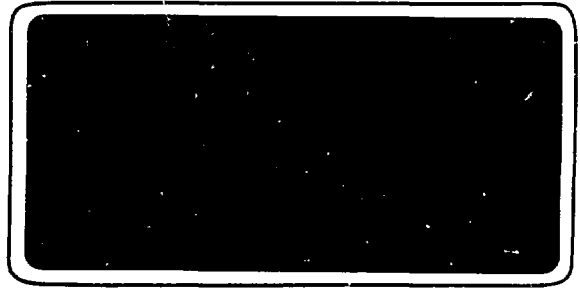


2

FR 86025 21

# institut de physique nucléaire

LABORATOIRE ASSOCIE A L'IN2P3



UNIVERSITÉ PARIS-SUD  
IPN BP n° 1 91406 ORSAY

IPNO-DRE 85-29

*Physique de l'état solide et spectroscopie des  
actinides avec ThBr<sub>4</sub> et ThCl<sub>4</sub>*

P. Delamoye, S. Hubert, C. Khan Malek, J.C. Krupa,  
E. Simoni et M. Genet

Laboratoire de Radiochimie, Institut de Physique  
Nucléaire, Université de Paris-Sud, B.P. N° 1,  
91406 ORSAY Cedex, France

PHYSIQUE DE L'ETAT SOLIDE

ET SPECTROSCOPIE DES ACTINIDES

AVEC  $\text{ThBr}_4$  ET  $\text{ThCl}_4$

*P. Delamoye, S. Hubert, C. Khan Malek,  
J.C. Krupa, E. Simoni et M. Genet*

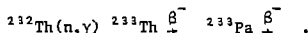
*Laboratoire de Radiochimie, Institut de Physique Nucléaire  
Université de Paris-Sud, B.P. N° 1, 91406 ORSAV Cedex, France*

1. INTRODUCTION
2. SYNTHESE ET CRISTALLOGENESE
  - 2.1. L'objectif et les choix
  - 2.2. Synthèse de  $\text{ThBr}_4$  et de  $\text{ThCl}_4$
  - 2.3. Produits chimiques utilisés
  - 2.4. Le réacteur
  - 2.5. Mise en oeuvre de la réaction
  - 2.6. Croissance de cristaux purs
  - 2.7. Croissance de cristaux dopés
  - 2.8. Forme  $\alpha$  de  $\text{ThBr}_4$
  - 2.9. Détermination de la concentration de l'uranium dans les cristaux par une méthode radiochimique
3. PROPRIETES PHYSIQUES SPECIFIQUES DE  $\text{ThBr}_4$  ET  $\text{ThCl}_4$  A L'ETAT PUR
  - 3.1. Principales caractéristiques des produits bruts de synthèse
  - 3.2. Indices de réfraction
  - 3.3. Structure cristalline de  $\text{ThBr}_4$  et de  $\text{ThCl}_4$
  - 3.4. Spectroscopie Infrarouge et Raman
  - 3.5. Diffraction des rayonnements X à basse température
  - 3.6. Diffraction neutronique à basse température
  - 3.7. Diffusion inélastique des neutrons et dynamique de la transition de phase
  - 3.8. Existence du mode mou de symétrie  $\tau_4$  en-dessous de  $T_c$
  - 3.9. Etude par résonance quadripolaire nucléaire
  - 3.10. Propriétés de luminescence
4. PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES D'UN ION DANS  $\text{ThBr}_4$  ET  $\text{ThCl}_4$ 
  - 4.1. Etude par résonance paramagnétique électronique des cristaux de  $\text{ThBr}_4$  et de  $\text{ThCl}_4$  dopés
    - 4.1.1.  $\text{Gd}^{3+}$  dans  $\text{ThBr}_4$
    - 4.1.2.  $\text{Pa}^{4+}$  dans  $\text{ThBr}_4$  et dans  $\text{ThCl}_4$
  - 4.2. Etude par spectroscopie optique des cristaux de  $\text{ThBr}_4$  et de  $\text{ThCl}_4$  dopés
    - 4.2.1. Considérations générales et théoriques sur l'utilisation des données expérimentales
    - 4.2.2. Etude de certains ions lanthanides
    - 4.2.3. Etude de certains ions actinides
  - 4.3. Les forces d'oscillateur et le phénomène de "up-conversion"
5. CONCLUSION

## 1. INTRODUCTION

ThBr<sub>4</sub> a été synthétisé pour la première fois par Nilson (1882) puis des chimistes français, Troost et Ouvrard (1889), à la fin du dix-neuvième siècle l'ont obtenu à l'état anhydre par réaction du brome sur un mélange de thorium et de carbone. A cette époque les seules propriétés examinées étaient la couleur, la stoechiométrie et le point de fusion. La première synthèse de ThCl<sub>4</sub> a été réalisée par Berzelius (1829). Pendant la première moitié du vingtième siècle, il y eut très peu d'études sur ThBr<sub>4</sub> et ThCl<sub>4</sub>. Au cours des années 60, l'intérêt porté à ces halogénures reprit de l'importance principalement à propos de leur éventuelle utilisation dans les réacteurs à sels fondus. Parmi les différents types de composés de thorium susceptibles d'être utilisés comme combustibles, les halogénures apparurent particulièrement intéressants à cause de leurs propriétés physiques, et parmi eux ThCl<sub>4</sub> semblait être le meilleur candidat, mais ces projets de réacteurs furent abandonnés et les études des halogénures furent suspendues. Cependant, il subsiste de cette époque un grand nombre de travaux portant sur les diagrammes de phase de nombreux composés de thorium et d'uranium. Pendant cette même période de très nombreux et nouveaux complexes furent préparés et étudiés, surtout du point de vue cristallographique. Une revue complète de cette question a été faite par Brown (1968).

Nous avons commencé nos recherches sur ThBr<sub>4</sub> et ThCl<sub>4</sub> dans les années 70, à l'occasion d'une étude de chimie des atomes chauds consacrée au protactinium (Carlier et Genet, 1972). Pour connaître l'état chimique du protactinium 233 produit par désintégration  $\beta^-$  du thorium 233, il était nécessaire de préparer cet isotope par irradiation au réacteur nucléaire d'après le processus suivant :



Les sels de thorium irradiés devaient être solubles dans l'eau de façon à faciliter l'analyse des deux états d'oxydation (quatre et cinq) du protactinium. De plus, ces sels devaient être anhydres et ces deux conditions nous ont donc conduit à choisir les halogénures de thorium comme produits à irradier. Lors de la première irradiation de ThBr<sub>4</sub> au réacteur nucléaire, il est apparu que le produit une fois irradié

pendant quelques heures émettait une brillante lumière bleu violet qui dura plusieurs jours ; nous avons cherché à connaître l'origine de cette émission et ceci fut la première étape de l'étude menée sur ces cristaux depuis plus de dix ans. A partir de ce simple effet de luminescence, nous avons été conduit par hasard à aborder l'un des concepts les plus actuels de la physique du solide à savoir : la structure incommensurable.

## 2. SYNTHÈSE ET CRISTALLOGÈNESE

### 2.1. L'objectif et les choix

Au tout début de ces études, nous avons vite réalisé qu'un effort important devrait être fait sur le plan expérimental pour obtenir des cristaux purs de grande dimension et de bonne qualité.

Les principales difficultés rencontrées au cours de cette mise au point étaient dues à l'hygroscopicité des produits et à leur radio-activité. Avant d'entreprendre ces synthèses, plusieurs tentatives avaient été faites sur des produits du commerce pour obtenir les halogénures de thorium sous forme anhydre, elles se sont toujours soldées par des échecs. Nous avons donc choisi de les préparer suivant notre propre méthode et à l'échelle du kilogramme sachant que les expériences sur quelques grammes de produit très hygroscopiques sont très difficiles à mettre en oeuvre.

Parmi les différentes méthodes de préparation déjà connues et répertoriées par Brown (1968), nous avons retenu celle qui consiste à effectuer la combinaison directe des éléments (Hussonnois et al., 1981). Pour ce qui concerne la croissance cristalline, c'est la méthode de Bridgman qui fut choisie (Hussonnois et al., 1981), d'une part parce que les halogénures de thorium présentent une fusion congruente, et d'autre part, parce qu'ils ont à leur point de fusion une tension de vapeur relativement élevée (Rand, 1975). C'est à cause de cette dernière propriété que la méthode de Czochralski fut abandonnée. Comme dernier argument en faveur de la méthode de Bridgman, on peut dire qu'elle est parfaitement bien adaptée à la préparation de cristaux dopés avec des substances radioactives.

Les points de fusion élevés de  $\text{ThBr}_4$  et de  $\text{ThCl}_4$ , nous ont obligés à effectuer toutes les opérations de synthèse et de cristallisation dans des appareils en silice.

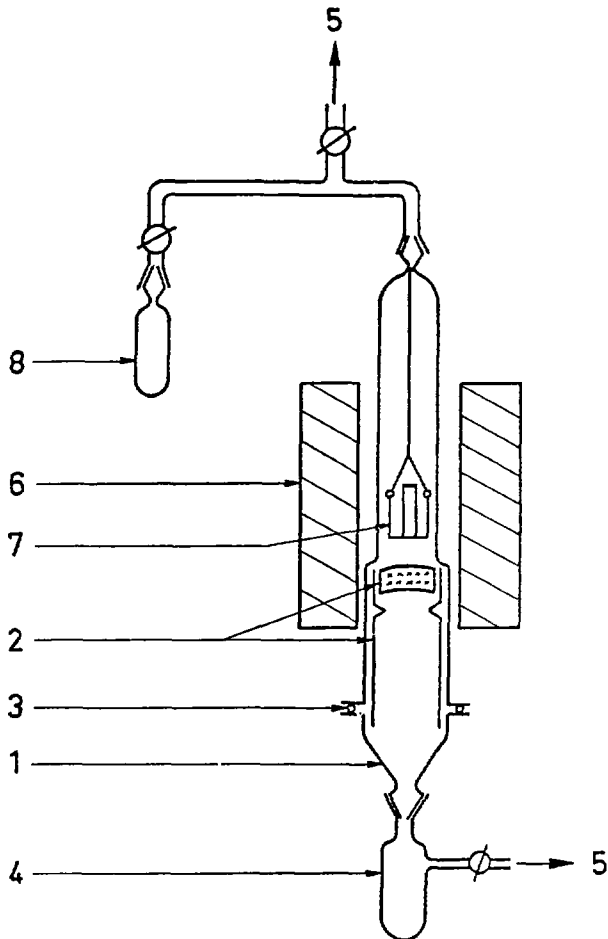


Fig 1. - Vue schématique du réacteur de synthèse : 1 tube de silice terminé par un cône en pyrex, 2 manchon en silice et position du produit polycristallin (x), 3 joint torique en viton, 4 récupération du produit pulvérulent, 5 jonction avec la ligne de vide, 6 four, 7 creuset de carbone vitreux avec le barreau de thorium ou d'uranium, 8 réservoir de brome ou de chlore. (Hussonnois et al., 1981).

## 2.2. Synthèse de ThBr<sub>4</sub> et de ThCl<sub>4</sub>

La plupart des méthodes relevées dans la littérature ne conduisent pas à des produits suffisamment purs et nécessitent donc toujours une étape supplémentaire de purification ; de plus, le composé est produit à l'état pulvérulent et l'on sait dans notre cas que cet état est impropre à la cristallisation. En tenant compte de ces deux remarques, il apparaît que la combinaison entre du thorium métallique très pur et l'halogène le plus pur semble la synthèse la plus favorable. Dans ces conditions, les produits sont obtenus dans une forme polycristalline (juxtaposition de grains de plusieurs millimètres cubes) de grande pureté qui n'implique pas de nouvelle purification. La réaction a lieu sous vide dans un réacteur en silice disposé verticalement de façon à permettre une récupération facile du produit par gravité.

## 2.3. Produits chimiques utilisés

Le thorium métallique se présente sous forme de barreaux de 600 grammes ; il est de pureté nucléaire et a plus de vingt cinq ans d'âge

Le brome est de qualité RP et provient de chez Prolabo. Il est dégazé deux fois avant utilisation par pompage du produit gelé à la température de l'azote liquide.

Le chlore est fourni en bouteilles métalliques par l'Air Liquide . Le gaz de pureté 99,7 % est délivré par l'intermédiaire d'un manomètre calibré de façon à obtenir une valeur absolue de la pression.

## 2.4. Le réacteur

Le réacteur (Fig. 1) est constitué d'un tube de silice de 130 cm de long et 8,5 cm de diamètre intérieur, qui passe à travers un four électrique.

La partie supérieure du réacteur peut être reliée par un système de robinets soit à un banc à vide, soit à une réserve de brome ou de chlore. Le barreau de thorium est placé dans un creuset de carbone vitreux ; l'ensemble est ensuite introduit par la partie basse du réacteur, et positionné dans la zone la plus chaude du four.



Le tube principal est chemisé par un second tube en silice, ce qui permet une récupération facile et rapide de la forme polycristalline de l'halogénure.

Le bas du réacteur est connecté à un entonnoir, lui-même relié à une ampoule en pyrex dans laquelle la forme pulvérulente du produit est récupérée.

### 2.5. Mise en oeuvre de la réaction

Lorsque le réacteur est fermé, il est mis en pompage pendant environ 12 heures jusqu'à ce que l'on obtienne une pression de  $10^{-5}$  torr. Pendant ce temps, le four est mis en fonctionnement, la température est augmentée progressivement jusqu'à l'obtention de la température de la réaction. Puis le réacteur est déconnecté du banc à vide et l'halogène (brome ou chlore) à l'état gazeux est introduit avec une pression de 200 torr. La réaction :



démontre immédiatement produisant l'halogénure sous forme de poudre pendant les dix premières heures. Simultanément, la forme polycristalline commence à se former à l'intérieur du manchon de silice juste en-dessous du creuset, alors que la production de poudre s'arrête. Au bout de 48 heures, le thorium a entièrement réagi ; le chauffage est alors coupé et le réacteur ouvert.

Nous obtenons approximativement un quart de poudre pour trois quarts de polycristaux constitués de morceaux de plusieurs millimètres cubes. La poudre est stockée en ampoule scellée, alors que les cristaux sont rapidement transférés dans une boîte à gants sèche.

### 2.6. Croissance des cristaux purs

Seule la forme polycristalline est utilisée pour la production de cristaux. Les ampoules de croissance sont en silice. Elles ont quelques centimètres de diamètre (quatre au maximum) pour une longueur de 10 à 15 centimètres. Comme les halogénures de thorium présentent un phénomène de surfusion particulièrement prononcé ( $50^\circ \text{C}$  environ), un appendice

Tableau 1 - Valeurs en parties par million (ppm) des impuretés dans ThBr<sub>4</sub> obtenues par spectrométrie de masse à étincelles (Hussonnois et al., 1981).

Al	12	Na	0.3
B	0.6	Nd	0.4
Ca	5	Ni	1.5
Ce	0.5	P	0.1
Cl	3	Pb	0.5
Co	0.05	Pr	0.05
Cr	1	Pt	2
Cu	3	S	3
F	4	Si	(500)
Fe	13	Ti	0.15
K	0.7	V	0.15
La	0.1	Zn	2
Mn	2		

Tableau 2 - Principales caractéristiques et propriété de ThBr<sub>4</sub> et ThCl<sub>4</sub> bruts de synthèse (Hussonnois et al., 1981).

	ThBr <sub>4</sub>	ThCl <sub>4</sub>
Température de la réaction (°C)	850	900
Durée de la réaction	3	3
Couleur	blanc	blanc
Rendement (%)	90	90
Fluorescence UV	bleu	bleu pâle
Point de fusion (°C)	679	760

de quelques centimètres de long et quelques millimètres de diamètre prolonge l'ampoule pour permettre de démarrer la croissance à partir d'une partie déjà solidifiée et d'éviter ainsi toute surfusion. Dans une première étape,  $\text{ThBr}_4$  et/ou  $\text{ThCl}_4$  sont fondus sous atmosphère d'argon ou d'hélium, puis, l'ampoule est pompée et scellée. Dans une seconde étape, cette ampoule est descendue lentement (0,5 cm par jour) dans un four dont le gradient de température en sortie est d'environ  $100^\circ \text{C}$  par centimètre ; on obtient ainsi des monocristaux suivant la méthode dite de Bridgman. Pour la croissance cristalline, nous utilisons également un appareillage plus sophistiqué où l'ampoule est mise en rotation (30 tours par minute) pendant sa descente à travers le four. Dans ce cas, le four est de type caloduc et fonctionne avec du sodium. Cette dernière installation nous permet de faire croître des cristaux de grande taille et de bonne qualité.

L'analyse de  $\text{ThBr}_4$  à l'état monocristallin a été effectuée par spectrométrie de masse à étincelles. Les valeurs des concentrations des impuretés en ppm sont indiquées dans le tableau 1. Elles sont calculées relativement au poids de  $\text{ThO}_2$  obtenu à partir d'un échantillon de  $\text{ThBr}_4$ . L'élément le plus abondant est le silicium. Pour tous les éléments qui ne sont pas signalés dans le tableau, la concentration est inférieure à 0,05 ppm. Cette méthode analytique n'est pas applicable à la détermination de l'uranium, néanmoins nous savons d'après nos expériences que l'uranium est présent à l'état de traces dans les monocristaux de  $\text{ThBr}_4$  et de  $\text{ThCl}_4$ . Pour  $\text{ThCl}_4$ , l'ampoule de silice est lentement attaquée par le produit à l'état fondu et l'on peut donc s'attendre à obtenir dans le cristal une quantité encore plus importante de silicium. La cristallinité des cristaux relative aux concentrations de défauts et de dislocations n'a pas été testée, mais des expériences réalisées avec la technique de diffraction des rayons  $\gamma$  ( $\lambda = 0,03 \text{ \AA}$ ) (Freund et Schneider, 1972) conduisent à une dispersion inférieure à 10 minutes d'angle.

Quelques unes des principales caractéristiques de la synthèse et des produits sont données dans le tableau 2.

### 2.7. Croissance des cristaux dopés

Nous avons toujours utilisé comme produit de départ  $\text{ThBr}_4$  et  $\text{ThCl}_4$ , soit sous forme polycristalline, soit sous forme de monocristaux. Quand cela était possible, nous avons employé comme dopant un composé qui était de même nature chimique que la matrice. Par exemple, nous dopons  $\text{ThBr}_4$  avec  $\text{UBr}_4$ , et  $\text{ThCl}_4$  avec  $\text{UCl}_4$ ; nous avons montré que l'on pouvait indépendamment remplacer  $\text{UBr}_4$  et  $\text{UCl}_4$  par  $\text{UO}_2$  sans modification apparente des spectres. Pour les lanthanides, c'est sous la forme d'oxydes qu'ils ont été utilisés.

Pour la croissance des cristaux dopés, la procédure est la même que pour les cristaux purs, excepté que le matériau est ajouté au produit pur avant d'entreprendre la cristallisation. Dans le cas des éléments 5 f, la concentration du dopant est au maximum de 0,1 %. Pour des concentrations élevées et des vitesses de croissance plus lentes que 0,5 cm par jour une ségrégation peut apparaître.

Pour doper avec de l'uranium, les composés utilisés étaient  $\text{UBr}_4$ ,  $\text{UCl}_4$  et  $\text{UO}_2$ , pour le protactinium  $\text{Pa}_2\text{O}_5$  (vieux de 25 ans), pour le neptunium  $\text{NpO}_2$  et  $\text{NpF}_4$ , et pour le plutonium  $\text{PuO}_2$ . Pour ce qui concerne les éléments 4 f le praséodyme était sous forme  $\text{PrBr}_3$  ou  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  et pour le néodyme, l'euprotium, le gadolinium, l'erbium, le thulium et l'ytterbium, il s'agissait du sesquioxyde.

### 2.8. Forme $\alpha$ de $\text{ThBr}_4$

Une transformation  $\beta \rightarrow \alpha$  a été observée à  $426^\circ \pm 5$  par Mason (Mason et al. 1974) en chauffant un échantillon de  $\text{ThBr}_4$  en-dessous de la température de transition pendant au moins 15 h. Dans les mêmes conditions, nous avons obtenu aussi bien sur les cristaux purs que sur des cristaux dopés avec l'uranium la même forme  $\alpha$  dont nous avons vérifié la structure par diffraction aux rayons X. Le traitement thermique transforme la forme  $\beta \rightarrow \alpha$  en cassant le cristal suivant des mosaïques, ce qui semblerait indiquer qu'il subit une transition du premier ordre. Malheureusement, cette méthode ne permet pas d'obtenir des monocristaux transparents. Parallèlement à cette étude des monocristaux  $\alpha$   $\text{ThBr}_4$ , très faiblement dopés avec l'uranium (~ 30 ppm) transparents vert clair ont été obtenus par la méthode de Bridgman dans les conditions déjà décrites dans 2.6. Il semblerait que la très faible concentration de l'uranium faciliterait la croissance de la forme  $\alpha$  de  $\text{ThBr}_4$ .

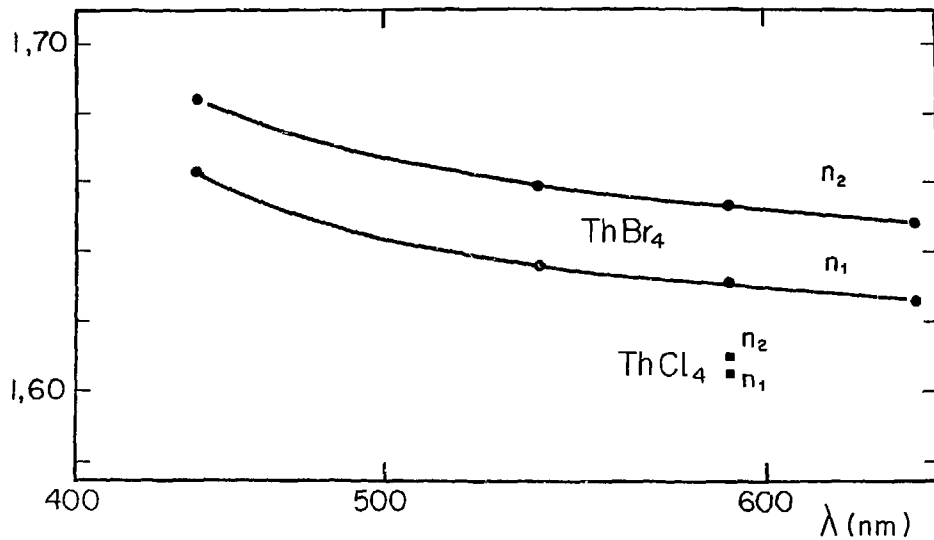


Fig 2. - Variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde (Hussonois et al., 1981).

(●)  $\text{ThBr}_4$  , (■)  $\text{ThCl}_4$

### 2.9. Détermination de la concentration en uranium par un procédé radiochimique

Lors de certaines expériences comme celles de up-conversion ou celles qui ont permis la détermination des forces d'oscillateur de  $U^{4+}$ , il était indispensable de connaître avec précision la concentration de l'uranium en tant que dopant dans les monocristaux de  $ThBr_4$ . Aussi, nous avons mis au point un procédé chimique permettant cette analyse (Hussonnois, 1980).

Le cristal dopé à l'uranium est dissous dans un milieu aqueux ( $HCl$  10M) et l'uranium est séparé du thorium sur résine cationique (Dowex AGI  $\times$  8, 200-400 mesh). Puis l'uranium est élué par  $HCl$  0,1 N et électro-déposé. Finalement, la quantité d'uranium est calculée à partir de la mesure de la radioactivité  $\alpha$  de  $U^{234}$ ,  $U^{235}$ . Le rendement de cette méthode testée avec un traceur  $U^{233}$  est au moins de l'ordre de 95 %. Par cette technique nous avons pu mesurer des concentrations jusqu'à environ 20 ppm d'uranium.

### 3. PROPRIETES SPECIFIQUES DE $TaBr_4$ PUR ET $ThCl_4$

Nous mentionnerons ici quelques propriétés qui ont été déterminées durant ces études sur  $ThBr_4$  et  $ThCl_4$ .

#### 3.1. Principales caractéristiques des cristaux

Les cristaux  $\beta$   $ThBr_4$  et  $ThCl_4$  sont transparents. Ils se clivent facilement suivant un plan de clivage perpendiculaire à l'axe optique, celui-ci étant facilement observé à l'aide d'un microscope polarisant. Ces cristaux sont uniaxes et biréfringents. Ils peuvent être polis dans une boîte à gant sèche à l'aide de papiers abrasifs (type  $Al_2O_3$ ) et de soie. Les cristaux ainsi polis sont conservés en bonne condition sous atmosphère d'hélium ou sous vide.

#### 3.2. Indices de réfraction

Les indices de réfraction ont été mesurés dans le visible pour  $\beta$   $ThBr_4$  avec un réfractomètre d'Abbe sur un monocristal ayant deux faces polies perpendiculaires, l'une étant perpendiculaire à l'axe optique. Les longueurs d'onde incidentes utilisées sont les raies classiques d'émission du mercure ( $\lambda = 4350 \text{ \AA}$  et  $5460 \text{ \AA}$ ), thallium ( $\lambda = 5350 \text{ \AA}$ ), sodium ( $\lambda = 5890 \text{ \AA}$ ) et cadmium ( $\lambda = 6440 \text{ \AA}$ ). La variation des 2 indices, ordinaire  $n_1$  et extraordinaire  $n_2$  avec la longueur d'onde est représentée sur la figure 2.

Tableau 3 - Données cristallographiques de ThBr<sub>4</sub> et ThCl<sub>4</sub>.

	a (Å)	c (Å)	Densité calculée	Groupe d'espace	Polymorphisme	Référence
ThCl <sub>4</sub> (M = 373.85)	8.473	7.468	4.63			Mooney (1949)
	8.490	7.483	4.60			Elson (1950)
	8.486	7.465	4.62			Mucker (1969)
	8.491	7.483	4.60	D <sub>4h</sub> <sup>19</sup> -I4 <sub>1</sub> /amd	β > 405° C	Brown (1973)
	6.408	12.924	4.68	I4 <sub>1</sub> /a	α < 405° C	Mason (1974)
ThBr <sub>4</sub> (M = 551.65)	8.945	7.930	5.77			D'Eye (1950)
	8.939	7.964	5.76			Scaife (1966)
	8.931	7.963	5.77			Brown (1973)
	8.934	7.964	5.76	D <sub>4h</sub> <sup>19</sup> -I4 <sub>1</sub> /amd	β > 426° C	Mason (1973)
	6.737	13.601	5.94	I4 <sub>1</sub> /a	α < 426° C	Mason (1973)

Pour  $\text{ThCl}_4$ , la mesure a été faite seulement avec la lampe de sodium. Pour les 2 cristaux  $n_2 > n_1$ .

### 3.3. Structure cristalline de $\text{ThBr}_4$ et $\text{ThCl}_4$

Les données cristallographiques connues lorsque nous avons commencé ce travail ont été résumées dans la table 3.

$\text{ThBr}_4$  et  $\text{ThCl}_4$  sont tétragonaux et isomorphes à température ambiante. Notons que la forme  $\alpha$  reste tétragonale et correspond approximativement à une rotation des ions bromure de  $45^\circ$  autour de l'axe quaternaire. Si la symétrie du groupe d'espace de la forme  $\beta$  est  $D_{4h}^{19}$ , elle devient  $C_{4h}^6$  pour la forme  $\alpha$ .

Les monocristaux préparés par la méthode de Bridgman sont principalement sous la forme  $\beta$ , mais dans certaines conditions encore pas bien maîtrisées on peut obtenir la forme  $\alpha$  pour  $\text{ThBr}_4$  faiblement dopé. Une recherche systématique a été faite pour déterminer la structure de ces cristaux à basse température. L'utilisation de la spectroscopie Raman, de la diffraction X et de la diffraction neutronique a permis de mettre en évidence l'existence d'une transition de phase displacive à 95 K pour  $\beta$   $\text{ThBr}_4$  et 70 K pour  $\text{ThCl}_4$ . D'autres techniques telles que la RPE et la RQN ont confirmé cette transition. Des mesures de RQN ont montré que la forme  $\alpha$   $\text{ThBr}_4$  conserve sa symétrie jusqu'à 4 K.

### 3.4. Raman et lointain infrarouge

La transition de phase de  $\text{ThBr}_4$  et  $\text{ThCl}_4$ , qui a lieu respectivement à 95 et 70 K a été observée pour la première fois par la spectroscopie Raman. L'énergie et la symétrie des modes de vibration des matrices  $\text{ThBr}_4$  et  $\text{ThCl}_4$  ont été déterminées (Hubert et al, 1981) dans le but d'extraire les transitions vibroniques parmi les transitions électroniques des éléments f observées par spectroscopie optique. Les mesures dans l'infrarouge ont été effectuées sur de la poudre par absorption et sur des monocristaux par réflexion. En ce qui concerne le Raman, nous avons utilisé des monocristaux de  $\text{ThBr}_4$  et  $\text{ThCl}_4$  orientés.



Tableau 4 - Modes de symétrie (à  $q = 0$ ) de  $\text{ThBr}_4$  et  $\text{ThCl}_4$ .

		Optique	Acoustique
Actif en infrarouge	$A_{2u}$	2	1
	$E_u$	5	1
Actif en Raman	$A_{1g}$	2	-
	$B_{1g}$	3	-
	$B_{2g}$	1	-
	$E_g$	4	-
Optiquement inactif	$A_{2g}$	1	-
	$A_{1u}$	1	-
	$B_{1u}$	2	-
	$B_{2u}$	1	-

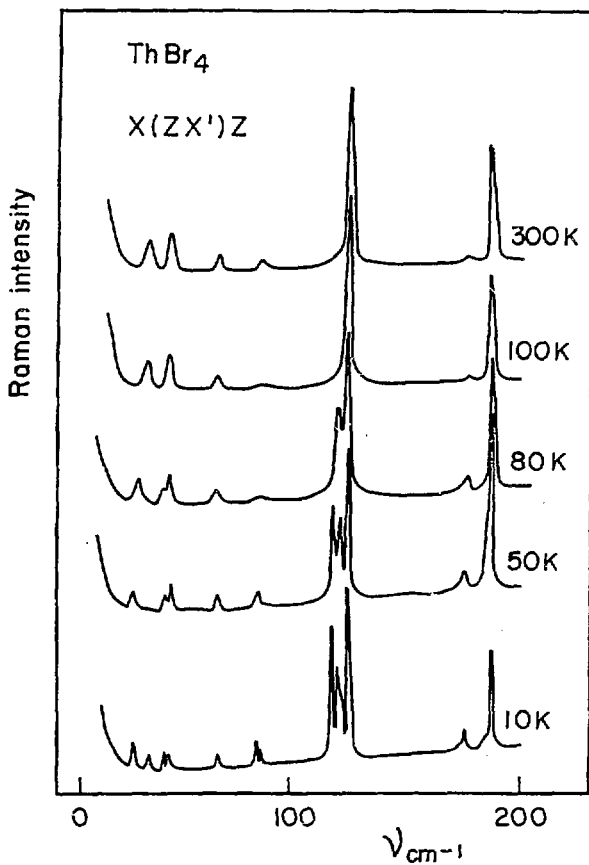


Fig 3. - Variation des spectres Raman de  $\text{ThBr}_4$  avec la température pour la configuration  $x(zx')z$  (Hubert et al., 1981).

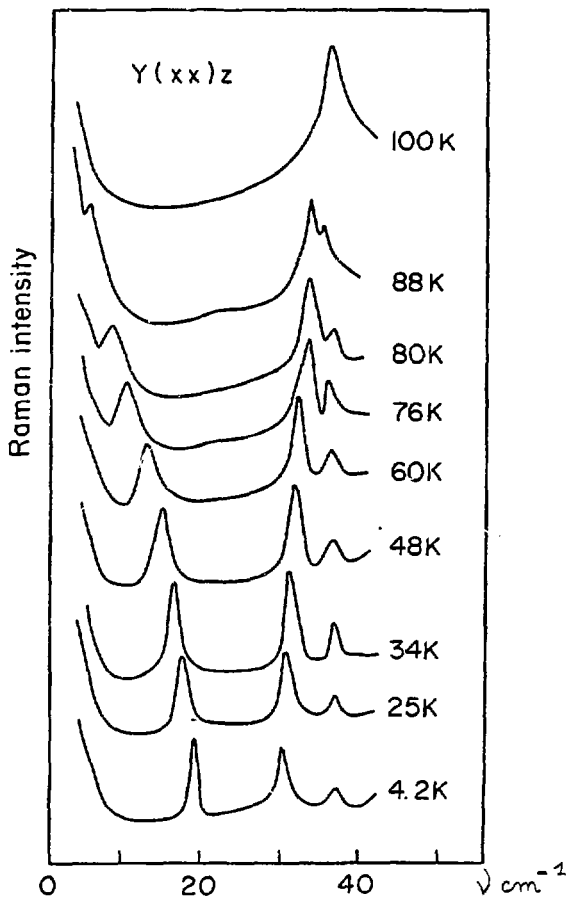


Fig 4. - Variation avec la température de la partie basse fréquence du spectre Raman de  $\text{ThBr}_4$  (composante Stokes) (Hubert et al., 1981).

Tableau 5 - Ensemble des modes de vibration actifs en Raman et en infra rouge (en  $\text{cm}^{-1}$ ) pour  $\text{ThBr}_4$  et  $\text{ThCl}_4$ , à température ambiante et à 15 K (Hubert et al., 1981).

Mode mou	$\text{ThBr}_4$	$\text{ThCl}_4$	$\text{ThBr}_4$	$\text{ThCl}_4$
	at RT		at 15 K	
	(0-20 $\text{cm}^{-1}$ )	(0-.....)		
$E_g$ (R)	38	57	30 38	51
$B_{1g}$ (R)	45	57	47 48 50	63 67
$B_{2g}$ (R)	66	70		
$E_u$ (IR)	TO-66 LO-73	TO-103 -	71	75 104
$E_g$ (R)	82	98	90	107
$E_u$ (IR)	TO-97 LO-101	TO-134	93	
$A_{1g}$ (R)	108	181	118	182 187
$E_g$ (R)	122	183	125 126 127	193
$A_{2u}$ (IR)	TO-125	TO-162	133	
$B_{2g}$ (R)	135	214	-	214
$A_{2u}$ (IR)	TO-155	-	-	
$E_u$ (IR)	TO-160 LO-180	TO-230	184	
$B_{2g}$ (R)	183	301		
$E_g$ (R)	187	260		265
$A_{1g}$ (R)	194	297	193 196	302

$\text{ThBr}_4$  et  $\text{ThCl}_4$  sont isomorphes, appartenant au groupe d'espace  $D_{4h}^{19}$  avec 2 molécules dans la maille primitive. Les modes de vibration et leur symétrie sont représentés dans le tableau 4. Ainsi, on doit observer 5 modes actifs en infrarouge  $2 A_{2u} + 3 E_u$ , et 10 modes de vibrations actifs en Raman  $2 A_{1g} + 3 B_{1g} + 2 B_{2g} + 4 E_g$ .

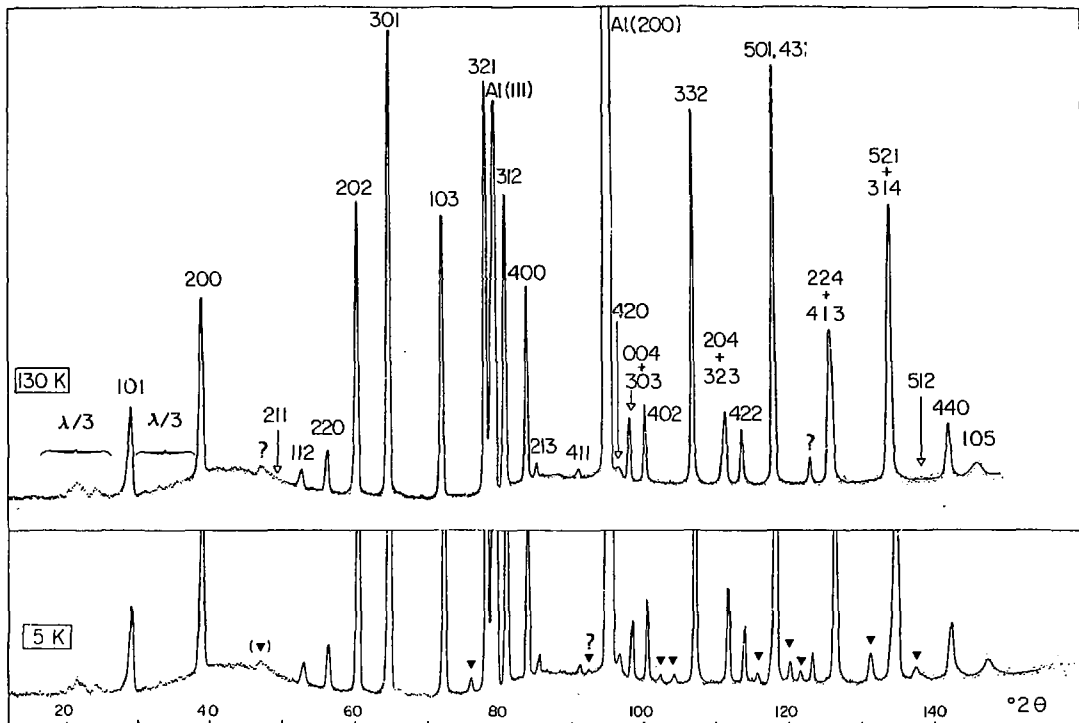
Le spectre d'absorption infrarouge obtenu sur la poudre de  $\text{ThBr}_4$  et  $\text{ThCl}_4$  dans le domaine  $20-400 \text{ cm}^{-1}$  présente en effet 5 bandes d'absorption. Afin de déterminer la symétrie de ces modes de vibration correspondants, des mesures de réflectivité sur des monocristaux orientés ont été effectuées. La partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique était obtenue en transformant le spectre de réflectivité par l'analyse Kramers-Kronig. Les fréquences optiques transverses et longitudinales n'ont pu être obtenues que pour les modes  $E_u$ , les modes  $A_{2u}$  (TO) étant déduits à partir des spectres d'absorption.

Les spectres Raman ont été effectués sur des monocristaux de  $\text{ThBr}_4$  et  $\text{ThCl}_4$  orientés depuis la température ambiante jusqu'à 15 K, en utilisant la polarisation appropriée pour le faisceau incident et diffusé. A température ambiante, nous avons observé les 10 modes actifs. L'étude en fonction de la température nous a permis de découvrir l'existence d'une transition de phase à 95 K pour  $\text{ThBr}_4$  et 70 K pour  $\text{ThCl}_4$ . En dessous de ces températures de nouvelles raies apparaissent. La figure 3 montre l'évolution d'un spectre Raman en fonction de la température (Delamoye et al., 1982 a). D'autre part, un mode mou suramorti apparaît à la transition de phase dans la polarisation correspondant à l'observation des modes  $A_{1g}$  (Fig. 4).

La variation de la fréquence de ce mode mou en fonction de la température est décrite par la loi  $\omega = A(T_c - T)^\beta$  avec  $T_c = 95 \text{ K}$  et l'exposant critique  $\beta = 1/3$ . Les résultats des 2 études infrarouge et Raman sont reportés dans le tableau 5.

### 3.5. Etude structurale sur poudre par diffractométrie X et neutronique

A cause de son extrême hygroscopicité,  $\text{ThBr}_4$  ne peut être manipulé que sous atmosphère contrôlée contenant moins de 5 p.p.m. d'eau. C'est pourquoi le cryostat pour rayons X a été introduit dans une boîte à gants remplie d'argon sec où la poudre de  $\text{ThBr}_4$  obtenue par broyage de fragments prélevés sur un monocristal et tamisée à  $20 \mu$  a été déposée dans son porte-échantillon.



**Fig 5.** - Spectre de diffraction neutronique ( $\lambda = 2,986 \text{ \AA}$ ) de  $\text{ThBr}_4$  à 130 K et en dessous de la transition de phase (à 5K) (de Kouchkovsky et al., 1981).

La poudre a été examinée sous rayonnement Cr K et Co K filtrés (2,28970 Å et 1,78897 Å respectivement pour les longueurs d'onde  $K\alpha$ ).

Le spectre de diffraction X a été enregistré à 300 K, 77 K et 10 K (De Kouchkousky et al, 1981). A basse température, on observe, outre les raies fondamentales autorisées par le groupe spatial haute température (ce qui confirme que la structure basse température reste quadratique), un certain nombre de réflexions très faibles (satellites) qui établissent très bien une transition structurale (voir Fig. 5 relative aux neutrons). Il ne nous a cependant pas été possible d'indexer le spectre de diffraction dans son ensemble. En effet, lors des tentatives effectuées (telles qu'un triplement de maille suivant c) les positions calculées de la plupart des satellites sont trop en dehors des marges d'erreur expérimentales, même si la faible intensité de ces réflexions rend leur repérage peu précis. Ce dernier point suggère le recours aux neutrons. En effet, le rapport du carré des facteurs de diffusion atomique X brome/thorium varie de 0,2 à 0,1 environ pour  $Co K\alpha_1$ , alors que l'équivalent aux neutrons est de 0,4. Or si l'on fait l'hypothèse que la distortion structurale est due aux déplacements relatifs des atomes de brome, l'intensité des satellites devrait être quantitativement plus élevée. L'étude a donc été reprise par diffraction neutronique de poudre. Elle a été réalisée à l'institut Laue-Langevin de Grenoble (I.L.L.) à l'aide du diffractomètre D1A. Les expériences effectuées à 130 K et 5 K confirment les résultats obtenus aux rayons X : on observe les mêmes satellites aux mêmes positions, à la différence près qu'ils sont d'intensité plus élevée.

L'ensemble des expériences révèle d'autre part une forte anisotropie de contraction thermique : entre 300 et 10 K ; la variation du paramètre c est 5 fois celle de a.

### 3.6. Diffraction neutronique à basse température sur monocristaux

Des expériences sur monocristaux de  $\beta$ -ThBr<sub>3</sub> ont été entreprises aux neutrons (ILL) sur le diffractomètre D12 (montage cristal oscillant et Weissenberg). Ces diagrammes de diffraction montrent que, dans la phase basse température il y a outre les mêmes taches fondamentales que dans la phase  $\beta$ , apparition de taches satellites faibles caractérisées,

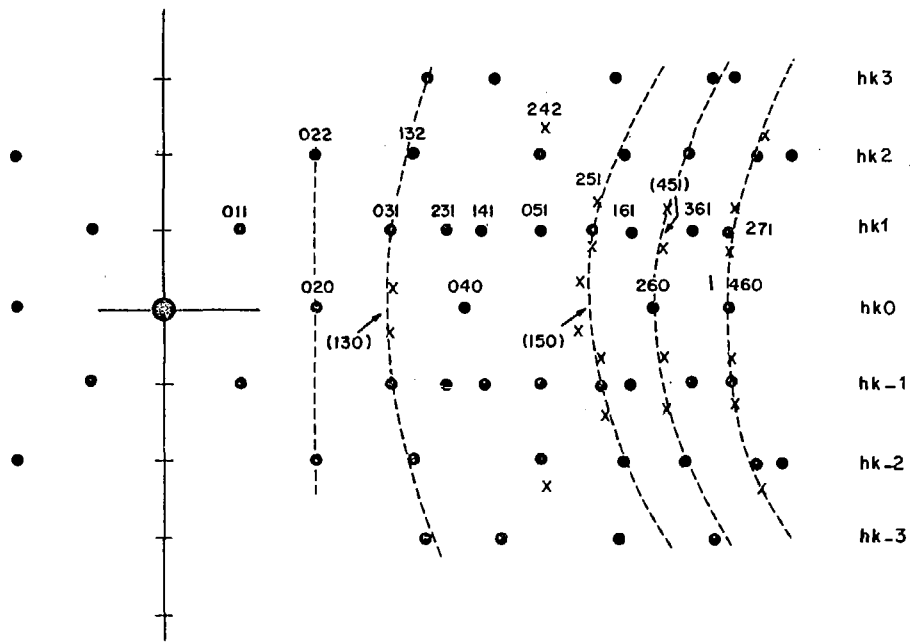


Fig 6. - Position des satellites (x) apparaissant dans le diagramme de diffraction neutronique de ThBr<sub>4</sub>, en dessous de la transition de phase. Les points (•) représentent les taches de Bragg (de Kouckovsky et Delamoye, 1980 non publié).



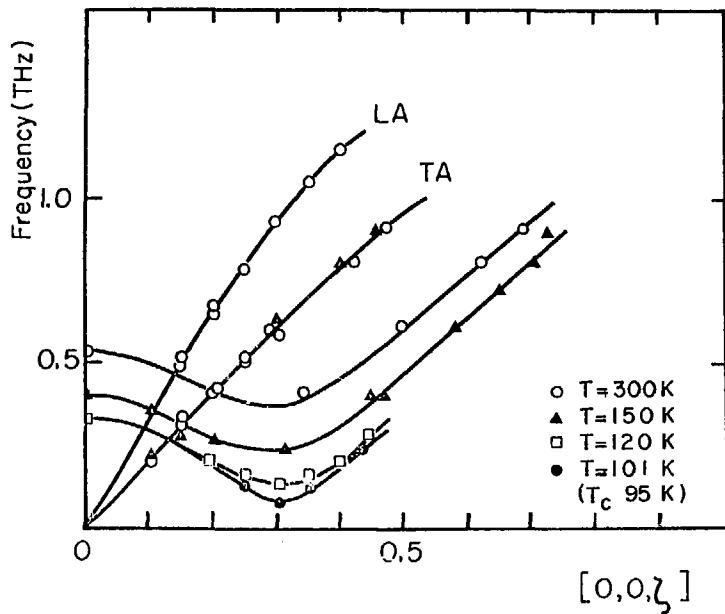


Fig 7. - Courbe de dispersion en fonction de la température des modes LA et TA et du mode mou optique (Bernard et al., 1983).

si l'on se réfère à la maille haute température, par des valeurs de  $h$  et  $k$  entières et des valeurs de  $l$  telles que  $l = n \pm \frac{1}{3}$  ( $n$  étant un entier) : on aurait ainsi affaire à un triplement de maille suivant l'axe quaternaire. La figure 6 reproduit un diagramme de cristal oscillant en rotation autour de la rangée (001) orientée perpendiculairement au faisceau de neutrons incident. On notera la présence, outre des taches fondamentales d'indices  $hk l$  ( $l = 0, \pm 1, \pm 2$ ), de taches satellites qui sont toujours à  $\pm 1/3$  entre deux strates horizontales (ces satellites sont représentés par des croix sur la figure 6).

En fait, des mesures plus précises (Bernard et al., 1982) montrent l'existence pour  $T_c < 95$  K d'une structure modulée incommensurable avec un vecteur d'onde de modulation  $\vec{q}_s = (0, 0, q_s)$  avec :

$$q_s = \frac{2\pi}{\lambda} = (0.310 \pm 0.005) \frac{2\pi}{c} = (0.310 \pm 0.005) c^*.$$

(Une structure modulée incommensurable est caractérisée par le fait que la période de la modulation  $\lambda$  (le vecteur d'onde  $q_s$ ) est dans un rapport irrationnel avec la période du réseau cristallin  $c$  (du réseau réciproque  $c^*$ ). Aucune variation de  $q_s$ , ni a fortiori aucune transition de "lock-in" ou transition de verrouillage du vecteur d'onde  $q_s$  sur une valeur commensurable n'a été observée entre 95 K et 4 K (le rapport  $\frac{c}{\lambda} = \frac{q_s}{c^*}$  tendrait vers un nombre rationnel). Il est cependant à remarquer que sur la seule base des résultats expérimentaux, on ne peut pas exclure l'existence d'une structure modulée commensurable caractérisée par :

$$q_s/c^* = 4/13 \text{ ou } 5/16.$$

Néanmoins, nous faisons l'hypothèse que l'on a à faire à une structure modulée incommensurable de la transition à la température de l'hélium liquide.

Cette particularité de ThBr<sub>3</sub> est très intéressante puisqu'elle permet l'étude de la phase incommensurable dans un domaine de température aussi grand que 90 K.

### 3.7. Diffusion inélastique de neutrons et dynamique de la transition de phase

Des mesures de diffusion inélastique (Bernard et al, 1983) ont montré que la transition de phase à 95 K résulte de la condensation d'une branche optique près du point  $(0, 0, \frac{1}{3})$  de la zone de Brillouin de la maille tétragonale centrée (unités  $c^*$ ). La Fig. 7 montre une partie de la courbe de

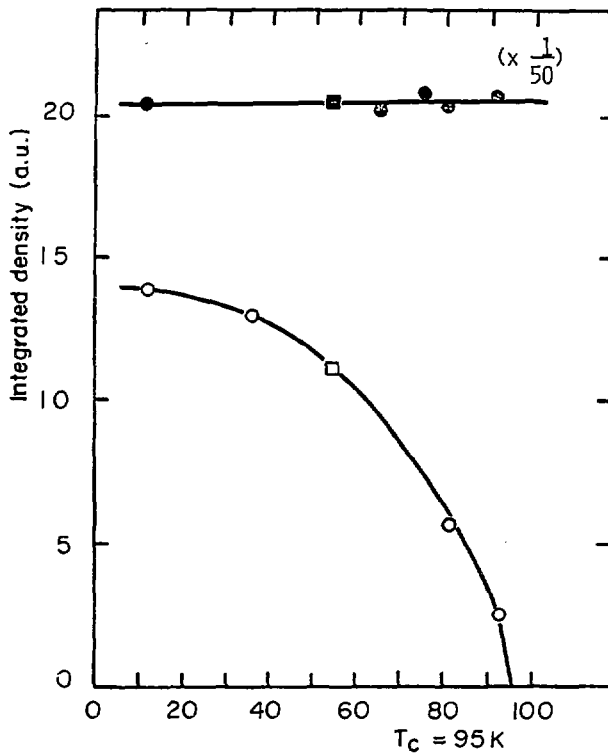


Fig 8. - Variation en fonction de la température de l'intensité du satellite (2, 3, 0, 69) (○) comparée à celle de la raie fondamentale (2,3,1)(●). La normalisation entre les deux courbes a été faite à 55 K (Bernard et al., 1983).

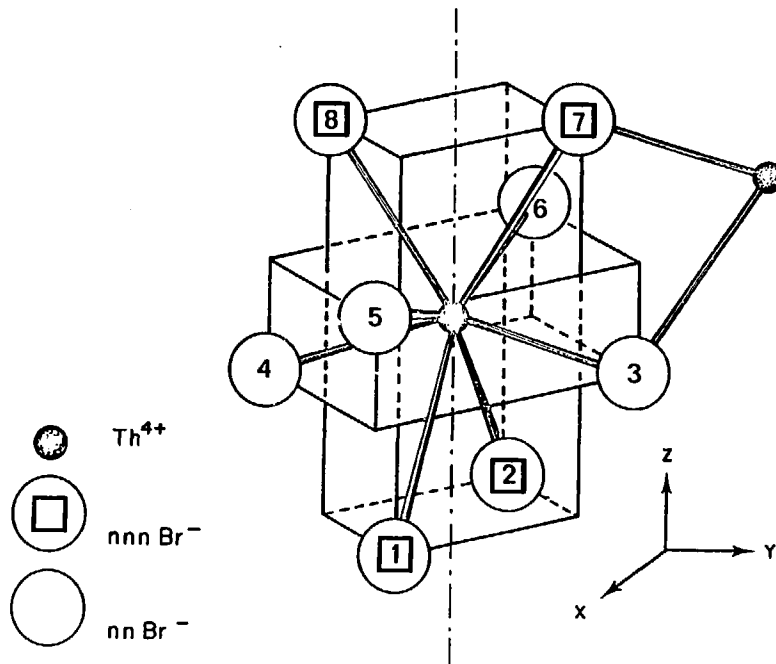


Fig 9 - Vue en perspective de la maille de  $\beta\text{-ThBr}_4$  ( $\text{nn}$  = nearest neighbour,  $\text{nnn}$  : next nearest neighbour).

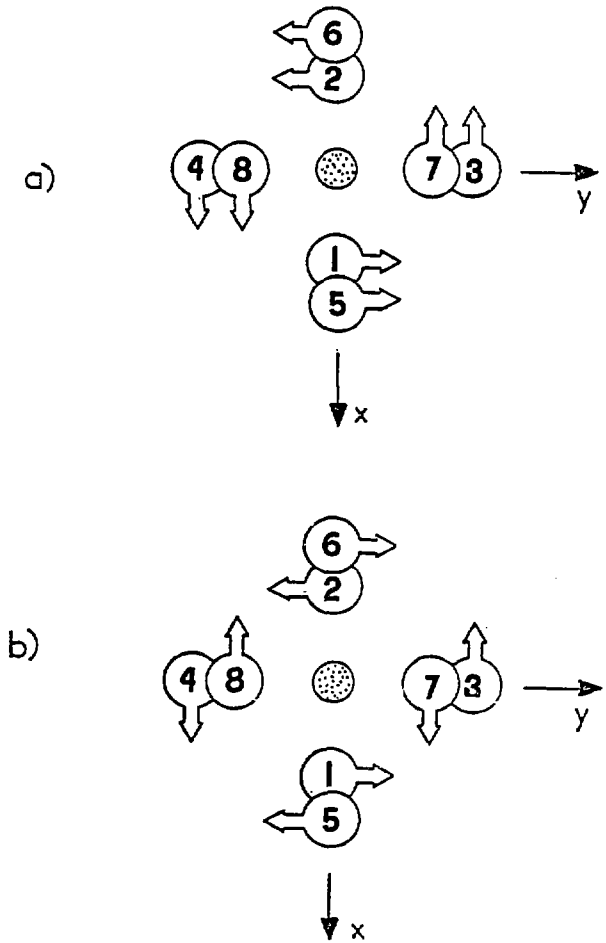


Fig 10. - Vecteurs propres des modes  $B_{1u}$  (a) et  $B_{2g}$  (b).  
 (Bernard et al., 1983).

dispersion de phonons le long de  $[001]$  pour différentes températures au-dessus de  $T_c$  (Bernard et al., 1983). Les mesures ont été faites près du point (2,3,1) où sont à la fois visibles le mode mou et la branche TA doublement dégénérée : entre 300 et 120 K toute la branche optique s'amollit tandis que la pente de la branche acoustique reste inchangée de même que celle de la branche LA montrée sur la figure 7 qui a été mesurée dans une expérience différente près du point (1,0,3).

En ce qui concerne le domaine des basses températures, la dynamique de la nouvelle phase est directement liée aux intensités des raies satellites. Ainsi, la comparaison de l'intensité du satellite (2,3,0.69) à celle de la réflexion fondamentale (2,3,1) (Fig. 8) indique pour des températures inférieures à 60 K un effet de saturation, ce qui signifie que l'amplitude de la modulation reste faible, même à basse température. La valeur de cette amplitude a été estimée être de l'ordre de quelques pour cent du paramètre de maille  $a$  (Bernard et al., 1983). D'autre part, l'étude des règles d'extinction de ces satellites, ainsi que les données infrarouge et Raman (Hubert et al., 1981) ont permis d'identifier  $\tau_4$  (notation de Kovalev) comme correcte représentation du mode mou ( $B_{1u}$  en centre de zone). Cette représentation irréductible appartient au groupe de symétrie du vecteur d'onde  $q_s$ . (Parmi les seize opérations qui définissent la structure haute température, huit ont une partie rotationnelle qui laisse  $q_s$  invariant et définissent le groupe  $C_{4v}$  du vecteur d'onde).

Il était important de connaître les déplacements effectifs des atomes dans la phase incommensurable. Cette détermination a été faite (Bernard et al 1983) en prenant comme base les vecteurs propres des deux modes de centre de zone  $B_{1g}$  et  $B_{2u}$  compatibles avec la symétrie  $\tau_4$ . En se référant à la Fig. 10 on peut voir les deux ensembles de vecteurs propres correspondant à  $B_{1g}$  et  $B_{2u}$ .  $B_{2u}$  correspond à une pseudo rotation autour de l'axe  $S_4$  tandis que  $B_{1g}$  correspond à un cisaillement autour de ce même axe  $S_4$ . Les indices des  $Br^-$  correspondent à ceux de la Fig. 9.

Dans ces conditions, et dans l'approximation de l'onde plane, on peut montrer (Bernard et al, 1983) que les déplacements des ions en dessous de  $T_c$  s'écrivent sous la forme :

$$\vec{u}_{lk} = \eta \vec{e}_k \cos(\vec{q}_s \cdot \vec{r}_{lk} - \epsilon_k \theta) \quad (1)$$

Tableau 6 - Composantes en coordonnées cartésiennes des ions  $\text{Br}^-$  pour les vecteurs position  $r_k^0$  et les vecteurs propres de rotation  $e_k$  (Delamoye et Currat, 1982 b).

k	$r_k^0$	$e_k$
1	$\frac{1}{2} - x, 0, z - \frac{1}{4}$	0, 1, 0
2	$x - \frac{1}{2}, 0, z - \frac{1}{4}$	0, $\bar{1}$ , 0
3	0, x, z	$\bar{1}$ , 0, 0
4	0, $\bar{x}$ , z	1, 0, 0
5	x, 0, $\bar{z}$	0, 1, 0
6	$\bar{x}$ , 0, $\bar{z}$	0, $\bar{1}$ , 0
7	0, $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{4} - z$	$\bar{1}$ , 0, 0
8	0, $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{4} - z$	1, 0, 0

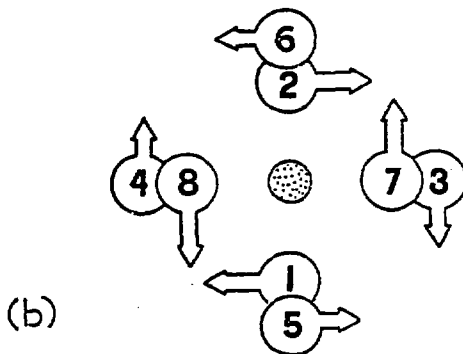
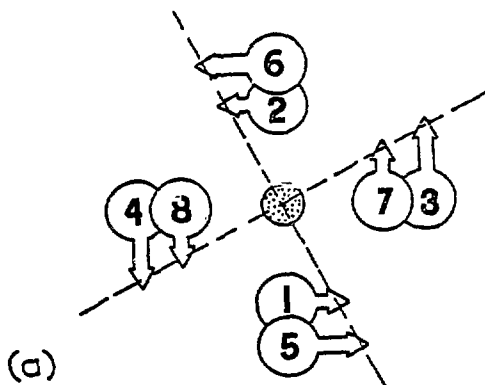


Fig 11. - Représentation schématique du déplacement des ions  $\text{Br}^-$  pour :

a)  $\Phi \neq 0$  (symétrie  $D_{2d}$ )

b)  $\Phi = \frac{\pi}{2}$  (symétrie  $D_2$ )

(Delamoye et Currat, 1982 b).



où  $u_{\ell k}$  est le déplacement, en dehors de sa position d'équilibre  $r_{\ell k}^0$  du k-ième atome dans la  $\ell$ -ième maille élémentaire. Une telle maille contient deux ions thorium en  $(0,0,0)$  et  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  et huit ions  $Br^-$ . Dans une modulation de symétrie  $\tau_c$ , la position des ions  $Th^{4+}$  n'étant pas affectée (Bernard et al, 1983), il ne faut considérer dans l'équation précédente que les déplacements des ions  $Br^-$  qui ont été choisis de façon à générer complètement les deux premières couches autour de  $Th^{4+}$  situées à l'origine (Fig. 9).  $\eta$  est un paramètre d'amplitude dépendant de la température et  $e_k$  est un vecteur unitaire dirigé suivant les directions x et y (Fig. 10).  $\theta$  est un paramètre qui entre dans l'expression des vecteurs propres. Comme  $\varepsilon_k$  est défini comme ayant la valeur +1 (-1) pour  $k = 1$  à 4 (5 à 8),  $\theta$  peut être considéré comme contrôlant la différence de phase entre les  $Br^-$  situés de part et d'autre du  $Th^{4+}$  situé à l'origine (expérimentalement, il a été trouvé pour  $\theta$  une valeur de  $20^\circ 2 \pm 3^\circ$  (Delamoye et al, 1983).

Si l'on pose :

$$\vec{q}_s \cdot \vec{r}_{\ell k}^0 = \vec{q}_s \cdot (\vec{\ell} + \vec{r}_k^0) = \vec{q}_s \cdot \vec{r}_k^0 + \phi_\ell$$

on obtient en exprimant  $\vec{r}_k^0$  en fonction de ses composantes cartésiennes (tableau 6) et sachant que les composantes de  $\vec{q}_s$  sont  $(0,0,q_s)$  :

$$\vec{q}_s \cdot \vec{r}_{\ell k}^0 = \phi_\ell + \begin{cases} \pm 2 \pi \xi_s z & (k=3,4,5,6) \\ \pm 2 \pi \xi_s (\frac{1}{4} - z) & (k=1,2,7,8) \end{cases}$$

avec  $\xi_s = 0.311$  et  $z = -0.008$

On peut alors étudier la distortion du site en fonction de l'index de la maille  $\ell$  (Fig. 11)

- pour des sites tels que  $\phi_\ell = 0$ , les déplacements des  $Br^-$  correspondent à une pure rotation par le même angle des deux tétraèdres de brome et la symétrie  $D_{2d}$  est préservée

Tableau 7 - Principales caractéristiques de la transition de phase de  $\text{ThBr}_4$

$\beta - \text{ThBr}_4$        $T_c = 95 \text{ K}$        $\text{ThBr}_4$  incommensurable  
 $\xrightarrow{\hspace{1.5cm}}$

groupe d'espace  $D_{4h}^{19}$

mode de vibration $B_{1u}$	} $\tau_4$ gel du mode mou
$B_{2g}$ Actif en Raman	

$\tau_4 \rightarrow a B_{1u} + b B_{2g}$

L'onde qui se condense est caractérisée par les déplacements  $u_{\ell k}$  des  $\text{Br}^-$

$\eta$  : l'amplitude de  $u_{\ell k}$  représente quelques pourcents de l'arête de la maille.

$\theta$  : l'angle de phase de  $21^\circ 6'$  "contrôle" la différence de position entre les  $\text{Br}^-$  de la même maille

$\varphi_\ell$  : la phase locale avec  $0 < \varphi_\ell < \frac{\pi}{2}$  "contrôle

les positions des  $\text{Br}^-$  d'une maille à l'autre .

Site de symétrie

$D_{2d}$  pour l'ion

$\text{Th}^{4+}$  -

$$\begin{cases} \varphi_\ell = 0 & D_{2d} \\ \varphi_\ell = \pm \frac{\pi}{2} & D_2 \\ \varphi_\ell = 0 \neq \frac{\pi}{2} & D_2 \end{cases}$$

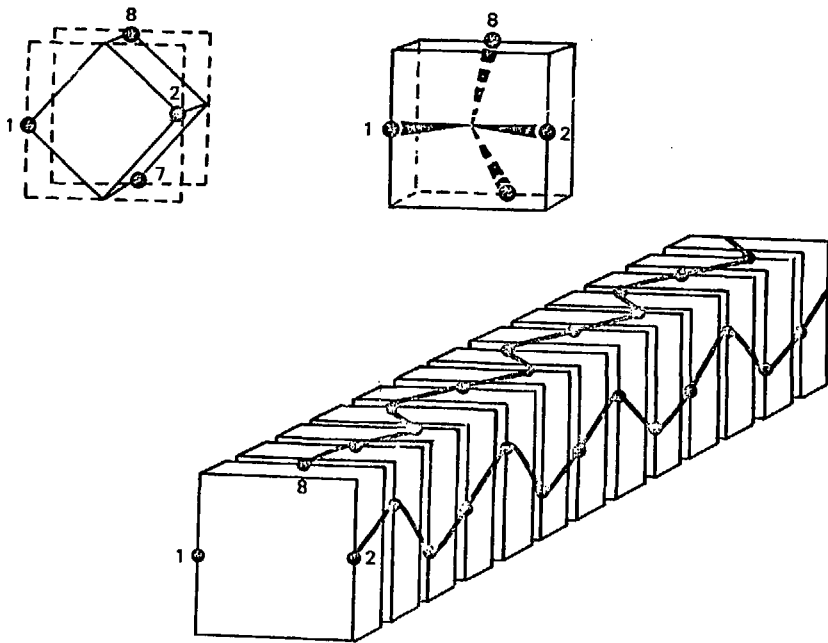


Fig 12. - Représentation schématique de la position modulée des ions  $\text{Br}^-$   
 (pour  $K = 2$  et  $8$ ).  
 Les atomes de thorium ne sont pas représentés.

- pour des sites tels que  $\phi_{\lambda} = \pm \pi/2$ , on obtient un pur twist et la symétrie résultante est  $D_2$
- pour des valeurs de  $\phi_{\lambda}$  quelconques, les deux composantes sont présentes et la symétrie est  $D_2$ .

Les principales caractéristiques de la structure incommensurable de  $\beta$  ThBr<sub>4</sub> sont données dans le tableau 7 et représentées sur la figure 12.

### 3.8. Existence d'un mode mou en-dessous de $T_c$

En dessous de  $T_c$ , deux nouveaux modes apparaissent : le mode de phase dans le domaine des basses fréquences et le mode d'amplitude (mode mou) pour les plus hautes fréquences (mode actif en Raman). Ces deux branches ont été étudiées par diffusion inélastique de neutron (Bernard et al, 1983) à une température de 81 K. La valeur minimale obtenue pour le mode d'amplitude (valeur de centre de zone) correspond à une énergie qui est en bon accord avec les valeurs estimées à partir des données Raman (Hubert et al, 1981).

### 3.9. Etude par résonance quadripolaire nucléaire

Il était très tentant d'examiner par résonance quadripolaire nucléaire (RQN) les cristaux de ThBr<sub>4</sub> et ThCl<sub>4</sub>, puisqu'ils donnent des signaux RQN dus au nombre impair de nucléons pour les noyaux d'halogènes de spin nucléaire  $I = 3/2$ . Il s'agit des isotopes 79 et 81 pour le brome et 35 et 37 pour le chlore.

Une précédente étude sur ThCl<sub>4</sub> (Reddoch, 1961) avait montré qu'il existait à température ambiante ainsi qu'à 77 K un seul site pour les ions chlorure, et ceci en parfait accord avec la symétrie de site  $C_s$  de l'halogène. En revanche, pour ThBr<sub>4</sub>, deux études indépendantes (Carter, 1975) (Kravenchko et al., 1975) ont conclu à l'observation de plusieurs sites (4 à 5) aussi bien à 300 K qu'à 77 K, mais aucune ne relate l'existence d'une transition de phase.

Pour notre part, comme la spectroscopie Raman avait révélé la présence d'une transition de phase dans ThBr<sub>4</sub> et dans ThCl<sub>4</sub>, il nous a paru intéressant de l'observer également par spectroscopie RQN. Ces expériences ont donc été réalisées et la fréquence RQN :  $\nu_Q$  a été reportée sur les figures 13 et 14 pour les isotopes <sup>81</sup>Br et <sup>35</sup>Cl, en fonction de

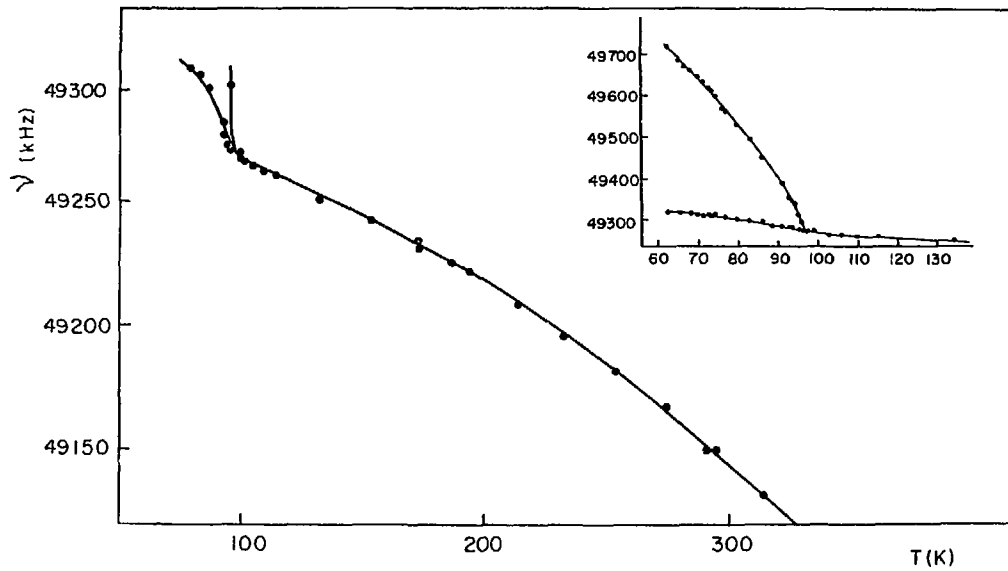


Fig 13. - Variation du signal RQN de l'isotope  $^{79}\text{Br}$  dans  $\text{ThBr}_4$ , en fonction de la température (Khan Malek et al., 1982).

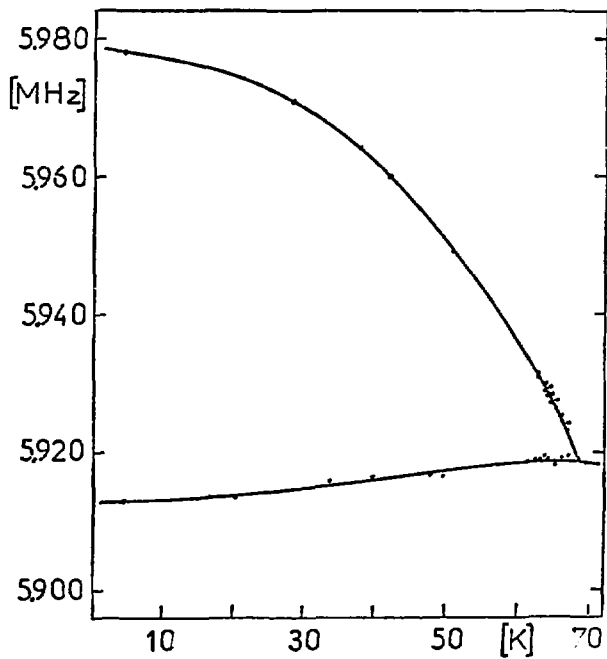


Fig 14. - Variation du signal RQN de l'isotope  $^{25}\text{C}_2$  dans  $\text{ThC}_2$ , en fonction de la température (Khan Malek et al., 1982).

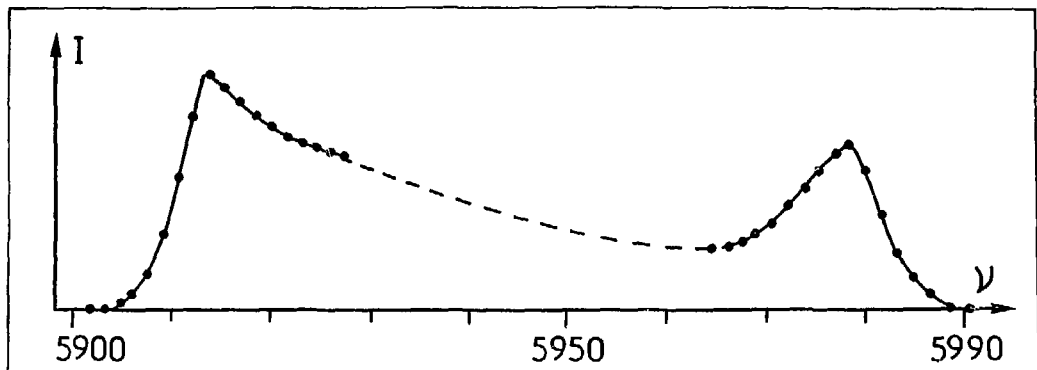


Fig 15. - Forme asymétrique du signal RQN de  $^{35}\text{Cl}$  en dessous de la transition de phase de  $\text{ThBr}_4$ , (Khan Malek et al., 1982)  
(intensité en unité arbitraire)

Tableau 8 - Principales caractéristiques de luminescence de ThBr<sub>4</sub> et ThCl<sub>4</sub>.

	ThBr <sub>4</sub>	ThCl <sub>4</sub>
Seuil d'excitation	3000 Å	2400 Å
Maximum de la fonction d'excitation	2700 Å	2050 Å
Longueur d'onde d'émission (bande large)	4050 Å	3450 Å
Temps de déclin	~ 3 μs	~ 5 μs
Rendement quantique	~ 0.9	~ 0.9
Extinction thermique	350 K	425 K
Référence	(Carlier and Genet, 1975)	(Mentz, 1979)



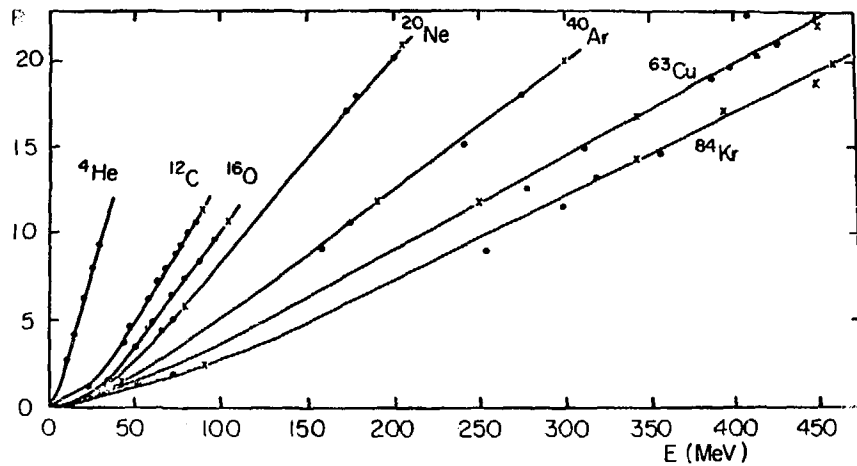


Fig 16. - Réponse de ThBr, aux ions lourds en fonction de l'énergie cinétique des ions (Krupa et al., 1978).

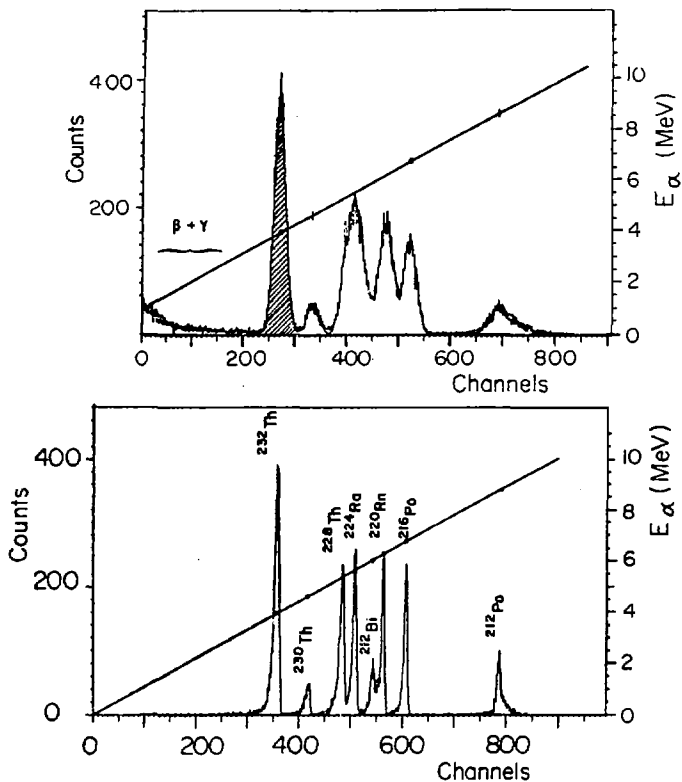


Fig 17. - Propre spectre  $\alpha$  d'un monocristal de ThBr. (courbe du haut) et spectre  $\alpha$  d'une source de thorium r alis e par électrodeposition et mesur e avec un détecteur Si - Au (courbe du bas) (Carlier et al., 1977).

très limitées à cause de son propre spectre (voir plus loin) et son extrême réactivité vis à vis de l'eau. Néanmoins, ses qualités de détecteur pour les particules nucléaires et sa capacité de convertisseur de l'énergie cinétique des particules en lumière ont été brevetées (Brevet n° 75.19.9 61) (Genet et al. 1977 a).

ThBr<sub>4</sub> a aussi été testé pour la détection des neutrons rapides. Ces particules provoquent la fission des noyaux de thorium et l'énergie cinétique totale des produits de fission est détectée in situ par le cristal (Krupa et al., 1976).

Puisque ThBr<sub>4</sub> se comporte comme un scintillateur et que le thorium est un élément radioactif ainsi que ses descendants, le cristal émet en permanence de la lumière ( $\lambda = 4050 \text{ \AA}$ ) sans aucune autre source d'excitation que la sienne. Une analyse minutieuse de cette émission montre qu'elle est directement reliée aux émetteurs  $\alpha$  de la famille 4 n du thorium. En effet, il est relativement aisé sur la figure 17 d'établir une correspondance entre le propre spectre  $\alpha$  induit dans ThBr<sub>4</sub> et celui obtenu à partir d'une source de thorium fabriquée par électrodéposition et mesurée à l'aide d'une jonction Si-Au (Carlier et al., 1977). En considérant le rendement de conversion de l'énergie des particules  $\alpha$ , nous avons pu estimer qu'un cristal de ThBr<sub>4</sub> de 1 cm<sup>3</sup> émet environ 10<sup>9</sup> photons à 4050 Å par seconde et dans 4 $\pi$ . Compte tenu de la période du thorium ( $T = 1,4 \cdot 10^{10}$  ans) le cristal de ThBr<sub>4</sub> est une microsource de lumière à durée de vie presque infinie.

Les propriétés de luminescence de ThBr<sub>4</sub> et celles de ThCl<sub>4</sub> ont été très largement étudiées mais l'origine du phénomène reste malgré tout inconnue. Nous supposons qu'il pourrait s'agir d'un mécanisme relié au transfert de l'électron de l'ion bromure sur l'ion thorium tétravalent. En terme de structure de bande on pourrait aussi dire que l'énergie de seuil qui provoque la fluorescence correspond à l'énergie de la bande interdite ( $\sim 4,6 \text{ eV}$  pour ThBr<sub>4</sub>), la recombinaison électron-trou conduisant à la luminescence. Cet effet est indépendant de l'état du cristal (poudre, monocristal, film évaporé, etc...), dans ces conditions la fluorescence est sans doute du type intrinsèque, c'est à dire qu'elle ne serait pas due à des impuretés luminogènes. Des résultats récents obtenus avec la technique UPS (Allen, 1983) sont en faveur d'une telle interprétation

Actuellement pour ce qui concerne les propriétés physiques seules des mesures de chaleurs spécifiques en fonction de la température sont en cours. Il serait intéressant de poursuivre alors ce domaine en s'intéressant à d'autres propriétés comme la photoconductivité, la résistivité, ainsi qu'à la détermination de la constante diélectrique. Des expériences de RMN à basse température pourraient également être envisagées.

#### 4. PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES D'UN ION DOPANT DANS $\text{ThBr}_4$ et $\text{ThCl}_4$

La connaissance parfaite des propriétés physiques de  $\text{ThBr}_4$  et  $\text{ThCl}_4$ , nous a permis d'étudier la relation fondamentale : structure-propriété d'un ion dopant. La conséquence de la phase incommensurable sur la structure électronique de l'ion a été étudiée avec des ions lanthanides et actinides en utilisant des techniques telles que la RPE et la spectroscopie optique.

Les expériences de RPE ont été effectuées sur un spectromètre Brucker en bande X ( $\sim 9$  GHz) ou sur un spectromètre Varian E-12 en bande Q (35 GHz). Les variations de température étaient obtenues grâce à un cryostat "Oxford Instruments" à circulation d'hélium gaz. Les spectres d'absorption et d'émission ont été enregistrés de 4.000 à 33.000  $\text{cm}^{-1}$  sur un monochromateur Jobin Yvon HR 1000. Quelque soit la technique utilisée, les mesures étaient effectuées sur des cristaux orientés, scellés dans une ampoule de silice sous une pression de 100 mm de gaz hélium.

Les spectres d'absorption étaient obtenus grâce à une lampe à iode classique de 100 W, tandis que les spectres de fluorescence étaient obtenus grâce à l'excitation par un laser à longueur d'onde variable (pour le visible) ou par la raie 3371 Å d'un laser à azote ou une lampe à vapeur de mercure (pour l'U.V.) Les spectres étaient polarisés  $\sigma$  et  $\pi$  correspondant respectivement au vecteur électrique perpendiculaire et parallèle à l'axe optique  $c$  du cristal. Le spectre axial ( $\alpha$ ) étant identique au spectre  $\sigma$ , les transitions observées sont de type dipolaire électrique.

$g_{//}$	$g_{\perp}$	$g'$	$b_2^0$	$b_2^2$	$b_2^{-1}$	$b_4^0$	$b_4^2$	$b_4^4$	$b_4^{-1}$	$b_4^{-3}$	$b_6^0$	$b_6^2$	$b_6^4$	$b_6^{-1}$	$b_6^{-3}$
a) 1.992			463			- 10		-123	0	0	- 1		3	0	0
b) 1.994	1.991	0	540	- 87.2	92.2	-12.1	-56.9	-132	-10.4	-0.9	-0.6	1.3	-7.9	$\sim 0$	$\sim 0$

$$g_z = g_{//}, \quad g_x = g_{\perp} + g' \quad \text{and} \quad g_y = g_{\perp} - g'$$

Tableau 9 - Paramètre d'hamiltonien de spin pour  $Gd^{3+}$  dans  $ThBr_4$ , en symétrie  $D_{2d}$  et dans le site de compensation de charge avec une lacune sur le deuxième voisin  $Br^-$  (positions 1, 2, 7, 8) - (unités  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) (Hubert et al., 1984 a).

4.1. Expériences de RPE sur des ions Gd<sup>3+</sup> et Pa<sup>4+</sup> dans ThBr<sub>4</sub> et ThCl<sub>4</sub>

4.1.1. Gd<sup>3+</sup> dans ThBr<sub>4</sub>

Le gadolinium (4f<sup>7</sup>) a été choisi comme impureté paramagnétique car les temps de relaxation spin-matrice permettent d'observer les transitions à température ambiante. Nous avons donc suivi le comportement d'une raie RPE pendant et après la transition de phase. Le gadolinium trivalent dans ce cas occupe le site du cation tétravalent D<sub>2d</sub>, cependant la différence de l'état de charge demande une compensation de charge positive en créant des lacunes à la place des Br<sup>-</sup> pour maintenir la neutralité électrique du cristal. Ainsi, dans les cristaux dopés (~ 0,001 %) trois centres paramagnétiques sont observés : un site D<sub>2d</sub> et 2 sites de compensation de charge C<sub>s</sub> (l'un avec une lacune sur l'ion Br<sup>-</sup> le plus proche : nnBr<sup>-</sup>, l'autre sur le prochain Br<sup>-</sup> le plus proche : nnnBr<sup>-</sup>) (Hubert et al., 1982 a).

A température ambiante, les paramètres d'hamiltonien de spin (Hubert et al., 1985 a) ont été calculés à partir de la variation angulaire des transitions RPE avec le champ magnétique dans les plans (100) et (001), pour le site D<sub>2d</sub> et un site de compensation de charges (lacune sur le deuxième voisin Br<sup>-</sup>). Les paramètres d'hamiltonien de spin correspondants sont reportés sur le tableau 9. En utilisant le modèle de superposition en première approximation pour le paramètre du 4ème ordre on peut écrire :

$$b_4^0 = \frac{1}{2} \bar{b}_4 (35 \cos^4 \alpha - 30 \cos^2 \alpha + 3) ; b_4^4 = \frac{35}{2} \bar{b}_4 \sin^4 \alpha$$

$\bar{b}_4$  est un paramètre qui caractérise les liaisons Gd<sup>3+</sup> - nn Br<sup>-</sup> et  $\alpha$  l'angle des liaisons avec l'axe d'hamiltonien de spin. La conséquence se manifeste par une anisotropie marquée de la raie haut champ lorsque H tourne dans le plan (001) ( $H = H_0 + \Delta b_4^4 \cos 4\theta$ , avec  $\theta = (a, H)$ ). Ainsi dans ce plan avec  $\theta \sim 30^\circ$ , la forme de la raie doit être très sensible au déplacement des ions Br<sup>-</sup> pendant la transition de phase et donnera alors des informations sur le mouvement des ions Br<sup>-</sup>, l'exposant critique et la dynamique de la phase incommensurable.

La forme de la raie RPE pour la transition  $\Delta M_S = -5/2 \rightarrow -7/2$  qui est gaussienne au-dessus de la température de transition s'élargit et la contribution lorentzienne devient importante lorsque la température

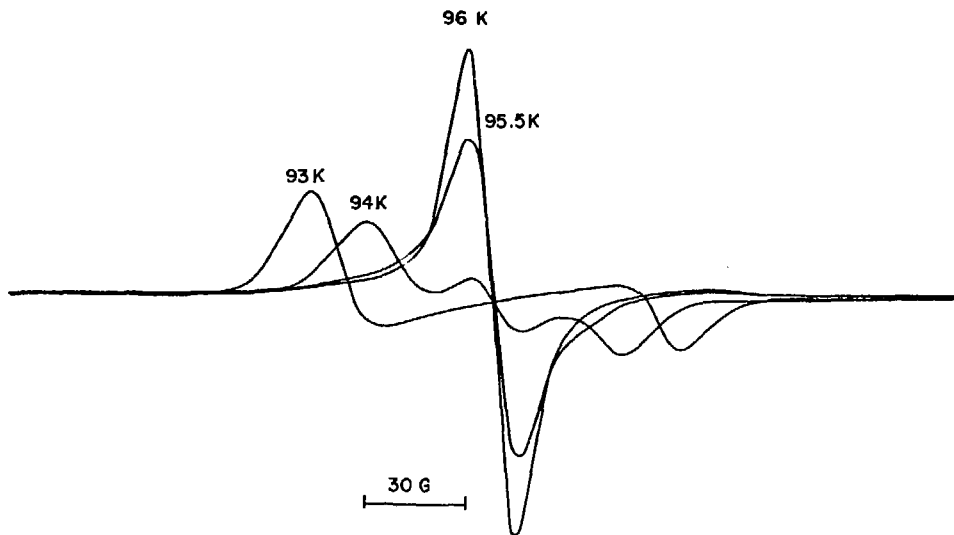


Fig 18. - Profil de la raie au dessous et au voisinage de  $T_c \sim 94$  K pour  $\phi = 22^\circ 30'$ . Par refroidissement dans la zone  $T_c + \epsilon < 96$  K la raie a un profil lorentzien très prononcé (Hubert et al., 1982 a).

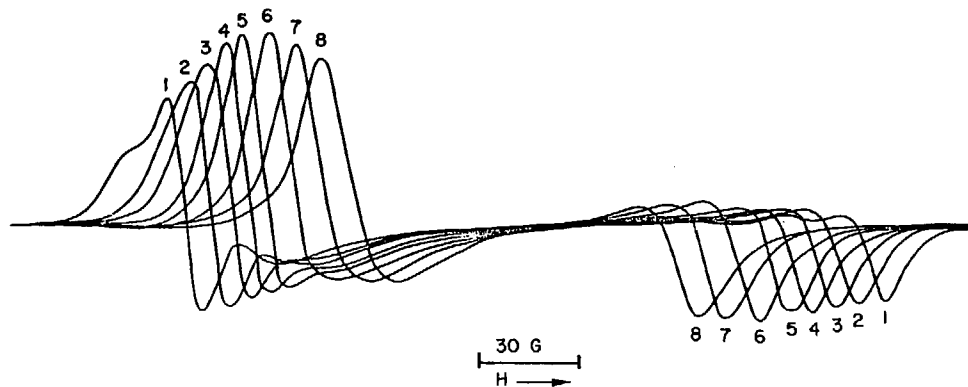


Fig 19. - Singularité de bords pour

$$\sigma = 22^{\circ} 30'$$

$$T_1 = 79,4 \text{ K}, \quad T_2 = 84 \text{ K}, \quad T_3 = 85 \text{ K},$$

$$T_4 = 86 \text{ K}, \quad T_5 = 87 \text{ K}, \quad T_6 = 90 \text{ K},$$

$$T_7 = 91,8 \text{ K}, \quad T_8 = 93 \text{ K} \quad (\text{Hubert et al., 1982 a}).$$



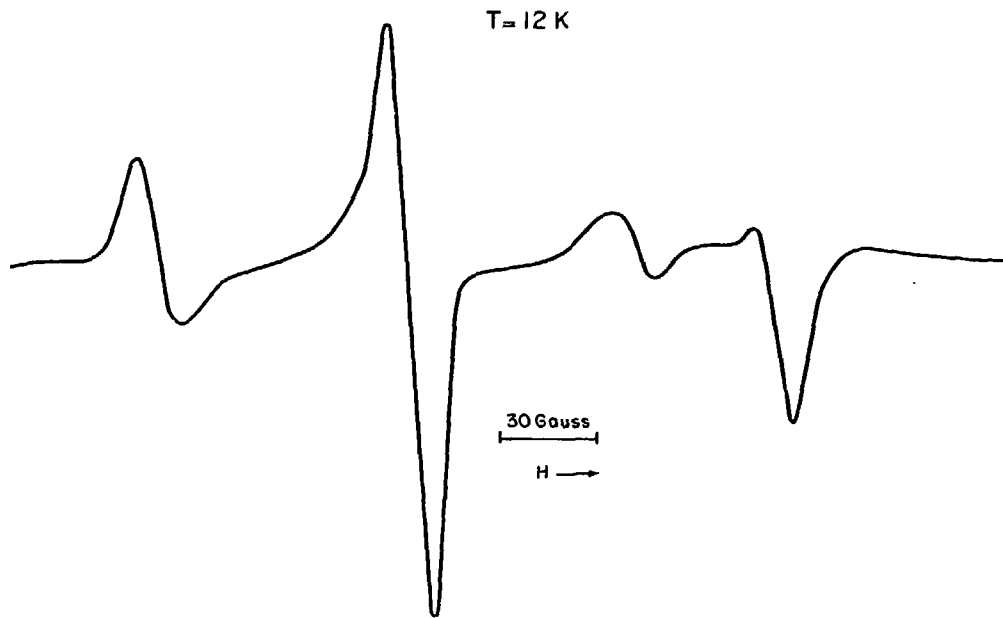


Fig 20 - Structure de la singularité de bord à basse température  
 $T < 80$  K. Apparition d'une troisième raie (Hubert et al., 1982 a).

diminue dans le domaine  $T_c + \epsilon < 96$  K. Puis deux singularités de bord apparaissent dès 94 K jusqu'à 80 K, et enfin une troisième raie apparaît sortant de la singularité bas champ. L'évolution de ces formes de raie peuvent être décrites par trois étapes (J. Emery et al., 1984) :

- 1 - Le comportement prétransitionnel (Fig. 18) donne des informations sur la dynamique de la transition de phase. L'apparition des singularités de bord lorsque la raie haute température demeure sur un domaine de 3 K, peut être attribuée à une large fluctuation de phase en compétition avec la phase statique.
- 2 - A plus basse température ( $93 < T < 80$  K) figure 19, l'éclatement des deux singularités augmente lorsque la température diminue. L'évolution des singularités en fonction de la température a permis de montrer que l'angle de rotation des ions  $Br^-$  pendant la transition est  $\alpha = 2^\circ 1'$  et que l'exposant critique prend la valeur  $\beta = 0,34 \pm 0,02$ . Ce résultat est en bon accord avec les mesures Raman et de diffraction neutronique.
- 3 - A très basse température ( $T < 80$  K) figure 20, une troisième raie se forme dans la singularité bas champ puis s'en éloigne. La modulation du champ  $\Delta H$  peut s'exprimer en fonction du déplacement en champ  $u = \eta \cos \phi$ , avec  $\eta \sim (T_c - T)^\beta$  par l'expression

$$\Delta H = S_1 u + S_2 u^2 .$$

Lorsque le terme  $S_2$  devient plus important que le terme  $S_1$ , le spectre théorique montre l'apparition de cette troisième raie et se superpose parfaitement avec le spectre expérimental.

#### 4.1.2. $Pa^{4+}$ dans $ThBr_4$ et $ThCl_4$

Les spectres de RPE effectués sur de la poudre de  $Pa^{4+}$  ( $5f^1$ ) dans  $ThBr_4$  et  $ThCl_4$ , ne pouvant être obtenus qu'à 4K, il n'a pas pu être possible de suivre le comportement des signaux de  $Pa^{4+}$  avec la transition de phase. Par contre, l'étude de la structure hyperfine de  $Pa^{4+}$  ( $I = 3/2$ ) a contribué à donner un paramètre supplémentaire aux données optiques pour le calcul des paramètres de champ cristallin (S. Hubert et al., 1982 b).

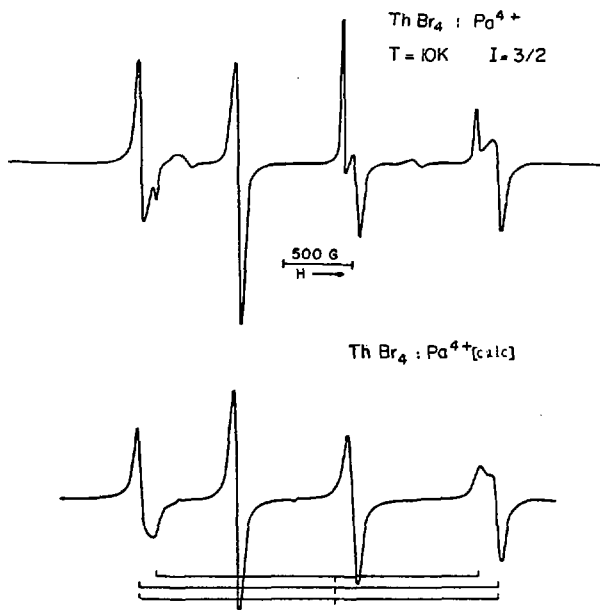


Fig 21. - Spectre expérimental et calculé de ThBr<sub>4</sub> : Pa<sup>4+</sup> (Krupa et al., 1983 a)

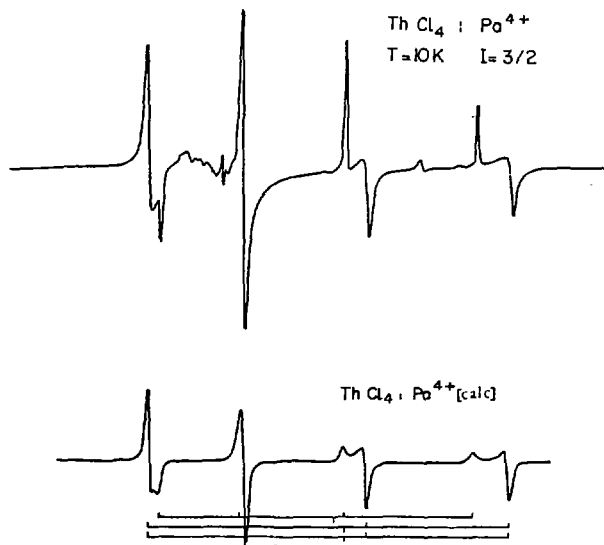


Fig 22. - Spectre expérimental et calculé de ThCl<sub>4</sub> : Pa<sup>4+</sup> (Krupa et al., 1983 a)

Tableau 10 - Paramètres d'hamiltonien de spin pour  $\text{Pa}^{4+}$  dans  $\text{ThBr}_4$  et  $\text{ThCl}_4$  (Krupa et al., 1983 a).

	$ g_{  } $	$ g_{\perp} $	$A_{  }$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$A_{\perp}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{Pa}^{4+}:\text{ThCl}_4$	1.605	1.574	0.0556	0.0626
$\text{Pa}^{4+}:\text{ThBr}_4$	1.616	1.616	0.0571	0.0636

Les paramètres d'hamiltonien de spin :

$$H = g_{\parallel} \beta H_z S'_z + g_{\perp} \beta (H_x S'_x + H_y S'_y) + A_{\parallel} S'_z I_z + A_{\perp} (S'_x I_x + S'_y I_y)$$

avec  $S' = 1/2$ ,  $I = 3/2$  pour  $^{231}\text{Pa}$  ont été obtenus par simulation des spectres montrés sur les figures 21 et 22 .

Le fait que les largeurs des raies de structure hyperfine soient relativement étroites pour cet ion montre que la perturbation apportée par la modulation incommensurable de la phase sur la symétrie  $D_{2d}$  affecte peu les propriétés magnétiques de l'état fondamental, en particulier pour  $\text{ThCl}_4 : \text{Pa}^{4+}$  qui montre une anisotropie marquée de la largeur de raie. L'augmentation de la largeur de raie peut être attribuée à l'abaissement de la symétrie  $D_{2d}$  en  $D_2$  pour la structure modulée ce qui aurait pour effet d'éclater  $g_{\perp}$  en  $g_x$  et  $g_y$ . Les paramètres hamiltoniens de spin sont répertoriés dans le tableau 10.

#### 4.2. Spectroscopie optique de quelques ions 4f et 5f dilués dans les matrices de $\text{ThBr}_4$ et $\text{ThCl}_4$

##### 4.2.1. Considérations générales et théoriques

Le but que nous poursuivons est l'étude des structures électroniques des ions actinides tétravalents en utilisant les composés  $\text{ThBr}_4$  et  $\text{ThCl}_4$ , sous forme monocristalline, comme matrice d'accueil. Les ions lanthanides isoélectriques ont été examinés pour fournir des éléments de comparaison afin de faciliter l'interprétation des données concernant les ions 5 f.

Dans cet esprit, les résultats expérimentaux obtenus ont toujours été interprétés en utilisant le modèle phénoménologique classique des charges ponctuelles, et les états électroniques résultant d'une configuration  $f^n$  dans un environnement de symétrie  $D_{2d}$  (qui est la symétrie du site de l'ion métallique dans  $\text{ThBr}_4$  et  $\text{ThCl}_4$ ) sont décrits à l'aide d'un hamiltonien de la forme :

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3$$

dans lequel :  $\hat{H}_1$  rend compte des interactions électrostatiques :

$$\hat{H}_1 = F^0 + \sum_{k=2,4,6} F^k(5f, 5f) \sum_{i>j=1}^n \hat{C}_i^k \hat{C}_j^k$$

-  $\hat{H}_2$  décrit le couplage spin-orbite.

$$\hat{H}_2 = \sum_{i=1}^n \xi_{5f} \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i$$

- et  $\hat{H}_3$  l'interaction de champ cristallin

$$\hat{H}_3 = B_0^0 \hat{C}_0^0 + B_0^2 \hat{C}_0^2 + 3 B_0^4 \hat{C}_0^4 + B_4^4 (\hat{C}_4^4 + \hat{C}_{-4}^4) + B_0^6 \hat{C}_0^6 + B_4^6 (\hat{C}_4^6 + \hat{C}_{-4}^6).$$

A basse température, lorsque la symétrie du site est réduite à  $D_2$  l'hamiltonien de champ cristallin peut s'écrire sous la forme :  $\hat{V}_C = \hat{H}_3 + \hat{H}'_3$

$$\hat{H}'_3 = B_2^2 (\hat{C}_2^2 + \hat{C}_{-2}^2) + B_2^4 (\hat{C}_2^4 + \hat{C}_{-2}^4) + B_2^6 (\hat{C}_2^6 + \hat{C}_{-2}^6) + B_6^6 (\hat{C}_6^6 + \hat{C}_{-6}^6).$$

Un quatrième hamiltonien prenant en compte les interactions de configuration est parfois nécessaire pour améliorer l'accord entre les résultats expérimentaux et calculés. Il fait intervenir trois paramètres supplémentaires :  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . L'énergie des niveaux est obtenue en diagonalisant la matrice de l'hamiltonien  $H$  sur la base des états de même nombre quantique  $\mu$ .

Les éléments de matrice et le programme de diagonalisation nous ont été fournis par le Lawrence Berkeley Laboratory. Ils ont été testés à partir de données déjà publiées pour une configuration  $f^2$ .

L'écart type moyen associé aux valeurs calculées est donné par :

$$\sigma = \left[ \frac{\sum_{i=1}^N (E_i(\text{calc.}) - E_i(\text{exp.}))^2}{\text{nb. de niveaux} - \text{nb. de paramètres qui varient}} \right]^{1/2}$$

Tableau 11 - Longueurs d'onde d'absorption de  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{ThBr}_4$  à 4,2 K (Conway et al., 1981).

Etat L-S	Longueur d'onde (Å)	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité et polarisation
L-S state	Wavelength (Å)	Wave number ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensity polarization
$^3F_2$	19 947	5 011	7 $\sigma$
	19 664	5 084	9 $\sigma$
	19 453	5 139	10 $\sigma$
$^3F_3$	15 553	6 427	4 $\pi$
	15 471	6 462	4 $\sigma$
	15 377	6 501	4 $\pi$
	15 640	6 392	2 $\sigma$
$^3F_4$	weak used fluorescence		
$^1G_4$	9 932	10 066	1bd $\pi$
$^1D_2$	6 003	16 652	3 $\sigma$
	5 987	16 698	5 $\sigma$
	5 864	17 047	5 $\dots$
	5 859	17 063	5 $\pi$
$^3P_0$	4 894	20 428	10 $\sigma$
$^3P_1$	4 739	21 098	2 $\pi$
	4 718	21 188	9 $\sigma$
$^1I_6$	4 760	21 002	1 $\sigma$
	4 670	21 405	2 $\sigma$
	4 647	21 509	4 $\sigma$
$^3P_2$	4 498	22 226	6 $\sigma$
	4 470	22 362	6 $\sigma$
	4 463	22 398	6 $\sigma$



Tableau 12 - Fluorescence de  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{ThBr}_3$  à 77 K induite par laser.

L'excitation a lieu dans la raie  $^3\text{P}_0$  à  $20\,473\text{ cm}^{-1}$   
(Conway et al., 1981).

Longueur d'onde ( $\text{\AA}$ )	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Niveau ( $\text{cm}^{-1}$ )	Indexation
7461.2	13 399.0	7074	$^3\text{F}_4$
7442.9	13 432.0	7041	$^3\text{F}_4$
7418.8	13 475.6	6997	$^3\text{F}_4$
7399.5	13 510.6	6962	$^3\text{F}_4$
7387.0	13 533.6	6939	$^3\text{F}_4$
7379.3	13 547.7	6925	$^3\text{F}_4$
7364.9	13 574.3	6899	$^3\text{F}_4$
6518.0	15 337.0	5136 abs	$^3\text{F}_2$
6509.0	15 360.0	5113	$^3\text{F}_2$
6496.0	15 390.0	5083 abs	$^3\text{F}_2$
6467.0	15 459.0	5014 abs	$^3\text{F}_2$
6389.0	15 647.0	4826	$^3\text{H}_6$
6356.0	15 729.0	4744	$^3\text{H}_6$
6309.0	15 845.0	4628	$^3\text{H}_6$
6280.0	15 919.0	4554	$^3\text{H}_6$
6272.0	15 941.0	4532	$^3\text{H}_6$
6263.0	15 963.0	4510	$^3\text{H}_6$
6237.0	16 028.0	4445	$^3\text{H}_6$
6206.0	16 108.0	4365	$^3\text{H}_6$
6195.0	16 138.0	4335	$^3\text{H}_6$
6168.0	16 207.0	4266	$^3\text{H}_6$

La principale difficulté rencontrée dans l'indexation des spectres d'absorption réside dans le choix des raies purement électroniques. En effet, pour les éléments 5 f, il peut exister un très fort couplage entre la transition électronique et les modes de vibration du réseau donnant naissance à de nombreuses raies vibroniques dont l'intensité peut être comparable à celle des raies à zéro phonon. L'ambiguïté peut être levée en relevant des spectres en lumière polarisée ( $\sigma$  et  $\pi$ ) sur lesquels les raies électroniques obéissent à des règles de sélection particulières régies par la symétrie du site. De plus, dans les matrices de  $\text{ThBr}_4$  et  $\text{ThCl}_4$ , tous les ions étudiés jusqu'à présent se désexcitent par émission radiatives. Les spectres de fluorescence alors relevés facilitent l'indexation. En particulier, l'excitation sélective à l'aide d'un laser accordable des différents sites dus à la structure modulée permet entre autre de sélectionner les raies en symétrie  $D_{2d}$  pour lesquelles la fréquence d'émission a été mesurée.

Dans les paragraphes qui vont suivre, nous ne discuterons pas en détail l'indexation des niveaux d'énergie et seuls les résultats finaux seront discutés.

#### 4.2.2. Etude des ions 4 f

L'étude des ions lanthanides trivalents a été développée dans le but de fournir des éléments de comparaison pour les ions actinides isoélectroniques.

##### - $\text{Pr}^{3+}(4f^2)$ dans $\text{ThBr}_4$

Le cristal a été dopé avec environ 1 % en poids de  $\text{Pr}^{3+}$  à partir de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  ou  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ . Il est de bonne qualité optique et de couleur vert pâle. Les raies d'absorption relevées à 4.2 K sont consignées dans le tableau 11. La raie intense à 4894 Å a été indexée  $^3P_0$  ( $\Gamma_1$ ) et en accord avec sa polarisation  $\sigma$ , l'état fondamental se voit attribuer la représentation irréductible  $\Gamma_5$ .

Les raies de fluorescence induites par excitation sélective du niveau  $^3P_0$  à  $20\,473\text{ cm}^{-1}$  sont reportées dans le tableau 12.

Tableau 13 - Niveaux d'énergie expérimentaux et calculés de  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{ThBr}_6$  (Conway et al., 1981).

Niveaux				Niveaux			
Etat L-S	Obs. ( $\text{cm}^{-1}$ )	Calc. ( $\text{cm}^{-1}$ )	Représentation irréductible	Etat L-S	Obs. ( $\text{cm}^{-1}$ )	Calc. ( $\text{cm}^{-1}$ )	Représentation irréductible
$^3H_4$	0.0	49	5	$^3F_4$	6899	6334	
	188	200			6925	6904	5
	300	203	4		6935	6945	
	345	266			6962	7015	
	377	358			6997	7029	
	499	391	5		7041	7081	5
	543	496			7074	7112	
$^3H_5$		2170		$^1G_4$		9581	
		2210				9792	5
		2265	5			9816	
		2298				9830	
		2327	5			9921	
		2431			10066	10067	5
		2471	5			10221	
	2539						
$^3H_6$	4266	4259	5	$^1D_2$	16652	16715	
	4335	4337			16697	16741	
	4365	4439			17063	16933	5
	4445	4449	5		17047	17099	
	4510	4483		$^3P_0$	20428	20447	
	4532	4549			$^3P_1$	21098	21037
	4554	4553		21188		21120	
	4628	4624		$^1F_6$		21136	
	4744	4706	5			21145	
4826	4732				21295	5	
					21315		
$^3F_2$	5113	5143	5	$^1F_8$	21405	21326	
	5011	5149				21517	5
	5084	5159			21509	21560	
	5139	5212				21728	
$^3F_3$		6463	5		21739	5	
		6520			21766		
	6501	6557	5	$^3P_2$	22226	22236	
		6565				22291	5
	6571				22362	22323	
					22398	22410	
				$^1S_0$		47068	

Tableau 14 - Paramètres obtenus après ajustement des niveaux de  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{ThBr}_4$  et  $\text{ThCl}_4$  (Conway et al., 1981).

$\text{Pr}^{3+} - \text{ThBr}_4$		$\text{Pr}^{3+} - \text{ThCl}_4$	
$F^2$	68354	$F^2$	68133.2
$F^4$	50310	$F^4$	50241.5
$F^6$	33799	$F^6$	33384.6
$F^0$	11558	$F^0$	11298
$\xi$	738.8	$\xi$	746.2
$\alpha$	21.26 fixed	$\alpha$	21
$\beta/12$	-66.67 fixed	$\beta/12$	-48
$\gamma$	1342.9 fixed	$\gamma$	1378
$B_0^2$	260.0	$B_0^2$	501.8
$B_0^4$	-644.2	$B_0^4$	-603.6
$B_4^4$	929.2	$B_4^4$	897.8
$B_0^6$	1089.0	$B_0^6$	1396.6
$B_4^6$	240.6	$B_4^6$	581.7
42 levels rms = 61 $\text{cm}^{-1}$		49 levels rms = 29 $\text{cm}^{-1}$	

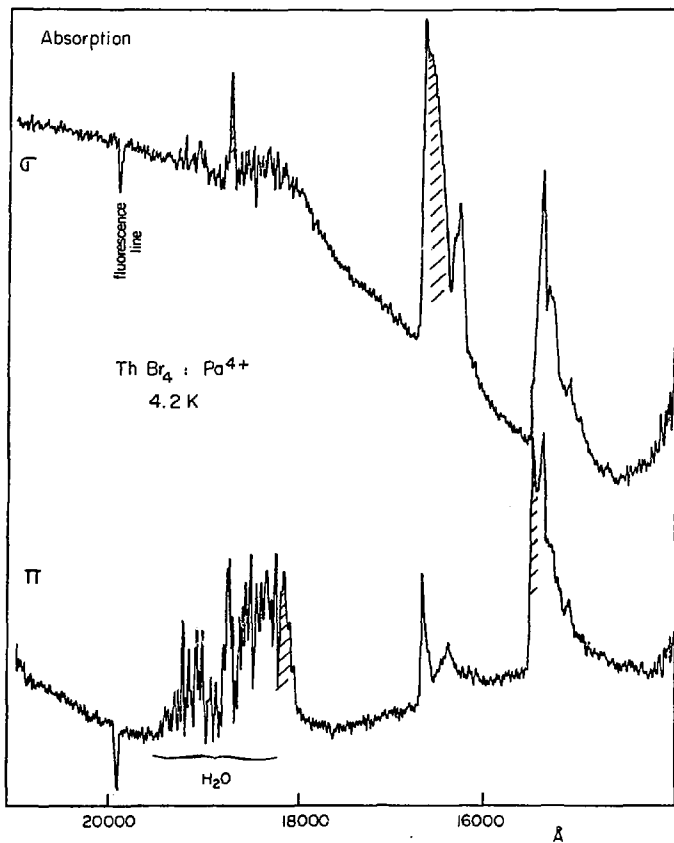


Fig 23. - Spectres d'absorption polarisés de  $\text{Pa}^{4+}$  dans  $\text{ThBr}_4$  à  $4,2 \text{ K}$   
(Krupa et al., 1983 a)

Le calcul théorique des niveaux d'énergie du  $\text{Pr}^{3+}$  a été initié en utilisant les paramètres de champ cristallin obtenus à partir de  $\text{Pr}^{3+} : \text{Li YF}_4$ . Dans le tableau 13 sont consignés les niveaux d'énergie calculés de  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{ThBr}_4$ , en accord avec ceux relevés expérimentalement. Les paramètres utilisés pour ce calcul apparaissent dans le tableau 14 (Conway et al., 1981). La présence de raies dues aux différents sites de compensation de charge rend difficile l'indexation en symétrie  $D_{2d}$  pure et explique la valeur du r.m.s. obtenue.

#### - $\text{Pr}^{3+}$ dans $\text{ThCl}_4$

Une première indexation a été effectuée sur  $\text{Pr}^{3+} : \text{ThCl}_4$  en utilisant la même approche que pour  $\text{Pr}^{3+} : \text{ThBr}_4$ . Les paramètres phénoménologiques utilisés dans le calcul sont donnés dans le tableau 14 (Khan Malek et Krupa, 1983). Actuellement des expériences d'excitation sélective sont en cours sur les deux cristaux pour identifier précisément les sites de compensation de charge et celui de symétrie  $D_{2d}$  compte tenu de la structure modulée. Cette dernière n'introduit qu'une très faible perturbation, les électrons 4 f étant protégés des variations du champ cristallin par les électrons 5 d 6 s.

Des cristaux dopés avec  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  sont disponibles pour de nouvelles investigations.

#### 4.2.3. Etude des ions 5 f

##### - $\text{Pa}^{4+}$ dans $\text{ThBr}_4$ et $\text{ThCl}_4$

Les cristaux utilisés sont dopés avec environ 0,1 % en poids de protactinium introduit lors de la croissance sous forme de  $\text{Pa}_2 \text{O}_5$ .  $\text{Pa}^{4+} : \text{ThBr}_4$  est jaune alors que  $\text{Pa}^{4+} : \text{ThCl}_4$  est vert clair.

Le spectre d'absorption pour les transitions dans la bande f se situe dans le proche infrarouge conformément à la configuration 5  $f^1$  du  $\text{Pa}^{4+}$ . Les cristaux étant optiquement orientés, il a été possible de relever les spectres polarisés  $\sigma$  et  $\pi$  (Foyentin 1983), (Krupa et al., 1983 a) (figure 23). Une étude en fonction de la température a montré la présence d'une bande chaude d'absorption  $D.O = f(T)$  ( $\lambda = 17\ 140 \text{ \AA}$  à 300 K pour  $\text{ThCl}_4 : \text{Pa}^{4+}$  et  $17\ 530 \text{ \AA}$  pour  $\text{ThBr}_4$ ). Il a alors été possible de déterminer l'énergie du premier niveau Stark de l'état fondamental

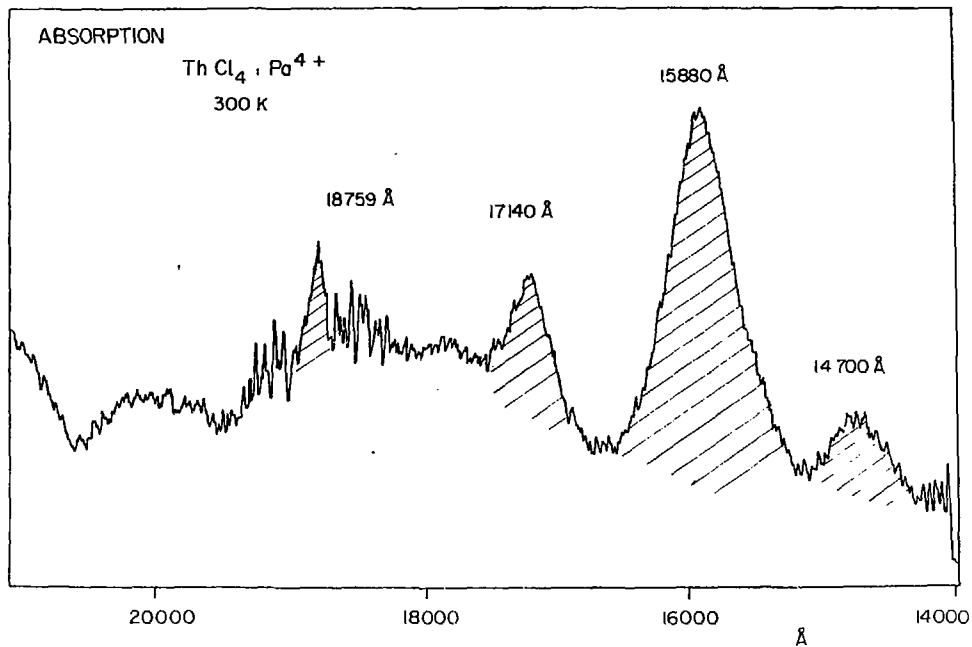


Fig 24a. - Spectres d'absorption de  $\text{Pa}^{4+}$  dans  $\text{ThCl}_4$ , à 300 K  
(Krupa et al., 1982)

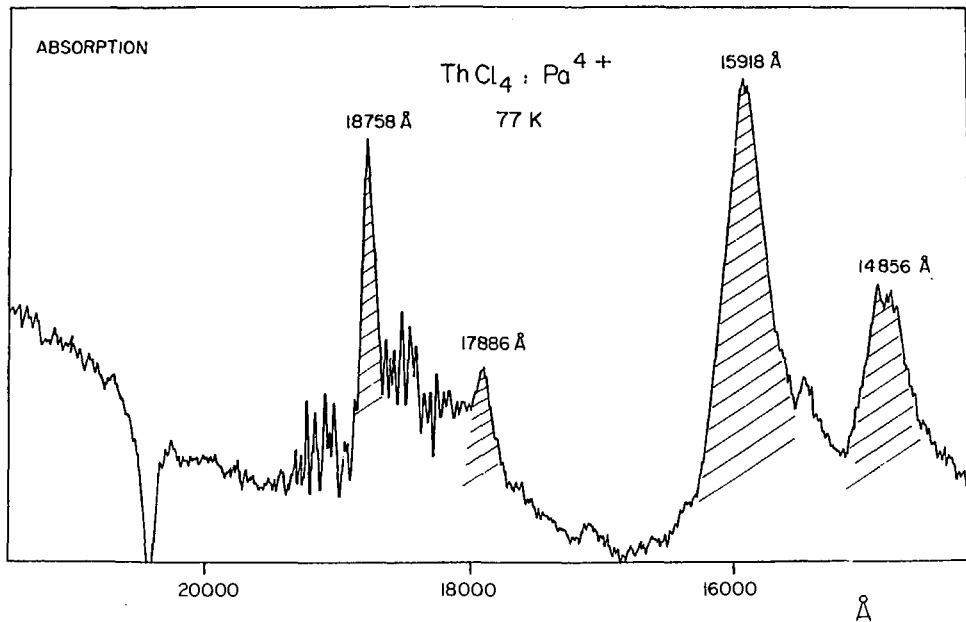


Fig 24b. - Spectres d'absorption de Pa<sup>4+</sup> dans ThCl<sub>4</sub> à 77 K  
(Krupa et al., 1982)



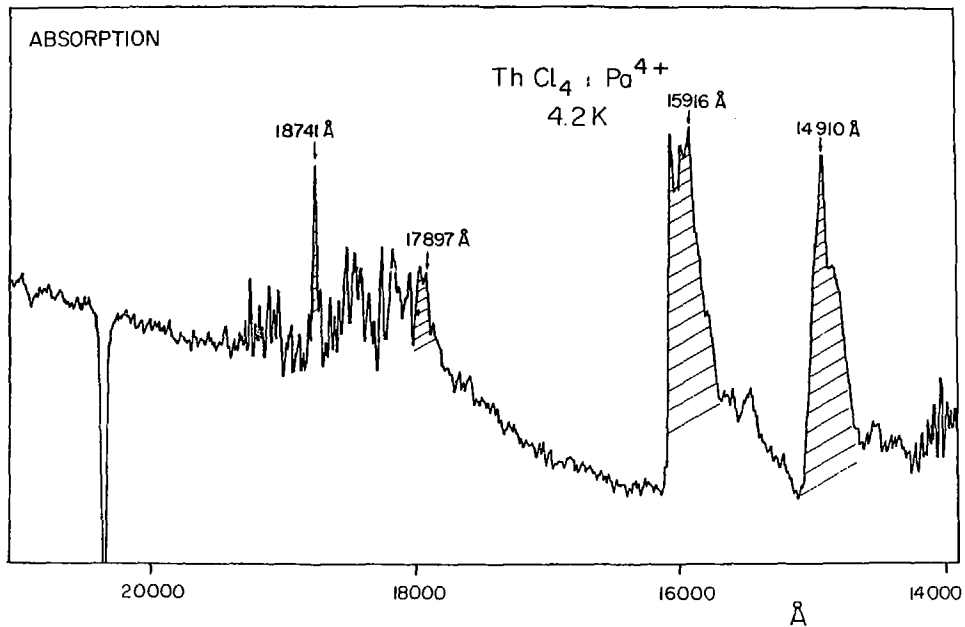


Fig 24c. - Spectres d'absorption de Pa<sup>4+</sup> dans ThCl<sub>4</sub>, à 4,2 K  
(Krupa et al., 1982)

Tableau 15 - Niveaux d'énergie expérimentaux et calculés de Pa<sup>4+</sup> dans ThBr<sub>4</sub> et ThCl<sub>4</sub> (Krupa et al. 1983 a).

L-S state	Pa <sup>4+</sup> :ThCl <sub>4</sub>			Pa <sup>4+</sup> :ThBr <sub>4</sub>		Représentation irréductible
	Obs. (cm <sup>-1</sup> )	Calc. (cm <sup>-1</sup> )	Obs. (cm <sup>-1</sup> )	Calc. (cm <sup>-1</sup> )		
<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>	0	21,8	0	19,9	Γ <sub>8</sub>	
	423	408,8	322	313,9	Γ <sub>7</sub>	
	1260	1252,7	954	940,5	Γ <sub>6</sub>	
<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	5338	5312,4	5344	5324,3	Γ <sub>6</sub>	
	5590	5605,8	5517	5522,6	Γ <sub>7</sub>	
	6286	6291,3	6021	6026,0	Γ <sub>8</sub>	
	6711	6715,1	6458	6464,8	Γ <sub>7</sub>	

Tableau 16 - Paramètres de champ cristallin et de couplage spin-orbite obtenus, après ajustement des données optiques (Krupa et al., 1983 a).

Paramètres	Pa <sup>4+</sup> :ThCl <sub>4</sub> (cm <sup>-1</sup> )	Pa <sup>4+</sup> :ThBr <sub>4</sub> (cm <sup>-1</sup> )
ξ	1524,2 ± 5	1532,8 ± 5
B <sub>0</sub> <sup>2</sup>	-1404,8 ± 50	-1046,5 ± 52
B <sub>0</sub> <sup>4</sup>	1749,4 ± 94	1366,3 ± 138
B <sub>2</sub> <sup>4</sup>	-2440,3 ± 98	-1990,1 ± 102
B <sub>4</sub> <sup>0</sup>	-2404,2 ± 607	-1182,0 ± 541
B <sub>4</sub> <sup>2</sup>	-194,5 ± 267	623,1 ± 174

Tableau 17 - Comparaison des valeurs de g obtenues à partir des données de RPE et optiques (Krupa et al., 1983 a).

data.

	RPE		Optique	
	g <sub>  </sub>	g <sub>⊥</sub>	g <sub>  </sub>	g <sub>⊥</sub>
ThBr <sub>4</sub> : Pa <sup>4+</sup>	1,616	1,616	1,296	1,381
ThCl <sub>4</sub> : Pa <sup>4+</sup>	1,605	1,574	1,249	1,201

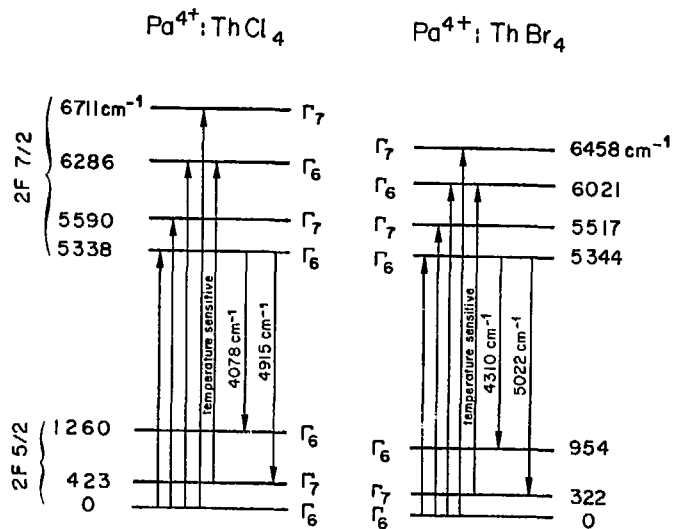


Fig 25 Diagramme des niveaux d'énergie de  $\text{Pa}^{4+}$  dans  $\text{ThBr}_4$  et  $\text{ThCl}_4$  (Krupa et al., 1983 a).

Le comportement similaire des deux cristaux dopés est accentué par la présence d'un spectre respectif d'émission composé de deux raies à 4 310 et 5 022  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{ThBr}_4$  :  $\text{Pa}^{4+}$  et à 4 078 et 4 915  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{ThCl}_4$  :  $\text{Pa}^{4+}$  à 4,2 K. Cette fluorescence est directement induite par les rayonnements d'une lampe à halogène classique et est donc visible sur les spectres d'absorption (figures 23 et 24). C'est la première fois que la fluorescence de l'ion  $\text{Pa}^{4+}$  est reportée ; son intensité varie en fonction de la température et disparaît à environ 100 K pour  $\text{ThBr}_4$  et 110 K pour  $\text{ThCl}_4$ .

A partir de ces résultats expérimentaux, l'énergie des sept doublets de Kramers du  $\text{Pa}^{4+}$  en symétrie  $D_{2d}$  a été déterminée. Le tableau 15 montre la comparaison entre ces valeurs expérimentales et celles calculées à l'aide du meilleur jeu de paramètres retenu (tableau 16), dans lequel la valeur de la constante de couplage spin-orbite est très proche de celle déterminée par Amberger (1981) pour  $\text{PaCl}_4$ . Si l'on compare les paramètres de champ cristallin, les valeurs obtenues sont plus grandes pour l'environnement chlorure que pour l'environnement bromure, en accord avec le rayon ionique de ces anions. Les schémas de niveaux de  $\text{Pa}^{4+}$  dans  $\text{ThBr}_4$  et  $\text{ThCl}_4$  sont représentés sur la figure 25.

Les valeurs de  $g_{\parallel}$  et  $g_{\perp}$  pour l'état fondamental obtenues à partir des expériences RPE sont comparables à celles issues de l'analyse des données optiques (tableau 17).

Il existe dans la littérature peu de résultats concernant l'ion  $\text{Pa}^{4+}$ . L'étude antérieure la plus complète a été publiée par Axe (1960). Elle concerne  $\text{Pa}^{4+}$  dans une symétrie octaédrique qui est celle du site de  $\text{Zr}^{4+}$  dans la matrice de  $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6$ . Plus récemment Amberger (1981) a réexaminé les calculs de champ cristallin concernant la configuration  $5f^1$ .

#### - $\text{U}^{4+}$ dans $\text{ThBr}_4$ et $\text{ThCl}_4$

Parmi les ions actinides tétravalents,  $\text{U}^{4+}$  est l'un des plus étudiés soit dans des cristaux dopés, soit dans des matrices pures. Si l'on se restreint à  $\text{U}^{4+}$  en symétrie  $D_{2d}$ , on trouve deux types d'études : l'une d'entre elles concerne  $\text{UCl}_4$  (Mac Laughlin, 1962), (Hecht et Gruber, 1974 et 1975), la seconde concerne l'étude de  $\text{U}^{4+}$  dans des matrices de silicates (Richman et al., 1967), (Mackey et al., 1975), (Vance et Mackey, 1978). Le désaccord entre ces différentes études était si important que

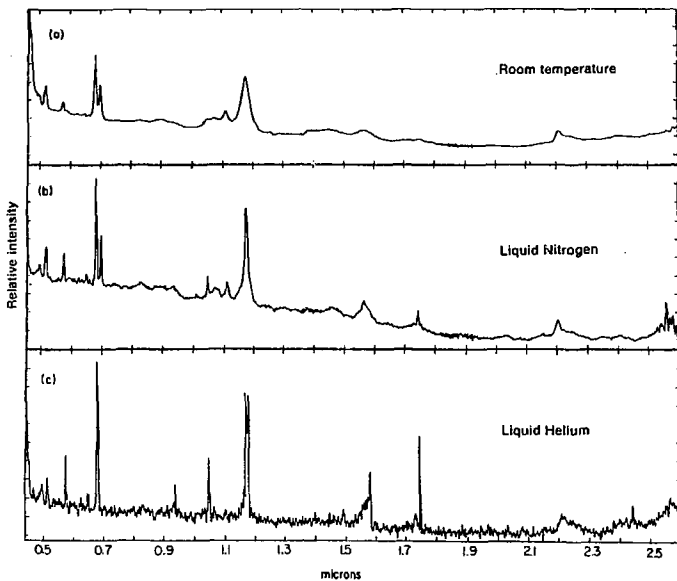


Fig 26. - Spectres d'absorption de  $U^{4+}$  dans  $ThBr_4$ , à différentes températures (Genet et al., 1977 b).

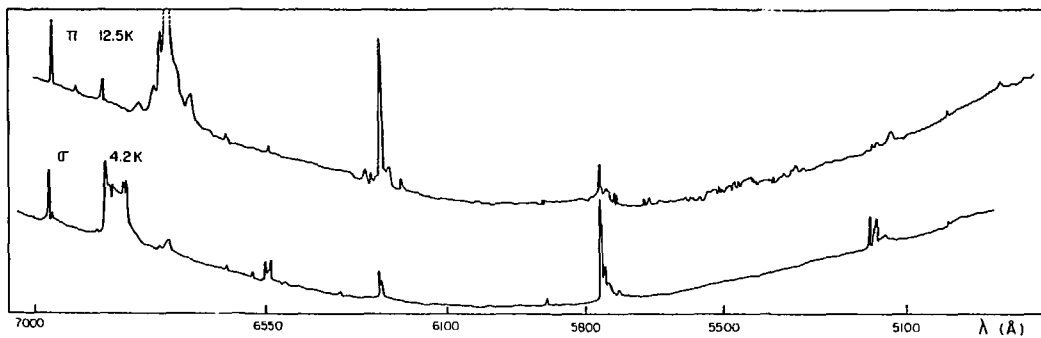


Fig 27. - Spectres d'absorption polarisés de  $U^{4+}$  dans  $ThBr_4$ , pour la région du visible.

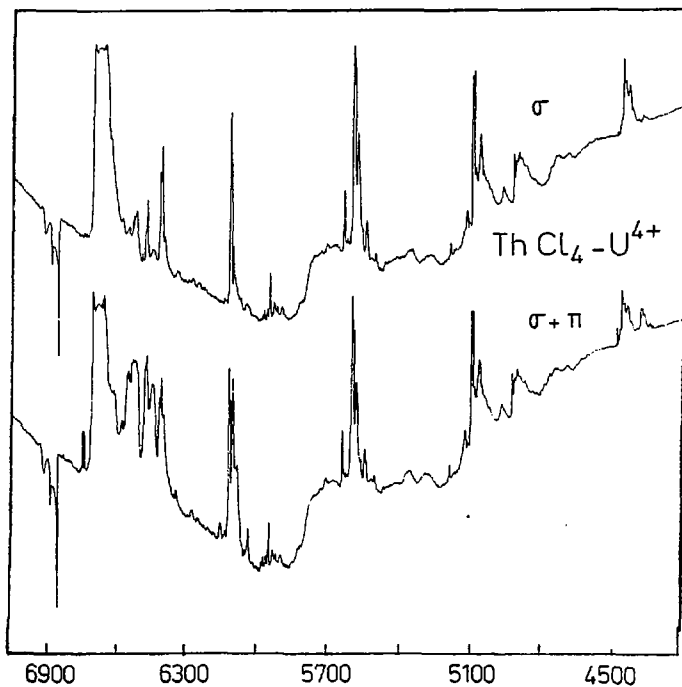


Fig 28. - Spectres d'absorption polarisés de  $U^{4+}$  dans  $ThCl_4$  à 4,2 K pour la région du visible.

Tableau 18 - Spectre d'émission de  $U^{4+}$  dans  $ThBr_4$  à 4,2 K excité par la raie à 3663 Å du mercure (Genet et al., 1977 b).

Exposure times				
15 min			5 h	
Wavelength (Å)	Energy (cm <sup>-1</sup> )	Comments	Wavelength (Å)	Energy (cm <sup>-1</sup> )
5182	19 292	} str br br	5171	19 333
5198	19 233		} str shp wk	
5203	19 214			
5213	19 177	str br		
5222	19 144	shp		
5231	19 111	shid		
5239	19 082	str br		
5270	18 970	wk shp		
5289	18 909	wk br		
			5313	18 817
			5366	18 636
			5372	18 610
5444	18 364	str shp		
5454	18 330	str shp		
			5478	18 250
			5487	18 226
			5509	18 147
			5563	17 971
			5754	17 374
			5760	17 356
			5852	17 083
			5883	16 993
			5934	16 847
5913	16 907	med		
			5957	16 782
			6177	16 185
			6236	16 032
			6360	15 719
6440	15 524	wk shp		
			6454	15 496
			6509	15 359
			6519	15 335
6573	15 210	str br		
6582	15 189	shid		
6587	15 177	} str br br b		
6611	15 122		str br	
6622	15 097	wk br		
			6729	14 857
			6850	14 594
			6387	14 516
			6914	14 459
			6922	14 422
6941	14 403	shp		
6958	14 368	shp		
6965°	14 354	str br br b		
6996	14 290	str shp		
7021	14 239	str br		
	14 223	str shp		
7036	14 209	wk shp		
7068	14 144	str br	7051	14 178



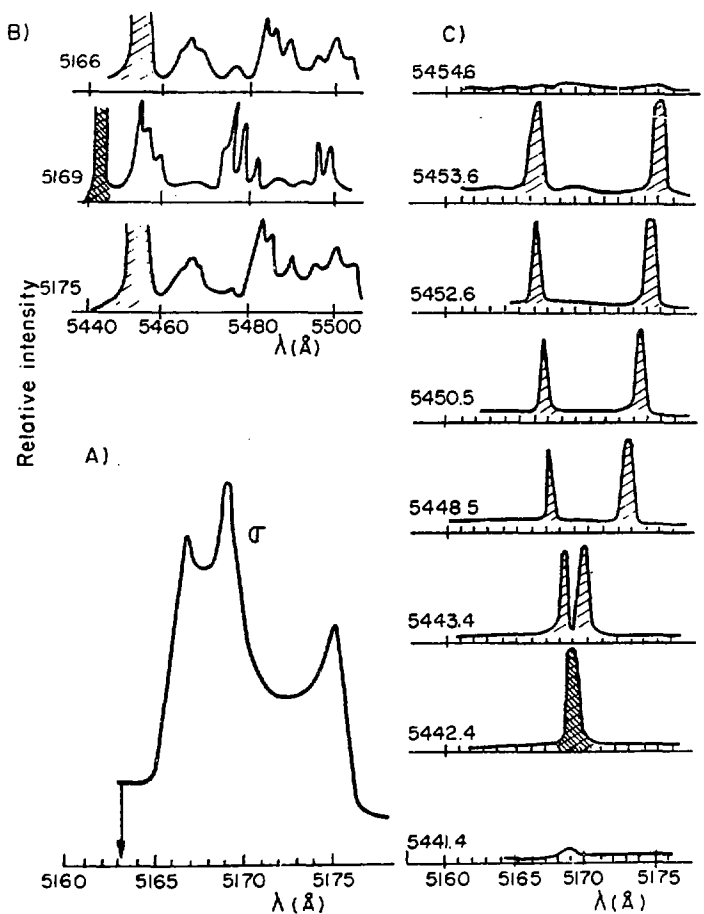


Fig 29. - A) Spectre d'absorption polarisé  $\sigma$  de  $U^{4+}$  dans  $ThBr_4$ .

B) Spectres d'émission de  $U^{4+}$  dans  $ThBr_4$ , après excitation à 5166, 5169 et 5175  $\text{\AA}$ .

C) Spectres d'excitation de  $U^{4+}$  dans  $ThBr_4$ , corrélation entre les raies d'émission et d'excitation (Delamoye et al., 1983 b).

l'on tira parti de notre étude sur  $\text{ThBr}_4$  et  $\text{ThCl}_4$  pour faire une nouvelle indexation des niveaux d'énergie de l'uranium + 4 en symétrie  $D_{2d}$ .  $\text{ThBr}_4 : U^{4+}$  (Genet et al., 1977 b), (Delamoye et al., 1983 a) fut plus étudié que  $\text{ThCl}_4 : U^{4+}$  (Krupa et al., 1983 b) celui-ci nous donnant une facilité permanente de vérifier le modèle théorique développé sur  $\text{ThBr}_4$ . En plus de ces études avec les halogénures de thorium, une réindexation des niveaux d'énergie de  $U^{4+}$  dans  $\text{UCl}_4$  (Khan Malek, 1981) et dans  $\text{ThSiO}_4$  (Khan Malek et Krupa, 1983) a été effectuée à Orsay. Le spectre d'absorption axial de  $\text{ThBr}_4 : U^{4+}$  (spectre  $\alpha$ ) à différentes températures est montré figure 26, tandis que les spectres  $\sigma$  et  $\pi$  sont représentés sur la figure 27. La figure 28 montre pour la région visible des spectres analogues de  $\text{ThCl}_4 : U^{4+}$ .

Le spectre de fluorescence de  $U^{4+}$  fut observé pour la première fois dans ces matrices. L'émission est fortement dépendante de la température et de l'énergie d'excitation. Dans le cas de cristaux de  $\text{ThBr}_4 : U^{4+}$ , la fluorescence de  $U^{4+}$ , à température ambiante, n'est obtenue qu'avec un laser à azote ( $\lambda = 3371 \text{ \AA}$ ). En refroidissant le cristal, la fluorescence est toujours observée avec la raie  $\lambda = 3663 \text{ \AA}$  du mercure. Les résultats obtenus à 4.2 K sont donnés tableau 18. Des raies intenses et faibles sont rapportées en fonction du temps d'exposition (dans ce cas le spectre de fluorescence avait été enregistré sur plaques photographiques pour deux temps d'exposition différents). Il est à noter qu'une excitation à  $\lambda = 2534 \text{ \AA}$  n'induit aucune fluorescence de l'uranium bien que la matrice soit fortement absorbante dans cette région. Des résultats analogues sont obtenus avec  $\text{ThCl}_4 : U^{4+}$ .

Une étude détaillée de la fluorescence de  $U^{4+}$  à l'aide d'expériences d'excitation sélective a montré que la raie d'émission pouvait varier de manière continue avec la longueur d'onde d'excitation (Delamoye et al., 1983 b). Ceci est clairement représenté sur la figure 29 où l'excitation, avec un laser à colorant, de la bande  $\sigma$  allant de  $5165$  à  $5182 \text{ \AA}$  induit une émission continue allant de  $5441 \text{ \AA}$  à  $5453 \text{ \AA}$ . La caractéristique principale est que l'émission à  $5453 \text{ \AA}$  et les excitations à  $5166$  et  $5175 \text{ \AA}$  qui la produisent, sont reliées à des niveaux d'énergie d'un uranium dans une certaine symétrie de site (si l'on suppose qu'il n'y a pas de transfert) tandis que la raie d'absorption à  $5169 \text{ \AA}$  et la raie de fluorescence à  $5441 \text{ \AA}$  sont reliées à des niveaux

Tableau 19 - Valeurs des énergies expérimentales et calculées de  $U^{4+}$  dans  $\text{ThBr}_4$ , en symétrie  $D_{2d}$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) (DeLamoye et al., 1983 a).

$\Gamma$	E calc	E obs	$\Gamma$	E calc	E obs	$\Gamma$	E calc	E obs
4	0	0	5	8506	8513	1	15229	15204
5	109	78	1	8759	-	5	15389	15412
1	148	-	5	8829	-	4	15507	-
3	657	-	4	8959	-	1	15821	-
2	707	-	2	9086	-	4	15867	-
1	864	-	1	9199	9250	5	16052	16003
5	980	943	3	9450	-	3	16667	-
3	3704	-	5	9483	9530	2	17001	16997
5	3863	-	4	10587	-	5	17313	17335
4	3942	-	1	10614	10593	1	19285	19311
1	4025	-	5	10668	10658	5	19344	19341
3	5624	-	3	10773	-	3	19433	-
5	5727	5730	5	10961	-	5	19991	19970
2	5790	-	4	11061	-	4	20023	-
4	6018	-	3	11137	-	2	20027	-
5	6104	-	2	11142	-	5	20387	20382
5	6421	6450	1	11451	-	1	20446	20460
1	6556	-	5	11828	-	3	20827	-
2	6561	-	3	14313	-	4	20938	-
5	8277	8246	4	14358	-	3	21558	-
3	8307	-	1	14392	14368	5	21813	21842
2	8329	-	5	14632	14654	1	22229	22220
4	8390	-	1	14940	14899	4	22306	-
						1	38522	-

Tableau 20 - Valeurs des énergies expérimentales et calculées de  $U^{++}$  dans  $\text{ThBr}_4$  en symétrie  $D_2$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) (Delamoye et al., 1983 a)

$\Gamma$	E calc	E obs
2	0	0
3	73	10
4	166	146
1	171	-
1	657	-
2	727	-
1	881	-
3	994	967
4	1020	1010
1	3707	-
3	3849	-
4	3860	-
2	3943	-
1	4037	-
1	5608	-
4	5707	5726
3	5728	5734
2	5778	-
2	5995	-
4	6054	-
3	6107	-
4	6384	6328
3	6436	-
1	6558	-
2	6561	-
3	8247	8246
4	8262	8248
1	8288	-
2	8307	-

Table 20 (Suite)

$\Gamma$	E calc	E obs
2	8386	-
3	8498	8470
4	8507	8552
1	8779	-
3	8827	-
4	8865	-
2	8961	-
2	9106	-
1	9207	9250
1	9459	9499
4	9499	9530
3	9510	9560
2	10570	-
1	10576	10584
3	10647	10652
4	10669	10656
1	10753	-
3	10882	-
4	11001	-
2	11017	-
1	11097	-
2	11121	-
1	11444	-
3	11830	-
4	11864	-
1	14276	-
2	14329	-
1	14409	14364
4	14601	14612
3	14646	14709
1	14969	14915

Table 20 (Suite)

$\Gamma$	E calc	E obs
1	15211	15207
3	15394	15392
4	15396	15421
2	15591	-
1	15817	-
2	15926	-
4	16047	16003
3	16058	16013
1	16720	-
2	17017	17006
4	17320	17347
3	17356	17368
1	19293	19302
3	19330	19318
4	19382	19352
1	19454	-
4	19913	19942
2	19971	-
3	20086	-
2	20091	-
3	20349	-
4	20449	-
1	20454	20460
1	20871	-
2	20980	-
1	21568	-
4	21728	-
3	21847	21838
1	22225	22220
2	22318	-
1	38680	-

Tableau 21 - Paramètres de  $U^{4+}$  dans  $ThBr_4$  (en symétrie  $D_{2d}$  et  $D_2$ ) après ajustement des données optiques (Delamoye et al., 1983 a).

	$U^{4+} : ThBr_4$	
	$D_{2d}$	$D_2$
$F^2$	$42253 \pm 127$	$42264 \pm 84$
$F^4$	$40458 \pm 489$	$41159 \pm 407$
$F^6$	$25881 \pm 383$	$26018 \pm 237$
$C$	$1783 \pm 7$	$1774 \pm 6$
$a$	$31 \pm 1$	[31]
$B$	$-644 \pm 75$	[-644]
$\gamma$	[1200]	[1200]
$a'$	-	-
$B'$	-	-
$\gamma'$	-	-
$M^0$	[0.99]	[0.99]
$M^2$	[0.55]	[0.55]
$M^4$	[0.38]	[0.38]
$P^2$	[500]	[500]
$P^4$	[500]	[500]
$P^6$	[500]	[500]
$B_0^2$	$-1096 \pm 80$	$-1108 \pm 65$
$B_0^4$	$1316 \pm 146$	$1358 \pm 137$
$B_4^4$	$-2230 \pm 85$	$-2219 \pm 76$
$B_0^6$	$-3170 \pm 379$	$-3458 \pm 267$
$B_4^6$	$686 \pm 246$	$694 \pm 195$
$B_2^2$	-	$-78 \pm 30$
$B_2^4$	-	$318 \pm 122$
$B_2^6$	-	$136 \pm 101$
$B_6^6$	-	$123 \pm 125$
Number of Levels	26	38
*	36	39

d'énergie d'un autre uranium dans une autre symétrie qui est différente de la première. Ces expériences rendent compte d'au moins deux symétries de sites pour  $U^{4+}$ . Ceci a été vérifié sur plusieurs raies d'absorption et de fluorescence et aussi sur des monocristaux de  $ThCl_4 : U^{4+}$ . Les résultats de ces expériences sont directement liés avec la phase incommensurable de  $ThBr_4$  et  $ThCl_4$  à basse température (voir 3.7). Une étude du spectre de fluorescence de  $U^{4+}$  nous permet d'indexer soit en symétrie  $D_{2d}$ , soit en symétrie  $D_2$  la plupart des raies d'absorption et nous a ainsi conduit à réexaminer l'indexation des niveaux d'énergie dans  $ThBr_4 : U^{4+}$  (Delamoye et al, 1983 a). Les valeurs des énergies calculées et observées pour  $D_{2d}$  et  $D_2$  sont respectivement données dans les tableaux 19 et 20. Les paramètres donnant la meilleure indexation possible sont donnés dans le tableau 21. La phase incommensurable de  $ThBr_4$  est responsable de l'apparition d'au moins deux sites principaux ( $D_{2d}$  et  $D_2$ ) comme nous l'avons observé précédemment. Le modèle de structure modulée qui est très bien adapté à la détermination des états d'énergie peut aussi être utilisé pour expliquer les profils de raies vraiment particuliers.

Il a été montré par Delamoye et Currat (1982,b) qu'un niveau d'énergie  $j$  d'un ion  $U^{4+}$  dans le  $l$ -ième site de la structure modulée est donné en fonction de  $\phi_l$ , phase locale définie précédemment (p. 13) par :

$$E_j = E_j^0 + \eta^2(\alpha_j + \beta_j \sin^2 \phi_l) \pm \gamma_j \eta \sin \phi_l$$

où  $\alpha_j$ ,  $\beta_j$ ,  $\gamma_j$  sont des coefficients numériques,  $\gamma_j$  étant zéro pour un état non dégénéré en symétrie  $D_{2d}$  ( $\Gamma_1$  à  $\Gamma_4$ ). Chaque transition entre deux niveaux  $j$  et  $j'$  est reliée à la fréquence  $\nu$  à travers :

$$\nu = E_j - E_{j'}$$

et l'intensité de la transition est reliée à  $\nu$  et  $\phi_l$  par :

$$I_{\nu}^{jj'} \propto \left| \frac{d\nu^{jj'}}{d\phi_l} \right|^{-1}$$



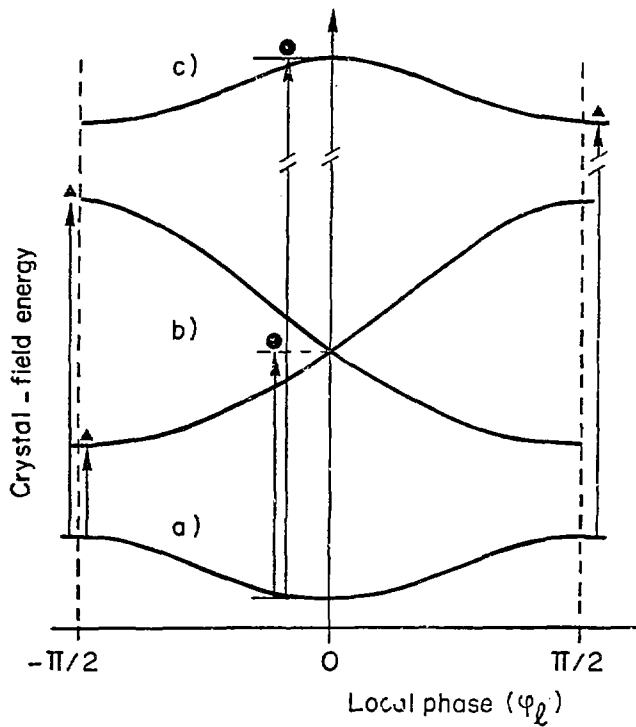


Fig 30. - Variation schématisée des niveaux d'énergie pour un état singlet avec  $\beta > 0$  (a), pour un état doublet avec  $\beta > 0$  (b), et pour un état singlet avec  $\beta < 0$  (c). Les flèches verticales représentent les transitions correspondantes aux singularités de bord. (Les  $\blacktriangle$  et  $\bullet$  sont en liaison avec ceux de la fig 31) (Delamoye et Currat, 1982 b).

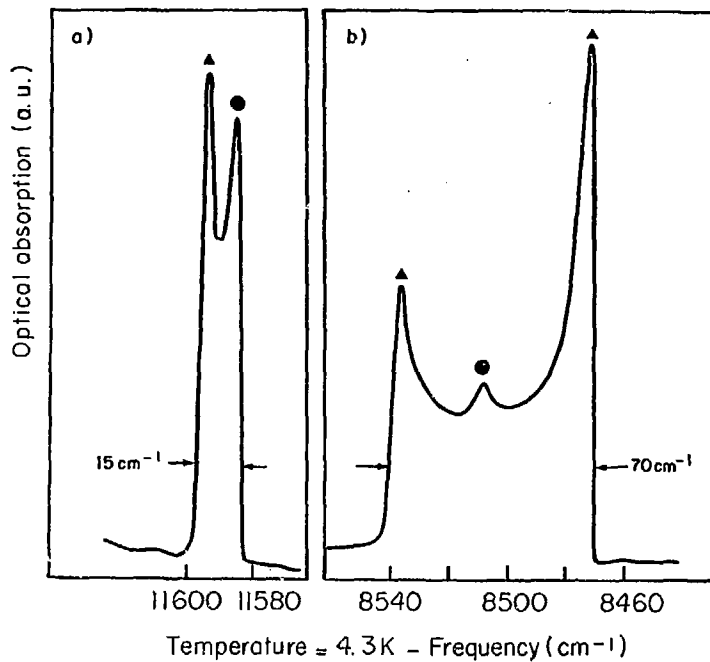


Fig 31. - Spectre d'absorption caractéristique de  $U^{4+}$  dans  $ThBr_4$  à 4,2 K  
 a) polarisation  $\pi$  ; b) polarisation  $\sigma$  (Delamoye et Currat, 1982 b).

c'est à dire que les singularités de bord correspondent à :

$$\frac{dE_{\lambda}^j}{d\phi_{\lambda}} = \frac{dE_{\lambda}^j}{d\phi_{\lambda}}$$

La variation des niveaux d'énergie en fonction de  $\phi_{\lambda}$  est montrée sur la figure 30. Les profils des raies correspondantes sont aussi montrés et le profil théorique est semblable à celui observé pour les raies expérimentales. Certaines d'entre elles sont représentées sur la fig. 31. Comme prévu par le modèle (Delamoye et Currat, 1982 b) les transitions  $\sigma$  sont plus larges que les transitions  $\pi$ . Les deux principales symétries  $D_2$  et  $D_{2d}$  dont nous avons parlées précédemment correspondent respectivement à

$$\phi_{\lambda} = \pm \frac{\pi}{2} \text{ pour } D_2 (\blacktriangle) \text{ et } \phi_{\lambda} = 0 \text{ pour } D_{2d} (\bullet)$$

(voir Fig. 30 et 31).

#### - $U^{4+}$ dans $\alpha$ $ThBr_4$

Nous avons principalement travaillé sur des monocristaux orientés contenant environ 30 ppm d'uranium et de couleur vert clair, et sur la forme  $\alpha$  polycristalline obtenue par traitement thermique à partir d'une forme  $\beta$  concentrée en uranium ( $\approx 0,1$  %). (Gourdji et al., 1983). La forme  $\alpha$  se déduit de la forme  $\beta$  par une rotation de l'ensemble des ions  $Br^-$  d'environ  $45^\circ$  autour de l'axe  $c$ . De ce fait, le site de  $U^{4+}$  passe de  $D_{2d}$  à  $S_4$ .

Cependant en première approximation, on peut supposer que si l'on considère les 8  $Br^-$  les plus proches le site de  $U^{4+}$  reste  $D_{2d}$ . Le calcul des paramètres de champ cristallin peut se traiter dans un premier temps en symétrie  $D_{2d}$ .

La spectroscopie optique de  $U^{4+}$  a été effectuée à 4 K de 4 000 Å à 25 000 Å. Les largeurs exceptionnelles de certaines raies d'absorption concernant la forme  $\beta$  dues à l'incommensurabilité de cette structure à basse température n'apparaissent pas sur les spectres de  $U^{4+}$  dans la forme  $\alpha$  où les raies sont fines et intenses.

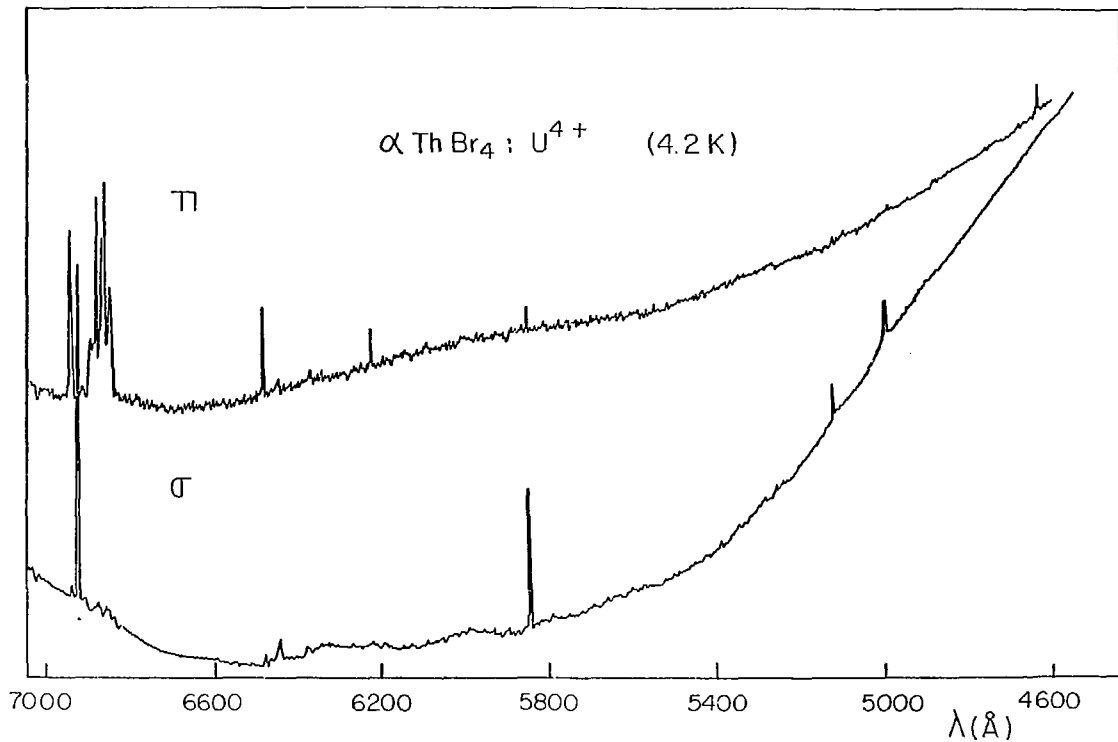


Fig. 32 - Spectre d'absorption polarisé de  $U^{4+}$  dans  $\alpha-ThBr_4$  à 4,2 K.

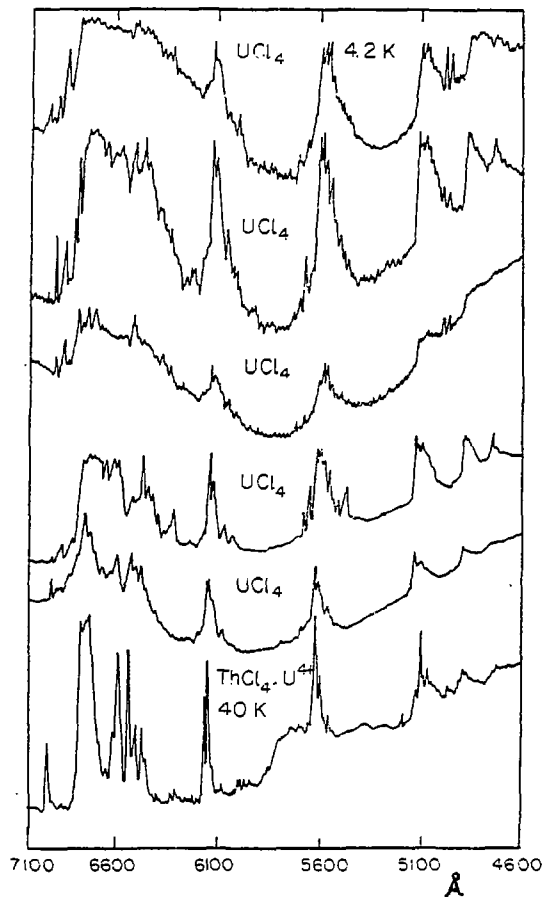


Fig. 33 : Spectres d'absorption de différents échantillons de  $\text{UCl}_4$ , dans le domaine visible à 4,2 K. Comparaison avec le spectre de  $\text{ThCl}_4 \cdot \text{U}^{4+}$  à 40 K.

Tableau 22 - : Paramètres spectroscopiques ( $\text{cm}^{-1}$ ) de  $\text{U}^{4+}$  dans les composés étudiés

a) Paramètres spectroscopiques	$\text{ThCl}_4 \cdot \text{U}^{4+}$	$\text{UCl}_4$
$F^2$	42752 (162)	42561 (235)
$F^4$	39925 (502)	39440 (634)
$F^6$	24519 (479)	24174 (185)
$F^4/F^2$	0,93	0,93
$F^6/F^2$	0,57	0,57
$\zeta$	1808 (8)	1805 (8)
$\alpha$	30,4 (2)	30,9 (7)
$\beta$	-492 (64)	-576 (160)
$\gamma$	(1200)	(1200)
$B^2_0$	-1054 (117)	-903 (151)
$B^4_0$	1146 (200)	766 (220)
$B^4_4$	-2767 (147)	-3091 (185)
$B^6_0$	-213 (404)	-1619 (482)
$B^6_4$	-312 (227)	-308 (260)
nombre de niveaux	25	26
s. q. m.	46	60

a) Nous avons utilisé les mêmes valeurs utilisées de  $M^k$  et  $P^k$  que celles dans  $\text{ThBr}_4 \cdot \text{U}^{4+}$  :  $M^0 = 0,99$  ;  $M^2 = 0,55$  ;  $M^4 = 0,38$  ;  $P^2 = P^4 = P^6 = 500$ . Comme pour  $\gamma$ , ces valeurs ont été maintenues constantes.

D'autre part, ces spectres d'absorption présentent de nombreuses fluorescences tout à fait inexistantes dans la forme  $\beta$ . Jusqu'à maintenant, les niveaux électroniques de  $U^{4+}$  dans la forme  $\alpha$  ont été répertoriés d'après les spectres polarisés (Fig. 32). Un calcul des paramètres de champ cristallin en symétrie  $D_{2d}$  ou  $S_4$  sera tenté de façon à pouvoir les comparer avec ceux établis pour la forme  $\beta$  en symétrie  $D_{2d}$ .

- UCl<sub>4</sub>

Des monocristaux de  $UCl_4$  ont été produits par la méthode de Bridgman. La structure de ce composé est la même que celle de  $ThCl_4$  et  $ThBr_4$  à haute température : quadratique de groupe d'espace  $I_{41}/amd$ . Le groupe ponctuel de symétrie de l'ion  $U^{4+}$  est  $D_{2d}$  et on a montré par résonance quadripolaire nucléaire que le cristal ne subit pas de transition de phase contrairement à  $ThCl_4$  et  $ThBr_4$ . Après avoir poli des cristaux collés sur des plaquettes de silice, nous avons pu relever les spectres d'absorption optique de ce composé. Malheureusement, nous n'avons pas pu encore obtenir des spectres polarisés. Les spectres présentent de grandes similitudes avec ceux de  $U^{4+}$  dans  $ThCl_4$  et dans  $ThBr_4$  (Fig. 30), bien que les bandes soient beaucoup plus larges.

Dans un premier temps, nous avons pu assigner différentes transitions entre niveaux cristallins, par comparaison avec ce qui avait déjà été fait sur  $ThBr_4 - U^{4+}$ , et les premiers calculs ont permis de déterminer les paramètres spectroscopiques usuels (paramètres de Slater, couplage spin orbite, champ cristallin) - voir tableau 22.

Des études sur  $UCl_4$  avaient déjà été entreprises, mais les résultats obtenus en spectroscopie optique (Mac Laughlin, 1962) - (Hecht et Gruber, 1974-75) ne permettaient pas de reproduire correctement les données de susceptibilité magnétique déterminée par l'expérience (Gruber et Hecht, 1974-75 ; Mulak, Zolnierok, 1976). De plus, les études précédentes ont été faites sur poudre. Or, les données optiques les plus récentes (C. Khan Malek, 1981) prévoient un niveau fondamental non dégénéré  $\Gamma_4$ , donc non magnétique avec un premier niveau excité également non magnétique  $\Gamma_1$  puis un niveau dégénéré paramagnétique  $\Gamma_5$ , les deux niveaux  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_5$  étant très proches et à environ  $120 \text{ cm}^{-1}$  du niveau fondamental. Cette disposition des trois niveaux les plus bas laissent prévoir une susceptibilité magnétique très anisotrope pour  $UCl_4$  avec une susceptibilité

Tableau 23 - Forces d'oscillateur expérimentales et calculées pour  $U^{4+}$   
dans  $\text{ThBr}_4$  (Auzel et al., 1982).

Level assignment	Energy region ( $\text{cm}^{-1}$ )	Center of band energy ( $\text{cm}^{-1}$ )	$f \times 10^4$	
			exp.	cal.
			Cryst.	Cryst.
$^3F_3, ^3F_4$	7810-10100	8547	2.80	2.84
$^3H_6$	10100-13330	1111	1.05	0.83
$^3P_0, ^1D_2, ^1G_4$	13330-16500	14724	2.95	2.87
$^3P_1$	16500-18700	17391	0.99	1.47
$^1I_6$	18700-22200	19342	2.84	2.64
$^3P_2$	22200-25000			0.06
$^1S_0$				0.095
rms deviation $\times 10^4$				0.40

$$T_\lambda (\times 10^{18} \text{ s}^{-1}) ; T_2 = 5.6 ; T_4 = 2.2 ; T_6 \approx 0.$$



$\chi_{//}$  (axe c parallèle au champ magnétique) beaucoup plus grande que dans le plan perpendiculaire  $\chi_{\perp}$ , effet qui n'est que très difficilement observable sur poudre à cause des effets de réorientation. Donc les susceptibilités magnétiques  $\chi_{//}$  et  $\chi_{\perp}$  ont été mesurées avec un monocristal de  $UCl_4$  au Lawrence Berkeley Laboratory (Gamp, et al., 1983). Ces expériences ont permis de prévoir un niveau magnétique à  $110 \text{ cm}^{-1}$ . Si on prend en compte ce niveau et les 17 niveaux observés en spectroscopie optique, l'affinement des calculs avec comme paramètres initiaux les paramètres trouvés par la spectroscopie optique conduit à des valeurs de paramètres légèrement différentes qui reproduisent de façon satisfaisante les données optiques et reproduisent beaucoup mieux que les études précédentes les susceptibilités magnétiques  $\chi_{//}$  et  $\chi_{\perp}$  observées.

#### 4.3. Forces d'oscillateur et phénomène de up conversion de $U^{4+}$ dans $ThBr_4$

Les forces d'oscillateur de  $U^{4+}$  des  $ThBr_4$  ont été mesurées par intégration graphique du spectre d'absorption à température ambiante entre 4 500 à 13 000 Å (Auzel et al., 1982). Les paramètres ont été déterminés suivant la théorie de Judd-Ofelt en même temps que les forces d'oscillateur. Les valeurs calculées sont comparées aux valeurs expérimentales dans le tableau 23. On remarque que pour  $U^{4+}$ , elles sont de l'ordre de  $10^{-4}$  (environ cent fois plus importantes que dans les terres rares ( $f \sim 10^{-6}$  pour  $Pr^{3+}$ ) (Peacock, 1975).

Récemment, nous avons découvert (Genet et al., 1981) qu'une excitation infrarouge avec  $\lambda > 8\ 200$  Å sur des cristaux de  $ThBr_4$  et  $ThCl_4$  dopés avec  $U^{4+}$  donnait une forte émission dans le rouge.

Cette fluorescence anti-Stockes, bien connue pour les éléments 4 f (Auzel, 1966 a,b), est appelée up-conversion (Auzel, 1973). Ces matrices ont permis d'observer cet effet pour la première fois sur des ions actinides. La variation de l'intensité de l'émission rouge en fonction de l'excitation infrarouge est quadratique, ce qui indique que l'excitation est obtenue grâce à un processus à deux photons. D'autre part, l'émission rouge suit une loi linéaire avec la concentration en  $U^{4+}$  dans le domaine de concentration 0.006 % - 0.05 % en poids (S. Hubert et al., 1984). De ces résultats, on peut déduire que l'addition de 2 photons a lieu sur un seul ion uranium. Grâce à un système à double faisceau, nous avons montré que l'émission rouge provenant du niveau  $^3P_0$  de l'uranium est obtenue par l'addition de photons à  $0,95 \mu\text{m}$  ( $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ ) et  $1,17 \mu\text{m}$  ( $^3H_4 \rightarrow ^3F_3$ ).

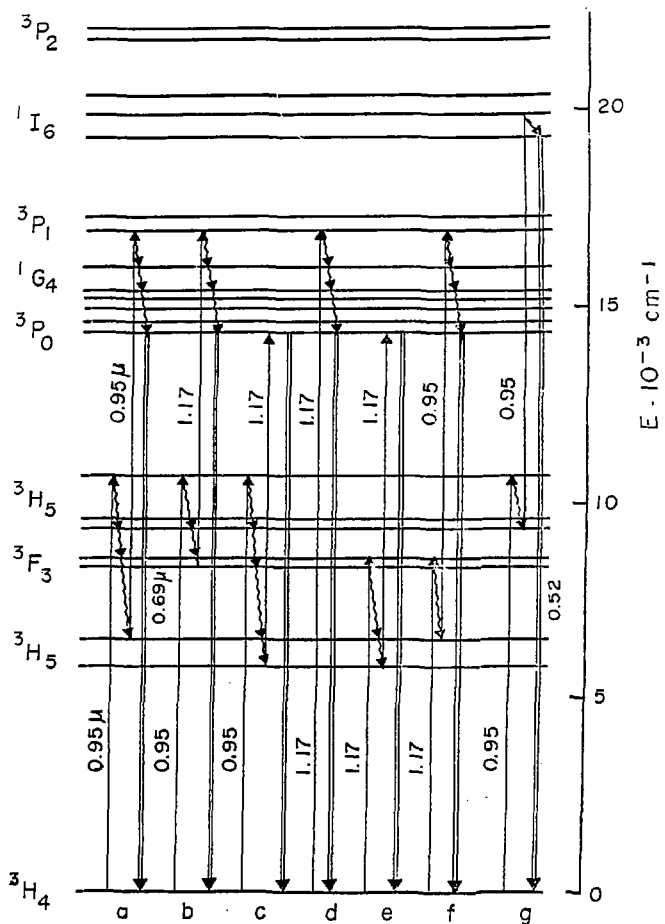


Fig. 34 - Différentes routes d'excitation pour obtenir l'émission dans le rouge.

Un schéma de niveau de l'uranium dans  $\text{ThBr}_4$  (Fig. 34) permet de prévoir les différentes routes possibles telle que l'addition de 2 photons de même énergie  $2 \times 0,95 \mu\text{m}$  ou  $2 \times 1,17 \mu\text{m}$  ou 2 photons d'énergie différente  $0,95 + 1,17 \mu\text{m}$ . Les valeurs importantes des forces d'oscillateur à  $0,95 \mu\text{m}$  ( $10^{-4}$ ) ainsi que du rendement quantique de  ${}^3\text{P}_0$  calculé à  $\eta = 0,74$  peuvent expliquer l'existence d'une absorption successive même observable dans un cristal pur  $\text{ThBr}_4$  contenant seulement quelques ppm d'uranium. En refroidissant le cristal en-dessous de la température de transition de phase, une faible fluorescence verte apparaît vers  $\lambda \sim 0,52 \mu\text{m}$  (Hubert et al, 1985 b). Le fait que ce phénomène de up-conversion ait été observé également avec  $\text{Np}^{4+}$  ( $5f^3$ ) dans les deux matrices  $\text{ThBr}_4$  et  $\text{ThCl}_4$  permet de penser que le processus de up-conversion bien connu pour les ions 4 f peut être aussi familier dans la série des ions 5 f.

## 5. CONCLUSIONS

De la physique de l'état solide à la spectroscopie optique des éléments 5 f, nous avons décrit en détail comment  $\text{ThBr}_4$  et  $\text{ThCl}_4$  jouent un rôle important dans la recherche fondamentale et appliquée. Les applications possibles sont basées sur les propriétés de scintillateur de ces cristaux tandis que l'aspect fondamental est relié à leurs structures incommensurables. La faible perturbation due à la variation de position des atomes de brome a des conséquences optiques sur l'absorption et l'émission des ions actinides étudiés ( $\text{Pa}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{Np}^{4+}$ ) : i sont interprétées en fonction des paramètres de la structure modulée déterminés par diffusion élastique et inélastique de neutrons. Le modèle structural proposé montre, pour la première fois, comment les propriétés optiques des ions sont influencées par le déplacement sinusoïdal des atomes de brome, conduisant à un continuum d'énergie dans l'absorption et réduisant la symétrie de site de  $D_{2d}$  à  $D_2$ . Bien que ce travail qui dura plusieurs années fut uniquement concentré sur ces deux cristaux, nous pensons que tout n'a pas été fait. Des mesures de chaleur spécifique, de photoconductivité, et des mesures de constante diélectrique devraient être particulièrement intéressantes.

## REMERCIEMENTS

Nous voudrions remercier bien sincèrement les collègues du groupe de Radiochimie de l'IPN d'Orsay qui ont participé activement, souvent pendant plusieurs années, au développement de ces recherches sur  $\text{ThBr}_4$  et  $\text{ThCl}_4$ ; il s'agit plus spécialement de : R. Carlier, M. Foyentin, M. Hussonnois, M.P. Lahalle F. Mentz, et pour leur assistance technique : L. Brillard et G. Lefèvre.

Nous tenons également à remercier Messieurs les Professeurs G. Bouissières et R. Guillaumont pour leurs encouragements et leur aide permanente à soutenir ce domaine de recherche.

Enfin, nous voudrions mentionner qu'une partie importante de ce travail n'aurait pas été possible sans la participation de chercheurs appartenant à plusieurs laboratoires français et principalement : F. Auzel du CNET (Bagneux). R. Currat et L. Bernard de l'ILL (Grenoble), R. de Kouchkovsky du CEA (Saclay), J. Emery et J-C Fayet de l'université du Mans, L. Guibé de l'I.E.F. (Orsay), S. Lefrant de l'Université de Nantes. Certains laboratoires étrangers ont aussi intensivement participé à ce travail. Nous voudrions spécialement remercier J. Conway et N. Edelstein du LBL (Berkeley, Californie) et K. Rajnak de Kalamazoo (Michigan). Finalement, nous remercions Aline Aben-Danan d'avoir tapé ce manuscrit.

\*\*\*\*\*

## Bibliographie

- Allen, G.C., 1983, communication personnelle
- Amberger, H.D., W. Grape, E. Stumpp, 1981, Actinides 1981 .
- Auzel, F., 1966 a, C.R. Acad. Sc. Paris, 262, série B, 1016.
- Auzel, F., 1966 b, C.R. Acad. Sc. Paris, 263, série B, 819.
- Auzel, F., 1973, Proc. IEEE, 61, 758.
- Auzel, F., S. Hubert, P. Delamoye, 1982, J. of Luminescence, 26, 251.
- Axe, J.D., 1960, Ph.D. Thesis, UCRL 9293 .
- Bernard, L., R. Currat, P. Delamoye, C.M.E. Zeyen, S. Hubert, R. de Kouchkovsky, 1983, J. Phys. C : solid State Phys. 16, 433.
- Berzelius, J.J., 1829, Pogg. Ann., 16, 385 .
- Brown, D., 1968, Halides of Lanthanides and Actinides (J. Wiley) p. 190 .
- Brown, D., T.L. Hall, P.T. Moseley, 1973, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 6, 686.
- Blinic, R., I.P. Aleksandrova, A.S. Chaves, F. Milia, V. Rutar, J. Selinger, B. Topic, S. Zimmer, 1982, J. Phys. C : Solid State Phys. 15, 547.
- Carlier, R., M. Genet, 1972, Radiochimica Acta 18, 16 .
- Carlier, R., M. Genet, 1975, C.R. Acad. Sc. Paris, 281, C, 671 .
- Carlier, R., J.C. Krupa, M. Hussonnois, M. Genet, R. Guillaumont, 1977, Nucl. Inst. Meth. 143, 613.
- Carter, J.C., 1975, Ph. D. Thesis Warwick Univ. (G.B.).
- Conway J.G., J.C. Krupa, P. Delamoye, M. Genet, J. Chem. Phys. 74(2), 1981
- Currat, R. 1981, J. de Phys., Colloque C6, 12, 42, 695.
- De Kouchkovsky, R., M.F. Le Cloarec, P. Delamoye, 1981, Mat. Rcs. Bull. 16, 1421.
- Delamoye, P., S. Hubert, S. Lefrant, 1982a, in Proc. International Conference on Raman Spectroscopy, Bordeaux, France, 1982, Eds. J. Lascombe and P.V. Huang, John Wiley, New York.
- Delamoye, P., R; Currat, 1982b, J. Phys. Letters, 43, L 655.
- Delamoye, P., K. Rajnak, M. Genet, N. Edelstein, 1983a, Phys. Rev. B, 28, 9, 4923 .
- Delamoye, P., J.C Krupa, J.G. Conway, N. Edelstein, 1985b, Phys. Rev. B, 28, 9, 4913.
- D'Eye, R.W.M., 1950, K. Chem. Soc. 2764

- Elson, R.E., S. Fried, P. Sellers, W.H. Zachariasen, 1950, J. Am. Chem Soc. 72, 5791.
- Emery, J., S. Hubert, J.C. Fayet, 1984 J. Physique Lett. 45, L 693.
- Foyentin, M., 1983, Thèse 3ème cycle, Orsay, France.
- Freund, A., J. Schneider, 1972, J. Crystal Growth, 13, 247.
- Gamp, E., N. Edelstein, C. Khan Malek, S. Hubert, M. Genet, 1983 J. Chem. Phys. 79, 2023.
- Genet, M., G. Goby, M. Hussonnois, J.C. Krupa, R. Guillaumont, 1975, Radiochem. Radioanal. Letters, 23, 19.
- Genet, M., M. Hussonnois, J.C. Krupa, R. Guillaumont, R. Carlier, 1976a, J. Luminescence, 12/13, 953.
- Genet, M., G. Goby, M. Hussonnois, J.C. Krupa, R. Guillaumont, 1976b, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 12, 179.
- Genet, M., M. Hussonnois, J.C. Krupa, R. Guillaumont, 1977a, Radiochem, Radioanal. Letters, 28, 251.
- Genet, M., P. Delamoye, N. Edelstein, J. Conway, 1977b, J. Chem. Phys. 67, 4 1620.
- Genet, M., S. Hubert, F. Auzel, 1981, C.R. Acad. Sc. Paris, 293, Série II, 267.
- Gourdji, M., A. Peneau, M. Genet, L. Guibé, 1983, J. of mol. Struct. 111, 27.
- Gruber J.B., H.G. Hecht, 1974 J. Chem. Phys 60, 1352.
- Gruber J.B., H.G. Hecht, 1975 J. Chem. Phys. 62, 311.
- Hecht, H.G., J.B. Gruber, 1974, J. Chem. Phys. 60, 4872.
- Hecht, H.G., J.B. Gruber, 1975, J. Chem. Phys. 63, 2773
- Hubert, S., P. Delamoye, S. Lefrant, M. Lepostollec, M. Hussonnois, 1981, J. Solid State Phys. 56, 36.
- Hubert, S., J. Emery, J.J. Rousseau, J.C. Fayet, 1982a J. Phys. Lettres 43, L 815
- Hubert, S., J.C. Krupa, N. Edelstein, E. Gamp, 1982b, 12e journées des Actinides, Mai 1982, Orsay.
- Hubert, S., S. Chong Li, M. Genet, F. Auzel, 1984, J. of Luminescence 31, 219
- Hubert, S., J. Emery, N. Edelstein, J.C. Fayet, 1985a Solid State communication 54, 1085.
- Hubert, S., S. Chong Li, M. Genet, F. Auzel, 1985b accepted in J. of Solid State Chem.

- Hussonnois, M., J.C. Krupa, M. Genet, R. Guillaumont, 1977, Mat. Res. Bull. 12, 643.
- Hussonnois M., 1980, communication personnelle
- Hussonnois, M., J.C. Krupa, M. Genet, L. Brillard, R. Carlier, 1981, J. Cryst. Growth 51, 11.
- Khan Malek , C., 1981, Thèse 3ème cycle, Orsay, France.
- Khan Malek, C., A. Peneau, L. Guibé, P. Delamoye, M. Hussonnois, 1982, J. of Molecular Struct. 83, 201.
- Khan Malek, C., J.C Krupa, 1983, communication personnelle
- Krupa, J.C., M. Hussonnois, M. Genet, 1976, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 12, 571.
- Krupa, J.C., M. Genet, M. Hussonnois, R. Guillaumont, 1978, Nucl. Inst. Meth. 151, 405.
- Krupa, J.C., M. Hussonnois, M. Genet, R. Guillaumont, 1982, J. Chem. Phys. 77, 154.
- Krupa, J.C., S. Hubert, M. Foyentin, E. Gamp, N. Edelstein, 1983a J. Chem. Phys. 78, 2175.
- Krupa, J.C., C. Khan Malek, 1983b, 13èmes Journées des Actinides, Avril 1983, Elat, Israël.
- Kovalev, O.V., Irreducible Representations of Space Groups, 1964 (Gordon and Breach, New York).
- Kravenchko, E.A., O.M. Ionova, E.G. II'in, 1975, Russ. J. Inorg. Chem 20, 1416.
- Laughlin, Mac R., 1962, J. Chem. Phys. 36, 2699.
- Mackey, D.J., W.A Runciman, E.R. Vance, 1975, Phys. Rev. B, 11, 211.
- Mason, J.T., M.C Jha, P. Chiotti, 1973, J. Less Com. Met. 34, 145.
- Mason, J.T., M.C. Jha, D.M. Bailey, P. Chiotti, 1974, J. Less Com. Met. 35, 331.
- Mentz, F.H., 1979, Thèse 3ème cycle Orsay, France.
- Mooney, R.C.L., 1949, Acta Cryst. 2, 189.
- Mucker, K., G.S. Smith, Q. Johnson, R.E. Elson, 1969, Acta Cryst. B 25, 2362.
- Mulak J., Z. Zolnierek, 1976  
Communication à la 2ème Int. Conf. Elec. Struc. Actinide, Wroclaw, Pologne.

Nilson, L.F., 1882, Ber. 95, 2437.

Pesock, R.D., 1975, Structure and Bonding (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York) 22,83.

Pynn, R., 1979, Nature 281, 453.

Rand, J., 1975, Atomic Energy Review (special issue), 5, 28

Reddock, A.H., 1961, J. Chem. Phys. 35, 1085.

Richman, J., P. Kisliuk, E.Y. Wong, 1967, Phys. Rev. 155, 262.

Scaife, D.E., 1966, Inorg. Chem. 5, 162.

Troost and Ouvrard, 1889, Ann. de Chimie et de Physique, XVII, 227.

Vance, E.R., D.J. Mackey, 1978, Phys. Rev. B 18, 185.