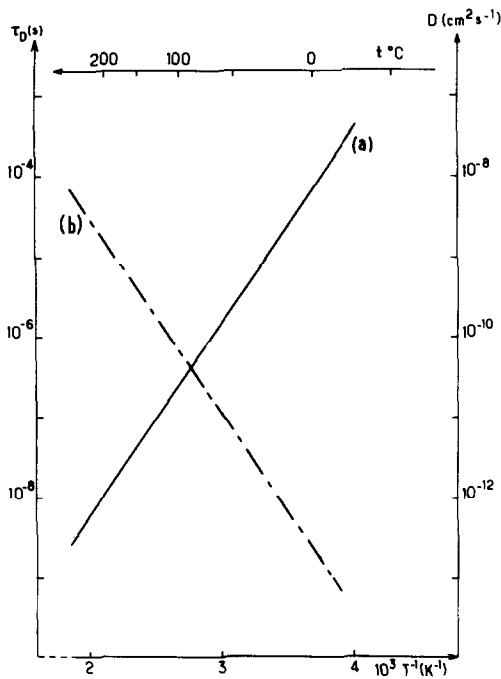


FIG. 8. (a) Variation thermique du temps de diffusion  $\tau_D$  du proton dans la variété monoclinique de  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ . (b) Variation thermique du coefficient de diffusion  $D$  du proton. (a) et (b) sont tracés avec des échelles semi-logarithmiques.

qu'on a supposé que seules intervenaient les interactions dipolaires H-H, le temps de diffusion  $\tau_D$  du proton peut être évalué simplement comme le double de son temps de corrélation:

$$\tau_D = 17,7 \times 10^{-14} \exp\left(\frac{5571}{T}\right)$$

La Fig. 8a représente, en coordonnées semi-logarithmiques, la variation thermique de  $\tau_D$  dans le domaine de température exploré.

Les sites disponibles les plus proches permettant d'accueillir un proton sont à des distances de 1,95 et de 2,22 Å (voir données cristallographiques au Tableau II). En prenant une valeur moyenne  $\langle l \rangle$  de 2,10 Å comme longueur de saut, on peut déterminer

le coefficient d'auto-diffusion  $D$  de l'hydrogène grâce à la relation:

$$D = \frac{1}{6} \frac{\langle l^2 \rangle}{\tau_D}$$

valable pour une diffusion isotrope à trois dimensions:

$$D = 4,15 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{5571}{T}\right)$$

La variation thermique de  $D$  est jointe à celle de  $\tau_D$  à la Fig. 8b.

La diffusion des protons dans  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  monoclinique requiert donc une énergie d'activation relativement élevée de 0,48 eV. A 245°C, température de la transition monoclinique  $\rightarrow$  cubique, la durée de séjour obtenue par extrapolation d'un proton dans un site n'est plus que de l'ordre de  $10^{-9}$  sec et le coefficient d'autodiffusion atteint la valeur  $D = 8,9 \times 10^{-9} \text{ cm}^2\text{sec}^{-1}$ . Cette forte mobilité peut expliquer le réarrangement protonique s'accompagnant d'une augmentation de symétrie qui se produit à cette température. Le phénomène diffusif observé constitue la première étape de la désorption qui débute vers 250°C.

Des mesures thermodynamiques ont permis d'évaluer l'enthalpie de déshydrogénation, qui est de 15 kcal par mole d'hydrogène, soit pour 1 mole de  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ : 30 kcal (2 mole d'hydrogène libérées). Le phénomène de diffusion de l'hydrogène au sein du matériau, qui précède la désorption, compterait donc pour un tiers environ du bilan énergétique.

## Références

1. J. J. REILLY AND R. H. WISWALL, *Inorg. Chem.* **7**, 11, 2254 (1968).
2. J. P. DARNAUDERY, M. PEZAT, B. DARRIET, AND P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.* **16**, 1237 (1981).
3. J. L. SOUBEYROUX, A. MIKOU, D. FRUCHART, B. DARRIET, ET M. PEZAT, communication privée.

4. F. STUCKI, AND L. SCHLAPBACH, *J. Less-Common Met.* **74**, 143 (1980).
5. J. SÉNÉGAS, M. PEZAT, J. P. DARNAUDERY, AND B. DARRIET, *J. Phys. Chem. Solids* **42**, 29 (1981).
6. J. M. VAN VLECK, *Phys. Res.* **74**, 1168 (1948).
7. N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL, AND R. V. POUND, *Phys. Res.* **73**, 679 (1948).
8. E. P. G. ALEFELD, AND J. VÖLKL, "Hydrogen in Metals," *Topics in Applied Physics*, Vol. 28, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 1978.