



THESE

présentée

AU CENTRE D'ORSAY

UNIVERSITÉ PARIS-SUD

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR 3^{ème} CYCLE

PAR

François - Henri MENTZ

Spécialité : CHIMIE NUCLÉAIRE

Sujet : Étude comparative des propriétés de luminescence de ThCl_4 et ThBr_4 .

Soutenue le 18 mai 1979

IPNO T.79-06

univ ers ité pa ris - sud
INSTITUT DE PHYSIQUE NUCLEAIRE
B.P. N° 1 - 91406 - ORSAY - TEL. 941.51.10
laboratoire associé à l'LN-2 P3

A D D I T I F

Méthode géométrique (p. 54)

Nous avons calculé l'énergie électrostatique de ThCl_4 et ThBr_4 à l'aide d'un programme basé sur les méthodes d'Ewald et Evjen⁴. La valeur de cette énergie est définie par l'expression $E = -332 \frac{M}{a}$ car elle est obtenue à partir des paramètres a et c de la maille cristalline (valeurs p. 4). Elle est supérieure à l'énergie réticulaire qui tient compte de l'énergie de répulsion, laquelle apparaît dans le terme $(1 - \frac{1}{n})$ des formules utilisées lors de nos calculs. La constante de Madelung M correspondant à cette formule, dépend de l'un de ces paramètres a ou c . Les valeurs obtenues sont les suivantes :

| | E_C (kcal.mol ⁻¹) | M_a |
|-----------------|---------------------------------|-------|
| ThCl_4 | -1 681 | 42,9 |
| ThBr_4 | -1 584 | 42,6 |

Si on tient compte de ces résultats, la valeur de A peut être estimée à 3,8.

* W. Van Gool, A.G. Fiken, J. Mat. Sci. 4, 95 (1969).

THÈSE

PRESENTEE

AU CENTRE D'ORSAY
UNIVERSITÉ PARIS-SUD

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR 3^{ème} CYCLE

Spécialité : CHIMIE NUCLEAIRE

PAR

François-Henri MENTZ

Sujet :

- Etude comparative des propriétés
de luminescence de ThCl_4 et ThBr_4 .

Soutenue le 18 mai 1979

MM. R. GUILLAUMONT Président.

J.P. BRIAND

M. GENET

} Examineurs.

REMERCIEMENTS

Monsieur le Professeur M. Lefort, que j'ai connu au début de ma maîtrise à Orsay, m'a encouragé à m'inscrire en 3ème cycle de Chimie Nucléaire. Je lui en suis particulièrement reconnaissant et je garde, de plus, un très bon souvenir de mon stage dans son laboratoire.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur G. Boussières de m'avoir accueilli très chaleureusement dans son laboratoire.

Que Monsieur le Professeur R. Guillaumont et Monsieur M. Genet qui ont suivi avec une constante attention mes travaux et ont aidé à la discussion de cette thèse, soient assurés de ma profonde gratitude.

Je remercie Monsieur le Professeur J.P. Briand d'avoir accepté si volontiers de faire partie du Jury.

Je voudrais exprimer toute ma sympathie à Monsieur M. Hussonnois, Monsieur J.C. Krupa, Mademoiselle S. Hubert qui, en plus de leur aide scientifique, ont contribué par leur cordialité à rendre ces deux années agréables.

Je tiens également à remercier Monsieur R. Muxart, Directeur du Service du Cyclotron d'Orléans, qui nous a permis d'y effectuer des expériences avec Monsieur Goin et son équipe de conducteurs.

Je remercie Monsieur R. Klein du laboratoire dirigé par Monsieur le Professeur M. Duquesne, qui nous a assistés lors de l'utilisation de son spectrophotomètre.

Enfin, je n'oublierai pas de citer Madame M. Lièbe et le Service d'impression de Mademoiselle M. Paré qui ont réalisé la dactylographie et la présentation de cette thèse.

TABLE DES MATIERES

| <u>INTRODUCTION</u> | Page 1 |
|---|-----------|
| <u>PROPRIETES COMMUNES A ThCl_4 ET ThBr_4</u> | 3 |
| A - Propriétés physiques | 3 |
| B - Propriétés chimiques | 6 |
| C - Propriétés nucléaires | 6 |
| <u>CHAPITRE I - PREPARATION DE ThCl_4, POLY ET MONOCRISTALLIN</u> | 11 |
| A - Synthèse du produit polycristallin | 11 |
| 1) Appareillage | 11 |
| 2) Technique expérimentale | 13 |
| 3) Conservation | 13 |
| B - Croissance des monocristaux | 14 |
| 1) Méthode de Bridgman | 14 |
| 2) Façonnage et conditionnement | 17 |
| C - Indices de réfraction | 18 |
| D - Variation de la radioactivité interne | 18 |
| <u>CHAPITRE II - FLUORESCENCE DE ThCl_4</u> | 23 |
| A - Spectre d'émission et fonction d'excitation | 23 |
| B - Résultats | 24 |
| C - Extinction thermique | 24 |
| <u>CHAPITRE III - RADIOLUMINESCENCE</u> | 29 |
| A - Temps de fluorescence | 29 |
| B - Propre spectre interne | 29 |
| 1) Electronique associée aux mesures | 31 |
| 2) Comparaison de ThCl_4 avec ThBr_4 | 33 |

| | Page |
|--|-----------|
| C - Spectre d'excitation externe | 33 |
| 1) Rayonnement γ | 33 |
| 2) Rayonnement corpusculaire | 36 |
| a) Mesure de l'énergie | 36 |
| b) Dispositif expérimental | 36 |
| c) Electronique associée | 38 |
| d) Résultats de la mesure de l'énergie | 38 |
| e) Réponse de ThBr_4 et ThCl_4 | 40 |
| - particules α | 40 |
| - protons et deutons | 42 |
| | |
| <u>DISCUSSION</u> | 45 |
| | |
| A - Discussion des propriétés de radioluminescence de ThCl_4 | 45 |
| 1) Réponses de ThCl_4 et ThBr_4 | 45 |
| 2) Non linéarité des réponses | 46 |
| 3) Evolution du propre spectre avec l'âge du cristal | 47 |
| | |
| B - Discussion sur l'origine de la luminescence de ThCl_4 et ThBr_4 | 47 |
| 1) Hypothèse d'une impureté luminogène | 48 |
| 2) Hypothèse d'une luminescence intrinsèque | 51 |
| a) Calcul de l'énergie réticulaire U par un cycle de Born-Haber | 52 |
| b) Calcul théorique de U à partir de la constante de Madelung | 53 |
| . Méthode géométrique | 54 |
| . Méthode de Kapustinskii | 55 |
| . Méthode de Templeton | 55 |
| | |
| <u>CONCLUSION</u> | 61 |
| | |
| <u>BIBLIOGRAPHIE</u> | 63 |

INTRODUCTION

Parmi les halogénures de thorium, ThCl_4 est connu depuis environ 150 ans (1). En revanche ThBr_4 , ThI_4 (2,3) et ThF_4 (4) ont été synthétisés plus récemment. Ces halogénures sont restés pendant longtemps sans intérêt majeur aussi bien sur le plan appliqué que sur celui de la recherche fondamentale. Puis ces dernières années, certains sont devenus des composés dignes d'intérêt.

Ainsi ThF_4 a été retenu comme le principal sel qui, à l'état fondu, pouvait constituer le milieu adéquat pour exploiter une filière de surrégénérateur à ^{233}U . A l'état monocristallin ThF_4 , particulièrement résistant, pourrait être utilisé comme fenêtre transparente dans l'infrarouge.

Le tétraiodure de thorium n'a pas d'application spéciale; une tentative a été effectuée, dans des lampes à iode de puissance, mais n'a pas connu de suite.

Récemment enfin, des propriétés particulièrement intéressantes de ThBr_4 , comme la luminescence et la radioluminescence, ont été mises en évidence (5). On a montré que ThBr_4 , à l'état monocristallin, était un scintillateur permettant de relever les spectres α des radionucléides de la famille radioactive $4n$ qu'il contient, les spectres α et γ de sources extérieures ou ceux des faisceaux d'ions accélérés légers ou lourds.

L'étude de ces propriétés inattendues a relancé les recherches sur les tétrahalogénures. En particulier, il paraissait logique de chercher si ThCl_4 présentait ou non les mêmes propriétés que ThBr_4 vis à vis de l'excitation par divers rayonnements électromagnétiques ou corpusculaires. Si, comme on l'at-

tendait, ces deux halogénures avaient un comportement comparable, on pouvait aussi s'attendre à obtenir des informations nouvelles sur l'origine commune de leur luminescence.

Dans ce mémoire, nous rapportons les expériences qui ont été conduites dans ce but et les résultats que nous avons obtenus.

Concernant ThCl_4 , on examinera successivement :

- la préparation à l'état poly et monocristallin,
- la fluorescence,
- la radioluminescence,

et on tentera, surtout dans la conclusion, de présenter une explication possible de la luminescence.

Enfin, nous exposerons aussi les résultats de quelques mesures annexes effectuées sur ThBr_4 et ThCl_4 .

PROPRIETES COMMUNES A ThCl_4 ET ThBr_4

A - Propriétés physiques.

La structure cristalline de ThCl_4 a été déterminée par diffraction des rayons X par R.C.L. Mooney en 1949 (6). Le réseau de Bravais est quadratique centré avec quatre molécules par maille conventionnelle. La symétrie de celle-ci est D_{4h} et celle de l'ion thorium par rapport à son environnement est D_{2d} . Le groupe d'espace est D_{4h}^{19} ($I4_1/amd$). Cette forme est aujourd'hui qualifiée de phase β .

L'isomorphisme de ThBr_4 avec ThCl_4 a ensuite été découvert par d'Eye (7) puis confirmé simultanément avec la découverte d'une structure orthorhombique de basse température appelée phase α (8). Mucker (9) confirma et précisa la structure quadratique pour ThCl_4 après que d'autres auteurs (10) aient avancé qu'il s'agissait d'une espèce hydratée et que sa structure était orthorhombique. Plus récemment Brown (11) affina la structure de ThCl_4 et celle de β ThBr_4 sans pouvoir reproduire la phase α ThBr_4 . Enfin, Mason et al. déterminèrent la structure α , de ThCl_4 (12) puis celle de ThBr_4 (13) quadratique centrée comme la forme β .

Le tableau 1 résume ces données. La figure 1 représente l'environnement de thorium en halogène avec la valeur des distances et des angles entre ces atomes.

Nous avons vérifié par diffraction X (méthode Debye-Scherrer) que les tétrahalogénures produits au laboratoire ont la structure cristalline $I4_1/amd$.

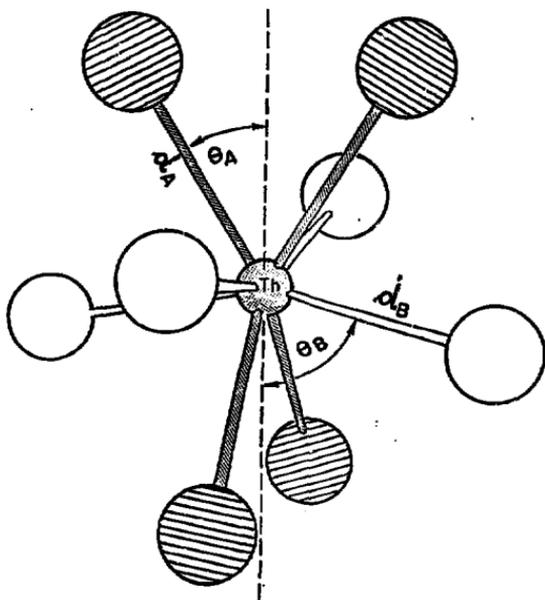
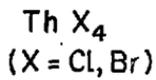
TABLEAU 1

| | a(Å) | c(Å) | densité calculée | groupe d'espace | polymorphisme | Référence |
|---------------------------------|-------|--------|---------------------|---|---------------|-----------|
| ThCl ₄ (M=373,85) | 8,473 | 7,468 | 4,63 | D _{4h} ¹⁹ -I ₄ ₁ /amd | β > 405° C | (6) |
| | 8,486 | 7,465 | 4,62 | | | (9) |
| | 8,491 | 7,483 | 4,60 | | | (11) |
| | 8,490 | 7,483 | 4,60 | | | (14) |
| | 6,408 | 12,924 | 4,68 | I ₄ ₁ /a | α < 405° C | (13) |
| ThBr ₄ (M=551,65) | 8,945 | 7,930 | 5,77 | D _{4h} ¹⁹ -I ₄ ₁ /amd | β > 425° C | (7) |
| | 8,931 | 7,963 | 5,77 | | | (11) |
| | 8,934 | 7,964 | 5,76 | | | (12) |
| | 8,939 | 7,964 | 5,76 | | | (8) |
| | 6,737 | 13,601 | 5,94 | I ₄ ₁ /a | α < 425° C | (12) |

La densité est calculée par la relation $d = 4 \frac{M}{a^2 \cdot c \cdot \rho_0}$

Les valeurs mesurées des densités les plus souvent admises sont :

$$d_{\text{ThCl}_4} = 4,59 \text{ et } d_{\text{ThBr}_4} = 5,68.$$



| PHASE | $d_A(\text{Å})$ | $d_B(\text{Å})$ | $\theta_A(^{\circ})$ | $\theta_B(^{\circ})$ |
|-------------------------|-----------------|-----------------|----------------------|----------------------|
| $\alpha \text{ ThCl}_4$ | 2,887 | 2,849 | 38,3 | 69,8 |
| $\beta \text{ ThCl}_4$ | 2,903 | 2,718 | 33,1 | 78,0 |
| $\alpha \text{ ThBr}_4$ | 3,020 | 2,909 | 37,9 | 69,5 |
| $\beta \text{ ThBr}_4$ | 3,12 | 2,85 | 32,8 | 77,3 |

Fig. 1 : Environnement du thorium dans ThCl_4 et ThBr_4 : ⊗ Halogènes A, les plus loins de Th.
 ○ Halogènes B, les plus proches de Th.

B - Propriétés chimiques.

Nous mentionnerons seulement les propriétés de ThCl_4 (et ThBr_4) qui peuvent se manifester au cours de notre étude.

Ces deux tétrahalogénures sont très hygroscopiques. Il convient donc impérativement de toujours les manipuler à l'abri de l'humidité de l'air pour éviter leur hydrolyse rapide en oxyhalogénures :



hydrolyse qui peut se poursuivre d'ailleurs dans certains cas jusqu'à l'apparition de formes hydroxyoxygénées. Cette tendance hygroscopique fait qu'ils possèdent de nombreux hydrates de la forme $\text{ThX}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($12 > n > 2$). Les mesures physiques réalisées sur ces halogénures ne peuvent donc être prises en considération qu'avec l'assurance de travailler sur un échantillon n'ayant pas été exposé à l'humidité.

Au rouge, l'oxygène les transforme en thorine. Le sulfure et le sélénure de thorium sont obtenus dans les mêmes conditions à partir de H_2S et H_2Se . Ils réagissent avec inflammation à température ordinaire avec le fluor. Ils forment avec l'ammoniaque des composés du type $\text{ThX}_4 \cdot n\text{NH}_3$ ($20 > n > 4$) et des composés d'addition avec les substances organiques.

Enfin, signalons qu'ils attaquent, fondus ou à l'état de vapeur, la porcelaine, le verre et la silice.

C - Propriétés nucléaires.

Ce sont celles du thorium naturel, qui est un mélange de trois isotopes, et des radionucléides en filiation avec ceux-ci. Rappelons en quelques caractéristiques :

- ^{232}Th ($T_{1/2} = 1,41 \cdot 10^{10}$ ans) qui génère la famille radioactive 4 n représentée sur la figure 2.

- ^{228}Th ($T_{1/2} = 1,923$ ans) qui est en filiation avec ^{232}Th et dont l'activité, lorsqu'il est séparé chimiquement de son ascendant, suit l'évolution représentée par la courbe 5 de la figure 3. Il est de nouveau en équilibre séculaire avec ^{232}Th , environ après 45 ans.

- ^{230}Th ($T_{1/2} = 7,8 \cdot 10^4$ ans) qui est en filiation avec ^{238}U de la fa-

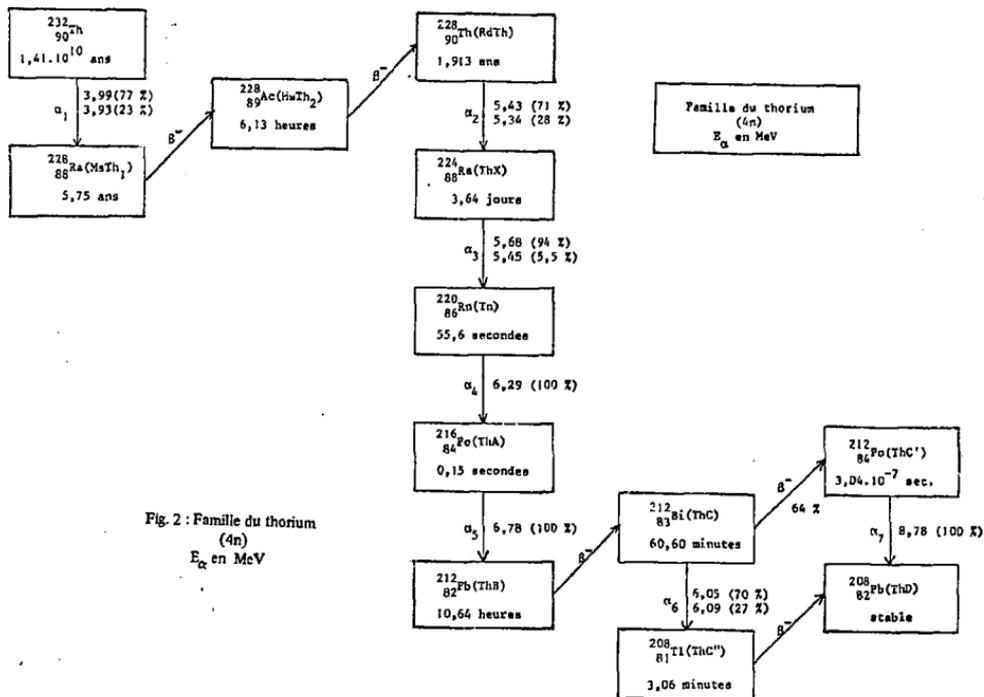


Fig. 2 : Famille du thorium (4n)
 E_α en MeV

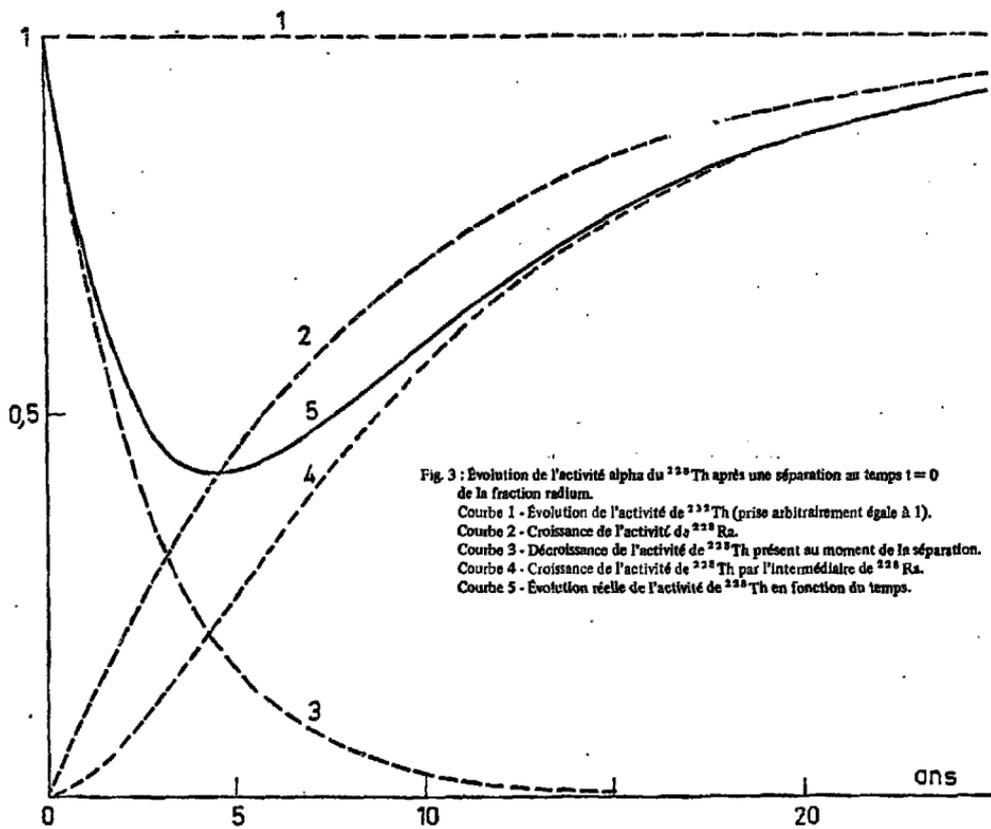


Fig. 3 : Evolution de l'activité alpha du ^{228}Th après une séparation au temps $t = 0$ de la fraction radium.

- Courbe 1 - Evolution de l'activité de ^{228}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 ^{226}Ra .
- Courbe 5 - Evolution réelle de l'activité de ^{228}Th en fonction du temps.

mille $4n + 2$ et est présent dans certains minerais de thorium en quantité variable.

^{228}Ra et ^{226}Ra qui sont issus respectivement de ^{232}Th et ^{230}Th . Séparés de leurs substances mères, ils sont seulement produits en quantité négligeable, mais ^{228}Ra a son activité qui croît selon sa période.

^{224}Ra ($T_{1/2} = 3,64$ j) qui est en équilibre séculaire avec ^{228}Th , et est, compte tenu de sa période, de nouveau en équilibre avec lui après 30 jours, s'il en est séparé.

Les descendants de ^{224}Ra , de courtes périodes, sont toujours en équilibre avec lui.

La figure 4 représente le spectre α des radioéléments présents dans le thorium utilisé au laboratoire pour la synthèse des tétrahalogénures. Nous verrons plus tard comment obtenir ce spectre. Tous les émetteurs α de la famille $4n + 2$ y sont identifiables. Le plus petit pic est celui de ^{230}Th ($\alpha = 4,69$ MeV (76 %), $\alpha = 4,62$ MeV (24 %)). En mesurant le rapport des intensités des pics dûs à ^{228}Th et ^{232}Th , on peut en déduire à partir de la courbe 5 de la figure 3 l'âge de la préparation du métal. Celui dont nous disposons a 30 ans environ. Les radionucléides sont d'ailleurs pratiquement à l'équilibre séculaire.

Nous verrons par la suite que la radioactivité du thorium est très utile pour certaines expériences.

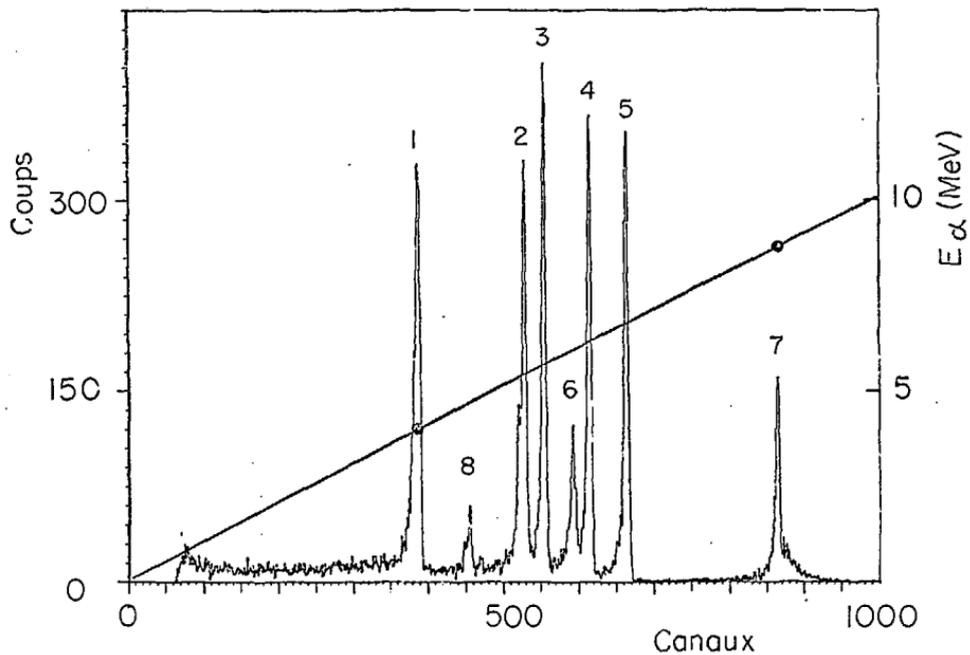


Fig. 4 : Spectre α (jonction Au-Si) du thorium métal utilisé pour la synthèse des halogénures. (1) : ^{232}Th , (2) : ^{228}Th , (3) : ^{224}Ra , (4) : ^{220}Rn , (5) : ^{216}Po , (6) : ^{212}Bi , (7) : ^{212}Po , (8) : ^{230}Th .

CHAPITRE I.

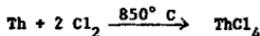
PREPARATION DE ThCl_4 POLY ET MONOCRISTALLIN

A - Synthèse du produit polycristallin.

C'est en 1828 que Berzélius découvrit le thorium et c'est l'année suivante qu'il synthétisa le tétrachlorure par action du chlore sur un mélange de thorine et de carbone (1). De nombreuses réactions de synthèse ont ensuite été mises au point. Des compilations des différentes méthodes de préparation de ThCl_4 ont été publiées (15, 16) et comparées entre elles (17).

Comme pour ThBr_4 , la plus efficace de toutes consiste à faire réagir les corps simples entre eux à haute température (18).

Nous avons donc choisi de suivre la voie :



1) Appareillage.

Nos besoins en produit brut étant importants pour la fabrication de monocristaux, nous avons utilisé l'appareillage mis au point pour la synthèse de ThBr_4 et permettant de traiter des barreaux de thorium de pureté nucléaire de 600 g.

Ce dispositif, représenté sur la figure 5, est essentiellement constitué d'un tube de silice passant au travers d'un four. Ce tube est relié par ses extrémités d'une part à un banc de pompage, d'autre part à la bouteille de chlore.

Le manomètre de cette bouteille possède une membrane sur laquelle on peut faire le vide et il permet, de ce fait, de délivrer le chlore à des pres-

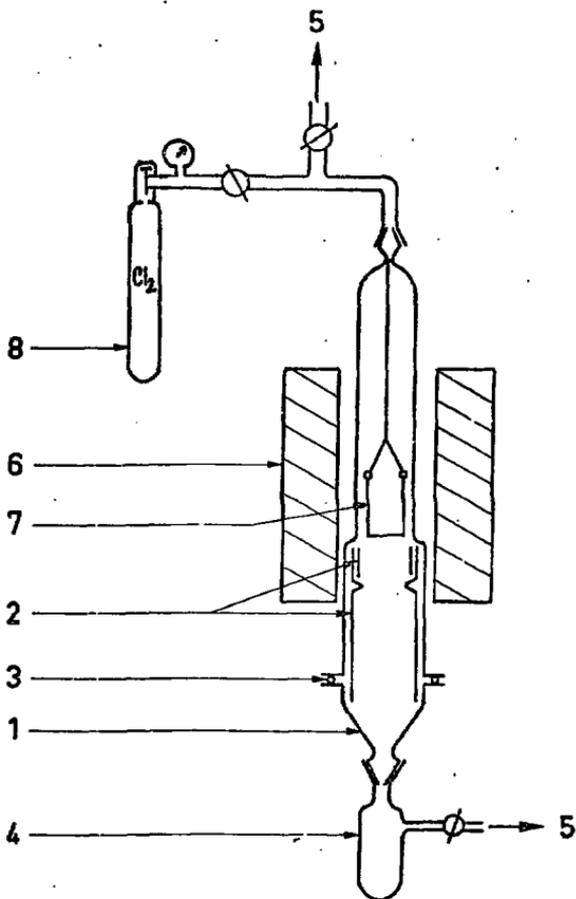


Fig. 5 : Schéma de l'appareil de synthèse de ThCl_4 .

- 1 - Tube de silice (1m, \varnothing 8 cm) relié à un cône de pyrex.
- 2 - Manchon de silice pour récupérer ThCl_4 polycristallin.
- 3 - Joint torique étanche.
- 4 - Ampoule de pyrex pour récupérer ThCl_4 pulvérulent.
- 5 - Vers banc à vide.
- 6 - Four.
- 7 - Crouset de carbone pour mettre le barreau de thorium.
- 8 - Boutelle de chlore.

sions absolues. La partie froide inférieure du tube où ThCl_4 gazeux viendra cristalliser est doublée d'un manchon de silice dépolie permettant une récupération facile du produit qui y est fixé. Le thorium est placé au centre du four dans un creuset de carbone vitreux qui résiste jusqu'à plus de 2 000° C aux éléments utilisés. Il provient de la Société Carbone Lorraine.

Un joint torique assure une étanchéité absolue pour la fermeture de l'enceinte.

2) Technique expérimentale.

Quand la pression dans l'enceinte est de 10^{-6} Torr, la montée en température du four jusqu'à 850° C est réalisée très lentement de façon à maintenir le vide précédent, malgré le dégazage. Cette opération peut durer dix heures. Puis, l'enceinte est isolée. L'admission des vapeurs de chlore a lieu sous une pression réglée par le manomètre à la sortie de la bouteille. La réaction est immédiate. Elle est violente si la pression absolue de chlore dépasse 200 mb. Durant les premières heures, ThCl_4 tombe à l'état de poudre au fond de l'enceinte et simultanément cristallise à l'état polycristallin sur le manchon. Le bloc formé est d'un blanc éclatant. La réaction dure 48 heures et son rendement atteint 80 %. Vers la fin, la réaction se ralentit et la pression est alors augmentée jusqu'à 400 mb. Quand la consommation de chlore cesse, l'alimentation du four est coupée. Quand le four est froid, un vide primaire est établi pour chasser les vapeurs résiduelles. Une atmosphère d'argon sec est ensuite réalisée dans l'enceinte.

Le thorium est un métal fritté. La présence de "cendres" au fond du creuset peut donc s'expliquer par l'existence d'un liant dans le barreau de thorium. Ce résidu présente une forte activité. Nous l'avons attribué, par mesure de la période, comme provenant du radium 228. Une séparation chimique du thorium et du radium a donc lieu pendant la synthèse. Elle est due à une importante différence dans la volatilité des chlorures de ces éléments.

3) Conservation.

Le tétrachlorure est conservé dans une boîte à gants métallique (Seavom, type Chatco : contraction de chambre à atmosphère contrôlée) remplie d'argon qui est desséché en permanence par passage sur du tamis moléculaire (19). La teneur en vapeur d'eau de ce gaz, contrôlée à l'aide d'un hygromètre

à point de rosée, ne dépasse pas 5 ppm. Un sas latéral relié à une pompe à vide primaire, permet d'effectuer des entrées et des sorties de produits sans perturber l'atmosphère de la chambre.

B - Croissance des monocristaux.

1) Méthode de Bridgman.

La méthode retenue est celle de Bridgman (20). L'ampoule de silice (figure 6) comportant un doigt pour empêcher la surfusion et amorcer la cristallisation, est remplie, dans la chambre à atmosphère contrôlée, de ThCl_4 polycristallin broyé. Elle est ensuite scellée après avoir été mise sous vide secondaire. Elle est descendue à la vitesse de 1 ou 2 cm par 24 heures dans un four aux caractéristiques suivantes :

- isotherme sur une longueur de 50 cm (figure 7),
- possédant un gradient de température de l'ordre de 100°C/cm à sa sortie.

Ce four est porté à une température supérieure de 50°C à la température de fusion. La tension de vapeur dans l'ampoule est connue grâce à la relation :

$$\log P_{\text{mm}} = - A/T + B$$

Les valeurs de A et B (21) sont données dans le tableau ci-dessous :

| | < θF | θF | > θF |
|-----------------|-------------------------|----------------------|-----------------------|
| ThCl_4 | A = 12,910 B = 14,30 | 770°C | A = 7,987 B = 9,57 |
| ThBr_4 | A = 9,630 B = 11,73 | 680°C | A = 7,549 B = 9,56 |

Une cristallisation réussie est signalée par un ménisque convexe au sommet du cristal qui est alors d'une forte transparence. Il y a toujours malgré tout en surface des produits noirs que le cristal a rejeté en se solidi-

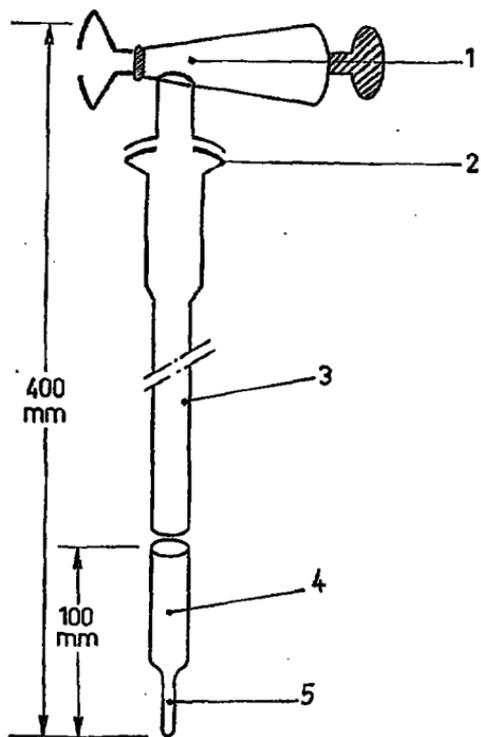


Fig. 6 : Schéma d'une ampoule de silice utilisée pour la fabrication des monocristaux.

- 1 - Raccord de mise sous vide.
- 2 - Rodage sphérique en silice.
- 3 - Tube de silice où a lieu le scellement.
- 4 - Tube de silice que l'on remplit de produit brut.
- 5 - Doigt d'amorce pour éviter la surfusion et amorcer la cristallisation.

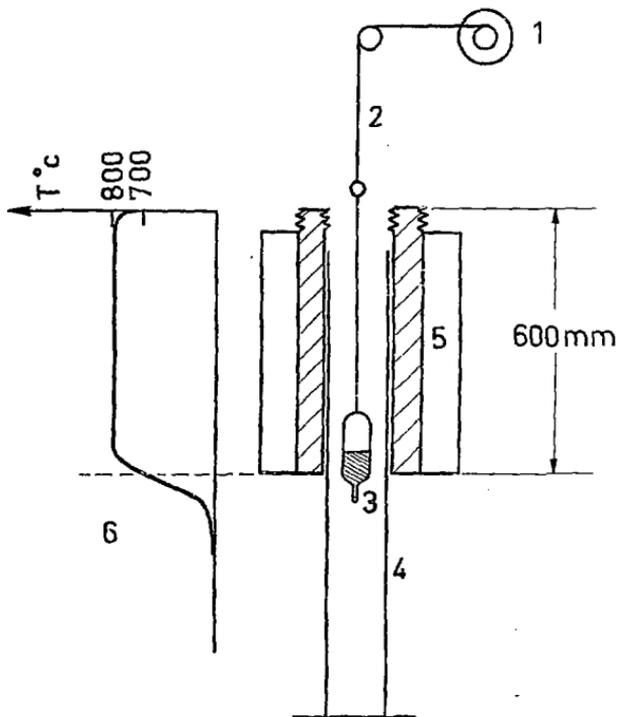


Fig. 7 : Schéma d'une installation utilisée pour la croissance des monocristaux.

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

fiant. Cela semble indiquer que le produit brut n'est pas aussi pur que son aspect permet de le supposer. Contrairement au cas de ThBr_4 , les cristaux parfaits de ThCl_4 se sont avérés rares. Souvent, en effet, ceux-ci sont légèrement opaques et plus friables. Aussi, nous avons émis l'hypothèse d'une réaction entre ThCl_4 en fusion et la silice de l'ampoule. Les essais de gainage de cette dernière avec des creusets de carbone vitreux, platine, nitrure de bore, alumine n'ont guère amélioré la qualité des cristaux. Nous avons finalement retenu pour la croissance de monocristaux, les creusets de carbone et platine dans lesquels, malgré leur corrosion superficielle, ThCl_4 ne collait pas à la paroi.

2) Façonnage et conditionnement des monocristaux.

Les différentes expériences que nous nous proposons d'effectuer sur les monocristaux empêchaient leur utilisation dans l'ampoule ayant servi pour leur croissance, et comme d'autre part, leur caractère fortement hygroscopique imposait un conditionnement étanche, nous avons procédé de la façon suivante .

L'ampoule de silice est brisée dans la "Chatco". Les blocs monocristallins sont ensuite taillés à l'épaisseur désirée par clivage. Celui-ci a lieu perpendiculairement à l'axe optique. Cette propriété a été vérifiée à l'aide d'un microscope polarisant par la formation en lumière monochromatique entre nicols croisés d'anneaux de Newton à centre noir coupés par une croix noire (22). Les faces sont ensuite abrasées avec des feuilles de papier émeri dont le grain est de plus en plus fin.

Après polissage, la face du cristal, optiquement la plus parfaite, est collée avec de l'araldite AY103 et du durcisseur HYS56 sur un disque de silice. La silice utilisée présente une transparence aux photons de 200 à 2000 nm. Suivant l'usage que l'on désire faire du cristal, on peut effectuer la même opération sur la face opposée et réaliser ainsi une sorte d'encapsulation du cristal qui peut alors être manipulé facilement à l'air.

Une autre possibilité est d'utiliser un conteneur constitué par une vanne VAT avec joint torique sur lequel le disque s'applique par simple dépression quand on fait le vide dans la vanne avant sa fermeture. Différents appareils de mesures peuvent s'adapter sur ce conteneur de manière à venir en contact du disque supportant le cristal.

C - Indices de réfraction.

Les mesures des indices de réfraction ont été effectuées avec un réfractomètre d'Abbe sur des monocristaux préalablement polis de façon à présenter deux faces perpendiculaires, dont l'une à l'axe optique. Selon la notation habituelle n_1 représente la valeur de l'indice de réfraction quand le faisceau lumineux est analysé perpendiculairement à l'axe optique, n_2 quand il est analysé parallèlement. Les longueurs d'onde de la lumière incidente sont celles des raies d'émission caractéristiques de quatre lampes de nature différente (mercure, thallium, sodium et cadmium). Les variations de n_1 et n_2 en fonction de la longueur d'onde sont représentées sur la courbe de la figure 8. Une seule mesure a pu être effectuée sur ThCl_4 étant donné la qualité optique moyenne des monocristaux utilisés. On constate que ThCl_4 est biréfringent ($n_1 \neq n_2$) et positif ($n_2 > n_1$) comme ThBr_4 . Par ailleurs, les valeurs des indices de ThCl_4 sont inférieures à ceux de ThBr_4 . Cette variation est analogue à celle observée pour d'autres chlorures et bromures d'un même élément.

D - Variation de la radioactivité interne.

Les différentes opérations chimiques auxquelles nous avons procédé pour préparer ThCl_4 et le monocristal perturbent la répartition des nucléides initialement contenus dans le métal. Il était intéressant de suivre l'évolution de l'activité des descendants du thorium.

Pour cette étude, des sources minces étaient nécessaires, nous avons donc effectué des électrodepositions. Pour cela, nous avons utilisé la cellule mise au point par M. Hussonnois (23). La cathode est un disque de platine de 2 cm de diamètre et l'anode un fil de platine dont l'extrémité forme une boucle. La distance entre ces électrodes détermine l'intensité du courant entre 2 et 3 ampères. Un fragment de cristal, préalablement pesé, est dissous dans l'eau distillée. Un centimètre cube de la solution diluée pour avoir 250 μg de thorium est acidifié par un volume égal de HCl (12 N). Après neutralisation par l'ammoniaque jusqu'au virage du rouge de méthyle, on réacidifie par quelques gouttes de HCl (2 N). Cette solution, 4,5 N en ions chlorure, de pH voisin de 1, permet d'atteindre un rendement de dépôt maximum. L'électrolyse qui a lieu à zéro degré, dure 30 mn. Le courant n'est coupé qu'après avoir rendu basique la solution par addition d'ammoniaque. Le disque de platine est lavé à l'eau distillée et à l'alcool éthylique, puis est calciné. Le spectre α de cette sou-

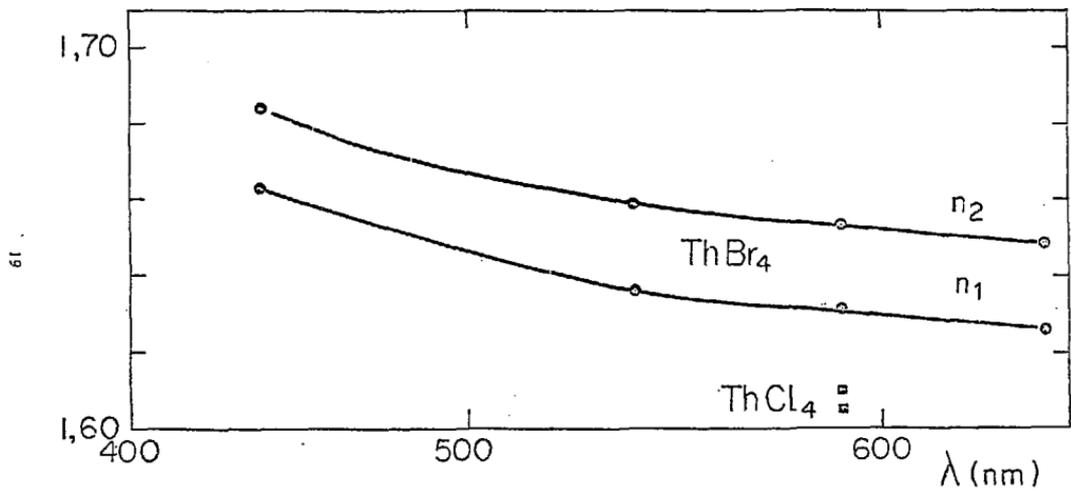


Fig. 8 : Courbes de variation des indices de réfraction en fonction des longueurs d'onde des raies de Hg (435 nm), Tl (535 nm), Na (589 nm) et Cd (644 nm) • ThBr₄ ◻ ThCl₄

ce mince est relevé avec une jonction (Au-Si) à barrière de surface associée à une chaîne électronique classique. Il permet d'identifier les nucléides présents au sein du cristal, et de connaître avec précision leur activité.

Aussi, nous pouvons en examinant un spectre α relevé immédiatement après la préparation de la source constater que les descendants de ^{224}Ra ne sont pas à l'équilibre avant 30 j (figure 9 c). Cela indique que, lors de l'électrodéposition, il y a eu une séparation du radium divalent et des autres éléments. Cela est conforme avec ce que l'on sait des conditions d'électrolyse qui ne conduisent qu'au dépôt des éléments fortement hydrolysables tétra- et trivalents.

En considérant le rapport de l'activité de ^{228}Th à celle de ^{232}Th , et en reportant sa valeur sur la courbe 5 de la figure 3, on détermine l'âge du produit de synthèse à partir duquel le monocristal a été fabriqué (spectres de la figure 10).

On peut constater enfin que le spectre d'un produit polycristallin de quelques jours (figure 9b), juste après une synthèse, présente par rapport à celui d'un produit vieux (figure 9a) un excès de ^{212}Bi et ^{212}Po qui constituent le dépôt actif du thorium. Il y a donc au cours de la synthèse un fort entraînement de chlorure de plomb radioactif qui aura disparu quatre jours plus tard.

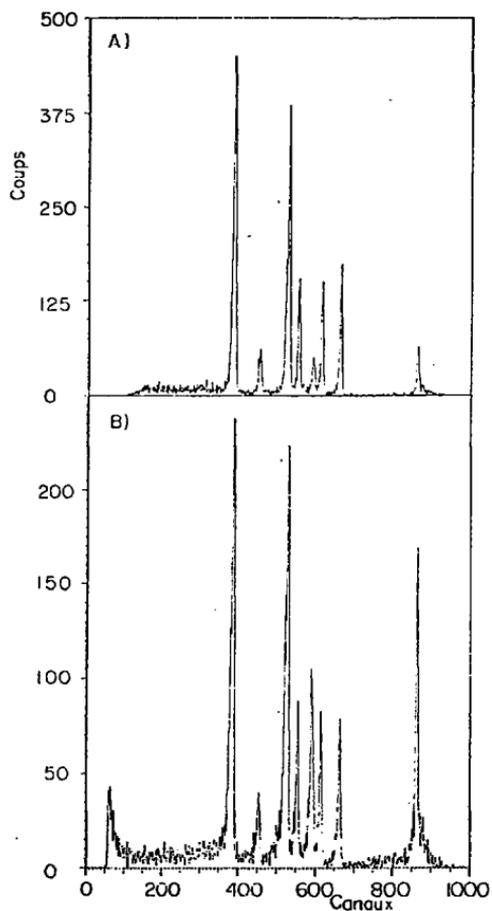


Fig. 9 : Spectres α relevés avec une jonction Au-Si immédiatement après l'électro-déposition.

A/ ThCl_4 de synthèse âgé de quelques mois

B/ ThCl_4 de synthèse âgé de quelques jours

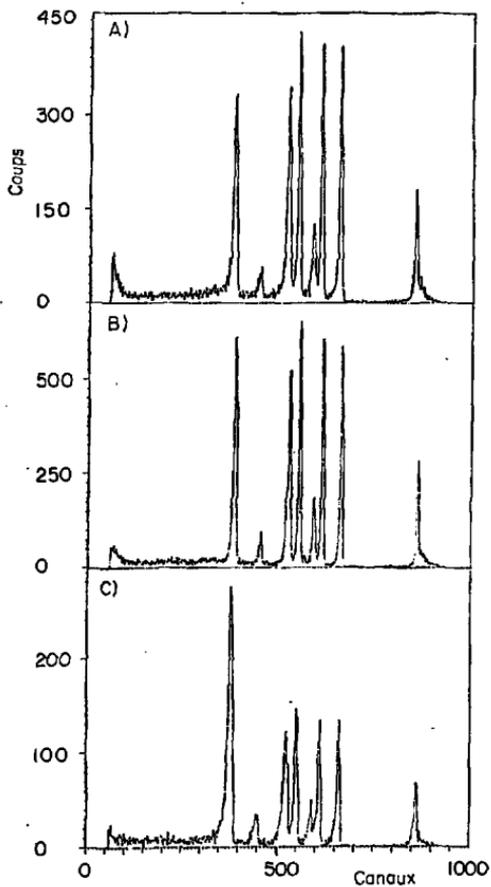


Fig. 10 : Spectres α relevés avec une jonction Au-Si un mois après l'électrodéposition.

A/ Cristal de ThCl_4 âgé de quelques semaines

B/ Cristal de ThCl_4 âgé de quelques mois

C/ Cristal de ThBr_4 âgé de quelques années.

CHAPITRE II

FLUORESCENCE DE ThCl_4 .

La découverte de la fluorescence et de la phosphorescence aux rayons U.V. ($\lambda < 300 \text{ nm}$), de la radioluminescence aux rayons γ et corpusculaires de ThBr_4 en poudre ou monocristallin, nous a incité à chercher des propriétés identiques pour ThCl_4 , d'autant plus que la fluorescence de cet halogénure a déjà été remarquée (24).

Nous développerons donc dans ce chapitre les expériences qui ont porté sur les caractéristiques d'émission de ThCl_4 excité par divers rayonnements.

A - Spectre d'émission et fonction d'excitation.

Pour relever le spectre d'émission et tracer la fonction d'excitation, on a utilisé un spectrofluorimètre à comptage de photons dont le principe est le suivant:

Le cristal est soumis à un faisceau de photons dont la longueur d'onde est sélectionnée par un monochromateur. Une fraction des photons de ce faisceau est comptée par un photomultiplicateur afin de connaître le nombre total de photons incidents qui est maintenu constant. Après le cristal, un second monochromateur sélectionne les longueurs d'onde des photons émis, qui sont alors comptés par un second photomultiplicateur. Un balayage automatique permet de répéter ces mesures pour un domaine de longueur d'onde allant de 190 nm à 600 nm. Un traceur est relié à l'échelle de comptage.

La fonction d'excitation est obtenue en comptant le nombre de photons incidents de différentes longueurs d'onde responsables d'un nombre donné de photons émis à une longueur d'onde déterminée.

B - Résultats.

Le spectre d'émission présente deux larges bandes dissymétriques (figure 11) :

- une principale centrée à 340 nm,
- une beaucoup moins intense, contrée vers 390 nm.

La première est correctement excitée pour $\lambda_{ex} \approx 200$ nm. La seconde apparaît bien si $\lambda_{ex} \approx 250$ nm.

Les deux bandes d'émission se superposent et le maximum est déplacé quand l'excitation correspond à une longueur d'onde comprise entre 200 et 250 nm.

En raison de l'existence de ces deux bandes qui se chevauchent, les fonctions d'excitation n'ont pas été relevées pour la longueur d'onde correspondant au maximum de l'émission.

La fonction d'excitation de l'émission à 340 nm, relevée à 290 nm, montre que l'émission principale est obtenue pour des longueurs d'onde inférieures à 240 nm. Elle présente un maximum à 205 nm. L'émission à 390 nm est induite jusqu'à 280 nm. Le maximum de sa fonction d'excitation relevée à 510 nm ne peut être déterminé par suite de la contribution très importante de la fonction d'excitation de l'émission principale (figure 12).

Si la fluorescence est induite par les particules β^- d'une source de 27 mCi de ^{90}Sr , seule la bande principale est identifiable. C'est aussi le cas lorsqu'on analyse la faible lumière interne du cristal que nous étudierons au chapitre suivant.

On sait que ThBr_4 (5) présente une large bande unique, centrée à 405 nm. La fonction d'excitation est maximum à 270 nm. L'émission de ThCl_4 a donc principalement lieu environ 65 nm plus loin du domaine visible que celle de ThBr_4 . Cela peut être gênant pour certaines mesures avec des appareils peu sensibles dans l'U.V.

C - Extinction thermique.

La fluorescence de ThBr_4 a lieu à 4 et 77 K et nous avons vérifié que c'était aussi le cas pour ThCl_4 . Par contre, ThCl_4 , comme ThBr_4 , à la sortie du four de croissance ne fluoresce pas quand il est encore chaud. La courbe de la

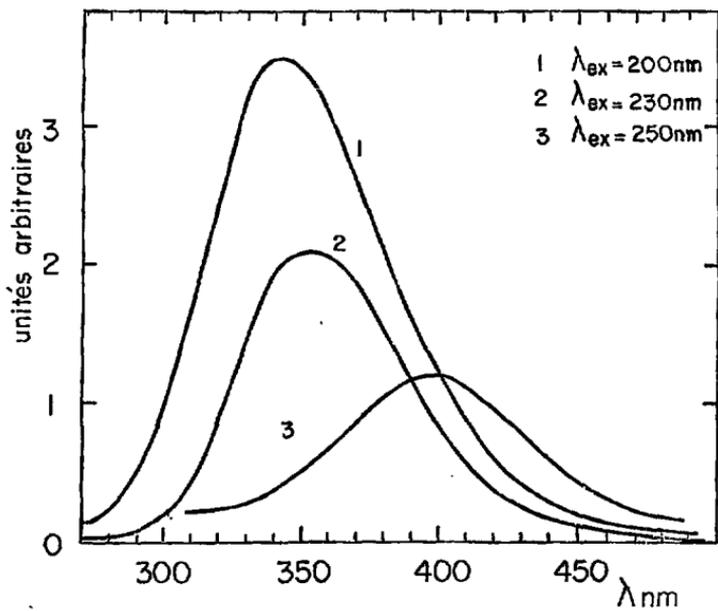


Fig. 11 : Spectres d'émission de $TiCl_4$: 1 - émission principale
 2 - émission résultante intermédiaire
 3 - deuxième bande d'émission
 (λ_{ex} = longueur d'onde d'excitation).

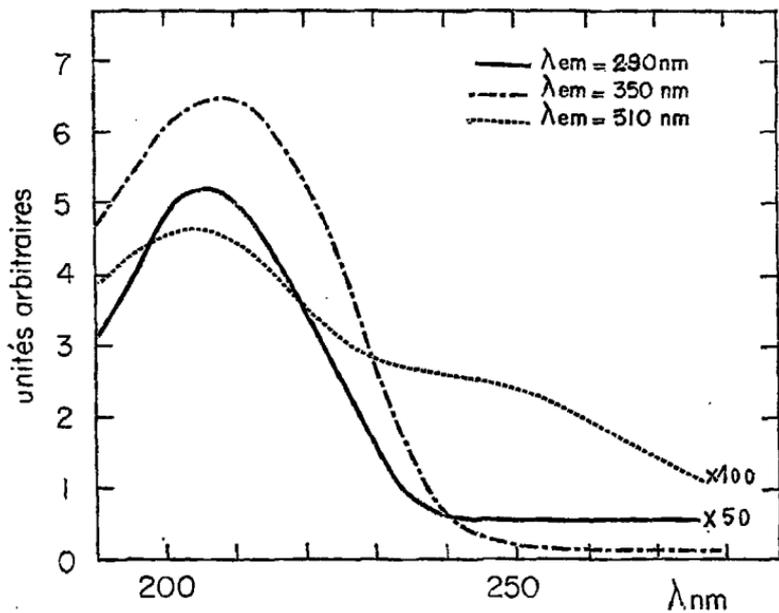


Fig. 12 : Fonctions d'excitation de ThCl_4 : - de l'émission principale (relevée à 290 nm)
 - de l'émission résultante intermédiaire (relevée à 350 nm)
 - de la deuxième bande d'émission (relevée à 510 nm)

figure 13 représente la diminution du nombre de photons de 405 nm émis par ThBr_4 , excité ou non, quand la température varie de 15 à 95° C, limites du dispositif de contrôle de température annexé au spectrophotomètre. Une rapide expérience a montré l'inexistence d'un phénomène d'hystérésis.

Ce domaine de température s'est avéré trop étroit pour étudier l'extinction thermique de ThCl_4 . Aussi, nous avons été contraint de procéder plus sommairement. Le cristal a été immergé dans un tube à essai rempli de graisse au silicone et entouré d'une résistance chauffante. L'alimentation variable de cette résistance est régulée, permettant ainsi de stabiliser la température qui est contrôlée par un thermomètre plongeant dans la graisse. La fluorescence du cristal est obtenue en l'excitant à 253 nm à l'aide d'une lampe U.V. du commerce. Nous avons pu ainsi déterminer approximativement que la fluorescence de ThCl_4 s'éteint vers 160° C, soit à environ 80° C de plus que pour ThBr_4 .

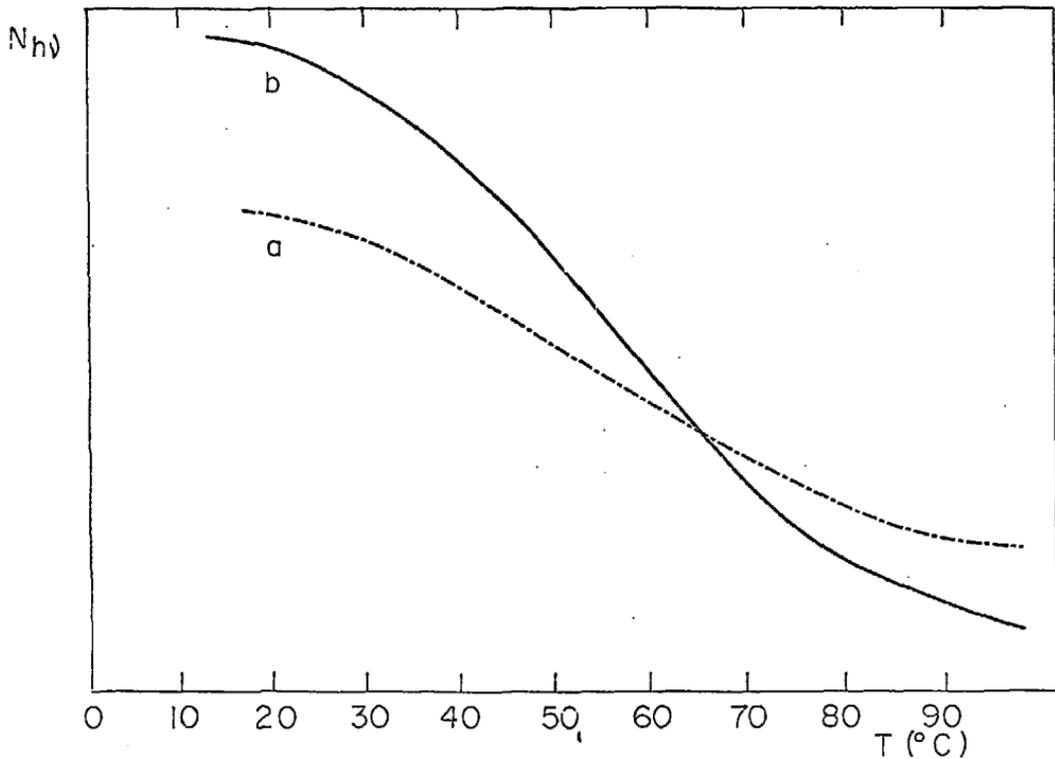


Fig. 13 : Extinction thermique de ThBr_4 : a - propre émission b - émission induite

CHAPITRE III

RADIOLUMINESCENCE

Nous venons de montrer que ThCl_4 était fluorescent. Aussi, semblait-il intéressant d'étudier, comme cela avait été fait pour ThBr_4 , les propriétés de détecteur des monocristaux de ThCl_4 .

Dans ce chapitre, nous étudierons successivement le propre spectre de ThCl_4 et sa réponse au rayonnement électromagnétique et à différentes particules accélérées.

A - Temps de fluorescence.

Il a été déterminé par la mesure du temps de montée de l'impulsion sur un oscillographe. La figure 14 représente les oscillogrammes obtenus en analysant l'impulsion à la sortie du photomultiplicateur. Le temps de fluorescence est défini pour un temps de montée de l'impulsion d'amplitude égale à $1 - \frac{1}{e} = 0,63$ en prenant la hauteur maximale de l'impulsion comme unité. Le temps de scintillation de ThCl_4 est très légèrement inférieur à 3 μs qui est celui de ThBr_4 . Il est donc beaucoup plus long que celui de NaI égal à 0,22 μs . Les conditions électroniques de nos mesures ont été choisies conformément à ce temps de scintillation très long.

B - Propre spectre de ThCl_4 .

ThCl_4 , comme ThBr_4 présente un spectre de raies caractéristique des émetteurs α de la famille 4 n. Le thorium et ses descendants jouent dans ce cas le rôle de source et la matrice ThCl_4 le rôle de détecteur. Pour relever ce spectre, nous avons placé en contact optique parfait avec la fenêtre d'un photomultiplicateur, grâce à une graisse au silicone Rhodorsil, le disque de silice sur lequel le cristal est collé.

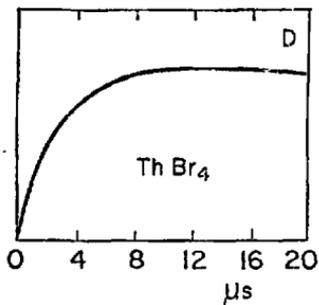
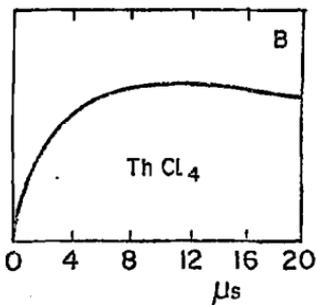
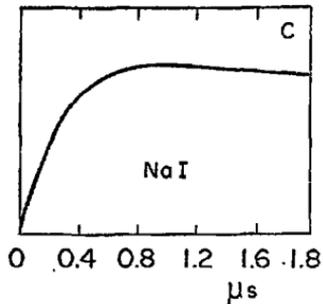
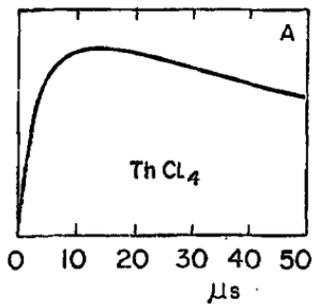


Fig. 14 : Oscillogrammes des impulsions issues du photomultiplicateur pour ThCl₄ et ThBr₄ - Comparaison avec NaI (TI)

On constate que le spectre obtenu (figure 15) est identique au spectre α des radionucléides contenus dans le cristal obtenu par électrodéposition, mais avec une résolution bien moindre. C'est celui du thorium et de ses descendants. Les radionucléides qui excitent la fluorescence du cristal sont identifiables par le spectre en énergie des particules α émises.

Comme pour ThBr_4 (25), la droite d'étalonnage ne passe pas par l'origine. Cela est commun aux scintillateurs ioniques. Afin d'obtenir une résolution satisfaisante de l'ordre de 5 %, le cristal ne doit pas être trop gros car la lumière émise serait alors trop importante et il y aurait un effet de saturation. La limite du taux de comptage (000c/s) correspond à un cristal d'environ 20 mm^3 . On remarque que le pic correspondant à ^{212}Po est dissymétrique. En effet, l'émission α a lieu dans un temps 10 fois plus court que le temps de scintillation du cristal et elle est donc détectée simultanément avec l'émission β qui la précède immédiatement.

1) Electronique associée aux mesures.

Toutes nos mesures ont été effectuées avec un photomultiplicateur EMI 9558 B alimenté par une haute tension de 950 V (26). La fenêtre de la photocathode ne laissait passer qu'environ 80 % des photons de 340 nm.

Le préamplificateur a été construit par les services techniques de l'I.P.N. spécialement pour accepter des taux de comptage élevés compatibles avec le temps de scintillation très long de nos cristaux. L'amplificateur utilisé était un ORTEC 410 fonctionnant en mode CR-RC pour lequel la résolution était la meilleure. Les constantes de temps, d'intégration, de différenciation, choisies étaient de 10 μs qui sont les plus longues délivrées par ce modèle. En effet, la meilleure condition d'analyse d'une impulsion est de choisir des temps tels que les impulsions puissent atteindre leur maximum, c'est-à-dire cinq fois le temps de scintillation du détecteur. Le classement de ces informations était ensuite effectué par un analyseur 4 000 canaux Inter technique, muni d'un codeur C42X. Les spectres étaient enregistrés sur les disques d'un ordinateur IEP 370-138 permettant de les traiter par un programme ou de les tracer par l'intermédiaire d'un traceur digital Benson.

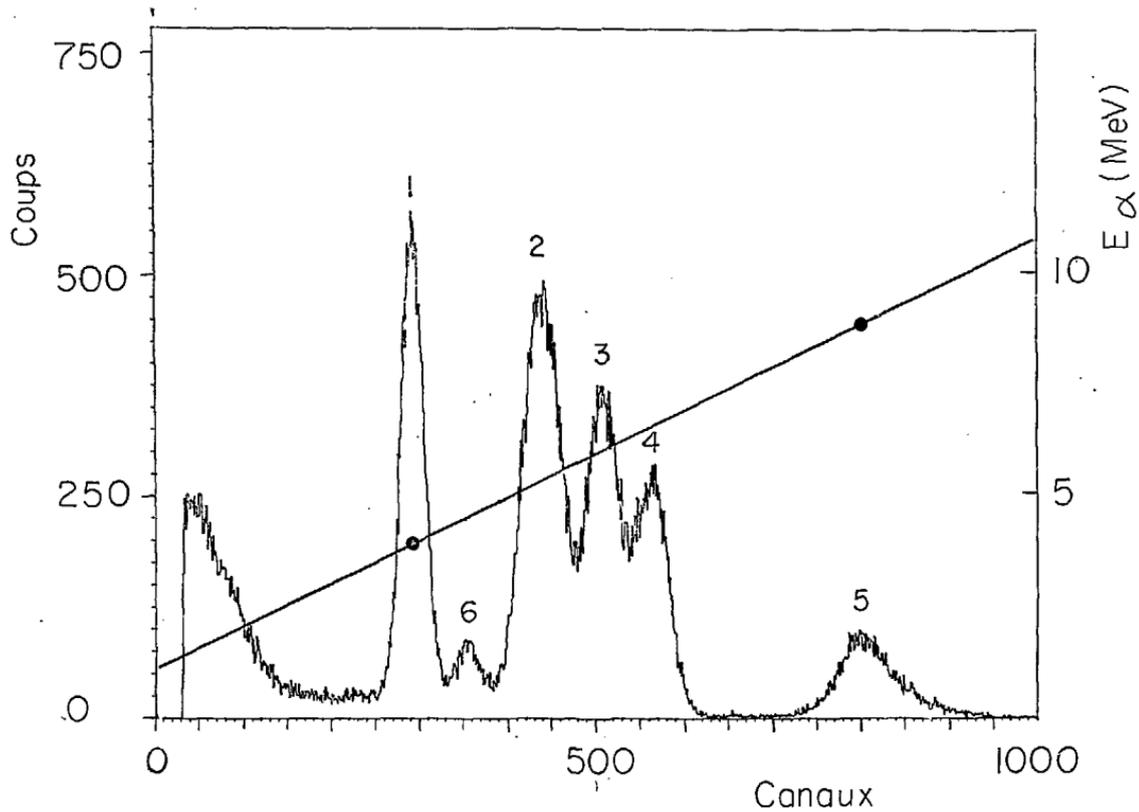


Fig. 15 : Propre spectre d'un monocristal de ThCl_4 .
 (1) : ^{232}Th , (2) : $^{228}\text{Th} + ^{228}\text{Ra}$, (3) : $^{212}\text{Bi} + ^{212}\text{Rn}$, (4) : ^{216}Po , (5) : ^{212}Po , (6) : ^{230}Th .

2) Comparaison de ThCl_4 avec ThBr_4 .

Nous avons comparé la luminosité de ThCl_4 à celle de ThBr_4 en plaçant simultanément deux cristaux sur le photomultiplicateur. Nous obtenons les spectres de la figure 16.

Nous constatons que pour une même énergie, les hauteurs d'impulsion issues de ThCl_4 (spectre a) sont légèrement inférieures à celles issues de ThBr_4 (spectre b). On peut donc en conclure que le rendement de conversion de ThCl_4 est plus faible que celui de ThBr_4 . Une mesure précise ne peut être avancée. En effet, celle-ci dépend énormément de la qualité cristalline des échantillons utilisés. Nous avons choisi des éclats inférieurs au mm^3 pour réaliser ce spectre.

C - Spectre d'excitation externe.

1) Rayonnement γ .

Nous avons choisi les mêmes émetteurs γ que ceux ayant servi à étudier la réponse de ThBr_4 (27). Nous avons utilisé trois sources d'environ 10 μCi :

$$\begin{aligned} {}^{22}\text{Na} : E_{\gamma} &= 511 \text{ keV} \\ {}^{137}\text{Cs} : E_{\gamma} &= 662 \text{ keV} \\ {}^{54}\text{Mn} : E_{\gamma} &= 835 \text{ keV} \end{aligned}$$

Ces sources étaient placées sur le cristal encapsulé et posé sur le photomultiplicateur. Le spectre obtenu (figure 17) présente deux pics : un pic d'absorption totale et un pic d'échappement correspondant à l'énergie de la raie $X_{\text{K}\alpha}$ de 93,35 keV du thorium (28).

L'effet photoélectrique a donc lieu préférentiellement sur le thorium, ce qui est attendu sachant que l'effet photoélectrique est proportionnel à Z^5 .

L'intensité de ce pic d'échappement est supérieure à celle du pic photoélectrique car le cristal utilisé était de petite taille afin de limiter le taux de comptage dû au propre spectre de ce cristal. La droite d'étalonnage passe par l'origine.

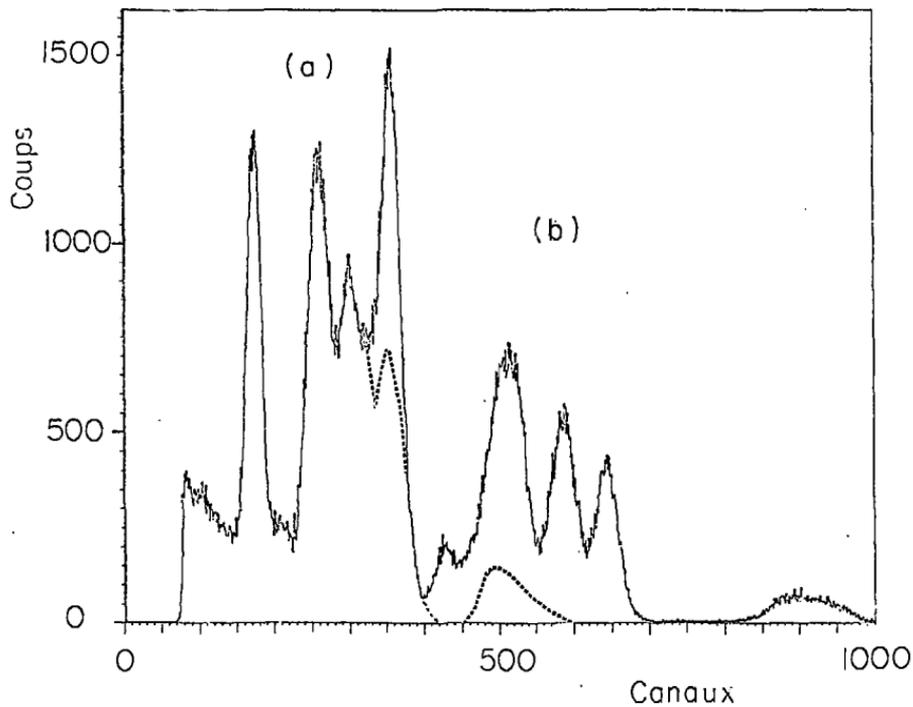


Fig. 16 : Propre spectre de tétrihalogénures de thorium a - ThCl₄ b - ThBr₄

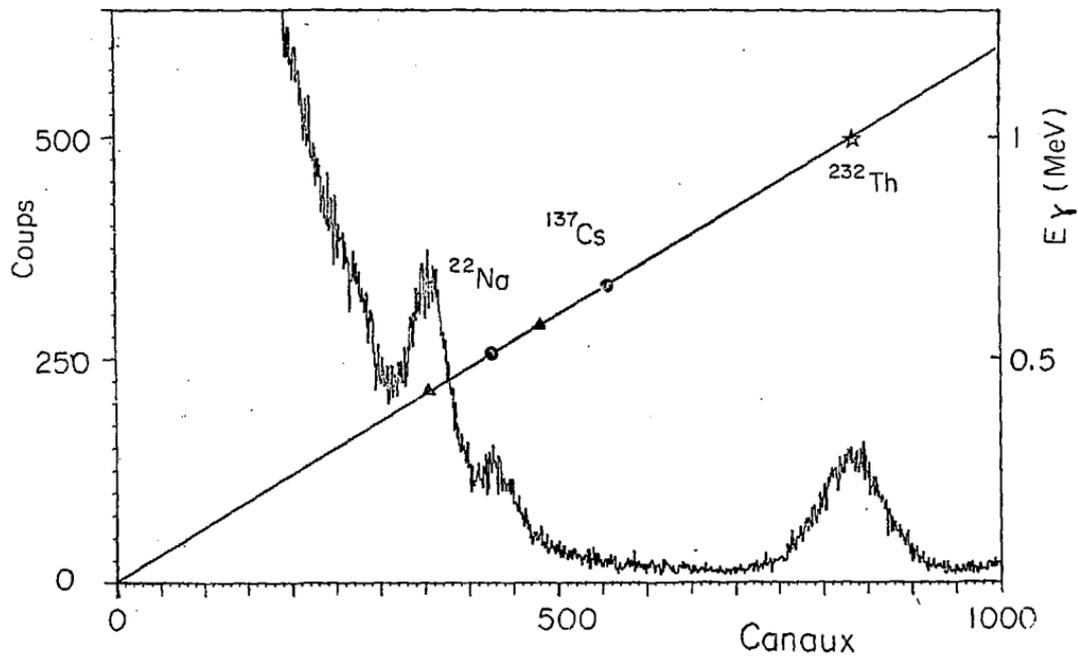


Fig. 17 : Réponse d'un mono-cristal de ThCl_4 au rayonnement γ de ^{22}Na , et droite d'étalonnage.

- pic d'absorption totale
- ▲ pic d'échappement

Nous constatons que le pic α de 3,99 MeV du thorium correspond à une énergie γ d'environ 1 MeV pour les conditions d'amplification déjà citées. La résolution de 10 % pour ThBr_4 à 662 keV est légèrement inférieure pour ThCl_4 .

Ceci peut s'expliquer par la qualité optique inférieure du cristal, mais surtout par le fait qu'étant moins lumineux le bruit de fond dû au photomultiplicateur est plus important pour les faibles hauteurs d'impulsion.

Si l'on compare la position des pics pour ces deux cristaux, par rapport à leur propre spectre respectif, on ne peut distinguer de différence significative.

2) Rayonnement corpusculaire.

a) Mesure précise de l'énergie.

Nous avons étudié la réponse du cristal à un faisceau de particules α , deutons et protons accélérés par le cyclotron à énergie variable d'Orléans. L'énergie des particules incidentes, calculée à partir des paramètres caractéristiques de la machine, est donnée par la formule :

$$E_{\text{MeV}} = \left(\frac{V \cdot R}{2,2}\right)^2 \cdot A$$

où A est la masse de la particule incidente

R = 0,675 m est le rayon d'extraction

V est la valeur de la haute fréquence accélératrice.

Nous avons toutefois mesuré directement l'énergie, avec un détecteur solide à barrière de surface Si/Au, offrant une résolution de 50 keV, et de 4 mm d'épaisseur, de sorte que les particules les plus énergétiques soient totalement arrêtées.

b) Dispositif expérimental.

La chambre à réaction utilisée est celle représentée sur la figure 18. Elle contient des supports permettant d'interposer électromécaniquement sur le faisceau :

- une feuille d'or de 1 mg.cm^{-2} destinée à diffuser les particules suivant un angle choisi, ce qui permet de régler l'intensité du faisceau,

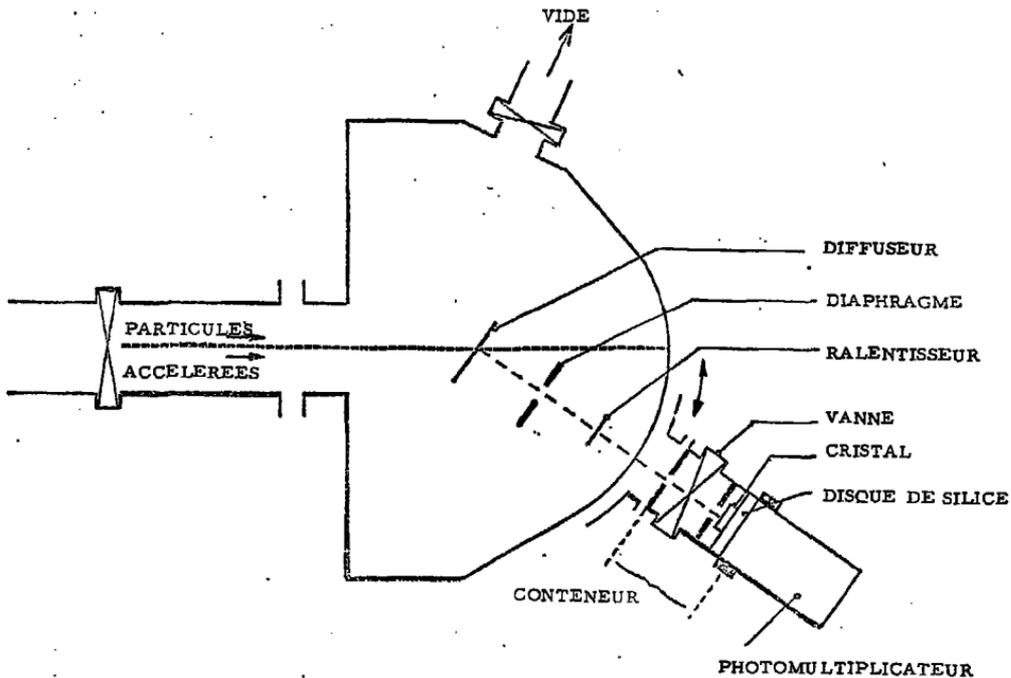


Fig. 18 : Schéma de la chambre de réaction utilisée pour étudier la réponse des monocristaux de ThC_{24} et ThBr_{24} aux particules accélérées.

- des feuilles d'aluminium de différentes épaisseurs pour dégrader l'énergie nominale délivrée par la machine,

- des diaphragmes permettant de connaître avec précision la surface du faisceau incident.

Enfin, on peut adapter sur cette chambre, dans l'axe du faisceau diffusé, les conteneurs renfermant, soit les cristaux, soit la jonction au silicium.

Toutes les expériences ont eu lieu suivant un angle de diffusion de 10° . L'énergie à la sortie de la feuille d'or a été calculée à partir d'un programme de diffusion élastique de Rutherford.

L'épaisseur des feuilles d'aluminium était déterminée par une pesée très précise ; leur surface avant découpage est 100 cm^2 . Le calcul précis de la perte d'énergie des particules dans ces ralentisseurs, en fonction de leur masse superficielle, a été effectué à partir des tables de Williamson (29).

c) Electronique associée.

Un générateur d'impulsions ORTEC 448 étalonné avec une source d'un dépôt actif de thoron ($E_\alpha = 6,051 \text{ MeV}$ et $E_\alpha = 8,785 \text{ MeV}$) nous permettait de simuler des impulsions correspondant à des énergies α de 10 à 40 MeV.

L'électronique associée à cette jonction est en tout point identique à celle précédemment indiquée pour l'ensemble cristal + photomultiplicateur. Cependant, les constantes de temps d'intégration et de différentiation de l'amplificateur sont dans ce cas de $0,5 \mu\text{s}$. La tension de polarisation du détecteur utilisé est 100 V/mm . Le gain de l'amplificateur était réglé pour avoir 12 keV/canal sur le multicanal.

La linéarité de la chaîne d'amplification avait été soigneusement vérifiée au préalable.

d) Résultats de la mesure de l'énergie des particules accélérées.

Nous avons tracé la droite représentant la variation du rapport R des hauteurs d'impulsion α délivrées par le générateur à celle du pic de $8,785 \text{ MeV}$ du thoron en fonction de l'énergie simulée (figure 19). Nous avons reporté ensuite de la même façon les valeurs correspondant aux impulsions des particules α délivrées par le cyclotron. Cette droite expérimentale se super-

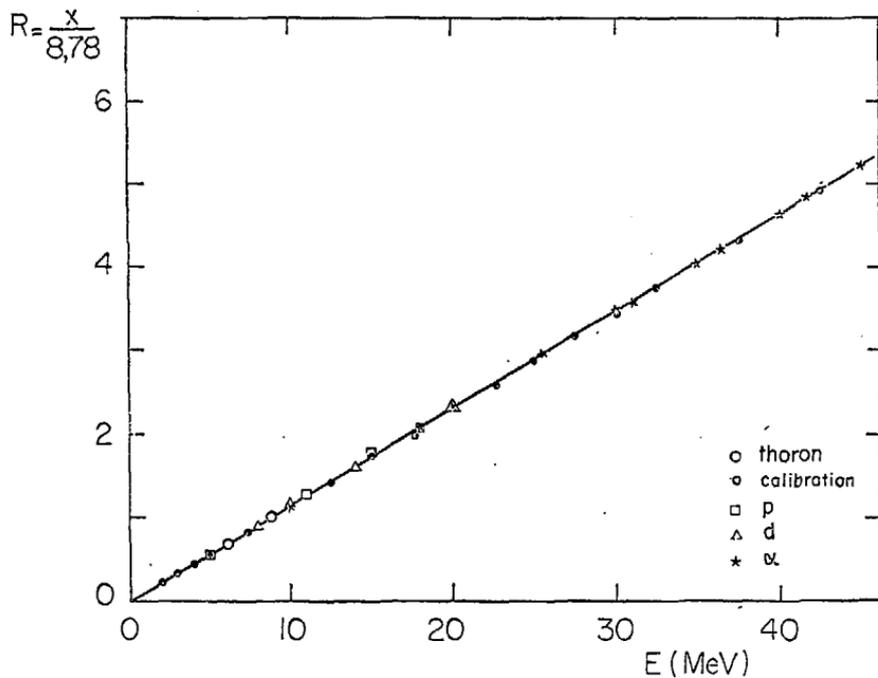


Fig. 19 : Réponses normalisées de la jonction Au-Si pour différentes énergies des particules avec calibration par un générateur d'impulsions

pose parfaitement à la droite théorique précédente. Donc, l'énergie mesurée correspond à moins de 1% avec la valeur théorique obtenue par étalonnage avec le générateur d'impulsions.

Pour mesurer les énergies des deutons et des protons, ne disposant pas de source étalon de cette nature, nous avons effectué les mêmes mesures en les normalisant aussi par rapport à l'énergie du pic α du thoron. Nous avons trouvé des valeurs strictement identiques aux alphas, ce qui est en accord avec les caractéristiques des détecteurs au silicium (figure 19).

Etant assurés d'avoir une valeur de l'énergie des particules incidentes très précise, nous avons entrepris d'étudier la réponse de nos scintillateurs à ces mêmes particules.

c) Réponse de ThBr_4 et ThCl_4 .

Nous avons alternativement étudié la conversion de l'énergie cinétique des particules α , protons, deutons, en énergie lumineuse par des cristaux de ThBr_4 et ThCl_4 . L'épaisseur de ces derniers était suffisante pour arrêter totalement le faisceau de plus grande énergie. Les spectres obtenus sont reproduits sur la figure 20. On retrouve à basse énergie dans les premiers canaux, le propre spectre du cristal. Le pic à haute énergie représente le pic d'absorption totale de la particule incidente.

Comme il peut y avoir au cours des nombreuses mesures, des dérives de l'électronique, nous avons utilisé le propre spectre de ThCl_4 et ThBr_4 comme étalon interne et choisi comme référence la position du pic du thorium 232. Les figures 21 et 22 représentent la variation du rapport R des hauteurs d'impulsion dues aux particules incidentes à celles du pic de 3,99 MeV de ^{232}Th en fonction de l'énergie de ces mêmes particules.

- Particules α .

La réponse d'un cristal devient linéaire pour des énergies (figures 21, 22) supérieures à 8 MeV. Les valeurs de R de ThCl_4 sont les mêmes que les valeurs de R de ThBr_4 . On ne peut déterminer avec précision la courbure entre 0 et 8 MeV car le propre spectre du cristal interdit toute mesure précise dans ce domaine d'énergie. La résolution passe de 2 à 0,5 % entre 10 et 40 MeV. Celle-ci est donc meilleure que pour les ions lourds (30). La linéarité pour NaI(Tl) commence à 5 MeV/nucléon (31, 32). A faible énergie, les effets de saturation sont donc moins importants dans nos cristaux.

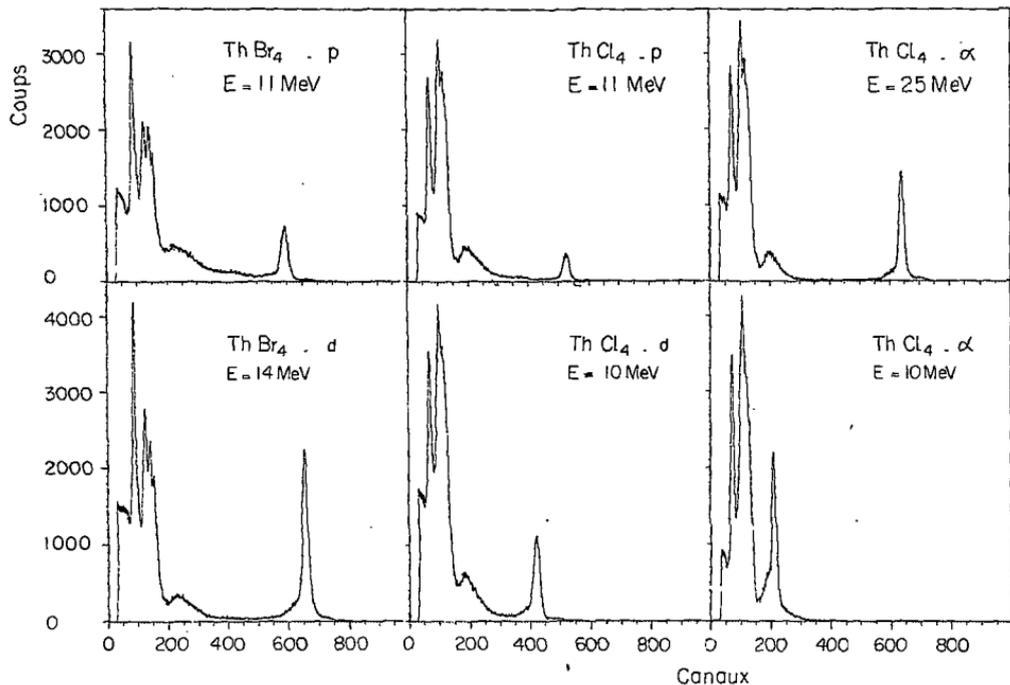


Fig. 20 Réponse de monocristaux de tétrahalogénures de thorium à différentes particules accélérées. Au-delà du propre spectre du cristal dans les premiers canaux, apparaît le pic d'absorption de la particule incidente.

- Protons, deutons.

Les figures 21 et 22 montrent que les réponses ne sont pas linéaires. Les valeurs de R pour ThCl_4 sont légèrement supérieures à celles de R pour ThBr_4 . Les rapports sont plus grands pour les protons que pour les deutons. La résolution, comme pour les α , est améliorée quand l'énergie croît. Elle diminue pour une même énergie des particules alphas aux protons. Sa variation ne peut être précisée quantitativement. Cette courbure est inattendue, la réponse des monocristaux de ThBr_4 pour toutes les autres particules étant linéaire au-delà de 3,5 MeV/nucléon (27). De plus, la littérature (33-37) sur la réponse de NaI(Tl) aux deutons et protons ne mentionne pas une telle courbure. Nous reviendrons sur ce point dans la conclusion.

Nous vérifions que ThCl_4 , comme ThBr_4 , présente l'avantage par rapport à NaI(Tl) d'avoir des effets de saturation moins importants. Ces cristaux ont surtout des réponses différentes aux protons et deutons permettant aussi de différencier ces deux types de particules, ce que ne semble pas offrir les autres scintillateurs.

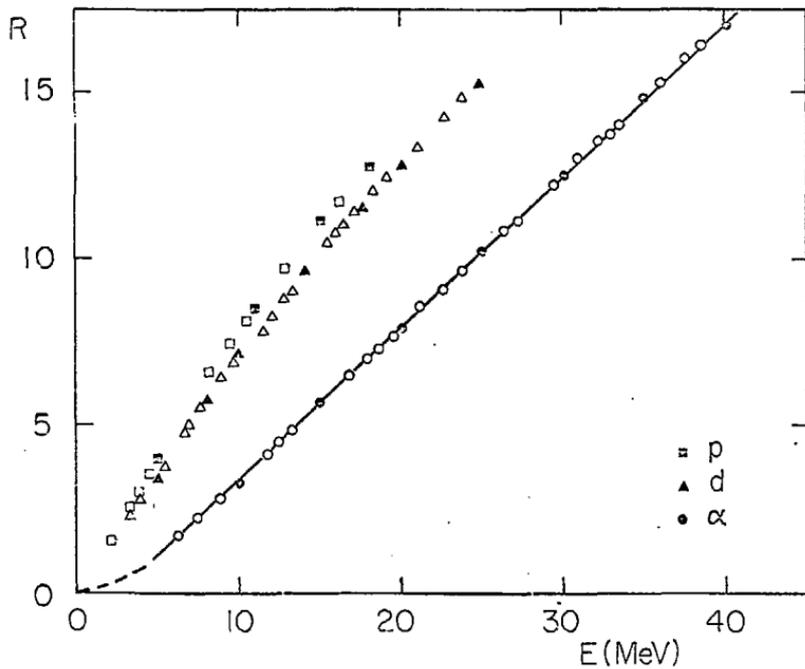


Fig. 21 : Réponses normalisées de ThCl_4 pour différentes énergies des particules. \blacksquare \blacktriangle \bullet énergies nominales
 \square \triangle \circ énergies dégradées

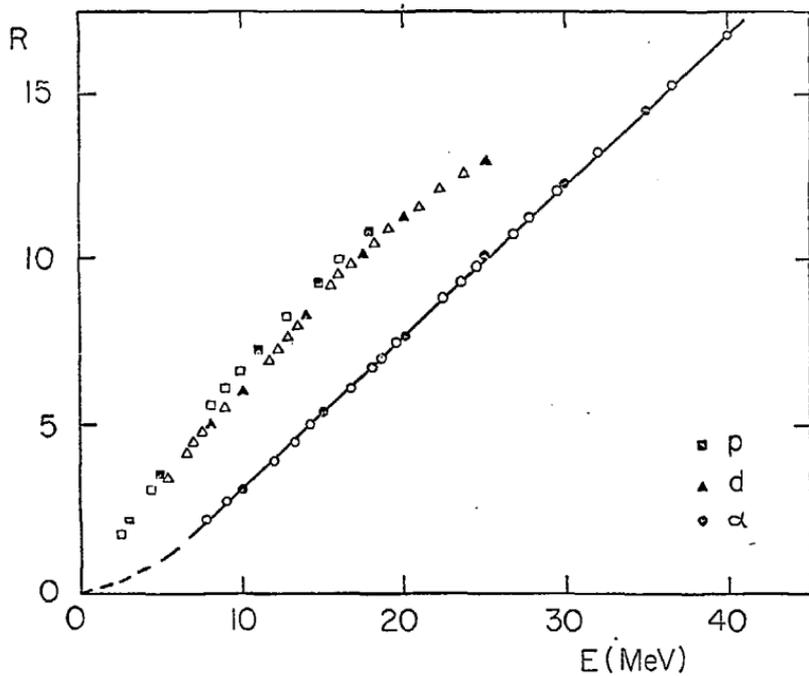


Fig. 22 : Réponses normalisées de ThBr_4 pour différentes énergies des particules ■▲● énergies nominales
□△○ énergies dégradées

DISCUSSION

Nous allons discuter, dans cette dernière partie, les propriétés de radioluminescence de ThCl_4 , puis nous tenterons de trouver une explication à l'origine de la luminescence des tétrahalogénures de thorium.

A - Discussion des propriétés de radioluminescence de ThCl_4 .

1) Réponses de ThCl_4 et ThBr_4 .

Leur irradiation aux différentes particules chargées légères p, d, α et aux rayons γ montre qu'il existe une similitude de comportement marquée entre ces deux halogénures. En effet :

- Le temps de vie de l'état excité radioluminescent pour chacun d'eux est très voisin environ 3 μs .

- Les propres spectres sont absolument comparables. Le décalage du spectre de ThCl_4 vers le domaine des basses énergies par rapport à celui de ThBr_4 provient de ce qu'environ 20% des photons ($\lambda < 300 \text{ nm}$) sont absorbés par la fenêtre en verre du photomultiplicateur. De plus, la qualité cristalline de ThCl_4 n'est pas aussi bonne que celle de ThBr_4 .

- Les courbes de réponse aux particules p, d et α en fonction de l'énergie sont très proches les unes des autres.

- La calibration aux rayons γ conduit pour ThCl_4 et ThBr_4 à une droite d'étalonnage de pente identique.

L'intérêt pratique de ces scintillateurs dans le domaine des faibles énergies, où la particule à détecter donne naissance à un signal qui chevauche

celui du propre spectre du cristal est discutable. Toutefois, il convient de retenir qu'ils offrent la possibilité de discriminer les protons des deutons pour des énergies supérieures à environ 4 MeV. Cela est un avantage par rapport aux jonctions et probablement aussi par rapport aux détecteurs ioniques comme NaI(Tl). Pour ce qui concerne ces derniers, leurs caractéristiques ont été établies il y a une vingtaine d'années et, à notre connaissance, une telle discrimination n'a pas été mise en évidence. Actuellement l'identification des protons et deutons est réalisée en mesurant simultanément les valeurs E et $\frac{dE}{dx}$ de la particule à l'aide de jonctions spéciales. Pour ce qui concerne maintenant les particules ou les rayonnements dont l'énergie conduit à des signaux situés au-delà de leur propre spectre, ThCl_4 comme ThBr_4 d'ailleurs, permet une détection convenable avec des résolutions semblables à celles des autres cristaux ioniques. Dans ce domaine d'utilisation, leur supériorité est liée à leur radiorésistance importante. En effet, celle-ci croît avec la charge du cation et est d'autant plus grande que le numéro atomique de l'ion halogénure associé au cation est petit. Dans ces conditions, ThCl_4 est un des scintillateurs les plus radiorésistants.

2) Non linéarité des réponses.

L'examen de nos résultats montre qu'un problème reste posé, c'est celui de la réponse non linéaire aux protons et deutons de ThCl_4 et ThBr_4 . La seule explication que nous voyons actuellement est la suivante : il semble que les facteurs géométriques qui entrent en jeu entre la lumière émise au niveau du cristal et sa collection sur la photocathode du photomultiplicateur soient en partie responsables de la non linéarité observée. On conçoit que pour une même énergie il puisse exister, entre une particule α d'une part et des particules p et d d'autre part, une différence de parcours telle que la dissipation d'énergie ne se trouve pas aussi localisée dans le cas des protons et deutons que dans celui des α . La courbure pourrait donc provenir d'une diminution du taux de collection des photons quand l'énergie des protons et des deutons croît, ce qui n'a pas lieu pour des particules α de même énergie. Si l'on pouvait utiliser de gros cristaux, ces effets seraient évidemment atténués. Ces effets géométriques ne sont un inconvénient que dans la mesure où l'on désire effectuer des calibrations absolues. En effet, il convient d'établir chaque cristal par de nombreuses mesures préalables.

3) Evolution du propre spectre avec l'âge du cristal.

On notera pour terminer que les variations d'intensité des activités correspondant aux émetteurs α en filiation avec ^{232}Th sont sans surprise. Elles suivent bien les lois de croissance et de décroissance auxquelles on s'attend d'après les périodes des éléments de la famille 4n. Enfin l'utilisation d'un monocristal de ThCl_4 , en tant que microsource de lumière, est possible mais l'intensité de celle-ci n'est rigoureusement constante que trente ans après la préparation du produit polycristallin, temps nécessaire pour que ^{228}Ra , ^{228}Ac et ^{228}Th soient en équilibre.

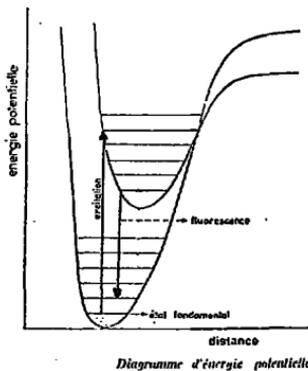
B - Discussion sur l'origine de la luminescence de ThCl_4 et de ThBr_4 .

Il est clair que ce sont les propriétés de luminescence de ThCl_4 et ThBr_4 qui en font leur particularité.

L'interprétation des propriétés de luminescence de nombreux composés solides inorganiques n'est satisfaisante que pour deux types bien précis de solides : d'une part les halogénures de métaux alcalins et alcalino terreux dopés avec une impureté comme le thallium, d'autre part les semi-conducteurs du type composé III-V. On peut aussi classer dans la première catégorie les matrices à fortes concentrations d'ions oxyde comme les vanadates et les tungstates, dopés par un ion lanthanide.

Les mécanismes de luminescence des semi-conducteurs sont bien connus mais ils ne présentent pas d'intérêt pour nous. Ceux des composés ioniques sont en revanche plutôt mal connus. On distingue la luminescence extrinsèque due à une impureté lumino-gène et la luminescence intrinsèque.

Dans le premier cas, la luminescence est une propriété de l'ion activateur, généralement un ion à structure nd^{10} qui dérive d'un métal à plus de 18 électrons, Tl^+ , In^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} ou d'un ion lanthanide. L'énergie du rayonnement incident est absorbée par l'ion lumino-gène qui se trouve alors dans un état excité, la désexcitation a lieu par l'émission d'une raie de fluorescence suivant le schéma classique idéalisé ci-après.



En général, le spectre de l'impureté est peu perturbé par le réseau hôte ce qui permet son identification.

Dans le cas des solides purs, on admet que la luminescence correspond soit à l'excitation de l'une des entités présentes dans le réseau, soit d'un transfert de charge entre ces entités.

Par analogie avec la terminologie des semi-conducteurs, on appellera luminescence intrinsèque l'émission de lumière par un solide pur. Les défauts peuvent jouer un rôle important lors du cheminement de l'énergie dans le solide. Dans ces conditions, le spectre d'émission est une propriété propre du solide et varie suivant les différents solides.

Pour ThCl_4 et ThBr_4 , nous allons examiner successivement les deux possibilités que nous venons d'évoquer.

1) Hypothèse d'une luminescence due à une impureté lumineuse.

Les teneurs des différentes impuretés présentes dans le solide après sa synthèse ont été mesurées par spectrométrie de masse à étincelles au laboratoire d'analyse du CEN-FAR. Les valeurs obtenues pour ThBr_4 sont les suivantes :

Analyse par spectrométrie de masse à étincelle de ThBr_4 . ThBr_4 a été dissous 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.

ThCl_4 n'a pas été analysé. Parmi ces impuretés, deux d'entre elles ont surtout retenu notre attention : l'aluminium et le cérium, car Al^{3+} et Ce^{4+} sont des ions luminescents lorsqu'ils sont emprisonnés dans certaines conditions, à l'état solide.

L'aluminium en tant qu'impureté est responsable en partie de la luminescence de la silice (SiO_2). La fabrication de SiO_2 non fluorescent nécessite de diminuer la concentration en impureté Al^{3+} à un taux bien inférieur au ppm. Le spectre de fluorescence de SiO_2 se présente suivant une large bande centrée vers 400 nm. Comme les halogénures de thorium sont synthétisés à l'état polycristallin et produits à l'état monocristallin dans des ampoules de silice, il n'est pas surprenant que l'aluminium se trouve à l'état de traces dans les monocristaux, même s'il n'en existe pas dans le thorium métallique de départ. En revanche, le cérium est présent dans le minerai de thorium et à cause de sa tétravalence et de propriétés chimiques voisines du thorium, il suit celui-ci au cours de son élaboration à l'état métallique. Le spectre d'émission du cérium dépend de la composition de la matrice dans lequel il

est incorporé et de la concentration en cérium, mais se situe toujours entre 350 et 400 nm (38). On sait que les matrices ThBr_4 (39) et ThCl_4 (40) favorisent la fluorescence des ions qui y sont incorporés. Il en est ainsi pour U^{4+} . Aussi, on ne peut écarter a priori la possibilité que la luminescence soit due à Al^{3+} ou Ce^{4+} car le décalage dans les spectres d'émission pouvant éventuellement résulter de l'influence de l'environnement différent. Toutefois, plusieurs arguments que nous allons développer maintenant vont à l'encontre de cette hypothèse.

Au cours des différents essais de purification des halogénures de thorium, nous avons constaté que leur luminescence était conservée après une sublimation ou une distillation. Si elle était due à une impureté, celle-ci devrait avoir une volatilité très voisine de celle de ThCl_4 et TbBr_4 . Or ce n'est pas le cas de AlCl_3 (P.F = 190°C) ni de AlBr_3 (P.F = 97,5°C) quant à CeCl_4 et CeBr_4 , ces halogénures n'existent pas.

Lorsqu'on essaie de doper ThBr_4 par CeO_2 , Ce^{4+} oxyde Br^- en brome et le cérium est trivalent dans la matrice. Il y a donc fort peu de chance que Ce^{4+} existe dans ThBr_4 en tant qu'impureté. Pour ce qui concerne ThCl_4 , on ne peut rien dire actuellement.

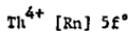
Enfin, on sait bien que d'un cristal à l'autre une même impureté présente un spectre qui peut être légèrement différent mais on voit mal comment dans deux cristaux isomorphes comme ThCl_4 et ThBr_4 , on pourrait expliquer un déplacement de 65 nm dans la position des pics de fluorescence, c'est-à-dire une différence en énergie de 4720 cm^{-1} . La différence d'effet de champ cristallin des ions Cl^- et Br^- n'est pas assez grande pour être rendue responsable d'un tel écart. En effet même pour des ions particulièrement sensibles au champ cristallin, comme ceux des métaux de transition nd, les ligands brome et chlore sont très proches dans la série spectrochimique, la différence n'excède probablement pas 1500 cm^{-1} pour des ions M^{3+} ou M^{4+} . De plus des résultats concernant la spectroscopie d'absorption de U^{4+} dans ThCl_4 et ThBr_4 montrent que les niveaux électroniques de l'uranium sont décalés d'environ 600 cm^{-1} (40).

Dans ces conditions, bien que Al et Ce soient réellement présents dans nos produits, il apparaît difficile de retenir un mécanisme où ces impuretés joueraient un rôle important. En revanche, une interprétation basée sur un mécanisme de luminescence intrinsèque semble plus plausible.

2) Hypothèse d'une luminescence intrinsèque.

Pour étayer la possibilité d'un mécanisme de type intrinsèque, il faut être en mesure de démontrer qu'une transition est possible dans le solide dans un domaine d'énergie voisin de celui correspondant au maximum de la "fonction d'excitation" c'est-à-dire 6,0 eV pour ThCl_4 ($\lambda = 205$ nm) et 4,6 eV pour ThBr_4 ($\lambda = 270$ nm). Il est donc nécessaire d'établir un schéma de niveaux en énergie du solide. Deux modèles permettent théoriquement d'effectuer ce type de calculs suivant que le solide est ionique ou covalent. Toutefois, il faut bien remarquer que ces calculs, en particulier dans notre cas, sont pratiquement impossibles à cause de leur complexité. On peut néanmoins examiner quel serait le modèle le mieux adapté.

Dans le cas d'un type ionique, on aboutit à un schéma en "structure de bandes" et l'énergie de la transition recherchée correspond, compte tenu de la structure électronique des ions constituants :



au transfert d'un électron de la dernière bande pleine (bande de valence) à la première bande vide (bande de conduction). Cela revient donc à évaluer la largeur de la bande interdite du solide.

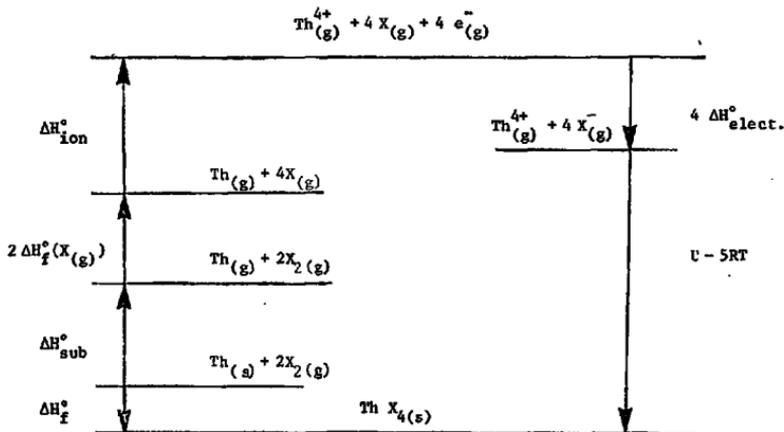
Pour un modèle covalent, le calcul est effectué suivant un modèle d'orbitales moléculaires et, dans ce cas, la transition a lieu entre un électron du dernier groupe d'orbitales remplies et le premier groupe d'orbitales vides. Il convient donc de répondre d'abord aux questions : ThCl_4 et ThBr_4 sont-ils des composés ioniques ou covalents ?

Une façon d'aborder une réponse consiste à examiner, dans l'hypothèse d'un cristal ionique, si la valeur expérimentale de l'énergie réticulaire U ob-

tenue par un cycle de Born-Haber est identique à celle calculée théoriquement.

a) Calcul de U par un cycle de Born-Haber (41,42).

L'examen du cycle suivant



montre que pour ThCl_4 et ThBr_4

$$\Delta H_{\text{f}}^{\circ} = \Delta H_{\text{sub}}^{\circ} + 2\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{X}_{(g)}) + \Delta H_{\text{ion}}^{\circ} + 4\Delta H_{\text{elect}}^{\circ} + U - 5RT$$

d'où
$$U = -\Delta H_{\text{sub}}^{\circ} - 2\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{X}_{(g)}) - \Delta H_{\text{ion}}^{\circ} - 4\Delta H_{\text{elect}}^{\circ} + \Delta H_{\text{f}}^{\circ} + 5RT$$

Pour le calcul à 298K, les valeurs adoptées (43) ont été pour le thorium :

$$\Delta H_{\text{sub}}^{\circ} = 142,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{ion}}^{\circ} &= \Sigma \text{ des 4 premiers potentiels d'ionisation} \\ &= 1513,4 \text{ kcal.mol}^{-1} \end{aligned}$$

pour les halogénés :

$$\Delta H_f^\circ(\text{Cl}_{(g)}) = 28,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{Br}_{(g)}) = 26,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{elect}}^\circ(\text{Cl}_{(g)}) = -84,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{elect}}^\circ(\text{Br}_{(g)}) = -79,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

pour les halogénures :

$$\Delta H_f^\circ(\text{ThCl}_4(s)) = -284,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{ThBr}_4(s)) = -231,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

On trouve alors :

$$U(\text{ThCl}_4) = -1656,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$U(\text{ThBr}_4) = -1621,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

On remarquera que la valeur de l'énergie réticulaire de ThCl_4 est plus importante que celle de ThBr_4 , ce qui correspond à ce que l'on attend puisque dans un modèle ionique la force attractive varie comme l'inverse de la distance d cation-anion et que dans notre cas : $d_{\text{Th-Cl}} < d_{\text{Th-Br}}$.

b) Calcul théorique de U.

Plusieurs approches permettent de calculer U. Celle qui conduit au meilleur résultat, en particulier pour les halogénures alcalins, consiste à appliquer la relation :

$$U = \frac{-332 A Z_C Z_A}{d_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

où A est la constante de Madelung qui tient compte des différents termes attractifs et répulsifs entre les cations et les anions suivant la symétrie du cristal. Z_C et Z_A sont les charges du cation et de l'anion, d_0 est la plus courte distance d'équilibre entre le cation et l'anion et n est l'exposant de Born-Landé qui représente un terme répulsif dû à l'interaction entre les cortèges électroniques du cation et de l'anion.

Pour calculer U, il convient de connaître les valeurs de A et n.

- Pour n, nous avons estimé qu'une contribution provenant d'une répulsion électronique entre deux gaz rares radon-radon (qui ont la même structure électronique que Th^{4+}) pouvait être extrapolée des valeurs connues pour les autres gaz rares.

He - He 5

Ne - Ne 7

Ar - Ar 9

Kr - Kr 10

Xe - Xe 12

La valeur de n pour Rn-Rn serait environ de 15. Dans ces conditions, les interactions entre ions isoélectroniques et leur homologue gaz rare sont :

$$\text{ThCl}_4 = \text{Rn} - \text{Ar}_4$$

$$\text{ThBr}_4 = \text{Rn} - \text{Kr}_4$$

et pour ces arrangements, la valeur n du composé est donnée par :

$$n = \frac{1}{v} \sum \text{valeur de n pour chaque ion}$$

Avec v nombre d'ions dans la formule du composé.

$$\text{Soit pour ThCl}_4 : n = \frac{1}{5} (1 \times 15 + 4 \times 9) \neq 10,$$

$$\text{et pour ThBr}_4 : n = \frac{1}{5} (1 \times 15 + 4 \times 10) = 11.$$

Les valeurs de $\frac{1}{n}$ correspondantes ($\frac{1}{10}$ et $\frac{1}{11}$) montrent que le terme de Born intervient pour environ 10% sur l'énergie réticulaire dont le terme le plus important est très sensible à la valeur de la constante de Madelung A.

- Pour A, l'estimation est plus délicate. Il existe trois façons de procéder : une méthode purement géométrique et deux méthodes empiriques, celle de Kapustinskii (44) et celle de Templeton (45).

Méthode géométrique :

Le calcul de A revient en fait à pouvoir évaluer dans un espace à trois dimensions et en fonction de la structure cristallographique du cristal le nombre de plus proches voisins de même signe ou de signe contraire entre un cation (par exemple Th^{4+}) pris comme ion de départ et les autres X^- ou Th^{4+} du cristal.

On remarquera dans ces conditions que pour ThCl_4 et ThBr_4 , qui sont isomorphes et de structure $I4_1/amd$, la valeur calculée de A sera la même. Nous avons calculé cette valeur à l'aide d'un programme que nous avons mis au point. Nous obtenons une valeur : $A = 3,5854$ en tenant compte des premières interactions attractives ($\text{Th}^{4+}-\text{Cl}^-$) et des premières interactions répulsives ($\text{Th}^{4+}-\text{Th}^{4+}$). Les valeurs de U sont alors : $1576,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour ThCl_4 , $1520,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour ThBr_4 .

Méthode de Kapustinskii :

Elle consiste à adopter le point de vue de Kapustinskii qui ramène toutes les valeurs de A à celle bien connue du chlorure de sodium : $1,747558$ à une valeur moyenne par ion (soit $\frac{1,747558}{2} = 0,873779$) et de dire que pour tout autre solide ionique la valeur de A sera

$$0,873779 \times v$$

v étant le nombre d'ions contenus dans la formule du composé, soit $v = 5$ pour ThCl_4 et ThBr_4 . En conséquence :

$$A = 0,873779 \times 5 = 4,368895$$

Dans ce cas, les valeurs calculées de U sont :

$$U(\text{ThCl}_4)_{\text{calc.}} = -1858,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$U(\text{ThBr}_4)_{\text{calc.}} = -1768,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Pour effectuer ce calcul, ainsi que les suivants d'ailleurs, nous prenons $2,810 \text{ \AA}$ pour la valeur moyenne de la distance Th-Cl ($d_{\text{court}} = 2,718 \text{ \AA}$ et $d_{\text{long}} = 2,903 \text{ \AA}$) et $2,985 \text{ \AA}$ pour Th-Br ($d_{\text{court}} = 2,85 \text{ \AA}$ et $d_{\text{long}} = 3,12 \text{ \AA}$).

On constate que la méthode de Kapustinskii conduit à des valeurs théoriques de U supérieures à celles estimées par le cycle de Born-Haber. Cela tient à ce que l'approximation faite sur A est très grossière. L'écart le plus important est de l'ordre de 12%.

Méthode de Templeton :

Cette méthode est aussi une méthode empirique. Elle permet, comme celle de Kapustinskii d'estimer la valeur de la constante de Madelung réduite $\alpha = \frac{2A}{v}$ c'est-à-dire rapportée à une liaison.

Templeton a montré que α pouvait être mis sous la forme :

$$\alpha = 1,890 - \frac{1,000}{m}$$

m étant ce qu'il appelle le "poids harmonique moyen" des nombres de coordination et qui se calcule d'après :

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{v_C + v_A} \left(\frac{v_C}{q} + \frac{v_A}{p} \right)$$

avec v_C et v_A le nombre de cations et d'anions dans la formule du composé et, q et p les nombres de coordination du cation et de l'anion. On obtient :

$$\begin{aligned} \frac{1}{m} &= \frac{1}{1+4} \left(\frac{1}{8} + \frac{4}{2} \right) \\ &= 0,425 \end{aligned}$$

donc

$$\alpha = 1,890 - 0,425 = 1,465$$

Pour des composés où les distances ne sont pas égales, Templeton suggère de prendre :

$$\alpha_m = \alpha \frac{d_m}{d_o}$$

d_m étant la distance moyenne entre Th^{4+} et X^- , d_o étant la distance la plus courte.

$$\text{Dans le cas de } \text{ThCl}_4, \alpha_m = 1,465 \cdot \frac{2,810}{2,718} = 1,514$$

$$\text{et pour } \text{ThBr}_4, \alpha_m = 1,465 \cdot \frac{2,985}{2,85} = 1,534.$$

Cela donne pour les énergies réticulaires :

$$\begin{aligned} U(\text{ThCl}_4) &= -332 \frac{\alpha_m}{2} \frac{Z_C Z_A}{d_o} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \\ &= -332 \times 5 \times \frac{1,514}{2} \times \frac{4 \times 1}{2,718} \times 0,90 \\ &= -1664,4 \text{ kcal.mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{et } U(\text{ThBr}_4) &= -332 \times 5 \times \frac{1,534}{2} \times \frac{4 \times 1}{2,85} \times 0,91 \\ &= -1626,1 \text{ kcal.mol}^{-1} \end{aligned}$$

L'accord avec les valeurs expérimentales n'est pas parfait mais l'écart dans le cas le plus défavorable ne dépasse pas 0,5%.

Ces estimations sont obtenues par défaut. En effet, on devrait tenir compte d'une part de l'énergie de vibration qui représente environ 1% et interviendrait comme un terme répulsif, et d'autre part d'un terme attractif correspondant aux forces de dispersion de Van Der Waals (46) encore appelées interactions de London qui sont de l'ordre de 5%.

En résumé, un accord assez satisfaisant existe entre les valeurs des énergies réticulaires expérimentales de ThCl_4 et ThBr_4 et celles calculées théoriquement d'après un modèle ionique. Tout laisse donc penser que l'on a bien affaire à des cristaux plutôt ioniques.

Dans l'hypothèse de cristaux covalents, on ne peut baser de discussion sur des calculs analogues à ceux effectués dans le cas du modèle ionique car il conviendrait de connaître, pour tester ce modèle, les valeurs spectroscopiques des énergies Th-Br ou Th-Cl dans les molécules gazeuses. On remarquera pour terminer qu'il existe un excellent accord entre la somme des rayons ioniques (47,48) des ions constituant ces cristaux et les distances interioniques déterminées par l'étude des structures cristallines :

$$\begin{array}{rcc}
 \text{Th}^{4+} & 1,01 \text{ \AA} & \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 2,82 \text{ \AA} & \text{Th}^{4+} & 1,01 \text{ \AA} & \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 2,97 \text{ \AA} \\
 \text{Cl}^- & 1,81 \text{ \AA} & & \text{Br}^- & 1,96 \text{ \AA} & \\
 \\
 \text{ThCl}_4 & & & \text{ThBr}_4 & & \\
 \text{Th-Cl court} & 2,718 \text{ \AA} & \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 2,81 \text{ \AA} & \text{Th-Br court} & 2,85 \text{ \AA} & \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 2,98 \text{ \AA} \\
 \text{Th-Cl long} & 2,903 \text{ \AA} & & \text{Th-Br long} & 3,18 \text{ \AA} &
 \end{array}$$

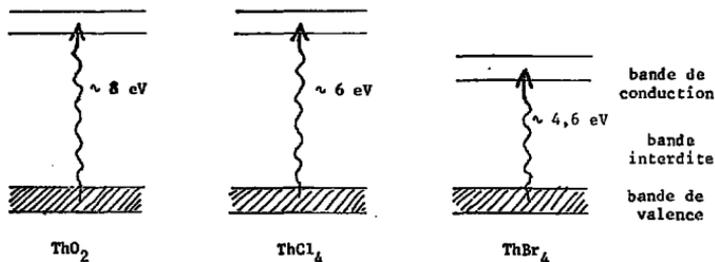
et que cet accord n'existe pas dans l'hypothèse d'un composé covalent. En effet dans ce cas, les rayons de Cl et Br sont respectivement 0,99 Å et 1,14 Å, celui de Th est donné égal à 1,65 Å (49). On obtient donc :

$$\begin{array}{l}
 \text{pour Th-Cl } 2,64 \text{ \AA} \\
 \text{et pour Th-Br } 2,79 \text{ \AA}
 \end{array}$$

Dans le modèle ionique, l'accord est bien meilleur que 1%, alors que pour le modèle covalent le désaccord peut atteindre 6%.

Etant assuré que le type de liaison dans ThX_4 ($X=\text{Cl}, \text{Br}$) est plutôt ionique, c'est un schéma de structure de bande qu'il faut évoquer pour rendre compte de la luminescence. Malheureusement, comme nous l'avons dit, dans l'état actuel des possibilités de calculs, prenant en compte les valeurs des potentiels de Madelung, les propriétés de symétrie du cristal et les distances interioniques, de tels schémas ne peuvent être établis "ab initio".

Nous avons reporté ci-dessous des schémas simplifiés montrant la largeur de bande interdite de ThO_2 qui a été mesurée par ESCA et celles de ThCl_4 et ThBr_4 en admettant qu'elles sont égales à l'énergie correspondant à la longueur d'onde maximale de la "fonction d'excitation", soit $\lambda = 205 \text{ nm}$ pour ThCl_4 et $\lambda = 270 \text{ nm}$ pour ThBr_4 .



Cela suppose que les halogénures absorbent à cette longueur d'onde. Cette dernière hypothèse n'a malheureusement pas pu être vérifiée expérimentalement car il faut, pour cela, réaliser des films minces d'halogénure d'au plus $0,1 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

On constate que la largeur de bande mesurée ou espérée est liée à l'électronégativité de l'élément non métallique O ($EN=3,5$), Cl ($EN=3,0$), Br ($EN=2,8$).

En fait les schémas ne sont pas aussi simples et deux complications peuvent apparaître. D'abord l'électron n'est pas forcément et directement éjecté dans la bande de conduction pour donner un exciton libre mais il peut aboutir

à un niveau non conducteur dans la bande interdite et conduire ainsi à un exciton lié. D'autre part, la première bande d'absorption de l'halogénure peut être double. En effet, après le transfert de l'électron de l'ion halogénure sur le cation thorium, il reste, dans le solide, un atome d'halogène neutre de structure électronique np^5 , cet atome peut être produit soit dans l'état $^2P_{3/2}$ soit $^2P_{1/2}$ d'où la structure de doublet quelquefois observée. La séparation entre les maxima est de 0,11 eV pour Cl^- et 0,44 eV pour Br^- (50). Toutefois, compte tenu des résolutions obtenues sur les solides, même à basse température, seul le doublet du brome a pu être détecté dans de bonnes conditions.

Les techniques qui permettraient d'apporter des éclaircissements sur les deux points que nous venons de mentionner sont les expériences de photoconductivité et de spectroscopie d'absorption sur des films minces dans l'ultra-violet.

CONCLUSION

Le travail que nous avons présenté dans ce mémoire concerne essentiellement la mise en évidence des propriétés de fluorescence et de radioluminescence de ThCl_4 . On a aussi montré que ThCl_4 possède de ces points de vue des caractéristiques fort comparables à celles de ThBr_4 et aussi quelques légères différences, ainsi :

- l'émission principale de ThCl_4 se situe à 340 nm, c'est-à-dire à une longueur d'onde plus faible que pour ThBr_4 ,
- il existe, pour ThCl_4 , une émission secondaire moins intense vers 390 nm que l'on n'a pas décelée sur ThBr_4 ,
- le temps de vie de scintillation est pour les deux halogénures d'environ 3 μs ,
- les propres spectres α de ThCl_4 et ThBr_4 , bien qu'ils ne soient pas superposables, présentent exactement la même structure de pics,
- les réponses de ThCl_4 et ThBr_4 aux particules chargées légères ou lourdes et aux rayons γ sont pratiquement identiques.

Il est clair, à travers le comportement très proche de ces deux halogénures isomorphes, que leur propriété commune la plus remarquable est la luminescence. L'origine et l'explication de cette luminescence ont été développées dans l'hypothèse d'une émission de type intrinsèque basée sur un transfert de charge entre l'ion halogénure et le cation thorium. Plusieurs arguments, dont le principal est le bon accord obtenu entre les valeurs calculées ou expérimentales de l'énergie réticulaire de ThCl_4 et ThBr_4 , plaident en faveur d'un caractère ionique assez marqué pour ces deux halogénures, ce qui permet de proposer un modèle de structure de bandes pour lequel l'énergie de la bande interdite correspondrait à celle des maxima des fonctions d'excita-

tion obtenues pour ThCl_4 et ThBr_4 . Les calculs susceptibles d'apporter une confirmation de ce modèle sont malheureusement très compliqués.

Cette étude entre dans le cadre d'une recherche plus générale des propriétés optiques des halogénures de thorium qui vise toujours à l'explication de l'origine de la luminescence de ces composés. Le programme d'exécution comporte notamment des expériences :

- de spectroscopie d'absorption sur des films minces d'halogénures,
- de réflexion diffuse sur des monocristaux,
- des mesures de temps de vie d'état excité,
- des mesures de photoconductivité.

Enfin, une recherche développée sur ThF_4 et ThI_4 non isomorphes avec ThCl_4 et ThBr_4 est également envisagée. En effet, une étude très succincte a montré que ces halogénures ne sont pas luminescents, du moins au-dessus de 200 nm, et on peut se demander si cela est lié à leur structure.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - J.J. BERZELIUS, Pogg. Ann. 16, 385 (1829).
- 2 - TROOST et OUVARD, Ann. Chim. Phys. 6, 17, 227 (1889).
- 3 - H. MOISSAN, A. ETARD, Ann. Chim. Phys. 7, 12, 427 (1897).
- 4 - E. CHAUVENET, C.R. 146, 973 (1908).
- 5 - M. GENET, M. HUSSONNOIS, J.C. KRUPA, R. GUILLAUMONT, R. CARLIER, Journal of Luminescence 12/13, 953 (1976).
- 6 - R.C.L. MOONEY, Acta Cryst. 2, 189 (1949).
- 7 - R.W.M. D'EYE, J. Chem. Soc. 2764 (1950).
- 8 - D.E. SCAIFE, Inorg. Chem. 5, 162 (1966).
- 9 - K. MUCKER, G.S. SMITH, Q. JOHNSON, R.E. ELSON, Acta Cryst. B25, 2562 (1969).
- 10 - S. TAKEUCHI, N. OBATA, Nucl. Sci. Abstr. 21, 856 (1967).
- 11 - D. BROWN, T.L. HALL, P.T. MOSELEY, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 6, 686 (1973).
- 12 - J.T. MASON, M.C. JHA, P. CHIOTTI, J. Less. Com. Met. 34, 143 (1973).
- 13 - J.T. MASON, M.C. JHA, D.M. BAILEY, P. CHIOTTI, J. Less. Com. Met. 35, 331 (1974).
- 14 - R.E. ELSON, S. FRIED, P. SELLERS, W.H. ZACHARIASEN, J. Am. Chem. Soc. 72, 5791 (1950).
- 15 - D. BROWN : "Halides of Lanthanides and Actinides", Editeur J. Wiley (1968) p. 134.
- 16 - J. FLAHAUT : "Traité de Chimie Minérale", P. PASCAL, Editeur Masson IX, (1963) p. 1061.
- 17 - O.C. DEAN, J.M. CHANDLER, Nucl. Sci. and Eng. 2, 57 (1957).
- 18 - H. MOISSAN, M. MARTINSEN, C.R. 140, 1510 (1905).

- 19 - R. CARLIER, Thèse C.N.A.M., Paris (1971) p. 17.
- 20 - P.W. BRIDGMAN, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 60, 305 (1925).
- 21 - W. FISCHER, R. GEWEHR, M. WINGCHEN, Z. Anorg. Chem. 242, 161 (1939).
- 22 - G. BRUHAT : "Optique", Editeur Masson (1965), p. 529.
- 23 - M. HUSSONNOIS, Thèse d'Etat, Orsay (1969), p. 16.
- 24 - V.M. HAITINGER, F. FEIGL, A. SIMON, Mikrochem. 10, 117 (1931).
- 25 - R. CARLIER, J.C. KRUPA, M. HUSSONNOIS, M. GENET, R. GUILLAUMONT, Nucl. Instr. and Meth. 143, 613 (1977).
- 26 - J.B. BIRKS : "Theory and practice of scintillation counting", Editeur Pergamon Press (1954), p. 143.
- 27 - J.C. KRUPA, M. GENET, M. HUSSONNOIS, R. GUILLAUMONT, Nucl. Instr. and Meth. 151, 405 (1978).
- 28 - C.M. LEDERER, J.M. HOLLANDER, I. PERIMAN, "Table of isotopes", Editeur J. Wiley (1967) p. 571.
- 29 - C.F. WILLIAMSON, J.P. BOUJOT, J. PICARD, Rapport C.E.A. R 3042 (1966).
- 30 - M. GENET, G. GOBY, M. HUSSONNOIS, J.C. KRUPA, R. GUILLAUMONT, Radiochem. Radioanal. Lett. 23 (1), 19 (1975); Inorg. Nucl. Chem. Lett. 12, 179 (1976).
- 31 - E. NEWMAN, F.E. STEIGERT, Phys. Rev. 118, 1575 (1960).
- 32 - R.H. LOVBERG, Phys. Rev. 84, 852 (1951).
- 33 - C.J. TAYLOR, W.K. JENTSCHKE, M. E. REMLEY, F.S. EBY, P.G. KRUGER, Phys. Rev. 84, 1034 (1951).
- 34 - J.G. LIKELY, W. FRANZEN, Phys. Rev. 87, 666 (1952).
- 35 - S.K. ALLISON, H. CASSON, Phys. Rev. 90, 880 (1953).
- 36 - F.S. EBY, W.K. JENTSCHKE, Phys. Rev. 96, 911 (1954).
- 37 - J.E. BROLLEY Jr., F.L. RIBE, Phys. Rev. 98, 1112 (1955).
- 38 - W.W. WARGIN, G.O. KARAPETJAN, Glastechn. Ber. 432, 443 (1959).
- 39 - M. GENET, P. DELAMOYE, N. EDELSTEIN, J. CONWAY, J. Chem. Phys. 67, 1620 (1977).
- 40 - P. DELAMOYE, Communication personnelle.
- 41 - R.V. PARISH : "The metallic elements", Editeur Longman (1977) p. 22.

- 42 - D.A. JOHNSON : "Some thermodynamic aspects of inorganic chemistry",
Editeur Cambridge University Press (1968) p. 20.
- 43 - G.H. AYLWARD, T.J.V. FINDLAY : "S.I. Chemical data", Editeur J. Wiley (1971).
- 44 - A.F. KAPUSTINSKII, Z. Phys. Chem. 22B, 257 (1933).
- 45 - D.H. TEMPLETON, J. Chem. Phys. 21, 2097 (1953) et 23, 1826 (1955).
- 46 - F. SEITZ : "Théorie moderne des solides", Editeur Masson (1949) p. 92.
- 47 - H.D. MEGAW : "Crystal structures", Editeur Saunders (1973) p. 27.
- 48 - D.M. ADAMS : "Inorganic solids", Editeur J. Wiley (1974) p. 31.
- 49 - O. KAHN, M.F. KOENIG : "Données fondamentales pour la chimie", Editeur
Hermann (1972).
- 50 - N.F. HOTT, R.W. GURNEY : "Electronic processes in ionic crystals",
Editeur Dover (1948) p. 95.