

FR8900173

I.P.N. BP n°1 - 91406 ORSAY

CNRS - IN2P3 - UNIVERSITE PARIS - SUD

institut de physique nucléaire



THESE

IPNO-T-88.02

présentée au Centre d'Orsay - Université de Paris-Sud
par

Eric SIMONT

pour obtenir

le titre de Docteur d'Etat Es-Sciences Physiques

Sujet : Etude comparative de α et β -ThBr₄ : Structure
et luminescence.
Spectroscopie de U⁴⁺ dans α -ThBr₄.

Soutenue le 17 mai 1988

THÈSE

PRÉSENTÉE

AU CENTRE D'ORSAY
UNIVERSITÉ PARIS-SUD

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR D'ÉTAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

E. SIMONI

Sujet : ETUDE COMPARATIVE DE α ET β -ThBr₄ : STRUCTURE ET LUMINESCENCE.
SPECTROSCOPIE DE U⁴⁺ DANS α -ThBr₄

Soutenue le 17 Mai 1988 devant la Commission d'examen

MM. M. GENET

Président.

G. BOULON

M. MAURIN

P. CARO

A. REVCOLEVSCHI

Mme S. HUBERT

} Examineurs.

REMERCIEMENTS

Il est souvent difficile de montrer sa reconnaissance surtout quand le moyen utilisé est un exercice de style englué et figé dans des traditions ancestrales.

Malgré tout, je tiens à témoigner ma plus vive gratitude à Mme S. Hubert qui a pris le risque d'accepter la lourde tâche, ingrate et illusoire qu'est l'initiation à un travail de recherche, et qui a su, par ses conseils judicieux et son dynamisme constant et communicatif, éviter bien des écueils et conduire ainsi ce travail à son terme.

Je remercie tout particulièrement Monsieur M. Genet, sans qui ce sujet n'aurait sans doute pas vu le jour, et qui, malgré des occupations multiples, a pris le temps de suivre avec attention le déroulement de ces recherches.

Je sais gré également à Monsieur R. Guillaumont de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Cette thèse n'a pu évidemment être l'oeuvre que d'une seule personne et une partie importante des résultats présentés n'aurait pas pu être réalisée sans de multiples collaborations. Ainsi de nombreuses personnes ont accepté de perdre un peu de leur temps pour contribuer à l'élaboration de ce travail : Je souhaite adresser mes sincères remerciements en particulier à Mesdames Faucher, Lepostollec, Revauld, Vassal et à Messieurs Bullot, Chermette, Emery, Garcia, Guibé, Goodman, Klein, Moine, Pédrini, Repka, Rivoal.

Que Madame S. Hubert et Messieurs M. Genet, G. Boulon, R. Maurin, P. Caro et A. Revcolevschi trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour avoir pris connaissance de ce travail et accepter de le juger.

Enfin, je ne peux terminer sans remercier également Mesdames M. Lièbe et S. Bouby et Monsieur G. Briegne qui n'ont pas hésité à m'offrir à titres divers leurs services et notamment Mlle F. Letteissier qui, pour la frappe de ce texte, a su déchiffrer avec patience une écriture souvent très énigmatique.

INTRODUCTION

De nombreuses études spectroscopiques ont été réalisées sur les lanthanides introduits comme dopant dans des matrices cristallines pour essayer de comprendre les interactions entre les ions métalliques et leur environnement. Afin de comparer les comportements d'ions isoélectroniques appartenant à une même série de transition, il a été étudié également la spectroscopie d'actinides trivalents dans les matrices LaCl_3 et LaBr_3 (1,2). Une des caractéristiques communes à ces deux séries de transition est la présence d'orbitales f faisant partie de couches saturées du cœur, mais dont les électrons sont optiquement actifs. Les électrons ne participant que très peu à la liaison chimique, il est possible d'étudier de façon comparative l'effet de différents environnements sur un ion de configuration électronique donnée. Ainsi, il est bien connu maintenant que les interactions sont différentes entre élément $4f$ et $5f$ (3). En effet, pour les lanthanides, la répulsion électronique est en moyenne 1,5 fois plus intense et le couplage spin-orbite 2 fois plus faible que pour les actinides. De plus les électrons $5f$ étant plus délocalisés que les électrons $4f$, ils interagissent plus avec le champ cristallin, ce qui conduit à un éclatement plus important des états en niveaux Stark.

Si la spectroscopie des éléments $5f$ trivalents est bien connue, il n'en est pas de même pour les tétravalents car il n'existe que peu de matrices cristallines pouvant accueillir ces ions et possédant des propriétés optiques adéquates :

- inactive optiquement dans le domaine de longueur d'onde étudié
- possédant un site tétravalent pour éviter les problèmes de compensation de charge.

Ainsi, il a été développé au laboratoire, depuis une dizaine d'années, l'étude spectroscopique des ions Pa^{4+} , U^{4+} et Np^{4+} dans $\beta\text{-ThBr}_4$, $\beta\text{-ThCl}_4$ et ThSiO_4 (4, 5, 6, 7). Toutes ces matrices sont quadratiques de groupe d'espace $\text{I}4_1/\text{amd}$ à la température ambiante. De plus $\beta\text{-ThBr}_4$ et $\beta\text{-ThCl}_4$ présentent une structure modulée incommensurable en dessous respectivement de 95 K et 70 K, alors que ThSiO_4 ne semble pas subir de transition de phase à basse température. L'ion tétravalent étudié est supposé se mettre à la place de l'ion Th^{4+} possédant la symétrie ponctuelle D_{2d} à 300 K. Cependant, il restait encore deux domaines importants à étudier.

1) En effet, les matrices $\beta\text{-ThBr}_4$ et $\beta\text{-ThCl}_4$ existent aussi sous une autre forme : forme α basse température de groupe d'espace $\text{I}4_1/\text{a}$ dans laquelle le thorium possède la symétrie S_4 . Il semblait donc intéressant d'entreprendre une étude spectroscopique de U^{4+} dans ces matrices afin de comparer pour des ligands identiques, l'effet d'une petite distorsion de la structure sur la configuration $5f^2$. Pour cela, il a été réalisé des expériences portant sur des mesures d'absorption et d'émission à 4,2 K, ainsi que des mesures de temps de vie.

2) D'autre part, il y a quelques années, F. H. Mentz (8) a montré que les tétrahalogénures de thorium purs, $\beta\text{-ThBr}_4$ et $\beta\text{-ThCl}_4$, sous excitation U. V. fluorescent intensément dans le bleu-violet. Aucune explication satisfaisante avait été proposée à l'époque et l'étude du phénomène méritait d'être approfondie. Plus récemment, il s'est avéré que la forme $\alpha\text{-ThBr}_4$ pure fluoresce également sous excitation U. V. mais dans le rouge. Il a donc été nécessaire d'étudier et d'analyser plus en détail les propriétés optiques de ces matrices pures afin de mieux comprendre les phénomènes de luminescence. Pour cela il a été effectué des mesures d'absorption et d'émission de 4,2 K à 400 K, des expériences de dichroïsme magnétique circulaire de 1,5 K à 4,2 K, des mesures de temps de vie de fluorescence en fonction de la température (de 4,2 K à 400 K) et de photoconductivité à 10 K et à 300 K. Toutes les techniques mises en oeuvre ainsi que les résultats obtenus sont rassemblés dans ce mémoire comme suit :

- 1re partie où est décrit la synthèse et la structure de β et $\alpha\text{-ThBr}_4$ ($\alpha\text{-ThCl}_4$ n'a pas pu être obtenu jusqu'à présent) ainsi que la détermination des modes de

vibration, par spectroscopie Raman et infra-rouge, de la matrice $\alpha\text{-ThBr}_4$, indispensable à l'étude complète des spectres optiques.

- 2ème partie dans laquelle les propriétés de fluorescence de α et $\beta\text{-ThBr}_4$ sont examinées à travers les expériences évoquées ci-dessus et dont les résultats sont confrontés à deux modèles théoriques.

- 3ème partie consacrée à l'étude spectroscopique de U^{4+} dans $\alpha\text{-ThBr}_4$, constituée :

- . de l'analyse des spectres d'absorption et d'émission relevés à 4.2 K ;
- . du calcul des paramètres phénoménologiques de champ cristallin ;
- . de la comparaison de ces résultats avec ceux de U^{4+} dans $\beta\text{-ThBr}_4$.

Pour une plus grande clarté de ce chapitre, les rappels théoriques concernant le champ cristallin sont reportés en annexe à la fin de ce mémoire.

La conclusion tentera de faire un bilan de ce travail en soulignant le problème posé par l'interprétation de la fluorescence intrinsèque d'un solide et en dégageant la contribution apportée à une meilleure connaissance de la structure électronique de U^{4+} , celle-ci étant replacée dans le contexte plus large de l'étude des ions M^{4+} de structure $5f^0$.

REFERENCES

- (1) H. M. CROSSWHITE "Spectroscopie des éléments de transitions et des éléments lourds dans les solides", Colloque C. N. R. S. N°255 (1977).
- (2) C. H. DIEKE, "Spectra and energies levels of rare earth ions in crystals", Wiley N. Y. (1966).
- (3) W. T. CARNALL, H. M. CROSSWHITE, "Optical spectra and electronic structure of actinide ions in compounds and in solution". A. N. C. , (1985).
- (4) Ch. KHAN MALEK, thèse d'état (1985)
- (5) P. DELAMOYE, thèse d'état (1985)
- (6) M. P. LAHALLE, thèse d'université (1986)
- (7) M. FOYENTIN, thèse de 3ème Cycle (1983)
- (8) F. H. MENTZ, thèse de 3ème Cycle (1979)

1ère PARTIE

PROPRIETES PHYSIQUES DES MATRICES PURES α ET β ThBr₄

I SYNTHÈSE ET STRUCTURE

I-1 Structure cristallographique

La première détermination de la structure cristalline de ThBr₄ fut rapportée par D'EYE (1) en 1950 comme étant quadratique de groupe d'espace I4₁/amd (N°141 des tables internationales de cristallographie). Mais ce fut bien plus tard, en 1965, que SCAIFE (2) mit en évidence l'existence de deux structures pour ThBr₄ : une forme haute température β -ThBr₄ et une forme basse température α -ThBr₄ qui fut indexée sur la base d'un système orthorhombique. BROWN et AL (3) en 1973 repriront ces études, mais furent cependant dans l'incapacité de reproduire la forme α -ThBr₄ de basse température, et c'est MASON et al (4) qui confirmèrent l'existence d'une forme α à une température inférieure à 426°C. Cette phase α a une structure quadratique de groupe d'espace I4₁/a (N°88 des tables internationales de cristallographie).

Les deux formes α et β contiennent quatre molécules par maille quadratique et dans ces deux structures chaque atome de thorium est entouré d'un polyèdre de coordination constitué de huit atomes de brome (figure I-1).

Dans le tableau (1-1) sont rassemblées les différentes données structurales concernant les structures α et β . D'après la figure (1.2), il apparaît clairement que la principale différence est l'orientation du polyèdre de coordination. Dans la forme β , les axes des polyèdres sont situés dans le plan (100) de la maille centrée tandis que dans la structure α , ces polyèdres ont subi une rotation d'environ 45° autour de l'axe c et leurs axes se situent ainsi légèrement en dehors des plans (110). L'empilement est donc plus compact et la densité plus élevée dans la forme α (tableau 1-3) et les deux distances Th-Br sont presque équivalentes dans la forme α .

Tableau (1-3)

Paramètres de maille pour le tétrabromure de thorium [4]

Composé	Paramètres de maille (Å)	Densité g.cm ⁻³		Refs.
		calculée	mesurée	
αThBr_4	a = 6.737 b = 13.601	5.94	5.84	[4]
βThBr_4	a = 8.934 b = 7.964	5.76	5.70	[3]

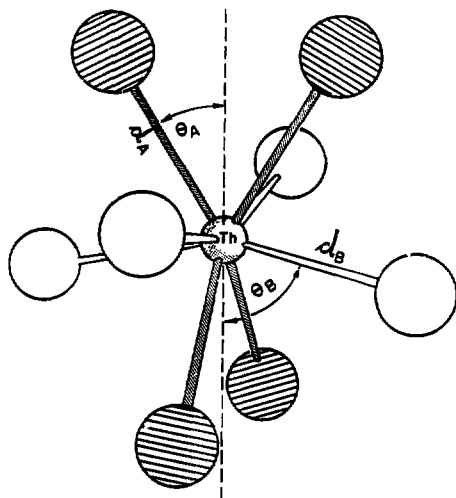
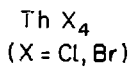


Figure (I-1)

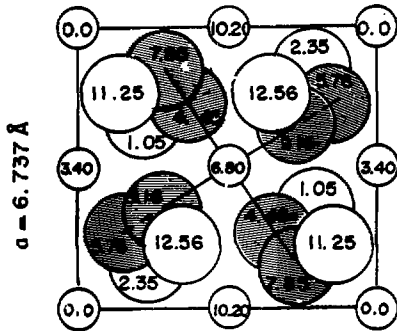
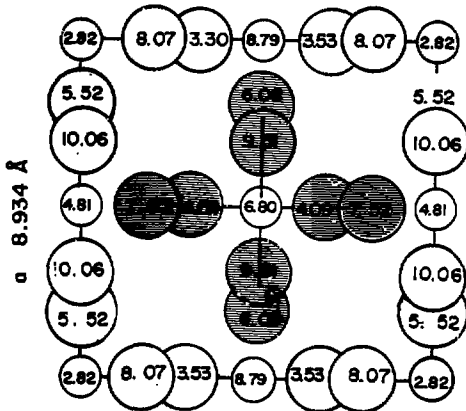
Environnement du thorium dans ThBr_4

Composé	d_A	d_B	d_A/d_B	θ_A	θ_B	Refs.
$\alpha \text{ ThBr}_4$	3.020	2.909	1.038	37.9	69.5	(4)
$\beta \text{ ThBr}_4$	3.120	2.850	1.095	32.8	77.3	(3)

Tableau (I-1)

Figure (1-2)

Projections des structures de ThBr_4 sur un plan (0 0 1). Les atomes d'halogène et de thorium sont représentés par des grands et petits cercles respectivement. Les atomes formant le polyèdre de coordination autour du thorium central sont repérés par des traits hachurés.

(a) $\alpha\text{-ThBr}_4$, $c = 13.601 \text{ \AA}$ (b) $\beta\text{-ThBr}_4$, $c = 7.964 \text{ \AA}$

I-2 Croissance cristalline

Diverses méthodes ont été utilisées pour la synthèse de ThBr_4 (5). Toutefois le produit le plus pur a été obtenu au laboratoire par action directe du thorium métallique (env. 700 g) par des vapeurs de brome à 900°C en système fermé (6). Cette méthode permet d'obtenir une grande quantité de produit pur (env. 900 g). La poudre polycristalline est obtenue sous forme β et est conservée en boîte à gants sèche (teneur en eau de l'ordre de 10 ppm en volume) pour éviter toute hydrolyse.

En ce qui concerne la croissance des monocristaux, la technique employée est la méthode de BRIDGMAN (7) : la poudre polycristalline pure, ou additionnée d'un dopant sous forme de UBr_4 , est scellée sous vide dans des ampoules de silice. L'ampoule est ensuite descendue à la vitesse de 0,5 cm par 24 heures dans un four possédant une partie isotherme dont la température (env. 725°C) est légèrement supérieure à la température de fusion (680°C) et une partie à gradient de température (env. $100^\circ\text{C}/\text{cm}$). Les monocristaux sont obtenus sous forme β , l'identification étant toujours faite par rayons X. Du fait de leur grande hygroscopicité, ils sont clivés et polis en boîte à gants sèche puis conservés dans des ampoules de silice scellées sous environ 100 à 200 mm d'hélium gazeux.

I-3 Polymorphisme de ThBr_4

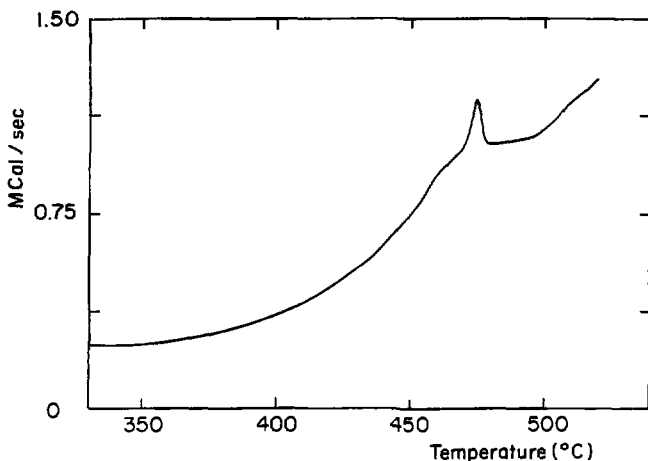
Suivant les conditions de préparation et de traitement thermique, le tétrabromure de thorium se présente à la température ambiante sous deux formes cristallographiques α et β . Cependant, c'est la forme β dite haute température qui est la forme la plus couramment obtenue. Jusqu'à aujourd'hui, toute tentative d'obtention de la forme α - ThBr_4 sous forme monocristalline a été vaine, exceptées les expériences de MASON et al (4) qui ont permis de déterminer la structure de la forme α sur de petits monocristaux. Ceux-ci étaient obtenus par distillations successives à l'aide d'un four à gradient de température. SCAIFE (2) puis MASON (4) ont montré par analyse thermique différentielle sur poudre que la forme α peut être obtenue par refroidissement lent, respectivement à 420°C et $426^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$.

Afin d'étudier les conditions et la cinétique de transformation $\alpha \rightarrow \beta$, des mesures d'analyse thermique différentielle ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Physique des matériaux amorphes (Orsay).

Environ 20 mg de poudre ou de monocristaux de forme α étaient placés dans des capsules d'aluminium soigneusement desséchées et serties en boîte à gants. Le domaine de température balayé étant de 20°C à 600°C, plusieurs vitesses de chauffe ont été utilisées (0,31 deg/min, 1,25 deg/min, 10 deg/min). Ces mesures ont montré que la transformation $\alpha \rightarrow \beta$, obtenue en réchauffant lentement la forme β , présente un pic endothermique à 450°C (valeur extrapolée à vitesse de chauffe nulle), avec une chaleur de réaction de 1 kcal/mole, ce qui est en accord avec SCAIFE et MASON qui ont donné 0,9 kcal/mole. (Dans tous les cas la forme finale obtenue était confirmée par rayons X).

La transformation inverse n'a pas pu être réalisée. Il semble que ce processus ne soit pas réversible contrairement à ce qui était annoncé par SCAIFE. Sur la figure (1-3) est représentée la variation d'enthalpie en fonction de la température pour la transformation $\alpha \rightarrow \beta$, pour une vitesse de chauffe de 1,25 deg/min.

Figure (1.3)



Il a été ainsi confirmé que la forme α est bien la forme basse température obtenue en chauffant de la poudre ou des cristaux de la forme β en dessous de 450°C . Le temps de transformation $\beta \rightarrow \alpha$ peut varier de 24 heures à une semaine suivant la grosseur des cristaux. Cette transformation s'effectue d'autant plus rapidement que les cristaux sont plus petits. Toutefois cette méthode d'obtention présente deux inconvénients : d'une part la surface des cristaux s'altère et devient grisâtre et d'autre part, l'aspect monocristallin est perdu, le produit finalement obtenu devenant polycristallin.

Plusieurs tentatives de croissance cristalline de la forme $\alpha\text{-ThBr}_4$ pure ou dopée avec U^{4+} ont été effectuées soit par sublimation et condensation de ThBr_4 en dessous de 400°C , soit par la méthode de BRIDGMAN avec deux fours juxtaposés verticalement. (le premier possédant le gradient de température décrit précédemment et le deuxième ayant une température fixée à 400°C). La première méthode a permis d'obtenir des monocristaux $\alpha\text{-ThBr}_4$ trop petits pour des études spectroscopiques, tandis que la deuxième méthode n'a pu aboutir qu'à de la poudre polycristalline de forme α .

Toutefois en utilisant la méthode de BRIDGMAN avec les mêmes conditions expérimentales décrites précédemment, il a été possible, une seule fois, d'obtenir un monocristal $\alpha\text{-ThBr}_4$ dopé avec 20 ppm d'uranium. Ce monocristal a servi pour toutes les expériences de spectroscopie optique. Il avait environ une forme parallélépipédique de dimension $10 \times 4 \times 4 \text{ mm}^3$, l'axe cristallographique étant parallèle au plus long côté. La structure a été identifiée par rayons X à température ambiante. Le spectre de diffraction correspond bien à la structure α de la littérature, et est identique à celui réalisé sur le produit obtenu par chauffage de la forme β en dessous de 450°C .

Par ailleurs une étude par résonance quadrupolaire nucléaire (R. Q. N.) du brome a été réalisée sur de la poudre de α et $\beta\text{-ThBr}_4$ à l'Institut d'Electronique Fondamentale (Orsay). Les spectres obtenus à température ambiante confirment bien le polymorphisme de ThBr_4 , la position des deux raies du brome étant différentes pour les composés α et β (8) :

	^{81}Br	^{79}Br
$\alpha\text{-ThBr}_4$	46,15 MHz	53,30 MHz
$\beta\text{-ThBr}_4$	41,05 MHz	49,15 MHz

Comme pour $\beta\text{-ThBr}_4$, la présence de deux raies uniques met aussi en évidence l'existence d'un seul site cristallin dans $\alpha\text{-ThBr}_4$. De plus, l'étude de l'influence de la température sur la fréquence R. Q. N. de ^{81}Br dans $\alpha\text{-ThBr}_4$ a été effectuée entre 10 et 300 K. Contrairement à la forme β (9, 10) la forme α basse température ne présente pas de transition structurale entre 10 K et la température ambiante.

REFERENCES

- (1) R. W. M. D'EYE, *J. Chem. Soc.* (1950) 2764
- (2) M. E. SCAIFE, *Inorg. Chem.* 5(1966) 182
- (3) D. BROWN, T. L. HALL, P. T. MOSELEY,
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 6(1973)686
- (4) J. T. MASON, M. L. JHA, D. M. BAILEY, P. CHIOTTI, *J. less-Com. Met.*
35(1974)331
- (5) D. BROWN, *Halides of lanthanides and actinides* (Wiley, New-York, 1968)
- (6) M. HUSSONNOIS, J. C. KRUPA, M. GENET, L. BRILLARD,
J. Of Crystal Growth 51(1981)11-16
- (7) P. W. BRIDGMAN, *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.* 60(1925)305
- (8) M. GOUROJI, A. PENEAU, M. GENET, L. GUIBE, *J. of mol. struct.*
111(1983)27-30
- (9) J. C. CARTER, *Thèse Ph.D. Université de Warwick (Angleterre)* (1975)
- (10) E. A. KRAVCHENKO, O. M. IVANOVO, E. G. Il'm : *Russ. J. Inorg. Chem.*
20,9,1416 (1975)

II SPECTROSCOPIE VIBRATIONNELLE

La détermination des modes propres de vibration de la matrice $\alpha\text{-ThBr}_4$ est indispensable à l'étude complète des spectres optiques de U^{4+} dans cette matrice où peuvent se produire des interactions électron-phonon.

II-1 Rappels théoriques sur la diffusion Raman et l'absorption infra-rouge lointain

II-1-1 Diffusion Raman (1,2,3,4)

Cette diffusion inélastique correspond à un échange d'énergie et de quantité de mouvement entre un rayonnement électromagnétique et l'échantillon de matière étudiée. Aux fréquences lumineuses visibles, les noyaux ne suivent pas les variations du champ électrique, contrairement aux électrons qui deviennent ainsi des dipôles oscillants à la fréquence de l'onde incidente. Ils réémettent alors, dans toutes les directions, une onde électromagnétique ayant leur fréquence d'oscillations. D'un point de vue classique, si le champ électrique de l'onde incidente est $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_1 t - \vec{k}_1 \cdot \vec{r})$, le rayonnement réémis par les dipôles induits aura un champ électrique proportionnel à $(\vec{P}_0 + \Delta\vec{P})\vec{E}$ où $\Delta\vec{P}$ est la modification de la polarisabilité électronique P_0 par un mode de vibration de vecteur d'onde \vec{q} et de fréquence Ω :

$$\Delta\vec{P} = \Delta\vec{P}_0 \cos(\Omega t - \vec{q} \cdot \vec{r}) \text{ ainsi :}$$

$$(\vec{P}_0 + \Delta\vec{P})\vec{E} = \vec{P}_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_1 t - \vec{k}_1 \cdot \vec{r}) + 1/2 \Delta\vec{P}_0 \vec{E}_0 [\cos[(\omega_1 + \Omega)t - (\vec{k}_1 + \vec{q}) \cdot \vec{r}] + \cos[(\omega_1 - \Omega)t - (\vec{k}_1 - \vec{q}) \cdot \vec{r}]]$$

L'expression de ce dipôle oscillant contient donc un premier terme indiquant l'émission d'un rayonnement sans changement de fréquence ni de vecteur d'onde (effet Rayleigh) et deux termes indiquant l'émission de rayonnement avec changement de fréquence et de vecteur d'onde (effet Raman) de la forme :

$$\vec{E}_d = \vec{E}_d^0 \cos(\omega_d t - \vec{k}_d \cdot \vec{r})$$

$$\text{où} \quad \begin{aligned} \omega_d &= \omega_1 \pm \Omega \\ \vec{k}_d &= \vec{k}_1 \pm \vec{q} \end{aligned}$$

L'onde de basse fréquence $\omega_D = \omega_1 - \Omega$ correspond à la raie Stokes et celle de haute fréquence $\omega_D = \omega_1 + \Omega$ à la raie anti-Stokes.

D'un point de vue quantique ce mécanisme peut être traité en considérant une interaction entre trois particules : un photon incident, un phonon et un photon diffusé. Le cristal absorbe des photons incidents $\hbar\omega_1$ et se trouve ainsi placé dans un état excité virtuel. Le retour à l'état électronique fondamental peut se faire alors par émission d'un photon d'énergie $\hbar\omega_1$ (raie Rayleigh) ou d'un photon d'énergie $\hbar(\omega_1 - \Omega)$ (raie Stokes) avec la création d'un phonon. La raie anti-Stokes correspond à l'annihilation d'un phonon d'énergie $\hbar\Omega$ (figure II-1). Le rapport d'intensité entre la raie anti-Stokes et la raie Stokes étant proportionnel à $\exp(-\hbar\Omega/kT)$, la première est généralement moins intense que la seconde et pratiquement inexistante à basse température. La probabilité de transition entre deux états vibrationnels $|\Psi_V\rangle$ et $|\Psi_{V'}\rangle$ par diffusion Raman est donné par $\langle \Psi_{V'} | \hat{M} | \Psi_V \rangle = [P]E$ ou \hat{M} est l'opérateur moment dipolaire, E le champ électrique de l'onde électromagnétique et $[P]$ le tenseur polarisabilité.

Celle-ci est une fonction des coordonnées normales Q_k associées aux modes de vibrations du cristal:

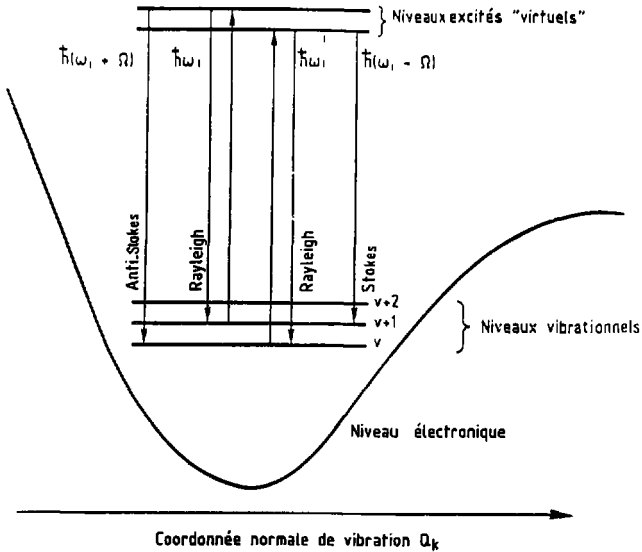
$$P_{ij} = P_{ij}^0 + \left[\frac{\partial P_{ij}}{\partial Q_k} \right]_{Q_k=0} Q_k \quad i, j = x, y, z$$

Un mode de vibration sera donc actif en Raman, si le tenseur "dérivée première de polarisabilité"

$$\left[\frac{\partial P_{ij}}{\partial Q_k} \right]_{Q_k=0} \neq 0$$

qui lui est associé n'est pas nul. La forme de ces tenseurs est donnée par la symétrie du cristal.

Figure (II-1)
Effet Raman au premier ordre



II-1-2 Absorption infra-rouge lointain

Les radiations infra-rouge (I.R.) lointain possédant des énergies voisines de celles des phonons, l'interaction se produit directement entre l'onde électromagnétique incidente et l'onde de vibration. Dans ce cas la probabilité de transition entre deux états vibroniques va dépendre de l'opérateur moment dipolaire électrique qui peut se développer en série de Taylor suivant les puissances des déplacements nucléaires.

Dans la diffusion Raman comme dans l'absorption I.R. jointain, le nombre d'onde des radiations lumineuses est trop petit devant les dimensions de la première zone de Brillouin. La lumière n'interagit donc uniquement qu'avec des phonons de vecteur d'onde nul, c'est à dire avec les modes principaux de vibration du cristal.

II-1-3 Symétrie des vibrations principales de $\alpha\text{-ThBr}_4$.

Si n représente le nombre d'atomes par maille primitive, le nombre de coordonnées normales de vibrations du cristal est $3n$ (modes acoustiques et optiques). Avec l'approximation $q = 0$, un mode acoustique a une fréquence toujours nulle : la maille se déplace en bloc. Il reste donc pour $\alpha\text{-ThBr}_4$, dont la maille primitive contient deux unités formulaires, $(3 \times 10 - 3) = 27$ vibrations principales. Il est donc nécessaire de réduire la représentation réductible Γ correspondant à ces vibrations dans le groupe d'espace de $\alpha\text{-ThBr}_4$: C_{4h}^2 sachant que pour un groupe de symétrie possédant un centre d'inversion i , les modes appartenant aux représentations irréductibles symétriques par rapport à i sont actifs en Raman et ceux appartenant aux représentations irréductibles antisymétriques par rapport à i sont actifs en I.R., la réduction de Γ donne le dénombrement et la symétrie des modes normaux de vibration de $\alpha\text{-ThBr}_4$, résumés dans le tableau suivant :

Vibrations optiques actives en Raman	Vibrations optiques actives en I.R.	Vibrations acoustiques
$3A_g, 4B_g$ $4E_g$	$3A_u, 3E_u$	A_u, E_u

géométrie d'observation des modes en Raman (figure II-2) (5)

A_g : $X(ZZ)Y$ et $Z(YY)X$

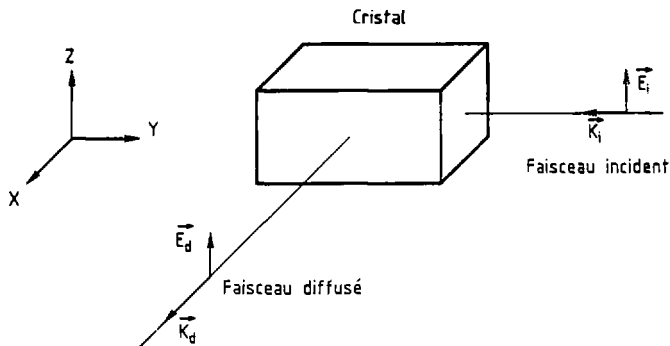
B_g : $Z(YY)X$ et $Z(XY)X$

E_g : $Z(YZ)X$ et $Z(XZ)Y$

Les modes A_U sont observés quand le champ électrique incident E_i est parallèle à l'axe cristallographique d'ordre 4, et les modes E_U lorsque E_i est perpendiculaire à cet axe.

Figure (II-2)

Géométrie de diffusion à 90° : Y(ZZ)X



La notation Y(ZZ)X indique que l'onde incidente dirigée suivant Y est polarisée suivant Z et que l'onde diffusée à 90° dirigée suivant X est polarisée suivant Z.

II-2 Techniques expérimentales

Les expériences de diffusion Raman ont été réalisées au Laboratoire de Spectroscopie Cristalline et Moléculaire (Paris VI). L'appareil utilisé était un spectromètre à double monochromateur Coderg T 800, équipé d'un laser à Argon (Spectra-Physics CW) émettant une radiation de longueur d'onde de 514,5 nm. La polarisation des faisceaux incidents et diffusés a été déterminée à l'aide de film polaroïd. En ce qui concerne les expériences effectuées à 80 K, Le cristal était placé dans un cryostat à azote liquide.

Les expériences d'absorption infra-rouge lointain ont été effectuées au L. A. S. I. R du C. N. R. S. (Thiais). Les mesures ont été réalisées sur un spectromètre Brucker à transformé de Fourier dans le domaine 10 cm^{-1} à 300 cm^{-1} . Le cristal étant beaucoup trop absorbant dans le domaine de longueur d'onde étudié, il a été nécessaire de travailler avec de la poudre cristalline diluée avec de la paraffine placée entre deux disques de TPX ou de KBr. Toutefois il a quand même été possible de réaliser les expériences par réflexion sur le cristal massif.

II-3 Résultats expérimentaux

II-3-1 Diffusion Raman

La difficulté à obtenir des monocristaux suffisamment gros $\alpha\text{-ThBr}_4$ n'a pas permis de travailler sur plusieurs cristaux orientés. Les expériences ont donc été effectuées sur un seul monocristal orienté de dimension $5 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$. La forme α étant très hygroscopique et donc relativement instable, l'état de surface de l'échantillon après polissage n'a pas permis d'observer une polarisation totale. Cette dépolarisation des spectres Raman n'a donc pas rendu évidente l'indexation des raies, d'où la nécessité de comparer les intensités relatives suivant les différentes géométries de diffusion. Les spectres Raman obtenus à température ambiante sont représentés sur la figure (II-3).

Tandis que la théorie des groupes prévoit 11 modes actifs en Raman, les spectres relevés montrent seulement 8 raies. Les trois modes manquants sont probablement soit de faible intensité, soit situés à la même énergie que l'un des autres modes étudiés.

Le tableau (II-1) donne les fréquences vibrationnelles (en cm^{-1}) observées à température ambiante et leur indexation pour $\alpha\text{-ThBr}_4$. La largeur des raies étant restée identique à 80 K, cela n'a pas permis d'observer des raies supplémentaires.

Tableau (II-1)

α -ThBr ₄	Ag *	Bg	Ag *	Bg	Ag	Eg
	83 87	96 105	133	152	162 169	

β -ThBr ₄	38 45	66	82 108 122 135	163	187 194	
	Eg B _{1g}	B _{2g}	Eg Ag Eg B _{2g}	B _{2g}	Eg Ag	

* Fréquences pour lesquelles la symétrie du mode n'a pas pu être attribuée.

II-3-2 Absorption infra-rouge lointain

Le spectre d'absorption (figure II-4), ayant été réalisé sur de la poudre, n'est pas polarisé, ce qui n'a pas permis d'établir la symétrie des modes de vibrations. Dans la région 30 à 200 cm⁻¹, le spectre présente 5 bandes intenses au lieu de 6 prévues par la théorie.

Des expériences de réflexion effectuées sur un cristal orienté n'ont pas permis de trouver la polarisation des modes à cause de la dépolarisation due à l'eau superficielle. L'analyse des spectres obtenus par la méthode Kramers - Kronig a permis de déterminer la sixième bande manquante (51 et 49 cm⁻¹) ainsi que les modes optiques longitudinaux (L.O.) et transversaux (T.O.) des 6 bandes (tableau II-2) (6, 7).

Tableau (II-2)

Energie (cm ⁻¹)		Symétrie *
L.O.	T.O.	
51	49	Au
67	67	Eu
89	87	Eu
126	124	Au
154	146	Au
170	165	Eu

α -ThBr₄

Energie (cm ⁻¹)		Symétrie
L.O.	T.O.	
73	66	Eu
101	97	Eu
	125	A _{2u}
	155	A _{2u}
180	160	Eu

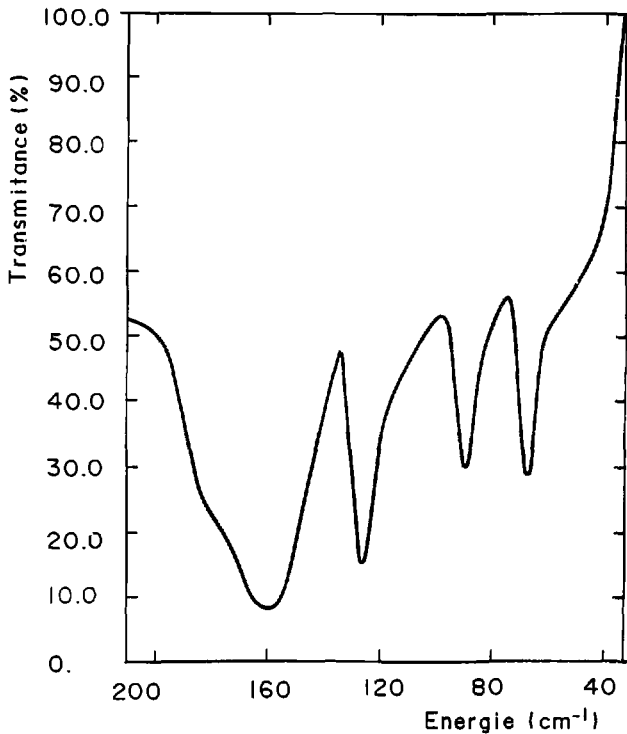
β -ThBr₄

* Par similarité avec les modes actifs en I.R. lointain déterminés pour β -ThBr₄ (8), la symétrie des modes observés pour α -ThBr₄ a pu être déduite, les énergies étant relativement similaires.

Cette étude des phonons de la matrice $\alpha\text{-ThBr}_4$ a permis de trouver les énergies de vibration de celle-ci. Elles s'étendent de 50 cm^{-1} à 170 cm^{-1} . Cet ordre de grandeur était tout à fait prévisible puisque des études précédentes (8) réalisées sur $\beta\text{-ThBr}_4$ ont montré que pour cette matrice l'énergie des phonons s'étend de 38 cm^{-1} à 194 cm^{-1} . Il semble en effet que pour des atomes identiques, le changement de structure de D_{4h}^{19} à C_{4h}^6 n'induit pas une grande différence dans les énergies des phonons.

Figure (II-4)

Spectre d'absorption I. R. lointain à 300 K



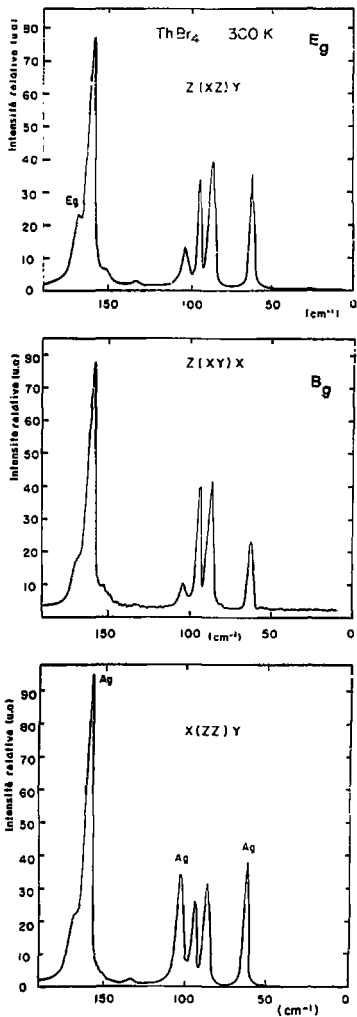


Figure (II-3) : Spectres de diffusion Raman à 300 K

REFERENCES

- (1) H. POULET, J.P. MATHIEU, "Spectres de vibration et symétrie des cristaux", GORDON et BREACH (1970)
- (2) A.M. QUITTET, thèse d'état de sciences physiques (1978)
- (3) R. LOUDON, *Adv. Phys.*, 13 (1964) 423-482
- (4) M.P. LAHALLE, thèse de l'université de Paris XI (1986)
- (5) T.C. DAMEN, S.P.C. PORTO, B. FELL, *Phys. Rev.*, 142 (1966) 570
- (6) T.S. ROBINSON, *Proc. Phys. Soc. (London)* 65 (1952) 910
- (7) F. ABELES, J. MATHIEU, *Ann. Phys. (Paris)* 3 (1958) 5
- (8) S. HUBERT, P. DELAMOYE, S. LEFRANT, M. LEPOSTELLEC, M. HUSSONNOIS, *J. of Sol. State Chem.*, 36 (1981) 36-44

2^{ème} PARTIE

PROPRIETES DE FLUORESCENCE INTRINSEQUE DE α ET β ThBr₄

En 1977 M. GENET a montré que sous excitation U.V., les matrices pures de β -ThBr₄ et β -ThCl₄ fluorescent intensément dans le bleu-violet. Cependant l'origine de cette luminescence n'a jamais été clairement établie. Plus récemment, il a été découvert que la forme α -ThBr₄, aussi bien sous forme cristalline que sous forme de poudre, fluoresce dans le rouge sous excitation U.V. également. Ceci est résumé par la figure (1) où sont représentées les fonctions d'excitation et les bandes d'émission des trois matrices β -ThBr₄, β -ThCl₄ et α -ThBr₄.

Afin d'obtenir des informations pour mieux comprendre les propriétés de fluorescence, il a été entrepris des expériences portant sur :

- l'étude de la fonction d'excitation à 300 K,
- l'absorption dans l'U.V. en fonction de la température,
- l'émission en fonction de la température,
- les mesures de temps de vie en fonction de la température,
- l'étude par Dichroïsme Circulaire Magnétique à 4,2 K et 1,5 K et par RPE à 300 K,
- les mesures de photoconductivité à 300 K et 10 K.

Pour $\beta\text{-ThBr}_4$, les expériences ont été effectuées sur des monocristaux clivés suivant des plans de clivage perpendiculaires à l'axe c. Du fait des problèmes de cristallisation de $\alpha\text{-ThBr}_4$, seules les expériences d'excitation et d'émission ont pu être réalisées.

La description des expériences et les résultats sont reportés dans les paragraphes suivants.

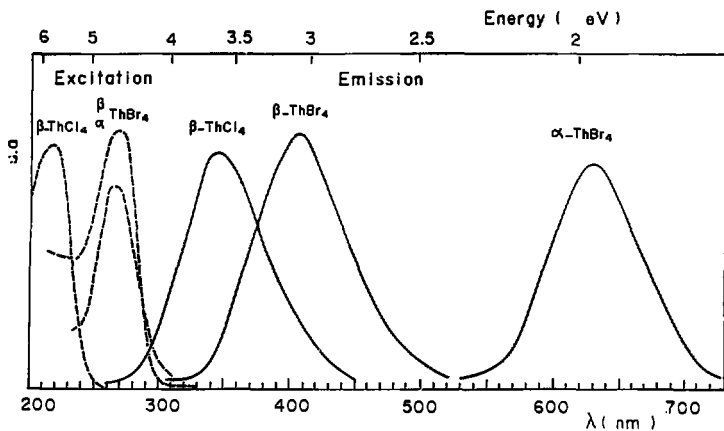


Figure (1)

Fonctions d'excitation et bandes d'absorption
de $\beta\text{-ThCl}_4$, $\beta\text{-ThBr}_4$, $\alpha\text{-ThBr}_4$

I. EXCITATION ET ABSORPTION

I-1 Techniques expérimentales

L'absorption optique dans le visible et l'ultraviolet a été réalisée sur un spectrophotomètre à double faisceaux Cary 14. Les sources employées étaient issues soit d'une lampe à iode pour le visible ($\lambda > 320$ nm), soit d'une lampe à Deuterium pour l'U.V. (190 à 320 nm).

Les échantillons de taille $7 \times 4 \times 0,3$ mm³ étaient conditionnés dans des cellules de silice non fluorescentes, scellées sous vide pour les mesures effectuées à température ambiante. Pour les spectres d'absorption à basse température, les monocristaux étaient placés directement dans un cryostat Oxford Instrument à circulation d'hélium permettant de faire varier la température de 4,2 K à 300 K.

Les spectres d'excitation dans l'U.V. ont été réalisés, soit sur un spectrofluorimètre Jobin Yvon J 310, soit sur un spectromètre à comptage de photons. Les sources utilisées étaient soit une lampe Xénon 450 W, soit une lampe Deuterium. Dans tous les cas le nombre de photons émis était corrigé de la variation de l'intensité incidente avec la longueur d'onde ainsi que de la fonction d'appareil.

I-2 Résultats expérimentaux

Les spectres d'absorption de β -ThBr₄ réalisés sur le Cary 14 en fonction de la température sont rassemblés sur la figure (I-1). Ils montrent clairement un front d'absorption à température ambiante à 4,25 eV ($\lambda = 291,7$ nm). L'étude de la variation du spectre d'absorption en fonction de la température indique que ce front se déplace vers les hautes énergies lorsque la température diminue comme l'indique le tableau suivant :

T_K	4,2	80	150	252	295
E_{seuil} eV	4,61	4,58	4,50	4,31	4,25

De plus l'intensité du maximum d'absorption reste constante avec la température.

Vers 5,8 eV ($\lambda = 213,8$ nm) on observe cependant un deuxième maximum à température ambiante qui devient plus important lorsque la température diminue et qui se situe vers 5,55 eV ($\lambda = 223,4$ nm) à 4,2 K.

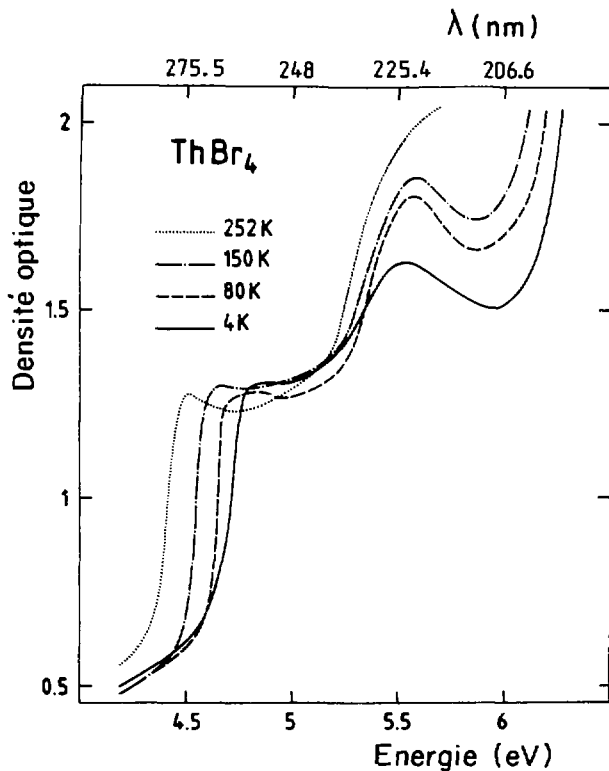
Les spectres d'excitation des fluorescences bleue de $\beta\text{-ThBr}_4$, rouge de $\alpha\text{-ThBr}_4$ et bleu-violet de $\beta\text{-ThCl}_4$ enregistrés à température ambiante sont présentés sur la figure (1). Les énergies des fonctions d'excitation correspondant aux trois composés sont rassemblées dans le tableau suivant :

	E_{seuil} (eV)	Maximum (eV)
$\beta\text{-ThBr}_4$	4,20	4,59
$\alpha\text{-ThBr}_4$	4,06	4,73
$\beta\text{-ThCl}_4$	5,15	5,71

La comparaison des deux tableaux ci-dessus montre que le seuil de la fonction d'excitation et le front d'absorption se situent approximativement à la même énergie à température ambiante. Il est à remarquer aussi que le spectre d'excitation est similaire pour les deux formes polymorphiques α et $\beta\text{-ThBr}_4$, tandis que l'énergie d'excitation se déplace vers les hautes énergies lorsque l'ion halogénure Br^- est remplacé par l'ion Cl^- .

Figure (I-1)

Spectre d'absorption de $\beta\text{-ThBr}_4$,
en fonction de la température



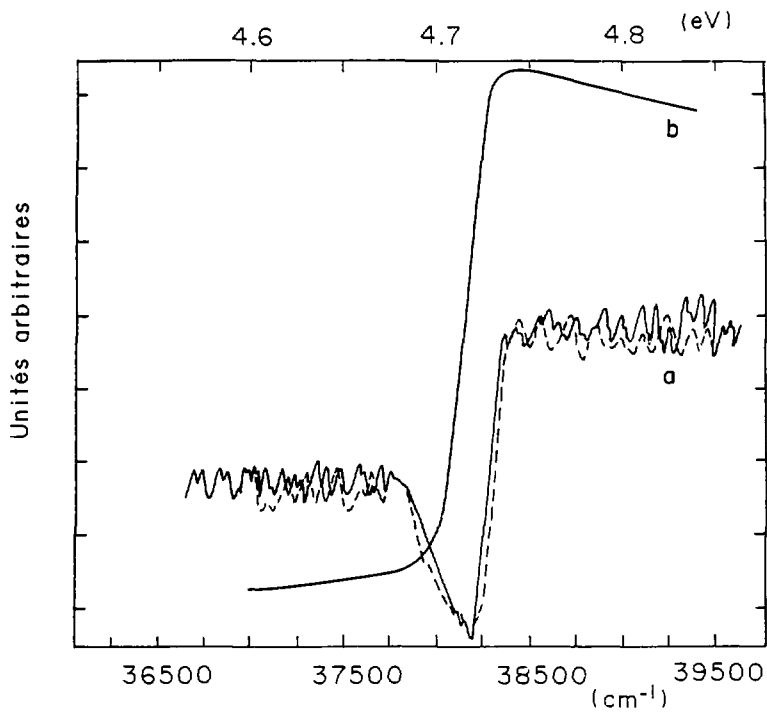


Figure (I-2)

- a : signal DCM de $\beta\text{-ThBr}_4$.
 (--- 1,57 K : — 2 K)
 b : absorption à 1,57 K

Des mesures de dichroïsme circulaire magnétique (D.C.M.) ont été également réalisées entre 1,5 K et 4,2 K sur un monocristal de $\beta\text{-ThBr}_4$ au laboratoire d'optique physique de l'ESPCI (Paris). L'échantillon, de taille $5 \times 3 \times 0,1 \text{ mm}^3$, était placé dans un cryostat à bain d'Helium liquide, situé dans une bobine supraconductrice délivrant un champ magnétique de 2,5 Teslas.

Un signal D.C.M. en forme de dérivée de l'absorption est observé comme l'indique la figure (1-2). Lorsque la température diminue de 2 K à 1,57 K, l'amplitude du signal reste constante.

II. EMISSION

II-1 Techniques expérimentales

Les spectres d'émission ont été réalisés sur un spectromètre Jobin Yvon HR 1000, la détection étant effectuée par un photomultiplicateur Hamamatsu R374 et la source d'excitation étant une lampe à mercure munie d'un filtre interférentiel laissant passer la raie à 253,6 nm. Pour les mesures en fonction de la température, l'échantillon était placé dans un cryostat Oxford Instruments CF 204 à circulation d'hélium liquide pour les températures comprises entre 10 K et 300 K. Pour celles comprises entre 300 K et 500 K, l'échantillon était placé dans une cellule étanche, munie de deux fenêtres de silice, dans laquelle le cristal est maintenu sur une plaque en cuivre chauffée à l'aide d'un ruban chauffant de type thermocoax. Deux thermocouples chromel-alumel permettent l'un de mesurer la température et l'autre de réguler la température.

Les variations de temps de vie de la luminescence de $\beta\text{-ThBr}_4$ en fonction de la température ont été réalisées au Laboratoire de Physico-Chimie des Composés Luminescents (Lyon). L'échantillon était placé dans la même cellule décrite précédemment. L'excitation était dans ce cas produite par un laser à colorant pompé par un laser YAG : Nd^{3+} . Un cristal doubleur de fréquence permet finalement d'obtenir une énergie d'excitation de 4,35 eV ($\lambda = 285$ nm). L'enregistrement du déclin de la luminescence (à 3,06 eV, $\lambda = 405$ nm) était effectué par un analyseur multicanaux synchronisé avec le pulse laser par une photodiode rapide.

II-2 Résultats expérimentaux

La figure (II-1) montre la variation en énergie et en intensité de la bande d'émission de $\beta\text{-ThBr}_4$ excité par la raie à 253,6 nm du mercure dans le domaine de température de 4,2 K à 295 K. A température ambiante, $\beta\text{-ThBr}_4$ présente une large bande entre 3,64 et 2,43 eV avec un maximum à 3,06 eV ($\lambda = 405$ nm), la largeur à mi-hauteur de la fluorescence bleue étant d'environ 0,64 eV.

A 4,2 K, le maximum se déplace vers les basses énergies jusqu'à 2,96 eV ($\lambda = 418$ nm) et la largeur à mi-hauteur devient 0,34 eV. Lorsque la température augmente de 300 à 400 K, cette bande se déplace vers les hautes énergies et son intensité diminue et tend vers zéro vers 400 K. L'ensemble des valeurs des paramètres de la bande d'émission de β -ThBr₄ en fonction de la température est rassemblé dans le tableau (II-1).

Sous la même excitation, la forme α -ThBr₄ fluoresce dans le rouge entre 2,25 et 1,74 eV, avec un maximum à 1,97 eV ($\lambda = 630$ nm), la largeur à mi-hauteur étant de 0,26 eV.

Comme le montre la figure (I), β -ThCl₄ excité à 5,64 eV ($\lambda = 220$ nm) présente une émission entre 4,43 et 2,82 eV avec un maximum à 3,59 eV ($\lambda = 345$ nm) à température ambiante, la largeur à mi-hauteur étant de 0,73 eV.

Les courbes de déclin de la fluorescence bleue de β -ThBr₄ en fonction de la température sous excitation à 4,35 eV ($\lambda = 285$ nm) ont la forme d'une simple exponentielle, ce qui confirme la présence d'une seule bande de fluorescence. La constante de déclin, à température ambiante est d'environ 5,7 μ s. Elle diminue rapidement lorsque la température augmente. A 400 K cette constante vaut 0,35 μ s. La figure (II-2) illustre la variation de l'intensité et du temps de vie de la bande d'émission bleue de β -ThBr₄. Les deux paramètres semblent suivre la même variation avec la température.

Figure (II-1)

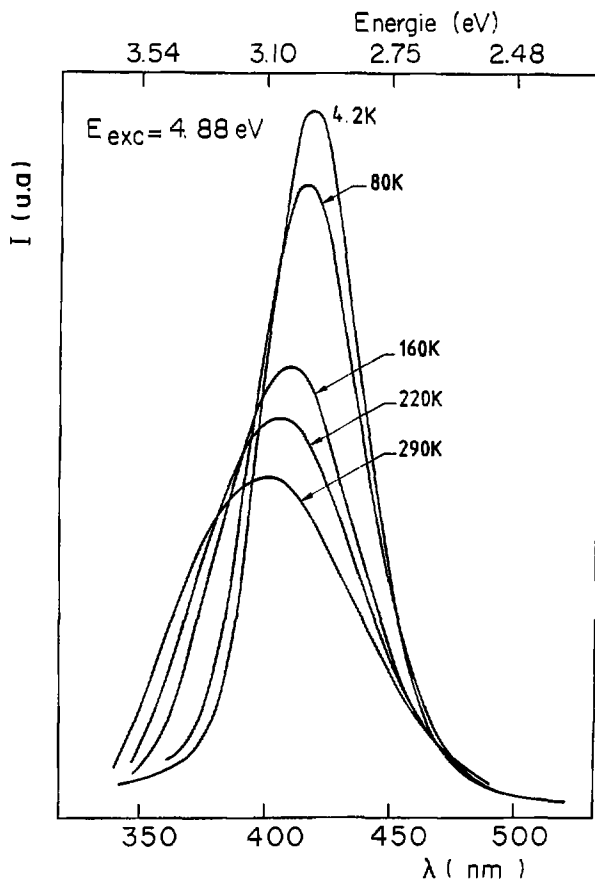
Spectre d'émission de $\beta\text{-ThBr}_4$ en fonction de la température

Tableau (II-1)

Variation des paramètres de la bande d'émission
en fonction de la température

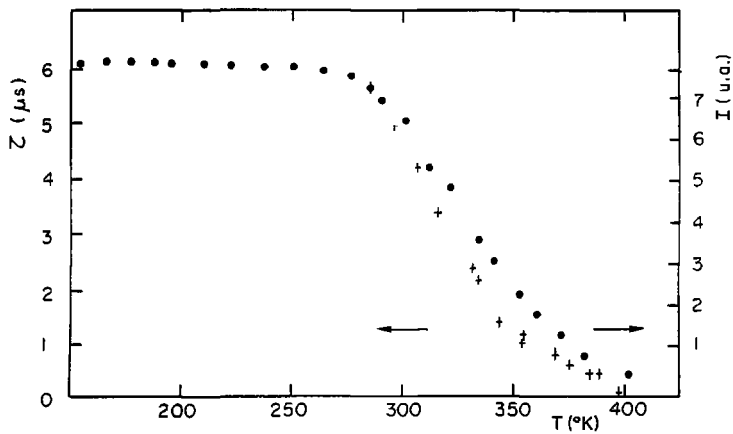
T (K)	Energie (eV)	Largeur à mi-hauteur* (eV)	Intensité** (u.a.)
5	2,96	0,34	752
60	2,97	0,34	752
78	2,98	0,34	752
104	2,99	0,39	752
119	3,00	0,41	752
139	3,01	0,43	752
159	3,02	0,48	752
179	3,03	0,50	752
200	3,04	0,53	752
219	3,05	0,55	749
240	3,06	0,59	745
259	3,07	0,61	740
293	3,08	0,64	738
303	3,24	0,66	356
317	3,30		214
337	3,35		86
363	3,41		19
386	3,41		12

* Les largeurs au-dessus de 310 K n'ont pu être déterminées avec précision car la raie d'émission devient de plus en plus dissymétrique et la fluorescence de la silice des fenêtres de la cellule n'est plus négligeable.

** Les Intensités, ayant été mesurées au planimètre, sont présentées ici en unités arbitraires.

Figure (II-2)

Variation de l'intensité et du temps de vie
de la fluorescence de $\beta\text{-ThBr}_4$



III PHOTOCONDUCTIVITE

Il a été nécessaire de compléter ces études optiques par des mesures de photoconductivité pour essayer de mieux déterminer la nature des niveaux impliqués dans ces phénomènes et de tenter d'aboutir à un schéma de niveau cohérent.

Ces matrices étant hygroscopiques, il n'a pas été possible de mettre en oeuvre des mesures de pouvoir thermoélectrique ni d'effet Hall qui auraient pu donner des indications sur la nature des porteurs électriques. Toutefois des études précédentes sur des matrices telles que CaF_2 et $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (1,2,3,) ainsi que l'ensemble des résultats présentés dans ce travail permettent de supposer que le photocourant est produit, dans $\beta\text{-ThBr}_4$, principalement par la migration d'électrons. N'ayant pu obtenir des monocristaux de $\alpha\text{-ThBr}_4$ purs, les mesures sur cette matrice n'ont pu être réalisées.

III-1 Principe

Quand un matériau est soumis à un champ électrique \vec{E} , il apparaît une densité de courant total \vec{J}_T qui peut s'écrire :

$$\vec{J}_T = ne\mu \left(1 + \frac{kT}{eEn} \frac{dn}{dx} \right) \vec{E} + e \frac{\partial n}{\partial t}$$

$n(x)$ = nombre de porteurs libres

μ = mobilité de ces porteurs

e = charge de l'électron

x = direction du champ électrique

donc : $ne\mu \vec{E}$ représente la densité de courant de conduction

$$e \frac{\partial n}{\partial t} \quad \frac{kT}{eEn} \frac{dn}{dx} \quad \text{la densité du courant de diffusion}$$

$$e \frac{dE}{dt}$$

la densité du courant de déplacement

si $F(x)$ est le flux de photons arrivant sur l'échantillon

α le coefficient d'absorption

η le rendement du photocourant (probabilité pour qu'un photon absorbé produise un photoélectron).

τ le temps de vie des porteurs libres

on peut écrire : $n(x) = \eta \alpha F(x) \tau = \eta \alpha \tau F_0 e^{-\alpha x}$

et donc

$$\frac{1}{n} \frac{dn}{dx} = -\alpha$$

D'après le spectre d'absorption de $\beta\text{-ThBr}_4$, on peut évaluer :

$\alpha \approx 200 \text{ cm}^{-1}$, ce qui permet de calculer à température ambiante avec $E = 3000 \text{ V/cm}$:

$$\frac{kT}{eE} \alpha \approx 2 \cdot 10^{-3}$$

ainsi puisque

$$\frac{kT}{eEn} \frac{dn}{dx} \ll 1$$

la densité de courant de diffusion peut être négligée.

De même, il a été montré que, dans les conditions de l'expérience, le temps de polarisation (temps à partir duquel les charges d'espaces induites par le champ électrique perturbent celui-ci) est généralement supérieur à 100 secondes. Le champ électrique à l'intérieur de l'échantillon est donc supposé constant pendant 100 sec. après l'établissement du faisceau lumineux. Dans ces conditions la densité de courant de déplacement peut également être négligée par rapport à la densité de courant de conduction.

III-2 Dispositif expérimental

La faiblesse des courants à détecter ($\approx 10^{-11}$ A sous 250 V) et l'hygroscopicité du cristal imposent au système de détection un très bon isolement électrique, ainsi qu'une cellule de mesure sous vide exempte d'humidité. L'échantillon est mis en place dans cette cellule en boîte à gants sèche.

Deux dispositifs de configuration différentes ont été utilisés. Ceux-ci sont représentés sur les figures (III-1) et (III-2).

1) Dans l'une des configurations, le cristal est placé dans une cellule construite au laboratoire. Celle-ci se présente sous forme d'une boîte cylindrique étanche en inox pouvant être pompée sous vide dynamique et pouvant laisser passer la lumière à travers deux fenêtres en silice non fluorescente, disposées à 90° l'une de l'autre et ayant 2 cm de diamètre. Sur son couvercle sont placés des passages électriques comprenant l'arrivée de la tension, deux thermocouples (régulation et lecture de température) et un ruban chauffant de type thermocoax. Ce dernier est enroulé autour d'un cylindre de cuivre sur la base duquel est placé le cristal ($12 \times 8 \times 3 \text{ mm}^3$) tenu par une plaque isolante de stumatite. Dans ce dispositif, les contacts électriques sont des contacts ohmiques. Les deux électrodes réalisées à partir de laque de platine sont placées sur la même face illuminée du cristal et distantes d'environ 10 mm. L'éclairement se fait entre ces électrodes sur une surface de 1 cm^2 . Pendant les expériences, l'ensemble est pompé sous vide secondaire ($\approx 10^{-6}$ Torr). Une lampe Xénon de 1 kW produit la lumière excitatrice dont la longueur d'onde est sélectionnée par un monochromateur Ortel N°7240. La mesure du courant est effectuée soit par un électromètre Keithley 601, soit par un système à détection synchrone PAR modèle 186A et un chopper qui permet de ne mesurer que le photocourant sans contribution du courant d'obscurité.

2) Dans l'autre configuration, réalisée au laboratoire de physico-chimie des matériaux luminescents (Lyon), le cristal ($8 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$) est placé à l'intérieur d'un cryostat à circulation d'hélium liquide, les électrodes n'étant pas directement en contact avec l'échantillon (contacts bloquants) mais séparées

de celui-ci par un diélectrique (MgF_2). L'électrode frontale qui doit être transparente aux photons incidents et bon conducteur électrique est une grille aux mailles très serrées en chrome et déposée par photogravure sur une plaquette de MgF_2 . L'électrode arrière est une plaquette de MgF_2 recouverte d'un film de In_2O_3 . Le flux de photons est délivré, dans ce cas par une lampe Xénon de 450 W et la longueur d'onde est sélectionnée par un monochromateur Jobin Yvon A 25. Les courants sont détectés à l'aide d'un électromètre à condensateur vibrant Cary 401, de sensibilité voisine de $10^{-17}A$, relié à un enregistreur graphique qui restitue les spectres. Les mesures de photocourant typiques sous 250 V étaient de l'ordre de $50 \times 10^{-10}A$.

Afin de mesurer le photocourant dans de bonnes conditions, il est nécessaire de prendre un certain nombre de précautions. Tout d'abord, il faut s'assurer que les phénomènes de polarisation du cristal (accumulation, d'un côté du cristal, de charges positives laissées par le déplacement des électrons) ne perturbent pas les mesures. Celles-ci réalisées pour deux polarités différentes du champ électrique montrent que le pic de photoconductivité n'est pas déplacé en énergie.

Il est aussi indispensable qu'il n'y ait pas saturation du photocourant (le libre parcours moyen des électrons doit être inférieur à la distance entre les électrodes). Cette condition est réalisée si le photocourant varie linéairement avec la tension appliquée. C'est bien le cas jusqu'à 600 V comme le montre la figure (III-3).

Enfin le photocourant doit varier aussi linéairement avec l'intensité du faisceau excitateur, ce qui indique qu'il existe dans le cristal une distribution uniforme de pièges, ce qui est généralement admis et vérifié pour la plupart des isolants. La figure (III-1) montre que cette variation est effectivement bien linéaire.

Pour faciliter l'exploitation des résultats, il est à noter que le spectre présenté du photocourant en fonction de l'énergie d'excitation a été normalisé pour un nombre de photons incidents constant (10^{13} photons/cm².s).

Figure (III-1)

Dispositif de mesure du photocourant (contacts ohmiques)

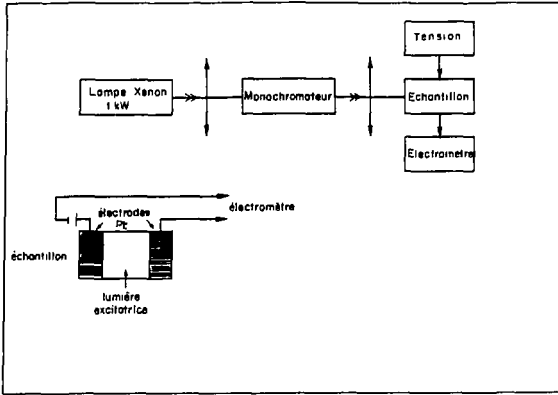


Figure (III-2)

Dispositif de mesure du photocourant (contacts bloquants)

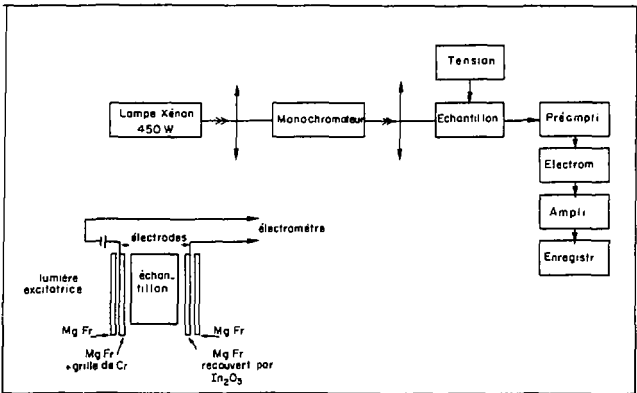
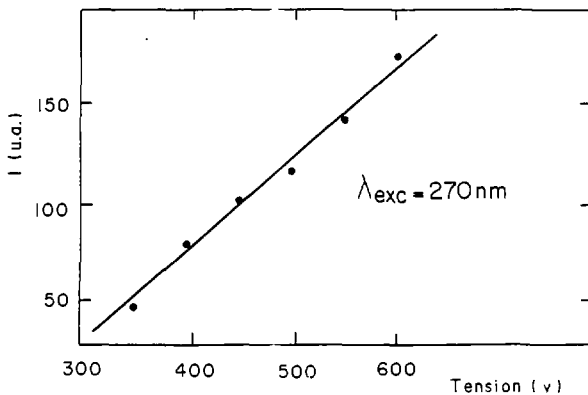


Figure (III-3)

Variation du photocourant avec la tension électrique appliquée

Figure (III-4)

Variation du photocourant avec l'intensité du faisceau excitateur

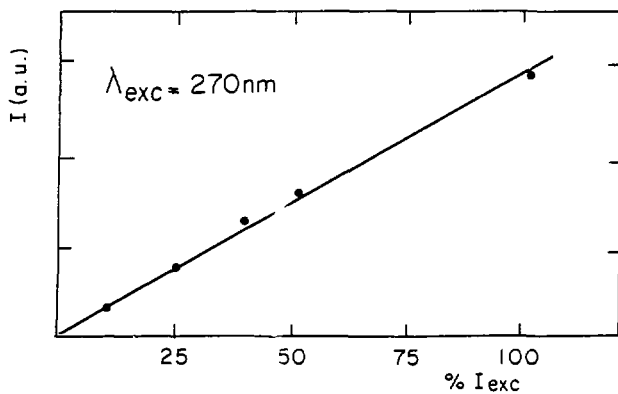
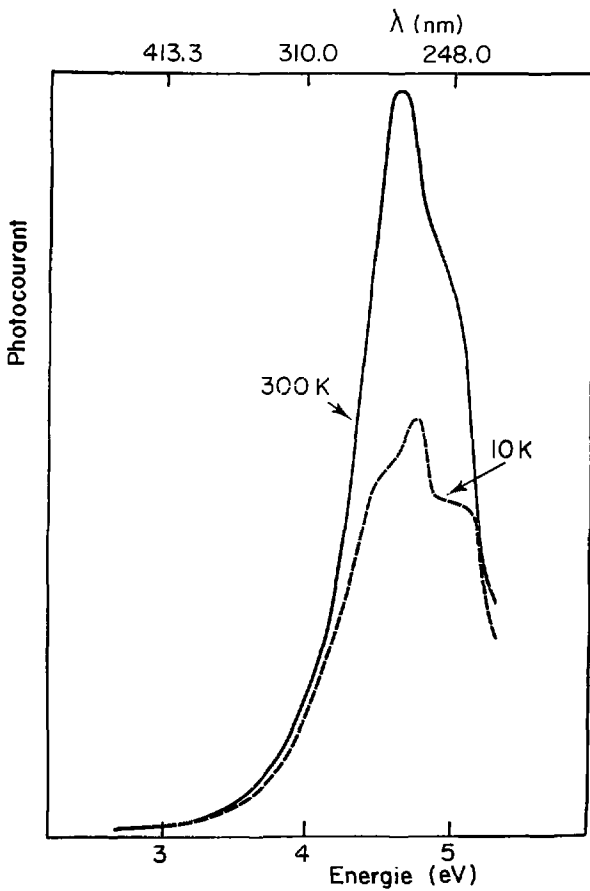


Figure (III-5)

Dépendance spectrale du photocourant
à température ambiante et à 10 K



III-3 Résultats expérimentaux

Avec le dispositif à contacts ohmiques, le spectre de photoconductivité a été enregistré de 1 eV ($\lambda = 1260$ nm) à 5,1 eV ($\lambda = 240$ nm). Aucun photocourant n'a été observé dans le visible et l'infrarouge. Par contre dans le domaine U.V., il a été observé un photocourant pour une excitation d'énergie supérieure à 4 eV à température ambiante.

Les mesures effectuées à température ambiante avec le deuxième dispositif à contacts bloquants ont conduit au même résultat.

Les dépendances spectrales du photocourant obtenues à 10 K et 300 K sont reportées sur la figure (III-5). La photoconductivité présente un pic important pour des énergies excitatrices autour de 4,6 eV ($\lambda = 270$ nm). Le spectre effectué à 10 K présente le même seuil de photoconductivité et le même maximum (à 0,1 eV près). Cependant un épaulement autour de 4,9 eV, est observé. Il est à remarquer également que l'énergie du pic de photocourant correspond à l'énergie du maximum du spectre d'excitation à température ambiante.

REFERENCES

- (1) C. PEDRINI, D.S. Mc CLURE, C.H. ANDERSON,
J. Chem. Phys. 70(1979)4959

- (2) C. PEDRINI, D.S. Mc CLURE, P.O. PAGOST, C. MADEY,
J. Physique, 42(1981)323

- (3) F. ROGEMOND, Thèse d'état, Lyon 1986.

IV DISCUSSION

Les propriétés de luminescence des composés solides s'interprètent assez facilement chaque fois que se trouve présent dans le solide un ion luminogène, soit en tant qu'impureté, soit en tant que dopant. Dans ces conditions, les expériences de spectroscopie, en s'appuyant sur des modèles élaborés permettent le plus souvent de proposer un mécanisme clair quant à l'origine et à la nature de la fluorescence observée. En revanche, dans le cas des composés solides supposés très purs, où le cas de figure précédent ne se présente donc pas, l'interprétation de la fluorescence appelée intrinsèque, pose de sérieux problèmes, même et surtout, lorsque de nombreuses mesures expérimentales doivent être confrontées et cohérentes entre elles vis à vis du modèle proposé. Il n'a pas été possible d'échapper à cette difficulté et la démarche a été d'examiner systématiquement, en partant de différentes hypothèses, comment les résultats expérimentaux obtenus venaient confirmer ou infirmer le modèle retenu.

Les faits expérimentaux les plus marquants qui doivent être pris en compte sont rappelés ci-dessous. Ils concernent principalement la matrice $\beta\text{-ThBr}_4$ pour laquelle on dispose d'un maximum de renseignements :

- 1) L'absorption optique dans l'U.V. se présente sous la forme d'un front d'absorption brutal et non d'une bande plus ou moins large.
- 2) Pour une même température, l'énergie seuil de ce front est située à la même énergie que l'énergie seuil de la fonction d'excitation (4,20 eV à 300 K).
- 3) Il existe un décalage relativement important entre l'énergie d'absorption et celle d'émission ($\approx 1,65$ eV à 4,2 K).
- 4) Quand la température augmente, l'énergie du seuil d'absorption diminue, tandis que l'énergie du maximum de la bande d'émission augmente.
- 5) L'intensité et le temps de vie de l'émission diminuent quand la température augmente à partir de 300 K jusqu'à 400 K (température d'extinction).
- 6) Le signal D. C. M. obtenu à partir de l'étude de la bande d'absorption à 4,2 K et 1,57K ne varie pas en fonction de la température.

7) Existence d'un pic de photocourant pour une énergie d'excitation de 4,6 eV (même énergie que le maximum de la fonction d'excitation).

Il a ainsi été successivement envisagé que la fluorescence de $\beta\text{-ThBr}_4$ pouvait être expliquée par :

- la présence d'ions étrangers,
- la présence de centre de type F ou V_K ,
- le modèle des courbes de configurations appliqué au cluster ThBr_6^{4-} ,
- le modèle de structure de bandes.

IV-1 Présence d'ions étrangers

De toutes les hypothèses évoquées précédemment, c'est sans doute celle qui mérite le plus d'attention. En effet, il n'est pas question en se référant seulement à l'analyse chimique du produit de conclure. Cette analyse révèle que plusieurs éléments pourraient être suspectés de jouer le rôle d'ions lumino-gènes (λ) (Nd, Pb, Pt, Pr, Ti < 0,4 ppm etc.) et d'autres susceptibles d'être à l'origine d'un défaut particulier qui serait responsable de la fluorescence (Al, Si : 12 : 500 ppm). Pour détecter parmi ces nombreux candidats potentiels celui qui est réellement l'ion qui provoque ou induit la fluorescence, il eut fallu avoir le moyen d'obtenir ThBr_4 dans un degré de pureté supérieur à celui de l'échantillon qui a servi à faire l'analyse, (ce qui paraît difficile puisque nous sommes déjà partis d'un monocristal, donc d'un composé supposé très pur) de façon à étudier l'influence individuelle de chaque ion. Ces expériences n'étant pas réalisables aisément, et de toute façon très fastidieuses, n'ont pas été entreprises. Il était aussi possible d'imaginer d'ajouter des impuretés de même nature chimique que celles repérées par l'analyse, mais dans ce cas, comment augmenter la fluorescence d'un matériau qui a déjà un rendement quantique voisin de un, et de plus, dans ces conditions les expériences nécessaires de mesures relatives de fluorescence sont particulièrement délicates car peu reproductibles.

La démarche a donc été d'accumuler un certain nombre de faits expérimentaux plutôt que de traquer systématiquement l'influence d'une éventuelle impureté. Parmi quelques expériences probantes effectuées par R. CARLIER et M. GENET (λ), il a été retenu :

- Le fait qu'après sublimation et/ou distillation sous vide de ThBr_4 , la vapeur ThBr_4 qui se condense sur une paroi froide est toujours fluorescente. Il est difficile d'imaginer que l'impureté ait les mêmes propriétés de sublimation et/ou de distillation que la matrice ThBr_4 .

- Le fait qu'après dissolution de ThBr_4 dans l'acétate de butyle, la fluorescence disparaît, alors qu'en mettant ThBr_4 dans de l'hexane où le composé est insoluble, la fluorescence persiste. Dans cette expérience l'hypothèse de l'ion luminogène est difficilement acceptable, alors que celle du défaut induit par une impureté reste valable ; en effet la mise en solution du composé supprime le défaut alors qu'elle ne fait pas disparaître l'impureté. Toutefois l'absence de fluorescence de l'impureté en solution pourrait encore être due à l'effet du solvant.

- Le fait qu'un film mince de ThBr_4 (2000 à 3000 Å d'épaisseur) obtenu par volatilisation sous vide et vraisemblablement amorphe, ne présente plus le phénomène de radioluminescence (2), c'est à dire l'observation d'une fluorescence due à la propre radioactivité du thorium et de ses descendants, alors qu'après un recuit thermique et sans doute en début de cristallisation du film on retrouve l'effet de radioluminescence qui est une propriété propre à tout cristal de ThBr_4 .

- Le fait que l'ion luminogène devrait manifester sa présence dans ThBr_4 par des raies d'émission relativement étroites (en particulier pour les ions lanthanides) alors qu'on observe une bande unique et large.

Dans ces conditions, et sans avoir une preuve irréfutable sur le plan expérimental, on peut néanmoins penser que la fluorescence n'est pas due à une impureté luminogène : celle d'un défaut induit par une impureté, qui n'existerait pas dans ThBr_4 amorphe mais qui prendrait naissance avec la cristallisation du matériau, reste possible.

IV-2 Présence de centres de type F ou V_K :

Par analogie avec les nombreuses études effectuées sur les halogénures alcalins, il a été envisagé l'existence dans le cristal de centres colorés de type F (3, 4, 5, 6, 7, 8) ou de type V_K (9, 10, 11, 12, 13).

a) Les énergies d'absorption et d'émission correspondant à la présence de centres colorés type F dans les principaux halogénures alcalins sont représentées dans le tableau (IV-1), comparativement aux résultats obtenus pour les tétrahalogénures de thorium. L'énergie des bandes d'absorption et d'émission typiques de centres F dans les halogénures alcalins est généralement plus faible que celle observée dans le cas de $\beta\text{-ThBr}_4$ et de $\beta\text{-ThCl}_4$.

Tableau IV-1

Energie d'absorption et d'émission de quelques halogénures alcalins

	$E_{\text{absorption}}(\text{eV})$	$E_{\text{émission}}(\text{eV})$
KCl	2,2	1,24
KBr	2,0	0,92
RbCl	2,0	1,09
RbBr	1,8	0,82
LiCl	3,1	2,90
LiBr	2,7	2,40
LaF_3	2,58	1,93
$\beta\text{-ThBr}_4$	4,25	3,07
$\alpha\text{-ThBr}_4$	4,06	1,97
$\beta\text{-ThCl}_4$	5,4	3,60

Un centre F, étant une lacune d'ion négatif ayant piégé un électron, peut être décrit comme un électron dans un potentiel à symétrie quasi-sphérique dont les états électroniques peuvent être construits à partir des harmoniques sphériques 1s, 2s, 2p, 3s etc. Ce modèle simple permet ainsi d'expliquer la transition optique liée au centre F comme étant due à la transition permise $1s \rightarrow 2p$ (15, 16). Il est donc possible de prévoir l'énergie de cette transition :

$$E_{\text{trans}} = E_{2p} - E_{1s} = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{8ma^3}$$

avec m = masse de l'électron

a = distance entre proches voisins

(dans le cas des monohalogénures)

Expérimentalement, il a été trouvé que l'énergie d'absorption est de la forme :

$$E_{\text{abs.}} = 17,7 a^{-1},^{84} \quad (17, 18)$$

a en Angstroms

E en eV

En prenant comme distance a , la distance moyenne entre Th^{4+} et Br^- de 3 \AA , on calcule une énergie de transition de l'ordre de 2,3 eV. Cette valeur ne correspond certainement pas exactement à la transition optique d'un centre F dans ThBr_4 car la formule ci-dessus permet de retrouver les valeurs des énergies principalement dans des monohalogénures cubiques et monovalents, ce qui n'est pas le cas pour ThBr_4 . Toutefois l'écart entre cette valeur et les valeurs expérimentales est suffisamment important (≈ 2 eV) pour repousser l'existence du centre F comme origine des bandes d'absorption et d'émission dans $\beta\text{-ThBr}_4$, $\alpha\text{-ThBr}_4$ et $\beta\text{-ThCl}_4$.

b) Dans la matrice ThBr_4 , les centres V_K devraient être des groupements Br_2^- (19, 20) qui par conséquent pourraient être mis en évidence par Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.). Des mesures de R.P.E. ont ainsi été réalisées sur des cristaux de $\beta\text{-ThBr}_4$ à la température ambiante et à 77 K. Les spectres obtenus ne présentent aucun signal pouvant être attribué à la présence de centres V_K . Sous irradiation U.V., le spectre R.P.E. n'a pas été modifié.

Comme les centres F, les centres V_K ne semblent donc pas être présents dans la matrice $\beta\text{-ThBr}_4$.

IV-3 Modèle des courbes de configuration

Le modèle des courbes de configuration est suggéré par les résultats répertoriés aux points 3 et 4. Ce modèle est habituellement utilisé pour rendre compte du comportement d'un ion isolé dans une matrice et de ce fait, il implique des niveaux discrets étroits : il s'applique également à des centres très fortement couplés à la matrice, dans ce cas des bandes larges comme celles que l'on observe sont relevées.

L'hypothèse la plus simple est donc de supposer que les propriétés optiques de la matrice $\beta\text{-ThBr}_4$ ont leur origine dans une transition électronique entre seulement deux niveaux fortement couplés avec le réseau.

Le modèle de HUANG, RHYS et PEKAR (21, 22, 23, 24), s'il ne confirme pas complètement cette hypothèse, va permettre toutefois de rendre cohérent la plupart des résultats.

La courbe de configuration est la courbe qui définit l'énergie potentielle d'un système absorbant et/ou émetteur en fonction de coordonnée de configuration. Dans le cas d'un schéma à deux niveaux, seules sont à considérer deux courbes : l'une pour l'état fondamental et l'autre pour l'état excité. Celles-ci ont classiquement la forme de parabole (approximation harmonique). L'absorption ne se présentant pas sous forme d'une simple bande, il n'a pas été possible de mesurer la variation de sa largeur à mi-hauteur en fonction de la température. Ainsi il est nécessaire de supposer que l'entité mise en jeu est en interaction avec un seul mode de vibration du réseau dont l'énergie ne dépend que de l'état électronique. Ce qui revient à dire que les deux paraboles considérées ont la même courbure.

Les courbes de configuration pour l'état fondamental et l'état excité sont schématisées sur la figure (IV-1). Les flèches verticales symbolisant les transitions correspondant à l'absorption et à l'émission, les noyaux étant supposés fixes durant la transition (principe de FRANCK et CONDON). Le décalage entre les deux minima peut-être représenté par le facteur S de HUANG-RHYS qui caractérise le couplage avec le réseau (25). Dans ces conditions la variation des largeurs à mi-hauteur des bandes d'absorption et d'émission avec la température est décrite par les équations ci-dessous :

$$L_a(T) = L_a(0) \left[\coth \frac{\omega_a}{2kT} \right]^{\frac{1}{2}}$$

ω_a = énergie du phonon mis en jeu dans le mécanisme d'absorption

$$L_e(T) = L_e(0) \left[\coth \frac{\omega_e}{2kT} \right]^{\frac{1}{2}}$$

ω_e = énergie du phonon mis en jeu dans le mécanisme d'émission

$L_a(T)$ = largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption

$L_a(0)$ = même largeur extrapolée à 0 K

$L_e(T)$ = largeur à mi-hauteur de la bande d'émission

$L_e(0)$ = même largeur extrapolée à 0 K

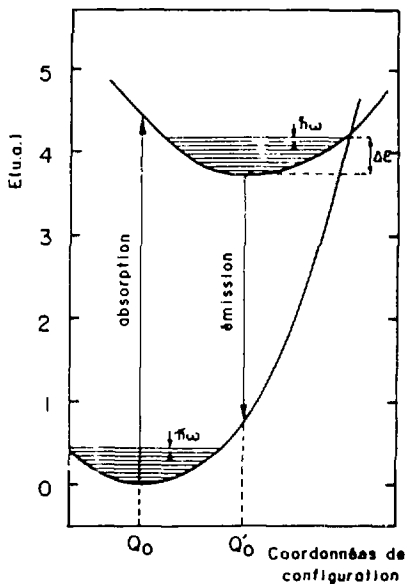
Le mode de vibration intervenant étant d'énergie supposée constante quel que soit l'état électronique : $\hbar\omega_a = \hbar\omega_e = \hbar\omega$, ainsi

$$S_a = \frac{L_a^2(0)}{8 \log_2 (\hbar\omega)^2}$$

$$S_e = \frac{L_e^2(0)}{8 \log_2 (\hbar\omega)^2}$$

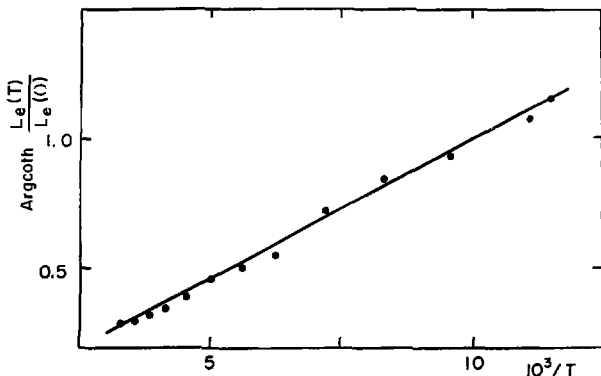
Ce facteur S représente donc le nombre moyen de phonons de même énergie mis en jeu lors de la transition optique. Les deux paraboles étant identiques : $S_a = S_e$ (26).

Figure (IV-1)
Courbes de configuration



La variation de la courbe $\text{Argcoth } L_{\theta}(T)/L_{\theta}(0)$ en fonction de $1/T$ à partir des variations de la largeur à mi-hauteur de la bande d'émission est représentée sur la figure (V-2). L'énergie du phonon couplé $\omega_{\theta} = 141 \text{ cm}^{-1}$, (0,017 eV) est déduite à partir de la pente de la droite ce qui permet de calculer le paramètre de HUANG-RHYS S égal à 56.

Figure (IV-2)



Une autre méthode pour accéder à ce facteur S est de calculer la différence d'énergie entre le maximum de la bande d'émission et le front d'absorption qui est égal à $2 S \hbar \omega$ (en faisant l'hypothèse $\hbar \omega_a \approx \hbar \omega_e$).

$$2 S \hbar \omega = 4,61 \text{ eV} - 2,96 \text{ eV}$$

$$\rightarrow S = 49$$

4,61 est la valeur de l'énergie seuil du front d'absorption.

Si l'énergie prise en compte est la valeur du sommet du front d'absorption, soit 4,70 eV, la valeur de S est alors de 51. Comptes tenues des approximations faites, il sera pris comme valeur moyenne de $S \approx 53 \pm 3$. Cette valeur est caractéristique d'un très fort couplage avec le réseau et si le processus de relaxation est supposé être à un seul phonon, l'énergie de 141 cm^{-1} calculée semble assez bien correspondre à l'énergie d'un mode de vibration mesuré par spectroscopie infra-rouge lointain. D'après le schéma des courbes de configurations présenté sur la figure (IV-1), il peut être déduit l'énergie de la transition à zéro phonon à environ 3,87 eV ($\lambda = 320 \text{ nm}$).

Le modèle des courbes de configuration permet également l'interprétation de la variation de l'intensité et du temps de vie de la luminescence en fonction de la température (point 5 des résultats). En effet, dans l'hypothèse d'un schéma à deux niveaux, la variation de ces deux grandeurs en fonction de la température est généralement comprise comme la compétition entre le processus radiatif d'émission et la relaxation non-radiative par l'intermédiaire des phonons de la matrice (27, 28). Dans ces conditions le temps de vie mesuré et l'intensité peuvent être calculés à l'aide des équations suivantes :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_0} e^{-\Delta E/kT} \longrightarrow \tau = \frac{\tau_R}{1 + \frac{\tau_R}{\tau_0} e^{-\Delta E/kT}}$$

où τ_R : temps de vie du processus radiatif

ΔE : énergie d'activation thermique

τ_0 : est une constante calculée à partir du temps de vie et du rendement quantique $\eta = \tau/\tau_R$ mesurés à température ambiante :

$$I = \frac{\tau_0}{1 + A e^{-\Delta E/kT}}$$

La valeur de η à température ambiante mesurée par R. CARLIER (1) est de 0,90. Ainsi les valeurs qui permettent d'obtenir un bon ajustement entre la courbe calculée et la courbe expérimentale de la variation de τ en fonction de la température sont les suivantes :

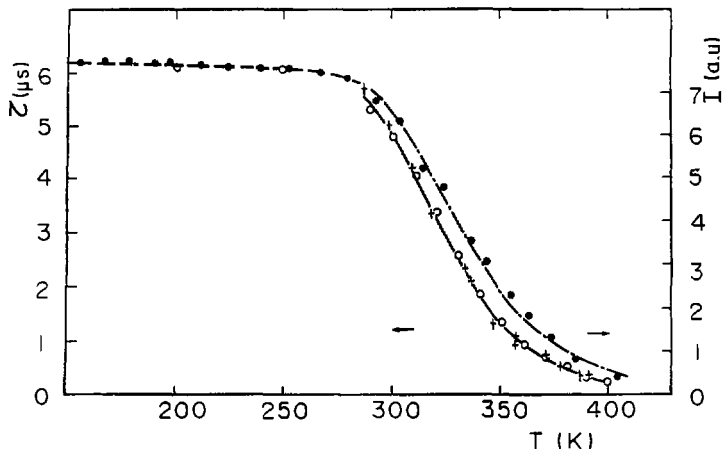
$$\eta = 0,90 \quad \tau_0 = 0,30 \times 10^{-12} \text{ s} \quad \Delta E = 0,45 \text{ eV}$$

La valeur trouvée pour ΔE est de l'ordre de grandeur de celles publiées dans la littérature pour des phénomènes analogues.

Le calcul de l'intensité de l'émission est plus difficile à réaliser car les valeurs de I_0 et A sont inconnues. Il est malgré tout possible en normalisant les deux courbes $I = f(T)$ et $\tau = f'(T)$ de montrer que l'intensité et le temps de vie suivent une loi du même type en fonction de la température (figure IV-3).

Figure (IV-3)

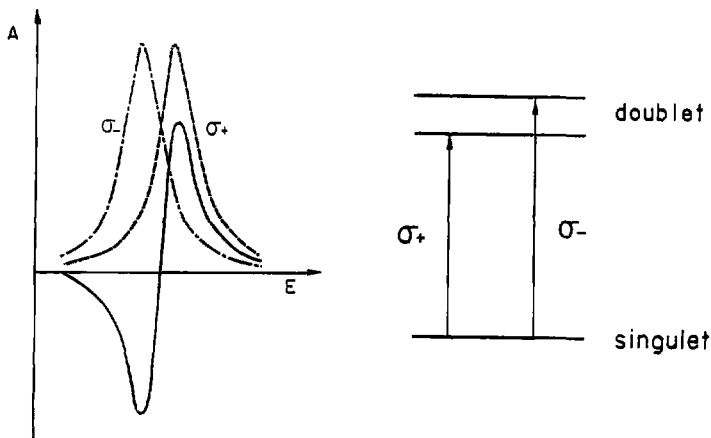
Variation expérimentale et calculée de l'intensité
et du temps de vie de la fluorescence de β -ThBr₄,
O représente les valeurs calculées de temps de vie



Un renseignement sur la nature des niveaux mis en jeu dans la transition étudiée, est donné par les mesures de dichroïsme circulaire magnétique (D.C.M.), (point 6 des résultats). En effet, les mesures de D.C.M. permettent d'enregistrer la différence des coefficients d'absorption sous champ magnétique en lumière circulairement polarisée σ^+ et σ^- (ou gauche ou droite). Le signal ainsi obtenu dépend des dégénérescences respectives des deux niveaux impliqués. Dans le cas étudié ici, l'intensité du signal, en forme de dérivée de l'absorption, ne variant pas en fonction de la température, indique que cette absorption correspond à une transition entre un état singulet et un état doublet (figure IV-4).

Figure IV-4

Absorption sous champ (---) et D.C.M. (—) correspondant à une transition singlet \rightarrow doublet



Ce modèle à deux niveaux paraît bien adapté pour rendre compte de la plupart des résultats concernant les propriétés optiques de la matrice β -ThBr₄. Cependant, il ne donne pas d'indication sur l'origine et la nature de ces niveaux. C'est dans ce but que les expériences de photoconductivité ont été entreprises. Le maximum de photoconductivité (point 7 des résultats) obtenu à la même énergie d'excitation que les maxima de la bande d'absorption et de la fonction d'excitation de la luminescence (points 1 et 2 des résultats) semble indiquer que l'état excité mis en jeu est le même dans ces trois phénomènes. Dans le cadre des courbes de configuration, la photoconductivité pourrait être due aux sauts d'électrons d'une entité à l'autre.

Puisqu'il a été supposé que les propriétés optiques décrites étaient la conséquence de processus intrinsèques, les seuls états électroniques mis en jeu sont attribués à des niveaux résultants des combinaisons des orbitales $5i$, $6d$, $7s$ du thorium et $4s$, $4p$ du brome. Afin de connaître la symétrie de ces niveaux ainsi que leur énergie, des calculs *ab initio* MSX_{α} sur le cluster ThBr_6^{4-} ont été effectués à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon. Cette méthode considère une distribution muffin-tin du potentiel qui divise l'espace en trois parties (29).

- Sphères atomiques centrées sur les noyaux atomiques possédant un potentiel à symétrie sphérique.
- Région à l'extérieur du volume du cluster où le potentiel est pris à symétrie sphérique.
- Région à l'intérieur du volume du cluster entre les sphères atomiques où le potentiel est considéré constant.

En résolvant les équations de Schrödinger par région et en imposant la continuité des fonctions d'onde et de leur dérivée première aux frontières des régions, il est possible d'obtenir les fonctions d'ondes de chaque atome. Ces derniers étant des atomes lourds, il a été indispensable d'introduire des corrections relativistes (30). Le couplage spin-orbite a été également introduit par un calcul de perturbation sur le potentiel convergé.

Les calculs effectués en symétrie D_{2d} donnent l'énergie des orbitales moléculaires du cluster $\beta\text{-ThBr}_6^{4-}$, leur symétrie et leur remplissage électronique (tableau IV-2, figure IV-5)

Tableau (IV-2)

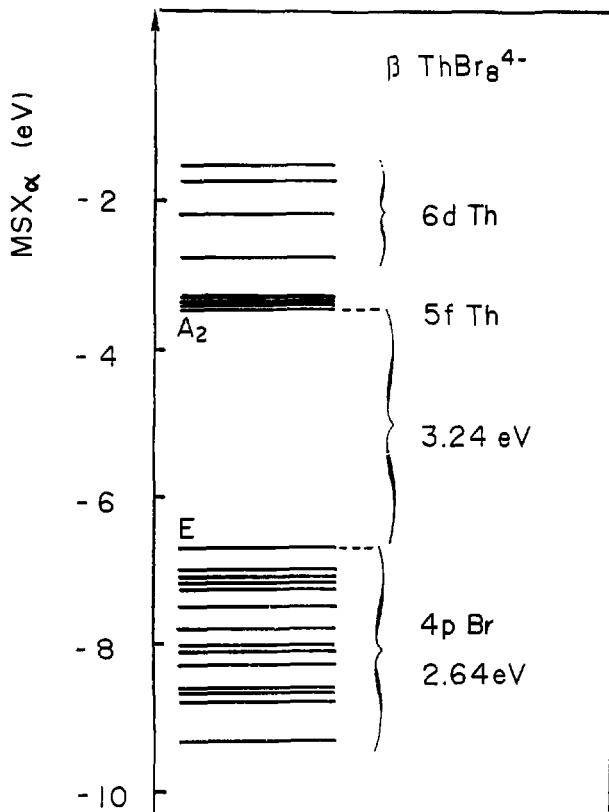
Contribution des orbitales de Th et Br
aux orbitales moléculaires de ThBr_6^{4-}

Label	Occupation	Energie (eV)	Thorium				Brome 1		Brome 2	
			s	p	d	f	s	p	s	p
11 B2	0.00	-0.428	—	—	0.09	—	—	—	—	
10 B2	0.00	-0.985	—	—	0.19	—	—	—	—	
9 B2	0.00	-1.331	—	—	—	—	—	—	—	
13 E-	0.00	-1.525	—	—	—	—	—	—	0.04	
10 A1	0.00	-1.526	—	—	0.51	0.04	0.07	—	—	
12 E-	0.00	-1.794	—	—	0.51	0.06	0.07	—	—	
9 A1	0.00	-2.199	—	—	—	—	—	—	—	
3 B1	0.00	-2.772	—	—	0.62	—	—	—	0.06	
11 E-	0.00	-3.321	—	—	0.04	0.84	—	—	—	
10 E-	0.00	-3.376	—	—	—	0.90	—	—	—	
8 A1	0.00	-3.385	—	—	0.04	0.86	—	—	—	
8 B2	0.00	-3.419	—	—	—	0.92	—	—	—	
3 A2	0.00	-3.444	—	—	—	0.94	—	—	—	
9 E-	4.00	-6.686	—	—	—	—	0.71	—	0.15	
7 B2	2.00	-7.081	—	—	—	—	0.50	—	0.33	
8 E-	4.00	-7.213	—	—	—	—	0.54	—	0.28	
2 B1	2.00	-7.217	—	—	—	—	0.70	—	0.14	
2 A2	2.00	-7.303	—	—	—	—	0.47	—	0.37	
7 A1	2.00	-7.332	—	—	—	—	0.39	—	0.45	
7 E-	4.00	-7.554	—	—	—	—	0.54	—	0.26	
1 A2	2.00	-7.764	—	—	—	—	0.33	—	0.46	
6 E-	4.00	-8.014	—	—	—	0.08	0.11	—	0.66	
6 A1	2.00	-8.060	—	—	0.05	0.06	0.47	—	0.29	
5 E-	4.00	-8.093	—	0.05	—	—	0.18	—	0.59	
6 B2	2.00	-8.152	—	0.04	—	—	0.57	—	0.21	
5 B2	2.00	-8.323	—	—	—	—	0.44	—	0.52	
1 B1	2.00	-8.665	—	—	0.07	—	0.11	—	0.57	
4 E-	4.00	-8.723	—	—	0.09	—	0.30	—	0.40	
5 A1	2.00	-8.813	—	—	0.07	—	0.53	—	0.18	
4 B2	2.00	-9.204	—	—	0.23	—	0.06	—	0.66	
4 A1	2.00	-9.324	0.15	—	—	—	0.11	—	0.60	
3 E-	4.00	-19.378	—	—	—	0.94	—	—	—	
3 B2	2.00	-19.480	—	0.04	—	0.87	—	0.04	—	
2 E-	4.00	-19.569	—	0.07	—	—	—	0.88	—	
3 A1	2.00	-19.578	—	—	—	0.80	—	0.15	—	
2 B2	2.00	-19.922	—	—	—	0.05	—	0.89	—	
2 A1	2.00	-20.054	—	—	—	0.14	—	0.79	—	
1 B2	2.00	-23.535	—	0.94	—	—	—	—	—	
1 E-	4.00	-23.820	—	0.89	—	—	—	0.07	—	
1 A1	2.00	-44.928	0.99	—	—	—	—	—	—	

Ce tableau indique que la dernière orbitale moléculaire occupée contenant quatre électrons, est du type E et provient principalement des orbitales p des atomes de brome, tandis que la première orbitale moléculaire vide, du type A_2 , provient des orbitales f du thorium. L'écart énergétique calculé entre ces deux orbitales est de 3,24 eV. Cette valeur est assez proche de la valeur de l'énergie de la transition à zéro phonon (3,87 eV) déduite des courbes expérimentales. Pour que cette comparaison puisse être tout à fait juste, il faudrait connaître la perturbation due à la répulsion interélectronique pour passer de l'énergie des orbitales moléculaires aux énergies des états électroniques de ThBr_6^{4-} (les transitions, à l'origine de tous les résultats expérimentaux présentés ici, se faisant entre états électroniques). Ainsi la dernière orbitale moléculaire occupée étant de type E, l'état fondamental du cluster ThBr_6^{4-} est donc un singulet, ce qui est en accord avec les résultats du D. C. M.

Par conséquent, le modèle des courbes de configuration appliqué au cluster ThBr_6^{4-} , permet d'expliquer, comme ont pu le faire HSU et POWELL sur le groupement VO_4^{3-} (31, 32, 33, 34), tous les résultats expérimentaux réalisés dans ce travail de la façon suivante : absorption de l'état fondamental singulet (4p de Br) du cluster ThBr_6^{4-} vers un état excité doublet (5f de Th) suivie d'une relaxation non-radiative et d'une désexcitation radiative vers l'état fondamental. Toutefois, cette hypothèse n'est pas entièrement satisfaisante. En effet, ce modèle n'est applicable que pour des entités isolées. Il faudrait donc supposer l'existence de clusters ThBr_6^{4-} isolés dans la matrice ThBr_4 , ce qui, d'un point de vue cristallographique, est difficilement acceptable. Il a ainsi été nécessaire d'examiner une autre hypothèse faisant également intervenir les états électroniques de la matrice pure.

Figure (IV-5)

Niveaux d'énergie MSX_{α} du cluster $ThBr_8^{4-}$ 

IV-4 Modèle des structures de bandes

Pour les matériaux isolants tels que ThBr_4 , le modèle considère que tous les niveaux de la matrice pure d'énergie inférieure à une bande interdite sont occupés par des électrons, et que tous les niveaux supérieurs à cette bande sont vacants. L'absorption peut donc toujours être comprise comme la transition entre les derniers niveaux peuplés de la bande de valence et les premiers niveaux vides de la bande de conduction.

D'après les calculs $\text{MSX}\alpha$, la bande de valence est essentiellement constituée des orbitales 4p des atomes de brome et la bande de conduction des orbitales 5f et 6d des atomes de thorium. Ainsi les énergies seuil de la bande d'absorption, de la fonction d'excitation et de la photoconductivité situées autour de 4,1 eV, devraient correspondre à la largeur en énergie de la bande interdite. L'énergie calculée à 3,24 eV s'accorde moins dans ce cas avec cette valeur expérimentale. Par contre la photoconductivité est ici bien expliquée par le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction.

Comme l'ont montré BLASSE et TIMMERMANS (35,36) à propos de la matrice $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$, la luminescence de ThBr_4 pur serait dans ce cas due à la recombinaison, sur un défaut du cristal, de l'électron, passé dans la bande de conduction, et du trou laissé dans la bande de valence. L'écart en énergie entre l'absorption et l'émission serait ici lié à la position du défaut dans la bande interdite. La variation de l'intensité et du temps de vie de la fluorescence en fonction de la température rendraient compte alors du dépiégage de ce défaut suivant la température : l'énergie trouvée à 0,45 eV serait l'énergie de dépiégage de ce défaut (400 K étant la température à laquelle les centres de recombinaisons sont entièrement mobiles dans le cristal). Par contre ce modèle ne rend pas compte de la variation de la largeur de la bande d'émission en fonction de la température, ainsi que du déplacement en énergie suivant la température du front d'absorption et de la bande d'émission.

La comparaison des argumentations autour de ces deux modèles ne semble pas pouvoir aboutir à un choix unique d'interprétation. En effet, dans les deux cas, tous les résultats expérimentaux (exception faite d'un ou deux dans chaque cas) peuvent être expliqués par ces deux modèles. De plus les résultats de la littérature sur la luminescence intrinsèque de matrices pures ne paraissent

pas pouvoir apporter d'aide, car leur interprétation n'est jamais construite à partir d'autant de techniques que celles utilisées dans ce travail.

Peut-être n'est-il donc pas trop osé d'affirmer que ce mémoire ne pourra trouver de conclusion satisfaisante que quand la théorie de la luminescence intrinsèque aura avancé plus loin dans l'élaboration de nouveaux modèles.

REFERENCES

- (1) R. CARLIER, M. GENET (Communication personnelle)
- (2) R. CARLIER, J. C. KRUPA, M. HUSSONNOIS, M. GENET,
Nucl. Inst. and Mat. 143 (1977) 613
- (3) C. KITTEL, Introduction à la Physique de l'Etat Solide, Dunod
- (4) L. A. KAPPERS, R. L. KROES, E. B. HENSLEY,
Phys. Rev. B. 1, N° 10 (1970) 4151
- (5) R. K. SWANK, F. L. BROWN, Phys. Rev. Letters, 8.1 (1962) 10
- (6) R. H. BARTRAM, A. M. STONEHAM, Solid State Communications,
17 (1975) 1593
- (7) M. YUSTE, L. TAUREL, M. RAHMANI, D. LEMOYNE,
J. Phys. Chem. Solids, 37 (1976) 961
- (8) D. LEMOYNE, J. DURAN, M. YUSTE, M. BILLARDON,
J. Phys. C : Solid State Phys., 8 (1975) 1455
- (9) F. SEITZ, Review of Modern Physics (1954) 73
- (10) T. G. CASTNER, W. KANZIG, J. Phys. Chem. Solids, 3 (1957) 178
- (11) C. J. DELBECQ, W. HAYES, P. H. YUSTER, Phys. Rev., 121 (1951) 1043
- (12) C. J. DELBECQ, B. SMALLER, P. H. YUSTER,
Phys. Rev., 111 (1958) 1235
- (13) F. J. KELLER, R. B. MURRAY, Phys. Rev. Letters, 15 (1965) 198

- (14) W. GEBBART, A. KUHNERT, *Phys. Stat. Solidi.*, 14 (1966) 157
- (15) F. STOCKMANN, *Naturwissenschaften*, 39 (1952) 230
- (16) C.Z. VAN DOORN, *Philips Res. Rept. Suppl.*, 4 (1962)
- (17) E. MOLLOW, *Nachs. Ges. Wiss., Göttingen II, Math. Physik Rev.* (1931) 97
- (18) H.F. IVEY, *Phys. Rev.*, 72 (1947) 341
- (19) S. LEFRANT, *Thèse doctorat d'état* (1975)
- (20) E. RZEPKA, *Thèse doctorat d'état* (1976)
- (21) C.W. STRUCK, W.H. FONGER, *J. lum.*, 8 (1974) 452
- (22) W.H. FONGER, C.W. STRUCK, *J. Lum.*, 60 (1974) 1988
- (23) D. CURIE, *Luminescence cristalline* (1960) Dunod
- (24) K. HUANG, A. RHYS, *Proc. Roy. Soc., A* 204 (1950) 408
- (25) T. MIYAKAWA, D.L. DEXTER, *Phys. Rev.*, B1 (1970) 2961
- (26) Y. TOYOZAWA, *Dynamical Processes in Solid State Optics*, Benjamin (1967) 90
- (27) N.F. MOTT, R.W. GURNEY, *Electronic Process in ionic Crystal* (1940)
- (28) G. DELSART, *Thèse doctorat d'état* (1973)
- (29) K.H. JOHNSON, *Adv. in quantum chem.*, 7 (1973) 103
- (30) J.H. WOOD, A.M. BORING, *Phys. Rev.*, B18 (1978) 2701
- (31) C. HSU, R.C. POWELL, *J. of Lum.*, 10 (1975) 273

- (32) G. BLASSE, *Philips Res. Rept.*, 24 (1969) 131
- (33) G. BLASSE, A. BRILL, *Philips Tech. Rev.*, 31 (1970) 304
- (34) D.S. BOUDREAUX, T.S. LAFRANCE, *J. Phys. Chem. Solides*, 35 (1974) 897
- (35) C.W.M. TIMMERMANS, G. BLASSE, *Phys. Stat. Sol.*, (b) 106 (1981) 647
- (36) C.W.M. TIMMERMANS, S.O. CHOLAKH, R.L. VAN DER WOUDE, G. BLASSE, *Phys. Stat. Sol.* (b) 115 (1982) 267

3ème PARTIE

PROPRIETES OPTIQUES DE U^{4+} DANS $\alpha\text{-ThBr}_4$

L'uranium tétravalent a déjà été étudié dans la matrice $\beta\text{-ThBr}_4$ qui présente une structure modulée incommensurable en dessous de 95 K (1). En dessous de cette température U^{4+} est situé dans des sites de symétrie ponctuelle allant de D_{2d} à D_2 . Par contre la forme $\alpha\text{-ThBr}_4$ ne présente pas de transition de phase entre 10 K et 300 K. Le groupe d'espace étant $I4_1/a$, U^{4+} est situé dans un seul site de symétrie S_4 . Il a donc été intéressant de réaliser une étude spectroscopique de l'ion U^{4+} dans la matrice $\alpha\text{-ThBr}_4$ pour étudier l'effet de ce changement de symétrie ($D_{2d} \rightarrow S_4$) sur la configuration $5f^2$ de l'ion U^{4+} .

1 Techniques expérimentales

Les spectres d'absorption et d'émission ont été enregistrés dans un domaine de longueur d'onde s'étendant de 25000 Å à 4000 Å. L'appareillage utilisé comprend :

- un monochromateur HR 1000 Jobin-Yvon type Czerny-Turner équipé de deux réseaux de 600 traits/mm (biaisés à 10000 et 20000 Å) pour l'infrarouge, d'un réseau de 1200 traits/mm (biaisé à 5000 Å) pour le visible et d'un réseau de 1200 traits/mm (biaisé à 3500 Å) pour l'ultraviolet. L'étalonnage est effectué avec une lampe à vapeur de mercure basse pression.

- un photomultiplicateur Hamamatsu R374 pour le domaine visible et ultraviolet.
- une cellule PbS pour l'infrarouge (domaine qui nécessite aussi une détection synchrone PAR modèle 186A).
- une source de lumière polychromatique pour l'absorption : lampe à iode de 100 W.
- un cryostat à circulation d'hélium (Oxford Instrument) équipé d'un régulateur de température permettant de stabiliser les températures de 4,2 à 298 K.
- un aimant cryogénique constitué de bobines supraconductrices permettant d'obtenir des champs magnétiques de 6 teslas.
- un polariseur constitué de deux cristaux de calcite placé devant la fente d'entrée du monochromateur.

Le cristal étant situé devant la fente d'entrée du monochromateur, les spectres d'absorption et d'émission sont observés en même temps.

Pour les mesures d'émission et d'excitation sélective il a été utilisé :

- un laser à colorant accordable Sopra, pompé par un tube à décharge alimenté en azote dont l'émission principale se situe à 3371 \AA . La puissance crête est de 3 mJ et la durée de l'impulsion de 7 ns. Afin de couvrir une partie du domaine visible, les colorants employés sont la coumarine 485 et 500 et la rhodamine 640 dissous dans l'éthanol. La largeur à mi-hauteur du faisceau laser en sortie du colorant est de l'ordre de 0,7 à 1 \AA dans le visible.

Pour les mesures de temps de vie, le signal est détecté par :

- le photomultiplicateur suivi d'un amplificateur. Le traitement se fait par un échantillonneur 20 MHz (module Lecroy M 2256A) piloté par microprocesseur Lecroy 3500. Le temps zéro est donné par une photodiode qui reçoit une fraction du pulse du laser à azote.

Les spectres polarisés ont été obtenus à partir de cristaux α -ThBr₄ dopés avec 20 ppm d'U⁴⁺, orientés suivant des plans de clivage avec l'axe c perpendiculaire au faisceau incident ; la dimension moyenne des échantillons était de 6 x 4 x 4 mm³.

Dans tous les autres cas, les spectres étaient effectués sur des polycristaux α -ThBr₄ dopés avec environ 1000 ppm d'U⁴⁺ obtenus par traitement thermique de monocristaux de β -ThBr₄ déjà dopés.

II Description des spectres de U^{4+} dans $\alpha-ThBr_4$

Les spectres d'absorption et d'émission ont été effectués à 4,2 K afin d'observer les transitions provenant ou aboutissant au niveau fondamental.

II-1 Spectres d'absorption à 4,2 K

La figure (II-1) montre les spectres d'absorption de U^{4+} dans $\alpha-ThBr_4$ (environ 1000 ppm d' U^{4+}) à 4,2 K dans le visible, le proche infrarouge et l'infrarouge (4000 à 25000 \AA). Les polarisations σ et π ont été obtenues pour les raies les plus intenses sur un monocristal très faiblement dopé (environ 20 ppm d' U^{4+}) (figure II-2).

La comparaison avec les spectres de U^{4+} obtenus dans la phase incommensurable de $\beta-ThBr_4$ montre que les raies sont généralement très fines de largeur comprise entre 5 et 15 cm^{-1} (au lieu de 40-80 cm^{-1} dans $\beta-ThBr_4$) et que les séquences de groupes de raies sont les mêmes dans les deux formes α et β . D'autre part certaines raies d'absorption présentent des structures vibroniques vers les hautes énergies en dessous de 200 cm^{-1} plus ou moins importantes suivant la concentration en ions uranium (de 20 à 1000 ppm environ).

Toutefois dans ces spectres d'absorption apparaissent de nombreuses raies de fluorescence intenses excitées par le spectre d'émission totale de la lampe à halogènes de 100 W. Les raies de fluorescence aussi bien dans le visible que dans l'infrarouge se présentent généralement par groupe de deux ou quatre avec des écarts en énergie, identiques pour chaque groupe, entre la raie de fluorescence d'énergie la plus élevée et les suivantes. Ces écarts en énergie pour les 7 groupes de raies de fluorescence sont reportés dans le tableau (II-1).

Figure (II-1)
Spectres d'absorption de U^{4+} dans $\alpha-ThBr_4$ à 4,2 K

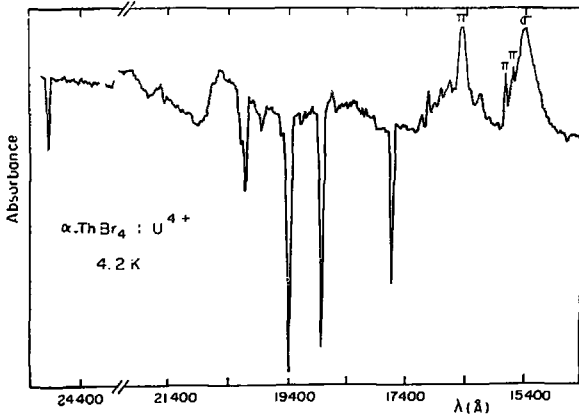
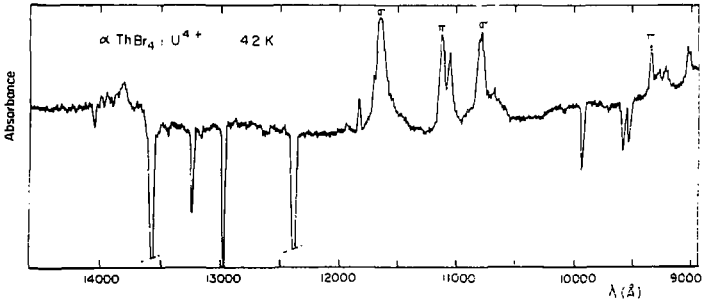
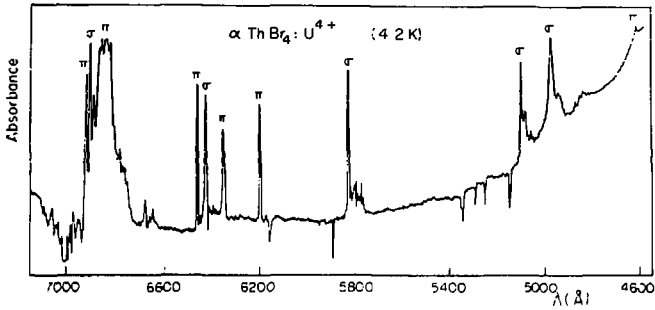
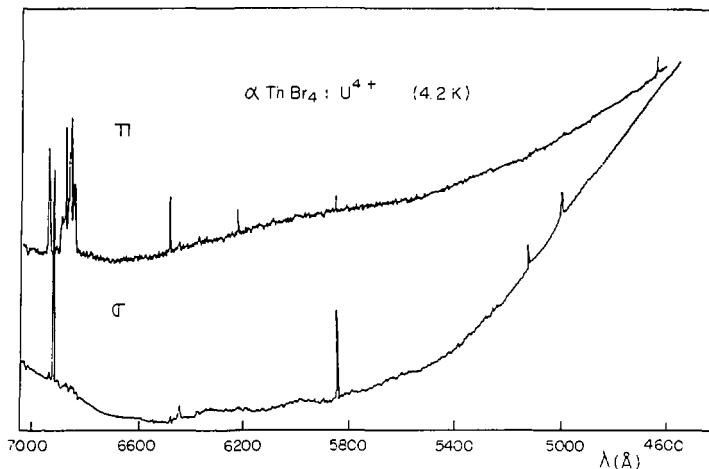


Figure (II-2)

Spectres d'absorption polarisés de U^{4+} dans $\alpha\text{-ThBr}_4$ à 4,2 K

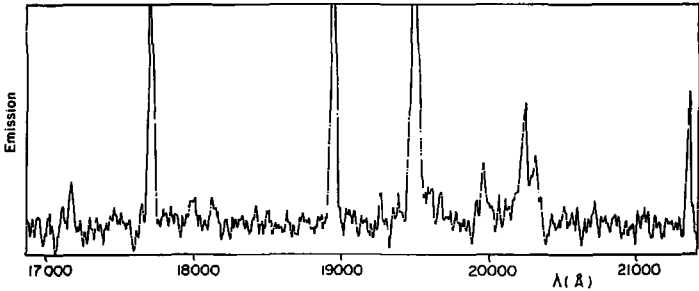
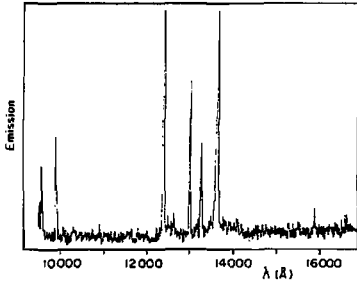
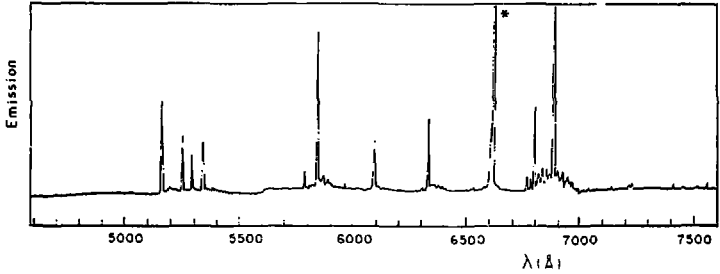


II-2 Spectres d'émission à 4,2 K

Les spectres d'émission dans le visible et l'infrarouge obtenus en excitant avec un laser à azote à 3371 Å sont représentés sur la figure (II-3). Ces spectres sont constitués des raies de fluorescence (très intenses) précédemment observées sur le spectre d'absorption et de nouvelles raies d'émission qui apparaissent aux mêmes énergies que les raies d'absorption déjà relevées mais d'intensité plus faible.

Figure (II-3)

Spectres d'émission de U^{4+} dans $\alpha\text{-ThBr}_4$ à 4,2 K
* 2^e ordre de la raie excitatrice du laser (3371Å)



II-3 Excitation sélective à 4,2 K

La comparaison des spectres d'absorption et d'émission de U^{4+} dans $\alpha-ThBr_4$ montre que les raies d'absorption suivantes : 19529 cm^{-1} , 17083 cm^{-1} , 14389 cm^{-1} , 10647 cm^{-1} , 8558 cm^{-1} , 6076 cm^{-1} , sont chacune accompagnées, vers les faibles énergies, de groupes de raies de fluorescence qui sont au nombre de 2, 3 ou 4 au maximum. Afin de déterminer l'origine de ces émissions, des expériences d'excitation sélective ont été effectuées. Comme le tableau (II-1) l'indique, chaque groupe de raies de fluorescence est observé dans le spectre d'émission lorsque la raie d'absorption, d'énergie immédiatement supérieure est excitée. Dans ces conditions, les raies de fluorescence sont extrêmement intenses. Cependant, la polarisation de toutes ces raies d'émission n'a pas pu être déterminée : on peut penser que le cristal étant très hygroscopique, l'état de surface n'est certainement pas parfait et doit sûrement être très dépolarisant.

Tableau (II-1)

Raies d'émission observées dans le spectre d'absorption à 4,2 K de U^{4+} dans $\alpha-ThBr_4$.

Groupe de raies	Excitation		Etat émetteur	Emission		Ecart en énergie cm^{-1}
	\AA	cm^{-1}		\AA	cm^{-1}	
1	5119	19529	1I_6	5172	19329	0
				5270	18970	360
				5313	18816	513
				5373	18606	723
2	5852	17083	3P_2	5913	16907	0
				6178	16182	723
3	6943	14389	1D_2	7018	14425	0
				7202	13881	364
				7393	13522	723
4	6943	14389	1D_2	7031	14219	0
				7406	13499	720

5		3H_6	9618 10394	0
			9966 10031	363
			10117 9884	510
6		3F_3	12404 8060	0
			12988 7697	363
			13246 7547	513
			13600 7351	709
7		3H_5	17678 5655	0
			18888 5293	363
			19442 5142	513
			20260 4934	721

II-4 Spectres d'absorption en fonction de la température

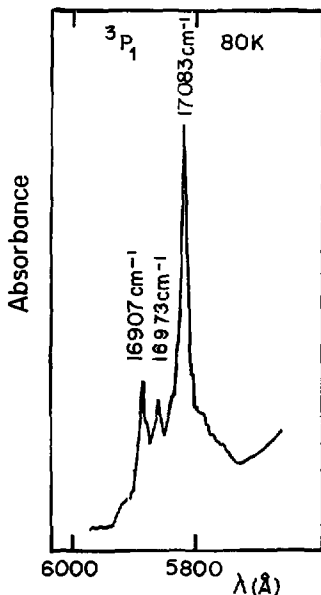
Les spectres d'absorption ont été effectués en fonction de la température de 4,2 K à 100 K. Plusieurs raies "chaudes" apparaissent dans le visible et l'infrarouge. Simultanément l'intensité des raies d'émission rassemblées dans le tableau (II-1) diminue lorsque la température augmente. Pour chaque groupe, l'intensité de la raie d'énergie la plus élevée diminue plus rapidement que les autres raies d'émission jusqu'à disparaître. Au dessus de 40 K, à la même énergie apparaît une raie d'absorption. Les raies "chaudes" observées sont rassemblées dans le tableau suivant :

Longueur d'onde Å	Energie cm ⁻¹
5891	16973
6244	16011
6513	15354
6559	15242
12108	8256
12154	8225

De toutes ces raies dépendantes de la température, seule la raie à 16973 cm^{-1} a permis de donner une indication sur l'énergie du premier niveau Stark de l'état 3H_4 . En effet, l'écart entre la raie à 17083 cm^{-1} et celle qui apparaît à 16973 cm^{-1} donne l'énergie de ce premier niveau Stark à 110 cm^{-1} . (figure II-4).

Figure (II-4)

Spectre d'absorption de l'état 3P_1 de U^{4+} dans $\alpha\text{-ThBr}_4$ à 80 K



III Analyse des spectres d'absorption

La principale différence structurale entre la forme β et la forme α est la rotation du polyèdre de coordination d'environ 45° autour de l'axe c. Le site de U^{4+} dans $\alpha\text{-ThBr}_4$ devient S_4 (au lieu de D_{2d} dans $\beta\text{-ThBr}_4$). Les propriétés spectroscopiques de terres rares trivalentes dans des matrices de structure scheelite telles que $LiYF_4(2)$, $PbMoO_4(3)$ et $CaWO_4(4)$ ont montré que la symétrie S_4 correspond à une faible distorsion de la symétrie D_{2d} . En effet, après cette rotation, le polyèdre constitué des huit premiers voisins seulement garde la symétrie D_{2d} . Cette analyse a donc été effectuée en considérant que la symétrie ponctuelle de U^{4+} était D_{2d} .

Dans un premier temps, seules les raies les plus intenses, considérées comme des transitions à zéro phonon ont été prises en compte.

La théorie des groupes donne l'éclatement de la configuration $5f^2$ en symétrie D_{2d} :

$$5f^2 \rightarrow 16\Gamma_1 + 9\Gamma_2 + 12\Gamma_3 + 12\Gamma_4 + 21\Gamma_5.$$

Afin d'indexer les raies d'absorption, il est nécessaire de connaître la symétrie du niveau fondamental. Les règles de sélection (rappelées dans les tableaux III-1) permettent d'éliminer l'hypothèse d'un niveau fondamental de symétrie Γ_3 . En effet, si cela était, le spectre d'absorption devrait comporter un nombre de raies très important (68 transitions) ce qui n'est pas le cas puisque dans le domaine visible et infrarouge ($4000 - 25000 \text{ \AA}$) il est observé 14 raies π et 9 raies σ (Tableau IV-2).

Tableau (III-1)

Règles de sélection en symétrie D_{2d} et S_4 .

D_{2d}	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	S_4	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4
Γ_1				π	σ	Γ_1		π	σ	σ
Γ_2			π		σ	Γ_2	π		σ	σ
Γ_3		π			σ	Γ_3	σ	σ		π
Γ_4	π				σ	Γ_4	σ	σ	π	
Γ_5	σ	σ	σ		π					

Par contre le choix entre les niveaux Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 , ou Γ_4 n'a pas pu être guidé par des arguments expérimentaux. Toutefois la similitude des spectres d'absorption de U^{4+} dans α et β -ThBr₄ et la symétrie S_4 qui n'est qu'une faible distorsion de la symétrie D_{2d} permettent de supposer que le niveau fondamental de U^{4+} dans α -ThBr₄ peut être Γ_4 comme pour U^{4+} dans β -ThBr₄(5), β -ThCl₄, et ThSiO₄(6).

Dans ce cas seules les transitions $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$ (polarisées π) et $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_3$, (polarisées σ) sont permises. Partant de cette hypothèse, il a été ainsi possible d'indexer toutes les raies des spectres polarisés. Les transitions $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$, interdites en symétrie D_{2d} devraient être permises en symétrie S_4 ($\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_1$). Ceci aurait du porter le nombre de transitions π permises à 21, ce qui ne semble pas être le cas ici.

Dans la région 22000 - 19000 cm^{-1} , la raie π à 21601 cm^{-1} et les deux raies à 20034 et 19529 cm^{-1} sont attribuées aux composantes 3P_2 et 1I_8 .

Dans la région 17000 cm^{-1} , la raie σ à 17083 cm^{-1} est attribuée au niveau Γ_5 de l'état 3P_1 . Par contre la transition π Γ_4 (3H_4) \rightarrow Γ_2 (3F_1) est absente, ce qui montre que considérer la symétrie D_{2d} pour U^{4+} est une bonne approximation.

Les raies "chaudes" observées à partir de 40 K dans cette réaction à 16907 cm^{-1} et 16973 cm^{-1} ont été attribuées aux transitions Γ_5 (3H_4) \rightarrow Γ_2 , (3P_1) et Γ_5 (3H_4) \rightarrow Γ_3 (3P_1). L'observation d'un grand nombre de raies "chaudes" dans le visible et l'infrarouge indique que le premier niveau Stark, déduit ainsi à 110 cm^{-1} , peut être attribué à un état Γ_5 comme dans le cas de U^4 dans β -ThBr₄, β -ThCl₄ et ThSiO₄. Des expériences Zeeman confirmeront par la suite cette hypothèse.

Dans la région 15000 - 16000 cm^{-1} , les trois raies π situées à 15692 cm^{-1} , 15423 cm^{-1} et 16067 cm^{-1} et la raie σ à 15509 cm^{-1} sont attribuées aux états 1G_4 et 1D_2 .

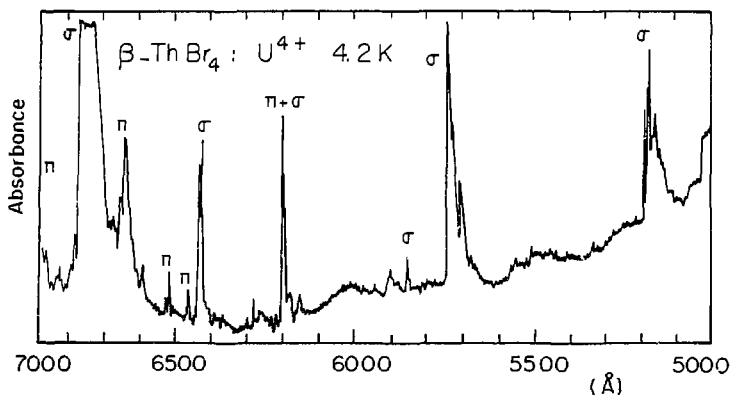
Dans le domaine 14000 - 15000 cm^{-1} , de nombreuses raies très intenses polarisées π sont observées à 14601, 14577, 14529 et 14506 cm^{-1} . D'après l'éclatement de la configuration $5f^2$ dans le domaine où les états 3P_0 , 1D_2 et 1G_4 peuvent être très proches, il est observé beaucoup plus de raies π

que ce que prévoit la théorie. Par comparaison avec le spectre d'absorption de U^{4+} dans $\beta\text{-ThBr}_4$ (figure III-1), la position du niveau $\Gamma_1(^3P_0)$ a été attribuée à la raie π à 14389 cm^{-1} tandis que la raie σ à 14427 cm^{-1} est attribuée au niveau $\Gamma_5(^1D_2)$.

Ces premières attributions ont conduit à assigner, à chaque raie des spectres polarisés, un niveau Γ de champ cristallin.

Figure (III-1)

Spectre d'absorption de U^{4+} dans $\beta\text{-ThBr}_4$ à 4,2 K
dans la région 5000 à 7000 Å.

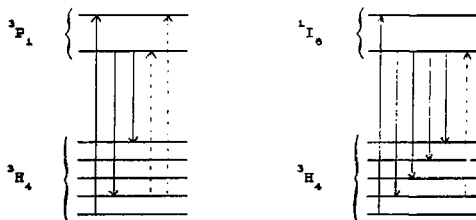


IV Analyse des spectres de fluorescence

Une particularité des spectres d'absorption et d'émission à 10 K est que la plupart des raies d'absorption telles que celles à 19529 cm^{-1} , 17083 cm^{-1} , 14389 cm^{-1} , 10840 cm^{-1} , 8558 cm^{-1} , 6076 cm^{-1} , sont suivies du côté des faibles énergies de 2, 3 ou 4 raies de fluorescence. Quand le cristal est excité avec le laser à azote, les niveaux à 19529 cm^{-1} , à 17083 cm^{-1} et 14389 cm^{-1} , fluorescent également mais avec une plus faible intensité.

Dans chaque groupe de raies d'émission, les écarts d'énergie entre chaque raie de fluorescence sont les mêmes : 363 , 513 et 720 cm^{-1} . Connaissant l'énergie du premier niveau Stark fondamental, on peut déduire l'énergie des trois autres niveaux Stark : 473 , 623 et 830 cm^{-1} .

Les expériences d'excitation sélective ont montré que chaque groupe de raies de fluorescence provient de niveaux excités singulets, interdits par les règles de sélection, proches de niveaux permis observés dans le spectre d'absorption. Le schéma ci-dessous montre le cas des états 3P_1 et 1I_0 :



Sur ce schéma, seuls sont représentés les niveaux, des états 3P_1 , 1I_0 , et 3H_4 , mis en jeu dans le mécanisme de fluorescence, les flèches en pointillées représentent les raies d'absorption qui apparaissent en fonction de la température.

Des mesures de temps de vie des différents niveaux émetteurs dans le visible ont été effectuées à 4,2 K. Le tableau (IV-1) montre que ces temps de vie mesurés sont effectivement identiques à l'intérieur de chaque groupe de raies d'émission.

tableau (IV-1)

Temps de vie des niveaux émetteurs des états 1I_0 et 3P_1 .

Etat Emetteur	Excitation (cm ⁻¹)	raies d'émission (cm ⁻¹)	τ (μ s)
1I_0	19530	19329	1,50 \pm 0,10
	19530	18870	1,55 \pm 0,10
	19530	18816	1,60 \pm 0,10
	19530	18606	1,50 \pm 0,10
3P_1	17083	16907	2,22 \pm 0,10
	17083	16182	2,17 \pm 0,10

L'indexation des niveaux fluorescents et des niveaux de l'état fondamental 3H_4 a été conduite de la façon suivante :

a) L'état 3P_1 éclate sous l'action du champ cristallin en symétrie D_{2d} en deux niveaux Γ_3 et Γ_2 . Seule est possible la transition $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_3$: le niveau fluorescent provient nécessairement du niveau Γ_2 vers le premier niveau Stark de l'état 3H_4 , puisqu'une raie "chaude" apparaît à la même énergie. Dans ce cas, le niveau excité le plus bas de 3H_4 ne peut être que Γ_3 ou Γ_5 selon les règles de sélection.

Des expériences d'émission et d'absorption sous champ magnétique ont permis d'affirmer que ce niveau est un niveau Γ_5 . En effet sous un champ magnétique de 6 Teslas, la raie de fluorescence à 16907 cm⁻¹ éclate en deux raies (le cristal n'étant pas très bien orienté par rapport au champ magnétique, la valeur expérimentale du facteur g de 11,21 n'est pas significative) et celle à 16182 cm⁻¹ s'élargit. Dans ces mêmes conditions, la raie d'absorption à 17083 cm⁻¹ éclate également.

Avec la prise en compte des règles de sélection on montre ainsi que les deux raies de fluorescence de l'état 3P_1 sont bien dues à des transitions $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_3$, et que la raie d'absorption correspond à la transition $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_5$. Aucune levée de dégénérescence par effet Zeeman n'est observée pour les raies d'émission atteignant les deux niveaux Stark intermédiaires à 473 et 623 cm^{-1} .

b) En ce qui concerne les états 1I_6 , 3F_3 et 3H_5 d'où partent quatre raies de fluorescence vers les quatre niveaux Stark de l'état 3H_4 , seules les règles de sélection en symétrie D_{2d} ont permis d'identifier la symétrie de ces niveaux Stark et des niveaux excités émetteurs.

L'état fondamental 3H_4 éclate en $2\Gamma_1 + 1\Gamma_2 + 1\Gamma_3 + 1\Gamma_4 + 2\Gamma_5$. D'après les règles de sélection en symétrie D_{2d} , l'observation de ces quatre raies d'émission indique qu'elles correspondent à des transitions $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$ et $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_5$. Dans le cas où elles proviendraient de niveaux Γ_2 ou Γ_3 , seules deux raies d'émission doivent être observées et correspondre aux transitions $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_5$ ou $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_5$. Dans le cas des états 3P_1 et 1D_2 , les transitions permises $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_3$ ou $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_2$ ne sont pas observées, les intensités devant être faibles.

D'après ces considérations, la symétrie Γ_5 a pu être attribuée aux niveaux Stark 3H_4 déterminés à 110 et 830 cm^{-1} et la symétrie Γ_1 aux niveaux déduits à 473 et 623 cm^{-1} . Les sept niveaux excités déduits des raies de fluorescence ont été également indexés comme suit :

9439 cm^{-1} : $\Gamma_4(^1I_6)$	17017 cm^{-1} : $\Gamma_2(^1I_6)$
14355 cm^{-1} : $\Gamma_4(^1D_2)$	14329 cm^{-1} : $\Gamma_3(^1D_2)$
10504 cm^{-1} : $\Gamma_4(^3H_4)$	8170 cm^{-1} : $\Gamma_4(^3F_3)$
5765 cm^{-1} : $\Gamma_4(^3H_5)$	

La figure (IV-1) représente le diagramme énergétique des raies de fluorescence atteignant les niveaux Stark de l'état fondamental 3H_4 . Le tableau (IV-2) rassemble l'énergie des raies d'absorption ainsi que des raies déduites des raies d'émission avec leur polarisation et leur indexation en symétrie D_{2d} et S_4 .

Figure (IV-1)

Diagramme énergétique des raies de fluorescence

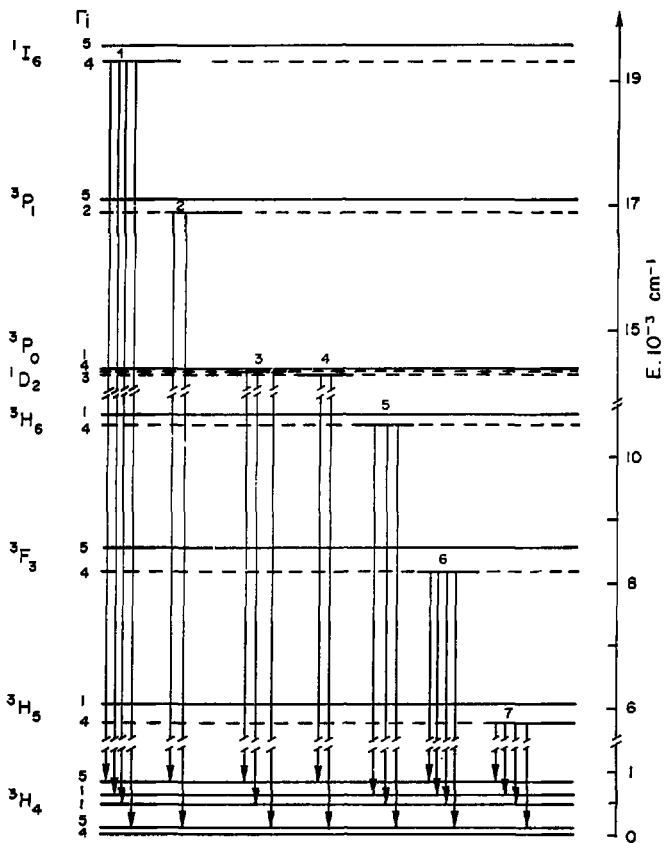


Tableau (IV-2)
Energie des raies d'absorption

λ (Å)	Energie (cm^{-1})	Polarisation et intensité	D_{2d}	S_4
4531	22064	W		
4628	21601	π M	Γ_1	Γ_1
4990	20034	σ	Γ_5	$\Gamma_{3,4}$
5119	19529	σ S	Γ_5	$\Gamma_{3,4}$
5145*	19439		Γ_4	Γ_2
5852	17083	σ	Γ_5	$\Gamma_{3,4}$
5878*	17017		Γ_2	Γ_1
6222	16067	π	Γ_1	Γ_1
6371	15692	π	Γ_1	Γ_1
6446	15509	σ	Γ_5	$\Gamma_{3,4}$
6468*	15456			
6482	15423	π S	Γ_1	Γ_1
6847	14601	π S	Γ_1	Γ_1
6860	14573	π S	Γ_1	Γ_1
6881	14529	π S	Γ_1	Γ_1
6892	14506	π S	Γ_1	Γ_1
6913	14460	π S	Γ_1	Γ_1
6929	14427	σ S	Γ_5	$\Gamma_{3,4}$
6943	14389	π S	Γ_1	Γ_1
6964*	14355		Γ_4	Γ_2
6977*	14329		Γ_3	Γ_2
9072	11020	M		
9390	10647	σ M	Γ_5	$\Gamma_{3,4}$

9518 *	10504			Γ_4	Γ_2
10820	9240	σ	S		
10880	9189		S	Γ_5	$\Gamma_{3,4}$
11142	8972	π	S	Γ_1	Γ_1
11682	8558	σ	S	Γ_5	$\Gamma_{3,4}$
11736	8518		W		
11860	8429		W		
12236 *	8170			Γ_4	Γ_2
15412	6487	σ	S	Γ_5	$\Gamma_{3,4}$
15488	6455		M		
15596	6410	π	M	Γ_1	Γ_1
15714	6362	π	M	Γ_1	Γ_1
16452	6076	π		Γ_1	Γ_1
17341 *	5765			Γ_4	Γ_2
	830 *			Γ_5	$\Gamma_{3,4}$
	623 *			Γ_1	Γ_1
	473 *			Γ_1	Γ_1
	110 *			Γ_5	$\Gamma_{3,4}$

* les astérix indiquent les niveaux d'énergie déduits des raies de fluorescence ainsi que des raies "chaudes".

V Calcul des paramètres de champ cristallin en symétrie D_{2d}

Différentes stratégies ont été mises en œuvre pour obtenir un jeu de paramètres permettant de calculer les niveaux d'énergie avec un écart quadratique moyen σ le plus petit possible (voir annexe) ; σ étant défini comme suit :

$$\sigma = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (E_{\text{calc.}}^i - E_{\text{obs.}}^i)^2}{(n - m)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

n = nombre de niveaux introduits dans le calcul,

m = nombre de paramètres variables.

1) Le premier essai a été d'ajuster les niveaux d'énergies calculés avec tous les niveaux observés en prenant l'ensemble des paramètres calculés par P. Delamoye (1) pour U^{4+} dans $\beta\text{-ThBr}_4$. Les paramètres de la forme β ne permettent pas un bon ajustement ; de plus partir de ceux-ci ne conduit pas après plusieurs itérations à des résultats satisfaisants car il n'est pas possible d'obtenir une valeur de σ meilleure que 150 cm^{-1} .

2) Dans un deuxième temps, la valeur du paramètre B_0^2 a été déterminée. Les niveaux Γ_5 et Γ_2 de l'état 3P_1 n'étant mélangés avec aucun autre état, l'écart entre ces deux niveaux ne dépend que de la valeur de B_0^2 . Ainsi en ne faisant varier que B_0^2 et en gardant fixés les autres paramètres à des valeurs quelconques, l'écart calculé entre les niveaux Γ_5 et Γ_2 coïncide exactement avec celui observé, pour une valeur de B_0^2 de -420 cm^{-1} . Celle-ci sera donc fixée à cette valeur durant tous les calculs ultérieurs.

3) Les ligands étant les mêmes dans les formes α et β , la répulsion interélectronique peut être considérée dans un premier temps comme identique bien que les distances soient légèrement différentes ($F^2 = 42253 \text{ cm}^{-1}$, $F^4 = 40458 \text{ cm}^{-1}$, $F^6 = 25881 \text{ cm}^{-1}$). Le paramètre de couplage spin-orbite,

ζ étant généralement peu influencé par le champ cristallin, a été lui aussi fixé à la valeur trouvée dans la forme β ($\zeta = 1783 \text{ cm}^{-1}$), de même pour les paramètres α , β , γ , M^k et P^k ($\alpha = 31$, $\beta = -644$, $\gamma = 1200$, $M^k = 0,99$, $M^2 = 0,55$, $M^4 = 0,38$, $P^k = 500 \text{ cm}^{-1}$).

Partant de ces hypothèses, seuls huit niveaux, dont l'indexation ne présentent pas d'ambiguïté, ont été introduits dans le calcul ($\Gamma_4 = 0 \text{ cm}^{-1}$; $\Gamma_3 = 110, 833, 14427, 17083, 19530 \text{ cm}^{-1}$; $\Gamma_2 = 14389, 17017 \text{ cm}^{-1}$). Dans ces conditions, les valeurs suivantes des B_q^k :

$$\begin{aligned} B_0^4 &= + 1399 \text{ cm}^{-1} & B_4^4 &= - 1229 \text{ cm}^{-1} \\ B_0^6 &= - 1781 \text{ cm}^{-1} & B_4^6 &= - 2450 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

conduisent à une valeur de σ égale à 91 cm^{-1} . Compte tenu de ces résultats, un ajustement a été fait en faisant varier non seulement les B_q^k mais aussi les F^k . Le résultat est le suivant :

$$\begin{aligned} \zeta &= 1783 \pm 8 \text{ cm}^{-1} & F^2 &= 42449 \pm 159 \text{ cm}^{-1} & F^4 &= 37355 \pm 230 \text{ cm}^{-1}, \\ B_0^2 &= - 420 \pm 90 \text{ cm}^{-1} & F^6 &= 25044 \pm 160 \text{ cm}^{-1}, \\ B_0^4 &= 1453 \pm 347 \text{ cm}^{-1} & B_4^4 &= - 1144 \pm 265 \text{ cm}^{-1}, \\ B_0^6 &= - 2089 \pm 788 \text{ cm}^{-1} & B_4^6 &= - 2425 \pm 493 \text{ cm}^{-1}, \end{aligned}$$

Les niveaux restant ont été introduits ensuite les uns après les autres. Cette méthode n'a pas pu aboutir à un résultat satisfaisant, l'ajustement étant de moins en moins bon au fur et à mesure que le nombre de niveaux pris en compte augmentait. (Pour 30 niveaux, la valeur de σ était de 200 cm^{-1}).

4) La dernière méthode employée a été de calculer les différents paramètres phénoménologiques en considérant séparément les 11 niveaux Γ_2 et les 13 niveaux Γ_3 . Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

	Γ_5	Γ_1
ξ	1794 cm^{-1}	1774 cm^{-1}
P^2	41774	41549
P^4	37737	37674
P^6	23130	24526
B_0^2	804	- 478
B_0^4	- 2670	- 1644
B_4^4	- 1911	- 2275
B_0^6	243	- 646
B_4^6	- 2123	- 579
ΔE	89	10

- Ici les valeurs de σ n'ont pas grande signification étant donné le peu de niveaux introduits par rapport au nombre de paramètres variables.
- ΔE est la moyenne entre tous les écarts en énergie entre les niveaux calculés et observés.

Une remarque, reprise dans le chapitre suivant, s'impose ici. L'ajustement effectué sur les niveaux Γ_5 , non seulement n'est pas très concluant, mais est assez différent de celui fait sur les niveaux Γ_1 .

D'autre part, une seconde différence entre les deux calculs est tout aussi importante : seul le jeu de paramètres issu du calcul effectué sur les niveaux Γ_1 a permis d'accéder à un jeu de paramètres conduisant à un ajustement acceptable tenant compte des 30 niveaux observés. L'ensemble de ces valeurs est reporté dans le tableau (V-1).

Tableau (V-1)
Paramètres spectroscopiques de U^{4+} dans $\alpha-ThBr_4$

$\zeta = 1757 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$	$F^2 = 41529 \pm 158 \text{ cm}^{-1}$	$F^4 = 36114 \pm 486 \text{ cm}^{-1}$
$B_0^2 = -382 \pm 73 \text{ cm}^{-1}$	$F^6 = 23953 \pm 415 \text{ cm}^{-1}$	
$B_0^4 = -3262 \pm 197 \text{ cm}^{-1}$	$B_4^4 = -1734 \pm 164 \text{ cm}^{-1}$	
$B_0^6 = -851 \pm 334 \text{ cm}^{-1}$	$B_4^6 = -1828 \pm 163 \text{ cm}^{-1}$	
$\alpha = 32,07 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$	$\beta = -644 \pm 144 \text{ cm}^{-1}$	$\gamma = 1200 \text{ cm}^{-1}$
$M^0 = 0,99 \text{ cm}^{-1}$	$M^2 = 0,55 \text{ cm}^{-1}$	$M^4 = 0,38 \text{ cm}^{-1}$
$p^k = 500,00 \text{ cm}^{-1}$		
$\Delta E = 39 \text{ cm}^{-1}$	$\sigma = 77 \text{ cm}^{-1}$	

Dans le tableau (V-2) sont rassemblés et calculés les niveaux d'énergies expérimentaux, ainsi que leur fonction d'onde.

Tableau (V-2)

Niveau d'énergie observés et calculés de U^{4+} dans $\alpha\text{-ThBr}_4$.

Γ	E_{calc} (cm^{-1})	E_{obs} (cm^{-1})	ΔE (cm^{-1})	Composition des Fonctions d'onde
4	0.0	0.0	0.0	$90 \ ^3H_4 + 9 \ ^1G_4$
5	184.8	110.0	74.8	$87 \ ^3H_4 + 11 \ ^1G_4$
3	605.5	—		$86 \ ^3H_4 + 10 \ ^1G_4$
5	831.3	830.0	1.3	$88 \ ^3H_4 + 10 \ ^1G_4$
1	843.2	—		$83 \ ^3H_4 + 12 \ ^1G_4$
2	985.2	—		$89 \ ^3H_4 + 9 \ ^1G_4$
1	1008.6	—		$91 \ ^3H_4 + 8 \ ^1G_4$
4	3762.5	—		$78 \ ^1F_2 + 11 \ ^1D_2 + 9 \ ^3H_5$
3	3966.5	—		$79 \ ^3F_2 + 10 \ ^1D_2$
5	4016.1	—		$83 \ ^3F_2 + 1 \ ^1D_2$
1	4049.4	—		$79 \ ^3F_2 + 15 \ ^1D_2$
5	5780.7	—		$96 \ ^3H_5 + 1 \ ^3F_3$
4	5797.0	5765.0	32.0	$98 \ ^3H_5$
2	5926.0	—		$96 \ ^3H_5 + 2 \ ^3F_3$
1	5999.5	6076.0	-76.5	$96 \ ^3H_5$
1	6316.6	6362.0	-45.4	$98 \ ^3H_5 + 2 \ ^3F_3$
5	6339.8	—		$97 \ ^3H_5 + 1 \ ^3F_3$
4	6549.4	—		$87 \ ^3H_5 + 8 \ ^3F_2$
5	6575.4	6467.0	88.4	$93 \ ^3H_5 + 3 \ ^3F_3$

4	8195.7	8170.0	25.7	$81 \ ^3P_3 + 8 \ ^3P_4 + 6 \ ^1G_4$
5	8293.0	—		$79 \ ^3P_3 + 7 \ ^3P_4 + 6 \ ^1G_4$
3	8323.4	—		$94 \ ^3P_3 + 3 \ ^3H_6$
2	8542.1	—		$84 \ ^3P_3 + 5 \ ^1G_4 + 5 \ ^3H_5$
5	8587.7	8558.0	29.7	$71 \ ^3P_3 + 9 \ ^3P_4 + 8 \ ^1G_4$
5	8673.0	—		$32 \ ^3P_4 + 30 \ ^1G_4 + 26 \ ^3P_3$
4	8690.5	—		$43 \ ^3P_4 + 31 \ ^1G_4 + 14 \ ^3P_3$
1	8975.9	8972.0	3.9	$43 \ ^3P_3 + 37 \ ^1G_4 + 11 \ ^3H_4$
3	9009.7	—		$49 \ ^3P_4 + 37 \ ^1G_4 + 9 \ ^3H_4$
2	9131.2	—		$44 \ ^3P_4 + 27 \ ^1G_4 + 10 \ ^3P_3$
1	9145.4	—		$53 \ ^3P_4 + 19 \ ^1G_4 + 8 \ ^3H_6$
5	9147.2	9240.0	- 92.8	$43 \ ^3P_4 + 30 \ ^1G_4 + 12 \ ^3P_3$
4	10540.1	10504.0	36.1	$90 \ ^3H_6 + 5 \ ^1I_6$
5	10543.0	10647.0	- 4.0	$90 \ ^3H_6 + 4 \ ^1I_6$
1	10774.4	—		$85 \ ^3H_6 + 5 \ ^3P_4$
2	10865.7	—		$84 \ ^3H_6 + 6 \ ^1G_4$
5	10978.7	11020.0	- 41.3	$91 \ ^3H_6 + 5 \ ^1I_6$
3	11172.4	—		$88 \ ^3H_6 + 4 \ ^1I_6$
1	11336.5	—		$85 \ ^3H_6 + 7 \ ^1I_6$
5	11422.0	—		$86 \ ^3H_6 + 9 \ ^1I_6$
4	11529.9	—		$86 \ ^3H_6 + 7 \ ^1I_6$
3	11734.1	—		$85 \ ^3H_6 + 8 \ ^1I_6$
3	14341.8	14329.0	12.8	$47 \ ^1D_2 + 31 \ ^3P_2 + 15 \ ^3P_2$

1	14350.7	14389.0	- 38.3	$41 \ ^1D_2 + 25 \ ^3P_2 + 12 \ ^3P_2 + 6 \ ^3F_4$
4	14433.6	14355.0	78.6	$45 \ ^1D_2 + 37 \ ^3P_2 + 9 \ ^3P_2$
5	14442.9	14427.0	15.9	$41 \ ^1D_2 + 34 \ ^3P_2 + 8 \ ^3P_2$
1	14457.1	14460.0	- 2.9	$83 \ ^3P_0 + 6 \ ^1S_0$
5	15060.4	---		$44 \ ^3F_4 + 37 \ ^1G_4 + 7 \ ^1D_2$
1	15387.4	15423.0	- 35.6	$44 \ ^3F_4 + 37 \ ^1G_4 + 8 \ ^1D_2$
4	15442.3	15468.0	- 25.7	$45 \ ^1G_4 + 44 \ ^3F_4$
3	15476.7	---		$+ 6 \ ^3F_4 + 45 \ ^1G_4$
5	15558.8	15509.0	49.8	$47 \ ^1G_4 + 43 \ ^3F_4$
1	15709.4	15692.0	17.4	$49 \ ^1G_4 + 41 \ ^3F_3$
1	16127.8	16067.0	60.8	$47 \ ^1G_4 + 39 \ ^3F_4 + 6 \ ^1I_6$
2	17026.7	17017.0	9.7	$94 \ ^3P_1 + 3 \ ^3F_4$
5	17105.9	17083.0	22.9	$95 \ ^3P_1 + 3 \ ^3F_4$
1	18993.1	---		$76 \ ^1I_6 + 7 \ ^3H_6$
5	19075.5	---		$90 \ ^1I_6 + 8 \ ^3H_6$
3	19208.2	---		$89 \ ^1I_6 + 9 \ ^3H_6$
4	19453.7	19439.0	14.7	$91 \ ^1I_6 + 8 \ ^3H_6$
3	19454.1	---		$91 \ ^1I_6 + 8 \ ^3H_6$
4	19945.7	---		$92 \ ^1I_6 + 5 \ ^3H_6$
5	20036.3	20034.0	2.3	$84 \ ^1I_6 + 8 \ ^3P_2$
2	20357.9	---		$93 \ ^1I_6 + 5 \ ^3H_6$
5	20369.1	---		$91 \ ^1I_6 + 5 \ ^3H_4$
1	20712.2	---		$88 \ ^1I_6 + 4 \ ^3H_6 + 4 \ ^1G_4$

3	21220.7	—		$63 \text{ } ^3\text{P}_2 + 33 \text{ } ^1\text{D}_2$
1	21366.9	21601.0	- 234.1	$63 \text{ } ^3\text{P}_2 + 32 \text{ } ^1\text{D}_2$
4	21766.7	—		$56 \text{ } ^3\text{P}_2 + 38 \text{ } ^1\text{D}_2$
5	22049.3	22064.0	- 14.7	$50 \text{ } ^3\text{P}_2 + 38 \text{ } ^1\text{D}_2 + 7 \text{ } ^1\text{F}_6$
1	36933.4	—		$92 \text{ } ^1\text{S}_0 + 7 \text{ } ^3\text{P}_0$

VI Discussion

L'indexation de U^{4+} dans $\alpha\text{-ThBr}_4$ ($\sigma = 77 \text{ cm}^{-1}$) donnant une valeur de σ deux fois plus grande que celle déterminée pour la forme β ($\sigma = 36 \text{ cm}^{-1}$), nous avons été amené à discuter certaines des hypothèses sur lesquelles étaient fondés les calculs : l'existence de certaines raies dans le spectre d'absorption non prises en compte dans le calcul ainsi que la validité de ce calcul effectué pour une symétrie D_{2d} sur un ion dont la symétrie ponctuelle est S_4 .

1) Le calcul d'ajustement des niveaux de U^{4+} dans $\alpha\text{-ThBr}_4$ n'a pu être effectué de façon relativement satisfaisante qu'en supprimant les deux niveaux Γ_1 de l'état 3H_4 (déduits de l'étude des rates de fluorescence), une raie d'absorption à 19530 cm^{-1} polarisée σ ainsi qu'un groupe de raies intenses autour de 14520 cm^{-1} polarisées π . De plus, la raie à 21601 cm^{-1} (polarisée π) présente un écart, avec le niveau calculé correspondant, de 234 cm^{-1} ce qui est beaucoup plus que l'écart moyen de 39 cm^{-1} . En fait ce niveau Γ_1 ($63 {}^3P_2 + 39 {}^1D_2$) est bien ajusté avec le niveau calculé quand seuls sont pris en compte les niveaux Γ_1 . Par contre il n'en est pas de même pour le niveau Γ_3 à 19530 cm^{-1} dont l'ajustement avec le calcul effectué avec les 11 niveaux Γ_3 n'est pas satisfaisant. ($\Delta E = 160 \text{ cm}^{-1}$).

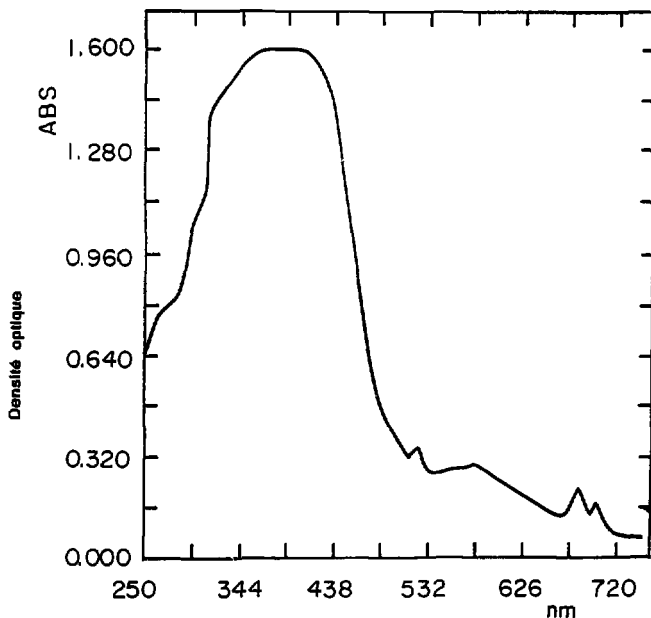
Une hypothèse peut être avancée, si ce n'est pour donner une explication, du moins pour indiquer une direction : l'examen des travaux de R. C. NAIK et al (6) sur $\beta\text{-ThBr}_4$: Pa^{4+} , de F. AUZEL et al (7) sur $\beta\text{-ThBr}_4$: U^{4+} , et de J. SCHOENES (8) sur UO_2 montre qu'il a été mis en évidence les orbitales $6d$ de U^{4+} situées à environ 23000 cm^{-1} des orbitales $5f$. Il n'est donc peut-être pas exclu qu'il puisse y avoir des interactions de configuration entre des niveaux de même symétrie de la configuration $5f^2$ et $5f^1 6d^1$. Ceci aurait pour conséquence un déplacement en énergie des niveaux Γ_3 (19530 cm^{-1}) et Γ_1 (21601 cm^{-1}), ce qui n'est pas pris en compte dans l'hamiltonien utilisé.

D'autre part un spectre d'absorption a été réalisé à température ambiante sur un monocristal $\beta\text{-ThBr}_4$: U^{4+} avec un spectromètre Varian DMS 300 à double faisceau. (Un monocristal pur $\beta\text{-ThBr}_4$ de même épaisseur était placé sur le 2ème faisceau). Ce spectre représenté sur la figure (VI-1) montre

clairement une large bande entre 2500 et 5300 Å dont le maximum se situe autour de 3910 Å (25575 cm^{-1}) et dont l'intensité est environ 10 fois plus importante que celle des raies d'absorption déjà observées sur les autres spectres d'absorption. Cette bande pourrait être attribuée à des transitions $5f^2 \rightarrow 5f^1 6d^1$ ce qui peut peut-être justifier l'hypothèse de l'existence d'interactions de configurations.

Figure (VI-1)

Spectre d'absorption de U^{4+} dans $\beta\text{-ThBr}_4$,
réalisé sur un spectromètre à doubles faisceaux à 300 K



Par contre un tel argument ne peut être évoqué pour justifier que l'on ne peut prendre dans le calcul, les quatre niveaux π (14601, 14573, 14529 et 14506 cm^{-1}) ainsi que les deux niveaux Γ_1 de l'état fondamental ${}^3\text{H}_4$ (473 et 623 cm^{-1}).

Là encore, l'analyse comparée des calculs effectués sur α et $\beta\text{-ThBr}_4$: U^{4+} ne permet pas une interprétation triviale. En effet, une bande large (convolution de plusieurs raies) se situe aussi dans la même région en énergie (14500 cm^{-1}) pour $\beta\text{-ThBr}_4$: U^{4+} (également polarisée π). Cette bande semble bien appartenir à U^{4+} puisqu'elle varie avec la concentration de cet ion, mais ne peut cependant pas être attribuée à des niveaux Γ_1 car cela conduirait dans cette région à un nombre de ces niveaux beaucoup plus grand que celui prévu par la théorie. Pour l'instant, ce problème, qui semble être assez général pour U^{4+} dans différentes matrices, reste inexpliqué. De même le problème des niveaux Γ_1 de l'état ${}^3\text{H}_4$ n'a pas encore été résolu jusqu'à présent.

2) Le calcul des paramètres de champ cristallin ainsi que le calcul des niveaux d'énergie de U^{4+} dans $\alpha\text{-ThBr}_4$ ont été effectués pour une symétrie ponctuelle D_{2d} et non S_4 . Il est donc indispensable de justifier cette approximation. Comme dans les matrices LiYF_4 et PbMoO_4 (2, 3) de même groupe d'espace que $\alpha\text{-ThBr}_4$, la plupart des transitions autorisées en S_4 ($\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_1$) mais interdites en D_{2d} ($\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$) sont inexistantes dans le spectre d'absorption. Cet argument d'ordre expérimental permet donc d'analyser les spectres en symétrie D_{2d} . Toutefois pour renforcer cette hypothèse, un calcul en symétrie S_4 à partir des niveaux expérimentaux a été effectué par G GOODMAN. Les paramètres de champ cristallin obtenus en symétrie S_4 et comparés à ceux de la symétrie D_{2d} sont rassemblés dans le tableau suivant :

	D_{2d}	S_4
ζ	$1757 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$	$1779 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$
F^2	$41529 \pm 158 \text{ cm}^{-1}$	$41509 \pm 600 \text{ cm}^{-1}$
F^4	$36114 \pm 486 \text{ cm}^{-1}$	$35914 \pm 1400 \text{ cm}^{-1}$
F^6	$23953 \pm 415 \text{ cm}^{-1}$	$23939 \pm 1700 \text{ cm}^{-1}$

B_0^2	$- 382 \pm 73 \text{ cm}^{-1}$	$- 457 \pm 125 \text{ cm}^{-1}$
B_0^4	$- 3262 \pm 197 \text{ cm}^{-1}$	$- 3013 \pm 280 \text{ cm}^{-1}$
B_4^4	$- 1734 \pm 164 \text{ cm}^{-1}$	$- 1549 \pm 222 \text{ cm}^{-1}$
B_0^6	$- 851 \pm 334 \text{ cm}^{-1}$	$- 1141 \pm 510 \text{ cm}^{-1}$
B_4^6	$- 1828 \pm 163 \text{ cm}^{-1}$	$- 1438 \pm 265 \text{ cm}^{-1}$
iB_4^4	0	$897 \pm 265 \text{ cm}^{-1}$
iB_4^6	0	$801 \pm 287 \text{ cm}^{-1}$

L'examen de ce tableau montre que le calcul en symétrie S_4 n'apporte pas de changement important dans les valeurs trouvées en D_{2d} dans la limite des erreurs estimées. Le paramètre B_0^6 reste affecté d'une grande imprécision (44 %) en symétrie D_{2d} comme en S_4 . De plus, le calcul en symétrie S_4 effectué avec et sans les deux paramètres imaginaires montre que ceux-ci interviennent seulement pour 5 % dans le calcul d'ajustement. Ainsi ces deux arguments confirment que le calcul des paramètres phénoménologiques peut être effectué en symétrie D_{2d} dans $\alpha\text{-ThBr}_4$ comme dans LiYF_4 et PbMoO_4 .

Le calcul de la force relative du champ cristallin à l'aide du paramètre d'AUZEL (9) apporte une autre confirmation de cette hypothèse. Ce paramètre est donné par :

$$N_V' = \left[\frac{r}{k, q} \frac{(B_q^k)^2}{2k+1} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Le calcul de N_V' pour U^{4+} dans $\beta\text{-ThBr}_4$, $\alpha\text{-ThBr}_4$, $\beta\text{-ThCl}_4$ et dans ThSiO_4 (10) montre en effet que la force du champ cristallin est pratiquement identique quelles que soient ces matrices :

	$\alpha\text{-ThBr}_4$	$\beta\text{-ThBr}_4$	$\beta\text{-ThCl}_4$	ThSiO_4
$N_V' (\text{cm}^{-1})$	1565	1543	1356	1617

Il ne semble donc pas que la différence de structure entre les deux formes α et β change la force de champ cristallin pour des ligands identiques. Par contre, les paramètres de champ cristallin sont totalement différents entre α et β -ThBr₄, tandis qu'ils sont voisins dans β -ThBr₄, β -ThCl₄ et ThSiO₄ (tableau VI-1) (14, 15, 16, 17).

Tableau (VI-1)

Paramètres spectroscopiques de U⁴⁺ dans α -ThBr₄,
 β -ThBr₄, β -ThCl₄ et ThSiO₄

	α -ThBr ₄ : U ⁴⁺	β -ThBr ₄ : U ⁴⁺	β -ThCl ₄ : U ⁴⁺	ThSiO ₄ : U ⁴⁺
F ²	41529 ± 158 cm ⁻¹	42253 ± 127 cm ⁻¹	42752 ± 162 cm ⁻¹	43110 ± 245 cm ⁻¹
F ⁴	36114 ± 486 cm ⁻¹	40458 ± 489 cm ⁻¹	39925 ± 502 cm ⁻¹	40929 ± 199 cm ⁻¹
F ⁶	23953 ± 415 cm ⁻¹	25881 ± 383 cm ⁻¹	24519 ± 479 cm ⁻¹	23834 ± 639 cm ⁻¹
ζ	1757 ± 8 cm ⁻¹	1783 ± 7 cm ⁻¹	1808 ± 8 cm ⁻¹	1840 ± 2 cm ⁻¹
B ₀ ²	-382 ± 73 cm ⁻¹	-1096 ± 80 cm ⁻¹	-1054 ± 117 cm ⁻¹	-1003 ± 127 cm ⁻¹
B ₀ ⁴	-3262 ± 197 cm ⁻¹	1316 ± 146 cm ⁻¹	1146 ± 200 cm ⁻¹	1147 ± 281 cm ⁻¹
B ₄ ⁴	-1734 ± 164 cm ⁻¹	-2230 ± 85 cm ⁻¹	-2767 ± 147 cm ⁻¹	-2698 ± 251 cm ⁻¹
B ₀ ⁶	-851 ± 334 cm ⁻¹	-3170 ± 379 cm ⁻¹	-2135 ± 404 cm ⁻¹	-2889 ± 557 cm ⁻¹
B ₄ ⁶	-1828 ± 163 cm ⁻¹	686 ± 246 cm ⁻¹	-312 ± 227 cm ⁻¹	-208 ± 333 cm ⁻¹

Le changement de structure intervient donc plus sur la valeur des B_q^k que le changement de ligands. Ceci a par ailleurs été confirmé par des calculs ab initio des B_q^k effectués au laboratoire des Eléments de transition dans les solides (Maudon). En effet, ces calculs fondés sur un modèle covalent-électrostatique (11, 12, 13) donne les résultats suivants (tableau VI-2) :

tableau (VI-2)

Paramètres de champ cristallin calculés
et expérimentaux de $\alpha\text{-ThBr}_4$ et $\beta\text{-ThBr}_4$.

	$\alpha\text{-ThBr}_4$		$\beta\text{-ThBr}_4$	
	calculés (cm^{-1})	expérimentaux	calculés (cm^{-1})	expérimentaux
B_0^2	- 44	- 382	- 594	- 1096
B_0^4	- 356	- 3262	+ 1298	+ 1316
B_4^4	- 1783	- 1734	- 2527	- 2230
B_0^6	- 11	- 851	- 388	- 3170
B_4^6	- 1040	- 1826	+ 145	+ 686

Les valeurs calculées pour α et $\beta\text{-ThBr}_4$ ne coïncident pas totalement avec les valeurs expérimentales mais ce qui est important, c'est que celles calculées pour $\beta\text{-ThBr}_4$ sont totalement différentes de celles pour $\alpha\text{-ThBr}_4$. Ainsi les calculs ab initio montrent également que ce changement structural ($D_{2d} \rightarrow S_4$) n'est pas sans conséquence sur la valeur des B_q^k .

REFERENCES

- (1) P. DELAMOYE, Thèse D'état (1985)
- (2) VISHWAMITTAR, J.P. PUAJ, J. Chem. Phys., 61 (1974) 3720
- (3) L. ESTEROWITZ, F.J. BARTOLI et al, Phys. Rev., B19 (1979) 6442
- (4) K. SHARMA, J.O. ARTMAN, J. Chem. Phys., 50 (1969) 1241
- (5) D.J. MACKEY, W.A. RUNCJMAN, E.R. VANCE, Phys. Rev. B40 (1975) 24
- (6) R.C. NAIK, J.C. KRUPA, J. of Lum., 31 (1984) 222
- (7) F. AUZEL, S. HUBERT, P. DELAMOYE, J. of Lum., 26 (1982) 251
- (8) J. SCHOENES, Physics Reports, 63, N°6 (1980) 301
- (9) F. AUZEL, O.L. MALTA, J. Phys., 44 (1983) 201
- (10) Ch. KHAN MALEK, thèse d'état (1985)
- (11) D. GARCIA, M. FAUCHER, J. Chem. Phys., 82 (1985) 5554
- (12) D. GARCIA, Thèse Docteur Ingénieur (1983)
- (13) Z. GAJEK, J. MULAK, M. FAUCHER, J. Phys. Chem. Solids, 48, N°10, (1987) 947
- (14) Ch. KHAN MALEK, J.C. KRUPA, P. DELAMOYE, M. GENET, J. Phys. 47 (1986) 1763
- (15) Ch. KHAN MALEK, J.C. KRUPA, J. Chem. Phys., 84 (1986) 6584

- (16) M. GENET, P. DELAMOYE, N EDELSTEIN, J. CONWAY, *J. Chem. Phys.*,
67 (1977) 20
- (17) P. DELAMOYE, K. RAJNAK, M. GENET, N. EDELSTEIN,
Phys. Rev., B28, (1983) 4923

CONCLUSION

L'objet de ce travail a été l'étude des propriétés de luminescence intrinsèque de $\beta\text{-ThBr}_4$ ainsi que des propriétés optiques de l'ion U^{4+} dans $\alpha\text{-ThBr}_4$ en comparaison avec celles de ce même ion dans $\beta\text{-ThBr}_4$. Les principaux résultats sont les suivants :

1) La principale différence structurale avec la forme β est l'orientation du polyèdre de coordination de Th^{4+} (rotation de 45° environ autour de l'axe c dans $\alpha\text{-ThBr}_4$). Ainsi étudié U^{4+} a comme symétrie ponctuelle S_4 dans $\alpha\text{-ThBr}_4$, contrairement à $\beta\text{-ThBr}_4$ où il est en symétrie D_{2d} . L'étude de R. Q. N. à 10 K et 300 K a montré que $\alpha\text{-ThBr}_4$ ne présente pas de transition de phase dans ce domaine de température.

2) Des expériences de diffusion Raman et d'absorption infrarouge lointain ont permis de mesurer les énergies des phonons dans $\alpha\text{-ThBr}_4$. Celles-ci, comme pour $\beta\text{-ThBr}_4$, sont comprises entre 30 et 200 cm^{-1} . Cependant, la dépolarisation des spectres Raman (sans doute conséquence de l'hygroscopicité du cristal) n'a pas rendu possible une indexation complète des raies.

3) $\beta\text{-ThBr}_4$ fluoresce intensément dans le bleu de 4,5 K à 400 K sous excitation U. V. (d'énergie supérieure à 4,2 eV). Le maximum de la fonction d'excitation se situe à la même énergie que le pic de photo-courant (4,85 eV à 300 K). Le front d'absorption (4,61 eV à 4,2 eV) se déplace vers les faibles énergies quand la température augmente, tandis que l'émission se déplace vers les fortes énergies. L'intensité de l'émission, ainsi que le temps de vie associé, suivent une variation analogue en fonction de la température (très faible décroissance entre 4,2 K et 300 K, et diminution rapide de 300 K à 400 K, température d'extinction de la luminescence). De plus, des expériences de dichroïsme circulaire magnétique (D. C. M.) ont mis en évidence l'existence d'un signal dont l'intensité ne varie pas de 1,5 K à 4,2 K. Tous ces résultats ont été interprétés à l'aide de deux modèles différents :

a) Dans le premier modèle, l'absorption et l'émission seraient dues à des transitions entre niveaux d'orbitales moléculaires du cluster ThBr_6^{4-} dans le cadre des courbes de configuration.

b) Le deuxième modèle fait intervenir une transition de la bande de valence vers la bande de conduction de la matrice pure, pour l'absorption. L'émission serait

due dans ce cas à une recombinaison électron-trou sur un défaut du cristal situé dans la bande interdite.

4) L'interprétation des spectres d'absorption et d'émission de U^{4+} dans α -ThBr₄, qui a permis d'indexer 30 niveaux de la configuration $5f^2$, a été effectuée en symétrie D_{2d} . L'examen de ces spectres a montré en effet que cette symétrie est une bonne approximation de la symétrie S_4 . De plus, les paramètres de champ cristallin B_q^k , calculés dans les deux symétries, sont pratiquement identiques à 5 % près. La comparaison de ces paramètres avec ceux calculés pour U^{4+} dans β -ThBr₄ et β -ThCl₄ montre que la force globale du champ cristallin est pratiquement la même dans ces trois matrices, mais que le changement de structure $\beta \rightarrow \alpha$ intervient plus sur les valeurs de ces B_q^k que le changement de ligands $Br^- \rightarrow Cl^-$. Comme pour U^{4+} dans β -ThBr₄, les paramètres de répulsion interélectronique F^k sont moins importants que ceux de l'ion libre. Cela indique que les électrons 5f ont un comportement plus proche des électrons 3d que des électrons 4f. Le rapport $R = F_{\text{cristal}}^k / F_{\text{ion-libre}}^k$ permet d'en rendre compte comme en témoigne le tableau ci-dessous :

$U^{4+} : \alpha\text{-ThBr}_4$	ion libre	$Pr^3 : LaCl_3$	$Co^{2+} : CoCl_2$ $Cr^{3+} : K_2NaCrF_6$
$F^2 = 41529 \text{ cm}^{-1}$	$F^2 = 51938 \text{ cm}^{-1}$		
$F^4 = 36114 \text{ cm}^{-1}$	$F^4 = 42708 \text{ cm}^{-1}$		
$F^6 = 23953 \text{ cm}^{-1}$	$F^6 = 27748 \text{ cm}^{-1}$		
$R_2 = 0,79$ $R_4 = 0,84$ $R_6 = 0,86$		$R_2 = 0,93$ $R_4 = 0,97$	$R_2 = 0,80$

Une autre différence importante entre les électrons 5f et 4f est la différence non négligeable dans les valeurs des paramètres phénoménologiques. En particulier, la valeur du couplage spin-orbite pour les électrons 5f conduit à un mélange important des états $|JLJM_J\rangle$ (figure 1) ce qui rend l'indexation des niveaux plus délicate.

A l'issue de ce travail, on peut se poser deux questions : l'une concerne la fluorescence intrinsèque d'un solide, l'autre la poursuite des études spectroscopiques des ions $M^{4+}(5f^q)$.

- Sur la fluorescence intrinsèque, les résultats que nous avons obtenus, et les tentatives d'interprétation que nous avons discutées font clairement ressortir le besoin d'une théorie unifiée issue de la physique du solide qui permettrait de mieux comprendre le rôle des diverses imperfections de l'état solide sur les propriétés de luminescence intrinsèques de cet état. Il y a là une lacune, sans doute très difficile à combler compte tenu de la diversité des types de défauts. Le travail présenté dans ce mémoire, malgré (ou à cause du) le nombre élevé de résultats expérimentaux qu'il a permis d'obtenir a le mérite d'avoir renouvelé le problème de façon plus cruciale que ce que laissait croire la littérature avant qu'il ne soit entrepris. L'utilisation d'un seul modèle ne reste, en fait, satisfaisant que pour un nombre limité ou restreint de résultats expérimentaux.

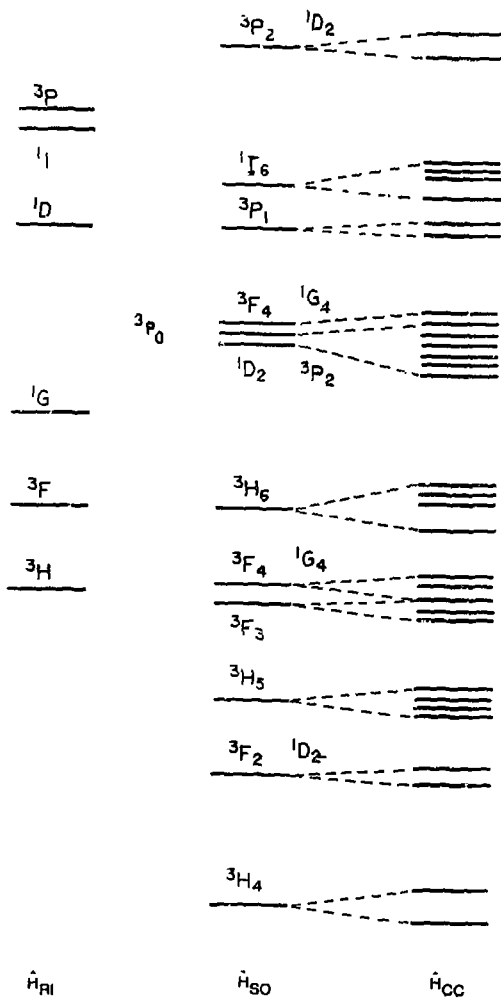
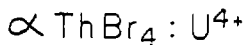
- Sur la poursuite des études spectroscopiques des ions $M^{4+}(5f^q)$.

Nos résultats ont certainement contribué à améliorer la connaissance de la structure électronique des ions U^{4+} . Cet apport s'inscrit dans un domaine beaucoup plus vaste qui concerne les propriétés optiques des éléments 5f tétravalents. En effet, notre travail termine une étude engagée il y a dix ans au laboratoire de radiochimie concernant les ions M^{4+} de configuration électronique $5f^q$ ($q = 1$ à 4). La détermination systématique des valeurs des F_k , B_q^k , ξ_{5f} en symétrie D_{2d} dans différentes matrices, et en particulier dans $\alpha\text{-ThBr}_4$ qui représente une partie importante de cette thèse, a permis à M. W. T. CARNALL et H. M. CROSSWHITE du Groupe de Spectroscopie du Laboratoire National d'Argonne (USA) de calculer tous les niveaux dits de "l'ion libre" de tous les ions $M^{4+} 5f^q$ ($q = 1$ à 10) en se servant :

- des calculs ab initio de type Hartree-Fock, où les valeurs de F_k et ξ_{5f} pour l'ion gazeux étaient déjà bien connus.

- des valeurs récentes des F_k , B_q^k , ξ de l'ion M^{4+} en champ cristallin que nous avons obtenues au laboratoire.

Il convient de remarquer que ces résultats ont pu être obtenus au cours de ces dix dernières années en tirant profit de trois avantages principaux :

Figure 1 : Schéma des niveaux d'énergie de l'ion U^{4+} dans $\alpha\text{-ThBr}_4$ 

- l'un qui consistait à examiner d'abord les éléments 5f les plus faciles à manipuler (comme l'uranium),

- l'autre qui reposait sur la parfaite maîtrise des matrices tétravalentes, tant sur le plan de la cristallogénèse que sur celui des propriétés physico-chimiques,

- le dernier, enfin, a été de pouvoir obtenir les spectres de fluorescence des ions M^{4+} , en particulier celui de U^{4+} , comme le montrent nos résultats. Ces spectres n'étaient pas connus précédemment et c'est un atout important de $ThBr_4$ et $ThCl_4$ que de pouvoir les observer grâce à des énergies de phonons particulièrement faibles.

Actuellement, les recherches que restent à entreprendre pour confirmer ou infirmer les calculs provisionnels des chercheurs américains doivent porter sur des ions tétravalents d'actinides lourds (comme le curium et au-delà) pour lesquels les expériences sont compliquées en raison de la radioactivité ou du manque de matière. Par ailleurs, il faut certainement utiliser de nouvelles matrices particulièrement oxydantes de façon à stabiliser le degré d'oxydation quatre des actinides lourds dont la tendance "naturelle" est plutôt d'être trivalents (et même divalents). On se heurte donc à un impératif physico-chimique difficilement contournable, et il est clair que toute étude ultérieure nécessitera de prendre en compte des facteurs beaucoup plus contraignants que ceux rencontrés jusqu'à présent.

Dans ces conditions, on peut se demander dans quel axe notre travail peut trouver un prolongement.

Il semble que la recherche de matériaux luminescents offre l'ouverture la plus favorable. La vocation et la tradition du laboratoire étant l'étude physico-chimique des actinides, il paraît tout naturel de mettre à profit les masses élevées des éléments 5f pour développer un thème de recherche sur la synthèse de composés à faible énergie de phonons de façon à favoriser au maximum les propriétés de fluorescence intrinsèque ou pour un ion hôte de ces matrices. Les travaux devront, malgré tout, se limiter aux composés de thorium et d'uranium pour lesquels les contraintes imposées par la radioactivité de ces éléments ne sont pas trop exigeantes.

ANNEXE

EFFET DU CHAMP CRISTALLIN SUR LES ELECTRONS 5f

1 Détermination théorique des niveaux d'énergie d'une configuration 5f² en symétrie sphérique : (1,2,3,4,5,6).

L'opérateur que permet d'atteindre par le calcul l'énergie des niveaux électroniques de l'ion libre est le suivant :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Z^+ e^2}{r_i} + \sum_{1, i > j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i + \hat{H}'$$

où N est le nombre total d'électrons de l'ion considéré

r_{ij} est la distance entre le i-ème et le j-ème électron

1) Le premier terme a comme valeur propre l'énergie de la configuration 5f² et ses fonctions propres sous forme de déterminants de Slater, combinaison linéaire antisymétrique de produits de fonctions d'onde monoélectroniques $P_{nl}(r) Y_{l, m_l}(\theta, \varphi)$.

2) Le deuxième terme, qui traduit l'interaction coulombienne des électrons entre eux, a comme fonction propre les fonctions de termes 5f², $LSM_L M_S$ et comme valeur propre les éléments de matrice de la forme :

$$\langle f^2, L S M_L M_S | \frac{e^2}{r_{ij}} | f^2, L' S' M_L' M_S' \rangle$$

En développant $1/r_{ij}$ en somme de polynôme de Legendre et en exprimant ceux-ci sous forme d'opérateurs tensoriels, ces éléments de matrice peuvent se calculer par les méthodes de Racah (7,8,9).

$$\langle f^2, L S M_L M_S | \frac{e^2}{r_{ij}} | f^2, L' S' M_L' M_S' \rangle = \sum_k F^k(-1)^{L+6} s(L, L') s(M_L, M_L')$$

$$\times s(S, S') s(M_S, M_S') \begin{Bmatrix} 3 & 3 & k \\ 3 & 3 & L \end{Bmatrix} (-1)^6 (2L+1)^2 \begin{pmatrix} 3 & k & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2$$

l'intégrale de Slater F^k étant :

$$e^2 \frac{r_-^k}{r_+^{k+1}} R_{n,l}^2(r_1) R_{n,l}^2(r_2) r_1^2 r_2^2 dx_1 dx_2$$

r_+ et r_- étant respectivement la plus petite et la plus grande des distances r_1 et r_2 .

Le symbole $3j \begin{pmatrix} 3 & k & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ limite le nombre de valeurs de k possibles (10).

En effet si $3 + k + 3$ n'est pas pair et si les conditions de triangulation ne sont pas respectées, le symbole $3j$ est nul, cela impose donc d'avoir k pair et $k \leq 6$. Par conséquent les paramètres de Slater non nuls pour une configuration f^2 sont : F^0, F^2, F^4 et F^6 .

3) Le troisième terme rend compte de l'interaction entre les moments orbital et de spin de l'électron. Les fonctions propres sont dans ce cas les états de la forme $(f^2, LSJM_J)$ et les valeurs propres, les éléments de matrice suivants:

$$\langle f^2, L S J M_J | \sum_i \xi(r_{ij}) \bar{l}_i \bar{s}_i | f^2, L' S' J' M_{J'} \rangle = \xi_{sf} (-1)^{J+L+S'} S(J, J')$$

$$\times \delta(M_J, M_{J'}) \begin{Bmatrix} S & S' & 1 \\ L & L' & J \end{Bmatrix} [1(1+1)(2l+1)]^{1/2} \langle f^2 LS | V(II) | f^2 L' S' \rangle$$

où

$$\xi_{sf} = \int_0^\infty R_{nl}^* \xi(r) R_{nl} r^2 dr$$

$\langle f^2 LS | V(II) | f^2 L' S' \rangle$ sont des éléments de matrice réduits répertoriés dans les tables de Nielson et Koster (11).

4) Le dernier terme \hat{H}' rend compte d'interactions d'ordre supérieur qui sont souvent nécessaires pour obtenir une meilleure interprétation des niveaux de l'ion. \hat{H}' peut s'écrire de la façon suivante :

$$\hat{H}' = \alpha L(L+1) + \beta G(G_2) + \gamma G(G_7) + \sum_{0,2,4} m_k M^k + \sum_{2,4,6} p_k P^k$$

où

les paramètres α, β, γ (combinaison linéaire d'intégrales radiales) traduisent les effets d'interaction de configuration ; $G(G_2)$ et $G(G_7)$ étant les valeurs propres de \hat{G} , opérateur de Casimir, tabulées par Wybourne (5).

les paramètres M^k sont les intégrales de Marvin (12) associées à des interactions magnétiques spin-spin, orbite-orbite et spin-autre orbite.

les paramètres P^k rendent compte des corrections magnétiques dues à l'interaction de configuration.

Le tableau donne les différents états J associés aux termes de la configuration $5f^2$.

$2S+1L$	1S	3P	1D	3P	1G	3H	1I
$2S+1L_J$	1S_0	3P_0	1D_2	3P_2	1G_4	3H_4	1I_6
		3P_1		3P_3		3H_3	
		3P_2		3P_4		3H_6	

II Action du champ cristallin sur les états $2S+1 L_J$.

L'ion placé dans un cristal n'a plus la symétrie sphérique, mais la symétrie du site ponctuel cristallographique où il est situé. L'interaction entre cet ion et le milieu cristallin va ainsi lever la dégénérescence des états (interaction coulombienne entre les électrons de l'ion central et les charges électriques portées par les ligands).

L'Hamiltonien, rendant compte de cet effet, peut se mettre sous la forme

$$\tilde{H}_{cc} = -e \sum_l V(r_l, \theta_l, \varphi_l)$$

$V(r_l, \theta_l, \varphi_l)$ étant le potentiel électrique produit par les ligands au point (r, θ, φ) . En développant ce potentiel en polynôme de Legendre, \tilde{H}_{cc} peut s'écrire de façon plus générale :

$$\tilde{H}_{cc} = \sum_{k,q} B_q^k C_q^k$$

où C_q^k sont des opérateurs tensoriels et où les B_q^k , caractéristiques de la structure, sont considérées comme des paramètres phénoménologiques.

Le calcul des éléments de matrice $\langle f^2, LSJM_f | \tilde{H}_{cc} | f^2, L'S'J'M_f \rangle$ se fait comme précédemment à l'aide de l'algèbre de Racah. Il faut aussi tenir compte des limitations des coefficients k et q . Pour des transitions $f-f$, k doit être pair et inférieur ou égal à 6, et les valeurs de q sont imposées par la symétrie ponctuelle du site de l'ion étudié. L'Hamiltonien de champ cristallin devant être invariant par rapport aux opérations du groupe de symétrie, on doit avoir :

$$\text{— pour une symétrie } D_{2d} \quad q = 0, 4 \text{ et } -4 \text{ et } B_q^k = B_{-q}^k.$$

d'où l'expression suivante pour \tilde{H}_{cc} en symétrie D_{2d} :

$$\tilde{H}_{cc} = B_0^0 C_0^0 + B_0^2 C_0^2 + B_0^4 C_0^4 + B_4^4 (C_4^4 + C_{-4}^4) + B_0^6 C_0^6 + B_4^6 (C_4^6 + C_{-4}^6)$$

— pour une symétrie S_4 (sous-groupe de D_{2d}) il faut introduire dans cet hamiltonien, deux termes imaginaires iB_4^4 et iB_4^6 .

III Fonctions propres de la configuration $5f^2$ en symétries D_{2d} et S_4 :

Les fonctions propres de l'hamiltonien décrit précédemment sont de la forme :

$$|u\rangle = \sum_{LSJM_J} a(LSJM_J) |f^2, LSJM_J\rangle$$

L'étude spectroscopique d'un ion dans un cristal nécessite la connaissance préalable de la symétrie de ces fonctions. Il faut donc savoir de quelles représentations irréductibles du groupe ponctuel D_{2d} elles sont bases, c'est-à-dire connaître les propriétés de transformations des fonctions $|u\rangle$ sous l'action des opérations de symétrie du groupe D_{2d} (tableau III-1).

Considérons les opérations $S_4^1 = C_4^1 \times i$ et C_2^y . Sachant que les fonctions $|f^2, LSJM_J\rangle$ sont des combinaisons linéaires de fonctions d'onde monoélectroniques de type $R_n(r)Y_{l, m_l}(\theta, \phi) |s, m_s\rangle$ et que les opérations de symétrie n'agissent que sur les fonctions angulaires, on a :

$$i |f^2, LSJM_J\rangle = |f^2, LSJM_J\rangle$$

$$C_4^1 |f^2, LSJM_J\rangle = e^{iM_J \frac{\pi}{2}} |f^2, LSJM_J\rangle$$

$$C_2^y |f^2, LSJM_J\rangle = (-1)^{J-M_J} |f^2, LSJM_J\rangle$$

La fonction $|u\rangle$ sera fonction propre si :

$$S_4^1 |u\rangle = \sum_{LSJM_J} a(LSJM_J) e^{iM_J \frac{\pi}{2}} |f^2, LSJM_J\rangle = K |u\rangle$$

Il faut donc que toutes les fonctions $|f^2, LSJM_J\rangle$ soient multipliées par le même facteur K ce qui revient à dire que seules les $|f^2, LSJM_J\rangle$ qui, pour un J donné, ont une valeur de M_J ne différant que d'un multiple de quatre, pourront satisfaire cette relation. On définit ainsi un nombre quantique cristallin μ tel que

$$S_2^1 |u\rangle = e^{i\mu \frac{\pi}{2}} |u\rangle \quad \text{avec } M_J = \mu \pmod{4}$$

De plus à cause de la rotation C_2 autour de l'axe y (ou x) la fonction $|u\rangle$, pour être base du groupe D_{2d} , doit contenir $|f^2, LSJM_J\rangle$ et $|f^2, LSJ-M_J\rangle$ ce qui conduit à :

$$\begin{aligned}
 M_J &= \mu \quad (\text{modulo } 4) \\
 -M_J &= \mu \quad (\text{modulo } 4) \\
 \text{soit } 2\mu &= 0 \quad (\text{modulo } 4)
 \end{aligned}$$

dans le cas d'une configuration f^2 ($0 \leq J \leq 6$) les valeurs de μ (modulo 4) sont 0, $\pm 1, 2$ (tableau III-2).

Ainsi en symétrie D_{2d} , les fonctions d'onde de nombre quantique cristallin $\mu = 0$ (modulo 4) ont la symétrie Γ_1 ou Γ_2 , celles correspondant à $\mu = 2$ (modulo 4) la symétrie Γ_3 ou Γ_4 et celles correspondant à $\mu = \pm 1$ (modulo 4) la symétrie Γ_5 (13).

En symétrie S_4 , où l'opération C_2^y n'existe pas, les fonctions d'onde de nombre quantique cristallin $\mu = 0$ (modulo 4) ont la symétrie Γ_1 , celles correspondant à $\mu = 2$ (modulo 4) la symétrie Γ_2 , celles correspondant à $\mu = 1$ (modulo 4) la symétrie Γ_3 et celles correspondant à $\mu = -1$ (modulo 4) la symétrie Γ_4 (14).

Tableau (III-1)

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	C_2^y	$2\sigma_d$
Γ_1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1
Γ_3	1	-1	1	1	-1
Γ_4	1	-1	1	-1	1
Γ_5	2	0	-2	0	0

Table de caractères de D_{2d}

S_4	E	S_4^1	S_4^2	S_4^3
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	-1	1	-1
Γ_3	1	i	-1	-i
Γ_4	1	-i	-1	i

Table de caractère de S_4 ,

Tableau (III-2)
Répartition des états $|\text{LSJM}\rangle$ en fonction
du nombre quantique cristallin μ

$\mu = 0$	$\mu = 2$	$\mu = 1$	$\mu = -1$
$ \text{}^1\text{S } 0 \ 0\rangle$	$ \text{}^3\text{P } 2 \ 2\rangle$	$ \text{}^3\text{P } 1 \ 1\rangle$	$ \text{}^3\text{P } 1 \ -1\rangle$
$ \text{}^3\text{P } 0 \ 0\rangle$	$ \text{}^3\text{P } 2 \ -2\rangle$	$ \text{}^3\text{P } 2 \ 1\rangle$	$ \text{}^3\text{P } 2 \ -1\rangle$
$ \text{}^3\text{P } 1 \ 0\rangle$	$ \text{}^1\text{D } 2 \ 2\rangle$	$ \text{}^1\text{D } 2 \ 1\rangle$	$ \text{}^1\text{D } 2 \ -1\rangle$
$ \text{}^3\text{P } 2 \ 0\rangle$	$ \text{}^1\text{D } 2 \ -2\rangle$	$ \text{}^3\text{P } 2 \ 1\rangle$	$ \text{}^3\text{P } 2 \ -1\rangle$
$ \text{}^1\text{D } 2 \ 0\rangle$	$ \text{}^3\text{P } 2 \ 2\rangle$	$ \text{}^3\text{P } 3 \ 1\rangle$	$ \text{}^3\text{P } 3 \ -1\rangle$
$ \text{}^3\text{P } 2 \ 0\rangle$	$ \text{}^3\text{P } 2 \ -2\rangle$	$ \text{}^3\text{P } 3 \ -3\rangle$	$ \text{}^3\text{P } 3 \ 3\rangle$
$ \text{}^3\text{P } 3 \ 0\rangle$	$ \text{}^3\text{P } 3 \ 2\rangle$	$ \text{}^3\text{P } 4 \ 1\rangle$	$ \text{}^3\text{P } 4 \ -1\rangle$
$ \text{}^3\text{P } 4 \ 0\rangle$	$ \text{}^3\text{P } 3 \ -2\rangle$	$ \text{}^3\text{P } 4 \ -3\rangle$	$ \text{}^3\text{P } 4 \ 3\rangle$
$ \text{}^3\text{P } 4 \ 0\rangle$	$ \text{}^3\text{P } 4 \ 2\rangle$	$ \text{}^1\text{G } 4 \ 1\rangle$	$ \text{}^1\text{G } 4 \ -1\rangle$
$ \text{}^3\text{P } 4 \ -0\rangle$	$ \text{}^3\text{P } 4 \ -2\rangle$	$ \text{}^1\text{G } 4 \ -3\rangle$	$ \text{}^1\text{G } 4 \ 3\rangle$
$ \text{}^1\text{G } 4 \ 0\rangle$	$ \text{}^1\text{G } 4 \ 2\rangle$	$ \text{}^3\text{H } 4 \ 1\rangle$	$ \text{}^3\text{H } 4 \ -1\rangle$
$ \text{}^1\text{G } 4 \ 0\rangle$	$ \text{}^1\text{G } 4 \ -2\rangle$	$ \text{}^3\text{H } 4 \ -3\rangle$	$ \text{}^3\text{H } 4 \ 3\rangle$
$ \text{}^1\text{G } 4 \ -0\rangle$	$ \text{}^3\text{H } 4 \ 2\rangle$	$ \text{}^3\text{H } 5 \ 5\rangle$	$ \text{}^3\text{H } 5 \ -5\rangle$
$ \text{}^3\text{H } 4 \ 0\rangle$	$ \text{}^3\text{H } 4 \ -2\rangle$	$ \text{}^3\text{H } 5 \ 1\rangle$	$ \text{}^3\text{H } 5 \ -1\rangle$
$ \text{}^3\text{H } 4 \ 0\rangle$	$ \text{}^3\text{H } 5 \ 2\rangle$	$ \text{}^3\text{H } 5 \ -3\rangle$	$ \text{}^3\text{H } 5 \ 3\rangle$
$ \text{}^3\text{H } 4 \ -0\rangle$	$ \text{}^3\text{H } 5 \ -2\rangle$	$ \text{}^3\text{H } 6 \ 5\rangle$	$ \text{}^3\text{H } 6 \ -5\rangle$
$ \text{}^3\text{H } 5 \ 0\rangle$	$ \text{}^3\text{H } 6 \ 6\rangle$	$ \text{}^3\text{H } 6 \ 1\rangle$	$ \text{}^3\text{H } 6 \ -1\rangle$
$ \text{}^3\text{H } 5 \ 0\rangle$	$ \text{}^3\text{H } 6 \ 2\rangle$	$ \text{}^3\text{H } 6 \ -3\rangle$	$ \text{}^3\text{H } 6 \ 3\rangle$
$ \text{}^3\text{H } 5 \ -0\rangle$	$ \text{}^3\text{H } 6 \ -2\rangle$	$ \text{}^1\text{I } 6 \ 5\rangle$	$ \text{}^1\text{I } 6 \ -5\rangle$
$ \text{}^3\text{H } 6 \ 0\rangle$	$ \text{}^3\text{H } 6 \ -6\rangle$	$ \text{}^1\text{I } 6 \ 1\rangle$	$ \text{}^1\text{I } 6 \ -1\rangle$
$ \text{}^3\text{H } 6 \ 0\rangle$	$ \text{}^1\text{I } 6 \ 6\rangle$	$ \text{}^1\text{I } 6 \ -3\rangle$	$ \text{}^1\text{I } 6 \ 3\rangle$
$ \text{}^3\text{H } 6 \ -0\rangle$	$ \text{}^1\text{I } 6 \ 2\rangle$		
$ \text{}^1\text{I } 6 \ 0\rangle$	$ \text{}^1\text{I } 6 \ -2\rangle$		
$ \text{}^1\text{I } 6 \ 0\rangle$	$ \text{}^1\text{I } 6 \ -6\rangle$		
$ \text{}^1\text{I } 6 \ -0\rangle$			

IV Méthode paramétrique de calcul

Dans le cas des éléments 5f, les énergies correspondant à la répulsion interélectronique, au couplage spin-orbite et au champ cristallin sont pratiquement du même ordre de grandeur. Il est donc nécessaire, pour calculer les énergies des niveaux électroniques de l'ion, de diagonaliser la matrice de l'hamiltonien total, construite sur la base des fonctions propres de l'ion libre. Chaque élément de matrice est calculé à l'aide de l'algèbre de Racah et dépend des paramètres phénoménologiques suivants :

$$F^k(k=0,2,4,6), \xi, B_0^2, B_0^4, B_4^4, B_0^6, B_4^6, \alpha, \beta, \gamma,$$

$$M^k(k=0,2,4) \text{ et } P^k(k=2,4,6)$$

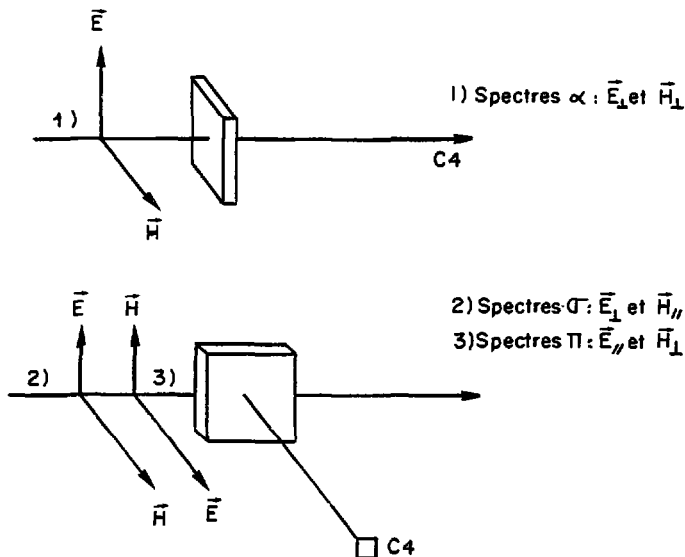
Le programme de calcul détermine ces paramètres et calcule les énergies des niveaux et les fonctions d'onde correspondantes. Après chaque diagonalisation, une optimisation est effectuée par comparaison des valeurs des énergies calculées et expérimentales en utilisant la méthode des moindres carrés.

V Probabilités de transition

Les transitions radiatives entre deux niveaux peuvent être de nature dipolaire électrique ou dipolaire magnétique. Expérimentalement il a été constaté que pour beaucoup d'ions $5f$, les transitions sont de nature dipolaire électrique, la polarisation du champ magnétique incident n'ayant pas d'effet sur les transitions observées (figure V-1).

Figure (V-1)

Polarisation des spectres d'absorption



La règle de Laporte interdisant les transitions entre niveaux de la même configuration, leurs présences s'expliquent par un mélange des niveaux $5f^2$ avec des niveaux de configuration supérieure $5f^2 6d^1$. Ceci peut être rendu compte par la présence de termes impairs dans le développement complet de l'hamiltonien de champ cristallin (15, 16). Généralement, cette interaction entre les configurations $5f^2 6d^1$ est considérée comme suffisamment faible pour pouvoir être négligée dans l'interprétation des spectres observés.

Le moment dipolaire électrique associé à la transition d'un état i vers un état j s'écrit : $\langle u_i | \hat{P} | u_j \rangle$ ou \hat{P} est un opérateur tensoriel qui se transforme comme x, y, z en symétrie D_{2d} (z base de Γ_4 et (x, y) base de Γ_3). Une transition entre deux niveaux Γ_i et Γ_j sera donc permise si le produit direct $\Gamma_i \times \Gamma_4 \times \Gamma_j$ ou $\Gamma_i \times \Gamma_3 \times \Gamma_j$, une fois réduit, contient la représentation totalement symétrique (ainsi $\langle u_i | \hat{P} | u_j \rangle \neq 0$). Les transitions induites par Γ_4 sont appelées π (vecteur champ électrique parallèle à l'axe d'ordre 4 du cristal) et celles induites par Γ_3 sont appelées σ (vecteur champ électrique perpendiculaire à l'axe d'ordre 4 du cristal). En utilisant la table de multiplication ci-dessous, il est possible d'en déduire les transitions permises et leurs polarisations en symétrie D_{2d} :

	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5
Γ_1	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5
Γ_2		Γ_1	Γ_4	Γ_3	Γ_5
Γ_3			Γ_1	Γ_2	Γ_5
Γ_4				Γ_1	Γ_5
Γ_5					$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$

Table de multiplication de D_{2d}

	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5
Γ_1				π	σ
Γ_2			π		σ
Γ_3		π			σ
Γ_4	π				σ
Γ_5	σ	σ	σ	σ	τ

Règles de sélection en symétrie D_{2d}

De façon identique, il est tout aussi possible d'établir les transitions permises en symétrie S_4 :

D_{2d}	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5
S_4	Γ_1	Γ_1	Γ_2	Γ_2	$\Gamma_3 + \Gamma_4$

Correspondance entre les représentations irréductibles de D_{2d} et celles de S_4 .

S_4	Γ_1	Γ_2	$\Gamma_3 + \Gamma_4$
Γ_1		π	σ
Γ_2	π		σ
$\Gamma_3 + \Gamma_4$	σ	σ	π

Règles de sélections en symétrie S_4 .

REFERENCES

- (1) H. A. BETHE, *Ann. der. Physik*, 3 (1929) 133
- (2) K. W. H. STEVENS, *Proc Phys. Soc.*, A65 (1952) 209
- (3) R. R. JUDD, *Operators techniques in atomic spectroscopy*,
Mc GRAW HILL (1963)
- (4) B. R. JUDD, *Proc Roy. Soc.*, A257 (1959) 134
- (5) R. G. WYBOURNE, *J. Chem. Phys.*, 32 (1960) 639 ; 34 (1961) 279 ;
35 (1961) 334-340 ; 36 (1962) 1481, 2295, 2301 ;
40 (1964) 1457, 3428
- (6) R. G. WYBOURNE, *Spectroscopic properties of Rare Earths*,
Inter Science (1965)
- (7) G. RACAH, *Phys. Rev.*, 62 (1942) 438
- (8) P. CARO, "Structure électronique des éléments de transitions",
P. U. F. (1976)
- (9) R. M. GOLDING, *Applied wave mechanics*, Van Nostrand (1969)
- (10) M. ROTENBERG, R. BIVINS, N. METROPOLIS, J. K. WOOTEN,
The 3j and 6j symbols, M. I. T. press (1959)
- (11) C. W. NIELSON, G. F. KOSTER, *Spectroscopic coefficients for p^n ,
 d^n and f^n configurations*, M. I. T. press (1964)
- (12) H. H. MARVIN, *Phys. Rev.* 71 (1947) 102
- (13) P. DELAMOYE, *Thèse d'état* (1985)
- (14) Ch. KHAN MALEK, *Thèse d'état* (1985)
- (15) B. R. JUDD, *Phys. Rev.*, 127 (1962) 750
- (16) G. S. OFELT, *J. Chem. Phys.*, 37 (1962) 511

TABLE DES MATIÈRES

	page
INTRODUCTION	1
1ère PARTIE : Propriétés Physiques des matrices pures α et β ThBr ₄	6
I - Synthèse et structure	6
II - Spectroscopie vibrationnelle	15
2ème PARTIE : Propriété de luminescence induite de α et β ThBr ₄	25
I - Excitation et absorption	27
II - Emission	32
III - Photoconductivité	37
IV - Discussion	46
3ème PARTIE : Propriétés optiques de U ⁴⁺ dans α ThBr ₄	67
I - Techniques expérimentales	67
II - Description des spectres de U ⁴⁺ dans α -ThBr ₄	70
III - Analyse des spectres d'absorption	77
IV - Analyse des spectres de fluorescence	80
V - Calcul des paramètres de champ cristallin en symétrie D _{2d}	85
VI - Discussion	93
CONCLUSION	101
ANNEXE	105

Eric SIMONI

ETUDE COMPARATIVE DE α et β -ThBr₄ : STRUCTURE ET LUMINESCENCE -
SPECTROSCOPIE DE U⁴⁺ DANS α -ThBr₄.

Le travail présenté dans cette thèse concerne la compréhension des propriétés comparatives structurales et de luminescence intrinsèque des matrices pures α et β -ThBr₄, ainsi que l'étude de la structure électronique par spectroscopie optique de l'ion U⁴⁺ dans la matrice α -ThBr₄.

1) Sous excitation U.V., β -ThBr₄ fluoresce intensément dans le bleu-violet, tandis que α -ThBr₄ fluoresce dans le rouge. Les principaux résultats concernant β -ThBr₄ sont les suivants :

- l'absorption optique dans l'U.V. se présente sous la forme d'un front d'absorption brutal et pour une même température, son énergie seuil a la même valeur que l'énergie seuil de la fonction d'excitation et du pic de photocourant.

- l'intensité et le temps de vie de l'émission diminuent quand la température augmente à partir de 300 K jusqu'à 400 K (température d'extinction).

Tous les résultats ont pu être interprétés en faisant intervenir soit les niveaux d'orbitales moléculaires du cluster ThBr₄^k soit les bandes de valence et de conduction de la matrice pure.

2) Les spectres d'absorption et d'émission de U⁴⁺ dans α -ThBr₄ (dans laquelle U⁴⁺ a une symétrie ponctuelle S₄) relevés entre 300 K et 4,2 K, ont permis d'indexer 30 niveaux. Le calcul des paramètres spectroscopiques F^k, ξ et B_q^k a été effectué en symétrie D_{2d} et S₄. La comparaison de ces paramètres avec ceux calculés pour U⁴⁺ dans β -ThBr₄ et β -ThCl₄ montre que la force globale du champ cristallin est pratiquement la même dans ces trois matrices, mais que le changement de structure $\beta \rightarrow \alpha$ intervient plus sur les valeurs de ces B_q^k que le changement de ligands Br \rightarrow Cl.

D'autre part, la matrice α -ThBr₄, tout comme β -ThBr₄ et β -ThCl₄ a rendu possible l'observation, grâce à des énergies de phonons particulièrement faibles, de spectres de fluorescence de l'ion U⁴⁺.

MOTS CLE

BROMURE DE THORIUM - URANIUM TETRAVALENT - MODES DE VIBRATION -
LUMINESCENCE INTRINSEQUE - PHOTOCONDUCTIVITE - SPECTROSCOPIE
OPTIQUE - CHAMP CRISTALLIN