

CONFERENCE INTERNATIONALE SUR LES TENDANCES
 MODERNES DE L'ANALYSE PAR ACTIVATION

METHODE DE MESURE DE LA PERIODE D'UN CORPS RADIOACTIF
 ET APPLICATIONS

R. Becler, L. Balsenc, J. Laplace
 Groupe du réacteur, Ecole de physique
 Département de chimie minérale
 et analytique
 Université de Genève (Suisse)

Une fonction décrivant l'enregistrement que l'on observe en mode multiéchelle a été proposée; cette fonction dépend de trois paramètres : le temps, la période, la fraction de temps mort initial. Cette dernière est mesurée avec précision par un ensemble électronique développé à cet effet.

Les périodes de divers éléments (Hf, Ag, Se, Na, V, Sc, Al) ont été mesurées; des différences de périodes entre le métal et ses sels ont été mises en évidence pour certains d'entre eux.

INTRODUCTION.

La mesure de la période d'un corps radioactif peut être intéressante dans certains cas, en particulier, lors de l'analyse par activation et, ceci, dans le but d'identifier un corps.

L'enregistrement de la décroissance de l'activité se fait en mode multiéchelle sur un analyseur multicanaux. La méthode proposée s'applique, en principe, à des isotopes de courte vie ($5 \text{ s} < T < 5 \text{ mn}$).

La mesure de telles périodes implique de commencer l'enregistrement avec des taux de comptage élevés, donc un temps mort initial élevé. La courbe de décroissance observée n'est plus une exponentielle (fig. 1) et nous avons montré que l'on peut tenir compte de cet effet de temps mort (1).

La fonction enregistrée est de la forme

$$N_i = N_e(0) \frac{e^{-\lambda(t_i + \frac{\Delta t}{2})}}{1 - x_0(1 - e^{-\lambda(t_i + \frac{\Delta t}{2})})} \cdot \Delta t$$

x_0 étant la fraction de temps mort initial
 $N_e(0)$ le nombre d'impulsions enregistré dans le 1er canal
 N_i le nombre d'impulsions enregistré dans le ième canal
 Δt la largeur du canal (durée d'enregistrement sur un canal).

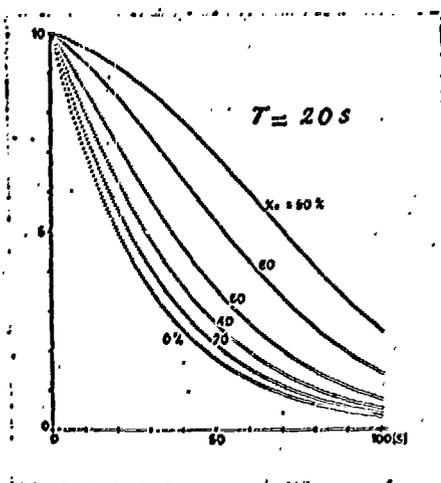


fig. 1

MESURE DE x_0 .

La valeur de $x(t)$, en particulier de x_0 , est en général affichée par un instrument analogique sur l'analyseur multi-canaux. Cette valeur est sujette à caution et n'a qu'un caractère indicatif. Il est donc nécessaire de mesurer x_0 avec précision. Le signal temps mort étant généralement accessible sur l'analyseur, on peut digitaliser l'information et sommer ces valeurs dans une échelle (fig. 2).

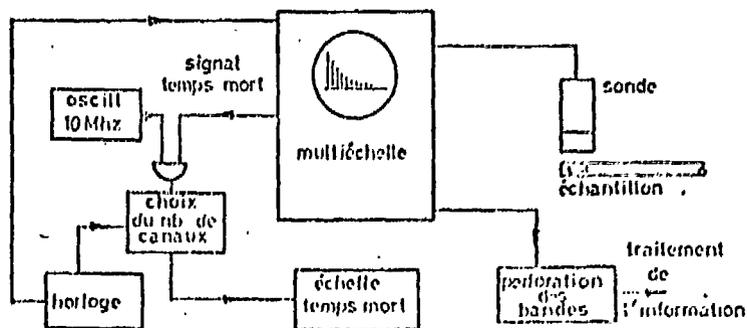


fig. 2

A chaque impulsion enregistrée durant le temps Δt d'ouverture d'un canal, correspond un temps mort; la valeur de ce dernier dépend du mode d'utilisation du multicanal, selon qu'il est utilisé avec ou sans conversion analogique-digitale. Si ce signal temps mort commande l'ouverture d'une porte ET, à laquelle est aussi appliqué un signal délivré par un oscillateur de 10 MHz, cette porte délivre un nombre d'impulsions directement proportionnel à la durée du temps mort. Notre dispositif a été construit de telle manière qu'il puisse sommer les temps morts sur la durée d'ouverture d'un à cinq canaux successifs, ceci afin de diminuer l'erreur statistique inévitable sur la valeur de x_0 . Les impulsions de commande sont prélevées sur l'horloge pilotant l'analyseur en mode multiéchelle.

La fig. 1 montre que l'on peut apporter une correction simplifiée de décroissance pour calculer la valeur de x_0 , si le temps mort initial n'est pas trop élevé et si le temps mort moyen par impulsion est constant. Le temps mort moyen par coup reste constant si la distribution spectrale ne se modifie pas au cours de la mesure, s'il n'y a pas conversion AD et qu'il ne s'introduit qu'un temps de basculement de seuil inférieur, ce dernier temps étant constant quelle que soit l'amplitude de l'impulsion enregistrée (par exemple 7,5 μ s).

Pour le cas de 3 canaux :

$$t_{\text{affiché}} = t_{\text{mmpc}} Ne(0) e^{-\frac{\lambda \Delta t}{2}} (1 + e^{-\lambda \Delta t} + e^{-\lambda 2 \Delta t})$$

donc $t_{\text{mmpc}} Ne(0) e^{-\frac{\lambda \Delta t}{2}} = \frac{t_{\text{affiché}}}{1 + e^{-\lambda \Delta t} + e^{-\lambda 2 \Delta t}} = t_c$ et $x_0 = \frac{t_c}{3 \Delta t}$

t_{mmpc} temps mort moyen par coup
 $t_{\text{affiché}}$ temps calculé à partir de la valeur affichée
 t_c temps corrigé.

RESULTAT DES MESURES.

Pour tester la méthode, nous avons mesuré les périodes de divers éléments sous forme métallique et sous forme de sels. Des séries de mesures montrent que pour certains éléments, il apparaît des différences non négligeables (de l'ordre de 0,5 à 1 %), entre le métal et ses composés, alors que pour d'autres éléments nous n'avons pas pu déceler de différences. La dispersion de certaines périodes indiquées dans la littérature pourrait être attribuée à la nature du composé utilisé.

Isotope	Forme	T. ±1σ [s]	Différence		Limite de confiance de la diff.
			[s]	relative	
179m 72 Hf	métal	18,67±0,04	0,25±0,16	1,3 %	98 %
	oxyde	18,92±0,07			
108 47 Ag	métal	146,1 ±1,3	1,9 ±1,5	1,2 %	98 %
	nitrate	144,2 ±1,0			
77m 34 Se	métal	18,02±0,05	0,15±0,10	0,8 %	95 %
	SeO ₄ Na ₂	17,87±0,04			
	K SeCN	17,83±0,03			
24 11 Na	métal	15,08±0,02 h			
	nitrate				
52 23 V	métal	227,44±0,72	non significative		95 %
	V ₂ O ₅	227,75±0,22			
	Oxysulfate	226,76±0,70			
46m 21 Sc	métal	18,72±0,06	non significative		95 %
	oxyde	18,81±0,06			
28 13 Al	métal	139,96±0,76	non significative		95 %
	oxyde	139,88±0,66			

Pour le vanadium, les séries de mesures ont donné chaque fois une assez forte dispersion. En ce qui concerne l'aluminium, nous n'avons pas pu déceler de différence entre le métal et l'oxyde. Remarquons que la période mesurée est trop grande; cet allongement doit être attribué à la réaction $^{27}\text{Al} (n,p) ^{27}\text{Mg}$ et éventuellement à $^{27}\text{Al} (n,\alpha) ^{24}\text{Na}$; les périodes respectives des éléments formés sont de 9,5 mn et 15 h. Un programme de correction peut être développé pour tenir compte de ces effets; la valeur de la période est alors diminuée. Toutefois, les conditions physiques étant identiques, les corrections sont les mêmes pour le métal et l'oxyde et ne sauraient influencer la différence de périodes.

Pour chaque métal ou son sel, des séries de mesures ont été faites. Pour éliminer les erreurs systématiques dues à la dérive de l'appareillage, nous avons enregistré les décroissances en mesurant à tour de rôle le métal et ses sels. Des séries de mesures ont été réalisées en des jours différents et donnent des

résultats cohérents. Par exemple pour le sélénium :

Se	SeO ₄ Na ₂	KSeCN	Nombre de mesures
18,08±0,09	17,86±0,08	17,87±0,06	6 de chaque
17,98±0,08	17,89±0,09	17,77±0,05	6 de chaque
18,00±0,11	17,85±0,07	17,83±0,05	6 de chaque

La différence de période entre les sels de sélénium n'est pas significative.

REMARQUES.

Divers auteurs (2 à 7) ont étudié l'effet de l'environnement ou du composé chimique sur la période d'un élément radioactif. Les éléments utilisés présentent des captures électroniques ou des conversions internes à faible énergie.

Mazaki et Shimizu (2) ont étudié l'uranium-235m; l'énergie de transition isomérique est de 70 ou 23 eV et le coefficient de conversion interne est de 10²⁰. Cette faible énergie de transition permet de dire que la conversion interne se fait au niveau des couches P et Q, probablement pour les électrons 6p et 6d; les électrons de valence étant 6p, 6d, 5f.

$$\frac{\lambda(U) - \lambda(UC)}{\lambda(U)} = \frac{3,18 \pm 0,50}{10^3}$$

Les mesures ont été faites avec de l'uranium diffusé dans une matrice de carbone (l'étude a été faite, également, dans une matrice de silicium).

Segrè et Wiegand (3) ont trouvé pour le béryllium et l'oxyde de béryllium :

$$\frac{\lambda(Be) - \lambda(BeO)}{\lambda(Be)} = \frac{1,5 \pm 0,9}{10^4}$$

les auteurs présentent une théorie simplifiée de l'impact de la fonction d'onde au niveau du noyau.

Kraushaar et al. (4) donnent pour :

$$\frac{\lambda(Be) - \lambda(BeO)}{\lambda(Be)} = \frac{1,3 \pm 0,51}{10^4}$$

valeur confirmant la précédente. Les électrons de valence étant 2s.

Bainbridge et al. (5) ont étudié le technétium-99m qui a une énergie de transition de 2 keV :

$$\frac{\lambda(\text{KTcO}_4) - \lambda(\text{Tc}_2\text{S}_7)}{\lambda(\text{Tc}_2\text{S}_7)} = \frac{2,7 \pm 0,1}{10^3}$$

Les électrons de valence étant 4p et 5s.

La transition de 2 keV, fortement convertie, est suivie d'une transition à 140 keV partiellement convertie ($e_K/\gamma 0.10$; K/L 7.9). Les auteurs attribuent la variation de période à l'augmentation de la densité des électrons 4p, par l'effet de contraction, en passant du réseau cristallin de Tc à celui de KTcO_4 .

Cooper et al. (6) ont mesuré une différence d'activité entre le niobium-90m et le fluorure de ce métal :

$$\frac{\lambda(\text{Nb}) - \lambda(\text{KNbF}_7)}{\lambda(\text{Nb})} = \frac{3,6 \pm 0,4}{10^2}$$

Le niobium-90m a une énergie de transition inférieure à 3 keV, selon le schéma de désintégration proposé par les auteurs. L'augmentation de l'activité pourrait être attribuée à la forte électronégativité du fluor. La liaison chimique est essentiellement due aux électrons 5s et 4d. Mais :

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{métal}} &> \lambda_{\text{fluorure}} \\ 2,9 \text{ \AA} &> 2,0 \text{ \AA} \text{ (distances interatomiques)} \end{aligned}$$

Les auteurs comparent avec la mesure de Bainbridge :

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{Tc}} &< \lambda_{\text{KTcO}_4} \\ 2,7 \text{ \AA} &> 1,7 \text{ \AA} \text{ (distances interatomiques)}. \end{aligned}$$

Malliaris et Bainbridge (7) ont étudié le tellure-125m et obtenu :

$$\frac{\lambda(\text{Te}) - \lambda(\text{Ag}_2\text{Te})}{\lambda(\text{Te})} = \frac{2,59 \pm 0,18}{10^4}$$

$$\frac{\lambda(\text{Te}) - \lambda(\text{TeO}_2)}{\lambda(\text{Te})} = \frac{0,36 \pm 0,17}{10^4}$$

A part les dimensions différentes des cristaux de Te, de TeO_2 et de Ag_2Te , les auteurs remarquent que ce sont les électrons de valence qui sont probablement les moins convertis, ce qui expliquerait le faible effet observé.

Remarquons que les isotopes étudiés de par le choix des auteurs, présentent tous des conversions internes au niveau des électrons de valence, ou des captures électroniques, ce qui implique, pour la conversion interne, des transitions isomériques de faible énergie. Ce n'est pas le cas des isotopes que nous avons étudiés; en effet :

$${}^{179m}_{72}\text{Hf} : \begin{array}{l} \gamma_1 \text{ 0.161 } (c_K/\gamma_{19}, \text{ K/L} + \text{ M} + \dots \text{ 1.3}) \\ \gamma_2 \text{ 0.217 } (c_K/\gamma_{0.05}) \end{array}$$

le rapport $\text{K/L} + \text{M} + \dots = 1,3$ montre que la conversion est possible sur des électrons de valence mais néanmoins peu probable pour les électrons 5d (P), 6s (Q).

${}^{108}_{47}\text{Ag}$: il n'y a pas de conversion interne, mais capture électronique dans 2 % des cas. Les électrons de valence étant 5s, 4d, donc très éloignés des niveaux K et L.

${}^{77m}_{34}\text{Se}$: 0.162 ($\text{K/L} = 4.6$) ($c_K/\gamma_{0.8}$). La conversion interne est prédominante au niveau K. Les électrons de valence étant 4s, 4p.

${}^{24}_{11}\text{Na}$: γ_2 ($c/\gamma_{3 \cdot 10^{-6}}$) donc conversion très faible. Electrons de valence 3s.

${}^{52}_{23}\text{V}$: pas de conversion interne. Electrons de valence 4s, 3d.

${}^{46m}_{21}\text{Sc}$: le coefficient de conversion n'est pas donné; $\text{K/L} = 10$. Electrons de valence 4s, 3d. La conversion se fait à un niveau éloigné des électrons de valence.

${}^{28}_{13}\text{Al}$: Il n'y a pas de conversion interne. Electrons de valence 3s, 3p.

Donc, dans les exemples précédents, une différence de constantes radioactives existe s'il y a conversion interne ou capture; mais la conversion interne ne se fait pas au niveau des électrons de valence. Si un effet est mesurable sur la période, ce n'est pas l'impact de la fonction d'onde des électrons de valence qui est directement mis en cause mais éventuellement la perturbation de la fonction d'onde par réarrangement du cortège électronique.

CONCLUSION.

La méthode proposée permet de distinguer dans certains cas, par mesure de la période, un métal d'un de ses sels. Nous pensons que la différence de périodes constatée n'est pas nécessairement due à une conversion interne impliquant les électrons de valence, mais ainsi que nous l'avons montré, cette différence existe aussi s'il y a conversion interne sur des couches plus profondes.

REFERENCES.

- (1) R. Beeler, I. Balsenc, J. Laplace, J. Radioanal. Chem., 10, 1972, 257.
- (2) H. Mazaki, S. Shimizu, Phys. Rev., 148, 1966, 1161.
- (3) E. Segrè, C.E. Wiegand, Phys. Rev., 75, 1949, 39.
- (4) J.J. Kraushaar, E.D. Wilson, K.T. Bainbridge, Phys. Rev., 90, 1953, 610.
- (5) K.T. Bainbridge, M. Goldhaber, E. Wilson, Phys. Rev., 90, 1953, 430.
- (6) J.A. Cooper, J.M. Hollander, J.O. Rasmussen, Phys. Rev. Letters, 15, 1965, 680.
- (7) A.C. Malliaris, K.T. Bainbridge, Phys. Rev., 149, 1966, 958.