

IRP

université paris - sud
INSTITUT DE PHYSIQUE NUCLEAIRE
BP. N° 1 91406 - ORSAY TEL. 941.51.10
laboratoire associé à l'IN2 P3

**NOUVELLES PROPRIÉTÉS DU
TETRABROMURE DE THORIUM**

**M. GENET, R. CARLIER, M. HUSSONNOIS,
J.C. KRUPA, P. DELAMOYE et R. GUILLAUMONT**

IPNO-RC-77-13

NOUVELLES PROPRIETES DU TETRABROMURE DE THORIUM

M. Genet, R. Carlier^{*}, M. Hussonnois,
J.C. Krupa, P. Delamoye et R. Guillaumont

Institut de Physique Nucléaire, Laboratoire de
Radiochimie B.P. n° 1, 91406 Orsay

^{*}Institut du Radium, Laboratoire Curie, 11, rue P. et M. Curie,
75005 Paris pour les parties 1 et 2.

Les expériences portant sur la synthèse et l'étude des propriétés de luminescence de ThBr_4 ont débuté en 1971 à l'Institut du Radium de Paris au cours de la thèse de R. Carlier. Elles ont ensuite été étendues à l'aspect nucléaire et spectrochimique de ThBr_4 à l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay, dans le Laboratoire de Radiochimie dirigé par MM. les Professeurs Bouissières et Guillaumont.

Ces recherches, par leur aspect diversifié, nous ont conduits à entrer en collaboration avec différentes équipes de divers laboratoires extérieurs à l'I.P.N., parmi lesquels :

- Laboratoire de biophysique, Fondation Curie-Institut du Radium (MM. Duquesne, Klein ; Mme Tatischeff).
- Laboratoire Aimé Cotton (Madame Couture)
- Cyclotron de Saclay : C.E.N.S. (M. Poussard)
- Service du Cyclotron d'Orléans (MM. Muxart, Vernois)
- Laboratoire de Chimie-Physique (Mlle Cauchois)
- Service Hospitalier Frédéric Joliot, Hôpital d'Orsay (M. Kellershohn)
- Laboratoire de Luminescence II (MM. Mattler, Parrot)
- Laboratoire des Terres rares (M. Caro)
- Lawrence Berkeley Laboratory (MM. Conway, Edelstein)
- Chemistry Division AERE Harwell (D. Brown)
- Laboratoire de Physique Cristalline (M. Chapelle)
- Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline (M. Mathieu) et les Sociétés Jobin Yvon et Fica.

Que chacun trouve ici l'expression de nos remerciements.

Nous tenons également à remercier bien vivement de leur collaboration l'ensemble des services techniques et les équipes de l'accélérateur "Alice" de l'Institut de Physique Nucléaire.

Ces travaux trouvent actuellement leur extension dans l'étude des propriétés semblables des centres halogénures de thorium. Ainsi, des monocristaux de ThCl_4 purs et dopés viennent d'être obtenus et sont prêts à être soumis aux mesures.

INTRODUCTION

TETRABROMURE DE THORIUM - RAPPEL DES DONNEES DE LA LITTERATURE.

Le tétrabromure de thorium a été synthétisé pour la première fois en 1882 par Nilson (1) et préparé anhydre par Troost et Ouvrard (2) en faisant réagir la vapeur de brome sur un mélange de thorium et de carbone. Ensuite, de nombreuses synthèses ont été proposées, elles sont récapitulées dans la référence (3). L'examen des différentes méthodes utilisées montre que la préparation la plus efficace pour obtenir des quantités appréciables de ThBr_4 lorsqu'on dispose de thorium métallique, est de faire réagir les corps simples, ce qui nécessite des températures de l'ordre ou supérieures à 700°C . Selon les conditions expérimentales, ThBr_4 peut être purifié par sublimation dans le vide vers 550°C , ou à plus haute température sous pression d'une atmosphère inerte contenant des traces de brome.

La plupart des données de la littérature concernant les propriétés et la réactivité de ThBr_4 (4) (5) (6) doivent être utilisées de façon critique car beaucoup n'ont pas été reproduites et la pureté des échantillons soumis aux mesures est rarement indiquée. Nous rappelons ci-dessous les propriétés essentielles, la plupart ayant déjà été décrites dans ces références. Nous les compléterons ultérieurement au fur et à mesure de nos observations.

i - Propriétés physiques.

C'est en 1950 que d'Eye détermine la structure cristalline (isomorphe de ThCl_4) de la forme dite β : quadratique centrée $a = 8,945\text{\AA}$, $c = 7,930\text{\AA}$ ($D_{4h}^{19}-I_4/\text{amd}$) qui fond à 679°C (7). Les données cristallographiques ont été améliorées par plusieurs auteurs (8). Les projections de la maille élémentaires sur les plans 001 et 010 ou 100 sont données sur la figure 1. La densité calculée est égale à 5,76, celle mesurée à 5,70.

La tension de vapeur mesurée par Fischer obéit aux lois suivantes :

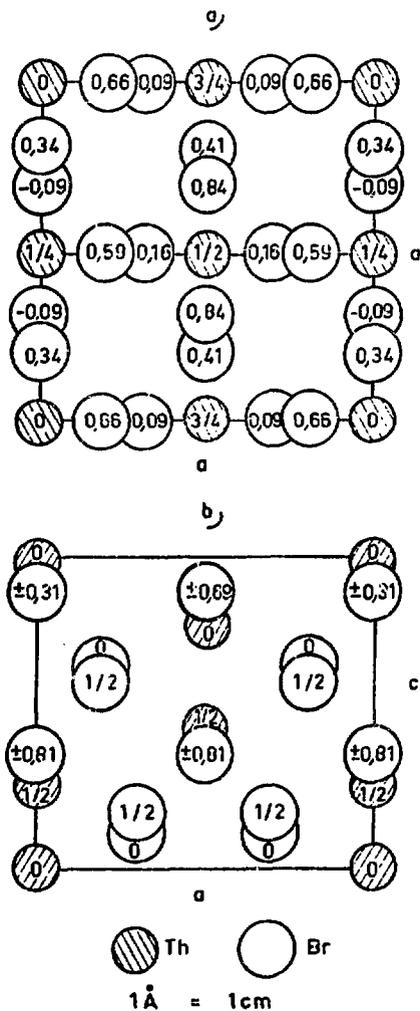


Figure 1 - Projections de la structure de ThBr_4 ($I_{41}/amd - D_{4h}^{19}$)
 $a = 8,931 \text{ \AA}$, $c = 7,963 \text{ \AA}$.

a) sur le plan 001 ; b) sur le plan 010.
 Les positions des ions sont indiquées en fraction de c (1)
 ou de a (2). La symétrie du site de Th^{4+} est $42m$ (D_{2d}).
 Celle de Br^- est m . On remarque que chaque Th est entouré
 de 8 Br, situés à des distances différentes: 4 sont à 2,46 Å,
 et 4 à 3,11. Les positions des 4 Th et 16 Br équivalents sont
 données dans les tables de cristallographie avec $u = 0,311$ et
 $v = 0,911$.

$$\log p \text{ (mm)} = - \frac{44000}{4,57T} + 11,73$$

$$\log p \text{ (mm)} = - \frac{34500}{4,57T} + 9,56$$

respectivement au-dessus et en dessous du point de fusion. On en déduit pour la chaleur de fusion : $\Delta H_f^\circ = 9,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Les données peuvent être présentées différemment en faisant apparaître les variations d'enthalpie libre (6).

La forme présumée $\alpha \text{ ThBr}_4$ orthorhombique $a = 13,610$, $b = 12,050$, $c = 7,821$ décrite par Scaife (9) n'a pas été reproduite par Brown (7). Elle apparaîtrait en chauffant $\beta \text{ ThBr}_4$ à 330°C pendant plusieurs heures ou après plusieurs semaines à température ambiante. Récemment, Mason et coll. (10) ont donné pour $\alpha \text{ ThBr}_4$ la structure quadratique centrée $a = 6,737$, $c = 13,601$ et le groupe d'espace $I_{41/a}$ (d calculées, 94-mesurées, 84). Ils obtiennent cette phase par refroidissement lent de $\beta \text{ ThBr}_4$ (2°C/mm), par recuit à $350\text{-}400^\circ\text{C}$ pendant plusieurs heures, ou par condensation de la vapeur à une température inférieure à celle pour laquelle $\beta \text{ ThBr}_4$ apparaît.

Aucune donnée ne concerne le diagramme de phase de ThBr_4 , ni ses propriétés optiques.

Des valeurs de C_p , ΔG_f° et ΔH_f° ont été calculées (8).

2 - Propriétés chimiques

La propriété qui domine la physionomie chimique de ThBr_4 est sa forte hygroscopicité. La tendance qu'il a à réagir avec l'eau liquide ou vapeur à température ambiante, est telle qu'on doit le manipuler dans une atmosphère contenant moins de 5ppm d'eau pour éviter tout risque d'altération. Cette extrême sensibilité peut expliquer les observations contradictoires rapportées dans la littérature.

La chaleur de dissolution dans l'eau est de $70,19 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ et sa solubilité est importante en raison de la faible hydrolyse de l'ion aqua de Th^{4+} . L'enthalpie standard de formation de $\text{Th}_{\text{aq}}^{4+}$ est égale à $-230,8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Plusieurs hydrates ont été décrits à 7,8, 10 et 12 H_2O .

ThBr_4 est aussi soluble dans NH_3 et les solvants possédant un atome d'azote ou d'oxygène donneur ($\text{C}=\text{O}$, $\text{P}=\text{O}$, $\text{S}=\text{O}$). Il forme des complexes d'addition dont les stœchiométries de certains ont été déterminées. Une fréquence de vibration $\text{Th}-\text{Br}$ se situe vers $180-190 \text{ cm}^{-1}$ comme dans le groupement ThBr_6^{2-} .

Enfin, ThBr_4 réagit au rouge avec O_2 , H_2S , H_2Se , à chaud avec Cl_2 et à température ordinaire avec F_2 . Fondu, il attaque la porcelaine et le quartz.

Signalons pour terminer que deux préparations de ThBr_3 ont été décrites, mais elles n'ont pas été reproduites. Il s'agit de l'union directe des éléments en quantité convenable à $420-580^\circ\text{C}$ (11) ou de la réduction de ThBr_4 par H_2 à 360° (12), ThBr_3 dismuterait à 600° vers la formation de tétra et dibromure.

3- Éléments en filiation radioactive dans le thorium métallique et ses composés.

Les isotopes de thorium de longues périodes existant à l'état naturel sont : ^{232}Th , ^{228}Th et ^{230}Th . Le premier génère la famille $4n$ à laquelle appartient ^{228}Th , alors que ^{230}Th est en filiation avec ^{238}U (famille $4n+2$). Tous les minerais de thorium renfermant des traces d'uranium, on retrouve dans le thorium métallique, ou les composés de cet élément, essentiellement ces trois isotopes. Seule, l'abondance de ^{230}Th est variable, elle dépend de l'origine du minerai.

Les nucléides de la famille $4n$ et ceux de la famille $4n+2$ en filiation avec ^{230}Th sont indiqués sur la figure 2. Même lorsque l'élaboration du thorium métallique conduit à un produit chimiquement et radiochimiquement pur, on voit que très rapidement (30 jours) on retrouvera en équilibre dans le métal ^{224}Ra et ses descendants. En revanche, ^{228}Ra et ^{226}Ra (et leurs fils), respectivement en filiation avec ^{232}Th et ^{230}Th , ne sont générés qu'en quantité négligeable eu égard aux périodes de ces isotopes de thorium. La variation de l'activité de ^{228}Th en fonction du temps à partir de l'instant de la préparation de thorium exempt de ^{230}Th est reportée sur la figure 3a. On voit sur la figure 3b comment varie l'activité alpha totale du thorium et de ses descendants.

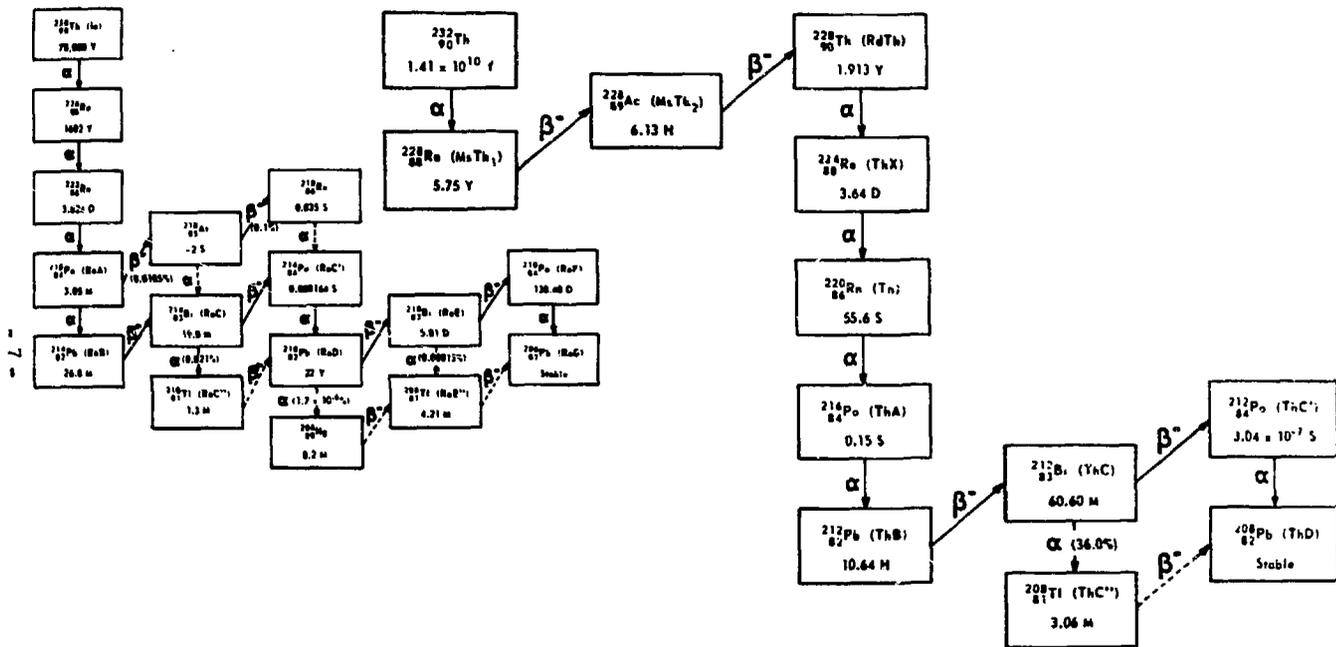


Figure 2 - Famille radioactive $4n(^{232}\text{Th})$ et radioéléments en filiation avec ^{230}Th (famille $4n+2$).

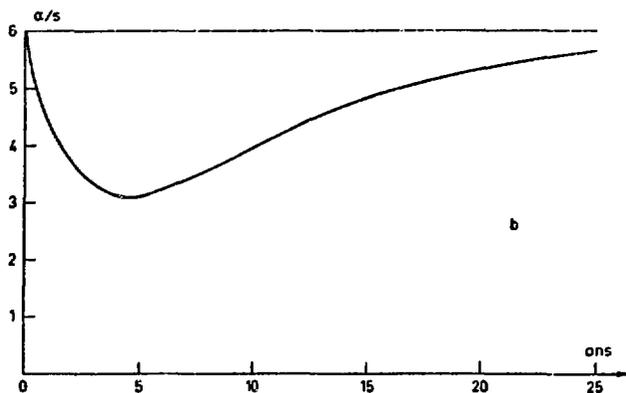
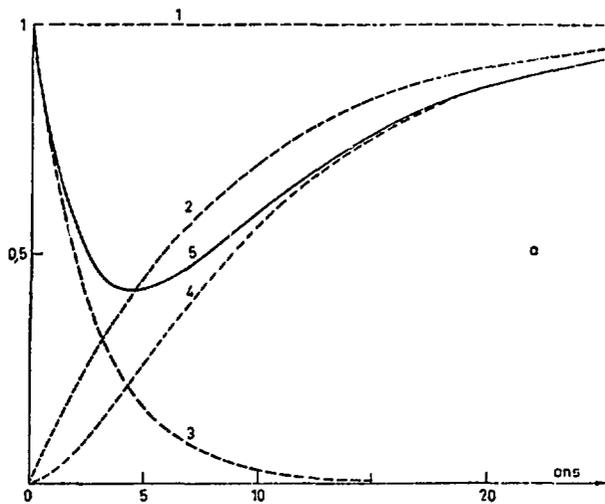


Figure 3 - a) Evolution de l'activité alpha du ^{228}Th après une séparation au temps $t = 0$ de la fraction radium.
 Courbe 1 - Evolution de l'activité de ^{232}Th (prise arbitrairement égale à 1).
 Courbe 2 - Croissance de l'activité de ^{228}Ra .
 Courbe 3 - Décroissance de l'activité de ^{228}Th présent au moment de la séparation.
 Courbe 4 - Croissance de l'activité de ^{228}Th par l'intermédiaire de ^{228}Ra .
 Courbe 5 - Evolution réelle de l'activité de ^{228}Th en fonction du temps.
 b) Evolution de l'activité alpha totale du thorium et de ses descendants pour une activité de ^{232}Th prise arbitrairement égale à 1.

PREMIERE PARTIE

SYNTHESE ET NOUVELLES PROPRIETES DE ThBr_4 .

1) Découverte de la luminescence et de la radioluminescence de ThBr_4 .

C'est la radioluminescence (émission de lumière par excitation avec des rayonnements d'origine nucléaire) qui a été découverte en 1970 à la faveur d'expériences portant sur le degré d'oxydation de ^{233}Pa produit selon le processus $^{232}\text{Th}(n,\gamma)^{233}\text{Th} \xrightarrow{\beta^-} ^{233}\text{Pa}$ dans les halogénures de thorium ThX_4 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Au défournement du réacteur nucléaire, les échantillons de ThBr_4 microcristallins, scellés sous vide dans du quartz, étaient les seuls à émettre une lumière, visible à l'oeil, bleu-violet dont l'intensité évoluait. Lors de l'irradiation, outre ^{233}Pa (27j), les isotopes de brome : $^{80\text{m}}\text{Br}$ (17.6mn), ^{80}Br (4,3h) et ^{82}Br (36h) sont aussi formés et ce sont, comme on le verra ultérieurement, les rayonnements émis par les nucléides à l'intérieur de ThBr_4 qui étaient à l'origine de la lumière émise. L'irradiation de ThBr_4 par des rayonnements UV conduisait aussi à l'émission de la même lumière. Dès lors, la luminescence des échantillons de ThBr_4 examinés ne faisait plus de doute. Par la suite, ces propriétés ont été confirmées pour tous les échantillons, quel que soit leur état (poudre, état microcristallin ou monocristal) que nous avons synthétisés ou qui ont été produits dans d'autres laboratoires : "K and K" ou Harwell. ThBr_4 fluoresce aussi lorsqu'après avoir été liquéfié, on le laisse se solidifier, ou bien en suspension dans un milieu organique comme l'hexane. Une solution de ThBr_4 dans le butylacétate, en revanche, ne fluoresce plus.

On verra par la suite que cette découverte est liée à la pureté du tétra-bromure que nous avons produit. En effet, si ThBr_4 contient des impuretés (par exemple 1% d'uranium) il ne fluoresce plus. Par ailleurs, nous avons aussi découvert depuis que ThCl_4 , très pur, est aussi un matériau fluorescent bleu pâle.

Une fluorescence bleu foncé a été signalée par Hartinger et al. (13), mais sans référence à l'échantillon examiné. Le tétrachlorure que nous utilisons à l'époque n'était probablement pas pur.

2) Synthèse de ThBr_4 à l'échelle du kilogramme.

Les perspectives qu'ouvrait la découverte de la luminescence de ThBr_4 , tant en recherche fondamentale qu'appliquée, nous ont conduits très rapidement à mettre au point la synthèse de ce matériau à l'échelle du kilogramme car le produit du commerce, livré par "K et K", a un aspect grisâtre, et il s'est avéré difficile de vouloir le purifier. Actuellement, nous produisons ThBr_4 par attaque de thorium métallique de qualité nucléaire (stock acheté au Bouchet-CEA, de provenance anglaise, âgé d'environ 25 ans), par des vapeurs de brome à 900°C en système fermé à deux points froids (figure 4). La partie du réacteur qui traverse le four est en quartz. Le thorium est suspendu dans l'enceinte à l'aide d'un panier en laine de carbone, fait au crochet. Celui-ci assure à la fois la tenue mécanique à haute température du thorium métallique fritté et également une porosité suffisante pour que les vapeurs de ThBr_4 puissent le traverser et venir cristalliser dans la partie froide inférieure de l'appareil de synthèse. La suite des opérations est la suivante :

- a) dégazage du brome,
- b) mise sous vide secondaire de l'enceinte contenant $\sim 600\text{g}$ de thorium (cylindre 10cm , $\varnothing 2,5\text{cm}$),
- c) chauffage progressif du four jusqu'à 900°C , tout en continuant à faire le vide,
- c) isolement de l'enceinte,
- e) admission des vapeurs de brome sous leur tension de vapeur à 25°C , c'est-à-dire environ 200mm Hg .

La réaction est instantanée. ThBr_4 apparaît d'abord à l'état pulvérulent et tombe au fond de l'enceinte ($\sim 100\text{g}$). Ce phénomène dure quelques heures. La consommation de brome indique cependant que la réaction se poursuit. L'arrêt de la floculation de ThBr_4 est due à la formation sous le panier de carbone d'un anneau de ThBr_4 polycristallin ($\sim 1,2\text{kg}$) qui obstrue le manchon de récupération en quartz. La réaction dure environ 36 heures.

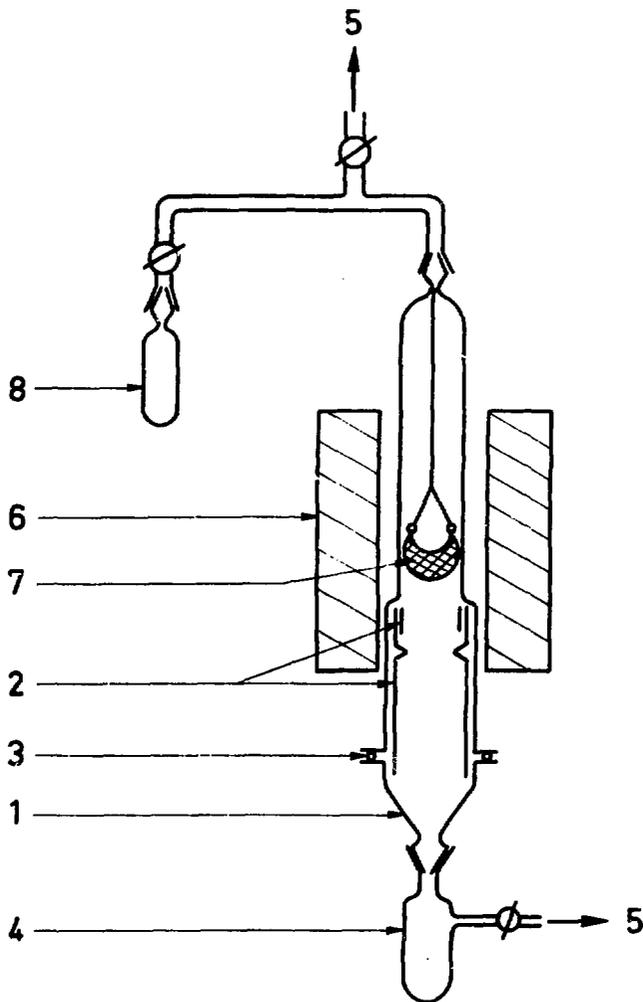


Figure 4. - Schéma de l'appareil de production de ThBr_4 à l'échelle du kilogramme.

1) Tube de silice (1 m. \varnothing 8 cm). 2) Double manchon en silice permettant de récupérer ThBr_4 polycristallin. 3) Joint torique étanche. 4) Ampoule en pyrex pour récupérer ThBr_4 pulvérulent. 5) Vers banc à vide. 6) Four. 7) Panier en carbone pour mettre le thorium métallique. 8) Ampoule en pyrex contenant Br_2 liquide.

La récupération de ThBr_4 polycristallin, le seul utilisé par la suite, est réalisée le plus rapidement possible pour éviter une hydrolyse marquée. Pour cela le tube intérieur est désolidarisé de l'enceinte, puis rapidement transféré dans une enceinte à atmosphère contrôlée ($<5\text{ppm}$ d'eau). (Annexe A₁).

Après la réaction, il reste dans le panier de carbone une masse noire friable, non encore identifiée. En outre, le panier et le tube de quartz présentent des radioactivités dues aux radionucléides présents dans le thorium métallique et qui sont séparés chimiquement lors de la synthèse. Ces séparations dépendent de la volatilité des bromures des éléments, de leur réactivité vis-à-vis du carbone et de la migration du radon.

Par spectrométrie γ , nous avons vérifié que l'activité du creuset de carbone, plusieurs jours après la synthèse, était celle de ^{228}Ac , donc, compte tenu de sa période, due à la présence de ^{228}Ra . Celui-ci est très solidement fixé sur le carbone car des essais de décontamination par l'eau ou HCl sont restés sans effet. Cette fixation est confirmée par l'évolution de l'activité α du ^{228}Th d'un monocristal suivant la courbe de la figure 3a. Sans doute, les éléments dont les bromures sont plus volatils : Po , Pb , Bi , Tl , vont se déposer dans les parties froides du tube. Enfin, ^{220}Rn , qui s'échappe au moment de la synthèse du site de réaction vers les parties froides, donne ensuite naissance à son dépôt actif. Un bilan exact de la répartition de la radioactivité est très délicat.

Le rendement de la réaction est environ de 90%.

L'examen de la masse polycristalline de ThBr_4 révèle l'existence de monocristaux pouvant atteindre 1mm^3 . Leur analyse par spectrométrie de masse à étincelle conduit aux résultats suivants : Tableau 1.

L'irradiation aux U.V. ($\lambda=2537\text{\AA}$) de la masse polycristalline fait apparaître sur la partie périphérique qui était en contact du tube de quartz, des zones qui fluorescent d'une couleur rouge intense. Nous avons supposé que le composé responsable de cette fluorescence pouvait être : ThSiO_4 ou ThOBr_2 ou αThBr_4 ou ThBr_4 dopé par une impureté (Eu , Sm ou autre). Les expériences annexes effectuées jusqu'à aujourd'hui n'ont pas permis de conclure.

TABLEAU 1

Analyse par spectrométrie de masse à étincelle de ThBr_4 . ThBr_4 a été dissout dans H_2O tridistillée, contenu dans un creuset de platine, l'hydroxyde précipité, puis calciné. ThO_2 a été mélangé à du carbone pur pour constituer les mini-électrodes soumises à analyse. Valeurs exprimées en ppm par rapport à ThO_2 .

<u>Al</u>	<u>B</u>	<u>Ca</u>	<u>Ce</u>	<u>Cl</u>	<u>Co</u>	<u>Cr</u>	<u>Cu</u>	<u>F</u>	<u>Fe</u>	<u>K</u>	<u>Mn</u>
12	0,6	5	0,5	3	0,05	1	3	4	13	0,7	2
<u>Na</u>	<u>Nd</u>	<u>P</u>	<u>Pb</u>	<u>Pt</u>	<u>Pr</u>	<u>S</u>	<u>Si</u>	<u>Ti</u>	<u>V</u>	<u>Zn</u>	<u>La</u>
0,3	0,4	0,1	0,5	2	0,05	3	(500)	0,15	0,15	2	0,1
<u>Ni</u>											
1,5											

Autres éléments : < 0,05.
 Br : non dosable par cette méthode.

Les spectres de diffraction de rayons X que nous avons relevés montrent que l'on a toujours affaire à la forme haute température.

Nous avons abordé la détermination du diagramme de phase de ThBr_4 et tracé des courbes de type "analyse thermique différentielle". Pour cela, quelques grammes de ThBr_4 ont été maintenus sous atmosphère d'argon à pression sensiblement constante (jusqu'à 300mm Hg), puis soumis à de lentes montées en température. Les changements de phase étaient repérés en mesurant la température de l'échantillon. Le point triple de ThBr_4 se situe vers 700°C , 30mm Hg, comme on peut le voir sur la figure 5. Au refroidissement on constate un retard marqué à la solidification de ThBr_4 . Ces mesures, bien que peu précises, montrent que ThBr_4 présente un phénomène de surfusion assez important (figure 5) et ce point est important pour définir les conditions de croissance de monocristaux.

3) Croissance et façonnage de monocristaux.

La méthode retenue, après divers essais, notamment par transfert en phase gazeuse, est celle de Bridgman. Pour éviter la surfusion de ThBr_4 , les ampoules de quartz de différentes tailles et formes (figure 6) comportent un doigt d'amorce de cristallisation. Les ampoules sont remplies, sous atmosphère d'argon à moins de 5ppm d'eau, aux trois quarts de ThBr_4 polycristallin, mises sous vide secondaire et scellées. On les descend ensuite à vitesse lente (1 à 2cm/24heures) dans un four caloduc, dont la partie isotherme de 30cm est portée à $750\pm 1^\circ\text{C}$. Elle chute à la température ambiante suivant un gradient d'environ $100^\circ\text{C}/\text{cm}$ (figure 7). Des fours classiques à résistance sont également utilisés avec des gradients de $50^\circ\text{C}/\text{cm}$.

Au cours de la cristallisation, la masse en fusion de ThBr_4 rejette en surface un produit noir représentant de l'ordre du pourcent en poids du ThBr_4 initial. D'ailleurs, si on reprend après fusion la partie pure de ThBr_4 , et que l'on effectue dans une nouvelle ampoule la même expérience, le produit noir apparaît également. Il n'est pas fluorescent. Sa nature n'est pas identifiée.

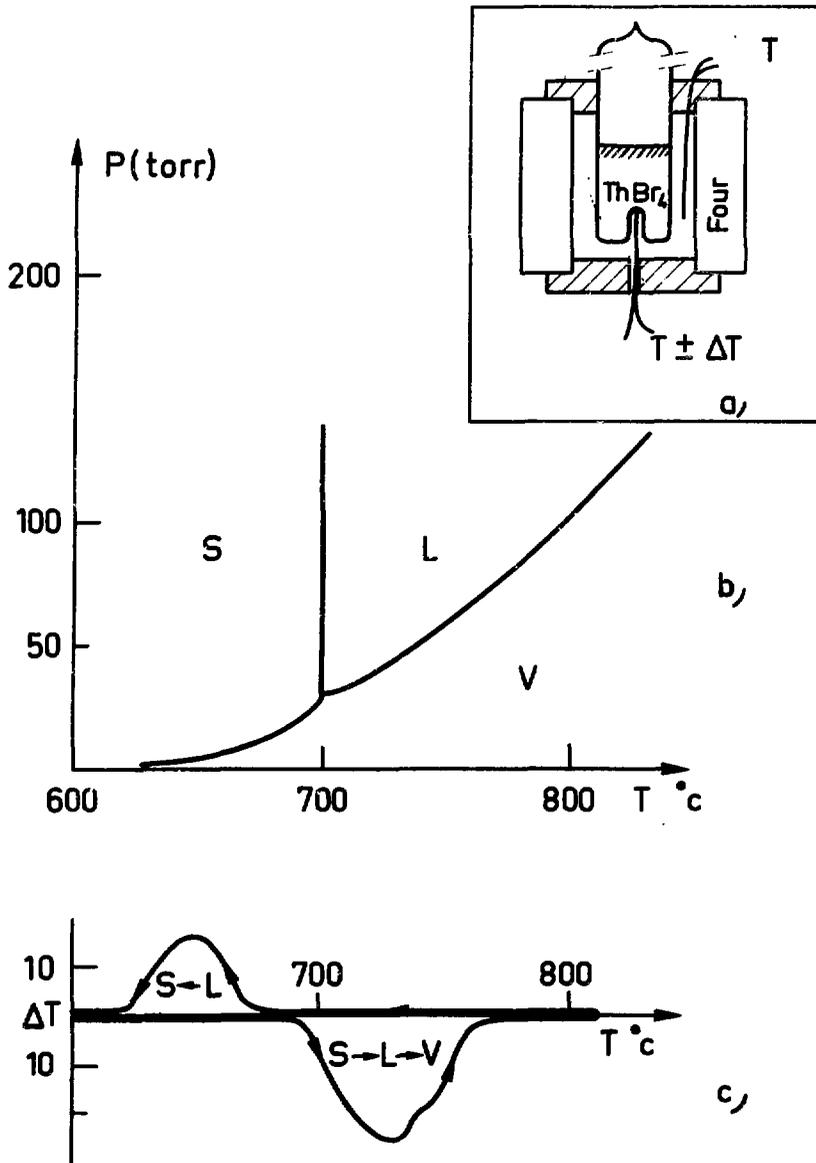


Figure 5 - a) Montage expérimental. b) Ebauche du diagramme de phase de ThBr_4 . c) Mise en évidence de la surfusion : ΔT est la différence entre la température du four et celle de l'échantillon.

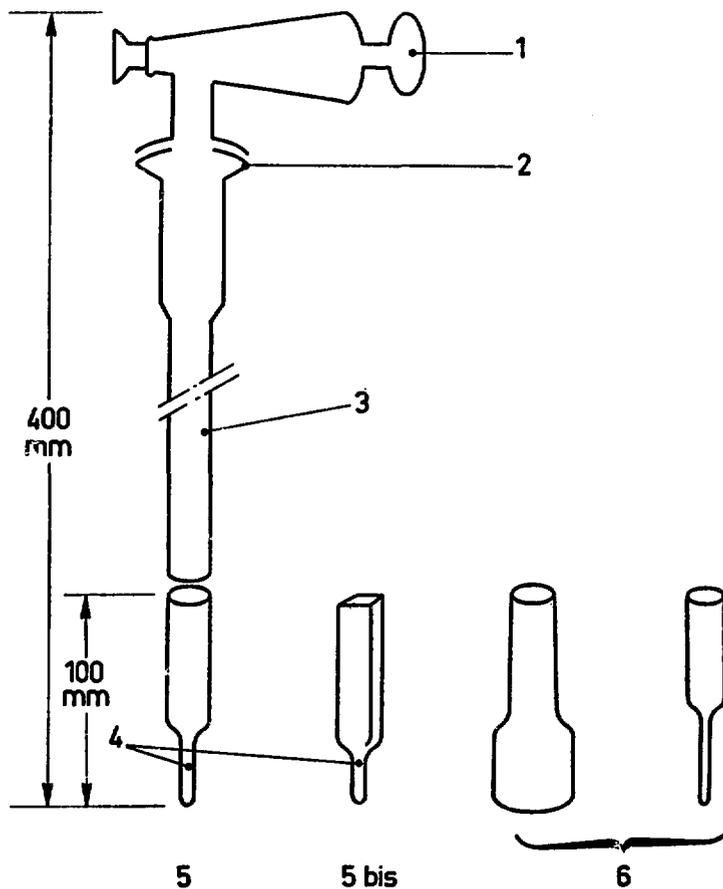


Figure 6 - Schéma des ampoules de quartz utilisées pour la fabrication de monocristaux.

- 1 - Raccord de mise sous vide.
- 2 - Rodage sphérique en silice (21 x 15 mm).
- 3 - Tube de silice 8 x 12 mm.
- 4 - Tube de silice 3 x 4 mm.
- 5 et 5 bis - Ampoule de cristallisation de section cylindrique (8 x 12 mm ou 20 x 24 mm) ou carrée (7 x 7 mm ou 10 x 10 mm).
- 6 - Ampoule porte-échantillon (10 x 20 mm) vue de face et de profil (épaisseur 1 à 2 mm).

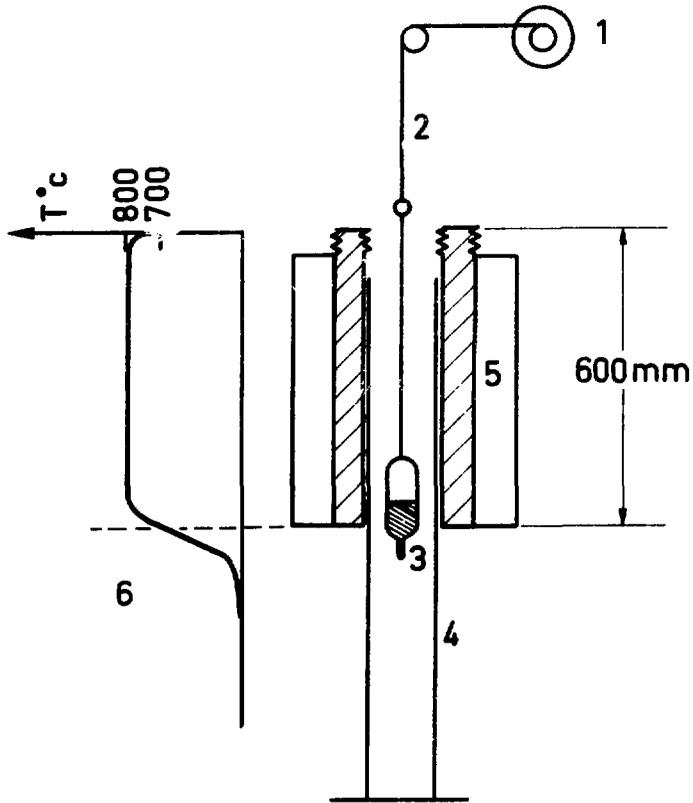


Figure 7 - Schéma d'une installation utilisée pour la croissance des monocristaux.

- 1 - Moteur et poulie : 1 tour par semaine, 1 cm par jour.
- 2 - Fil de tungstène : \varnothing 0,1 mm.
- 3 - Ampoule de quartz suspendue par une tige de quartz.
- 4 - Tube de protection du four.
- 5 - Four calorifugé et réglé au degré près.
- 6 - Gradient de température.

Une bonne cristallisation est reflétée par un ménisque convexe et une bonne transparence de l'ampoule. Dans ces conditions, après bris de l'ampoule, on récupère des monocristaux de plus de 1cm^3 .

Si on réchauffe une ampoule de ThBr_4 solidifiée, elle peut casser. Cela dépend de la forme de l'ampoule et de la vitesse de refroidissement du tétrabromure liquide. Ce phénomène est dû à un retrait marqué de la masse solidifiée de la paroi des ampoules suivi d'un glissement du cristal vers le bas. Au réchauffement, la dilatation de ThBr_4 brise l'ampoule.

Comme on peut l'attendre, en raison de leur structure quadratique (leur spectre de rayons X est celui de la forme β), les monocristaux sont uniaxiaux et biréfringents. On peut facilement le vérifier, après les avoir clivés, par examen de la formation d'anneaux de Newton à croix noire en lumière monochromatique. Leur face de clivage est perpendiculaire à l'axe optique.

On a mis au point le tronçonnage, le polissage et la manipulation de monocristaux sous atmosphère inerte. Selon les nécessités des expériences, on a réalisé des lamelles de 1 centimètre carré de surface, pouvant avoir jusqu'à $1/10$ de millimètre d'épaisseur, ou des parallélépipèdes de $5 \times 5 \times 10\text{mm}$, l'axe optique étant perpendiculaire aux faces de plus grande surface. Ces cristaux sont conservés indéfiniment sous atmosphère d'hélium dans des cellules de quartz de diverses formes (figure 6). On les conserve avec de bonnes qualités optiques pendant plusieurs jours dans l'huile.

Le collage et l'encapsulage de ces monocristaux est effectué couramment comme leur transport sous vide dans des miniconteneurs. Ainsi, pour obtenir de fines lamelles, on clive un cristal, on polit la face qui est collée sur une lame de silice (araldite AY-103 + durcisseur HY 956), puis on abrase et polit la deuxième face. L'encapsulage peut aussi être fait avec des résines en polyester d'inclusion de marque Ambrex et Ervapon D 416R. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec la colle Araldite et en effectuant toutes les opérations dans la chambre à atmosphère contrôlée. Malgré toutes les précautions prises, on n'empêche pas une altération superficielle du cristal qui apparaît au bout de quelques jours. Elle est sans doute due à une réaction entre les produits pro-

venant de la polymérisation de la résine et le cristal.

Les monocristaux de ThBr_4 n'absorbent pas la lumière entre 300nm et au moins 2,5 μ . Au-delà, intervient l'absorption due à la vibration du réseau. Les fréquences de vibration des modes normaux de vibration du réseau sont en cours de mesure par diffusion Raman et absorption dans le lointain infra-rouge (voir 3ème partie).

4) Caractéristiques des propriétés de fluorescence de ThBr_4 . Remarques sur ces propriétés.

Tous les spectres de fluorescence (excités le plus fréquemment par des UV et des rayonnements corpusculaires) relevés sur divers échantillons monocristallins avec divers fluorimètres ou spectromètres (voir annexe 2), montrent l'existence de 4 à 350°K d'une émission de lumière bleu-violet, sous forme d'une large bande dissymétrique entre 330 et 500nm, centrée sur 405nm (figure 8). L'excitation cesse pour des rayonnements électromagnétiques de $\lambda > 300\text{nm}$. La fonction d'excitation de fluorescence pour une analyse à 405nm est représentée sur cette figure. Son maximum est à 270nm.

Le quenching thermique réversible se produit dans le domaine 300-350K, (fig. 8c).

Le rendement quantique de fluorescence excitée par U.V. a été comparé à celui du salicylate de sodium qui vaut 0.65. On a mesuré 0,8-0,9, ce qui est exceptionnellement important.

L'origine de la fluorescence de ThBr_4 solide n'est pas connue. On pense à une fluorescence intrinsèque. Le temps de vie du niveau excité est long, de l'ordre de 3 μ s. Pour le mesurer, on a comparé le temps de montée des impulsions données par INa et ThBr_4 comme on le verra ultérieurement.

La seule impureté contenue dans ThBr_4 que nous synthétisons, susceptible de fluorescer (voir analyse) est le cérium. En effet, certains verres : silicates, phosphates ou borates, dopés avec du cérium émettent, sous excitation U.V., dans les courtes longueurs d'onde. Le spectre d'émission dépend de la composition du verre et de la concentration en cérium mais semble toujours (14)(15) différent de celui que nous mesurons. Lorsqu'on essaye de doper ThBr_4 avec CeO_2 , Ce^{4+} oxyde Br^- en brome, et le cérium est trivalent dans le tétrabromure. Toutefois, le

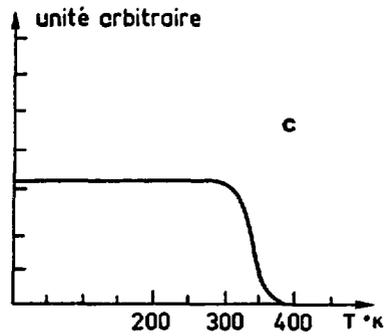
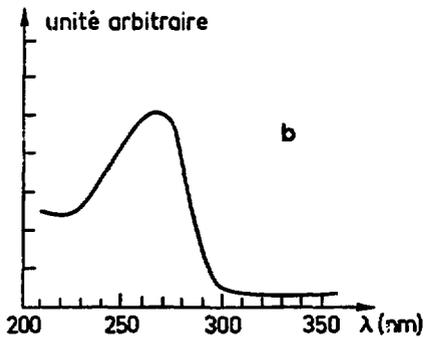
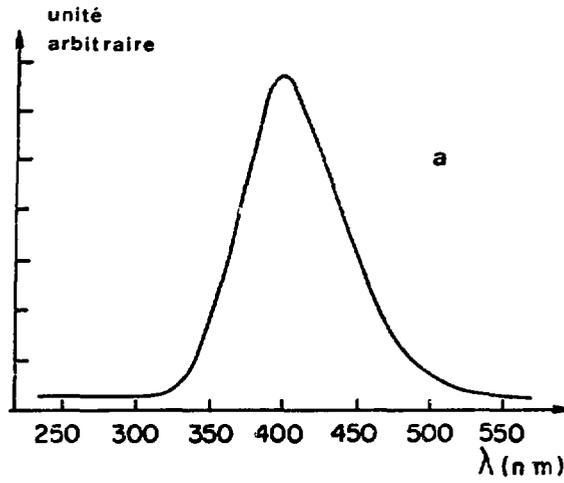


Figure 8 - a) Spectre de fluorescence excité par U. V. ($\lambda < 3000$ nm, rayonnement γ et β^- , 4 à 350° K).
 b) Fonction d'excitation pour des U. V.
 c) Quenching thermique.

rendement quantique élevé et le temps de fluorescence relativement long de ThBr_4 sont peu compatibles avec la luminescence d'une impureté.

La fluorescence est éteinte lorsque ThBr_4 est dopé à 1°/° par U^{4+} ou par des ions lanthaniques trivalents.

ThBr_4 est particulièrement radiorésistant, comme on le verra ultérieurement, et se recuit facilement après avoir été soumis à une dégradation importante, par exemple lors d'un séjour dans un réacteur nucléaire ($7\text{ j à }10^{13}\text{ n.cm}^2.\text{s}^{-1}$). Même fortement irradié, soit par des rayonnements externes, soit par des rayonnements internes, il fluoresce, et le recuit augmente l'intensité de fluorescence.

ThBr_4 est thermoluminescent. Le recuit thermique d'un monocristal préalablement irradié par des rayons U.V. à 77°K se fait par émission de lumière à 405nm aux trois températures : 203 , 243 et 258°K .

ThBr_4 est phosphorescent. Lorsqu'on irradie à température ambiante ThBr_4 avec une lampe U.V. de 400mW/cm^2 , la durée de la phosphorescence peut atteindre quelques dizaines de minutes.

ThBr_4 est aussi électroluminescent dans un champ électrique variable.

DEUXIEME PARTIE

ASPECTS NUCLEAIRES DE ThBr_4

1) ThBr_4 : le plus lourd des scintillateurs ioniques. Propre spectre de ThBr_4 .

Dans un cristal fraîchement préparé, l'émission des radionucléides ^{232}Th et ^{228}Th de la famille 4n, excite la fluorescence de ThBr_4 . C'est aussi le cas de ^{230}Th impondérable qui appartient à la famille 4n+2 générée par ^{238}U (qui se trouve à l'état de trace dans le thorium métallique). Après environ trois semaines lorsque l'équilibre radioactif est établi entre ^{228}Th et ^{224}Ra et ses descendants, ce sont tous les radionucléides (excepté ^{228}Ra et ^{228}Ac) de la famille 4n et ^{230}Th qui excitent la fluorescence.

L'activité α , β et γ , ainsi émise au sein de ThBr_4 , n'est toutefois pas suffisante pour rendre visible à l'oeil la fluorescence du cristal, mais en analysant la lumière émise avec un photomultiplicateur associé à une chaîne de spectrométrie nucléaire, on peut distinguer les différents radionucléides.

Pour obtenir une résolution correcte des spectres, il convient d'utiliser des taux de comptage de l'ordre de 300 s^{-1} , soit environ 10^6 à 10^7 photons s^{-1} . Cela est réalisé avec des cristaux de quelques millimètres cubes.

En effet, à cause de la période de ^{232}Th ($1,4 \cdot 10^{10}$ ans), ThBr_4 radioluminescent est un auto-scintillateur éternel (du moins à l'échelle humaine) qui émet un flux constant de photons à 405nm, environ $3,10^9 \text{ ph.s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ de ThBr_4 (Annexe 3).

Le spectre de la figure 9 a été obtenu avec un photomultiplicateur EMI 9558 B, associé à une électronique appropriée, en raison du temps de vie du niveau excité

(annexe 4). Pour identifier les pics de ce spectre, nous avons préparé une source par électrodeposition d'une solution aqueuse obtenue en dissolvant un cristal âgé de trois semaines. Dans les conditions de l'électrodeposition : $\text{pH} = 1$, $[\text{Cl}^-] = 4,5\text{M}$, tous les éléments lourds, Th, Ac, Ra, Po, Bi et Pb sont électro-déposés. L'épaisseur de la source était de $100\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Le spectre α de cette source a été relevé avec une jonction α à barrière de surface (Si-Au) (figure 9) pour des conditions de mesures telles que l'on retrouve pour les deux spectres les pics de même intensité sensiblement à la même abscisse. Ce spectre α est facilement indexable : c'est celui des émetteurs α de la famille 4n. La corrélation entre les deux spectres est frappante. On peut attribuer pour le spectre de ThBr_4 le premier pic intense à ^{232}Th , le 5ème à ^{216}Po . La droite d'étalonnage, construite avec les deux énergies correspondantes : 3,99 et 6,77 MeV, permet d'attribuer le 2ème pic à ^{230}Th et le dernier à ^{212}Po . On notera que la droite d'étalonnage α ne passe pas par l'origine, ce qui est connu pour les scintillateurs ioniques. On verra d'ailleurs, par la suite, que la réponse de ThBr_4 aux α n'est pas linéaire.

À 6,77 MeV, la résolution de ThBr_4 est de 5%. Cette résolution explique le fait que le 3ème pic soit un pic complexe, composé de raies α de ^{228}Th et de ^{224}Ra , ainsi que le 4ème qui comprend les raies de ^{212}Bi et de ^{220}Rn . La forme dissymétrique du dernier pic est principalement due à l'émission simultanée de deux particules β^- et α qui caractérise le processus : $^{212}\text{Bi} \xrightarrow{\beta^-} ^{212}\text{Po} \xrightarrow{\alpha} ^{208}\text{Pb}$.
 $60,6\text{mn}$ 3.10^{-7}s

Après l'émission β^- , l'émission α a lieu dans un temps plus faible que le temps de fluorescence de ThBr_4 et ainsi l'amplitude de l'impulsion due à la particule α de ^{212}Po est plus élevée qu'elle ne devrait être car elle prend en compte la contribution de l'émission β^- . Ce phénomène se retrouve d'ailleurs à un moindre degré sur le pic α de ^{212}Po , relevé avec la jonction α .

Dans la région des faibles énergies, le bruit de fond est dû aux émetteurs β^- et γ de la série 4n.

Il est clair que ThBr_4 ne peut servir de détecteur α que pour $E_\alpha \gtrsim 10\text{MeV}$. Ses performances sont celles d'un scintillateur ionique, mais il est plus radiorésistant.

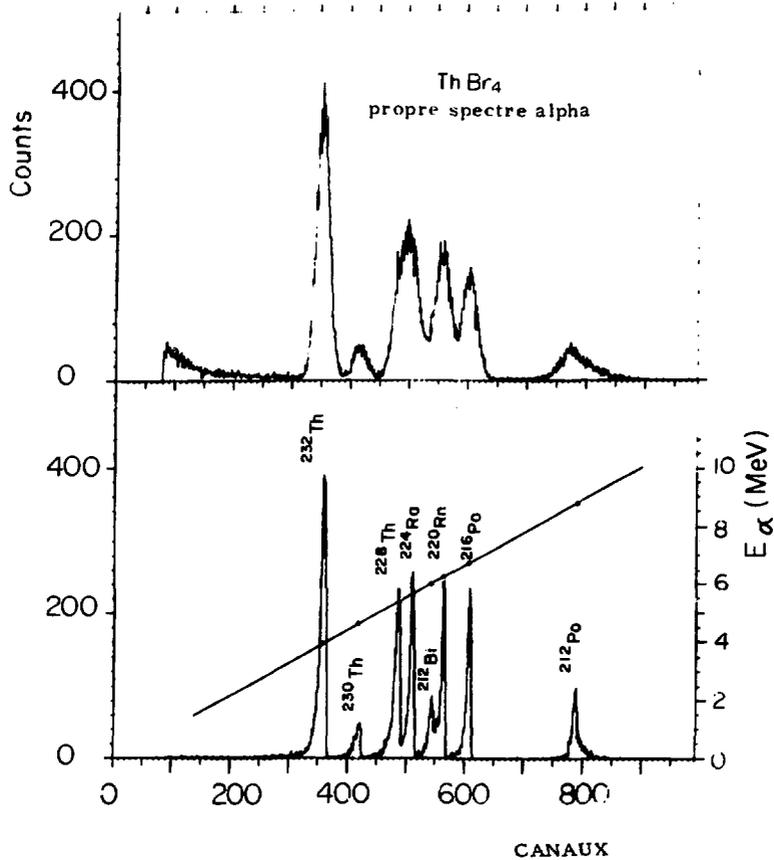


Figure 9 - 1) Propre spectre de ThBr₄.
 2) Spectre α d'une source mince préparée par électrodeposition des radioéléments contenus dans ThBr₄.

2) Spectre de rayonnement externe.

a) linetteur γ .

Bien que ThBr_4 soit le plus lourd des scintillateurs connus, et donc le plus efficace pour détecter des γ par effet photoélectrique, son emploi est limité pour $E_\gamma > 3\text{MeV}$ en raison de son propre spectre important. Le spectre γ de ^{22}Na et la droite d'étalonnage établie avec ^{137}Cs et ^{54}Mn qui passe par l'origine (figure 10) montre que le pic photoélectrique correspondant à $E_\gamma = 1\text{MeV}$ correspond à celui d'un α de $E_\alpha = 4\text{MeV}$ (il existe donc un rapport 4 entre les efficacités de conversion de l'énergie cinétique totale d'un électron photoélectronique produit par un γ de 1 MeV -t d'une particule α interne de 4MeV). Le pic d'échappement d'un γ est à $\Delta E = E_\gamma - 93\text{keV}$, comme on l'attend compte tenu de l'énergie des rayonnements X du thorium $K_{\alpha_1} = 93,55$, $K_{\alpha_2} = 89,96$, $K_{\beta_1} = 105$, $K_{\beta_2} = 108,6\text{keV}$. On remarque sur la figure 10 que l'intensité du pic d'échappement est supérieure à celle du pic photoélectrique. Cela est dû à la petite taille du cristal. Enfin, il est à noter que l'effet photoélectrique a lieu sur le cation Th^{4+} de $Z=90$, ainsi ThBr_4 est 15 fois plus efficace que NaI(Tl) puisque l'effet photoélectrique est proportionnel à Z^5 .

b) Rayonnements corpusculaires.

Pour obtenir les caractéristiques de la réponse de ThBr_4 à des particules α d'énergie supérieure à 10MeV et des ions lourds de 1 à 8 MeV/nucléon, nous avons utilisé les faisceaux délivrés respectivement par les cyclotrons de Saclay et d'Orléans et l'ensemble ALICE d'Orsay. Une chambre d'irradiation appropriée a été construite, afin de pouvoir réduire par diffusion sur une feuille d'or de $400\mu\text{g}/\text{cm}^2$ l'intensité des faisceaux, de les collimater par des diaphragmes et de dégrader leur énergie nominale par interposition de ralentisseurs d'aluminium appropriés (annexe 5). Les taux de comptage étaient de l'ordre de 1000 à 2000 impulsions. s^{-1} . L'électronique associée au photomultiplicateur EMI 9558 B était adaptée, dans la mesure du possible, au temps de scintillation long de ThBr_4 . Les cristaux étaient suffisamment épais pour arrêter les particules incidentes. Il n'y a pas d'inconvénient à utiliser différents cristaux puisque le pic α de ^{232}Th , que l'on retrouve sur tous les spectres, sert d'étalon interne. Il permet aussi de déceler la fatigue du cristal sous irradiation, toute dérive de l'électronique, etc...

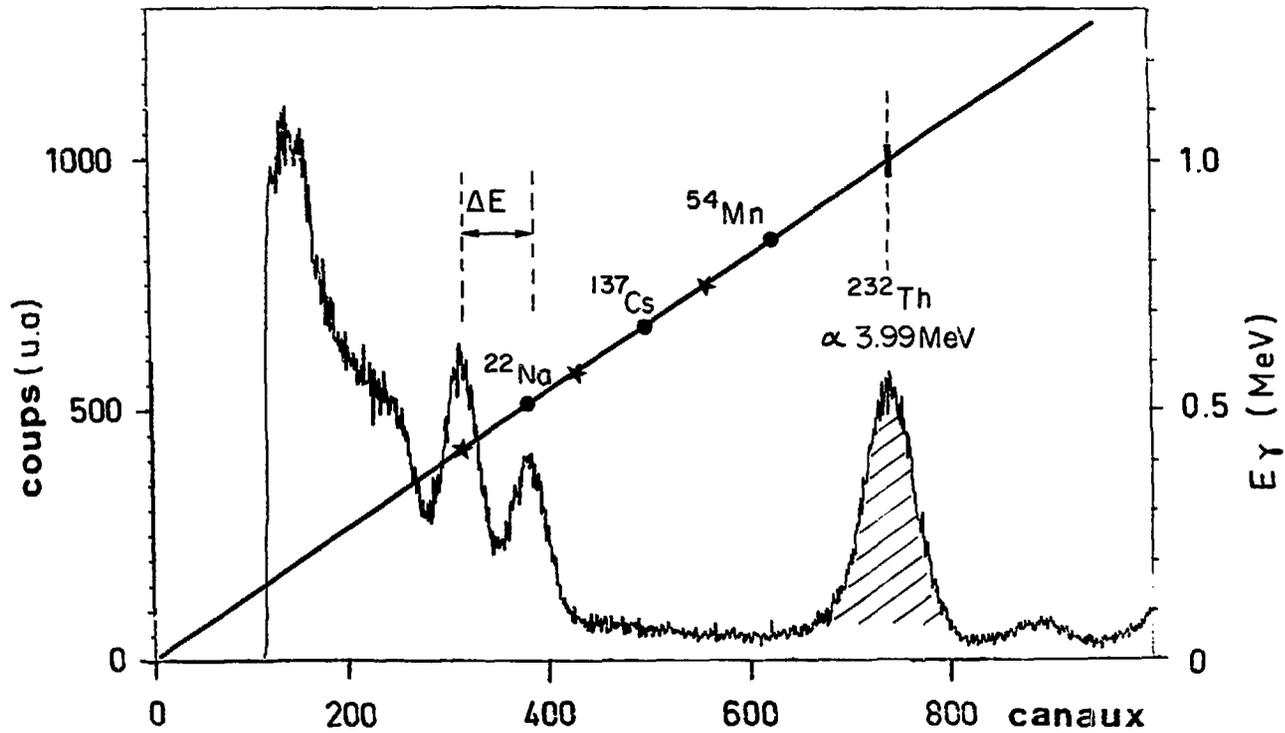


Figure 10 - Spectre de ^{22}Na obtenu avec ThBr_4 et droite d'étalonnage.

La figure 11 montre le spectre typique d'un ion $^{40}\text{Ar}^{3+}$ de 300 MeV. La figure 12a regroupe la variation du rapport R des hauteurs d'impulsion dues à différents ions à celle du pic α de 3,99 MeV de ^{232}Th en fonction de l'énergie des ions incidents. Les calculs du ralentissement des ions ont été effectués avec les tables de Northcliffe and Shilling (16).

L'ensemble de ces données, rendu cohérent grâce au monitoring interne qui permet de relier entre elles toutes les expériences, conduit aux remarques suivantes.

Pour une énergie d'environ 7MeV/nucléon, la résolution est de 2,5% pour les α et pour C, et 6% pour Cu. Elles sont comparables à celles de NaI(Tl) ou CsI(Tl).

Au-delà de 3,5MeV/nucléon, quel que soit l'ion, $R = f(E)$ devient linéaire si on écarte les valeurs calculées qui diffèrent de plus de 15% des valeurs nominales. Les tables de Northcliffe ne donnent pas des valeurs correctes pour les ralentissements importants. Cette linéarité commence à 6MeV/nucléon pour NaI et CsI. Il semble donc que les effets de saturation responsables de la courbure aux faibles énergies cessent plus rapidement dans ThBr_4 que dans les autres scintillateurs ioniques.

La courbe $\frac{dR}{dE} = f(Z)$ (figure 12b) pour les parties linéaires de la figure 12a montre que ThBr_4 a une mauvaise résolution pour identifier les ions lourds.

c) Fragments de fission.

Les fragments de fission émis par une source de ^{252}Cf ($\sim 1/100\mu\text{g}$) donnent un spectre qui se surimpose sur celui du spectre α de ThBr_4 et, dans ces conditions, il est inexploitable.

3) Spectre d'ions produits par réaction nucléaire dans ThBr_4 .

Les noyaux de ^{232}Th , de ThBr_4 , peuvent servir de cible pour induire des réactions nucléaires et les particules émises peuvent être détectées in situ.

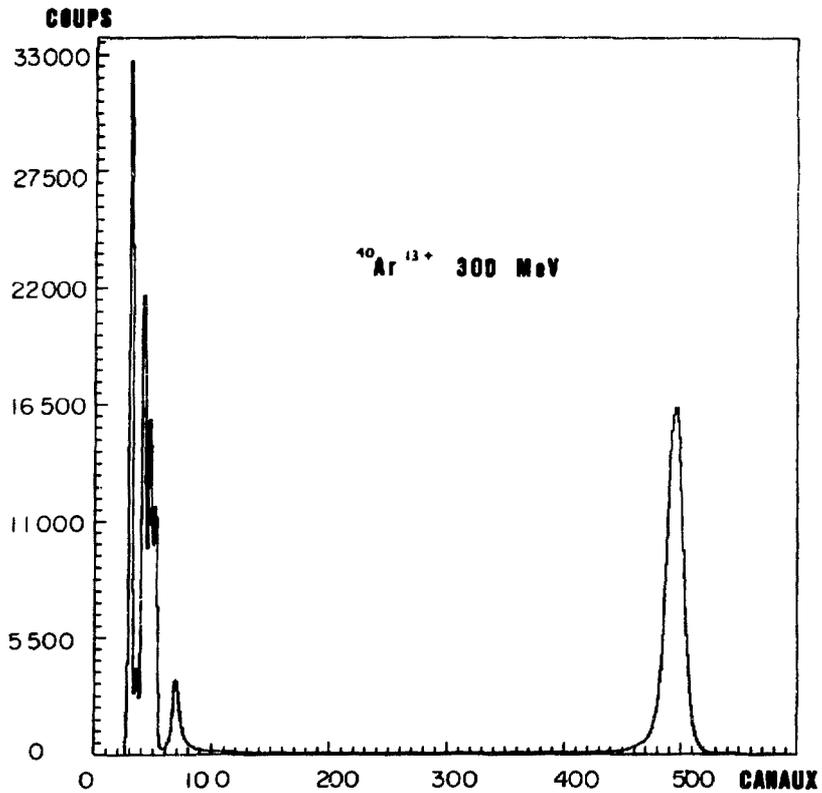


Figure II. - Spectre obtenu avec des ions $^{40}\text{Ar}^{13+}$ de 300 MeV. Les impulsions des 100 premiers canaux correspondent au propre spectre de ThBr_4 . Le pic dû à l'absorption totale de l'ion Ar apparaît vers le canal 500.

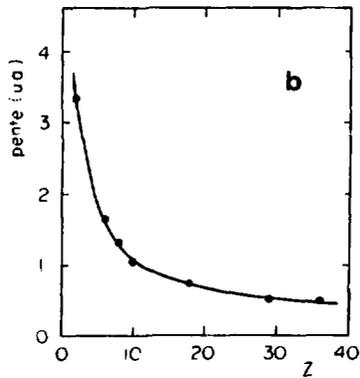
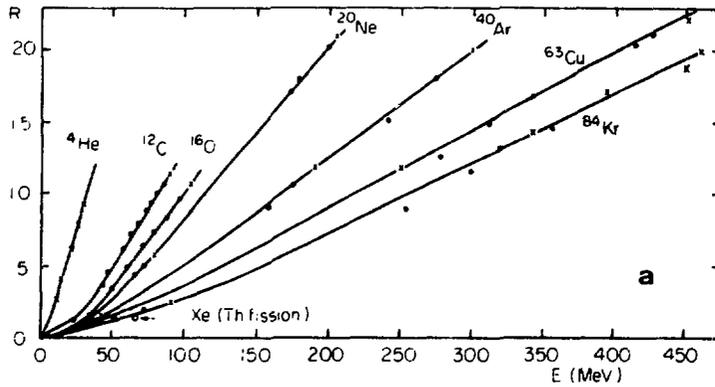


Figure 12 - Réponse de ThBr_4 à divers ions M^{n+} .

- a) Variation de R hauteur d'impulsion due à M^{n+} /hauteur d'impulsion due à ^{232}Th , en fonction de l'énergie de l'ion.
 X Energies nominales. • Energies dégradées.
- b) $dR/dE = f(Z)$ pour $E > 3,5$ MeV/nucleon.

La plus simple à mettre en évidence est probablement la fission de ^{232}Th par les neutrons rapides $\sigma_f = 0,1$ à $0,3$ barn pour $E_n > 1,3$ MeV.

Effectivement, si on analyse la lumière émise par un cristal $4 \times 4 \times 1$ mm, irradié dans un faisceau de neutrons, on remarque outre le spectre propre de ThBr_4 , un pic correspondant à la perte totale de l'énergie cinétique des deux fragments de fission de ^{232}Th , soit ~ 162 MeV (fig. 13). Celui-ci apparaît vers $R=4,4 \pm 0,1$, facteur qui correspond par exemple à $E_\alpha \sim 14,5$ MeV. Il croît avec le flux de neutrons. Compte tenu de la taille du cristal, il est clair que les neutrons et les rayonnements associés à la fission de ^{232}Th s'échappent (γ prompts, β^- , γ et neutrinos émis par les fragments). C'est pourquoi, on ne doit pas considérer ici l'énergie totale de fission de 202 MeV.

Deux sources de neutrons ont été utilisées :

a) Faisceau du réacteur Triton : $10^7 \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, n thermique/n rapide = 10, intensité décroissante exponentiellement de 1 à 8 MeV.

b) Source à neutrons Pu-Be de l'hôpital Joliot-Curie d'Orsay : ^{40}Ci (4×10) de Pu délivrant au centre d'un cercle de 15 cm de diamètre 10^5 neutrons rapides par seconde, intensité décroissant lentement de 1 à 11 MeV.

La source Pu-Be est d'un emploi plus commode. Il n'y a pas lieu de protéger le cristal et le photomultiplicateur des γ du réacteur (20 rad/heure - 5 à 10 cm de Pb), et le faisceau ne contient pas de neutrons thermiques.

Les difficultés pour étudier la fission de ^{232}Th par des particules légères sont dues au bruit de fond du faisceau incident qui généralement masque le pic des fragments de fission.

4) ThBr_4 convertisseur d'énergie.

Les spectres γ , α et I.L. permettent bien d'avoir une idée sur le rapport de conversion de l'énergie de ces rayonnements en énergie lumineuse à 405 nm par ThBr_4 dans quelques cas particuliers, mais ils sont insuffisants pour connaître comment utiliser ThBr_4 comme convertisseur d'énergie nucléaire en énergie photonique. Nous avons donc mesuré les rendements de conversion des électrons et des

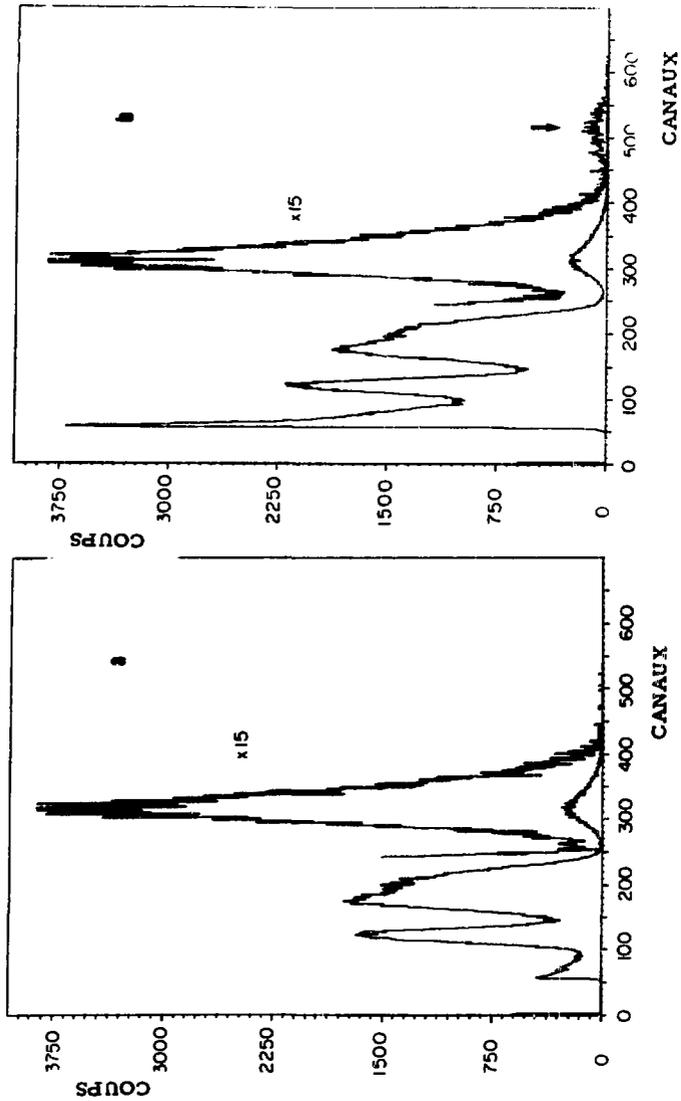


Figure 13 - Spectres obtenus avec :

- a) ThBr_4 seul.
- b) ThBr_4 irradié par des neutrons rapides. La flèche indique le pic dû à la fission de ^{232}Th .

α en fonction de leur énergie et de l'intensité du faisceau et utilisé aussi des sources de radionucléides. Bien entendu, pour ces expériences, le flux de photons à 405nm est intense (10^{12} - 10^{14}) et nous l'avons mesuré avec une photodiode UDT de 1cm^2 associée à un photomètre radiomètre UDT 11 A (gamme de mesure : 10^{-4} - 10^4 μW).

La mesure du rendement de conversion est délicate car il est difficile de calculer correctement les angles solides sous lesquels la photodiode voit l'émission lumineuse du cristal. Nous avons apporté un soin particulier aux conditions géométriques d'irradiation.

Pour les irradiations externes, nous avons utilisé des cristaux de 2cm de diamètre et 0.3cm d'épaisseur, collés sur des disques de silice. Cette épaisseur était suffisante pour absorber complètement les rayonnements les plus énergiques utilisés (α de 30 MeV, e^- de 1,7 MeV). Ils étaient irradiés dans une enceinte maintenue sous vide, (l'angle solide moyen sous lequel la partie sensible de la photodiode voit l'émission lumineuse est d'environ 1,30 steradian (figure 14a).

Les sources de radioéléments (support métallique, diamètre actif 0,8cm) étaient situées à 0,5cm du cristal (excepté pour le tritium où la source était au contact) et elles avaient les caractéristiques consignées dans le tableau 2.

TABLEAU 2

Caractéristiques des sources de radioéléments

Nucléide	Energie keV	Activité mCi	Remarques
T (dans Ti)	$\beta^- E_{\text{MAX}} = 18,6$	300	Sans fenêtre
^{147}Pm	$\beta^- E_{\text{MAX}} = 224$	500	Fenêtre mylar, $1\text{mg}/\text{cm}^2$
^{90}Sr - ^{90}Y	$\beta^- \begin{cases} E_{\text{MAX}} = 530 \\ E_{\text{MAX}} = 2,260 \end{cases}$	27,5 500	Source scellée, fenêtre inox 0,15cm
^{244}Cm	$\alpha E = 5.800$	12	Fenêtre mylar, $1\text{mg}/\text{cm}^2$

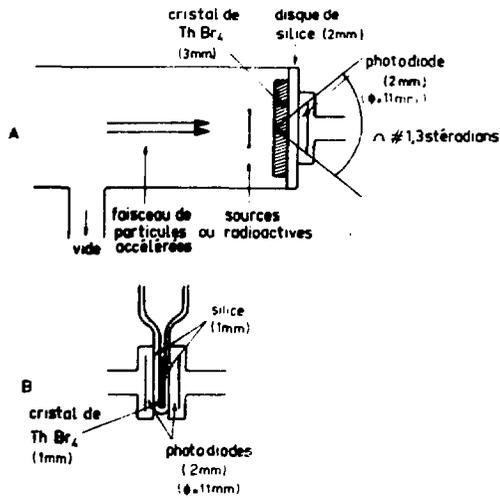


Figure 14 - Schéma du montage permettant la mesure de la puissance lumineuse émise par un cristal de ThBr_4 :

- A - irradié par des particules accélérées ou des sources radioactives.
- B - après irradiation dans un réacteur nucléaire.

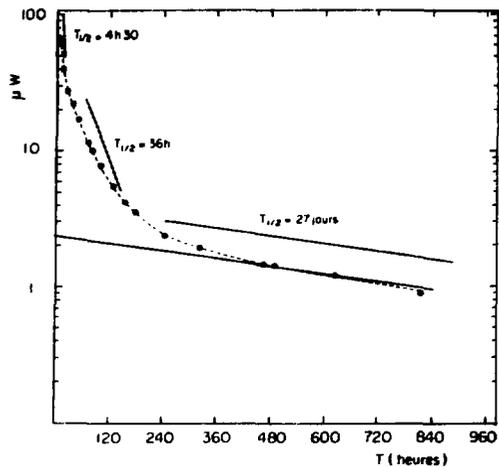
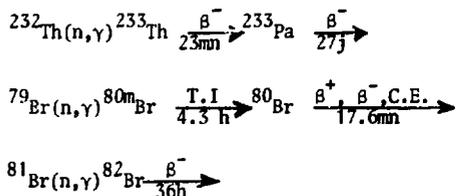


Figure 15 - Evolution de la puissance photonique (405 nm) d'un cristal de ThBr_4 après irradiation dans un réacteur nucléaire.

Les faisceaux d'électrons étaient délivrés par un accélérateur type GREINACHER, ceux de particules α par un cyclotron à énergie variable. Les tâches d'impact des faisceaux étaient un cercle de 0,2cm de diamètre pour les électrons et un rectangle (1x0,2cm) pour les α .

Pour obtenir une source d'excitation interne, nous avons irradié au réacteur nucléaire des cristaux rectangulaires : 1 x 0,5 x ~ 0,1cm (380mg de ThBr_4) scellés sous vide dans des ampoules de silice à faces parallèles distantes de 0,1cm. Différents radioéléments sont alors produits suivant les processus :



L'émission lumineuse a été captée par deux photodiodes prenant la cellule d'irradiation en sandwich sous un angle solide moyen proche de 4π steradians (figure 14b).

Les mesures ont été réalisées dans une enceinte blindée lorsque le niveau de radioactivité mis en jeu le nécessitait.

a) Excitation par des radioéléments.

Excitation interne. Après irradiation neutronique, la lumière émise est due à l'excitation du cristal par les émissions β^- et γ des radioéléments produits in situ. La décroissance de la lumière émise est directement reliée aux périodes de ces radioéléments, c'est ce que nous observons sur la courbe de la figure 15 dont la décomposition conduit aux valeurs des périodes de ${}^{80\text{m}}\text{Br}$, ${}^{82}\text{Br}$ et ${}^{233}\text{Pa}$. La radioactivité de ces radioéléments est difficile à calculer à cause de l'imprécision sur les valeurs des flux de neutrons incidents et surtout à cause des sections efficaces de capture neutronique qui varient suivant l'énergie des neutrons. Néanmoins, pour une irradiation typique (7jours à $10^{13} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) on peut estimer

qu'à la fin de l'irradiation environ 130 mCi de ^{233}Pa ont été produits. En admettant que l'énergie moyenne des électrons de ^{233}Pa (58% $E\beta_{\text{max}}^-$ 257keV, 37% $E\beta_{\text{max}}^-$ 150 keV) est de 60 keV, les 130mCi de ^{233}Pa représentent 46 μW nucléaires qui induisent dans nos conditions expérimentales, une émission lumineuse de 2,3 μW . Le rendement de conversion est alors de 5% (Annexe 6).

Excitation externe. Les valeurs des flux lumineux obtenus avec les différentes sources de radioéléments sont indiquées dans le tableau 3.

Tableau 3

Tritium		0,92.10 ⁻³	μW
^{147}Pm		0,25	μW
^{90}Sr	27,5mCi	0.31	μW
	500. mCi	5.70	μW
^{244}Cm		0.21	μW

Ces valeurs ne permettent pas de déterminer avec précision les rendements de conversion, car, outre les facteurs géométriques, l'énergie émise par les sources est mal connue. En effet, les pertes d'énergie par autoabsorption et par absorption dans les fenêtres sont difficiles à apprécier.

b) Excitation par des faisceaux de particules accélérées.

Electrons. Sur la figure 16 nous avons reporté la puissance lumineuse émise par un monocristal de ThBr_4 sous irradiation électronique en fonction de l'intensité du faisceau d'électrons et pour différentes énergies. Pour des intensités allant jusqu'à 100nA, la scintillation du cristal est directement proportionnelle à l'intensité du faisceau. Pour une intensité donnée (50nA) la puissance émise par le cristal varie avec l'énergie des électrons. On voit que 50nA d'électrons de 250 keV correspondant à 12,48.10³ μW injectés, produisent 85 μW d'énergie photonique. A cette énergie, le rendement brut de conversion est de 0.68%. Compte tenu de nos conditions géométriques, on ne mesure que 10% des photons émis, ce qui porte finalement le rendement à 6.8% (Annexe 6).

On voit que la valeur du rendement de conversion qui est la pente de cette courbe, croît avec l'énergie des électrons (figure 16).

Particules α . La figure 17 représente la variation de l'émission lumineuse pour différentes valeurs de l'intensité et de l'énergie des particules α . On constate que cette variation est linéaire pour des énergies comprises entre 10 et 29,4 MeV, si l'intensité reste inférieure à 10nA. La déviation par rapport à la linéarité pour des intensités supérieures à 10nA est probablement due à l'échauffement du cristal, ce qui diminue ses propriétés de scintillateur. En effet, la fluorescence de ThBr_4 dépend de la température, l'extinction thermique complète ayant lieu à environ 75°C. D'ailleurs, que ce soit avec des β^- ou des α , si la puissance lumineuse émise est inférieure à 1mW, il y a proportionnalité entre les deux quantités. A intensité égale (10nA), la figure 17a indique aussi comment varie le flux de lumière émis par le cristal en fonction de l'énergie des particules α . Pour une puissance injectée de $2,5 \cdot 10^4 \mu\text{W}$ (10nA de particules α de 5MeV), l'émission est de 70 μW ce qui, compte tenu du facteur géométrique de 10%, donne la valeur de 2,8% pour le rendement de conversion (Annexe 6). Celui-ci croît avec l'énergie des particules α , comme le montre la figure 17b, il passe à 7.5% pour $E_\alpha = 30 \text{ MeV}$.

Les valeurs particulières de l'énergie choisies pour le calcul des rendements correspondent approximativement aux énergies des émetteurs β^- et α qui sont commercialement disponibles.

La détermination exacte du rendement absolu de conversion d'énergie d'origine nucléaire en énergie photonique est délicate en raison de la difficulté inhérente au contrôle et à la mesure des angles solides. De plus, certains effets comme la rétrodiffusion, n'ont pas été pris en compte alors qu'ils peuvent jouer un rôle important surtout dans le cas des électrons. Aussi, nous estimons les valeurs rapportées ici à $\pm 30\%$ près.

De nombreux composés radioluminescents, mais peu résistants, émettant dans le visible sont connus. Ils sont utilisés à l'état pulvérulent. Des résultats récents(17)et comparables aux nôtres ont montré que par excitation de composés tels que $\text{ZnS} : \text{Cu}$ et $\text{ZnCdS} : \text{Ag}$ avec l'émetteur β^- ^{147}Pm (nucléide largement utilisé à cause d'impératifs de radioprotection) à raison de 100 Curies par gramme de pro-

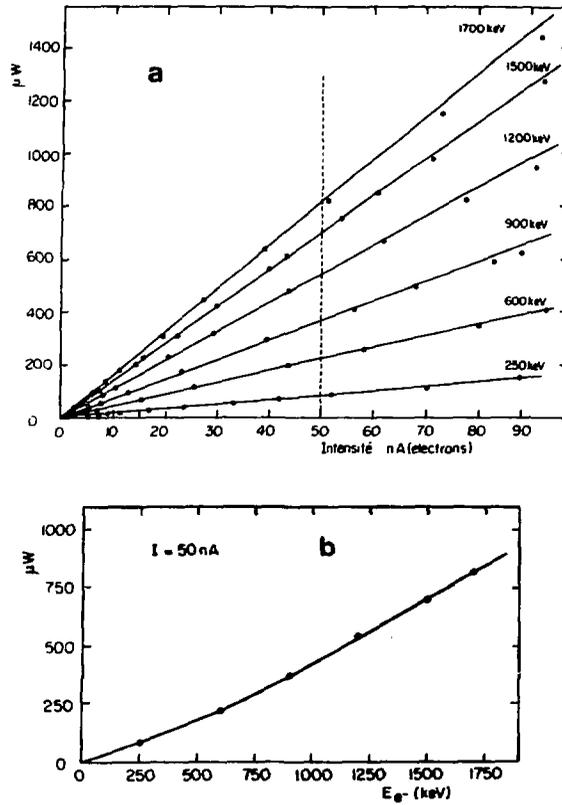


Figure 16 - Variation de la puissance photonique émise par irradiation de ThBr_4 avec des électrons :

- a) avec l'intensité pour différentes énergies,
- b) avec l'énergie pour une intensité donnée (50 nA).

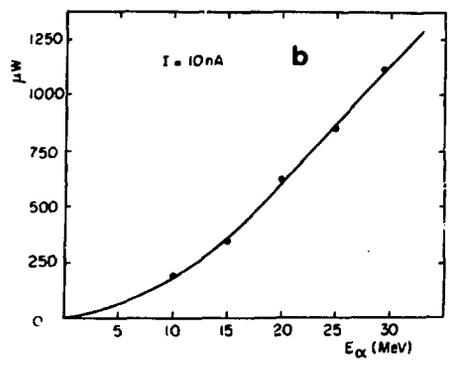
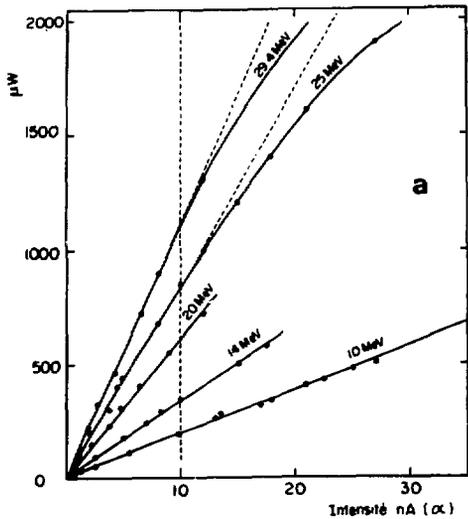


Figure 17 - Variation de la puissance photonique émise par irradiation avec des particules alpha :
 a) avec l'intensité pour différentes énergies,
 b) avec l'énergie pour une intensité donnée (10 nA).

duit, les rendements étaient respectivement de 4% et 10%. Comme l'énergie moyenne fournie par l'émission β^- de ^{147}Pm ($E_{\beta\text{max}} = 224\text{keV}$) est voisine de celle de ^{233}Pa , les rendements que nous obtenons (5% par défaut) sont donc en bon accord avec ceux que nous venons d'indiquer. A titre d'exemple, cent milligrammes d'un mélange $\text{ZnCdS} : \text{Ag}$ à 100Ci par gramme de Pm_2O_3 ($\sim 10\text{Ci}$) étalé sur 1cm^2 émet $200\mu\text{W}$ de photons dans 2π . Il faut environ deux fois plus de ZnS à 100.Ci.g $^{-1}$ pour obtenir la même densité d'énergie rayonnée. Quant à l'oxysulfure de lanthane dopé avec l'euprotium et chargé en ^{147}Pm , il conduit d'après des mesures de brillance, à une émission 60 fois inférieure à celle du mélange $\text{ZnS}/\text{Pm}_2\text{O}_3$, toutes choses étant égales par ailleurs (18).

Ainsi, ThBr_4 peut être valablement comparé au meilleur matériel connu du point de vue conversion de l'énergie nucléaire en énergie lumineuse. De plus, ThBr_4 présente l'avantage, sous forme monocristalline, d'être transparent à son propre spectre d'émission, ce qui permet d'augmenter considérablement la puissance lumineuse par unité de volume. Cette possibilité n'existe pas avec des poudres, car au-delà d'une épaisseur limite il y a une autoabsorption des photons. Le point faible de ThBr_4 est d'émettre dans le bleu-violet, couleur pour laquelle l'efficacité des cellules photovoltaïques actuellement disponibles sur le marché est assez faible.

Pour les ions lourds, on a aussi étudié la conversion de l'énergie nucléaire en énergie lumineuse, bien que cela ne puisse donner lieu à des applications pratiques.

c) Radiorésistance de ThBr_4 .

Au défournement du réacteur nucléaire, ThBr_4 est dégradé et sa couleur est brun-noir foncé. La cause de cette dégradation est double ; elle provient d'une part du flux ambiant de rayonnement du réacteur, et d'autre part de l'intense émission β^- de ^{233}Th lors de l'irradiation.

Par recuit thermique à 250°C pendant une heure, le cristal redevient transparent. Simultanément la puissance lumineuse émise augmente de 50% après recuit. La courbe de la figure 15 a été obtenue avec un cristal recuit. Après une période d'un mois, lorsque la décroissance de la majeure partie de la radioactivité

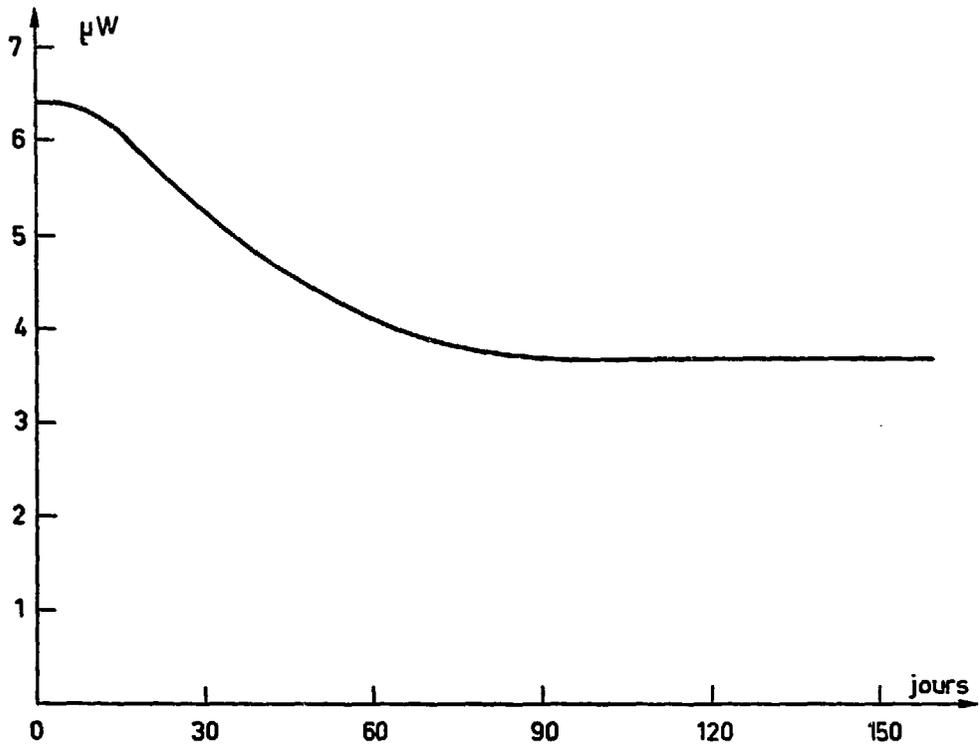


Figure 18. - Tenue d'un cristal de $ThBr_4$ à l'irradiation.

(~ 700mCi de ^{82}Br) a eu lieu, le cristal présentait à nouveau un léger noircissement. De plus, nous avons effectué des irradiations importantes avec des faisceaux d'ions lourds très énergiques, par exemple plusieurs nanoampères d'ions C^{4+} de 95MeV, ou Ne^{8+} de 206 MeV ou Cu^{18+} de 347MeV. Pour des temps d'irradiations de plusieurs dizaines de minutes aucune dégradation du cristal n'a été observée. Dans le cas d'irradiations avec des ions lourds, ThBr_4 est toujours radioluminescent.

La tenue de ThBr_4 a une irradiation prolongée par une source de ^{90}Sr de 500mCi est traduite par la courbe de la figure 18. La source de ^{90}Sr de 500mCi, protégée par une fenêtre mince, est au contact d'un cristal de 2cm de diamètre et de 3mm d'épaisseur collé sur un disque de quartz. On constate qu'après une légère chute de l'intensité lumineuse qui se produit pendant les deux premiers mois, celle-ci reste sensiblement constante. L'expérience a dû être arrêtée à cause de la dégradation sous rayonnement de l'araldite. Cette dégradation est peut être responsable de la diminution d'intensité. Une nouvelle expérience est en cours.

5) Applications éventuelles de ThBr_4 .

Compte tenu des propriétés déjà connues de ThBr_4 que nous venons de décrire, il semble possible d'envisager les applications suivantes :

Étalon de fluorescence et de rendement quantique.

Si l'on mesurait avec précision le rendement quantique de ThBr_4 qui est voisin de 0,9, on disposerait d'un étalon de fluorescence et de rendement quantique. On peut aussi espérer doper ThBr_4 avec un ion fluorescent et un radionucléide excitateur, en concentrations suffisamment faibles pour ne pas éteindre la fluorescence, par exemple : Eu^{3+} et ^{147}Pm .

Convertisseur de fréquence.

C'est l'application immédiate du fait que ThBr_4 est luminescent et radioluminescent. Certes, à cause de la radioactivité naturelle du thorium, seules les intensités assez élevées de rayonnements sont généralement mesurables si on utilise une photodiode. Le photomultiplicateur offre des avantages supplémentaires.

On peut penser à mesurer des fortes intensités des faisceaux lasers ou des faibles intensités des faisceaux d'ions lourds (10^{-15} à 10^{-9} A).

Ecran de visualisation pour faisceau.

Il suffit d'imaginer une surface en nids d'abeilles avec, dans chaque alvéole un cristal de ThBr_4 éventuellement associé à un tube vidicon si on veut relayer l'image sur un écran de télévision.

Dosimétrie.

ThBr_4 pulvérisé irradié par les γ de ^{60}Co jusqu'à absorber des doses de plusieurs centaines de mégarads, émet à 405nm avec une intensité proportionnelle à la dose reçue qui décroît avec une période de 80h. Il suffirait de poursuivre des étalonnages, éventuellement avec des monocristaux, pour réaliser des dosimètres. On pourrait aussi faire appel à la thermoluminescence.

ThBr_4 peut servir de sonde locale dans les réacteurs nucléaires pour doser les neutrons par l'intermédiaire de la formation de ^{80}Br , ^{82}Br et ^{233}Pa dont les sections efficaces de formation sont connues.

Microgénérateur radioisotopique.

En associant un cristal ou de la poudre de ThBr_4 excité avec un émetteur β^- ou α externe ou mélangé à ThBr_4 avec une photodiode ayant le meilleur rendement possible vers 400nm et un courant d'obscurité le plus faible possible, on réalise ainsi un microgénérateur dit radioisotopique car basé sur le principe de la conversion radiophotovoltaïque de l'énergie nucléaire. Les photodiodes devraient avoir un rendement de quelques pourcents pour des flux photoniques de 10 à $100\mu\text{W}/\text{cm}^2$. En fait de telles cellules ne sont pas encore commercialisées. On fonde des espoirs sur des diodes de silicium implantées au bore.

Une unité source + cristal + diode de 1cm^2 serait de peu d'encombrement puisque, pour les énergies des émetteurs α ou β^- disponibles, il suffit de 40μ à 200μ d'épaisseur de ThBr_4 pour arrêter les particules.

Les sources pouvant être utilisées figurent dans le tableau 4.

Tableau 4

<u>Radioéléments</u> <u>émetteurs β^- (purs ou presque)</u>	Période ans	E_{\max} (MeV)	Activité maximum sur 1cm^2 (Ci)
Tritium	12,2	0,018	0,2 à 0,3
^{90}Sr	28	0,545 2,27	quelques Ci
^{63}Ni	92	0,067	?
^{147}Pm	2,6	0,22	0,5
^{204}Tl	3,6	0,76	?
<u>émetteurs α (purs ou presque)</u>			
^{238}Pu	86	5,5	0,05 à 0,1
^{244}Cm	18	5,8	0,1

Parmi ces radioéléments, il semble que ^{90}Sr , ^{147}Pm , ^{244}Cm et ^{238}Pu soient plus appropriés pour exciter ThBr_4 .

Les radioactivités à mettre en oeuvre dépendent de la puissance photonique demandée. Les mesures de rendements de conversion que nous avons effectuées et les caractéristiques des spectres α , γ et I.L. que nous avons relevés permettent d'avancer les chiffres suivants. Une couche de ThBr_4 de 1cm^2 de surface contenant soit 1 curie de ^{233}Pa ou de ^{147}Pm (équivalent du point de vue énergie moyenne des β^- à ^{233}Pa), soit 30mCi de ^{244}Cm ou de ^{238}Pu devrait émettre $10\mu\text{W}$ de photon dans 2π (Annexe 7).

TROISIEME PARTIE

ASPECT SPECTROSCOPIQUE DE ThBr_4

1) ThBr_4 : meilleure matrice pour l'étude spectroscopique des ions M^{4+} Sf.

La spectroscopie optique d'absorption et d'émission à 4°K est une puissante méthode d'étude des interactions d'un ion métallique avec son environnement. Pour les composés plutôt ioniques ou les ions implantés dans un réseau hôte de ce type, on peut accéder aux paramètres de champ cristallin subi par l'ion métallique, à la constante de couplage spin-orbite et aux paramètres d'interaction électronique. L'ensemble de ces paramètres caractérise l'interaction ion ligand.

Pour interpréter correctement les spectres souvent complexes dès qu'il s'agit de configuration f^q avec $q \geq 2$, il convient notamment de bien connaître la symétrie ponctuelle du site de l'ion en question. Pour interpréter les variations, des propriétés des liaisons M-ligand avec q , il convient de comparer différentes situations de même symétrie. C'est pourquoi il est souvent intéressant d'étudier des monocristaux dopés faciles à préparer ou les ions de même degré d'oxydation occupent généralement les mêmes positions. Par ailleurs, ces monocristaux peuvent avoir des dimensions importantes ce qui permet de mesurer leur spectre propre de vibration et de relever des spectres en lumière polarisée. ThBr_4 qui est optiquement inactif entre 30kK(300nm) et au moins 4kK(2,5 μ) a par ailleurs des qualités liées à sa nature et à sa structure qui en font une excellente matrice pour les gros ions et à fortiori, probablement pour les plus petits. En effet :

- Th^{4+} est le plus gros des cations tétravalents connus : $r = 0.99$ à 1.02\AA ,
- ThBr_4 a une structure quadratique (groupe d'espace I_4/amd , symétrie de la maille : D_{4h} groupe ponctuel de symétrie pour Th^{4+} : D_{2d}). Comme la symétrie du site Th^{4+} n'est pas caractérisée par un centre d'inversion ($1C_2(S_4)+2C_2$ perpendiculaires + $2\sigma_d$), les transitions dipolaires électriques dans le cortège d'un ion prenant la place de Th^{4+} ne sont pas interdites. Par ailleurs, l'existence

d'un axe optique, et la possibilité d'obtenir de gros cristaux, permettent d'observer les spectres polarisés σ (plan de polarisation perpendiculaire à l'axe) et π (plan de polarisation parallèle à l'axe). Le spectre α obtenu avec de la lumière naturelle dirigée selon l'axe optique est facilement observable.

- ThBr_4 favorise, par rapport aux autres halogénures de thorium (fluorure et chlorure), la fluorescence des ions hôtes car ses phonons de faible énergie ne peuvent emporter sans cascade multiple, assez improbable, l'énergie électronique.

- Enfin, les cristaux de ThBr_4 sont faciles à cliver et à polir, ils sont très radiorésistants et on peut envisager de les doper avec des radioéléments.

Or, la spectroscopie des ions tétravalents $5f^q$ n'est pas très développée, comme nous allons le voir, hormis pour U(IV) et cela tient probablement à l'absence de matrice correcte, d'obtention relativement aisée, comme ThBr_4 , susceptible d'accueillir de tels ions.

2) Etat actuel de la spectroscopie des ions $5f^q$.

L'ensemble des composés solides (ou des solutions pour les éléments les plus lourds) sur lesquels des mesures spectroscopiques d'absorption ou d'émission ont été réalisées, est reporté dans l'annexe 8. Les commentaires suivants s'imposent :

- Les données sont d'inégale précision et par conséquent elles ont été différemment exploitées. Les spectres à température ambiante présentent de larges bandes, qui ne permettent pas d'accéder aux paramètres de champ cristallin. Ceux relevés à 4°K en lumière polarisée sont les plus riches en informations. Le traitement des données qu'ils apportent, selon différentes approximations pour les configurations f^q à plus d'un électron, conduit généralement aux paramètres de répulsion interélectronique, de couplage spin-orbite, de corrélations et de champ cristallin. De cela résulte que ce n'est pas forcément pour les ions qui ont été les plus étudiés que l'interaction avec les ligands est la mieux connue. Par ailleurs, les variations des paramètres avec Z pour q donné ou avec q pour Z fixé, sont quelquefois difficiles à dégager.

C'est pour la symétrie O_h et les configurations f^1 et f^2 que l'on possède le plus de renseignements cohérents et complets concernant l'influence des ligands F, Cl, Br et I pour différents ions : Pa^{4+} , U^{5+} , Np^{6+} et U^{4+} . Les tableaux 5 et 6 donnent les valeurs des paramètres classiques obtenues essentiellement d'après des mesures spectroscopiques (spectre d'absorption et de vibration). La figure 19 rappelle leurs définitions, notamment celles des paramètres Δ et θ liés aux B_q^k ou aux coefficients de mélange des orbitales f de l'élément et p des ligands et illustre leur variation dans la séquence F, Cl, Br, I. On constate que pour Pa^{4+} , χ ne change pratiquement pas, que θ diminue nettement de F à I tandis que Δ reste constant. Les effets de champ cristallin et de covalence sont difficiles à séparer puisque χ ne reflète pas l'effet néphélauxétique et que Δ et θ dépendent de $\epsilon_f - \epsilon_p$. Pour U^{4+} , on voit nettement l'effet néphélauxétique sur la variation de F^2 , les faibles variations de Δ et θ indiqueraient qu'il y a peu de modification de nature de la liaison du fluor au chlore. Le tableau 7 montre que θ et Δ augmentent pour un ligand donné avec la charge de l'ion, ce qui est normal.

C'est pour la symétrie O_h et les ions $M^{3+} f^3$ à f^{10} que l'on a le plus de données concernant le ligand $Cl(M^{3+}/LaCl_3)$. Dans $LaCl_3$, les ions M^{3+} sont en symétrie C_{3h} . La figure 20 montre comment varient les paramètres de champ cristallin et quelle est actuellement la structure de leur état fondamental.

C'est pour divers ions de l'uranium que l'on possède le plus de données, particulièrement pour U^{4+} . Les plus récentes et meilleures valeurs des paramètres correspondant à la symétrie D_{2d} sont rassemblées dans le tableau 8. Elles ont été obtenues à partir de mesures très complètes à 4°K.

3) Dopage des cristaux de $ThBr_4$.

La croissance de monocristaux dopés est réalisée par la méthode de Bridgman, comme cela a été décrit, dans des ampoules de dimensions plus réduites que lorsqu'il s'agit de $ThBr_4$ pur. Des cristaux de $ThBr_4$ sont mélangés avec divers composés sous atmosphère inerte. L'ampoule est scellée sous vide.

Les cristaux dopés que nous avons synthétisés (tableau 9) ne sont plus luminescents à 405nm et possèdent parfois les propriétés des ions qu'ils contiennent,

TABLEAU 5

Valeurs de différents paramètres pour $(Et_4N)_2MX_6$ (M=Pa, U, X = F, Cl, Br, I) en symétrie O_h
 F^2 paramètre de Condon et Shortley (d'après W. Wagner, N. Edelstein, B. Whittaker et D. Brown,
 L.B.L. 5440, 1976).

	UF_6^{2-}	UCl_6^{2-}	UBr_6^{2-}	UI_6^{2-}	UCl_6^{2-}	UBr_6^{2-}	PaF_6^{2-}	$PaCl_6^{2-}$	$PaBr_6^{2-}$	PaI_6^{2-}
$F^2(\text{cm}^{-1})$	49699 ± 465	43170 ±2181	40867 ±2739	38188 ±2422	42606	41425				
$\zeta(\text{cm}^{-1})$	1970 ± 10	1774 ± 35	1756 ± 41	1724 ± 39	1800	1792	1508	1523	1535	1542
$B_0^4(\text{cm}^{-1})$	10067 ± 113	7463 ±432	6946 ±609	6338 ±676	7211	6593	14736	6666	5413	4191
$B_0^6(\text{cm}^{-1})$	22 ±72	992 ±258	999 ±252	941 ±289	1367	1195	1423	394	-68	- 282

TABLEAU 6

Eclatement des orbitales f en symétrie D_h selon les ligands.
 (D'après W. Wagner, N. Edelstein, B. Whittaker et D. Brown, I.B.L.
 5540, 1976).

	θ (cm ⁻¹)		Δ (cm ⁻¹)		ζ (cm ⁻¹)	
	M = Pa	M = U	M = Pa	M = U	M = Pa	M = U
Mt ₆ ²⁻	4502	2455	3074	5029	1508	1969 ± 10
MCl ₆ ²⁻	1873	2457	1634	1290	1523	1774 ± 35
MCl ₆ ²⁻		2640		847		1800
MBr ₆ ²⁻	1268	2336	1707	1127	1555	1756 ± 41
MBr ₆ ²⁻		2378		828		1792
MI ₆ ²⁻	852	2151	1546	999	1542	1724 ± 39

TABLEAU 7

	(NEt ₄) ₂ PaF ₆ ^{a)}	(Ph ₄ As)UF ₆ ^{b)}	NpF ₆ ^{a)c)}
ϕ (cm ⁻¹)	1508	1885	2433
Δ (cm ⁻¹)	3074	4479	5619
θ (cm ⁻¹)	4502	6882	17498

Eclatement des orbitales f en symétrie O_h en fonction de la charge de l'ion central.

(d'après : a) D. Brown, B. Whittaker et N. Edelstein, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 1805 ;
 b) idem, 13 (1974) 563 ; c) J.C. Eisenstein et M.H.L. Pryce, *Proc. Roy. Soc. Ser. A* 255 (1960) 181.

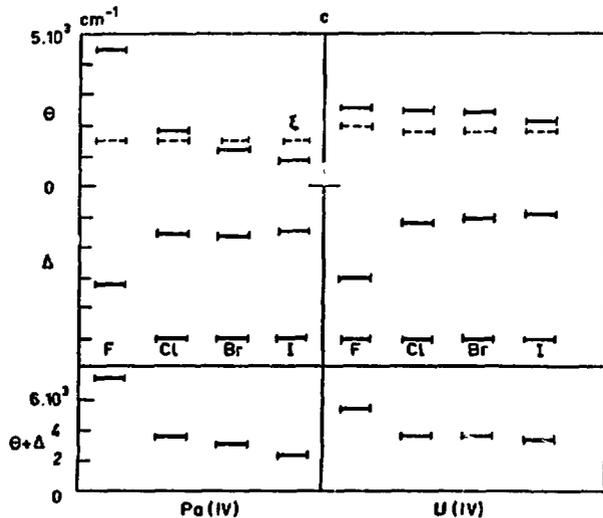
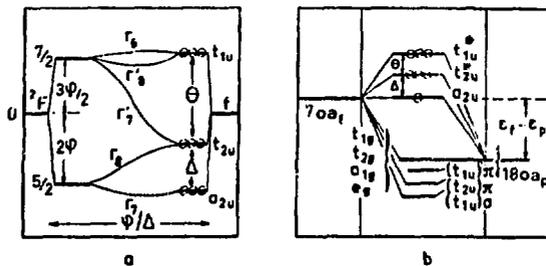


Figure 19 - a) Schéma de l'éclatement du terme 2F de f^1 en états $7/2$ et $5/2$, puis en états Γ sous l'effet du champ cristallin $V = B_0^4 \left[C_0^4 + \sqrt{\frac{3}{14}} (C_4^4 + C_{-4}^4) \right] + B_0^6 \left[C_0^6 - \sqrt{\frac{7}{2}} (C_4^6 + C_{-4}^6) \right]$ et des orbitales f^1 . Δ est le paramètre de couplage spin-orbite, $\Delta = \frac{10}{33} [13 B_0^4 - 42 B_0^6]$ et $\theta = \frac{1}{33} [104 B_0^4 + 200 B_0^6]$. La figure est construite avec $\theta = k \Delta$.

b) Diagramme simplifié des orbitales moléculaires de ML_6 . On a seulement représenté les OM dont les expressions font intervenir les coefficients de mélange α . Apparaissant dans les expressions de Δ et θ : α_{π}^1 pour T_{2u} , α_{π}^2 et α_{σ}^1 pour T_{1u} . σ et π dénotent un recouvrement des orbitales selon les axes de liaison ou non. Toutes les OM inférieures à a_{2u} sont remplies avec les 36 électrons des ligands p^6 .

$$\Delta = \alpha_{\pi}^1{}^2 (\epsilon_f - \epsilon_p)$$

$$\theta = (\alpha_{\pi}^2 + \alpha_{\sigma}^2 - \alpha_{\pi}^1{}^2) (\epsilon_f - \epsilon_p)$$

c) Variations de θ et Δ , $\theta + \Delta$ pour $Pa(IV)$ et $U(IV)$ dans $(Et_4N)_2MX_6$ avec $X = F, Cl, Br, I$.

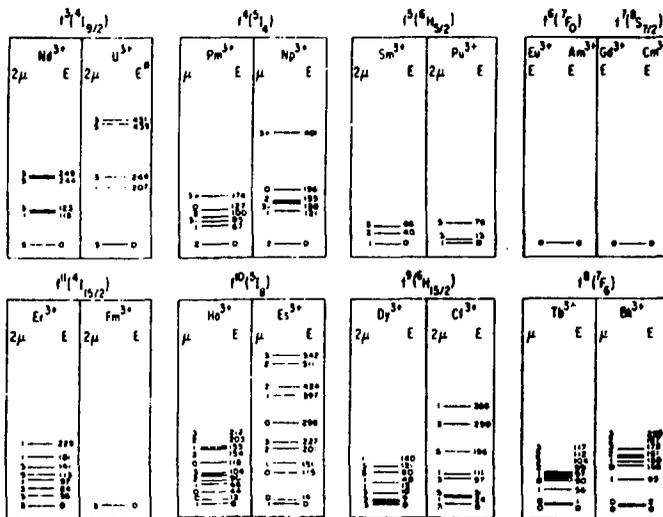
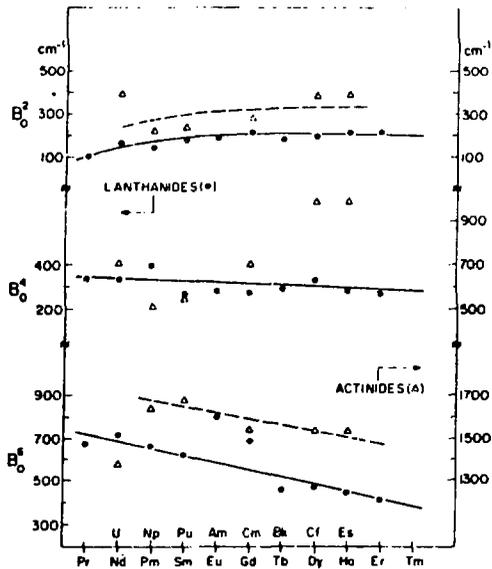


Figure 20 - Variations des paramètres de champ cristallin ($V = B_0^2 C_2^0 + B_0^4 C_4^0 + B_0^6 C_6^0 + B_0^6 (C_6^2 + C_6^4)$) pour les ions M^{3+} dans $LaCl_3$ en fonction de Z et structure de leur état fondamental (μ est le nombre quantique cristallin).
D'après W. T. Carnall et al.: "Electronic structure of Actinides", Wrocław 1976, p. 105.

Tableau 8

Paramètres concernant U^{4+} en symétrie D_{2d} :

$$V = B_0^2 C_0^2 + B_0^4 C_0^4 + B_4^4 (C_4^4 + C_{-4}^4) + B_0^6 C_0^6 + B_4^6 (C_4^6 + C_{-4}^6), F^k$$

paramètre de Condon et Shortley, α, β, γ paramètres d'interaction de configuration

(d'après M. Genet, P. Delamoye, N. Edelstein et J. Conway, J. Chem.Phys. 67 (1977)1620)

	UCl_4	$ZrSiO_4 : U^{4+}$	$ThBr_4 : U^{4+}$
F^2	38835	44257	43770 ± 797
F^4	42242	40293	31302 ± 4200
F^6	18883	31287	22248 ± 2425
ζ	1666	1740	1719 ± 44
α	-----	22.8	36
β	-----	----	- 600
γ	-----	----	1000
B_0^2	- 582	- 2000	- 919 ± 85
B_0^4	- 3027	2000	- 305 ± 70
B_4^4	- 5680	5125	- 825 ± 137
B_0^6	- 2262	- 5792	636 +917
B_4^6	795	- 428	- 1937±202

en particulier celles de luminescence. Ils sont diversement colorés. Leur étude spectroscopique est en cours.

Tableau 9

<u>Composé dopant</u>
UCl ₄ , UBr ₄ , UO ₂ , UO ₃
CeO ₂ , CeCl ₃
PrO ₂
Nd ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ , Tb ₂ O ₃ , Er ₂ O ₃ , Tm ₂ O ₃

4) ThBr₄/U⁴⁺ - Mesures préliminaires et commentaires.

Pour mesurer la concentration de l'uranium dans les cristaux dopés avec UBr₄, UCl₄ ou UO₂, nous avons procédé par spectrophotométrie d'absorption en dissolvant ThBr₄ : U⁴⁺ dans HBr 1 M. Le spectre obtenu correspond bien à celui de U(IV).

Les spectres étalons de U(IV) dans HBr 1M, en présence d'une quantité importante Th_{aq}⁴⁺, ont été relevés lors d'expériences annexes. Ils sont insensibles à la quantité de thorium présente dans des solutions acides $\epsilon(430)=8$, $\epsilon(490)=11$, $\epsilon(550)=8$ et $\epsilon(650) = 20$ (figure 21).

Comme à la dissolution du cristal la réduction U(VI)→U(IV) est peu probable et comme par ailleurs les cristaux ne peuvent renfermer U(III), l'uranium est essentiellement tétravalent dans ThBr₄ et sa concentration est 1°/° environ.

La structure de ThBr₄ dopé est celle de la forme ThBr₄ β (quadratique). A 25°C, ThBr₄/U⁴⁺ est vert-jaune clair. Il change de couleur lorsqu'on le chauffe en prenant une couleur ocre, puis brun très foncé.

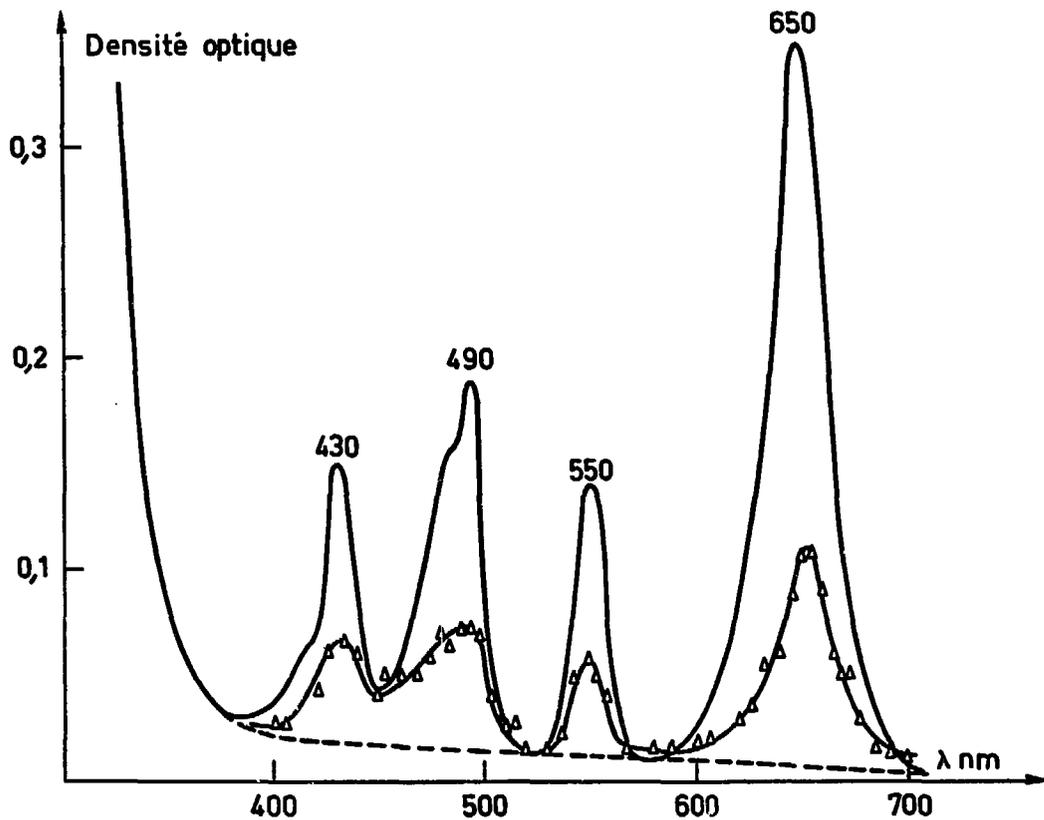


Figure 21 - Spectre d'absorption de U(IV) dans HBr 1 M en présence de thorium. Trait plein : solution HBr 1 M, UBr_4 $1,07 \cdot 10^{-2}$ M, $ThBr_4 \sim 2$ M. - - Δ - Solution obtenue en dissolvant 8,5 g de $ThBr_4$ dopé avec UBr_4 dans 10 cm³ de $ThBr_4$ 1 M.

Divers cristaux ont été taillés et scellés dans des containers en quartz appropriés sous 100mm d'hélium pour être soumis aux mesures d'absorption et d'émission à 4°K. Celles-ci ont été essentiellement réalisées après quelques expériences préliminaires à Bellevue, au Lawrence Berkeley Laboratory, puis au Laboratoire de Luminescence de Paris VI. Les conditions expérimentales sont données dans la référence 19. On y trouvera aussi les données expérimentales : spectres d'absorption de α , σ , π et d'émission dans la symétrie D_{2d} et les détails des calculs de l'interprétation. Ces données ne sont pas rapportées ici. On discutera seulement, car ces résultats sont préliminaires, quelques points importants :

a) Les spectres d'absorption σ et π sont distincts. Cela reflète deux qualités du cristal : sa qualité optique est bonne et son orientation aussi.

b) Le nombre de raies observées entre 4000 et 25000 cm^{-1} est plus important que ne le prévoit la levée de dégénérescence d'une configuration f^2 (91 microétats) dans une symétrie D_{2d} . On attend 70 niveaux au total. Les spectres relevés semblent largement dus à des processus vibroniques. Pour identifier les raies d'origine électronique, il faut connaître les modes normaux de vibration de ThBr_4 . Ce devrait être les plus intenses, encadrées par des raies situées à des distances correspondant aux modes normaux qui peuvent se coupler avec la transition électronique en question. En absence de données sur la vibration de la matrice, les raies électroniques ont été sélectionnées en se référant seulement à leur intensité. Le choix est quelquefois un peu arbitraire et les résultats obtenus sont donc préliminaires.

c) Nous avons vérifié que le programme de calcul utilisé reproduisait les résultats publiés concernant U^{4+} . Nos calculs ont été conduits avec les hypothèses suivantes : $F^4/F^2 = 0.75$; $F^6/F^2 = 0.56$; valeurs couramment admises de α , β et γ (paramètres d'interaction de configuration) égales à celles de Np^{3+} dans LaCl_3 . Cependant, la comparaison montre qu'il n'existe pas de corrélation avec les résultats antérieurs. Ceux-ci sont probablement entachés de la même lacune essentielle que les nôtres : les transitions électroniques ont été plus ou moins bien sélectionnées.

d) On voit l'intérêt qu'il y a à connaître les vibrations de ThBr_4 .

Aussi, avons-nous abordé la mesure de la diffusion Raman par un monocristal de ThBr_4 et de l'absorption IR entre 0 et 4000cm^{-1} . Les modes normaux correspondant à la symétrie du groupe fini D_{4h} (rattaché au groupe d'espèce D^{19}) sont donnés dans le tableau 10. Seuls les modes pairs $2A_{1g} + B_{1g} + 3B_{2g} + 4E_g$ sont actifs en Raman. Les valeurs obtenues avec un laser Argon pour $\lambda = 514.5\text{nm}$ sont rassemblées dans ce tableau.

TABLEAU 10

Modes normaux de D_{4h} : $2A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + 3B_{2g} + 4E_g$			
+ $A_{1u} + B_{1u} + B_{1u} + 2B_{2u} + 4E_u$.			
Actifs en Raman (cm^{-1})			
A_{1g}	B_{1g}	B_{2g}	E_g
194	45	66	38
108		135	82
		183	122
			187

Les mesures en I.R. lointain sont en cours de dépouillement.

e) Le spectre d'émission de U^{4+} apparaît lorsque la température diminue vers 77°K . Il présente trois bandes résolues à $4,2^\circ\text{K}$ en de multiples raies, également trop nombreuses. Deux raies d'émission coïncident avec deux raies d'absorption.

5) Conclusion.

En conclusion, les premiers résultats que nous avons obtenus montrent que ThBr_4 est une excellente matrice pour l'étude par voie spectroscopique de l'interaction des ions M^{4+} avec les ligands Br. On peut obtenir de gros monocristaux dopés et les orienter facilement. Ce sont là deux qualités essentielles qui permettent d'effectuer de bonnes et nombreuses mesures et de profiter ainsi pleinement des qualités intrinsèques de ce matériau. Dans un proche avenir, nous connaissons mieux ThBr_4 du point de vue vibrationnel et nous projetons de préparer et d'étudier les cristaux $\text{ThBr}_4 : \text{Pa}^{4+}$, $\text{ThBr}_4 : \text{Np}^{4+}$ et $\text{ThBr}_4 : \text{Pu}^{4+}$.

BIBLIOGRAPHIE

1. L.F. Nilson, Ber. 95 (1882) 2437
2. Troost et Ouvrard, Ann. de Chimie et de Physique, Tome XVII (1889) 227
3. D. Brown : "Halides of Lanthanides and Actinides", John Wiley (1968) p. 190.
4. J. Flahaut : "Traité de Chimie Minérale" publié par P. Pascal, Tome IX (1963) p. 1069
5. D. Brown : "Halides of Lanthanides and Actinides ", John Wiley (1968) p. 182
6. J. Rand, Atomic Energy Review (special issue) 1975, 5, p. 28
7. W.M. D'Eye, J. Chem. Soc. (1950) 2764
8. D. Brown : "Halides of Lanthanides and Actinides", John Wiley (1968) p. 191 ;
D. Brown, TL. Hall et P.T. Moseley, J. Chem. Soc. 6 (1973) 686
9. P.E. Scaife, Inorg. Chem. 5 (1966) 162
10. J.T. Mason, M.C. Jha, D.M. Barley et P. Chiotti, J. Less. Com. Metal 35(1974)331
11. M. Shiloh, rapport interne annuel LBL (1969)
12. S.A. Shchurav, G.I. Novikov, A.V. Suvorov, Zh. Neorg. Khim. 1 (1956) 1948
13. V.M. Haitinger, F. Feigl et A. Simon, Mikrochem. 10(1931)117
14. G.E. Rindone : "Luminescence of Inorganic Solids", Edité par P. Goldberg, Academic press (1966) p. 431
15. W.W. Wargin et G.O. Karapetjan, Glastechn. Ber. 432 (1959) 443
16. L.C. Northcliffe et R.F. Shilling, Nuclear Data Tables A7, 233 (1970)
17. D. Schalch et A. Sharman, "Power from Radioisotopes", Proceeding OECD, Madrid (1972) p. 253.
18. A. Babusiaux, M. Baron, J. Loriers, Colloques du CNRS : "Les éléments de terres rares", Paris-Grenoble , 1969, Tome 1, p. 581.
19. M. Genet, P. Delamoye, N. Edelstein et J. Conway, J. Chem. Phys. 67 (1977) 1620.

ANNEXE 1

Nous avons utilisé une boîte à gants (SEAVOM, type CHATCO) qui est habituellement employée pour effectuer des expériences sous atmosphère inerte et sèche. En utilisant comme gaz de remplissage de l'argon U, nous avons constaté que les tétrahalogénures de thorium absorbaient, en quelques heures, de l'eau en quantité suffisante pour rendre ces produits inutilisables pour nos expériences. En conséquence, nous avons apporté toute une série de modifications de façon à améliorer l'étanchéité de cette enceinte et nous l'avons équipée d'un système de purification du gaz de remplissage.

Boîte à gants.

Elle se compose d'une cuve en acier inoxydable de forme cylindrique, surmontée d'un dôme également en acier inoxydable équipé de hublots. Six brides latérales sont soudées sur la cuve. Cinq d'entre elles servent à fixer les ronds de gants et la platine supportant les passages électriques. La sixième bride, plus petite, permet de raccorder la boîte à gants aux circuits d'introduction et d'élimination du gaz. D'après la conception, cette boîte à gants peut être mise en dépression.

Améliorations.

Sur la figure, nous avons reporté le schéma de la boîte à gants, des circuits de purification, de remplissage et de pompage.

Gants et obturateurs.

Nous avons essayé différents types de gants, et les meilleurs résultats ont été obtenus avec les gants en butyl^{*}. Toutefois, il s'est avéré

^{*}Gants "Buta-sol" fabriqués par "Charco" (USA) ou gants "Butyl" de chez Piercan (France).

nécessaire d'utiliser des obturateurs de ronds de gants, reliés au circuit de pompage primaire, pour éliminer la diffusion de l'air ambiant au travers des gants, surtout lorsque la boîte est en dépression.

Sas latéral.

Malgré la présence d'un petit sas situé sous la cuve, nous avons adapté un sas latéral de plus grande capacité et plus commode à utiliser. Celui-ci est formé par un cylindre de "dural" fermé à chaque extrémité par une porte étanche et sur lequel sont fixés :

- un robinet permettant l'admission du gaz qui provient du circuit de purification,
- un manomètre différentiel (+500 à -760 torr), et une jauge secondaire (10^{-2} à 10^{-6} torr),
- une vanne écran qui assure la liaison entre le sas et la pompe secondaire (60 l.s^{-1}) par l'intermédiaire d'un piège à azote liquide.

Ce montage permet d'obtenir très rapidement dans le sas une pression inférieure à 10^{-5} torr.

Circuit de purification du gaz de remplissage.

Pour dessécher convenablement le gaz de remplissage (argon U), nous avons choisi de le faire passer sur du tamis moléculaire.

Une pompe à circulation (25 l.mn^{-1}) prélève l'argon dans la boîte à gants et l'injecte dans une enceinte qui contient du tamis moléculaire. Le gaz est ensuite renvoyé dans l'enceinte. Plusieurs robinets permettent d'isoler les serpentins de la boîte à gants de la pompe à circulation et de les raccorder au circuit de pompage primaire, au sas et à la bouteille d'argon par l'intermédiaire d'un manomètre détenteur. Enfin, deux robinets offrent la possibilité de dériver: une partie du gaz dans un hygromètre à point de rosée qui permet de doser $0,5$ à 0.10^4 ppm de vapeur d'eau, en volume, pour un gaz circulant sous une pression absolue d'une atmosphère.

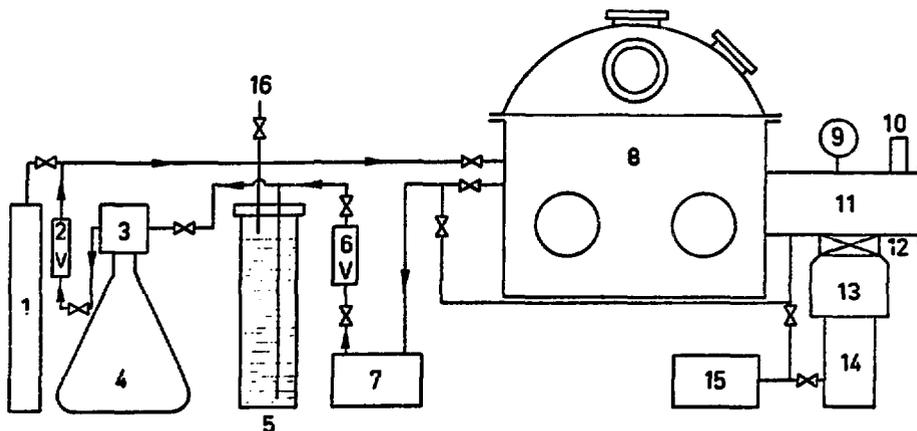


Schéma des circuits de pompage, de purification et de remplissage de la chambre à atmosphère contrôlée.

1. Bouteille d'argon U.
- 2 et 6. Débitmètre.
3. Hygromètre.
4. Container N_2 liquide.
5. Tamis moléculaire.
7. Pompe de circulation.
8. Boîte à gants avec hublots et ronds de gants.
9. Manomètre différentiel.
10. Jauge de vide secondaire.
11. Sas.
12. Vanne.
13. Piège à N_2 liquide.
14. Pompe à diffusion d'huile.
15. Pompe à vide primaire.
16. Sortie avec possibilité de relier le tamis moléculaire à une pompe primaire lors de sa régénération par chauffage.

Performances.

L'ensemble de ces modifications permet d'obtenir en régime dynamique une pression de 10^{-5} torr dans la boîte à gants et de 10^{-6} torr dans le sas et le circuit de purification. Ce dernier abaisse, dans notre installation, la teneur en vapeur d'eau de l'argon à environ 5ppm en volume.

Toutefois, la capacité d'adsorption du tamis moléculaire est limitée, il est donc nécessaire de le régénérer assez souvent. Cette opération consiste à étuver l'enceinte qui contient le tamis à 250°C , sous une pression de 10^{-6} torr, pendant 24 heures. Cette manoeuvre doit être effectuée environ une fois par an.

Ces modifications ayant apporté des améliorations sensibles dans les conditions de fonctionnement de la boîte à gants, nous avons pu entreprendre la préparation et le conditionnement des tétrahalogénures de thorium.

ANNEXE 2

SPECTRES DE FLUORESCENCE

Les spectres de fluorescence de ThBr_4 ont été mesurés dans diverses conditions avec divers appareils.

- spectrofluorimètre du Laboratoire Curie (MM. Duquesne et Klein)
- spectromètre Huet à plaque du Laboratoire Aimé Cotton (Mme Couture) sous irradiation β^- (^{90}Sr , 27mCi).
- spectrofluorimètre FICA 55 (Société FICA).
- spectrofluorimètre JY3 (Société Jobin et Yvon).
- spectrofluorimètre FARAN (Société Jobin et Yvon).
- spectromètre à plaque Jarrel-Ash 0,75m - f_6 du L.B.L. sous excitation U.V. (T = 77 et 4K).

ANNEXE 3

NOMBRE DE PHOTONS EMIS PAR

1cm³ DE ThBr₄

Dans le thorium, lorsque l'équilibre séculaire est atteint (soit 30 ans après sa préparation à l'état élémentaire pour que ²²⁸Ra soit en équilibre), il y a production de $2,2 \cdot 10^4 \alpha \cdot s^{-1} g^{-1}$. Si on admet que dans ThBr₄ il en est de même (ce qui n'est pas tout-à-fait vrai, car lors de la synthèse on coupe l'équilibre ²³²Th/²²⁸Ra), 1cm³ de ThBr₄ contient 2,4g de Th. Dans la mesure où les α surtout génèrent des photons et où chacun en moyenne perd 6MeV, par cm³ de ThBr₄ il est libéré $3,18 \cdot 10^{11} eV \cdot s^{-1}$. Avec un rendement de conversion de 3%, cela conduit à $9,54 \cdot 10^9 eV$ et compte tenu de ce que les photons de 405nm ont 3eV d'énergie, le nombre émis est : $3 \cdot 10^9$ photons.s⁻¹ dans 4 π .

Ce calcul, comme nous l'avons signalé, ne tient pas compte des variations d'activité qui suivent la synthèse. Pour être totalement exact, il faudrait le pondérer des variations représentées sur la courbe de la figure 3b.

TEMPS DE VIE DE SCINTILLATION DE ThBr_4 ET ELECTRONIQUE ASSOCIEE.

Le temps de scintillation de ThBr_4 obtenu par la mesure du temps de montée de l'impulsion, conduit à environ $3\mu\text{s}$, mais comme la plupart du matériel électronique actuellement, utilisé en physique nucléaire, que ce soit avec les détecteurs plastiques ou les jonctions, est adapté à l'analyse d'impulsions ayant des temps de montée rapides ($\leq 0,2\mu\text{s}$), nous avons dû recourir à certaines modifications pour s'assurer que nos mesures étaient faites dans de bonnes conditions. Le plus souvent, nous avons utilisé un préamplificateur, modifié de façon à accepter des hauteurs d'impulsions importantes en sortie de photomultiplicateur.

Après plusieurs essais concernant les différents amplificateurs disponibles, nous avons opté pour l'ORTEC 410 qui offre un mode CR-RC avec une gamme de constantes de temps d'intégration et de différentiation allant de 1 à $10\mu\text{s}$ et une position "delayed line" (D.L.) qui correspond à un temps d'analyse de l'amplificateur très court ($\sim 0,8\mu\text{s}$).

Le mode CR-RC a surtout été employé pour la calibration γ de ThBr_4 et aussi pour l'analyse de son propre spectre, cela permettait d'obtenir une meilleure résolution. Par contre, toutes les irradiations de ThBr_4 avec les ions lourds ont été traitées en "delayed line" pour éviter d'éventuels empilements. Enfin, une comparaison des deux modes d'analyse a été effectuée au cours des irradiations avec les particules α .

Lors de la comparaison entre NaI et ThBr_4 , il était important d'obtenir des renseignements sur l'efficacité de scintillation relative des deux scintillateurs et pour une même particule à une même énergie il fallait pouvoir comparer les hauteurs relatives des pics produits par chaque scintillateur. Nous avons donc

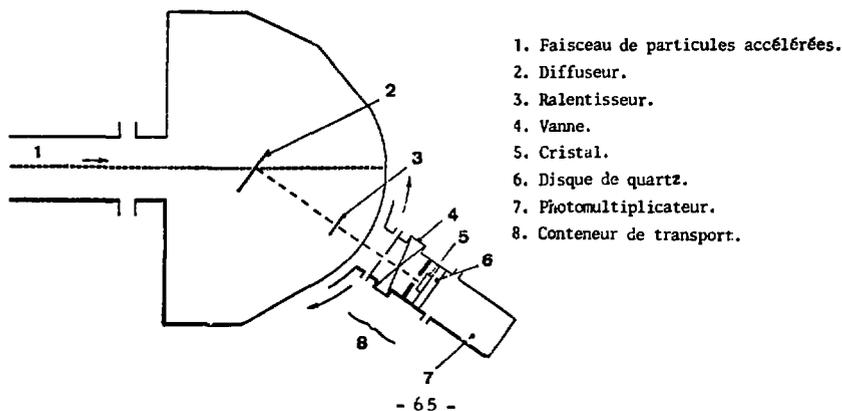
utilisé le mode RC-CR avec des temps de 10 μ s. Il s'est avéré que, même dans ces conditions, les résultats n'étaient pas tout-à-fait comparables et qu'un amplificateur avec le même mode d'analyse, mais des temps de 30 μ s, aurait été mieux adapté au temps de scintillation particulièrement long de ThBr₄.

ANNEXE 5

CHAMBRE POUR L'IRRADIATION DE ThBr₄ PAR DIVERS RAYONNEMENTS.

Sur la figure est représentée la chambre d'irradiation que nous avons utilisée chaque fois que les expériences étaient réalisées auprès d'un accélérateur de particules ou d'ions. La rotation de l'ensemble de détection (cristal+PM) permet d'aller de 0 à 30 degrés. Les diffuseurs utilisés étaient en or et les ralentisseurs en aluminium, ainsi que les collimateurs. Le conteneur de transport du cristal qui est principalement constitué d'une vanne VAT (pouvant être introduit dans la chambre à atmosphère sèche) s'adapte directement sur la partie mobile de la chambre d'irradiation. Le photomultiplicateur se fixe sur ce conteneur et vient au contact du disque de quartz sur lequel est collé le cristal. L'interposition de ralentisseurs d'épaisseurs différentes était réalisée automatiquement par commande pneumatique.

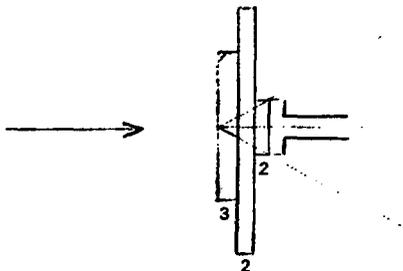
Schéma de la chambre d'irradiation



CALCUL DES RENDEMENTS DE CONVERSION.

- Angle solide.

On admet que la photo diode voit les photons émis par le cristal selon la géométrie ci-dessous (en mm). Alors, $\Omega = 2\pi(1-\cos\theta) = 1,31$ steradians.



Ainsi, on ne mesure que $\frac{1,31}{4\pi} \sim \frac{1}{10}$ de l'énergie photonique émise.

- Irradiation par un faisceau d'électrons.

Pour un faisceau de 50nA d'électrons de 250 keV, on mesure 85µW photoniques. A 1 nA correspondent $6,25 \cdot 10^9$ électrons. La puissance injectée est donc $50 \times 6,25 \cdot 10^9 \times 2,5 \cdot 10^5 = 7,8 \cdot 10^{16} \text{ eV} \cdot \text{s}^{-1}$, soit $12,48 \cdot 10^3 \mu\text{W}$ ($1 \mu\text{W} = 0,625 \cdot 10^{13} \text{ eV} \cdot \text{s}^{-1}$). Il s'ensuit : $r = 85 / 12,48 \cdot 10^3 \times 10^2 = 0,68\%$ et, compte tenu du facteur 10 : $R = 6,8\%$.

- Irradiation par un faisceau de particules.

Pour un faisceau de 10nA de particules α de 5 MeV, on mesure 70 μ W photoniques. A 1nA, correspondent $6,25 \cdot 10^9 / 2$ particules α . La puissance injectée est donc $3,125 \cdot 10^9 \times 5 \cdot 10^6 = 15,62 \cdot 10^{16} \text{ eV} \cdot \text{s}^{-1}$, soit $25 \cdot 10^3 \mu\text{W}$. Donc : $r = 70 / 25 \cdot 10^3 \times 10^2 \approx 0,28\%$.
Finalement : $R = 2,8\%$.

- Irradiation par des électrons internes.

Pour cela, on a produit ^{233}Pa dans ThBr_4 par irradiation neutronique. ^{136}mCi génèrent 2,3 μ W. L'énergie moyenne des β^- étant 60keV, la puissance dissipée est $3,7 \cdot 10^{10} \times 0,136 \times 6 \cdot 10^2 = 3,02 \cdot 10^{12} \text{ eV} \cdot \text{s}^{-1}$, soit : 51,2 μ W. La disposition en sandwich des photodiodes assure pratiquement un angle solide de mesure de 4π . Donc :
 $R \sim \frac{2,3 \times 10^2}{51,2} \sim 4,5\%$.

ANNEXE 7

CALCUL A ENERGIE EGALE DES RADIOACTIVITES D'UNE SOURCE DE ^{147}Pm
ET DE ^{244}Cm .

Pour ^{147}Pm , on considère que l'énergie moyenne des β^- est de 60 keV. Pour une activité de 1 Ci, l'énergie libérée est :

$$3,7 \cdot 10^{10} \times 60 \cdot 10^3 = 2,2 \cdot 10^{15} \text{ eV/s.}$$

De même, pour 1 Ci de ^{244}Cm émettant des α de 5,8 MeV, on obtient :

$$3,7 \cdot 10^{10} \times 5,8 \cdot 10^6 = 2,1 \cdot 10^{17} \text{ eV/s.}$$

Donc, du point de vue énergie nucléaire :

$$1 \text{ Ci de } ^{147}\text{Pm} \text{ est équivalent à } 10 \text{ mCi de } ^{244}\text{Cm}.$$

La réponse de ThBr_4 aux électrons et aux α a permis d'estimer qu'entre des électrons de ~ 100 keV et des α de ~ 5 MeV, le rapport de conversion de l'énergie était de 3. Si on considère que l'effet d'un rayon γ (par l'intermédiaire du photoélectron issu de l'effet photoélectron issu de l'effet photoélectrique) est identique à celui d'une particule β^- d'énergie égale, cela signifie qu'à énergie égale, l'efficacité lumineuse de ThBr_4 est trois fois plus faible pour les α que pour les β^- . Donc, pour obtenir avec ^{244}Cm le même nombre de photons que celui provoqué par 1 Ci de ^{147}Pm , il faudra utiliser 30 mCi de curium. Ainsi :

$$1 \text{ Ci de } ^{147}\text{Pm} \neq 30 \text{ mCi de } ^{244}\text{Cm}.$$

Comme 1 watt = $0,625 \cdot 10^{19}$ eV/s, l'énergie libérée par 1 Ci de ^{147}Pm ou 30 mCi de ^{244}Cm , soit $2,2 \cdot 10^{15}$ eV/s est égale à $0,35 \cdot 10^{-3}$ watt = 350 μW .

ANNEXE 8

Composés (ou solutions) sur lesquels on dispose de données spectroscopiques. La correspondance élément-degré d'oxydation-structure 5fⁿ est indiquée, puis ensuite les références bibliographiques.

q \ M	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
1	4	5	6										
2		4	5										
3		3	4	5									
4		2	3	4									
5				3	4								
6					3	4							
7						3	4						
8							3						
9								3					
10									3				

M^{2+}		
f^4	U^{2+}/CaF_2	<p>P. F. McDonald, E.L. Wilkinson, R.A. Jensen, J. Phys. Chem. Solids 28 (1967) 1629.</p> <p>W. Hargreaves, Phys. Rev. Lett. B 2 (1970) 2273.</p>

M^{3+}		
f^3	U^{3+}/CaF_2 BaF_2	<p>B. Bleaney, P.M. Llemellyn, D.A. Jones, Proc. Phys. Soc. Lond. B 69 (1956) 858.</p> <p>R. Funor, F. Saff, J. Palai, Phys. Status Solidi 69 (1974) 549.</p> <p>A. Kiel, W.B. Muns, Phys. Rev. B 7 (1973) 2917.</p> <p>P.P. Sorokin, M.J. Stevenson, Phys. Rev. Letters 5 (1960) 557.</p> <p>W.A. Hargreaves, Phys. Rev. Letters B 2 (1970) 2273.</p>
	M_2UCl_5 $M = NH_4, K, Rb$	<p>J. Drodzysynski : "Electronic Structure of Actinides", Wroclaw 1976, p. 206.</p>
f^4	$Np^{3+}/PbMoO_4$ $Np^{3+}/LaBr_3$ Np^{3+}/CaF_2	<p>K. Sharma, J.O. Artman, J. Chem. Phys. 53 (1970) 4119.</p> <p>W.F. Krupke, J.B. Gruber, J. Chem. Phys. 46 (1967) 542.</p> <p>J.O. Artman, S.D. Wang, A. Natarajan : "Plutonium 75 and other actinides", 1976, p. 597.</p>
f^5	$PuCl_3$ $Pu^{3+}/LaCl_3$ $Pu^{3+}IM DClO_4$ PuF_3	<p>W. T. Carnall, P.R. Fields, R.G. Pappalardo, J. Chem. Phys. 53 (1970) 2922.</p> <p>- H. Lammermann, J.G. Conway, J. Chem. Phys. 38 (1963) 259.</p> <p>- J.G. Conway, K. Rajnak, J. Chem. Phys. 44 (1966) 348.</p> <p>W. T. Carnall, B.G. Wybourne, J. Chem. Phys. 40 (1964) 3428.</p> <p>L.P. Varga, R.D. Baybars, J.M. Reisfeld, L.B. Asprey, J. Inorg. Nucl. Chem. 35 (1973) 2775.</p>

f^6	$\text{Am}^{3+}/\text{CaWO}_4$ AmF_3 $\text{Cs}_2\text{NaAmCl}_6$ $\text{Am(III)/sels fondus}$	<p>C. B. Finch, G. W. Clark, <i>J. Phys. Chem. Solids</i> 34 (1973) 921.</p> <p>L. B. Asprey, T. K. Keeman, <i>J. Inorg. Nucl. Chem.</i> 7 (1958) 27.</p> <p>Y. A. Barbanel, Kollin, Choudnovskia, <i>Radiokimiya</i> 16 (1974) 889.</p> <p>Y. A. Barbanel, <i>J. Inorg. Nucl. Chem. Suppl.</i> 76 (1976) 79.</p>	f^{10}	EsBr_3 $\text{Es}^{3+}/\text{LaCl}_3$ $\text{Es}^{3+}/\text{HClO}_4$ HCl	<p>R. L. Fellows, J. R. Peterson, M. Noc, J. O. Young, R. G. Haire, <i>Inorg. Nucl. Letters</i> 11 (1975) 737.</p> <p>W. T. Carnall, H. Crosswhite, H. M. Crosswhite, J. P. Hessler, C. Aderhold, J. A. Caird, A. Passek et F. W. Wagner : "Electronic structure of Actinides", Wrocław 1976, p. 105.</p> <p>B. B. Cunningham, J. R. Peterson, R. D. Baybarz, T. C. Parson, <i>Inorg. Nucl. Lett.</i> 3 (1967) 59.</p> <p>D. K. Fujita, B. B. Cunningham, T. C. Parson, J. R. Peterson, <i>Inorg. Nucl. Lett.</i> 5 (1969) 245.</p> <p>L. J. Nugent, R. D. Baybarz, G. K. Werner, H. A. Friedman, <i>Chem. Phys. Lett.</i> 7 (1970) 179.</p> <p>L. P. Varga, R. D. Baybarz, M. J. Reisfeld, J. B. Mann, <i>J. Inorg. Nucl. Chem.</i> 35 (1973) 2303.</p>
f^7	$\text{Cm}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ $\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}} \text{1MHClO}_4$	<p>L. J. Nugent, P. G. Laubereau, G. K. Werner, K. Vander Cluis, <i>J. Organometallic Chem.</i> 21 (1971) 365.</p> <p>W. T. Carnall, P. R. Fields, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 81 (1959) 4445.</p>	f^{3-f^6}	Sel fondu	U. A. Barbanel, Klokman, <i>J. Inorg. Nucl. Chem.</i> 5 (1976) 699.
f^8	BkCl_3 $\text{Bk}^{3+}/\text{LaCl}_3$ $\text{Bk}^{3+}/\text{DClO}_4\text{-D}_2\text{O}$ BkBr_3	<p>W. T. Carnall, S. Fried, F. Wagner, <i>J. Chem. Phys.</i> 58 (1973) 3614.</p> <p>G. Gutmacher, "3ème Symposium International sur les éléments transplutoniciens", Argonne 1971.</p> <p>L. P. Varga, R. D. Baybarz, M. J. Reisfeld, W. B. Vols, <i>J. Inorg. Nucl. Chem.</i> 35 (1973) 2787.</p> <p>J. R. Peterson, R. L. Fellows, J. P. Young, R. G. Haire : "Electronic Structure of Actinides", Wrocław 1976, p. 111.</p>	f^{3-f^5}	$\text{Ca}_2\text{NaMCl}_6$	<p>Y. A. Barbanel, R. B. Dushin, U. V. Kolin, V. P. Kollin, G. P. Chudnovskaya : "Electronic Structure of Actinide", Wrocław 1976, p. 179 ; <i>Radiokimiya</i> 16 (1974) 889 et 17 (1975) 929.</p>
			f^{3-f^7}	$\text{M}^{3+}/\text{CaF}_2$	J. J. Stacy, N. Edelstein, R. D. McLaughlin, <i>J. Chem. Phys.</i> 57 (1972) 4980.
f^9	CfCl_3 $\text{Cf}^{3+}/\text{LaCl}_3$ $\text{Cf}^{3+} \text{DClO}_4\text{-D}_2\text{O}$ HClO_4	<p>J. L. Green, B. B. Cunningham, <i>Inorg. Nucl. Lett.</i> 2 (1966) 365.</p> <p>W. T. Carnall, S. Fried, F. Wagner, <i>J. Chem. Phys.</i> 58 (1973) 1938 et 3614.</p> <p>J. G. Conway, J. B. Gruber, E. K. Hulet, J. Morrow, R. G. Gutmacher, <i>J. Chem. Phys.</i> 36 (1962) 189.</p> <p>J. G. Conway, S. Fried, R. M. Latimer, R. M. McLaughlin, R. G. Gutmacher, W. Carnall, P. Fields, <i>J. Inorg. Nucl. Chem.</i> 28 (1966) 3064.</p>	$f^{3-f^{10}}$	$\text{M}^{3+}/\text{LaCl}_3$	<p>H. M. Crosswhite : "Symposium sur la structure électronique des actinides", Argonne 1974.</p> <p>W. T. Carnall, H. M. Crosswhite, H. Crosswhite, J. P. Hessler, C. Aderbold, J. A. Caird, A. Passek et F. W. Wagner : "Electronic structure of Actinides", Wrocław 1976, p. 105.</p> <p>H. M. Crosswhite : "Spectroscopie des éléments de transition et des éléments lourds dans les solides", Lyon 1976, p. 65.</p>

M⁴⁺

f ¹	7RbF, 6PaF ₄	L.B. Asprey, F.H. Kruse, R.A. Penneman, Inorg. Chem. 6 (1967) 544.
	Pa ⁴⁺ /Ca ₂ ZrCl ₆ (O _h)	J.D. Axe, H.J. Stapleton, C.D. Jeffries, Phys. Rev. 121 (1961) 1630; J.D. Aye, Rapport UCRL 9293 (1960).
	(NEt ₄) ₂ PaX ₆ (O _h) X = F, Cl, Br, I	D. Brown, P. Lister, B. Whittaker, N. Edelstein, Inorg. Chem. 15 (1976) 511.
	Pa(IV)/LiF-BaF ₂ -ThF ₄	J.P. Young, C.F. Bamberger, R.G. Gross, J. Inorg. Nucl. Chem. 36 (1974) 2630.
f ²	<u>O_h</u> UX ₆ ²⁻	J. Selbin, J.D. Ortego et G. Gritzner, Inorg. Chem. 7 (1968) 976. D. Brown, J. Hill, C.E.F. Richard, J. Chem. Soc. A (1970) 476. K.W. Bagnall, D. Brown, J.G.H. Dupreez, J. Chem. Soc. (1964) 2603.
	X = Cl	R.A. Satten, D. Young, D. Gruen, J. Chem. Phys. 33 (1960) 1140. R.A. Satten, C.L. Schreiber, E.Y. Wong, J. Chem. Phys. 42 (1965) 162.
	X = Cl, Br, I	S. A. Pollack, R.A. Satten, J. Chem. Phys. 36 (1962) 804.
	X = Br	J.L. Ryan, C.K. Jørgensen, Mol. Phys. 7 (1963) 17. D.R. Johnston, R.A. Satten, C.L. Schreiber, E.Y. Young, J. Chem. Phys. 44 (1966) 3141.
	U ⁴⁺ /Ca ZrCl ₆	R. Pappalardo, C.K. Jørgensen, Helv. Phys. Acta 37 (1964) 79. B. Jezowska-Trzebiatowska, C. Zanczak: "Electronic Structure of Actinides", Wrocław 1976, p. 199.

f ²	(NEt ₄) ₂ UX ₆	W. Wagner, N. Edelstein, B. Whittaker, D. Brown, L.B. L. 5440, Inorg. Chem. (1977).
	(X ≡ F, Cl, Br, I)	D. Brown, B. Whittaker, N. Edelstein, Inorg. Chem. 13 (1974) 1805.
	<u>D_{2d}</u> UCl ₄	McLaughlin, J. Chem. Phys. 36 (1962) 2699. H.G. Hecht, J.B. Gruber, J. Chem. Phys. 60 (1974) 4872.
	UCl ₄ , 6TMPO	G. Bombieri, E. Foresellini, D. Brown, B. Whittaker, J. Chem. Soc. Dalton (1976) 73
	U ⁴⁺ /ZrSiO ₄	I. Richman, P. Kisliuk, E.Y. Wong, Phys. Rev. 155 (1967) 262. D.J. Mackay, W.A. Runciman, E.R. Vance, Phys. Rev. B 11 (1975) 211.
	<u>C_{3h}</u> U ⁴⁺ /CaF ₂	R. McLaughlin, U. Abed, J. Conway, N. Edelstein, H. Huffmann, J. Chem. Phys. 53 (1970) 2031; J. Chem. Phys. 46 (1967) 542; J. Chem. Phys. Solids 30 (1969) 1535. J. Conway, J. Chem. Phys. 31 (1959) 1002. W.A. Hargreaves, Phys. Rev. B Solid State, 2, 7 (1970) 2273.
	<u>Diff. Symétrie</u> UL ₂ solution	I. Hanuza, B. Jezowska-Trzebiatowska, C. Janeczek, Acta Physica Polonica A 45 (1975) 885. I. Hanuza, B. Jezowska-Trzebiatowska, C. Janeczek, I. Mulaik, Bull. Acad. Sciences Pol. 3 (1974) 235.

M⁵⁺M⁶⁺

f ¹	<p>Généralités</p> <p>UF₆⁻Ca</p> <p>UF₆NO</p> <p>U⁵⁺/ZrO₂</p> <p>U⁵⁺/LaF-U₃O₈</p> <p>UCl₅SOCl₂</p> <p>[U(OC₂H₅)₅]₂</p> <p>UCl₅</p> <p>UCl₅(C₆H₅)PO</p> <p>UX₆⁻</p> <p>UOX₂</p> <p>(F, Cl, Br)</p>	<p>69</p> <p>J. Selbin, J.D. Ortega, Chem. Rev. (1969) 657.</p> <p>J.L. Ryan, J. Inorg. Nucl. Chem. 33 (1971) 153.</p> <p>M. Reisfeld, G. Crosby, Mol. Spect. 10 (1963) 232; Inorg. Chem. 4 (1965) 65.</p> <p>B. Fricc et H.Y. Hyman, Inorg. Chem. 6 (1967) 2223.</p> <p>E. Soulié, Thèse d'Etat, Rapport CEA R 4849, 1977, p. 29 et 53.</p> <p>M. Drifford, P. Rigay, P. Plurion, Phys. Lett. A 27 (1968) 620.</p> <p>E.R. Vance, D.T. Mackey, J. Phys. C7 (1974) 1898.</p> <p>R. Parrot, C. Naud, C.J. Dalbecq et pH. Yuster Phys. Rev. B 15 (1977) 137.</p> <p>D.G. Karraker Inorg. Chem. 11 (1964) 1618.</p> <p>D. Brown, G. de Paoli, B. Whittaker, AERE R 8260, 1976.</p> <p>G. Bombieri, D. Brown, C. Mioli, J. Chem. Soc. Dalton (1976) 2025.</p> <p>J.L. Ryan, J. Inorg. Nucl. Chem. 33 (1971) 153.</p> <p>J. Selbin, C.J. Balhahusen, D.G. Durett, Inorg. Chem. 11 (1972) 510.</p> <p>E. Soulié, Thèse de Doctorat, p. 53, p. 108.</p>
f ²	<p>CsNpF₆</p>	<p>L.P. Varga, L.B. Asprey, T.K. Keenan, R.A. Fennemann, J. Chem. Phys. 52 (1970) 1664.</p> <p>L.P. Varga, J.D. Brown, M.J. Reisfeld, R.D Cowan, J. Chem., Phys. 52 (1970) 4233.</p>
f ³	<p>Rb₂PuF₇</p>	<p>J.P. Varga, M.J. Reisfeld, L.B. Asprey, J. Chem. Phys. 53 (1970) 250.</p>

f ¹	<p>NpF₆</p>	<p>J.C. Eisenstein, M.H.L. Pryce, Proc. Soc. A 255 (1959) 181.</p> <p>L.A. Hutchinson, B. Weinstein, J. Chem. Phys. 32 (1960) 56.</p> <p>L.A. Hutchinson, T. Tsang, B. Weinstein, J. Chem. Phys. 37 (1962) 555.</p>
<p>2</p> <p>f</p>	<p>PuF₆</p>	<p>G.L. Goodman, Thèse de Doctorat, Harvard 1959.</p>

ThBr₄ : PUBLICATIONS

1. Découverte d'un nouveau scintillateur : ThBr₄.
R. Carlier, M. Genet
C.R. AC. Sc. T. 281, Série C, n° 17 (1975) 671
2. A new scintillator : ThBr₄ single crystal. Response to energetic heavy ions carbon and oxygen.
M. Genet, G. Coby, M. Hussonnois, J.C. Krupa, R. Guillaumont, J.I.N.C. Letters, vol. 12, 179-183 (1976).
3. Nouvelles propriétés et applications du tétrabromure de thorium.
1. Détecteur de particules : réponse d'un monocristal de ThBr₄ aux ions Ne et Ar.
M. Genet, G. Coby, M. Hussonnois, J.C. Krupa et R. Guillaumont
Radiochem. Radioanal. Letters Vol. 23, n° 1 (1975) 19.
4. Self detection of thorium fission induced in radioluminescent ThBr₄ single crystal by fast neutrons.
J.C. Krupa, M. Hussonnois et M. Genet
Inorg. and Nucl. Chem. Letters Vol. 12 (1976) 571-574.
5. Synthesis and properties of a new fluorescent single crystal. Applications in radiophotovoltaic energy conversion.
M. Genet, M. Hussonnois, J.C. Krupa, R. Guillaumont, R. Carlier,
Journal of luminescence 12/13 (1976) 953-957.
6. Nouvelles propriétés et applications du tétrabromure de thorium.
2. Conversion de l'énergie nucléaire.
M. Genet, M. Hussonnois, J.C. Krupa, R. Guillaumont
Radiochemical and Radioanalytical Letters Vol. 28, n° 3, february 1977, p. 251.
7. Self-induced α spectrum of ThBr₄ single crystal.
R. Carlier, J.C. Krupa, M. Hussonnois, M. Genet, R. Guillaumont, Nuclear Instruments and methods. 143 (1977) 6/3.
8. Conversion de l'énergie cinétique des particules α et β^- en énergie lumineuse par un monocristal de ThBr₄.
M. Hussonnois, J.C. Krupa, M. Genet et R. Guillaumont
Material Research Bulletin, vol. 12 (1977) 643
9. Absorption and emission spectra of U⁴⁺ diluted in ThBr₄ single crystals.
M. Genet and P. Delamoye, N. Edelstein and J. Conway,
J. Chem. Phys. 67, 4 (1977) 1620
10. New properties and applications of thorium tetrabromide. Nuclear energy conversion.
M. Genet, M. Hussonnois, J.C. Krupa, R. Guillaumont
Organization for economic Cooperation and Development,
Nuclear Energy Agency, SEN/IB(77)5.

11. Performances of ThBr₄ single crystal in nuclear and accelerated particle detection.

J.C. Krupa, M. Genet, M. Hussonnois and R. Guillaumont, Nuclear Instruments and Methods (sous presse).

ThBr₄ : Séminaires.

- Scintillateur ionique et convertisseur d'énergie nucléaire, Centre de Recherche Nucléaire de Strasbourg, 16 mars 1976 (M. Hussonnois)
- Performance of a new scintillator : ThBr₄ crystal. Joint Institute of Nuclear Research, Dubna, 15 décembre 1976 (M. Hussonnois)
- Nouvelles propriétés de ThBr₄ : Détecteur à scintillation. Matrice pour l'étude des ions 5f (M⁴⁺) 20 janvier 1977 dans le cadre des séminaires de radiochimie organisés à l'Institut du Radium à Paris (M. Genet).
- Performances de ThBr₄ monocristallin en tant que scintillateur, et propriétés particulières de cette matrice pour l'étude des ions 5f tétravalents. Centre de Recherches Nucléaires de Strasbourg, 16 mars 1977 (M. Genet).
- ThBr₄ : scintillateur, convertisseur d'énergie nucléaire et matrice pour l'étude spectroscopique d'éléments 5f, (laboratoire de Chimie analytique, Université de Liège, Sart-Tilman, 12 mai 1977 (R. Guillaumont).

ThBr₄ : Communications, Congrès.

- Synthesis and properties of a new fluorescent single crystal. Applications in radiophotovoltaic energy Conversion. M. Genet, R. Carlier, M. Hussonnois, J.C. Krupa, R. Guillaumont, 3ème Conférence Internationale sur la luminescence, Tokyo, septembre 1975.
- Absorption et émission de U⁴⁺ dilué dans un monocristal de ThBr₄. 7ème réunion "Journée d'Actinides", 10 mars 1977, Institut du Radium, Paris.

ThBr₄ : Brevet. " Un composé luminescent à base de tétrabromure de thorium. N° 75 19 961