

A

CHIMIE

T H E S E

PRESENTEE

**A L'UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND II
(U.E.R. DES SCIENCES EXACTES ET NATURELLES)**

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

par

Daniel DAMIEN

**SYNTHESE ET CRISTALLOCHIMIE
DES CHALCOGENURES DE TRANSURANIENS
CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA LOCALISATION DES ELECTRONS 5f**

Soutenu le 20 mars 1976, devant la Commission d'Examen

MM. BERTAUT	Président d'honneur
KOHLMULLER	Président
CAPESTAN	
CHESNE	
GUILLAUMONT	Examineurs
WOJAKOWSKI	

T H E S E

PRESENTEE

**A L'UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND II
(U.E.R. DES SCIENCES EXACTES ET NATURELLES)**

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

ST4/4099

par

Daniel DAMIEN

**SYNTHESE ET CRISTALLOCHIMIE
DES CHALCOGENURES DE TRANSURANIENS**

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA LOCALISATION DES ELECTRONS 5f

Soutenue le 20 mars 1976, devant la Commission d'Examen

MM. BERTAUT	Président d'honneur
KOHLMULLER	Président
CAPESTAN	
CHESNE	
GUILLAUMONT	Examineurs
WOJAKOWSKI	

UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND

-:-:-:-:-

U.E.R. des Sciences Exactes et Naturelles

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE

DIRECTEUR (Recherche) : M.GUILLAUME Marcel

-:-:-:-:-

PROFESSEURS

M.RAMBAUD René	Chimie Organique
M.ROQUES Maurice	Géologie
M.LAPADU-HARGUES Pierre	Minéralogie
M.LUTZ Hubert	Biologie Animale
M.RAOULT Gaston	Optique Physique Atomique et Moléculaire
M.CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale
M.DUPLESSIS-KERGOMARD A.	Chimie Organique
Mme HENNEQUIN Françoise	Mathématiques Pures
Melle BERTHET Ginette	Physique Electronique
M.LOISEAU Jean	Biologie et Physiologie Végétales
M.COMBE René	Physique du Solide et Cristallographie
M. de PUYTORAC Pierre	Zoologie
Mme AVAN Madeleine	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M.DELOST Paul	Physiologie Animale
M.VIALLARD André	Chimie Physique
M.KOHLMULLER Robert	Chimie Minérale
M.GUILLAUME Marcel	Algèbre
M.COMBE Jean	Physique Nucléaire & Corpusculaire
M.HENNEQUIN Paul	Mathématiques Appliquées
M.VINCENT Pierre	Volcanologie
M.VESSIERE Roger	Chimie Organique
M.BAILLAUD Lucien	Biologie et Physiologie Végétales
M.JOYON Louis	Biologie I.U.T. Clermont
M.PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M.ISABELLE Didier	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M.SOULAGE René	Géophysique
M.LEMAIRE Jacques	Chimie Physique
M.ACCARY André	Métallurgie - C.U.S.T.
M.BADRIKIAN Albert	Mathématiques Appliquées
M.MARTINET Pierre	Chimie Organique
M.ACKERMANN Patrick	Electronique Automatique C.U.S.T.
M.COURDUROUX Jean-Claude	Biologie et Physiologie Végétales
M.LEVY Philippe	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Melle DUCHER Suzanne	Chimie Organique
M. BATHIER Marcel	Physique du Solide et Cristallographie
M. CAPESTAN Michel	Chimie Minérale
M. FALGAS Maurice	Mathématiques Pures
M. MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M. ROCHE Jean	Physique I.U.T. Clermont
M. LENOIR Marcel	Mathématiques Pures
M. THOMAS Jean	Optique Physique Atomique et Moléculaire
M. DRAGESCO Jean	Biologie Animale
M. GRAIN Jean	Zoologie et Biologie Cellulaire
M. PRORIOL Joseph	Physique I.U.T. Montluçon
M. ROCHE Guy	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. TEMPIER Paul	Géologie
M. DUFAURE Jean-Pierre	Cytophysiologie
M. FANGUIN René	Physique I.U.T. Clermont
M. LARPENT Jean-Paul	Microbiologie Appliquée C.U.S.T.
M. COUSSEINS Jean-Claude	Chimie Minérale
M. NIGOND Jacques	Agronomie I.U.T. Clermont
M. VELLEJ Georges	Psychophysiologie

MAITRES DE CONFERENCES

Mme BESSERRE Anne-Marie	Mathématiques Pures
M. JEAN Claude	Physiologie Comparée et Endocrinologie
M. MIGNOT Jean-Pierre	Zoologie
M. FONDEVILLE Jean-Claude	Biologie et Physiologie Végétales
M. CHADEYRAS Marcel	Mathématiques Pures
M. BOILLAT Guy	Mathématiques Pures
M. CADORET Robert	Physique du Solide et Cristallographie
M. BESSERRE Daniel	Spectroscopie C.U.S.T.
M. LHOMME Jean	Chimie des Substances Naturelles C.U.S.T.
M. IMBAUD Jean-Pierre	Physique Electronique
M. MERCIER Michel	Physique I.U.T. Montluçon
M. AUSLENDER Alfred	Mathématiques Appliquées
M. GRAMAIN Jean-Claude	Chimie et Biochimie des Substances Nat.
M. DUCATEAU Charles	Mathématiques Appliquées I.U.T. Clermont
M. DURAND Roger	Biochimie C.U.S.T.
M. HADDAD Labib	Mathématiques Pures
M. IRIGARAY Jean-Léon	Physique I.U.T. Clermont
M. BREGLIANO Jean-Claude	Génétique
M. FONTAINE Jacques	Génie Electrique C.U.S.T.
M. HUGON Lionel	Physique I.U.T. Montluçon
M. KORNPORST Jacques	Géologie
M. LE THAN Phong	Mathématiques Pures
M. QUERROU Michel	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. SCHNEIDER Michel	Informatique C.U.S.T.
M. YOUNES Antoine	Biochimie I.U.T. Clermont
M. RODDIER Pierre	Mathématiques Pures C.U.S.T.
M. CHEVALLIER Raymond	Physique
M. MOREL Jean-Pierre	Chimie Physique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

M. COFFI-NKETSIA Barben
M. MAISONNEUVE Georges

Mathématiques Pures
Informatique C.U.S.T.

SECRETAIRE GENERALE DE L'UNIVERSITE : Mme CHOPART

REMERCIEMENTS

Je remercie Monsieur SAUTERON, Chef du Département de Génie Radioactif de m'avoir autorisé à effectuer une thèse de doctorat dans le cadre de mes fonctions au Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses.

A Monsieur le Professeur CAPESTAN, j'exprime ma profonde reconnaissance pour avoir bien voulu accepter de diriger cette thèse et pour l'intérêt qu'il a constamment porté à ce travail.

Monsieur le Professeur BERTAUT - Président d'honneur du jury - et Monsieur CHESNE - Chef du Service d'Hydrométallurgie et de Chimie des Transuraniens - ont assumé la tâche de rapporteur, je leur exprime toute ma gratitude pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant ce travail.

J'exprime également ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur KOHLMULLER pour avoir bien voulu présider le jury et à Monsieur le Professeur GUILLAUMONT et au Docteur WOJAKOWSKI de l'Institut des Basses Températures et de Recherche Structurale de Wroclaw (Pologne) pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et pour les conseils qu'ils m'ont prodigués au cours de la rédaction.

Je remercie aussi Monsieur BERGER de m'avoir suggéré cette étude et Monsieur BATHELLIER pour l'intérêt qu'il lui a constamment porté.

Une partie du travail présenté dans ce mémoire n'a pu être réalisé que grâce à la collaboration de Monsieur le Professeur MÜLLER de l'Institut Européen des Transuraniens de Karlsruhe (RFA) en ce qui concerne les composés de curium, et de Messieurs BLAISE, FOURNIER et SALMON du Département de Recherche Fondamentale de Grenoble en ce qui concerne les mesures de susceptibilité magnétique. Je les en remercie très vivement.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à Madame CHARPIN qui a toujours bien voulu m'apporter son aide pour résoudre des problèmes de cristallographie.

Je voudrais remercier tout particulièrement Monsieur DE NOVION pour sa précieuse et amicale collaboration et pour les nombreuses discussions que nous avons tenues sur les problèmes posés par les actinides.

Mademoiselle AUBLIN a assumé la tâche délicate de dactylographier ce mémoire, je lui exprime toute ma gratitude.

TABLE DES MATIERES

I	- INTRODUCTION	1
II	- ASPECTS DE LA PHYSICOCHIMIE DES ACTINIDES EN RELATION AVEC LEUR STRUCTURE ELECTRONIQUE	3
	II.1 GENERALITES	3
	II.2 DIFFERENCES ENERGETIQUES ET SPATIALES ENTRE ORBITALES 4f ET 5f	5
	II.3 EFFET D'ECRAN ET LOCALISATION DES ELECTRONS 5f	6
	II.3.1 Effet d'écran. Contractions lanthanidique et actini- dique	6
	II.3.2 Problème de la localisation des électrons 5f	10
	II.4 INFLUENCE DE LA DELOCALISATION ET DE LA POSITION ENERGETIQUE DES ELECTRONS 5f SUR LES PARAMETRES DE MAILLE	12
	II.4.1 Influence de la délocalisation	12
	II.4.2 Influence de la position énergétique : effet tétrade	14
III	- CHALCOGENURES D'ACTINIDES	25
IV	- METHODES EXPERIMENTALES	30
	IV.1 MATIERES PREMIERES UTILISEES	30
	IV.2 METHODES DE PREPARATION	32
	IV.3 IDENTIFICATION DES COMPOSES FORMES	35
	IV.4 MESURES DE SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE	37
V	- PREPARATION ET STABILITE THERMIQUE DES DIFFERENTES PHASES DES CHALCOGENURES DES ELEMENTS TRANSURANIENS	38
	V.1 SULFURES	38
	V.1.1 Sulfures d'américium	38
	V.1.2 Sulfures de curium	40
	V.2 SELENIURES	41
	V.2.1 Séléniures de neptunium	41
	V.2.2 Séléniures d'américium	42
	V.2.3 Séléniures de curium	43
	V.3 TELLURURES	43
	V.3.1 Tellurures de neptunium	43
	V.3.2 Tellurures de plutonium	45
	V.3.3 Tellurures d'américium	45
	V.3.4 Tellurures de curium	46
	V.4 DISCUSSION DES CHALCOGENURES DE TRANSURANIENS IDENTIFIES	46
VI	- PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES DES CHALCOGENURES DES ELEMENTS TRANSURANIENS	49
	VI.1 SELENIURES DE NEPTUNIUM $NpSe_3$ et Np_3Se_5	49
	VI.1.1 $NpSe_3$	49
	VI.1.2 Np_3Se_5	54
	VI.2 DICHALCOGENURES DES ELEMENTS TRANSURANIENS	59
	VI.2.1 Structure cristalline et composition des dichalco- gènes de terres-rares	59
	VI.2.2 Structure cristalline et paramètres de maille des dichalcogènes des éléments transuraniens	61
	VI.2.2.1 Disulfures	63
	VI.2.2.2 Diséléniures	64
	VI.2.2.3 Ditellurures	66

VI.2.3 Distances interatomiques dans les dichalcogénures des éléments transuraniens	68
VI.3 TRITELLURURES DES ELEMENTS TRANSURANIENS	73
VI.3.1 Structure cristalline et paramètres de maille	73
VI.3.2 Mesures de susceptibilité magnétique de $NpTe_3$ et $PuTe_3$	77
VI.4 SESQUICHALCOGENURES DES ELEMENTS TRANSURANIENS	80
VI.4.1 Sesquisulfures de type α	80
VI.4.2 Sesquisulfures de type β	84
VI.4.3 Sesquichalcogénures de type η	87
VI.4.3.1 Sesquiséléniure de plutonium	89
VI.4.3.2 Sesquitellurures η de transuraniens	90
VI.4.4 Sesquichalcogénures γ	92
VI.4.4.1 Domaine d'existence et composition des sesquichalco- génures γ de terres-rares	92
VI.4.4.2 Sesquichalcogénures γ des éléments transuraniens	94
VI.5 COMPARAISON DES CHALCOGENURES DES ELEMENTS TRANSURANIENS ET DE TERRES-RARES	98
VI.5.1 Examen des polyèdres de coordination	98
VI.5.2 Différences de comportement entre éléments 4f et 5f dans les chalcogénures	102
VII - PROPOSITION D'UNE ECHELLE DE DELOCALISATION DES ELEC- TRONS 5f DANS LES CHALCOGENURES DE TRANSURANIENS	103
VII.1 INTRODUCTION DES COEFFICIENTS DE DELOCALISATION Δ	103
VII.2 DETERMINATION DU VOLUME MOLAIRE THEORIQUE ET CALCUL DES COEFFICIENTS Δ	104
VII.2.1 Détermination du volume molaire théorique	104
VII.2.2 Exemple de calcul des coefficients Δ dans le cas des tritellurures	108
VII.3 COEFFICIENTS DE DELOCALISATION Δ OBTENUS POUR LES COMPOSES ENVISAGES	109
VIII - MONOCHALCOGENURES	122
VIII.1 VARIATIONS DES PARAMETRES DE MAILLE DES MONOCHALCOGENURES DANS LES SERIES 4f ET 5f	122
VIII.2 DISTANCES INTERATOMIQUES ET VALENCE DES ACTINIDES DANS LES MONOCHALCOGENURES	125
VIII.3 ECHELLE DE DELOCALISATION DANS LES MONOCHALCOGENURES ET MONOPNICTURES DES ELEMENTS TRANSURANIENS	129
VIII.3.1 Coefficients Δ obtenus	129
VIII.3.2 Discussion des coefficients Δ du neptunium et du plutonium	135
VIII.3.3 Discussion des coefficients Δ de l'américium et du curium	139
VIII.3.4 Analogie entre effet de délocalisation secondaire et effet néphélauxétique	140
IX - RESUME ET CONCLUSION.	141

I - INTRODUCTION

Les éléments transuraniens sont les éléments situés dans la classification périodique au-delà de l'uranium (numéro atomique 92). Dans ce mémoire nous utiliserons, par souci de commodité, la dénomination actinides pour les éléments commençant à l'actinium (numéro atomique 89), bien que cette appellation soit controversée.

Les composés réfractaires d'actinides présentent un grand intérêt technologique à cause de la nécessité de définir un combustible idéal à base d'uranium et de plutonium pour les réacteurs à neutrons rapides fonctionnant à haute température. Un tel combustible doit posséder un certain nombre de caractéristiques :

- point de fusion et stabilité thermique élevés,
- diagramme de phase simple,
- absence de réactivité chimique vis-à-vis du matériau de gainage,
- conductibilité thermique importante.

Les oxydes mixtes $(U-Pu)O_2$ satisfont généralement à ces conditions mais présentent l'inconvénient d'une conductibilité thermique faible, de sorte que les carbures ou carbonitrides mixtes d'uranium et de plutonium, de conductibilité thermique bien meilleure, offrent une solution de remplacement possible. Les propriétés actuellement connues des chalcogénures d'uranium et de plutonium, en particulier des monosulfures, paraissent intermédiaires entre celles de ces deux types de combustibles et leur emploi est donc envisageable, mais il est clair qu'une meilleure connaissance des caractéristiques de ces composés est indispensable préalablement à leur utilisation.

De même, le développement des générateurs isotopiques, avec ^{238}Pu pour les stimulateurs cardiaques, avec ^{244}Cm pour les applications spatiales ainsi que l'utilisation projetée de ^{252}Cf en curiethérapie, ont accéléré les recherches sur les propriétés physicochimiques des composés solides de transuraniens.

D'un point de vue théorique, l'intérêt de l'étude des chalcogénures d'actinides et de terres-rares, est de mettre en évidence les différences de comportement entre électrons 4f et 5f.

On sait que les électrons 4f restent très fortement localisés aussi bien dans des composés ioniques que dans les métaux purs alors que les électrons 5f sont plus ou moins localisés selon l'actinide considéré et selon que les liaisons dans le composé envisagé ont un caractère ionique ou semimétallique marqué.

Les études antérieures sur les chalcogénures d'uranium et les sulfures de neptunium et de plutonium ont montré que ces composés possédaient une grande diversité de formes cristallines et que le plutonium avait un comportement de terre-rare, tandis que le neptunium formait à la fois des composés isotopes de ceux de l'uranium et des composés isotopes de ceux du plutonium et donc aussi des terres-rares.

Nous avons effectué une étude comparative de la cristallographie des chalcogénures des éléments transuraniens (Np, Pu, Am, Cm) et de terres-rares afin de suivre l'influence de la délocalisation des électrons 5f sur les structures cristallines des composés formés, sur les valeurs de leurs paramètres de maille, et quand cela a été possible sur leurs propriétés magnétiques.

Nous nous sommes également proposés de préciser les différents facteurs déterminant la délocalisation des électrons 5f et leurs rôles respectifs :

- position de l'actinide dans la série (donc influence de la position du maximum de la fonction d'onde radiale 5f),
- recouvrements f-d entre atomes voisins de métal dont l'importance est particulièrement sensible aux distances métal-métal. Ce mécanisme de délocalisation est essentiel dans les métaux actinides purs et leurs alliages ainsi que dans les composés à caractère métallique, carbures ou nitrures,
- influence de l'anion (S, Se, Te) dans des composés isotopes.

Nous commencerons ce mémoire par un rappel des propriétés physicochimiques générales des éléments 5f en mettant l'accent sur leurs différences avec celles des éléments 4f.

II - ASPECTS DE LA PHYSICOCHIMIE DES ACTINIDES EN RELATION AVEC LEUR STRUCTURE ELECTRONIQUE.

II.1 GENERALITES.

Depuis 1940, date de la découverte du plutonium par Seaborg, le problème de la place des éléments transuraniens dans la classification périodique est resté ouvert. Dès le début des études physico-chimiques sur les éléments de cette série, diverses hypothèses ont été émises :

- L'hypothèse "actinides" de Seaborg, qui considère que les éléments 5f forment une série analogue à la série des lanthanides /1/.
- L'hypothèse "uranides-curides" de Hafssinsky qui assimile les éléments de l'uranium à l'américium à des éléments de transition (uranides) et les éléments à partir du curium à des terres-rares (curides) /2/.
- L'hypothèse "thorides" de Zachariasen qui considère que la propriété la plus marquante des éléments de cette série est l'existence continue de la valence IV /3/.

Les nombreuses études qui ont été effectuées ces trente dernières années, essentiellement sur l'uranium et le plutonium du fait de leur intérêt industriel, ensuite sur l'américium, le curium et les transuraniens plus lourds, n'ont permis à aucune de ces hypothèses de s'imposer.

Si la contraction actinide, que l'on rencontre dans les composés ioniques (les trifluorures par exemple) est bien analogue à celle que l'on rencontre dans les terres-rares, la multiplicité des états de valence (+3, +4, +5, +6, +7) /4/ du neptunium, du plutonium et peut être même de l'américium /5/, fait plutôt penser aux propriétés du tungstène et du rhénium. Au-delà du curium, dont on ne connaît avec certitude que les valences 3 et 4, il ne semble pas non plus apparaître une similitude totale avec les terres-rares puisque en solution aqueuse la valence la plus stable du nobélium est la valence 2 /6/ et que cette valence est également accessible pour Cf, E, Fm, Md /7/.

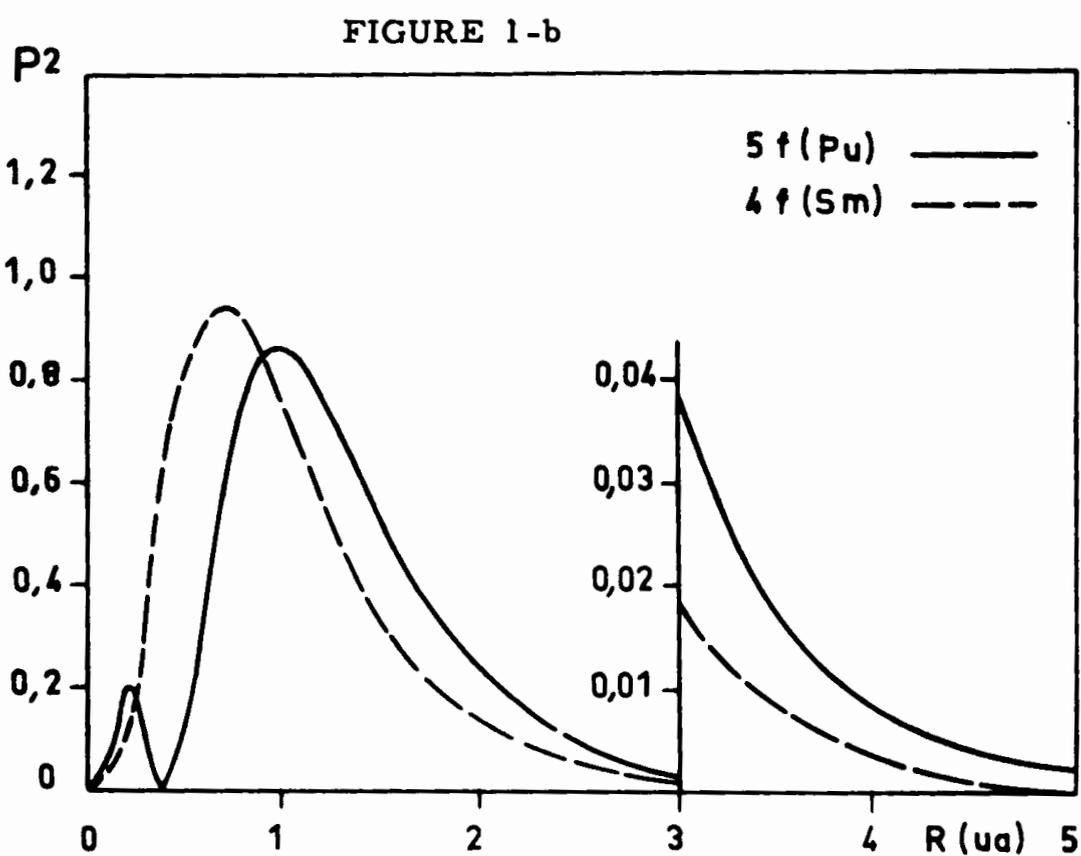
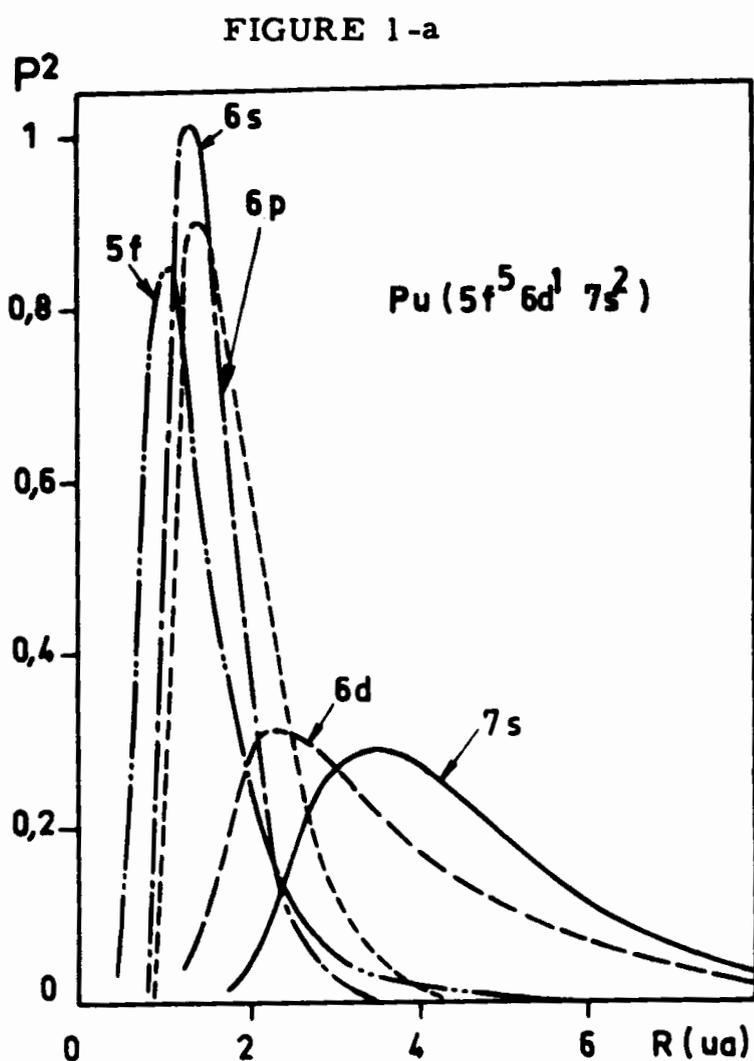


FIGURE 1

Carrés des parties radiales des orbitales 6s, 6p, 6d, 7s, 5f de l'atome neutre de plutonium (figure 1-a) et des orbitales 4f et 5f des atomes neutres de samarium et de plutonium (figure 1-b) en fonction de la distance R au noyau exprimée en unités atomiques. D'après Freeman et Koelling /10/.

II.2 DIFFERENCES ENERGETIQUES ET SPATIALES ENTRE ORBITALES 4f ET 5f.

L'ambiguïté qui entoure la structure électronique des actinides a pour origine la proximité en énergie des niveaux 5f et 6d, tout au moins au début de la série, de sorte que différentes configurations sont possibles aussi bien pour les atomes neutres que pour leurs ions /8/. Dans le cas des terres rares, par contre, les niveaux 4f et 5d sont clairement séparés /9/.

Une autre différence essentielle entre actinides et lanthanides, réside dans l'étendue spatiale des orbitales f.

Comme les électrons 4f, les électrons 5f sont situés dans des orbitales internes protégées des électrons extérieurs par les orbitales pleines 6s et 6p. A titre d'exemple la figure Ia représente le carré des parties radiales des fonctions d'onde 5f, 6s, 6p, 6d, et 7s en fonction de la distance R au noyau dans le cas de l'atome neutre de plutonium de configuration $5f^5 6d^1 7s^2$ /10/.

Pour les terres-rares, on obtient une disposition analogue des orbitales 4f, 5s, 5p, 5d et 6s, mais l'orbitale 4f est plus interne que ne l'est la 5f. La position des maxima des carrés des parties radiales des fonctions d'onde 4f et 5f (que l'on peut considérer comme les rayons respectifs des orbitales f) des atomes neutres de samarium et de plutonium sont représentés sur la figure Ib. Outre le rayon plus grand de l'orbitale 5f, remarquons que la "queue" de la fonction 5f s'étend plus loin que celle de la fonction correspondante 4f /10/.

Ces différences entre orbitales 4f et 5f ainsi que la proximité du niveau d au début de la série sont des facteurs qui vont déterminer les propriétés physicochimiques des actinides.

L'orbitale 5f étant plus externe que l'orbitale 4f, les électrons associés à cette orbitale seront plus sensibles à l'action du champ développé par les ligands : les effets de champ cristallin seront donc plus importants, de l'ordre de 10^3 cm^{-1} dans les composés d'actinides alors qu'ils sont de l'ordre de 10^2 cm^{-1} dans des composés de terres-rares /11/.

D'autre part, l'orbitale 5f étant spatialement plus étendue, on peut s'attendre à des recouvrements plus importants avec les électrons des ligands, d'où des liaisons covalentes plus faciles et, à l'intérieur de l'orbitale f, à une répulsion interélectronique plus faible /12/.

De plus, pour les éléments 5f, l'interaction spin-orbite plus forte que pour les éléments 4f, est un facteur qui devient de l'ordre de grandeur du champ cristallin /13/.

Si l'on note respectivement par H_1 , H_2 , H_3 , les hamiltoniens de répulsion interélectronique, de couplage spin orbite et de champ cristallin, l'ordre d'importance de ces opérateurs est le suivant pour les familles f et d.

Eléments 4f	$H_1 > H_2 > H_3$
Eléments 5f	$H_1 > H_2 \gg H_3$
Eléments 3d	approximation champ faible $H_1 > H_3 > H_2$
Eléments 3d	approximation champ fort $H_3 > H_1 > H_2$
Eléments 4d et 5d	$H_3 > H_1 > H_2$

L'ordre des opérateurs hamiltoniens paraît être le même dans le cas des éléments 4f et 5f, mais il ne faut pas perdre de vue que H_1 , H_2 et H_3 ont des effets très voisins les uns des autres dans les éléments 5f et que l'on ne peut considérer l'un d'eux comme une perturbation des autres.

II.3 EFFET D'ECRAN ET LOCALISATION DES ELECTRONS f.

II.3.1. Effet d'écran - contractions lanthanidique et actinidique.

La caractéristique la plus marquante des terres-rares est l'existence de la contraction lanthanidique, c'est-à-dire une diminution faible et monotone des rayons ioniques /9/ quand on passe du lanthane au lutécium (fig. 2).

Cette contraction faible est une conséquence de l'existence d'une couche 4f, très interne, en voie de population. Lorsqu'on passe d'un élément lanthanidique au suivant, on augmente d'une charge positive le noyau en même temps que l'on ajoute une charge négative dans l'orbitale 4f. Le potentiel effectif qui est vu par les électrons de valence est peu affecté par l'augmentation de la charge positive du noyau qui est presque écrantée par l'électron supplémentaire de l'orbitale 4f. Il ne s'ensuit qu'une faible diminution de rayon cristallin quand on passe d'un élément 4f au suivant.

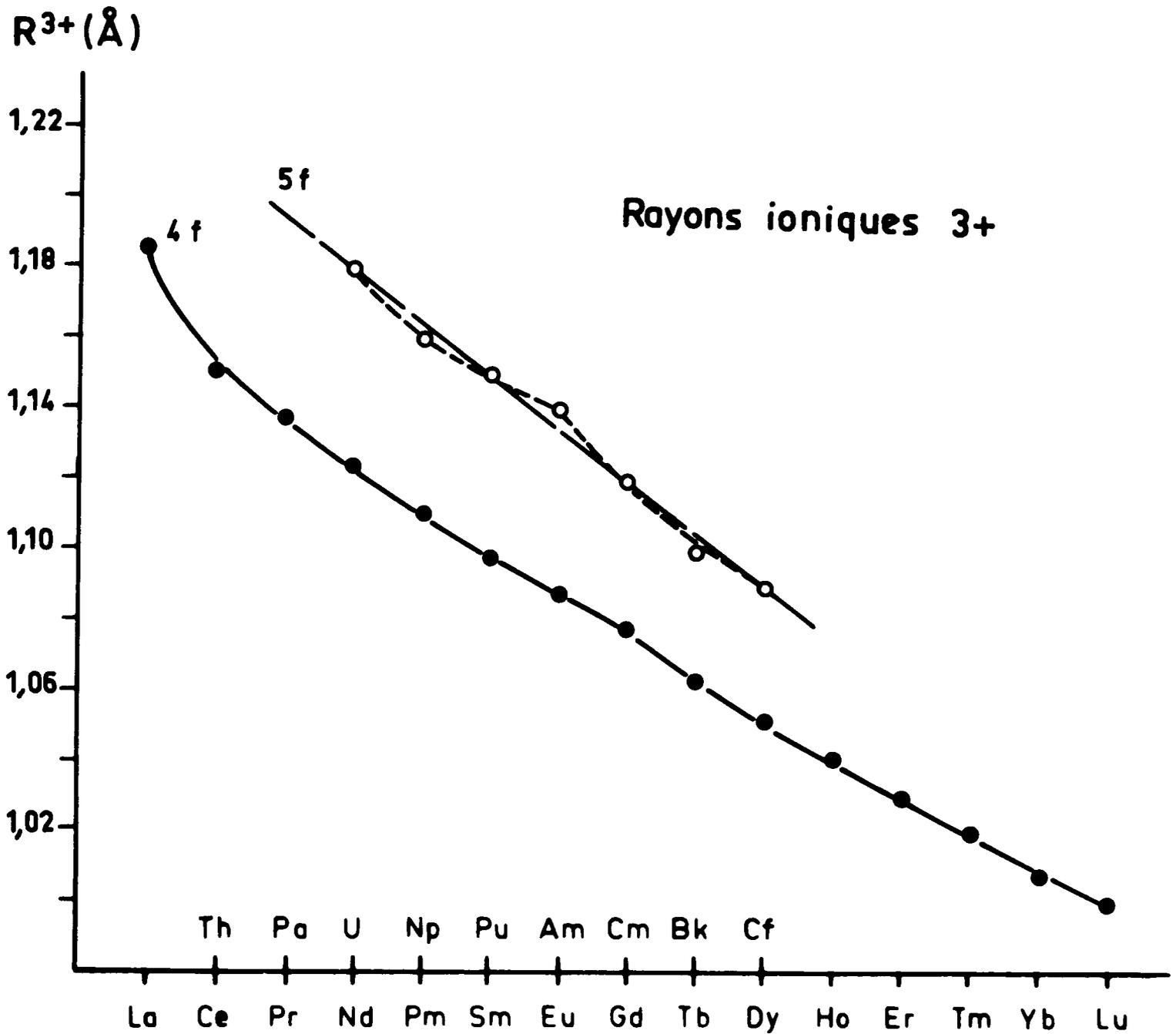


FIGURE 2

Rayons ioniques des cations trivalents des éléments 4f et 5f déterminés à partir des fluorures et ramenés à la coordinence 6 /14/.

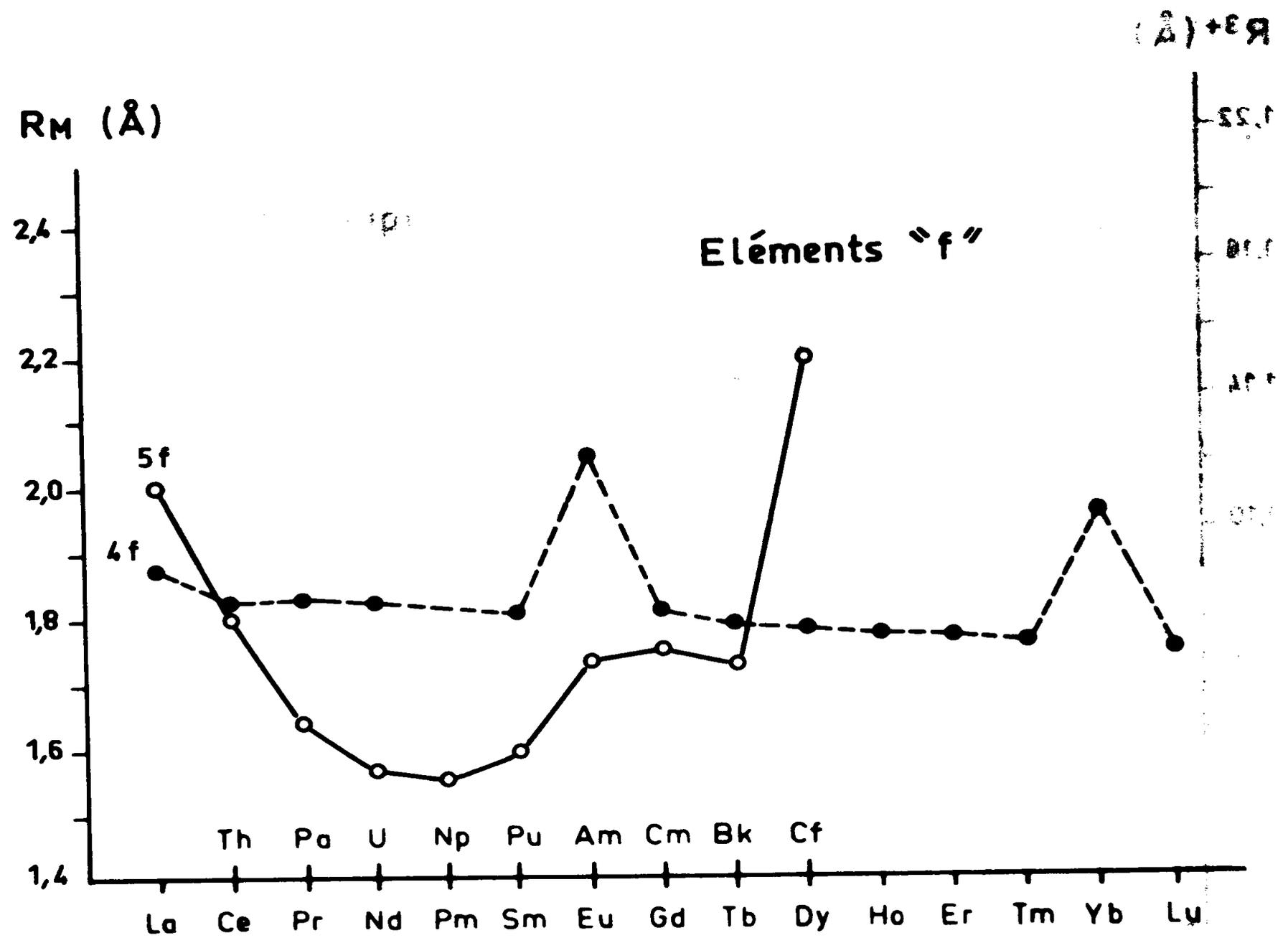


FIGURE 3

Rayons métalliques des éléments 4f et 5f pour une coordinence 12 /15,16/

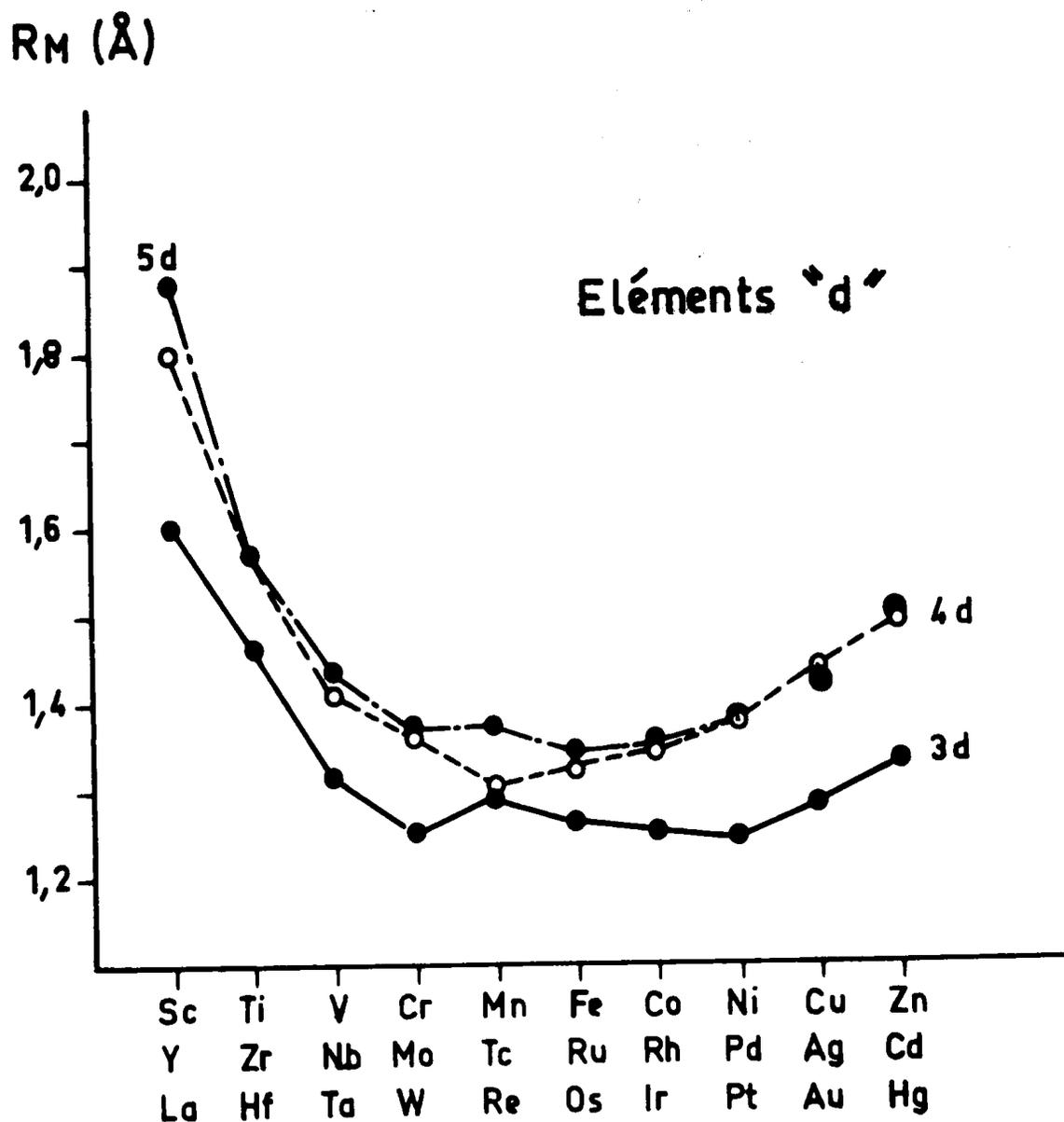


FIGURE 4

Rayons métalliques des éléments d pour une coordinence 12 /17/.

Les rayons ioniques des éléments 5f, calculés à partir des fluorures /14/, présentent une variation analogue (figure 2). L'existence d'une contraction actinidique, comparable à la contraction lanthanidique, montre que l'orbitale 5f dans des composés à caractère bien ionique est aussi capable de jouer un rôle d'écran vis-à-vis des électrons de valence et donc qu'elle peut être également bien localisée.

II.3.2. Problème de la localisation des électrons 5f.

Le problème de la localisation des électrons 5f s'est posé surtout lors de l'étude de ces éléments à l'état métallique. Les variations des rayons métalliques des actinides /15-16/ en fonction de leurs numéros atomiques sont représentées sur la figure 3. L'allure de cette courbe est tout-à-fait différente de celle que l'on obtient avec les rayons métalliques des éléments 4f /15/ (figure 3), et ressemble plutôt à celle qui caractérise les éléments d /17/ (figure 4).

L'ensemble des propriétés physicochimiques des actinides métalliques révèle des différences fondamentales avec les terres-rares et montre que les électrons 5f y sont beaucoup moins localisés que les 4f. Les premières interprétations des propriétés des métaux lourds ont été émises par Friedel /18/, qui a proposé de considérer que la délocalisation des électrons 5f était due à une hybridation 5f-6d entre atomes voisins. Parmi les arguments avancés, citons en particulier :

- Les structures cristallines /4/ -

Elles sont de symétrie plus basses que celles des terres-rares : uranium et neptunium sont orthorhombiques à la température ambiante et le plutonium est monoclinique. Ce métal possède en outre six formes allotropiques (ce qui indique l'existence de nombreuses configurations d'énergies voisines). Ce n'est qu'avec l'américium /4/ que l'on retrouve la forme double hexagonale compacte des lanthanides légères /19/.

- Les propriétés magnétiques /20/ -

Les actinides, jusqu'à l'américium présentent tous un paramagnétisme faible presque indépendant de la température, ce qui est caractéristique d'un magnétisme de bande. Ce n'est qu'avec le curium que l'on retrouve un moment magnétique comparable à celui du gadolinium, correspondant à une configuration $5f^7$. Le cas de l'américium est ambigu, puisque cet élément à l'état métallique possède la configuration $5f^6$ (pour Am^{3+}) dont le terme fondamental caractérisé par $J=0$ n'est pas magnétique.

- Les chaleurs spécifiques à basse température /21/ -

Le terme γ de chaleur spécifique électronique permet de déterminer la valeur de la densité d'états au niveau de Fermi. Elle est d'environ :

1 état/eV .atome pour Th	($\gamma = 4,5 \text{ mJ/mole.K}^2$)
2 états/eV.atome pour U	($\gamma \sim 10 \text{ mJ/mole.K}^2$)
3 états/eV.atome pour Np	($\gamma \sim 14 \text{ mJ/mole.K}^2$)
4 états/eV.atome pour Pu	($\gamma \sim 20 \text{ mJ/mole.K}^2$)

Pour le thorium, la valeur de la densité d'états peut être attribuée à une contribution uniquement 6d à la bande de conduction, mais à partir de l'uranium les valeurs des densités d'états au niveau de Fermi impliquent une participation f aux bandes de conduction. Ces bandes sont larges, car des bandes étroites conduiraient à des valeurs plus élevées des densités d'états, mais se rétrécissent de l'uranium au plutonium.

A titre de comparaison, dans UN où la bande f est certainement plus étroite que dans l'uranium métallique, le terme γ de chaleur spécifique vaut 49 mJ/mole.K^2 /22/.

Notons que les densités d'états des actinides métalliques obtenues à partir de mesures de chaleur spécifique sont inférieures à celles qui ont été calculées à partir des susceptibilités magnétiques /21/, mais dans les deux cas leurs variations dans la série actinide sont similaires.

- Corrélations configurations - points de fusion et énergies de sublimation -

Fournier /20/ a étendu aux éléments 5f la corrélation de Gschneider /23/ sur les éléments 4f entre population respective des niveaux s, p, d et f des métaux et d'une part, leur point de fusion, et d'autre part leur énergie de sublimation. Cette corrélation est en accord avec une forte participation f à la bande de conduction au niveau du neptunium et du plutonium.

Toutes ces données tendent à montrer que les électrons 5f des actinides métalliques présentent une délocalisation très forte au niveau de l'uranium, du neptunium et du plutonium. La localisation ne devient comparable à celle des terres-rares légères qu'au niveau de l'américium (dans les premières lanthanides Gschneider suppose une légère participation 4f aux liaisons /24/) et ne devient très bonne qu'au niveau du curium /20/.

Les travaux de De Novion /22/ sur les carbures et nitrures d'actinides ont montré que la délocalisation des électrons 5f subsistait dans ces composés.

Les variations des paramètres de maille en fonction des numéros atomiques, des monocarbures et mononitrures d'actinides qui cristallisent dans un système cubique de type NaCl, sont du même type que celles que l'on rencontre dans les métaux. Cette analogie ainsi que les propriétés magnétiques et les résultats de mesures de résistivité effectuées sur ces composés à caractère métallique marqué, suggèrent également une forte délocalisation des électrons 5f au niveau de l'uranium et à un degré moindre du neptunium et du plutonium. La délocalisation est d'autant plus forte que les distances métal-métal sont courtes, condition qui favorise des recouvrements plus faciles entre orbitale f d'un atome et orbitale d d'un atome proche voisin.

L'influence des distances métal-métal sur la délocalisation des électrons f dans les composés d'uranium et de neptunium se reflète dans leurs propriétés magnétiques. Hill /25/ a montré que les composés de ces éléments ne sont magnétiques que si les distances métal-métal que l'on y rencontre sont supérieures à des valeurs critiques de 3,4 à 3,6 Å pour les composés d'uranium de 3,25 Å pour les composés de neptunium, et de 3,4 Å pour les composés de plutonium.

II.4 INFLUENCE DE LA DELOCALISATION ET DE L'ENERGIE DES ELECTRONS 5f SUR LES PARAMETRES DE MAILLE.

II.4.1. Influence de la délocalisation.

Lorsque les électrons f dans un composé donné sont délocalisés, ils écrantent moins le potentiel vu par les électrons de valence de sorte que l'attraction entre électrons extérieurs et noyau positif est plus forte.

Les distances inter-atomiques métal-ligand sont donc inférieures à celles que l'on observerait dans ce même composé si les électrons f étaient bien localisés et jouaient leur rôle d'écran.

La valeur des paramètres de maille sera donc fortement influencée par la localisation des électrons f et fournit tout au moins qualitativement une information sur le degré de la délocalisation.

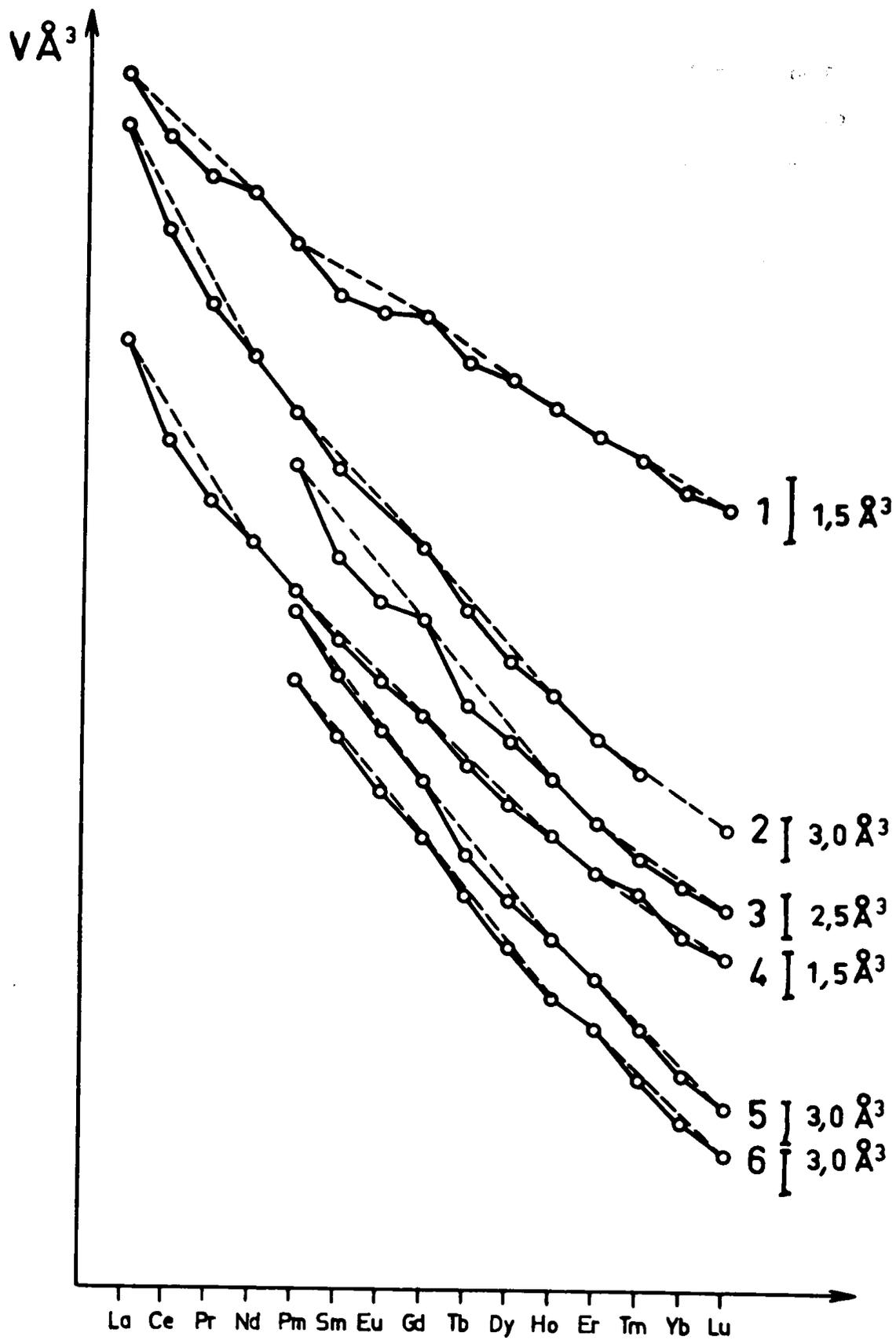
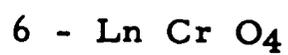
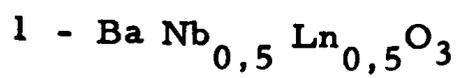


FIGURE 5

Variations du volume de maille de quelques composés de terres rares en fonction du numéro atomique de l'élément 4f, d'après Siekierski /26/.



Tous les facteurs qui influencent l'écrantage de la charge du noyau par les électrons f, localisation et stabilité de l'orbitale f, vont donc avoir un effet sur les paramètres de maille.

II.4.2. Influence de la position énergétique : effet tétrade.

Dans les composés de terres-rares, la répercussion des modifications de la position énergétique des orbitales f sur les paramètres de maille provoque l'existence de l'effet "tétrade", c'est-à-dire des anomalies de paramètres que l'on observe dans une série isotype lorsque la couche 4f est remplie au 1/4, 1/2 et 3/4. Nous avons reproduit sur la figure 5 les exemples donnés par Sieterski /26/.

Les variations des volumes de maille des composés de terres-rares en fonction du numéro atomique ne sont pas linéaires, et les courbes qui les représentent possèdent un accident marqué systématique au gadolinium ($4f^7$) et souvent dans les zones néodyme-prométhéum ($4f^3-4f^4$) et holmium-erbium ($4f^{10}-4f^{11}$).

Pappard a montré que ces accidents se produisaient également pour les valeurs des données thermodynamiques concernant les complexes des actinides et des lanthanides (constantes de formation, énergies d'hydratation ... /27/).

Si l'existence de l'effet tétrade est maintenant bien admise, son interprétation est controversée.

Tous les auteurs s'accordent pour mettre en cause des modifications de l'énergie des configurations f^E aux 1/4, 1/2 et 3/4 de couche mais divergent quant aux raisons de ces modifications : effets de champ cristallin, de répulsion interélectronique ou de couplage spin orbite.

- Effets de champ cristallin -

C'est l'interprétation proposée par Yatsimirskii et Kostromina /28/. Considérons par exemple le cas de la symétrie O_h en environnement octaédrique.

Dans ce cas le champ cristallin lève partiellement la dégénérescence des sept orbitales f qui se répartissent en a_{2u} , t_{2u} et t_{1u} .

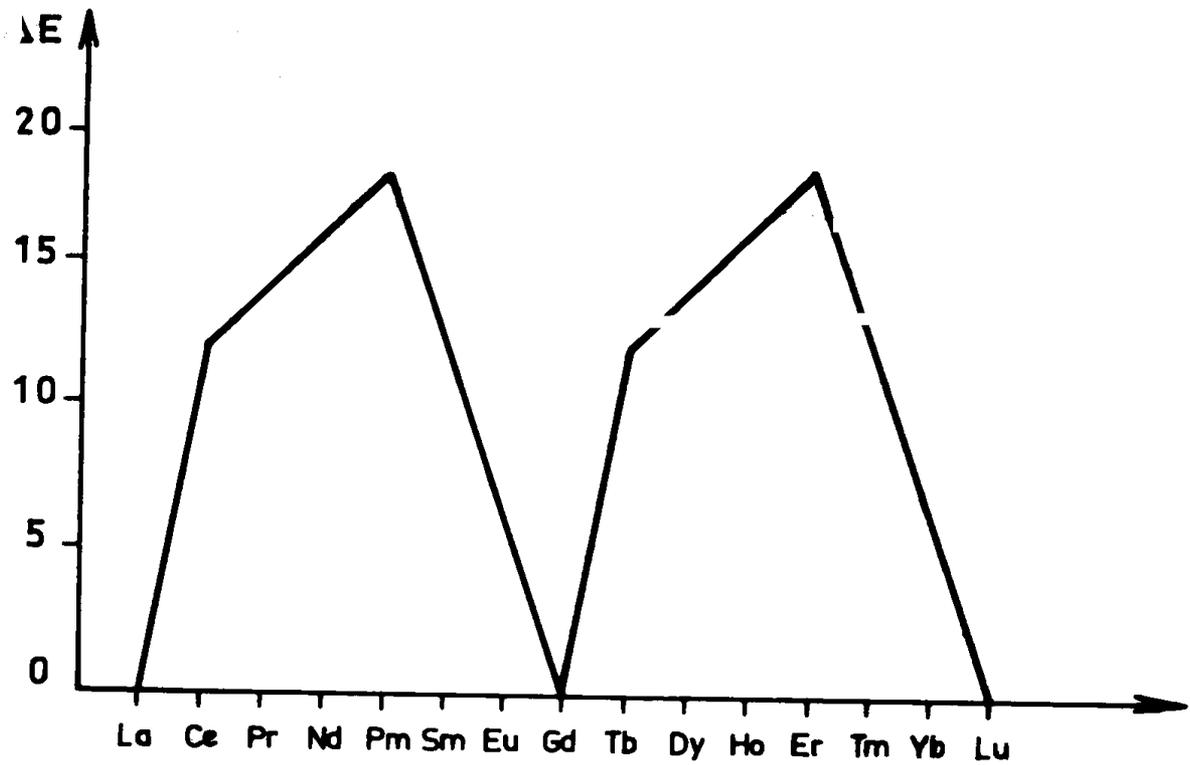
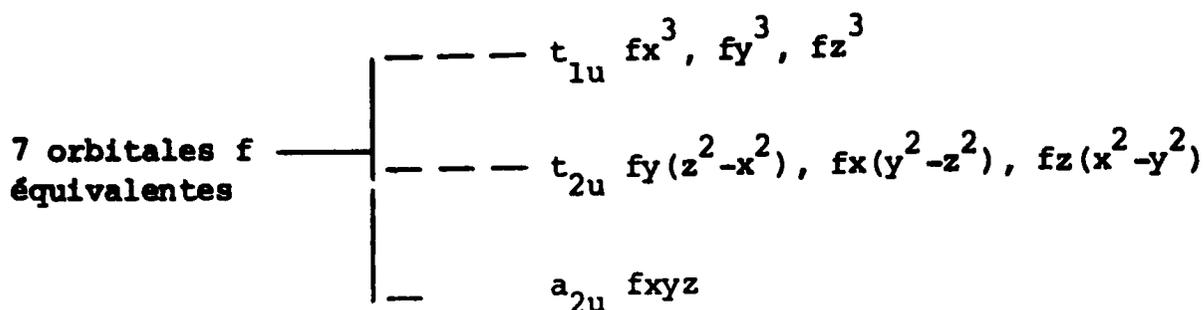


FIGURE 6

Energie d'extrastabilisation ΔE , due au champ de ligand de force Δ en symétrie O_h , des cations M^{3+} de la série des éléments 4f. D'après Yatsimirskii et Kostromina /28/.

ion libre

champ cristallin



Les électrons f ne sont donc plus équivalents : les électrons dont les orbitales f pointent directement vers les ligands (t_{1u}) écrantent plus fortement le potentiel effectif du noyau que les électrons f situés dans les orbitales dont les axes ne sont pas dirigés vers les ligands (t_{2u} et a_{2u}).

En effet, les électrons f dont les orbitales sont dirigées directement vers les ligands sont soumis à une forte répulsion de la part des électrons des ligands de sorte que l'extension radiale de ces orbitales f devient plus faible et par conséquent l'effet d'écran de leurs électrons est important.

Dans l'environnement octaédrique, l'importance de l'écrantage du noyau par les électrons f suit l'ordre :

$$e(t_{1u}) > e(t_{2u}) > e(a_{2u})$$

Les électrons f situés dans les orbitales de basses énergies sont donc ceux qui écrantent le moins bien le potentiel du noyau.

Dans les terres-rares, l'énergie d'appariement est nettement plus forte que l'énergie qui sépare les niveaux f éclatés par le champ cristallin de sorte que le remplissage progressif de ces orbitales sera de type spin fort.

La configuration f⁷ correspond donc à une occupation de chacune des orbitales f par un seul électron et il n'y a pas dans ce cas d'effet de champ cristallin, comme pour les configurations f⁰ et f¹⁴. L'évolution du rayon cristallin suivant le remplissage des orbitales f ne sera donc pas régulière.

Les points d'inflexion observés aux 1/4, 1/2 et 3/4 de couche se retrouvent dans les variations de l'énergie d'extrastabilisation ΔE due au champ de ligand dans la série des terres-rares (figure 6).

$$\Delta E = \left(\frac{6}{7} n_1 + \frac{1}{7} n_2 - \frac{3}{7} n_3 \right) \Delta$$

n_1, n_2, n_3 étant le nombre d'électrons f respectivement dans les orbitales a_{2u}, t_{2u}, t_{1u} et Δ la force du champ cristallin.

L'influence du champ cristallin explique donc bien l'effet tétra-
de mais cette interprétation a été critiquée par Jorgensen qui considère que
le champ cristallin est trop faible dans les terres-rares ($\Delta \approx 100 \text{ cm}^{-1}$) pour
jouer un rôle dans cet effet qu'il explique par des variations de la répulsion
interélectronique /29/. Nugent a également développé ce point de vue pour les
terres-rares et les actinides /30/.

Répulsion interélectronique.

La répulsion interélectronique sépare les niveaux f en termes $2S+1$
 L caractérisés par L et S .

La position énergétique de chaque terme s'exprime en fonction des
paramètres de Racah E_0, E_1, E_2 et E_3 /13/.

Le paramètre E_0 détermine la position du barycentre de la confi-
guration 1^q dont l'énergie est $\frac{q(q-1)}{2} E_0$ /13/.

L'énergie de répulsion interélectronique de tous les termes f^q
peut s'écrire en première approximation :

$$\frac{q(q-1)}{2} E_0 + [\langle S(S+1) \rangle - S(S+1)] D \quad (1)$$

D étant le paramètre d'énergie d'appariement égal à $\frac{9}{8} E_1$ /13/.

Jorgensen /13/ a montré que la valeur moyenne $\langle S(S+1) \rangle$ pour tou-
tes les configurations 1^q est $\frac{3}{4} q \sqrt{1 - \frac{q-1}{41+1}}$.

L'expression (1) peut donc s'écrire pour les termes d'une confi-
guration f^q :

$$\frac{q(q-1)}{2} E_0 + \frac{9}{8} \left[\frac{3q}{4} \frac{(14-q)}{13} - S(S+1) \right] E_1$$

a b

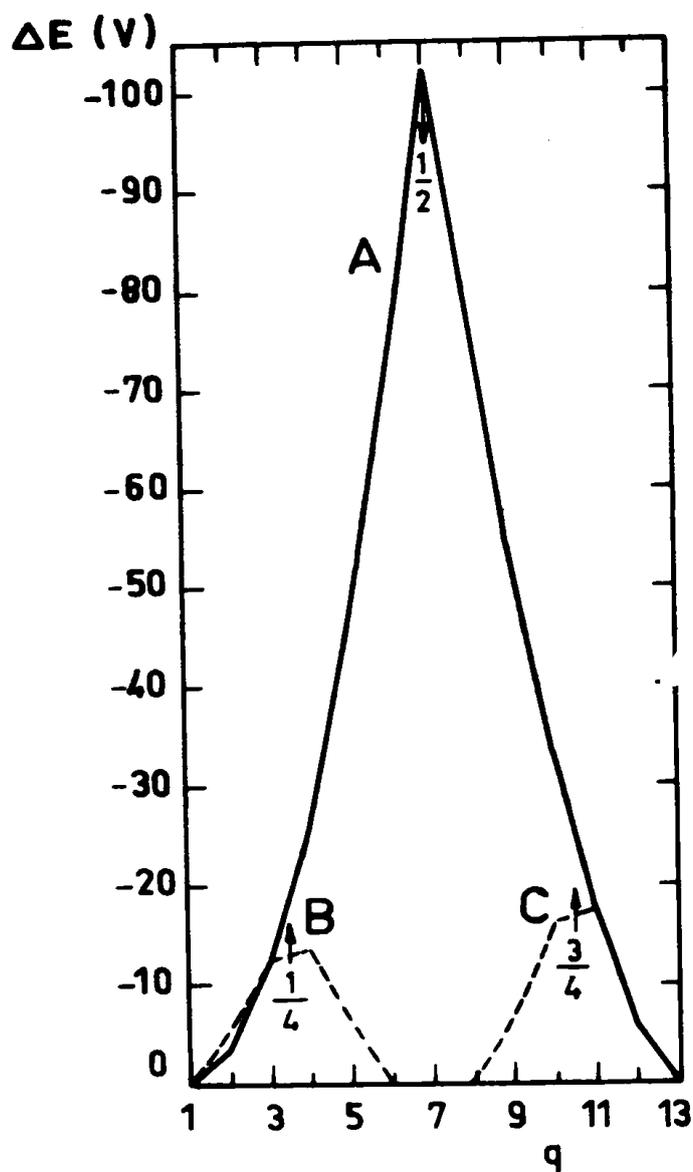


FIGURE 7

Energie d'extrastabilisation due à la répulsion interélectronique, en fonction du nombre d'électrons q occupant les orbitales f. D'après Nugent /30/.

Le résultat du calcul des coefficients de E_1 pour les termes fondamentaux (S max et L max) des configurations f^q est présenté dans le tableau ci-dessous.

q	coefficient de E_1
1-13	0
2-12	- 9/13
3-11	- 27/13
4-10	- 54/13
5-9	- 90/13
6-8	-153/13
7	-189/13

Le coefficient de E_1 présente un maximum marqué à la configuration f^7 .

Nugent /30/ a mis en évidence que le terme b de l'expression (1), représentant l'énergie de stabilisation de répulsion interélectronique d'un terme fondamental par rapport à l'énergie du barycentre de la configuration correspondante, varie de la même façon avec q, comme le montre la figure 7 (courbe A).

Le gadolinium $4f^7$ et le curium $5f^7$ possèdent donc des termes fondamentaux 8S particulièrement stabilisés.

La répulsion interélectronique rend bien compte de l'effet tétrade à la 1/2 couche remplie, par la variation du coefficient de E_1 .

Anomalies aux 1/4 et 3/4 de couche.

Le coefficient de E_0 est une fonction monotone de q qui ne peut pas expliquer les anomalies aux 1/4 et 3/4 de couche remplie, de même que le coefficient de E_2 qui est nul pour les termes fondamentaux des configurations f^q /13/.

Nugent /30/ et Jorgensen /29/ ont complété l'interprétation de l'effet tétrade à l'aide des coefficients de E_3 qui présentent des variations ayant les mêmes symétries que les anomalies de 1/4 et 3/4 de couche.

Les valeurs des coefficients de E_3 pour les termes fondamentaux des configurations f^q sont respectivement en fonction de q /30/.

$f^2,$	f^{12}	3H	- 9
$f^3,$	f^{11}	4I	- 21
$f^4,$	f^{10}	5I	- 21
$f^5,$	f^9	6H	- 9
$f^6,$	f^8	7F	- 0
$f^7,$		8S	0

On observe un minimum de ces valeurs pour les configurations f^3 - f^4 et f^{10} - f^{11} , ce qui correspond aux 1/4 et 3/4 de remplissage de la couche f .

L'énergie de stabilisation supplémentaire ainsi provoquée (coefficient de $E_3 \times E_3$) est représentée sur la figure 7 (courbes B et C) et elle permet d'interpréter les anomalies rencontrées dans les zones Nd-Pm et Ho-Er, pour les lanthanides.

- Couplage spin-orbite -

L'interaction entre les moments angulaires L et le moment de spin S lève partiellement la dégénérescence des termes ^{2S+1}L qui éclatent en multiplets d'énergies différentes caractérisés par leur nombre quantique J /13/.

Pour un terme (L,S) donné, J peut prendre différentes valeurs selon que L est plus petit ou plus grand que S .

$$\text{Si } L \geq S \quad J = (L-S), (L-S+1), (L-S+2) \dots (L+S-1), (L+S)$$

soit $2S+1$ niveaux J

$$\text{Si } L < S \quad J = (S-L), (S-L+1), (S-L+2) \dots (S+L-1), (S+L)$$

soit $2L+1$ niveaux J

La différence d'énergie entre les multiplets d'un même terme caractérisés par J et $J-1$ est $J\zeta$, ζ étant le paramètre de couplage spin orbite.

Chaque couche nl possédant q électrons, a une constante de couplage spin orbite ζ_{nl} qui lui est propre /13/.

Dans le cas où $S = S \text{ max.}$ (ce qui correspond aux configurations d'énergies les plus basses et qui sont donc les plus importantes) pour une configuration nl^q , ζ et ζ_{nl} sont reliés par les relations :

$$\zeta = \frac{\zeta_{nl}}{q} \quad \text{si } q < 2l + 1$$

$$\text{et } \zeta = -\zeta_{nl} (4l + 2 - q), \text{ si } q > 2l + 1$$

Si $J = L - S$ est le niveau d'énergie le plus bas, il se situe à une énergie $-(L+1) \frac{\zeta_{nl}}{2}$ sous le barycentre du terme.

Si le niveau d'énergie le plus bas est $L+S$, il se situe à une énergie $-L \frac{\zeta_{nl}}{2}$ sous le barycentre du terme.

Le couplage spin orbite confère au terme fondamental une énergie d'extrastabilisation qui est selon la configuration :

f^0	0	f^{14}	0
f^1	$-2 \zeta_{nf}$	f^{13}	$-\frac{3}{2} \zeta_{nf}$
f^2	$-3 \zeta_{nf}$	f^{12}	$-\frac{5}{2} \zeta_{nf}$
f^3	$-\frac{7}{2} \zeta_{nf}$	f^{11}	$-3 \zeta_{nf}$
f^4	$-\frac{7}{2} \zeta_{nf}$	f^{10}	$-3 \zeta_{nf}$
f^5	$-3 \zeta_{nf}$	f^9	$-\frac{5}{2} \zeta_{nf}$
f^6	$-2 \zeta_{nf}$	f^8	$-\frac{3}{2} \zeta_{nf}$
f^7	0		

L'interaction L-S provoque une énergie d'extrastabilisation des états fondamentaux plus forte pour les configurations f^3-f^4 et $f^{10}-f^{11}$ et nulle pour les configurations f^0 , f^7 et f^{14} : qualitativement son rôle est analogue à celui du champ cristallin et elle peut donc également rendre compte de l'effet tétrade.

Les trois effets que nous venons de voir successivement, champ cristallin, répulsion interélectronique et couplage spin-orbite, peuvent expliquer l'effet tétrade mais leur importance respective n'est pas la même selon que l'on se place dans la série 4f ou 5f.

Pour les éléments 5f, les paramètres de répulsion interélectro-
niques sont inférieurs à ceux des 4f, mais la force du champ cristallin et
les constantes de couplage spin-orbite sont plus élevées.

Comparons à titre d'exemple les stabilisations des termes fonda-
mentaux calculés grossièrement dans le cas de Pm^{3+} et Np^{3+} . Les valeurs des
différents paramètres sont respectivement :

$$\text{Pm}^{3+} \quad E_1 = 4920 \text{ cm}^{-1} \quad E_3 = 525 \text{ cm}^{-1} \quad \zeta_{4f} = 1000 \text{ cm}^{-1} \quad /31/$$

$$\Delta \approx 100 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Np}^{3+} \quad E_1 = 3390 \text{ cm}^{-1} \quad E_3 = 320 \text{ cm}^{-1} \quad \zeta_{5f} = 1970 \text{ cm}^{-1} \quad /32/$$

$$\Delta > 1000 \text{ cm}^{-1}$$

D'un composé à l'autre ces coefficients varient mais leur ordre
de grandeur est généralement conservé.

Les énergies d'extrastabilisation pour ces configurations f^4 vont
être :

$$\left(\frac{54}{13} E_1 - 21 E_3 - \frac{7}{2} \zeta_{nf} - \frac{9}{7} \Delta \right) \text{ cm}^{-1}$$

soit en utilisant les valeurs numériques de E_1 , E_3 , ζ_{nf} et Δ données ci-dessus :

$$\text{Pm}^{3+} \quad [- 20436 \quad - \quad 11025 \quad - \quad 3500 \quad - \quad (100)] \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Np}^{3+} \quad [- 14081 \quad - \quad 6720 \quad - \quad 6895 \quad - \quad (1000)] \text{ cm}^{-1}$$

Pour l'ion terre-rare l'effet de répulsion interélectronique est
nettement prépondérant alors que dans l'ion actinide le couplage spin orbite
n'est plus négligeable devant la répulsion interélectronique.

Le champ cristallin semble rester faible comparé aux deux autres
effets, mais certains auteurs ont proposé une force de champ cristallin Δ de
l'ordre de 10000 cm^{-1} , dans PuO_2 par exemple /33/. Une valeur de Δ aussi
élevée en ferait également un facteur dont il faudrait tenir compte.

Ces différents effets de stabilisation des orbitales f et l'in-
fluence de la délocalisation par recouvrement f-d sont intégrés dans la va-
leur du paramètre de maille d'un composé d'élément f et il n'est pas possible
de les dissocier de façon simple. Il est cependant intéressant de conduire

des études comparatives de composés de terres-rares et d'actinides afin de mettre en évidence les différences globales de comportement des électrons 4f et 5f (différence de localisation et différences de position énergétique) et d'étudier leur conséquence sur les structures cristallines, les paramètres de maille et de façon plus générale sur leurs propriétés physicochimiques.

En contribution à cet objectif nous avons étudié la cristallochimie des chalcogénures d'actinides qui ont l'avantage de former à la fois des composés dont le domaine d'existence des structures cristallines est étroit (sesquichalcogénures η , α) ce qui permet d'étudier les possibilités de changement de structure par rapport à des composés homologues de terres-rares, ou au contraire des composés qui présentent la même structure cristalline tout au long de la série (monochalcogénures) et qui permettent d'examiner parallèlement les contractions 4f et 5f.

Ainsi nous avons été amenés à préparer des chalcogénures de transuraniens encore inconnus afin d'étendre au maximum dans la série 5f les comparaisons avec les terres-rares. Nous avons été limité au curium qui était le dernier élément dont nous pouvions disposer en quantité pondérable.

Nos premiers résultats, confirmés ultérieurement, nous ont montré qu'à partir du plutonium les propriétés des électrons 4f et 5f étaient suffisamment voisines pour conduire à des chalcogénures de même structure cristalline dans les deux séries, mais que les variations des paramètres de maille de ces composés en fonction du numéro atomique étaient différentes puisque dans les chalcogénures d'actinides on n'observe plus de contraction 5f.

Nous avons donc orienté notre étude sur l'influence de la délocalisation des électrons 5f sur les paramètres de maille des composés d'actinides et tenté de préciser le degré de cette délocalisation et les différents facteurs qui déterminent son importance dans les composés étudiés (distances métal-métal, position de l'élément 5f dans la série et rôle de l'anion).

Nous présenterons d'abord dans ce mémoire un résumé de la littérature concernant les chalcogénures d'actinides (Chapitre III). Nous décrirons ensuite les méthodes expérimentales que nous avons utilisées (Chapitre IV), puis les conditions de préparation et les stabilités thermiques des différentes phases des chalcogénures des éléments transuraniens (Chapitre V). Nous exposerons au Chapitre VI les propriétés cristallographiques de ces

composés et discuterons de la nature des liaisons et des valences des transuraniens dans leurs chalcogénures par des considérations de distances interatomiques appuyées dans quelques cas par des mesures de susceptibilité magnétique. L'examen des variations des paramètres de maille des composés de transuraniens dans la série des actinides nous a conduit à une interprétation de ces variations, basée sur une délocalisation des électrons 5f pour laquelle nous proposerons une échelle chiffrée au Chapitre VII.

Nous traiterons des monochalcogénures de transuraniens au Chapitre VIII, car ils possèdent tous la même structure simple de type NaCl, ce qui facilitera la discussion des mécanismes de délocalisation des électrons 5f. Dans ce chapitre nous joindrons aux monochalcogénures, les mononictures de transuraniens (composés formés avec N, P, As, Sb) qui possèdent la même structure cristalline de manière à préciser l'influence des propriétés des anions sur la délocalisation des électrons 5f des éléments transuraniens dans ces composés. Nous présenterons un résumé et une conclusion au Chapitre IX.

III - CHALCOGENURES D'ACTINIDES.

Nous avons regroupé dans les Tableaux 1, 2 et 3, les caractéristiques cristallographiques des sulfures, sélénures et tellures des éléments transuraniens de l'uranium et du thorium qui étaient décrits dans la littérature lorsque nous avons entrepris cette étude.

Les compositions des différentes phases formées, ainsi que leurs structures cristallines, révèlent l'existence de deux groupes distincts de chalcogénures d'actinides :

- Les chalcogénures d'uranium et de thorium /34/ : uranium et thorium forment en général avec le soufre, le sélénium et le tellure, des composés de même composition et de même structure cristalline, les types de structure rencontrés étant souvent originaux.
- Les chalcogénures (sulfures, sélénures) de plutonium /35/: les travaux de Marcon ont montré que les sulfures et sélénures de plutonium présentent une grande analogie structurale avec les chalcogénures des terres-rares légères /36/.

Cette différence de comportement entre uranium-thorium d'une part, et plutonium d'autre part, paraît liée à la stabilité de leur valence 4 et 3. Les premiers dont la valence 3+ est instable forment des chalcogénures dans lesquels les cations sont tétravalents, tandis que le plutonium possède une valence 3+ suffisamment stable pour être dans les chalcogénures à l'état trivalent comme les lanthanides.

Le neptunium, pour lequel la différence entre les stabilités des valences 3+ et 4+ est moins nette, présente un comportement intermédiaire entre les deux groupes d'actinides. Il peut exister dans des sulfures aussi bien sous forme d'ions tétravalents (NpS_3) et s'apparenter alors à l'uranium, que sous forme d'ions trivalents ($\alpha, \beta, \gamma, \text{Np}_2\text{S}_3$) et se rapprocher alors du plutonium. Ce comportement mixte du neptunium est particulièrement bien illustré par l'existence du composé Np_3S_5 , où il figure à la fois sous forme d'ions 3+ et 4+.

L'étude des séléniures et tellures de neptunium devrait nous permettre de confirmer le caractère intermédiaire du neptunium entre les deux groupes d'actinides et de préciser l'influence de la nature de l'anion sur les structures des composés formés et sur la valence du neptunium dans ces chalcogénures.

D'autre part l'extension des travaux de cristallographie aux tellures de plutonium et aux chalcogénures d'américium et de curium nous permettra de disposer d'une vue d'ensemble plus large sur les composés transuraniens et de discuter de l'influence des différents facteurs influençant les structures et les variations des paramètres de maille des composés obtenus dans la série des actinides.

composition	Th	U	Np	Pu
MS ₃		US ₃ monoclinique type ZrSe ₃ a=5,40 b=3,90 c=18,26 β = 80° a=5,37 b=3,96 c= 9,06 β = 97°20'	NpS ₃ monoclinique /26/ type ZrSe ₃ a=5,36 b=3,87 c=18,10 β = 90°30'	
M ₂ S ₅	Th ₂ S ₅ quadratique a= 5,43 c=10,15 a=10,80 c=10,20	U ₂ S ₅ quadratique a=10,57 c= 9,88	Np ₂ S ₅ quadratique a=10,48 c= 9,84 /35/	
MS ₂	ThS ₂ orthorhombique type PbCl ₂ a= 4,283 b= 7,275 c= 8,617 /37/ a= 4,268 b= 7,264 c= 8,617 /38/	US ₂ α quadratique a=10,28 c= 6,31 β orthorhombique type PbCl ₂ a= 4,13 b= 7,12 c= 8,48 γ hexagonal a= 7,252 c= 4,067	-	PuS ₂ monoclinique type CeSe ₂ a= 7,962 b=3,981 c=7,962 β = 90° PuS _{1,9} quadratique type Fe ₂ As a= 3,943 c= 7,962 /35/
M ₇ S ₁₂	Th ₇ S ₁₂ hexagonal a=11,063 c= 3,911 /39/	-	-	-
M ₃ S ₅		U ₃ S ₅ orthorhombique a= 7,43 b= 8,08 c=11,72 /40/	Np ₃ S ₅ orthorhombique/35/ type U ₃ S ₅ a= 7,42 b= 8,07 c=11,71	
M ₂ S ₃	Th ₂ S ₃ orthorhombique type U ₂ S ₃ a=10,98 b=10,85 c=3,95 /38/	U ₂ S ₃ orthorhombique a=10,41 b=10,65 c=3,89 /38/	Np ₂ S ₃ orthorhombique type U ₂ S ₃ a=10,3 b=10,6 c= 3,85 /38/ α orthorhombique type αLa ₂ S ₃ a= 3,98 b= 3,79 c=15,50 /43/ β quadratique type L ₁ OS ₁₄₀ a=14,94 c=19,84 /42/ γ cubique type anti-Th ₃ P ₄ /35/ /45/	Pu ₂ S ₃ α orthorhombique type αLa ₂ S ₃ a= 3,97 b= 7,37 c=15,45 /43/ β quadratique type L ₁ OS ₁₄₀ a=14,90 c=19,78 /35/ /44/ γ cubique type anti-Th ₃ P ₄ a= 8,455 /35/
M ₃ S ₄			Np ₃ S ₄ cubique type anti-Th ₃ P ₄ a= 8,440 /35/	Pu ₃ S ₄ cubique type anti-Th ₃ P ₄ a= 8,415 /35/
MS	ThS cubique type NaCl a= 5,682 /38/	US cubique type NaCl a= 5,484 /38/	NpS cubique type NaCl a= 5,532 /35/	PuS cubique type NaCl a= 5,540 /35/

On connaît aussi les sesquisulfures γ (cubique type anti-Th₃P₄) d'actinium, américium, curium, berkélium et californium dont les paramètres sont les suivants.
 Ac₂S₃ : a = 8,99 /45/ Am₂S₃ : a = 8,45 /45/ Cm₂S₃ : a = 8,44 /46/ Bk₂S₃ : a = 8,44 /46/ Cf₂S₃ : a = 8,39 /47/

TABLEAU - 1

Sulfures d'actinides (paramètres de maille en angstroms)

composition	Th	U	Np	Pu'	Am
MSe ₃		USe ₃ /50/ monoclinique type ZrSe ₃ a= 5,68 b= 4,06 c=19,26 sur β= 80°30'			
M ₂ Se ₅	Th ₂ Se ₅ /37/ quadratique a= 5,629 c=10,764				
MSe ₂	ThSe ₂ /37/ orthorhombique type PbCl ₂ a= 4,42 b= 7,61 c=9,07	USe ₂ /50/ α quadratique type αUS ₂ a=10,73 c=6,59 β orthorhombique type PbCl ₂ a= 4,26 b= 7,46 c= 8,98 γ hexagonal type γUS ₂ a= 7,68 c=4,21		PuSe _{1,9} /35/ quadratique type Fe ₂ As a= 4,165 c=8,41 PuSe _{1,8} /35/ orthorhombique type ErSe _{1,8} /52/ pseudo maille de type Fe ₂ As a= 4,10 c=8,364	
M ₇ Se ₁₂	Th ₇ Se ₁₂ /48,49/ hexagonal a=11,57 c= 4,23				
M ₃ Se ₅		U ₃ Se ₅ /50/ orthorhombique type U ₃ S ₅ a=7,73 b=8,49 c=12,43			
M ₂ Se ₃	Th ₂ Se ₃ /48/ orthorhombique type Sb ₂ S ₃ a=11,34 b=11,57 c=4,27	U ₂ Se ₃ /50/ orthorhombique type Sb ₂ S ₃ a=10,94 b=11,33 c=4,06		nPu ₂ Se ₃ /35/ orthorhombique type Sb ₂ S ₃ a=11,10 b=11,32 c=4,10	
M ₃ Se ₄		U ₃ Se ₄ /50/ cubique type anti.Th ₃ P ₄ a= 8,80	Np ₃ Se ₄ /51/ cubique type anti.Th ₃ P ₄ a= 8,826	Pu ₃ Se ₄ /53/ cubique type anti.Th ₃ P ₄ a= 8,77	Am ₃ Se ₄ /54/ cubique type anti.Th ₃ P ₄ a= 8,782
MSe	ThSe /48/ cubique type NaCl a= 5,875	USe /50/ cubique type NaCl a= 5,66		PuSe /35/ cubique type NaCl a= 5,776	

TABLEAU 2
Sélénures d'actinides (paramètres de maille en angströms)

composition	Th	U	Np	Pu	Am
MTe ₃	ThTe ₃ monoclinique /37/ type ZrSe ₃ a= 6,14 b= 4,31 c=10,44 β = 98°4'	UTe ₃ monoclinique /56/ type ZrSe ₃ a= 6,09 b= 4,23 c=10,30 β = 98°			
MTe ₂	ThTe ₂ hexagonal /37/ a= 8,49 c= 9,01	UTe ₂ orthorhombique /57/ a= 4,16 b= 6,13 c=13,96 quadratique /58/ a= 4,01 c= 7,48		PuTe _{2-x} /53/ quadratique type Fe ₂ As a= 4,39 c= 8,938	
M ₇ Te ₁₂		U ₇ Te ₁₂ hexagonal /59/ a=12,309 c=4,242			
M ₂ Te ₃	Th ₂ Te ₃ hexagonal /37/ a=12,49 c=4,35	U ₂ Te ₃ /60/ cubique type anti. Th ₃ P ₄ a= 9,396		Pu ₂ Te ₃ /53/ cubique type anti.Th ₃ P ₄ a= 9,355	
M ₃ Te ₄		U ₃ Te ₄ /58/ cubique type anti. Th ₃ P ₄ a= 9,397	Np ₃ Te ₄ /51/ cubique type anti.Th ₃ P ₄ a= 9,405		Am ₃ Te ₄ /54/ cubique type anti.Th ₃ P ₄ a= 9,392
MTe	ThTe /55/ cubique type CsCl a= 3,827	UTe /58/ cubique type NaCl a= 6,16		PuTe /61/ cubique type NaCl a= 6,183	

Ont été également signalés à partir d'analyse thermique différentielle : UTe₅, U₃Te₈, U₂Te₅, U₃Te₇, U₄Te₇, U₃Te₅, U₃Te₅ /62/

TABLEAU 3
Tellures d'actinides (paramètres de maille en angstroms)

IV - METHODES EXPERIMENTALES.

IV.1 MATIERES PREMIERES UTILISEES.

La synthèse des chalcogénures d'actinides s'est effectuée à des échelles différentes selon les problèmes particuliers posés par chaque élément, liés aux quantités disponibles et à la radioprotection. Le neptunium 237 ($T_{\frac{1}{2}} = 2,2.10^6$ ans) et le plutonium 239 ($T_{\frac{1}{2}} = 2,4.10^4$ ans) sont des émetteurs alpha à vie longue pour lesquels la manipulation en boîte à gants de plexiglass offre des garanties suffisantes de sécurité. D'autre part ce sont des éléments que l'on peut obtenir à l'état de bonne pureté en quantités relativement importantes. L'échelle de travail pour ces deux éléments a été de l'ordre de 500 mg.

L'américium 241 ($T_{\frac{1}{2}} = 432,7$ ans) et le curium 244 ($T_{\frac{1}{2}} = 18,1$ ans) sont à la fois émetteurs α et γ . La manipulation de quantités d'américium supérieures à 50 mg nécessitant une protection γ supplémentaire (verres au plomb ou blindage), nous nous sommes limités à cette quantité pour chaque essai. Les masses de curium mises en jeu nous ont été imposées par la quantité de métal disponible, (environ 60 mg) de sorte que les préparations de chalcogénures de curium ont été réalisées sur des lots d'environ 10 mg d'élément.

Les produits de départ ont été les métaux que nous avons préparés par réduction des tétrafluorures correspondants, par le calcium dans le cas de Np, Pu et Am. La calciothermie est suivie d'une fusion sous vide des produits obtenus, destinée à volatiliser le calcium résiduel. On obtient alors un produit pur. Cette opération n'est pas possible avec l'américium qui a une tension de vapeur trop forte, de sorte que ce dernier élément à l'état métallique contenait environ 2000 ppm de calcium.

Le curium métallique a été mis à notre disposition par l'Institut des Transuraniens de Karlsruhe (Euratom). Il avait été préparé par réduction de l'oxyde CmO_2 par le thorium et purifié par une volatilisation sous vide du curium à 2000 °C, suivie d'une condensation sur une paroi froide de tantale /63/.

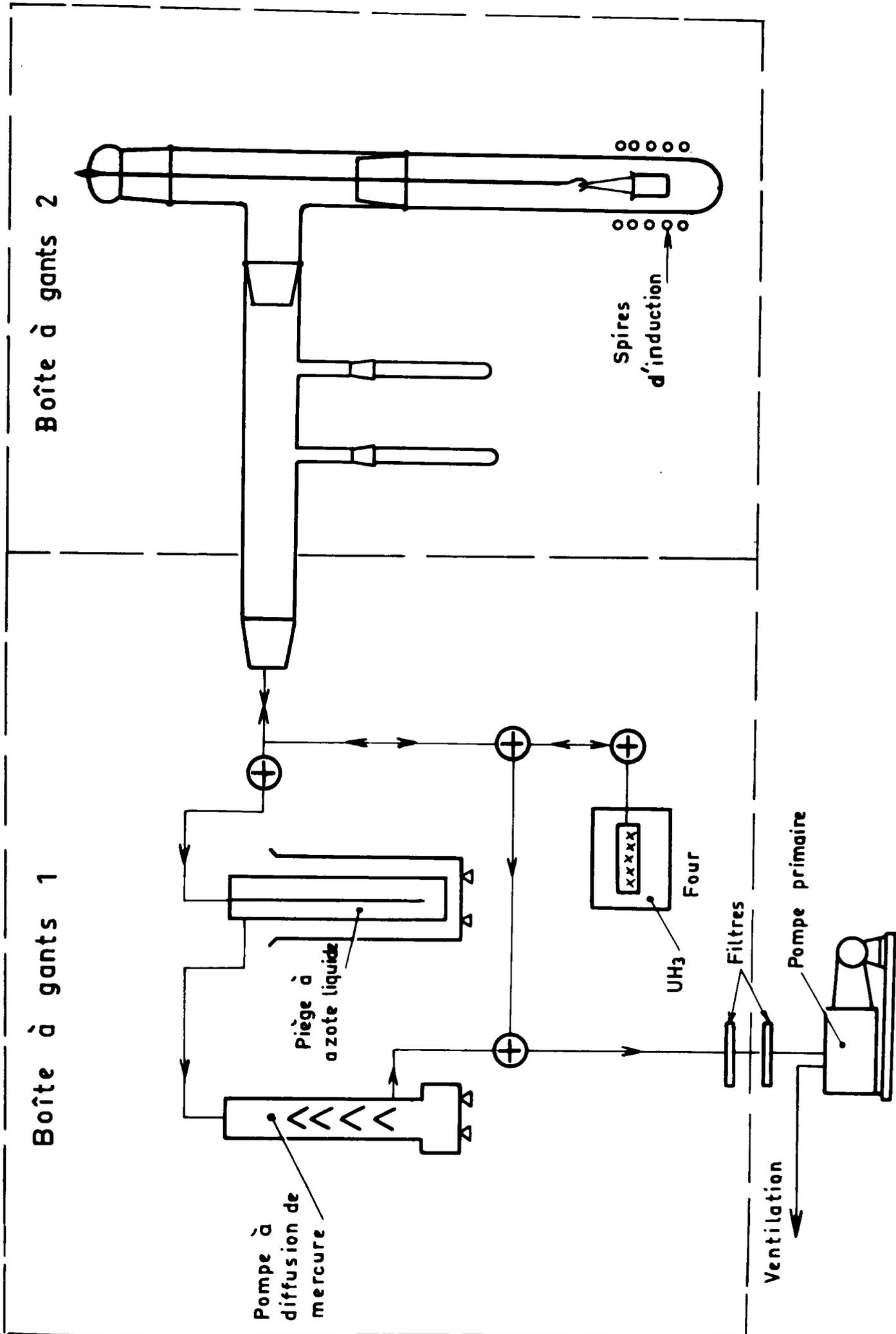


FIGURE 8 - Schéma du dispositif utilisé pour la préparation des chalcogénures

Des résultats types, d'analyse par spectrographie d'émission de ces différents métaux, sont rassemblés ci-dessous.

	Ag	Al	B	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb
ppm	<1	900	2	<10	<10	<10	<50	<10	<5	≤10	≤10	<10
	Si	Sn	Zn	Li								
ppm	30	<5	<80	<5								

Les éléments non métaux utilisés sont des produits Merck de qualité puriss. à 99.999 % de pureté.

IV.2 METHODES DE PREPARATION.

- Chalcogénures supérieurs -

Les composés que nous appellerons chalcogénures supérieurs sont ceux qui, pour un élément actinide donné, possèdent la plus forte teneur en élément chalcogène. La synthèse des chalcogénures supérieurs d'actinides a été réalisée par réaction gaz-solide entre l'hydrure métallique et le chalcogène en excès, dans des tubes de pyrex scellés sous vide (pression résiduelle $< 10^{-5}$ mm Hg). Nous avons utilisé l'hydrure plutôt que le métal pour obtenir des réactions plus rapides. Le dispositif utilisé pour ces préparations est schématisé sur la figure 8 .

- Hydruration -

L'hydrogène utilisé pour transformer les actinides métalliques en hydrures provient de la dissociation de UH_3 à 400°C.

Dans le cas de l'américium et du curium, l'hydruration a pu être effectuée sans qu'il soit nécessaire de fournir un chauffage extérieur pour amorcer la réaction.

Par contre, l'hydrogène à température ambiante est sans action sur le plutonium et le neptunium. Nous avons donc dû chauffer ces métaux jusqu'à environ 500°C au four à induction, juste avant d'introduire l'hydrogène, pour que l'hydruration puisse avoir lieu.

Cette différence de comportement vis-à-vis de l'hydrogène entre américium et curium d'une part et neptunium et plutonium d'autre part est vraisemblablement liée aux différences d'autoéchauffement dues aux radiations entre ces deux groupes de métaux.

Les chalcogénures supérieurs étant généralement thermiquement instables, nous avons effectué leur synthèse à basse température (< 450°C) ce qui nécessite des temps de chauffage assez longs (de l'ordre d'une à deux semaines) pour que les réactions soient complètes, et les produits suffisamment cristallisés.

Lorsque les quantités d'hydrure et de chalcogène sont assez importantes pour provoquer des risques d'explosion des ampoules lors du chauffage, on maintient en dehors du four une partie de ces ampoules que l'on chauffe à une température de l'ordre de 200°C, avec un épiradiateur, pour maintenir une tension de vapeur de l'élément non métal suffisante.

Toutes les manipulations sont effectuées sous atmosphère d'argon.

- Chalcogénures intermédiaires -

Les chalcogénures "intermédiaires" sont les composés qui possèdent une composition comprise entre celles des chalcogénures supérieurs et celles des monochalcogénures.

Les chalcogénures supérieurs sont les produits de base, dont la dissociation thermique sous vide permet la recherche des autres compositions possibles. Les dissociations thermiques sous vide ont été effectuées selon deux techniques :

- A la thermobalance pour les composés de neptunium, plutonium et parfois américium. L'appareil utilisé est une thermobalance Mettler dont le vide limite est de 10^{-6} mm Hg, la température maximum de 1600°C, et la précision de pesée de 0,05 mg.
- Dans des tubes de quartz scellés sous vide pour l'américium et surtout le curium. Pendant le chauffage on laisse une partie du tube en dehors du four pour que l'élément non métal, provenant de la dissociation, puisse se condenser dans la partie froide.

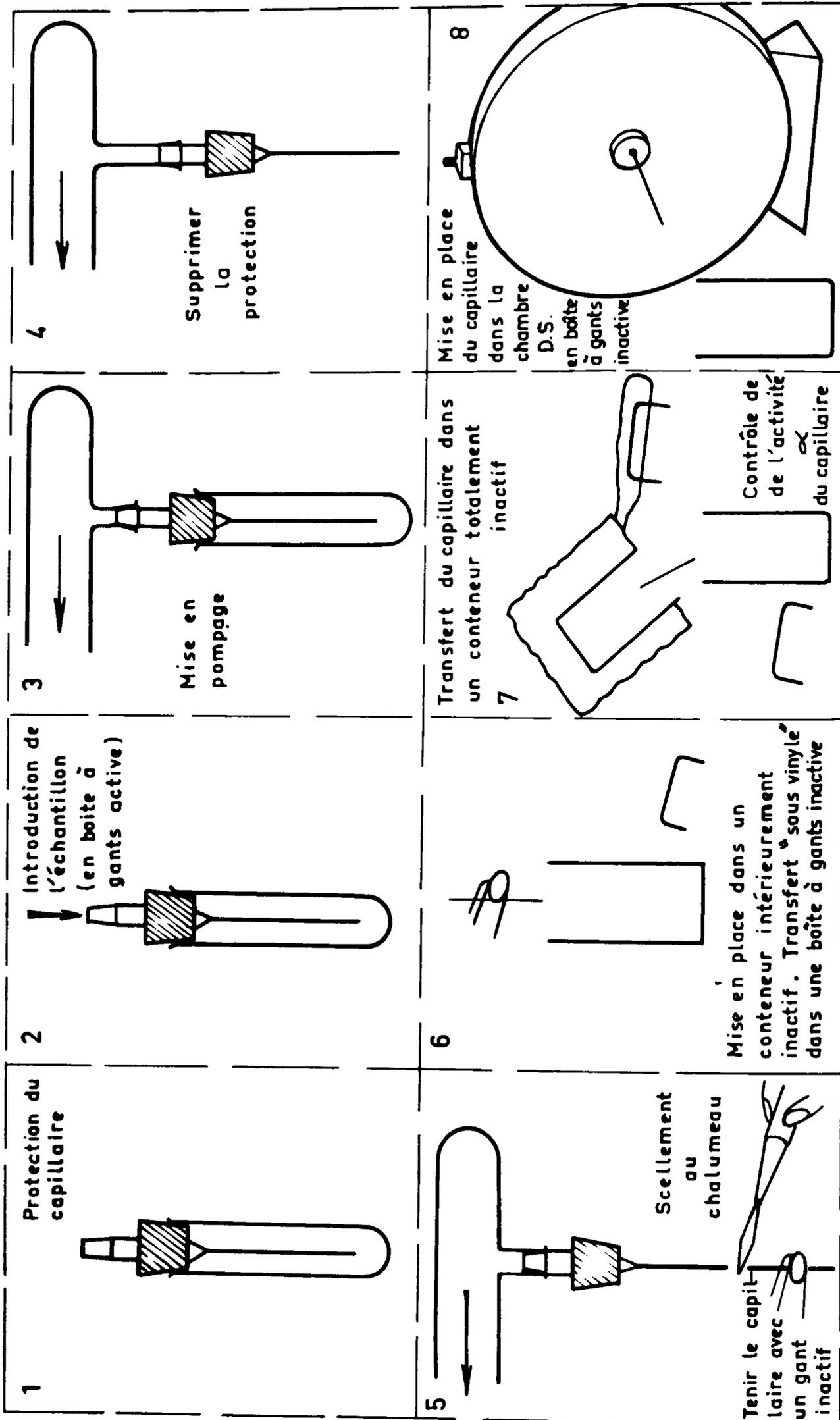


FIGURE 9 - Schéma de préparation des capillaires de rayons X

- Monochalcogénures -

Le composé stable que l'on obtient par dissociation thermique à haute température d'un chalcogénure supérieur est le sesquichalcogénure sous la forme cubique γ . La préparation des monochalcogénures nécessite donc une méthode particulière. Nous avons opéré de la façon suivante :

- Réaction en tube de quartz scellé sous vide, d'une quantité stoechiométrique de chalcogène avec l'hydrure d'actinide considéré. On place le tube dans un four et on élève lentement la température jusqu'à 800°C. On maintient un palier de 10H environ à cette température.
- Pastillage du produit ainsi formé.
- Chauffage de la pastille sous vide, à des températures variant de 1100°C à 1500°C selon les cas. Ce chauffage s'effectue soit dans un four à résistance en utilisant des creusets d'alumine, soit dans un four à induction en utilisant des creusets de tantale.

IV.3 IDENTIFICATION DES COMPOSES FORMES.

L'identification des composés formés a été largement basée sur la diffraction de rayons X, en raisonnant par isotypie avec les chalcogénures connus de terres-rares, d'uranium et de plutonium.

Nous avons utilisé la méthode des poudres avec une chambre Debye Scherrer de 114,60 mm de diamètre et un tube à anticathode de cuivre. Le rayonnement X est filtré par un écran de nickel afin d'éliminer la raie K_{β} .

Pour éviter l'oxydation éventuelle des poudres, les échantillons sont placés dans des capillaires de pyrex scellés sous vide. La radioactivité des matériaux utilisés nous a imposé une préparation particulière des capillaires.

L'appareil de rayons X est inactif ainsi que la chambre Debye Scherrer et nous devons préparer les capillaires de façon à ce que leur surface extérieure ne soit pas contaminée. Les différentes étapes nécessaires à cette opération sont schématisées sur la figure 9.

Le positionnement du capillaire et la mise en place du film dans la chambre Debye Scherrer s'effectuent dans une boîte à gants inactive de façon à être protégé de la contamination en cas de casse accidentelle du

capillaire pendant ces opérations.

Dans le cas de l'américium et surtout du curium il est important d'effectuer les spectres de rayons X immédiatement après la préparation pour limiter les effets d'auto-irradiations qui modifient les paramètres de maille /64/.

D'autre part, le rayonnement γ de ces éléments impose des temps de pose courts pour éviter un noircissement du film trop prononcé.

Le calcul des paramètres de maille a été effectué à l'aide du programme préparé par Tournarie /65/. La méthode d'optimisation utilise l'approximation de Nelson et Riley.

Le calcul des intensités des raies de diffraction a été effectué avec la formule :

$$I = p_{hkl} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot F_{hkl}^2 \cdot D$$

dans laquelle $\frac{1 + \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$ combine les facteurs de Lorentz et de polarisation,

p_{hkl} est le facteur de multiplicité du plan hkl, F_{hkl} le facteur de structure et D est le coefficient de température.

Ce calcul s'effectue à l'aide du programme établi par Mériel, Roche et Rabot /66/, lequel permet d'affiner les positions atomiques en minimisant, par la méthode des moindres carrés, la quantité $H = \sum P_i (I_i \text{ obs} - I_i \text{ calc})^2$, P_i étant le poids attribué à l'intensité des raies i.

Nous avons effectué le calcul des intensités des raies de diffraction de la plupart de nos composés afin de vérifier l'isotypie avec leurs homologues des terres-rares en les comparant aux intensités observées visuellement.

Dans le cas de PuTe_3 , un spectre de diffraction de rayons X effectué au goniomètre enregistreur par De Novion, nous a permis de mesurer l'intensité des raies et d'affiner les coordonnées atomiques dans ce composé.

IV.4 MESURES DE SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE.

Les mesures de susceptibilité magnétique sur quelques uns de nos échantillons, ont été effectuées par la méthode de Faraday à la Section de Physique du Solide du Département de Recherche Fondamentale de Grenoble par Blaise, Fournier, Salmon et Wojakowski /67/. Les masses des échantillons étaient de l'ordre de 100 mg. La radioactivité de ces produits a nécessité le conditionnement de ces échantillons dans des conteneurs étanches (en aluminium de haute pureté).

Les conteneurs sont remplis en boîte à gants sous atmosphère d'argon en prenant des précautions pour limiter leur contamination et fermés par un bouchon, également en aluminium, qui entre à force sur le conteneur.

Ils sont alors sortis de la boîte à gants et leur surface décontaminée à l'acétone ; on termine en ajoutant une goutte d'araldite sur le bouchon afin d'assurer l'étanchéité.

V - PREPARATION ET STABILITE THERMIQUE DES DIFFERENTES PHASES DES CHALCOGENURES DES ELEMENTS TRANSURANIENS.

V.1 SULFURES.

V.1.1 Sulfures d'américium. (AmS_{2-x} , α , β et $\gamma\text{Am}_2\text{S}_3$, AmS)

- Disulfure -

Ce composé a été obtenu par action d'un excès de soufre sur l'hydrure d'américium à 400°C pendant une semaine.

- Sesquisulfure -

Le sesquisulfure sous la forme α a été préparé de deux façons :

- Par synthèse directe sous l'action d'une quantité stoechiométrique de soufre correspondant à la composition $\text{AmS}_{1,5}$. La réaction semble être totale au bout de quatre jours, en effet on n'observe plus alors de dépôt de soufre dans la partie froide du tube si on en maintient une extrémité en dehors du four. Le produit ainsi obtenu n'est pas parfaitement monophasé : son spectre de diffraction de rayons X présente deux raies attribuées à la forme $\gamma\text{Am}_2\text{S}_3$.
- par dissociation du disulfure : la dissociation thermique du disulfure a été suivie par thermogravimétrie.

Au palier de 500°C, le poids est constant et le spectre de rayons X du produit formé à cette température correspond à $\alpha\text{Am}_2\text{S}_3$ monophasé. En supposant, par analogie avec les sesquisulfures α de terres-rares /68/ que ce composé est stoechiométrique, la perte de poids indique que la composition du disulfure initial est $\text{AmS}_{1,89}$. La dissociation du disulfure ne devient importante que vers 450°C, mais dès 300°C on a observé une légère perte de poids, ce qui suggère que le disulfure d'américium possède un domaine d'homogénéité inférieur à la composition $\text{AmS}_{1,89}$.

A 800°C, le sesquisulfure d'américium reste sous la forme monophasée.

Un chauffage ultérieur sous vide de $\alpha\text{Am}_2\text{S}_3$ obtenu par dissociation de AmS_{2-x} , a permis d'obtenir à 1150°C le sesquisulfure sous la forme β .

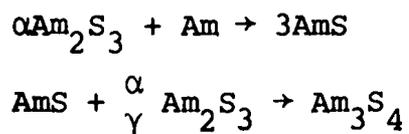
Par contre, nous n'avons pas pu retrouver cette phase par chauffage de $\alpha\text{Am}_2\text{S}_3$ obtenu par synthèse directe. Dans ce cas à 650°C , il se forme un mélange $\text{AmS} + \gamma\text{Am}_2\text{S}_3$ en proportions équivalentes. Ces deux phases coexistent jusqu'à 1000°C .

A 800°C , la phase AmS est prépondérante tandis qu'à 1100°C les deux phases sont de nouveau en proportions équivalentes. A 1300°C , on n'observe plus que $\gamma\text{Am}_2\text{S}_3$.

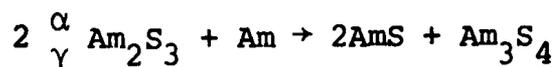
Ces résultats montrent un défaut de stoechiométrie dans la préparation de $\alpha\text{Am}_2\text{S}_3$. Ce défaut peut être dû à la formation de faibles quantités de disulfure n'apparaissant pas dans les spectres de diffraction de rayons X, ce qui entraîne l'existence d'un excès d'hydrure.

Cet excès d'hydrure réagirait ensuite sur le sesquisulfure pour former AmS et $\gamma\text{Am}_2\text{S}_3$ qui peut être une forme sous-stoechiométrique par rapport à la composition idéale $\text{AmS}_{1,5}$ du sesquisulfure et atteindre la composition Am_3S_4 ($\text{AmS}_{1,33}$) comme le font les sesquisulfures γ de terres rares /69/.

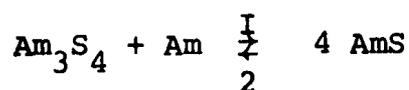
On peut envisager les réactions suivantes :



soit globalement :



D'autre part, l'importance respective, selon la température, des phases AmS et Am_3S_4 suggère l'équilibre :



L'américium étant un métal volatil /70/ à des températures supérieures à 1000°C sous vide, on favorise le déplacement de cet équilibre dans le sens 2, ce qui explique qu'à 1300°C on n'observe plus que la forme γ .

- Monosulfure -

Le monosulfure AmS a été préparé monophasé en chauffant d'abord à basse température en tube scellé, puis à 800°C sous vide, une quantité stoechiométrique de soufre avec de l'hydrure d'américium.

La température à laquelle se forme AmS est remarquablement basse puisque la synthèse des monosulfures de plutonium ou de neptunium nécessite des températures de l'ordre de 1500°C /35/.

IV.1.2 Sulfures de curium. (CmS_{2-x} , α , β et $\gamma\text{Cm}_2\text{S}_3$)

Le curium métallique utilisé pour la préparation des chalcogénures, avait été obtenu par volatilisation et condensation sur une paroi froide de tantale. Lors de sa récupération, le curium a été souillé par des copeaux de tantale. Nous avons soumis le mélange curium-tantale à l'action de l'hydrogène à température ambiante. Les particules de curium métallique réagissent alors rapidement et se transforment en poudre noire d'hydrure, tandis que les copeaux bleutés de tantale restent intacts. On les élimine par triage à la pince sous le microscope.

- Disulfure -

Comme dans le cas de l'américium, le sulfure à plus forte teneur en soufre est le disulfure obtenu par chauffage en tube scellé sous vide de l'hydrure de curium avec un excès de soufre à 300°C pendant deux semaines. Dans ces conditions le disulfure est monphasé.

- Sesquisulfure -

Le sesquisulfure sous la forme α a été obtenu par dissociation de CmS_{2-x} à 740°C dans un tube de quartz scellé sous vide. Pendant le chauffage on a maintenu une partie de l'ampoule en dehors du four pour permettre la condensation du soufre.

La forme $\beta\text{Cm}_2\text{S}_3$ a été préparée par chauffage de $\alpha\text{Cm}_2\text{S}_3$ à 1150°C. L'échantillon de sesquisulfure étudié était disposé dans un creuset d'alumine lui même placé dans une ampoule de quartz scellée sous vide.

Le sesquisulfure γ s'est formé par action d'un excès de soufre sur l'hydrure de curium chauffé à 450°C pendant une semaine en tube de pyrex scellé sous vide.

Nous n'avons pas pu observer la transformation $\beta\text{Cm}_2\text{S}_3 \rightarrow \gamma\text{Cm}_2\text{S}_3$ que l'on rencontre dans les composés analogues de plutonium /35/ et de terres-rares /71/. Les essais effectués à 1350°C, en utilisant la technique du creuset d'alumine scellé dans un tube de quartz, ont conduit à des produits vitreux amorphes. On doit donc supposer qu'à haute température il se produit une réaction entre le sulfure de curium et l'alumine. Ceci semble possible puisque des

verres composés de sulfures mixtes, sulfures de lanthanides-sulfures d'aluminium, sont connus /72/.

V.2 SELENIURES.

V.2.1 Sélénures de neptunium (Np_3Se_5 , NpSe_5 , $\gamma\text{Np}_2\text{Se}_3$, NpSe)

- Triséléniure -

Par action d'un excès de sélénium sur l'hydrure de neptunium en tube scellé, chauffé à 350°C pendant une semaine, il se forme le triséléniure NpSe_3 .

- Séléniure Np_3Se_5 -

Ce composé a été obtenu par dissociation de NpSe_3 sous vide. La décomposition est rapide dès 420°C.

- Sesquiséléniure γ -

La dissociation de Np_3Se_5 conduit à 850° au sesquiséléniure sous la forme γ .

- Monoséléniure -

Le monoséléniure a été préparé en deux étapes.

1°- Réaction en tube de quartz scellé sous vide entre l'hydrure de neptunium et une quantité stoechiométrique de sélénium ($\frac{\text{Se}}{\text{Np}} = 1$). On élève lentement la température jusqu'à 800°C, et on maintient cette température pendant 24 H. Le sélénium est alors totalement absorbé. A ce stade de la préparation, le spectre de diffraction de rayons X montre que c'est la phase γ qui est formée, vraisemblablement avec la composition Np_3Se_4 . L'hydrure de neptunium en excès n'apparaît pas dans le spectre de diffraction.

2°- Le produit ainsi obtenu est pastillé, placé dans un creuset de tantale sous vide, et chauffé à haute température dans un four à induction. Dans la gamme de températures étudiées (1300 à 1500°C) nous avons toujours constaté la coexistence de deux phases, NpSe et Np_3Se_4 dans des proportions variables selon les températures.

. A 1320°C (2 heures de chauffage) les deux phases sont d'égale importance.

. A 1510°C (1 heure de chauffage) la phase NpSe devient très faible.

Après un nouveau chauffage de 2 heures à 1400°C, la phase NpSe devient prépondérante.

Cette évolution de la proportion des phases Np_3Se_4 et NpSe en fonction de la température rappelle l'équilibre observé dans le cas de AmS et Am_3S_4 .

Le retour de la phase NpSe à 1400°C montre que cet équilibre est réversible pour le neptunium.

Nous avons observé un phénomène analogue lors de la préparation des autres monochalcogénures NpTe, AmSe et AmTe. La présence de ces équilibres explique que les essais de synthèse effectués par d'autres auteurs n'aient pas abouti à l'identification de ces monochalcogénures.

Mitchell et Lam, après un chauffage à 1000°C dans le cas du neptunium, n'avaient obtenu que les phases Np_3Se_4 et Np_3Te_4 /51/ en accord avec nos résultats correspondant à cette température.

V.2.2. Sélénures d'américium (AmSe_{2-x} , $\gamma\text{Am}_2\text{Se}_3$, AmSe)

- Diséléniure -

Le diséléniure est le produit formé par action d'un excès de sélénium en tube scellé sous vide, sur l'hydrure d'américium à 400°C pendant une semaine.

- Sesquiséléniure -

La dissociation du diséléniure sous vide conduit directement à la forme γ du sesquiséléniure dès 440°C. On n'a pas pu mettre en évidence une forme η similaire à la forme $\eta\text{Pu}_2\text{Se}_3$ obtenue par dissociation sous vide de $\text{PuSe}_{1,8}$ à 800°C /35/. Notons que cette phase $\eta\text{Pu}_2\text{Se}_3$ n'a pas pu être reproduite par Allbutt et Junkison /53/. Ces auteurs n'ont obtenu que $\gamma\text{Pu}_2\text{Se}_3$ par dissociation de PuSe_{2-x} à 700°C.

- Monoséléniure -

Le monoséléniure d'américium se prépare de la même façon que NpSe :

- 1°- Réaction à 800°C dans un tube de quartz scellé sous vide entre l'hydrure d'américium et une quantité stoechiométrique de sélénium.
- 2°- Pastillage du produit ainsi formé (pastille de diamètre 2 mm). La pastille est introduite dans un creuset d'alumine qui est lui-même scellé sous vide dans un tube de quartz. On effectue alors le chauffage dans un four à résistances. Comme dans le cas de NpSe, nous avons obtenu un mélange des deux phases AmSe et Am_3Se_4 .

A 800°C la phase AmSe apparaît très faiblement à côté de Am_3Se_4 .

A 1100°C, les deux phases sont d'égale importance.

A 1250°C il ne reste que Am_3Se_4 .

Les essais de préparation de AmSe avaient été effectués par d'autres auteurs :

Mitchell et Lam /54/ à 850° et 1000°C n'ont obtenu que Am_3Se_4 et ont détecté quelques raies supplémentaires non identifiées dans le spectre de diffraction de rayons X.

Plus récemment, Roddy /73/ à 950°C n'a également obtenu que Am_3Se_4 avec une phase secondaire dont certaines raies de diffraction sont considérées comme celles de AmSe_{2-x} . La formation de AmSe observée dans cette étude dès 800°C, montre que le pastillage du produit diminue la température à laquelle cette phase peut exister.

V.2.3 Sélénure de curium (CmSe_{2-x} , $\gamma\text{Cm}_2\text{Se}_3$)

- Disélénure -

Le disélénure de curium a été préparé par chauffage, à 440°C pendant une semaine, d'un tube de pyrex scellé sous vide contenant l'hydruure de curium et un excès de sélénium. Les essais de dissociation de CmSe_{2-x} ont été effectués dans des tubes de quartz dont on maintient une extrémité froide. A 450°C, malgré un dépôt de sélénium dans la partie froide, la phase CmSe_{2-x} est conservée.

- Sesquisélénure -

Le sesquisélénure γ a été obtenu par dissociation du disélénure à 620°C.

V.3 TELLURURES.

V.3.1 Tellures de neptunium (NpTe_3 , NpTe_{2-x} , η et $\gamma\text{Np}_2\text{Te}_3$, NpTe)

- Tritellure -

La synthèse du tritellure de neptunium est analogue à celle du trisélénure, elle a été réalisée à 350°C en maintenant le chauffage pendant une semaine.

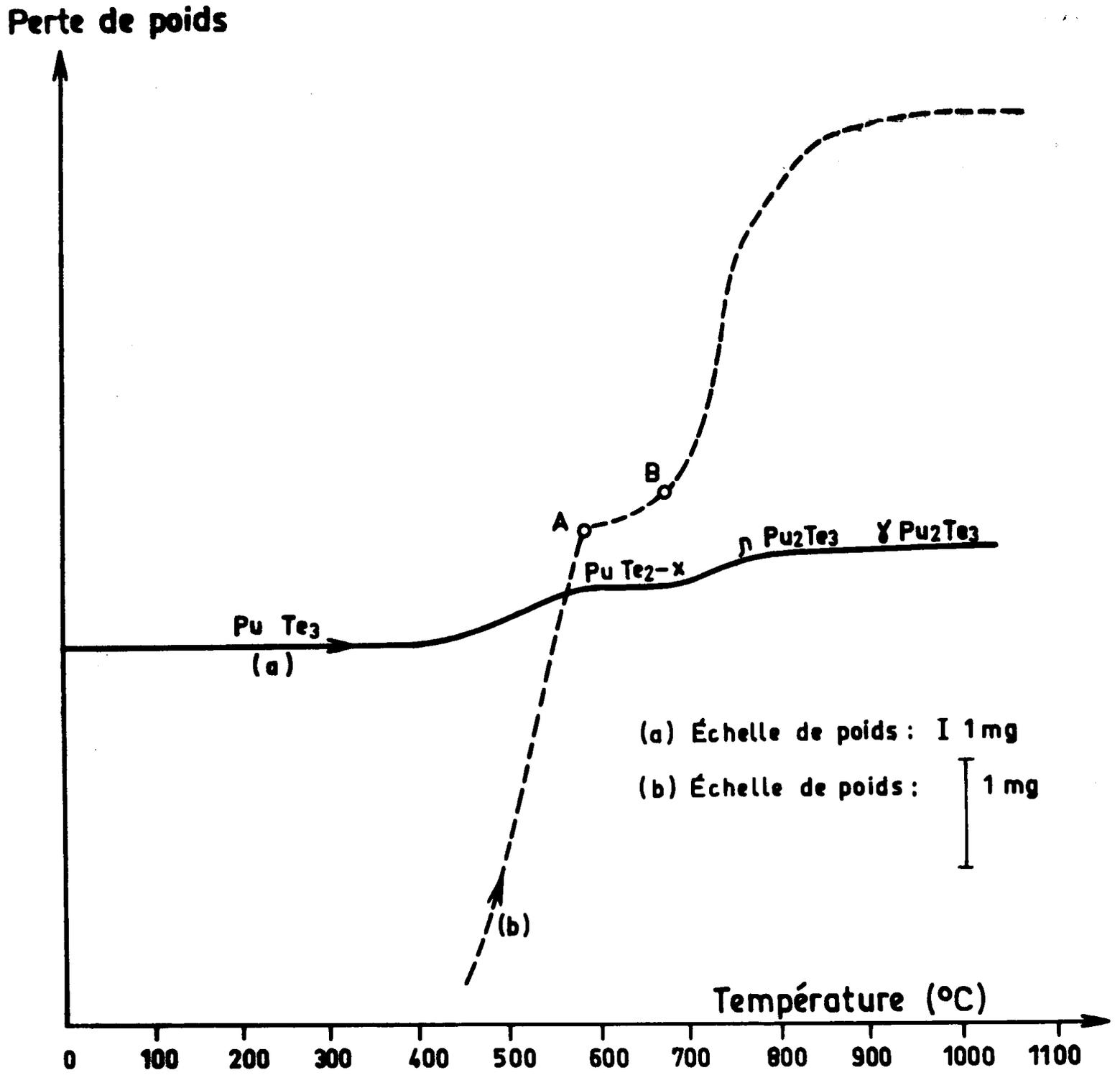


FIGURE 10

Thermogramme de PuTe_3

- Ditellurure -

Le ditellurure de neptunium se forme dès 400°C par dissociation sous vide de NpTe_3 . Cette phase est stable jusqu'à 700°C, bien qu'entre ces deux températures on observe une perte de poids continue. Ceci indique l'existence d'un large domaine d'homogénéité entre NpTe_2 et $\text{NpTe}_{1,5}$.

- Sesquitellurures -

La forme η du sesquitellurure de neptunium s'obtient monophasée par dissociation de NpTe_{2-x} à 750°C.

Dès 800°C, $\eta\text{Np}_2\text{Te}_3$ se transforme en sesquitellurure γ qui est la phase stable à haute température.

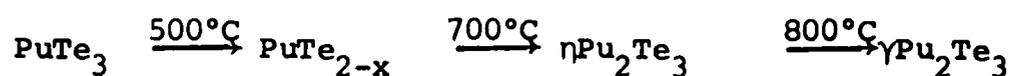
- Monotellurure -

Le monotellurure de neptunium a été préparé comme NpSe , et nous avons également obtenu deux phases en équilibre : NpTe et Np_3Te_4 .

A 1250°C c'est la phase NpTe qui est prépondérante. Les préparations des tellurures des autres transuraniens se sont effectuées de façon similaire.

V.3.2 Tellurures de plutonium (PuTe_3 , PuTe_{2-x} , η et $\gamma\text{Pu}_2\text{Te}_3$, PuTe)

Les phases mises en évidence dans le système plutonium-tellurure ont les mêmes compositions que celles que l'on a trouvées dans le cas du neptunium, et présentent des stabilités thermiques voisines.

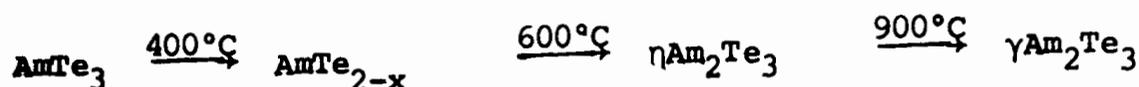


A titre d'exemple, nous avons reproduit sur la figure 10 le thermogramme enregistré lors de la dissociation sous vide de PuTe_3 .

L'absence de palier net entre les points A et B (correspondant aux températures 560 et 700°C) montre l'étendue du domaine d'homogénéité du ditellurure de plutonium.

V.3.3 Tellurures d'américium (AmTe_3 , AmTe_{2-x} , η et $\gamma \text{Am}_2\text{Te}_3$, AmTe)

Les stabilités thermiques des différents tellurures d'américium sont voisines de celles des tellurures de plutonium.

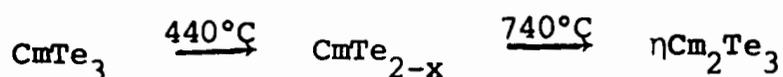


Le monotellure d'américium a été préparé de la même façon que AmSe.

A 1200°C, AmTe et Am₃Te₄ coexistent, mais AmTe est la phase faible.

V.3.4 Tellurures de curium (CmTe₃, CmTe_{2-x}, ηCm₂Te₃)

Pour le curium, les températures de formation des différents tellurures sont du même ordre de grandeur que dans le cas du plutonium et de l'américium.



Les essais de transformation de la forme ηCm₂Te₃ en forme γ éventuelle n'ont pas abouti. Les échantillons de sesquitellurures η, placés dans des creusets d'alumine eux-mêmes scellés dans des ampoules de quartz, se sont partiellement oxydés à la température de 1100°C qui avait été choisie pour l'essai. Le produit qui s'est formé a été identifié comme un oxytellure de curium Cm₂O₂Te /74/.

Remarquons que le gadolinium ne présente que le type de sesquitellure η /95/, mais dans le cas présent, nous ne pouvons pas conclure nettement à l'absence de forme γ dans le cas du sesquitellure de curium.

Nous avons regroupé l'ensemble de ces résultats concernant les changements de phase des chalcogénures des éléments transuraniens dans le tableau 4.

V.4 DISCUSSION DES CHALCOGENURES DE TRANSURANIENS IDENTIFIES.

Les compositions des chalcogénures de transuraniens identifiés dans cette étude confirment les observations de Marcon. L'analogie entre chalcogénures de plutonium et de terres-rares déjà apparente dans les sulfures, se poursuit dans les séléniures et les tellurures.

De même, américium et curium ne forment que des chalcogénures homologues de ceux des terres-rares.

Le neptunium avec les séléniures NpSe_3 , Np_3Se_5 d'une part, et $\gamma\text{Np}_2\text{Se}_3$ d'autre part, présente à la fois des composés analogues à des séléniures d'uranium et des composés analogues à des séléniures de lanthanides. Comme dans le cas des sulfures, nous n'avons pas observé de diséléniure de neptunium alors que USe_2 /50/ et PuSe_2 /35/ sont bien connus.

Dans les tellurures, les transuraniens jusqu'au curium ne présentent que des composés identiques à ceux des terres-rares.

La différence qui apparaît alors entre uranium et neptunium semble liée à la stabilisation des valences inférieures quand on passe du soufre au tellure. La stabilisation de la valence 2 par rapport à la valence 3 est manifeste pour l'euporium. En effet, on connaît EuS_2 /76/ (avec Eu^{3+}) et Eu_3S_4 /69/ (avec deux ions Eu^{3+} et un ion Eu^{2+}) mais de tels composés n'existent pas avec le sélénium et le tellure qui ne forment que les monochalcogénures /77/ dans lesquels l'euporium est divalent.

Dans le cas du neptunium, en présence de tellure, la valence 3 devient préférentielle et on ne peut plus obtenir de composés analogues aux tellurures d'uranium formés à partir d'ions U^{4+} . L'examen des structures cristallines de ces différentes phases de chalcogénures et la détermination des distances interatomiques que l'on y rencontre devront nous permettre de préciser le degré d'oxydation des actinides dans ces composés. Dans quelques cas, (NpSe_3 , Np_3Se_5 , PuTe_3 et NpTe_3) des mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées, pour tenter de vérifier la valence des actinides déduite des considérations sur les structures cristallines et les distances cations-anions.

SULFURES										
	NpS_3	500° →	Np_3S_5	900° →	$\alpha\text{Np}_2\text{S}_3$	1200° →	$\beta\text{Np}_2\text{S}_3$	1500° →	$\gamma\text{Np}_2\text{S}_3$	/35/
	PuS_2	500 →	$\text{PuS}_{1,9}$	580° →	$\alpha\text{Pu}_2\text{S}_3$	1100° →	$\beta\text{Pu}_2\text{S}_3$	1550° →	$\gamma\text{Pu}_2\text{S}_3$	/35/
	AmS_{2-x}	500° →	$\alpha\text{Am}_2\text{S}_3$	1150° →	$\beta\text{Am}_2\text{S}_3$		$\gamma\text{Am}_2\text{S}_3$			
	CmS_{2-x}	740° →	$\alpha\text{Cm}_2\text{S}_3$	1150° →	$\beta\text{Cm}_2\text{S}_3$		$\gamma\text{Cm}_2\text{S}_3$			
SELENIURES										
	NpSe_3	420° →	Np_3Se_5	850° →	$\eta\text{Np}_2\text{Se}_3$		$\gamma\text{Np}_2\text{Se}_3$			
	PuSe_{2-x}	800° →	$\eta\text{Pu}_2\text{Se}_3$	1400° →	$\gamma\text{Pu}_2\text{Se}_3$					
	AmSe_{2-x}	440° →	$\gamma\text{Am}_2\text{Se}_3$							
	CmSe_{2-x}	520° →	$\gamma\text{Cm}_2\text{Se}_3$							
TELLURURES										
	NpTe_3	400° →	NpTe_{2-x}	750° →	$\eta\text{Np}_2\text{Te}_3$	800° →	$\gamma\text{Np}_2\text{Te}_3$			
	PuTe_3	500° →	PuTe_{2-x}	700° →	$\eta\text{Pu}_2\text{Te}_3$	800° →	$\gamma\text{Pu}_2\text{Te}_3$			
	AmTe_3	400° →	AmTe_{2-x}	600° →	$\eta\text{Am}_2\text{Te}_3$	900° →	$\gamma\text{Am}_2\text{Te}_3$			
	CmTe_3	440° →	CmTe_{2-x}	740° →	$\eta\text{Cm}_2\text{Te}_3$					

TABLEAU 4

Stabilité thermique des chalcogénures de transuraniens

VI - PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES
DES CHALCOGENURES DES ELEMENTS TRANSURANIENS

Nous décrirons d'abord les propriétés cristallographiques des séléniures de neptunium NpSe_3 et Np_3Se_5 qui sont des composés particuliers, puis nous discuterons des structures des dichalcogénures, des tritellures et des sesquichalcogénures des éléments transuraniens.

VI.1 SELENIURES DE NEPTUNIUM NpSe_3 et Np_3Se_5

VI.1.1. NpSe_3

Le spectre Debye Scherrer de NpSe_3 est semblable à celui de USe_3 .

Les deux structures sont donc isotypes.

Le système cristallin de USe_3 a d'abord été présenté comme monoclinique avec 4 molécules par maille et de paramètres :

$$a = 5,68 \text{ \AA} , b = 4,06 \text{ \AA} , c = 19,26 \text{ \AA} , \beta = 80^\circ 30' \quad /50/$$

Ensuite, par isotypie avec la structure de ZrSe_3 /78/, il a été décrit comme monoclinique avec deux molécules par maille et de paramètres :

$$a = 5,65 \text{ \AA} , b = 4,06 \text{ \AA} , c = 9,55 \text{ \AA} , \beta = 97,5^\circ \quad /41/$$

La structure cristalline de ZrSe_3 appartient vraisemblablement au groupe spatial $P2_1/m$. Les atomes ont les positions suivantes dans la maille /78/ :

	x	y	z
Zr	0,715	3/4	0,344
Se ₁	0,762	1/4	0,554
Se ₂	0,456	1/4	0,174
Se ₃	0,888	1/4	0,169

Nous avons indexé les raies de diffraction de NpSe_3 dans le système cristallin de type ZrSe_3 .

Les paramètres de maille ainsi obtenus sont les suivants :

$$a = 5,63 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad b = 4,03 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad c = 9,57 \pm 0,03 \text{ \AA} \quad \beta = 80,5^\circ$$

Les caractéristiques du spectre de poudre de NpSe_3 (2 θ observés et calculés, intensité observées) sont rassemblées dans le tableau 5. Elles diffèrent de celles que nous avons précédemment publiées /79/ puisque le paramètre "c" indiqué était le double du paramètre "c" correspondant à une structure de type ZrSe_3 .

Les valeurs des paramètres de maille de NpSe_3 sont sensiblement inférieures à celles de USe_3 ce qui montre que le neptunium dans NpSe_3 peut, comme l'uranium dans ce composé, être considéré comme tétravalent.

NpSe_3 est donc comme USe_3 /80/, un polyséléniure dont la formule s'écrit $\text{Np}^{4+}(\text{Se}-\text{Se})^= \text{Se}^-$.

L'existence de polyanions $\text{Se}-\text{Se}^-$ apparaît nettement dans la structure de ZrSe_3 puisque la distance observée entre les atomes de sélénium Se_2 et Se_3 est de $2,34 \text{ \AA}$, ce qui correspond bien à une liaison covalente (le rayon covalent du sélénium est $1,16 \text{ \AA}$).

h k l	2 θ observé	2 θ calculé	Intensité observée visuellement
0 0 1	9,37	9,41	F
0 0 2	18,87	18,85	f
0 1 1	23,97	24,02	tf
1 1 0	27,23	27,36	tf
0 1 2	29,19	29,16	TF
2 0 0	32,18	32,28	M
2 0 2	34,84	34,72	f
0 1 3	36,25	36,24	tf
0 0 4	38,29	38,18	M
2 1 0	39,37	39,43	MF
2 1 2	41,70	41,50	M
0 2 0	44,96	44,96	M
0 2 3	54,09	54,02	f
2 2 1	56,32	56,29	f
2 2 2	58,05	58,00	tf
2 1 5	58,94	59,10	tf
0 2 4	60,37	60,39	tf
2 2 4	66,40	66,44	f

TF = très fort, F = fort, MF = moyen fort, M = moyen, f = faible, tf = très faible

TABLEAU 5
Spectre de poudre de NpSe_3

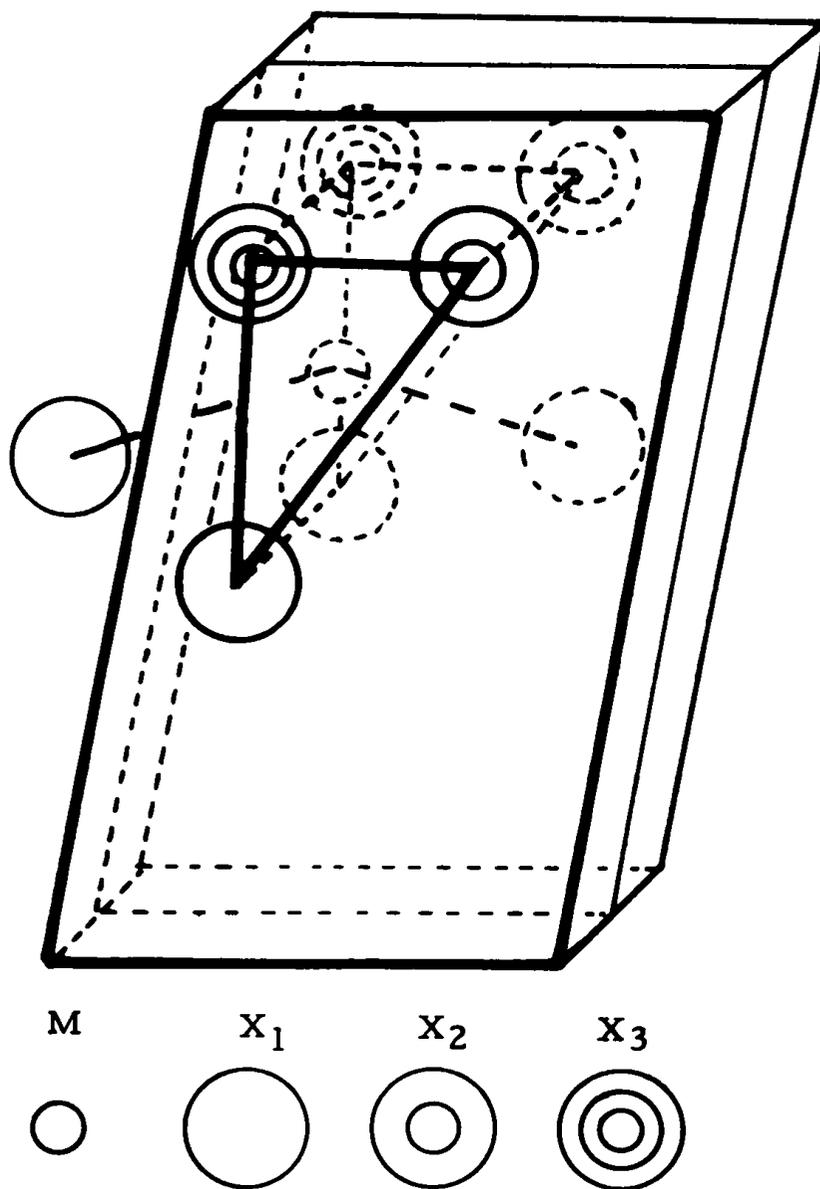


FIGURE 11

M = U, Np, Zr
X = S, Se

Maille partielle de type $ZrSe_2$

La maille partielle de type $ZrSe_3$ est représentée sur la figure 11. Cette structure, pour laquelle la coordinence du cation est 8, est caractéristique des éléments tétravalents et se rencontre dans les trisulfures et triséleniures d'uranium, de zirconium ainsi que dans le trisulfure de titane /78/. Avec les éléments transuraniens, elle n'existe que pour les sulfures et séléniures de neptunium. Même en présence de soufre, la valence 3 du plutonium est trop stable pour pouvoir former un tel polysulfure.

Susceptibilité magnétique de $NpSe_3$.

La susceptibilité magnétique de $NpSe_3$ a été mesurée de 4,2 à 300°K. La courbe $1/\chi = f(T)$ est représentée sur la figure 12. La forme de cette courbe suggère l'existence de ferromagnétisme en dessous de 18°K et un changement de moment vers 70°K. La zone paramagnétique (de 110 à 300°K) peut être interprétée par une loi de Curie Weiss modifiée $\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta}$ avec $\chi_0 = 1,3 \cdot 10^{-3}$ uem/mole. Le moment effectif mesuré est de 2,34 μB /atome Np et la température de Curie paramagnétique de - 80,8°K.

Le moment expérimental est inférieur aux moments théoriques des ions libres Np^{4+} et Np^{3+} calculés pour le couplage intermédiaire qui sont respectivement 3,82 μB ($J = \frac{9}{2}$ $g = 0,766$) et 2,83 μB ($J = 4$ $g = 0,638$) /81/.

Pour les composés d'uranium, US_3 , USE_3 et UTe_3 les moments expérimentaux sont respectivement 3,1 - 3,0 et 3,2 μB /82/ pour un moment théorique de l'ion libre U^{4+} de 3,74 μB ($g = 0,987$ $J = 4$) et de 3,77 μB pour U^{3+} ($g = 0,758$ $J = \frac{9}{2}$).

L'écart entre les moments observés et théoriques est donc plus grand dans le cas du triséleniure de neptunium que dans les trichalcogénures d'uranium /83/.

D'après l'analogie de structure entre $NpSe_3$ et $ZrSe_3$, on peut supposer que ce composé n'est pas conducteur et que la forte susceptibilité est due à un paramagnétisme de Van Vleck.

D'autre part, des effets de champ cristallin qui peuvent être importants dans de tels composés d'actinides /82/, permettent également d'interpréter la faiblesse du moment mesuré de l'ion neptunium dans son triséleniure par rapport au moment de l'ion libre Np^{4+} . De tels effets ont souvent été mis en évidence au cours des études magnétiques des composés d'uranium /83/.

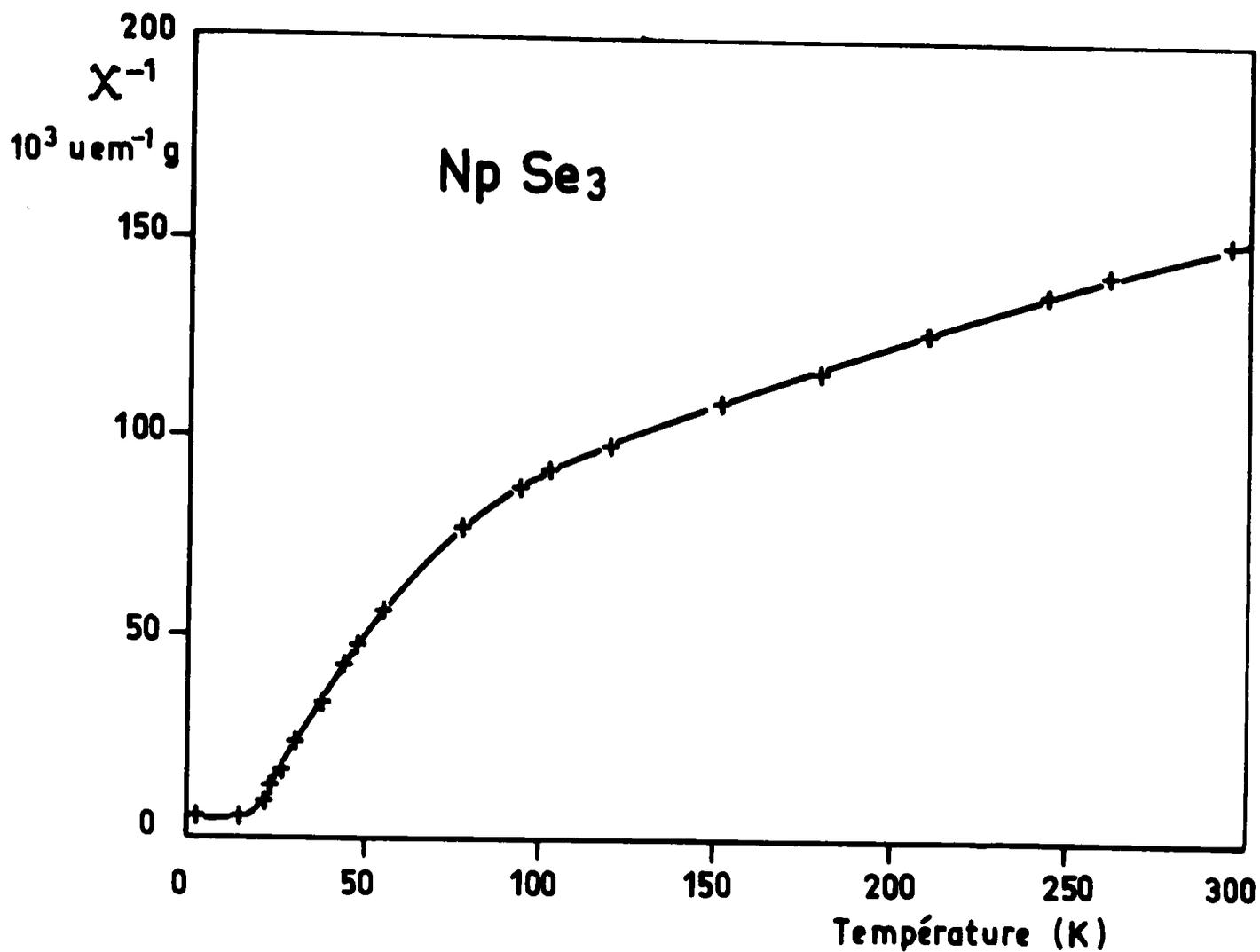


FIGURE 12

Inverse de la susceptibilité magnétique de Np Se_3 en fonction de la température /67/.

VI.1.2. Np₃Se₅

Ce composé cristallise dans le système orthorhombique, isotype de U₃S₅ et U₃Se₅ (groupe spatial Pnma ou Pna2₁) /84,85/.

Ses paramètres de maille sont :

$$a = 12,24 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad b = 8,43 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad c = 7,75 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

Ils sont donc inférieurs à ceux du sélénure d'uranium correspondant (a = 12,43 Å, b = 8,49 Å, c = 7,73 Å) /50/.

Les structures cristallographiques de U₃S₅ et U₃Se₅ ont été précisées presque simultanément par Moseley Brown et Wittaker /85/ d'une part, et Brochu /84/ d'autre part.

Deux groupes spatiaux sont considérés par ces auteurs comme également possibles :

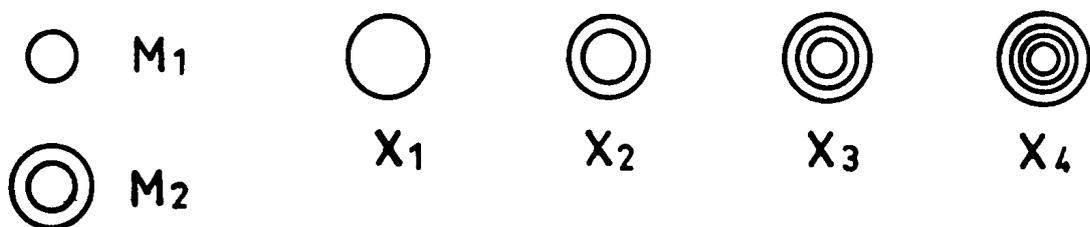
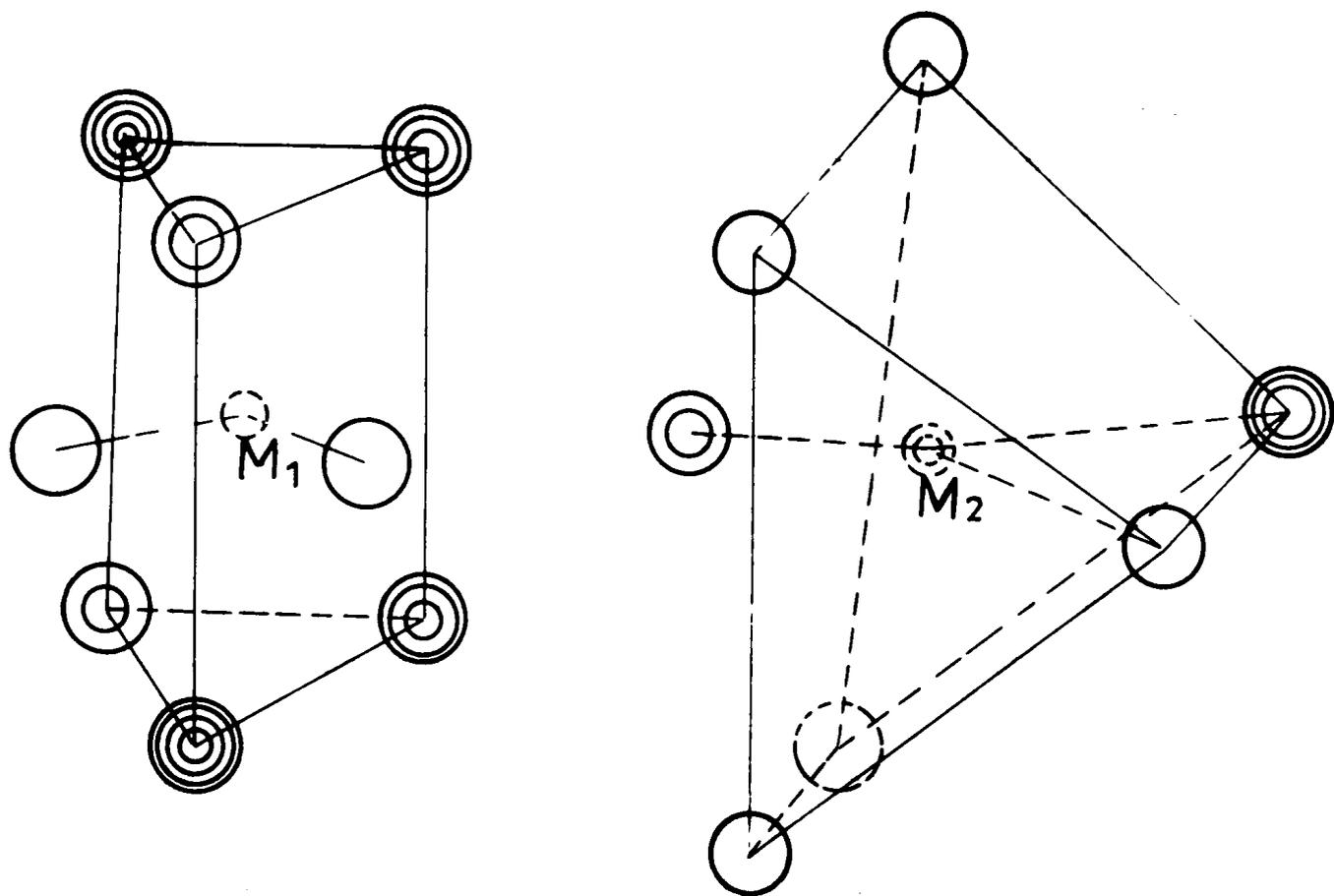
le groupe n° 62 des tables internationales de cristallographie (Pnma ou Pcmn selon les axes de référence choisis) et le groupe n°33 (Pna2₁ ou P2₁Cn selon le choix des axes).

Les coordonnées atomiques obtenues par affinement dans chacun des deux groupes spatiaux sont très voisines, ce qui rend le choix difficile.

Nous avons vérifié l'isotypie entre Np₃Se₅ et U₃Se₅ par un calcul des intensités des raies de diffraction de rayons X de Np₃Se₅. Les intensités calculées ont été comparées aux intensités observées (enregistrées à l'aide d'un diffractomètre Philips) et nous avons procédé à un essai d'affinement des coordonnées atomiques.

Mais compte tenu du nombre important de variables à affiner, le calcul ne différencie pas les coordonnées atomiques de U₃S₅ et de Np₃Se₅. Néanmoins, il confirme l'isotypie entre ces composés.

L'analogie de structure entre U₃Se₅ et Np₃Se₅ ainsi que la diminution des paramètres cristallins lorsqu'on passe de U à Np, montrent que ces deux éléments présentent un même comportement dans les sélénures et sulfures de type M₃X₅.

$M_3 X_5$ 

M = U, Np X = S, Se

FIGURE 13

Environnement des deux sites cristallins M₁ et M₂ dans la structure de type U₃S₅. D'après Brochu /84/.

La structure de type U_3S_5 est caractérisée par l'existence de deux sites cristallographiques des cations : l'un de coordinence 7, l'autre de coordinence 8.

Nous avons représenté sur la figure 13, l'environnement des deux sites distincts de cations :

- le polyèdre de coordination autour de M_1 dérive d'un prisme déformé. On rencontre une géométrie du même type dans U_2S_3 et $US_2\beta$ /84/.
- le polyèdre de coordination autour de M_2 est une pyramide dont la base est un trapèze irrégulier.

La solubilité du plutonium dans Np_3S_5 et la non existence du composé Pu_3S_5 ont amené Marcon à envisager que les composés de type U_3S_5 contenaient les cations sous deux degrés d'oxydation différents :

un cation 4+ et 2 cations 3+

Cette hypothèse paraît confirmée par l'identification des composés UPu_2S_5 , UCe_2S_5 , UGd_2S_5 et $ThPu_2S_5$ /35/ qui présentent tous la structure U_3S_5 .

D'autre part, l'étude structurale complète de U_3S_5 effectuée par Potel et Brochu /87/ montre que l'uranium en site I est lié à 8 sulfures situés à une distance moyenne de 2,93 Å. Cette distance est supérieure à une distance $U_{IV}-S$ et conduit à un rayon cristallin de cet uranium de 1,09 Å, valeur proche du rayon ionique de U^{3+} (il est de 1,06 Å pour une coordinence 6 et de 1,15 Å pour une coordinence 9). L'uranium en site II est lié à 7 sulfures situés à la distance moyenne de 2,75 Å, comparable aux distances $U^{4+}-S$ dans les autres sulfures d'uranium.

Par analogie avec U_3S_5 et la série de composés mixtes de même structure, on peut supposer que Np_3Se_5 comme Np_3S_5 comprend 2 ions Np^{3+} et 1 ion Np^{4+} .

Etant donné le comportement intermédiaire du neptunium placé entre thorium et uranium d'une part et les transuraniens à partir du plutonium d'autre part, l'existence de composés Np_3X_5 n'est pas surprenante.

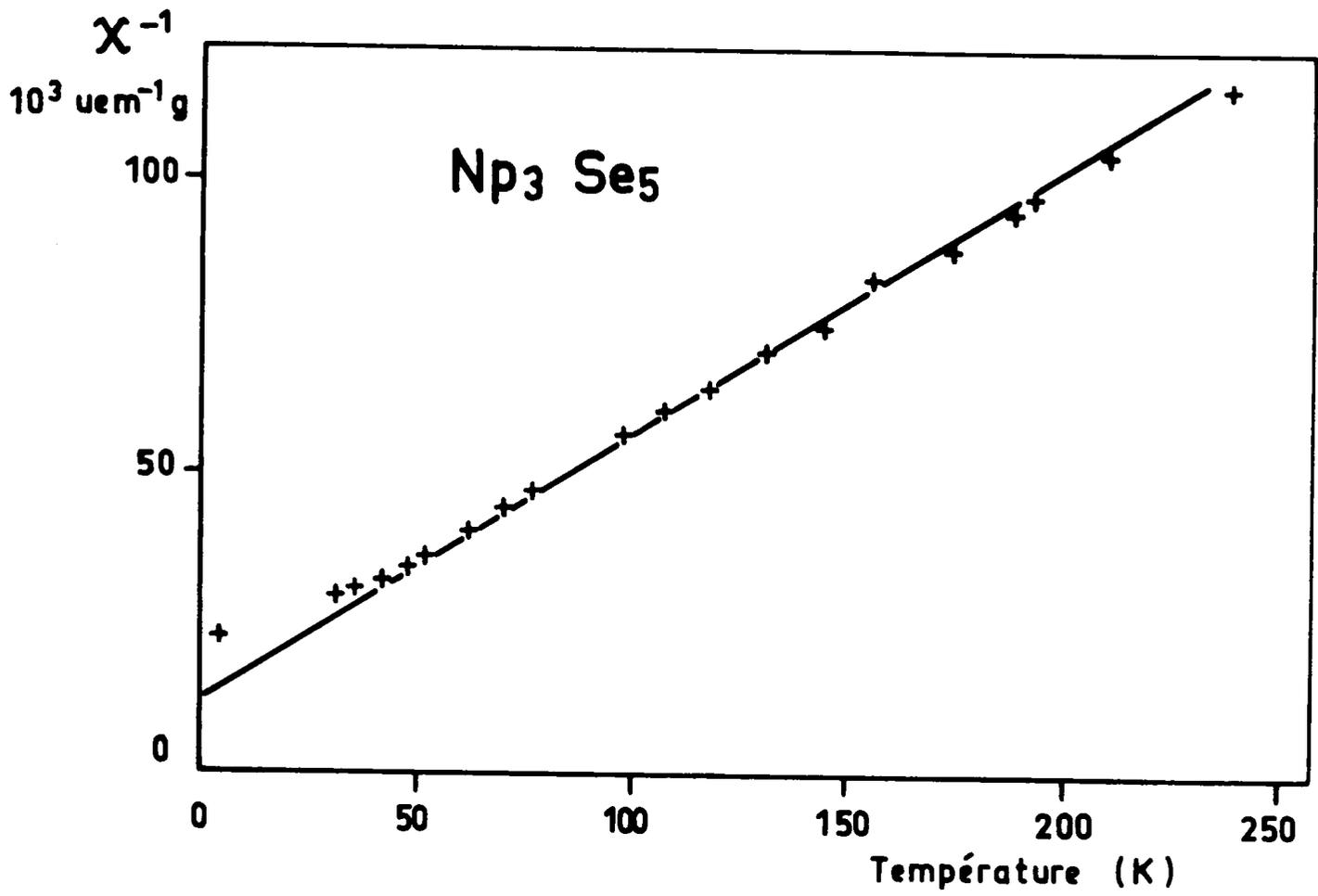


FIGURE 14

Inverse de la susceptibilité magnétique de $\text{Np}_3 \text{Se}_5$ en fonction de la température /67/.

Susceptibilité magnétique de Np_3Se_5

La présence de deux sortes de cations de charges 3+ et 4+ dans Np_3Se_5 a été vérifiée par une mesure de susceptibilité magnétique effectuée sur notre échantillon.

Np_3Se_5 est paramagnétique dans la zone de températures étudiées (de 4,2 à 300°K). La susceptibilité magnétique suit une loi de Curie Weiss.

La courbe $I/\chi = f(T)$ est représentée sur la figure 14 .

Le moment effectif paramagnétique observé est de 3,15 μB , par atome de neptunium, et la température de Curie θ_p vaut - 28°K. En utilisant les valeurs des moments des ions libres de 3,82 μB pour Np^{4+} et 2,83 μB pour Np^{3+} , la valeur moyenne du moment par atome de neptunium dans Np_3Se_5 comprenant deux ions 3+ et un ion 4+ est de 3,16 μB , ce qui est en excellent accord avec le moment expérimental mesuré.

Remarquons que la confirmation par mesure de susceptibilité magnétique de la présence de deux types d'ions est meilleure pour Np_3Se_5 que pour U_3S_5 ou U_3Se_5 . Pour ces derniers composés, les moments effectifs expérimentaux sont de 3,1 μB /atome U pour U_3S_5 et de 2,0 μB /atome U pour U_3Se_5 /88/, alors que les moments théoriques des ions libres U^{4+} et U^{3+} sont respectivement 3,74 et 3,77 μB .

VI.2 - DICHALCOGENURES DES ELEMENTS TRANSURANIENS

Avant de traiter des dichalcogénures de transuraniens, nous présenterons d'abord un résumé des données de la littérature concernant leurs homologues des terres rares afin de faciliter les comparaisons entre les deux séries.

VI.2.1. Structure cristalline et composition des dichalcogénures de terres rares

Tous les auteurs s'accordent pour décrire les ditellures dans une maille quadratique de type Fe_2As /87,88/, mais il règne une certaine confusion quant à la structure des disulfures et des diséléniures.

L'existence de raies faibles, superposées aux raies du système cristallin de type Fe_2As dans les spectres de poudre, conduisent à considérer que ces composés présentent des surstructures du type de base Fe_2As .

Les systèmes cristallins ont d'abord été proposés comme cubiques et quadratiques /76/, puis comme monocliniques /89/ et orthorhombiques /90/. Ces différents systèmes dérivent de façon simple de la pseudo maille de type Fe_2As (de paramètre a_0 et c_0).

- Système cubique (de paramètre a , tel que $a = c_0 = 2 a_0$)
C'est le type proposé par Flahaut et al pour des disulfures de composition proche de la stoechiométrie du lanthane au samarium /76/.
- Système quadratique (de paramètres a et c)
 $a = 2a_0$ $c = c_0$ ($c_0/a_0 > 1$)
Ce type a été proposé :
a) pour les disulfures sous stoechiométrie du samarium au dysprosium /76/ et d'holmium /91/.
b) pour les diséléniures du lanthane au gadolinium /92/.
- Système monoclinique
Les types cristallins précédents étaient basés sur des spectres de poudre. L'obtention de monocristaux de CeSe_2 a permis à Marcon de préciser la structure de ce composé qui possède en fait une structure monoclinique (de paramètres a, b, c, β) telle que :

$$\begin{aligned}
 a &= 2b & \beta &= 90^\circ \\
 c &= c_0 & b &= a_0 & a &= 2a_0
 \end{aligned}$$

D'après cet auteur, les spectres de poudre de CeS_2 , CeSe_2 et PuS_2 étant tout à fait semblables, ces dichalcogénures cristallisent tous dans le même système monoclinique /89/.

Le fait que $a = 2b$ exactement et que $\beta = 90^\circ$ explique que cette structure monoclinique ait pu être considérée comme quadratique ou même cubique.

- Système orthorhombique

Haase et al. /93/ ont montré après une étude sur monocristal que $\text{ErSe}_{1,8}$ cristallisait dans un système orthorhombique (de paramètres a, b, c) se rattachant à la pseudomaille Fe_2As par les relations

$$a = 2 a_0 \quad b = 4 a_0 \quad c = 3 a_0$$

Signalons également que Eliseev et Kuznetsov d'une part /94/ et Yarembash et al. d'autre part /95/ ont préparé des monocristaux de diséléniures de lanthane, praséodyme et néodyme à qui ils attribuent une maille simple Fe_2As .

- Relations entre la structure cristalline et la composition dans les dichalcogénures de terres rares.

Les dichalcogénures de terres rares présentent généralement un domaine de sous-stoechiométrie.

Dans le début de la série, on peut obtenir la composition stoechiométrique 1-2, mais au fur et à mesure que l'on avance vers le milieu de la série, on n'atteint plus que des compositions inférieures :

	$\text{LnTe}_{1,75-1,80}$	pour les ditellurures à partir du gadolinium /88/
	$\text{LnSe}_{1,8}$	pour les diséléniures à partir du samarium /92/
	$\text{LnS}_{1,9}$	pour les disulfures, du samarium au dysprosium /76/
et	$\text{LnS}_{1,7-1,8}$	pour le disulfure d'holmium /91/

Les variations de composition paraissent reliées aux structures cristallines.

Une composition stoechiométrique 1-2 provoque une distorsion monoclinique de la maille Fe_2As , et pour une composition de l'ordre de $\text{LnX}_{1,7-1,8}$, une mise en ordre des lacunes conduit à la déformation orthorhombique (de type $\text{ErSe}_{1,8}$).

La structure lacunaire Fe_2As n'est stable que pour des compositions intermédiaires voisines de $\text{LnX}_{1,9}$.

Marcon a montré dans le cas du disulfure de plutonium que l'on pouvait observer les deux structures : monoclinique pour PuS_2 et quadratique Fe_2As pour $\text{PuS}_{1,9}$.

Pour les ditellures, la structure conserve le type Fe_2As quelle que soit la composition, mais les variations de composition s'accompagnent de variations des paramètres de maille : lorsque la teneur en tellure diminue, le paramètre "a" diminue, tandis que "c" augmente, et il y a donc augmentation du rapport c/a. A titre d'exemple, dans le cas du ditellure de lanthane, les paramètres a et c sont respectivement pour les compositions LaTe_2 et $\text{LaTe}_{1,9/88/}$.

$$a = 4,55 \text{ \AA} \quad c = 9,17 \text{ \AA} \quad c/a = 2,013 \text{ pour } \text{LaTe}_2$$

$$a = 4,52 \text{ \AA} \quad c = 9,20 \text{ \AA} \quad c/a = 2,035 \text{ pour } \text{LaTe}_{1,9}$$

VI.2.2. Structure cristalline et paramètres de maille des dichalcogénures des éléments transuraniens

Tous les dichalcogénures d'éléments transuraniens que nous avons préparés, présentent des spectres de rayons X dont la position des raies et leurs intensités sont caractéristiques du système quadratique de type Fe_2As .

La maille décrivant cette structure où chaque cation est entouré de 9 anions plus proches voisins, est représentée sur la figure 14. Tous les atomes sont placés dans les positions 2a et 2c du groupe spatial $P4/nmm$.

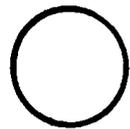
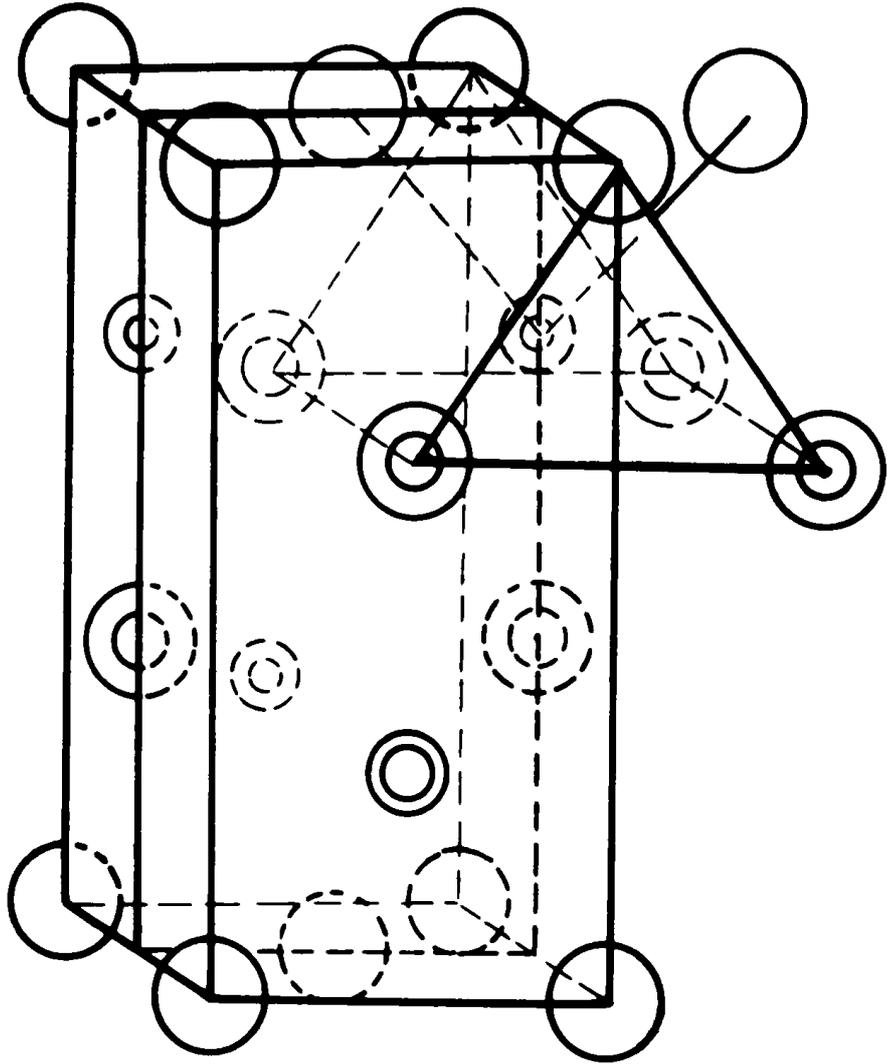
	x	y	z
M (2c)	0	1/2	v
X ₁ (2a)	0	0	0
X ₂ (2c)	0	1/2	u

M = L_n, Pu, Am, Cm

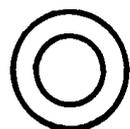
X = S, Se, Te

M = Np

X = Te



X1



X2



M

M = Np, Pu, Am, Cm

M = Pu, Am, Cm

X = Te

X = S, Se

FIGURE 15

Maille cristalline de type $\text{Fe}_2 \text{As}$

Les paramètres u et v varient peu d'un composé à l'autre comme le montrent les exemples ci-dessous :

$\text{PuS}_{1,9}$	$u = 0,365$	$v = 0,732$	/35/
$\text{LaTe}_{2,0}$	$u = 0,367$	$v = 0,724$	/96/
$\text{NdTe}_{1,89}$	$u = 0,368$	$v = 0,729$	/96/

Pour estimer les distances métal-chalcogène dans les dichalcogénures de transuraniens, nous avons utilisé les coordonnées atomiques de $\text{PuS}_{1,9}$ pour les disulfures et diséléniures et celles de $\text{NdTe}_{1,89}$ pour les ditellures.

VI.2.2.1. Disulfures

Les paramètres de maille des disulfures de plutonium, américium et curium sont rassemblés dans le tableau 6.

	a (Å)	c (Å)	c/a
PuS_2 /35/	3,981	-	-
$\text{PuS}_{1,9}$ "	3,943	7,962	2,020
$\text{AmS}_{1,9}$ /97/	$3,938 \pm 0,002$	$7,981 \pm 0,005$	2,027
CmS_{2-x} /98/	$3,926 \pm 0,005$	$8,01 \pm 0,05$	2,040

TABLEAU 6

Paramètres de maille des disulfures de transuraniens

PuS_2 possède en fait une structure monoclinique /35/ de sorte que nous n'avons fait figurer dans ce tableau que le paramètre a_0 de la pseudomaille Fe_2As .

D'après la perte de poids enregistrée au cours de la transformation $\text{AmS}_{2-x} \rightarrow \alpha \text{Am}_2\text{S}_3$ nous avons déduit que la composition du disulfure d'américium était proche de $\text{AmS}_{1,9}$.

Par analogie avec les disulfures d'américium, de plutonium et leurs homologues des terres rares, le disulfure de curium doit également être considéré comme sous-stoechiométrique.

L'augmentation du rapport c/a que l'on observe de $\text{AmS}_{1,9}$ à CmS_{2-x} laisse penser que la composition du disulfure de curium est peut être inférieure à $\text{CmS}_{1,9}$.

VI.2.2.2. Diséléniures

Les diséléniures d'américium et de curium sont isotypes de leurs disulfures. Les paramètres de la maille quadratique de type Fe_2As sont respectivement :

$$a = 4,096 \pm 0,002 \text{ \AA} \text{ et } c = 8,347 \pm 0,004 \text{ \AA} \text{ (} c/a = 2,038 \text{)}$$

pour AmSe_{2-x} /97/

et

$$a = 4,096 \pm 0,003 \text{ \AA} \text{ et } c = 8,396 \pm 0,006 \text{ \AA} \text{ (} c/a = 2,050 \text{)}$$

pour CmSe_{2-x} /98/

Dans le cas du plutonium, les paramètres sont /35/ :

$$a = 4,165 \text{ \AA} \quad c = 8,41 \text{ \AA} \text{ pour } \text{PuSe}_{1,9}$$

$$a = 4,10 \text{ \AA} \quad c = 8,364 \text{ \AA} \text{ pour } \text{PuSe}_{1,8} \text{ (pseudo maille } \text{Fe}_2\text{As)}$$

Nous avons vérifié dans le cas du diséléniure de curium, l'existence d'un domaine de sous-stoechiométrie, en chauffant un échantillon de CmSe_{2-x} scellé sous vide dans un tube de quartz, successivement à 450 et 520°C. Au cours de ces essais une partie du tube restait en dehors du four et à cette extrémité froide on a observé un dépôt rouge de sélénium. A chacune des températures étudiées, il s'est donc produit une dissociation partielle du composé. Malgré cette perte de sélénium, le diséléniure conserve la structure Fe_2As mais les paramètres de maille ont diminué sensiblement. On a obtenu :

$$\text{à } 450^\circ\text{C} \quad a = 4,070 \text{ \AA} \text{ et } c = 8,361 \text{ \AA} \text{ (} c/a = 2,054 \text{)}$$

$$\text{et à } 520^\circ\text{C} \quad a = 4,068 \text{ \AA} \text{ et } c = 8,351 \text{ \AA} \text{ (} c/a = 2,053 \text{)}$$

Pendant un chauffage ultérieur à 620°C on a également noté un dépôt de sélénium mais le produit s'était alors transformé en sesquiséléniure γ .

La diminution du paramètre a , consécutive à la diminution de la teneur en sélénium, tend à montrer que des lacunes de sélénium se créent dans le plan de base de la maille (plan 001). Il existe une situation analogue dans les ditellures de terres rares sous-stoechiométriques. Wang et al. /96/ ont montré que les intensités des raies de diffraction de rayons X de ces composés s'accordaient le mieux avec les intensités calculées, en plaçant les lacunes de tellure dans le plan 001 .

Une série de traitements thermiques a également été effectuée en disposant l'échantillon de diséleniure de curium dans un capillaire de quartz scellé sous vide. Une moitié du capillaire est entrée dans un micro-four (diamètre intérieur : 1,5 mm) tandis que l'autre reste en dehors du four pour jouer le rôle de partie froide.

Dans ces conditions, pour des températures de chauffage de 440, 700 et 900°C, et des temps de chauffage d'une heure, nous n'avons pas observé de dépôt de sélénium à l'extrémité froide du capillaire : la structure Fe_2As a été conservée mais les paramètres de maille modifiés. Nous avons obtenu les valeurs suivantes :

440°C	$a = 4,096 \text{ \AA}$	$c = 8,396 \text{ \AA}$	$(c/a = 2,050)$
700°C	$a = 4,081 \text{ \AA}$	$c = 8,369 \text{ \AA}$	$(c/a = 2,051)$
900°C	$a = 4,075 \text{ \AA}$	$c = 8,35 \text{ \AA}$	$(c/a = 2,049)$ échantillon A

Malgré l'absence de dépôt apparent de sélénium, la diminution du paramètre " a " suggère que sous l'effet du traitement thermique, il s'est créé également des lacunes de sélénium dans le plan de base de la maille.

- Effets de l'auto-irradiation dans le diséleniure de curium

Nous avons aussi observé une variation des paramètres de CmSe_{2-x} sous l'effet de l'auto-irradiation.

Une mesure des paramètres de maille de l'échantillon A, effectuée 45 jours après le chauffage du capillaire à 900°C, fournit les valeurs :

$$a = 4,063 \text{ \AA} \text{ et } c = 8,37 \text{ \AA} \quad (c/a = 2,060)$$

Alors que les traitements thermiques provoquent à la fois une diminution des paramètres a et c , (le rapport c/a reste pratiquement constant), l'auto-irradiation conduit à une diminution du paramètre a et à une augmentation de c .

Dans ce dernier cas, on peut envisager que sous irradiation il y a à la fois création de lacunes de sélénium dans le plan de base de la maille (diminution de a) et positionnement des atomes de sélénium en interstice dans les plans verticaux (augmentation de c).

Les effets de l'auto-irradiation s'annulent par traitement thermique. Après des chauffages pendant une heure à 450°C, puis à 800°C, on revient successivement aux valeurs :

$$\begin{array}{l} a = 4,077 \text{ \AA} \quad c = 8,35 \text{ \AA} \quad (c/a = 2,048) \\ \text{et} \quad a = 4,076 \text{ \AA} \quad c = 8,354 \text{ \AA} \quad (c/a = 2,050) \end{array}$$

ces dernières valeurs étant proches des paramètres initiaux de l'échantillon A.

VI.2.2.3. Ditellurures

Alors que le neptunium ne forme ni le disulfure ni le diséléniure, il présente un ditellure qui est isotype des ditellures de plutonium, américium et curium.

Tous ces composés cristallisent dans une maille Fe_2As et ont donc la même structure que leurs homologues des terres rares /96/. Les ditellures de plutonium et de neptunium possèdent un large domaine de sous stoechiométrie comme on l'a montré lors de la composition thermogravimétrique de PuTe_3 .

Des échantillons de ditellures d'américium et de curium chauffés en tubes scellés libèrent du tellure sans changer de structure cristalline et présentent donc également un domaine de composition.

Les paramètres de maille des ditellures varient avec la teneur en tellure, nous les présenterons donc avec leur température de préparation correspondante (θ) dans le tableau 7.

	$\theta^\circ\text{C}$	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	c/a	Réf.	Composition Te/Pu
Neptunium	450	$4,424 \pm 0,003$	$9,004 \pm 0,006$	2,035	/99/	
	700	$4,355 \pm 0,004$	$9,023 \pm 0,008$	2,07	"	
Plutonium	500	4,391	8,938	2,036	/53/	2,02
	600	4,334	8,984	2,073	"	1,81
	700	4,337	8,989	2,077	"	1,60
Américium	400	$4,366 \pm 0,003$	$8,97 \pm 0,005$	2,055	/100/	
	500	$4,338 \pm 0,003$	$8,98 \pm 0,005$	2,070	"	
Curium	440	$4,328 \pm 0,007$	$8,93 \pm 0,02$	2,06		
	550	$4,34 \pm 0,01$	$9,00 \pm 0,02$	2,07		

TABLEAU 7

Paramètres de maille des ditellures de transuraniens

Il apparaît, à l'exception du curium, que la paramètre "a" diminue lorsque la teneur en tellure diminue, tandis qu'on note simultanément une augmentation du paramètre "c". Le rapport axial c/a augmente donc et tend vers une limite proche de 2,07 qui correspond d'après les travaux d'Allbutt et Junkison à une composition MTe_{2-x} avec x voisin de 0,2 /53/.

On remarque également que les rapports c/a dans le cas de $AmTe_{2-x}$ et $CmTe_{2-x}$ préparés à basse température (400 et 440°C) sont plus importants que les rapports c/a de $PuTe_{2-x}$ et $NpTe_{2-x}$ obtenus dans les mêmes conditions. Cette différence indique que les ditellures d'américium et de curium sont toujours sous-stoechiométriques : leur composition maximale doit être voisine de $MTe_{1,9}$ ou $1,8'$ et leur domaine d'homogénéité tend vraisemblablement à rester de plus en plus limité autour de la composition inférieure quand on passe de l'américium au curium.

Ces observations sont en accord avec les variations de compositions rencontrées dans les ditellures de terres rares /88/.

VI.2.3. Distances interatomiques dans les dichalcogénures des éléments transuraniens

Les distances interatomiques métal-chalcogène rencontrées dans les disulfures, disélénures et ditellures de transuraniens sont présentées dans les tableaux 8, 9 et 10.

Nous avons également fait figurer dans ces tableaux les distances métal-métalloïde les plus courtes ainsi que les distances métal-chalcogène calculées D_n qui sont à comparer aux distances moyennes expérimentales D. Le calcul des distances interatomiques a été effectué à l'aide de la formule proposée par Zachariasen /101/ :

$$D_n = R_C + R_A + \Delta_n$$

Avec : R_C rayon du cation

R_A rayon de l'anion

Δ_n est un coefficient correctif qui dépend du nombre de coordination. ($\Delta_n = 0,11$ pour une coordination 9 et $\Delta_n = 0$ pour une coordination 6)

	M-4S ₁	M-S ₂	M-4S ₂	D moyenne	Dn calculée	S-S
Pu	2,905	2,922	2,893	2,90	2,95	2,787
Am	2,907	2,929	2,795	2,86	2,94	2,784
Cm	2,908	2,939	2,786	2,86	2,93	2,776

TABLEAU 8

Distances interatomiques dans les disulfures de transuraniens (Å)

	M-4Se ₁	M-Se ₂	M-4Se ₂	D moyenne	Dn calculée	Se-Se
Pu PuSe _{1,9}	3,07	3,086	3,056	3,06	3,09	2,945
Pu PuSe _{1,8}	3,057	3,069	3,010	3,03		2,899
Am	3,032	3,063	3,007	3,024	3,08	2,896
Cm	3,042	3,081	3,008	3,028	3,07	2,896

TABLEAU 9

Distances interatomiques dans les disélénures de transuraniens (Å)

	°C	M-Te ₂	M-4Te ₂	M-4Te ₁	D moyenne	Dn calculée	Te-Te
Np	450	3,25	3,16	3,30	3,23	3,32	3,13
	700	3,26	3,09	3,27	3,19		3,08
Pu	500	3,225	3,105	3,27	3,19	3,31	3,10
	700	3,24	3,06	3,24	3,16		3,07
Am	400	3,24	3,10	3,27	3,19	3,30	3,09
	500	3,24	3,06	3,24	3,16		3,07
Cm	440	3,22	3,08	3,25	3,27	3,29	3,06
	550	3,25	3,08	3,26	3,18		3,07

TABLEAU 10

Distances interatomiques dans les ditellures de transuraniens (Å)

Nous nous sommes placés dans l'hypothèse de cations trivalents de rayons ioniques 1,01 - 1,00 - 0,99 et 0,98 respectivement pour Np^{3+} , Pu^{3+} , Am^{3+} et Cm^{3+} /101/.

Les rayons ioniques utilisés pour les anions ont été ceux de Pauling :

1,84 - 1,98 - 2,2 respectivement pour $\text{S}^{=}$, $\text{Se}^{=}$ et $\text{Te}^{=}$ /17/.

Les distances observées sont proches des distances calculées pour une liaison ionique et confirment bien la trivalence des cations transuraniens dans ces dichalcogénures. Le fait qu'elles soient toujours inférieures aux distances calculées traduisent le fait que les liaisons ne sont pas parfaitement ioniques. L'écart est sensiblement plus important dans les ditellures ce qui est une conséquence de la diminution de l'électronégativité du chalcogène lorsqu'on passe du soufre au sélénium puis au tellure.

Dans les disulfures et diséléniures, les plus courtes distances S-S ou Se-Se, qui sont les distances entre les atomes du plan de base de la maille, restent pratiquement constantes du plutonium au curium 2,78 Å pour les disulfures et 2,90 Å pour les diséléniures. Ces valeurs sont nettement inférieures aux distances qui séparent des ions sans interaction (3,68 Å pour une distance entre deux ions $\text{S}^{=}$ et 3,96 Å entre deux ions $\text{Se}^{=}$), mais elles sont supérieures aux distances entre deux atomes correspondants liés par covalence : (2,08 Å pour une liaison S-S et 2,32 Å pour une liaison Se-Se). La trivalence du cation et l'ionicté relativement bonne des liaisons métal - chalcogène, nous conduisent à considérer que ces disulfures et diséléniures sont des polysulfures et polyséléniures dont la formule doit s'écrire :



L'existence de polyions $(\text{S-S})^{-}$ ou $(\text{Se-Se})^{-}$ n'est pas nettement prouvée par l'examen des distances interatomiques mais ceci provient de la structure lacunaire de ces composés, la distance mesurée entre atomes de métalloïde du plan de base de la maille où se situent les lacunes, étant en fait une distance statistique.

Les travaux de Flahaut et al. sur la dissolution de disulfures et de diséléniures de terres rares en milieu acide ont mis en évidence l'existence de deux types de soufre ou de sélénium /88/ :

- les uns se libérant sous forme de H_2S ou H_2Se ($S^=$ ou $Se^=$ dans les composés solides),
- les autres se libérant sous forme de soufre ou sélénium élémentaire ($(S-S)^=$ ou $(Se-Se)^=$ dans les composés solides).

D'autre part, les mesures de résistivité montrent que ces composés sont des isolants électriques /88/.

Par extension de ces divers résultats, les disulfures et diséléniures de terres rares et de transuraniens apparaissent bien comme des polychalcogénures.

Dans les ditellures, les distances Te-Te varient et tendent vers un minimum de 3,06 - 3,07 Å au fur et à mesure que la teneur en tellure diminue. Simultanément, les distances moyennes cation-tellure, pour un cation donné, diminuent également ce qui indique la formation de liaisons à caractère métallicovalent plus marqué.

D'autre part, les ditellures de terres rares présentent une conductibilité électrique élevée /102,103/ et la dissolution de ces composés en milieu acide ne différencie pas les atomes de tellure. Ces composés sont donc différents des disulfures et diséléniures et doivent être considérés comme des composés semi-métalliques et non pas comme des polychalcogénures. La conductibilité électrique dans les ditellures est vraisemblablement assurée par les atomes de tellure du plan de base de la maille dont les distances interatomiques sont proches des distances correspondant à des liaisons métallicovalentes ($Te-Te = 2,8 \overset{\circ}{\text{Å}}$).

- Remarque sur la structure cristalline des diséléniures d'américium et de curium.

Par analogie avec les diséléniures de terres rares et de plutonium, on pouvait s'attendre à l'existence d'une surstructure orthorhombique de la maille Fe_2As dans les diséléniures d'américium et de curium.

Dans nos spectres de diffraction de rayons X de ces composés nous n'avons jamais décelé de raies de surstructures puisque toutes les raies observées s'indexaient dans le système de type Fe_2As .

En fait, les spectres de rayons X effectués sur des composés d'américium et de curium présentent toujours un fond continu important dû au rayonnement γ de ces éléments et il est possible que nous ne puissions pas détecter des raies de surstructure d'intensités trop faibles.

VI.3 TRITELLURURES DES ELEMENTS TRANSURANIENS

VI.3.1. Structure cristalline et paramètres de maille

Tous les tritellurures de transuraniens étudiés, du neptunium au curium, présentent des spectres de diffraction de rayons X analogues à ceux des tritellurures de terres rares /104/.

La structure type est celle de NdTe_3 /105/. La maille est orthorhombique pseudoquadratique ($a = b$) de groupe spatial $Bmmb$. Tous les atomes sont en position spéciale $4c : 0, 1/4, z$.

Dans le cas de NdTe_3 , les coordonnées atomiques ont les valeurs suivantes :

	x	y	z
Nd	: 0	1/4	0,8306
Te ₁	: 0	1/4	0,0705
Te ₂	: 0	1/4	0,4294
Te ₃	: 0	1/4	0,7047

Nous avons vérifié l'isotypie entre PuTe_3 et les tritellurures de terres rares par une comparaison des intensités des raies de diffraction X enregistrées au diffractomètre et des intensités calculées en prenant pour coordonnées atomiques de PuTe_3 , celles de NdTe_3 .

Les résultats obtenus en négligeant les facteurs de Debye, sont présentés dans le tableau 11.

Le facteur de véracité de 0,11 est obtenu dès la première itération dans l'essai d'affinement des coordonnées atomiques et il ne s'améliore pas au cours des itérations ultérieures.

h k l	I calculée	I mesurée
0 8 0	74,9	69,2
0 6 1]	58,3	42,7
1 1 1]		
1 3 1		
1 5 1	107,5	112,6
1 7 1	117,5	111,3
1 7 1	42,6	36,7
0 0 2]	81,9	95,1
2 0 0]		
2 4 1]	12,4	11,4
1 11 1]		
0 8 2]	60,4	63,2
2 8 0]		
1 13 0]		
2 10 0]	16,2	16,8
0 10 2]		
1 13 1]		
2 0 2	27,5	37,3
3 5 1]	28,3	34,3
1 5 3]		
3 9 0]	20,1	16,8
1 7 3]		
3 7 1]		
2 16 0]		
0 16 2]		
1 19 0]		
0 20 0]		

TABLEAU 11

Résultats de l'affinement de la structure de PuTe_3

Facteur R = 0,11 Positions atomiques

Pu	$0, \frac{1}{4}, 0,830 \pm 0,005$
Te ₁	$0, \frac{1}{4}, 0,070 \pm 0,004$
Te ₂	$0, \frac{1}{4}, 0,43 \pm 0,01$
Te ₃	$0, \frac{1}{4}, 0,700 \pm 0,006$

Les coordonnées atomiques de PuTe_3 retenues sont donc celles de NdTe_3 .

La maille représentative des tritellures de terres rares et de transuraniens apparaît sur la figure 16. Elle est constituée de deux mailles MTe_2 décalées l'une par rapport à l'autre de $a/2$. L'environnement du métal est le même que dans les ditellures, sa coordinence est donc 9.

Les paramètres de maille des tritellures de transuraniens sont rassemblés dans le tableau 12.

	a = b (Å)	c (Å)	c/a	a_0 ditellure (Å)	Réf.
Np	4,355 + 0,002	25,40 + 0,09	5,8	4,355	99
Pu	4,338 + 0,005	25,60 + 0,09	5,9	4,337	106
Am	4,339 + 0,005	25,57 + 0,05	5,9	4,338	100
Cm	4,34 + 0,02	25,7 + 0,1	5,9	4,34	74

TABLEAU 12

Paramètres de maille des tritellures de transuraniens

Nous avons calculé les distances interatomiques métal-tellure dans les tritellures de neptunium et de plutonium en adoptant pour ces deux composés les paramètres atomiques de NdTe_3 .

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 13.

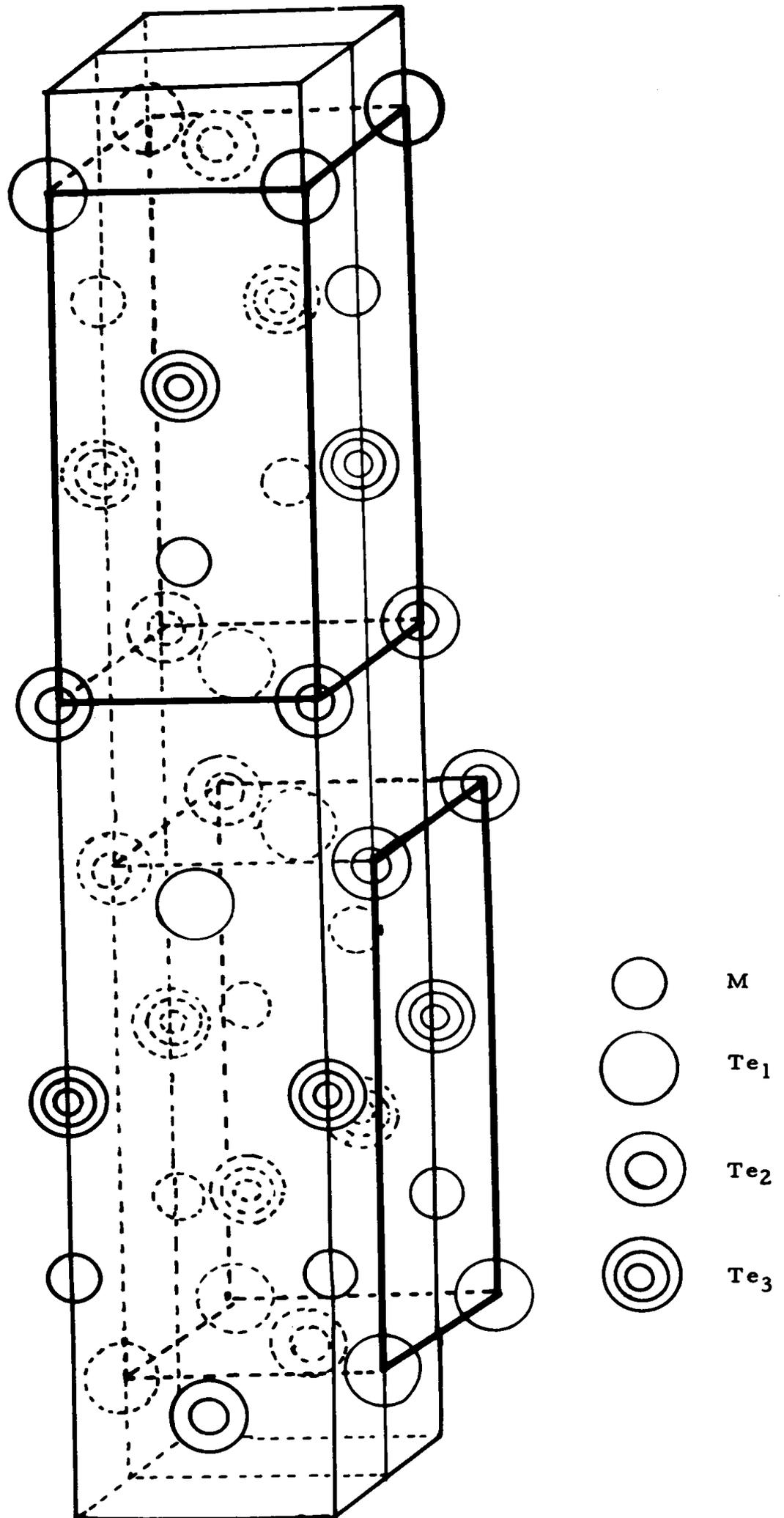


FIGURE 16 - Maille cristalline des tritellurures de terres rares et de transuraniens.

	M-Te ₃ (Å)	M-2Te ₂ (Å)	M-2Te ₁ (Å)	M-4Te ₃ (Å)	d moyenne (Å)
Np	3,197	3,32	3,32	3,21	3,257
Pu	3,22	3,33	3,33	3,20	3,260

TABLEAU 13

Distances interatomiques dans les tritellures
de neptunium et plutonium

Les paramètres de maille des tritellures de plutonium, américium et curium ont des valeurs voisines les unes des autres : leurs distances interatomiques sont donc également voisines.

Le tritellure de neptunium par contre, possède des paramètres cristallins sensiblement différents des tritellures de transuraniens suivants (c, est plus petit et a, est plus grand), mais cette différence ne se reflète pas dans ses distances métal-tellure.

Les distances interatomiques observées dans les tritellures de transuraniens sont légèrement plus élevées que celles que l'on rencontre dans les ditellures correspondants, mais restent cependant conformes à une liaison à caractère ionique métal tellure.

Le neptunium dans son tritellure existe donc vraisemblablement sous forme d'ions trivalents, ce qui le fait cristalliser dans le système caractéristique des tritellures de terres rares, alors que UTe₃ /56/, formé à partir d'ions tétravalents possède le type cristallin ZrSe₃ comme USe₃.

VI.3.2. Mesures de susceptibilité magnétique de NpTe₃ et PuTe₃

Nous avons tenté de vérifier l'hypothèse de la trivalence du plutonium et du neptunium dans leurs tritellures par des mesures de susceptibilité magnétique.

Dans le domaine de température étudié (de 4 à 240°K), ces composés sont paramagnétiques :

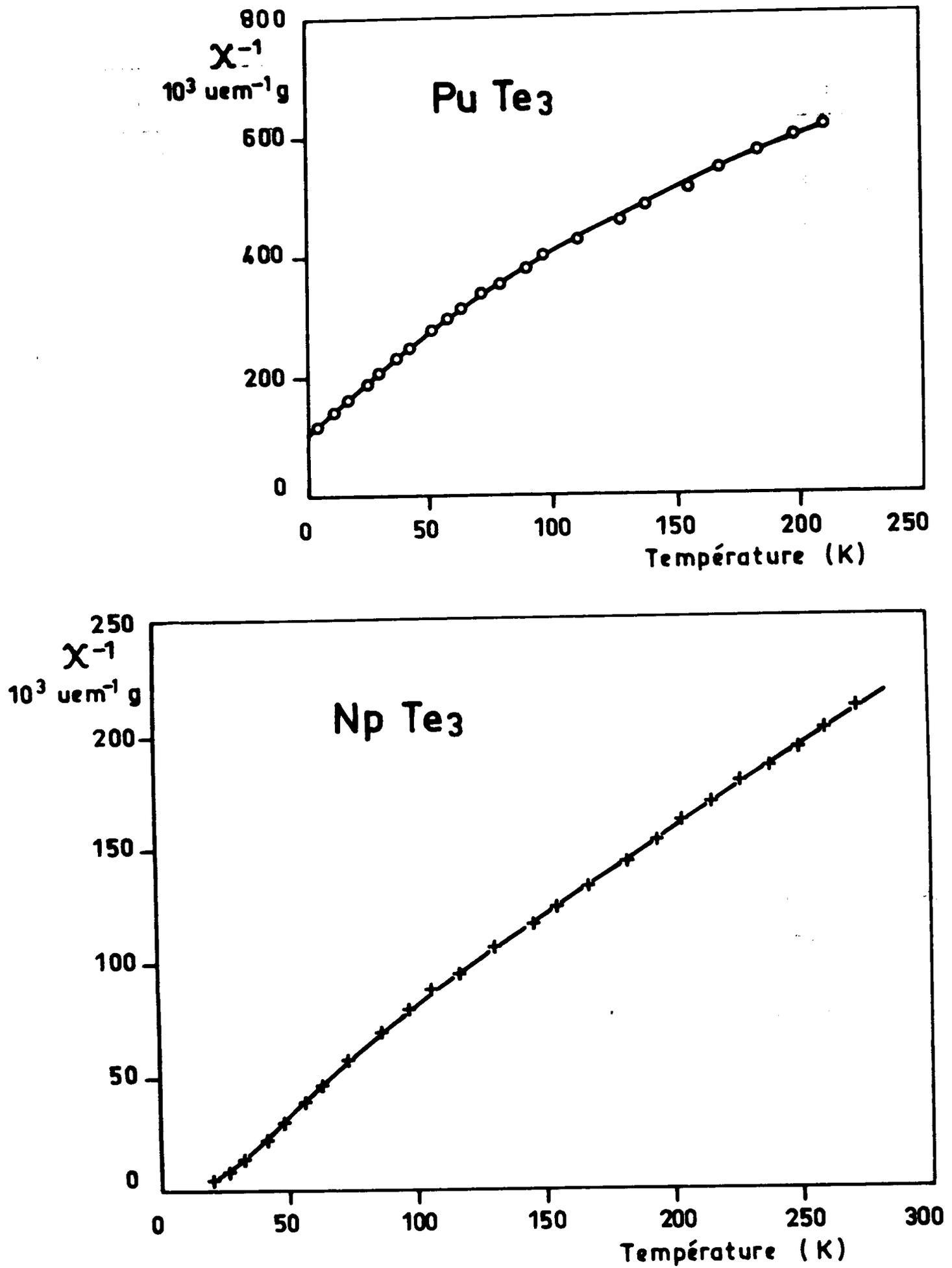


FIGURE 17

Inverse de la susceptibilité magnétique de Pu Te₃ et Np Te₃ en fonction de la température /67/.

Les courbes $1/\chi = f(T)$ sont représentées sur la figure 17.

La susceptibilité magnétique de PuTe_3 suit la loi de Curie Weiss

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p}, \text{ celle de } \text{NpTe}_3 \text{ peut s'interpréter par une loi de Curie Weiss modifiée}$$

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta_p}$$

Les moments effectifs et les températures de Curie paramagnétiques sont respectivement :

$$\mu = 1,22 \text{ } \mu\text{B} \quad \theta_p = -30^\circ\text{K} \quad \text{pour } \text{PuTe}_3$$

$$\text{et} \quad \mu = 2,26 \text{ } \mu\text{B} \quad \theta_p = 9,8^\circ\text{K} \quad \text{pour } \text{NpTe}_3 \quad \chi_0 = 0,56 \cdot 10^{-3} \text{ uem/mole}$$

Dans le cas du tritellure de plutonium, le moment paramagnétique expérimental est en excellent accord avec le moment théorique $1,22 \mu\text{B}$ correspondant à l'ion Pu^{3+} libre ($g = 0,416 \quad J = \frac{5}{2}$) et confirme donc bien la trivalence du plutonium.

(l'ion Pu^{4+} libre a un moment magnétique de $2,90 \mu\text{B}$).

Par contre dans le cas du neptunium, le moment paramagnétique expérimental est inférieur aux valeurs théoriques des moments des ions libres Np^{3+} ($2,85 \mu\text{B}$) et Np^{4+} ($3,82 \mu\text{B}$). Les moments théoriques des ions plutonium et neptunium ont été calculés dans le couplage intermédiaire.

Au cours de mesures répétitives de la susceptibilité magnétique de NpTe_3 , il a été constaté que le moment magnétique du composé diminuait en fonction du temps : nous avons effectué un spectre de diffraction de rayons X de l'échantillon utilisé après ces mesures : il avait donc subi plusieurs cycles de refroidissement jusqu'à la température de l'hélium liquide et de réchauffement jusqu'à la température ambiante.

L'examen du spectre de rayons X montre que les seules raies présentes sont celles du tellure. Le tritellure s'est donc décomposé vraisemblablement en ses constituants élémentaires Np et Te. Le neptunium métallique a une structure orthorhombique à basse température, et compte tenu de son état de division dans le tellure et de la basse température à laquelle il a été formé, il n'est pas surprenant de ne pas le détecter dans le spectre de diffraction X. On peut interpréter la faible valeur du moment magnétique expérimental de NpTe_3 en supposant que la première mesure a été effectuée sur un produit déjà partiellement décomposé. Comme le moment magnétique du neptunium métallique

est nul, on trouverait alors une valeur du moment magnétique trop faible dès la première mesure (le moment indiqué ci-dessus pour NpTe_3 correspond à une première mesure).

Comme dans le cas de NpSe_3 , NpTe_3 possède un terme de susceptibilité magnétique χ_0 élevé, mais en l'absence de connaissance des propriétés électriques de ce composé, nous ne pouvons préciser s'il s'agit d'une susceptibilité de Pauli ou de Van Vleck.

VI.4 - SESQUICHALCOGENURES DES ELEMENTS TRANSURANIENS

Il existe dans les sesquichalcogénures des transuraniens un polymorphisme comme dans les composés correspondants des lanthanides. On rencontre :

- dans les sulfures : les formes α orthorhombique (Pnma), β quadratique ($I 4_1/acd$) et γ cubique centrée de type anti- Th_3P_4 ($I \bar{4}3d$)
- dans les sélénures : les formes η (pour le plutonium) et γ
- dans les tellures : les formes η orthorhombiques (Pbnm de type U_2S_3) et γ .

Nous discuterons d'abord les structures des formes α puis β des sesquisulfures, la structure η des sesquisélénures et sesquitellures et enfin la structure γ rencontrée dans tous les sesquichalcogénures étudiés (à l'exception du sesquitellure de curium).

VI.4.1. Sesquisulfures de type α

- Structure cristalline et paramètres de maille.

Les spectres de diffraction de rayons X des sesquisulfures α de neptunium, plutonium, américium et curium sont tout à fait semblables à ceux des sesquisulfures α des premières terres rares /107/. Ces composés sont donc isotypes. Ils cristallisent dans une maille orthorhombique de groupe spatial Pnma.

Tous les atomes sont en position 4c : $x, 1/4, z$.

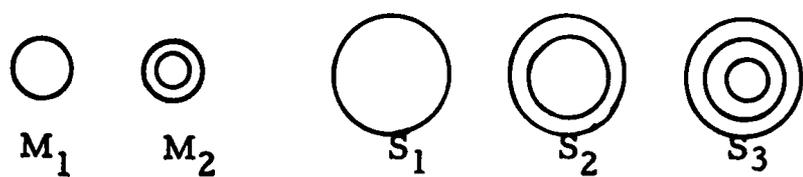
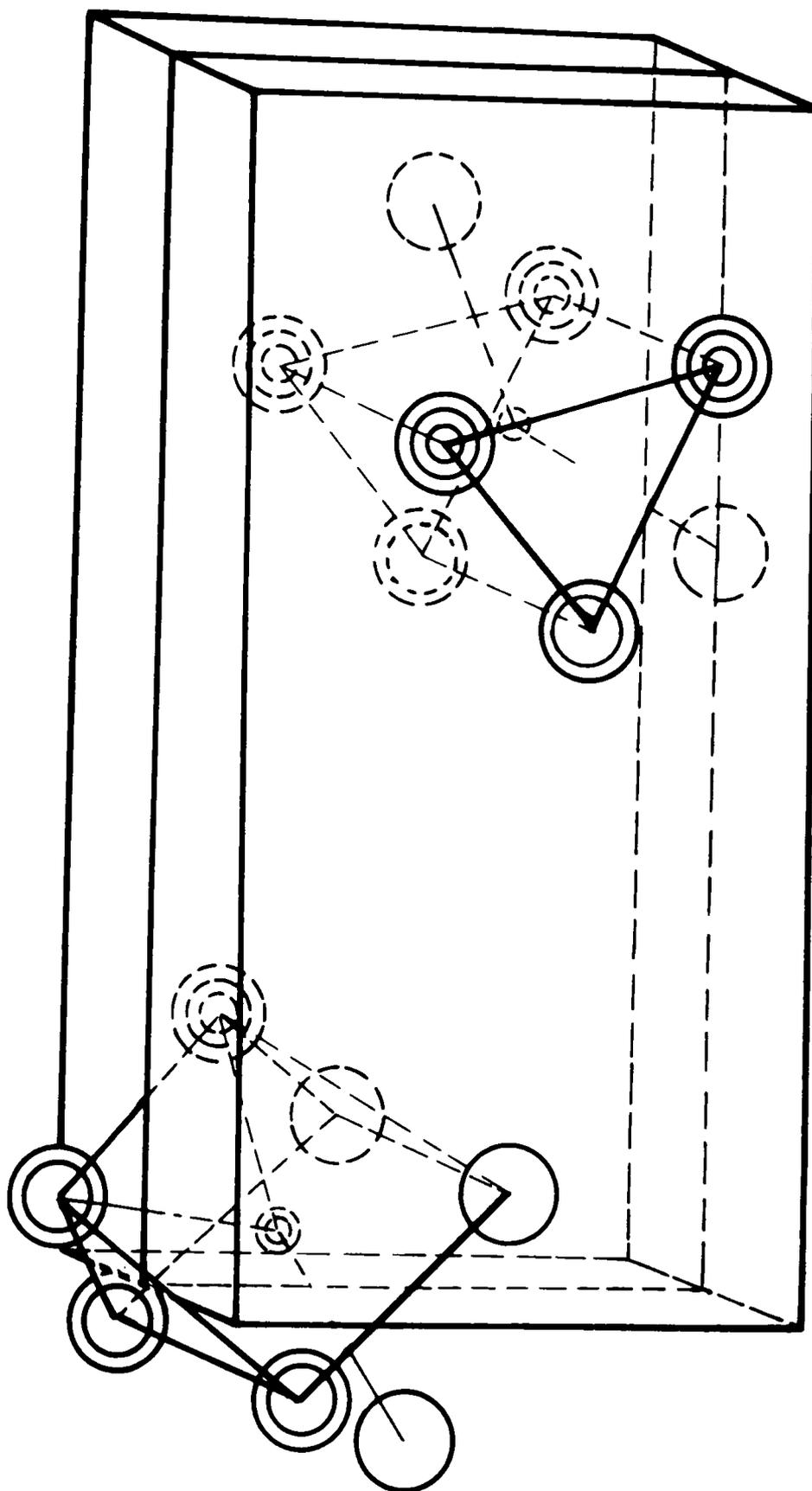


FIGURE 18

Maille partielle représentative des sesquisulfures α de terres rares et de transuraniens.

Les structures cristallines de α La_2S_3 et de α Gd_2S_3 ont été précisées respectivement par Besançon et Laruelle /108/ d'une part, Prewitt et Sleight /109/ d'autre part. Une caractéristique intéressante de ce type de structure est l'existence de deux sites cristallographiques de métal : le premier de coordinnence 7, le second de coordinnence 8. Nous avons représenté sur la figure 18 une maille partielle α M_2S_3 de façon à faire apparaître les deux sites différents. Les paramètres de maille des sesquisulfures α de transuraniens sont rassemblés dans le tableau 14.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Réf.
Np	7,39 \pm 0,02	3,98 \pm 0,01	15,50 \pm 0,03	35
Pu	7,37 \pm 0,02	3,97 \pm 0,01	15,45 \pm 0,03	35
Am	7,39 \pm 0,02	3,98 \pm 0,01	15,36 \pm 0,03	110
Cm	7,39 \pm 0,02	3,98 \pm 0,01	15,35 \pm 0,03	111

TABLEAU 14

Paramètres de maille des sesquisulfures α
de transuraniens

On remarque que les paramètres a et b restent pratiquement constants du neptunium au curium, tandis que le paramètre c accuse une baisse sensible qui traduit la diminution de rayon ionique de Np^{3+} à Cm^{3+} . Nous avons calculé les distances interatomiques métal-soufre dans le cas du curium en partant des coordonnées atomiques de $\alpha\text{Gd}_2\text{S}_3$ /109/.

Les distances ainsi obtenues sont :

Cm_1 : site de coordinnence 7

$$\begin{aligned} \text{S du plan } y = \frac{1}{4} \quad \text{Cm-S}_1 &= 2,898 \text{ \AA} \\ &\text{Cm-S}_2 = 2,915 \text{ \AA} \\ &\text{Cm-S}_3 = 2,853 \text{ \AA} \\ \text{S du plan } y = \frac{3}{4} \quad \text{Cm-2S}_1 &= 2,785 \text{ \AA} \\ &\text{Cm-2S}_2 = 2,803 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Distance moyenne = 2,83 Å

Cm_2 : site de coordinnence 8

S du plan $y = 1/4$	$Cm-S_1$	=	3,031 Å	
	$Cm-S_1$	=	3,033 Å	
S du plan $y = 3/4$	$Cm-2S_2$	=	2,89 Å	
	$Cm-2S_3$	=	2,78 Å	
	$Cm-2S_3$	=	2,94 Å	Distance moyenne : 2,91Å

Ces distances moyennes sont en bon accord avec les distances curium-soufre calculées dans un modèle ionique qui sont de 2,86 Å pour une coordinnence 7 et 2,90 Å pour une coordinnence 8.

- Domaine d'existence de la forme α dans les sesquisulfures de terres rares -

Les sesquisulfures sous la forme α existent dans les terres rares depuis le lanthane jusqu'au dysprosium /68/. De l'holmium au thulium la structure est monoclinique /112/. Dans cette maille, les cations sont engagés dans deux sites cristallographiques différents, de coordinnence 6 et 7 respectivement. Ytterbium et lutécium possèdent une maille rhomboédrique de type Al_2O_3 où la coordinnence du métal est 6 /68/.

Dans les sesquisulfures, la diminution de la coordinnence du cation est manifeste lorsqu'on évolue vers les terres rares lourdes, ce qui doit être associé à un effet stérique du à la diminution correspondante des rayons ioniques. Les sesquisulfures α sont considérés comme les seuls sulfures stoechiométriques /68/. Vraisemblablement, parmi les chalcogénures, ils sont les composés les plus ioniques.

D'après la répartition des phases des sesquisulfures dans les terres rares, la présence du type α nécessite deux conditions :

- la trivalence du cation : l'euprium qui a tendance à être divalent, ne possède pas cette forme cristalline,
- un rayon ionique du cation supérieur ou égal à celui de Dy^{3+} . Dy^{3+} situé à la limite d'existence de cette phase, possède les deux types : α et monoclinique /68/.

- Remarques concernant le sesquisulfure α de neptunium.

L'identification des sesquisulfures α des transuraniens plutonium, américium, et curium, est tout à fait conforme aux critères d'existence de la forme α définis dans les terres rares.

Dans le cas du neptunium, on peut s'étonner de la présence du type α si l'on tient compte du fait que son disulfure n'existe pas.

Marcon a montré que l'on pouvait introduire de l'uranium en solution solide dans le réseau de $\alpha\text{Pu}_2\text{S}_3$ sans en modifier la structure /35/ : il s'agit alors d'uranium sous la forme d'ions $4+$ puisque les paramètres de maille de la solution solide sont inférieurs à ceux de $\alpha\text{Pu}_2\text{S}_3$ pur.

D'autre part, le plutonium peut entrer dans le réseau de U_2S_3 sans modification de la structure η tant que le rapport Pu/U reste inférieur à 1. Lorsque Pu/U = 1, on retrouve la forme α . Comme nous le verrons lors de l'étude de la structure η , les deux types α (coordination 7 et 8) et η (coordination 7) présentent un site cristallographique commun : il paraît donc logique d'envisager que les ions U^{4+} entrent dans le réseau de $\alpha\text{Pu}_2\text{S}_3$ en se plaçant dans le site M_2 , jusqu'à former le composé défini $(\text{U-Pu})_2\text{S}_3$. Au delà de cette composition une nouvelle introduction d'ions uranium conduit au passage à la forme η .

D'autre part, Zachariasen avait décrit Np_2S_3 sous la forme η /38/. Il existe donc un sesquisulfure de neptunium formé sur la base d'ions Np^{4+} .

Le dimorphisme de Np_2S_3 et le fait que la structure type α ne soit pas incompatible avec une certaine concentration d'ions tétravalents, nous permet d'envisager que le changement de structure $\eta\text{Np}_2\text{S}_3 \rightarrow \alpha\text{Np}_2\text{S}_3$ s'accompagne d'un changement de valence peut-être incomplet du neptunium, et qu'il subsiste dans la forme α une certaine fraction d'ions neptunium tétravalents.

VI.4.2. Sesquisulfures de type β

Nous avons inclus dans les sesquisulfures les "phases β " bien que ces formes contiennent de l'oxygène dans leur maille cristalline, et qu'elles doivent donc être considérées comme des oxysulfures /113/. L'existence de sites cristallins occupés par des ions oxygène explique les problèmes de reproductibilité qu'ont rencontrés les chercheurs qui ont étudié cette forme.

Nous avons conservé l'appellation "sesquisulfure β " pour des raisons historiques, ce composé ayant été pendant longtemps considéré comme une forme de sesquisulfure.

Les composés formés par chauffage sous vide des sesquisulfures α d'américium et de curium présentent des spectres de diffraction de rayons X complexes et d'assez faible intensité, semblables à ceux que l'on obtient pour la phase β du sesquisulfure de cérium. Par analogie avec ce composé et compte tenu de l'existence de phases similaires pour les sesquisulfures de neptunium et de plutonium, nous avons considéré ces produits comme étant les formes β des sesquisulfures d'américium et de curium. Les spectres de poudre ont été indexés par analogie avec $\beta\text{Pr}_2\text{S}_3$ /114/ dans une maille quadratique de groupe spatial $I4_1/\text{acd}$.

Les paramètres de maille sont respectivement :

$$a = 14,87 \text{ \AA} + 0,04 \text{ \AA} \quad c = 19,73 \text{ \AA} + 0,04 \text{ \AA} \quad \text{pour} \quad \beta\text{Am}_2\text{S}_3 \quad /115/$$

et

$$a = 14,78 \text{ \AA} + 0,03 \text{ \AA} \quad c = 19,76 \text{ \AA} + 0,05 \text{ \AA} \quad \text{pour} \quad \beta\text{Cm}_2\text{S}_3 \quad /111/$$

De tels composés sont connus dans les terres rares, du lanthane au samarium /43/.

Ils ont d'abord été considérés comme des sesquisulfures sous-stoechiométriques de formule voisine de Ln_5S_7 /114/, puis il a été montré, d'après la structure cristallographique /116/, que ces composés contenaient de l'oxygène et que leur formule devait s'écrire $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$.

L'existence d'oxygène en solution solide a ensuite été mise en évidence : elle conduit à des compositions $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_x\text{S}_{1-x}$ /71/. Des variations de x se traduisent par des variations des paramètres de maille correspondants qui ont une valeur d'autant plus importante que x tend vers 0.

Au début de la série des terres rares, du lanthane au praséodyme, la solution solide s'étend de $x = 1$ à une valeur voisine de 0, mais du néodyme au samarium, x reste de plus en plus proche de la valeur 1.

En appliquant ces résultats aux formes β des sesquisulfures de transuraniens, on doit admettre que leur formule est également voisine de $\text{M}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$.

Remarquons que nous avons dans cette étude, caractérisé la forme $\beta\text{Cm}_2\text{S}_3$ alors que ce composé n'est pas connu avec le gadolinium .

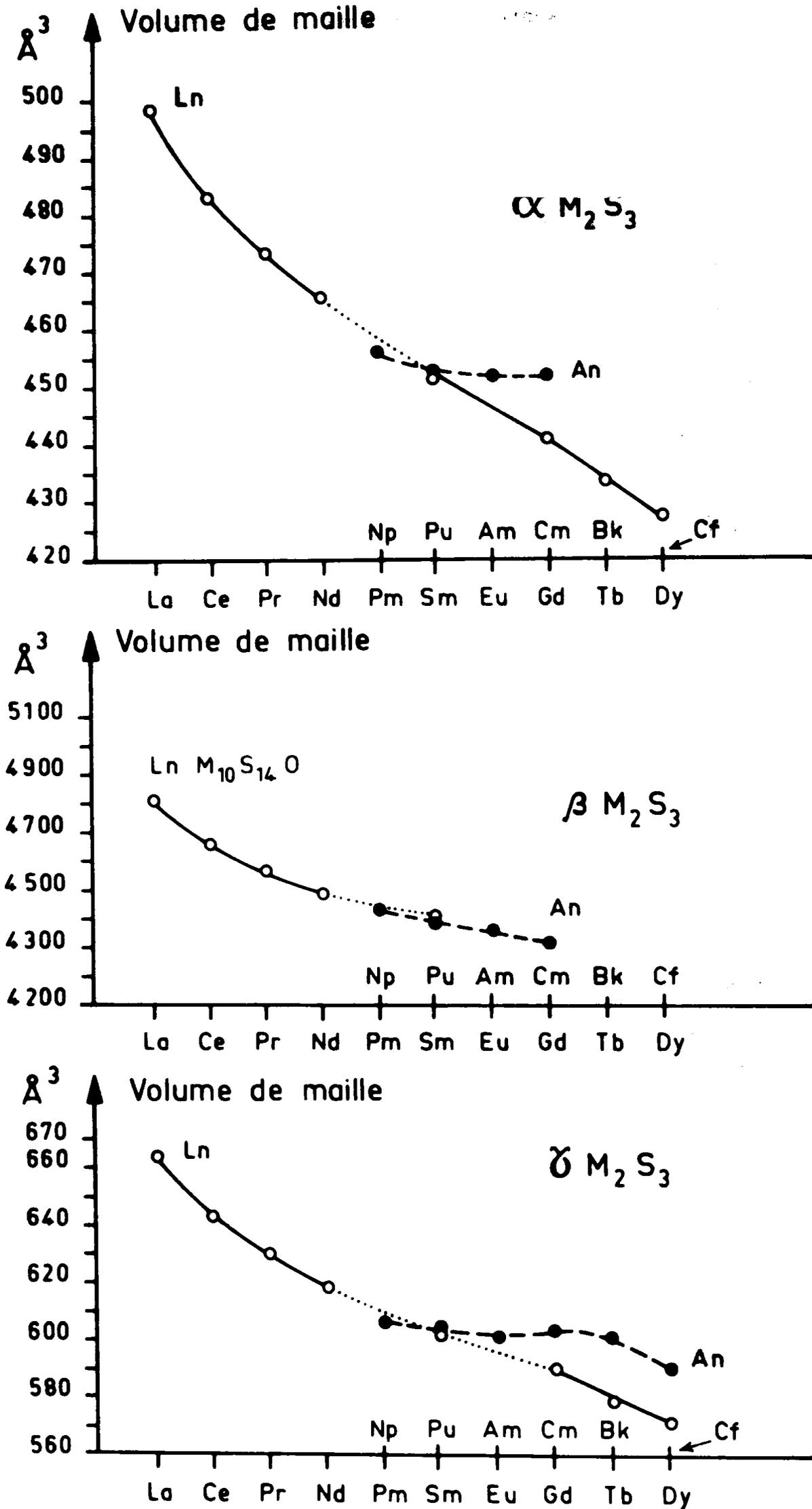


FIGURE 19 - Volumes des mailles cristallines des sesquisulfures α , β , γ de terres rares et de transuraniens.

Nous avons représenté sur la figure 19, les variations des volumes molaires des sesquisulfures α , β et γ des terres rares et de transuraniens en fonction des numéros atomiques. Les courbes représentatives des sesquisulfures de transuraniens α et γ croisent les courbes correspondantes des terres rares au niveau du plutonium, alors que dans le cas des formes β la courbe correspondant aux transuraniens reste située en dessous de celle des terres rares.

Le croisement de telles courbes, terres rares - transuraniens se fait dans de nombreux composés à liaisons métallo-covalentes au niveau de l'américium ou du plutonium. Dans les composés ioniques (fluorures) la courbe représentative des transuraniens reste au dessus de celle des terres rares.

Nous en concluons que les volumes molaires, et donc les paramètres de maille des formes β des chalcogénures de transuraniens sont trop petits pour correspondre à des composés de même composition que leurs homologues des terres rares. Ceci suggère que la teneur en oxygène est plus élevée dans les sesquichalcogénures β de transuraniens, soit que l'on se rapproche plus de la formule $M_{10}S_{14}O$, soit même qu'on la dépasse par l'entrée en solution solide dans ces composés d'autres formes d'oxysulfures.

VI.4.3. Sesquichalcogénures de type η

Le type orthorhombique η a pour représentant habituel U_2S_3 /38/ (ou Sb_2S_3). Le groupe spatial est Pbnm. Tous les atomes sont situés dans les positions 4c :

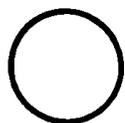
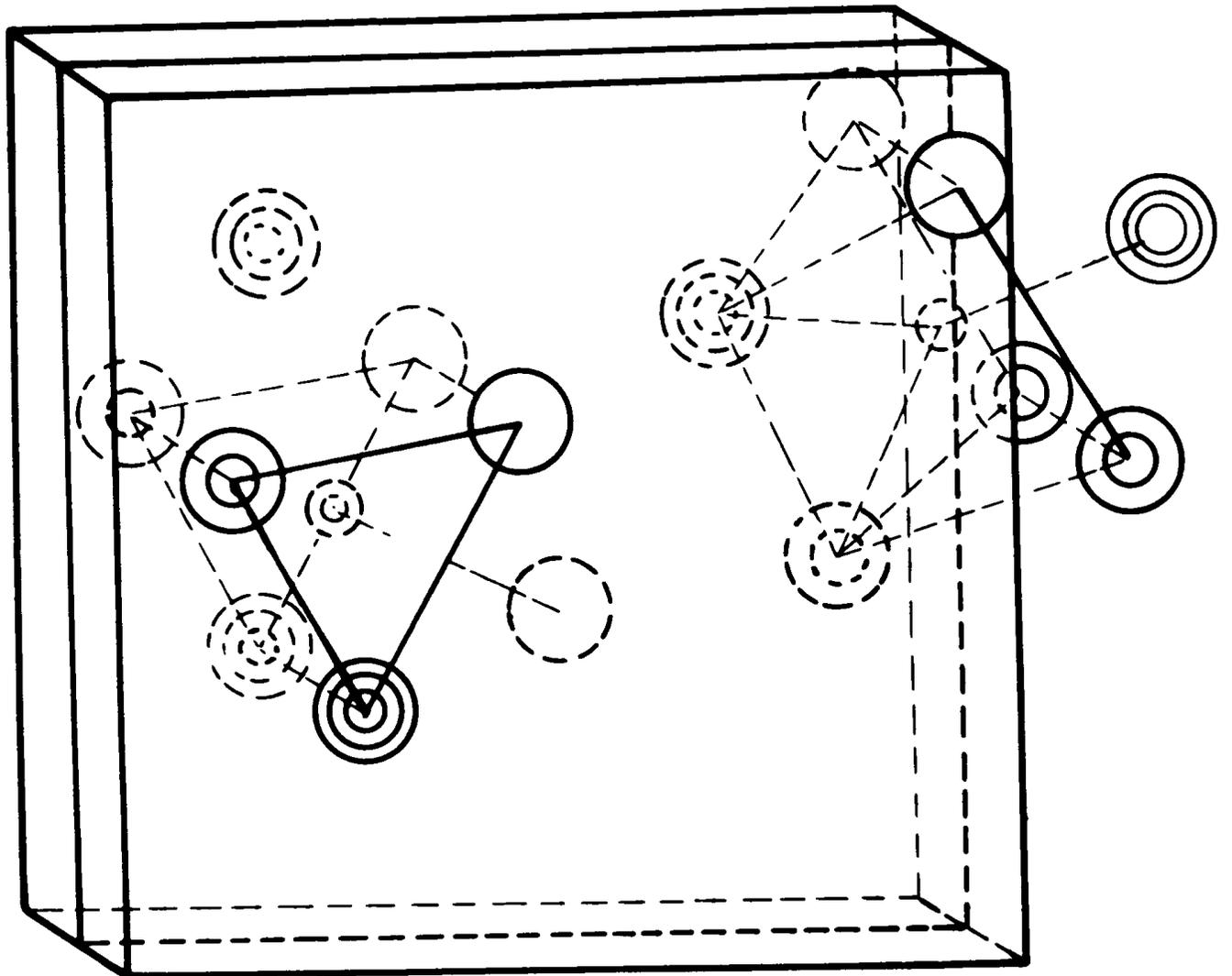
$$\underline{+(x, y, 1/4)} ; \quad \underline{+(1/2-x, 1/2+y, 1/4)}$$

Dans cette structure les cations présentent deux sites cristallographiques différents, mais tous les deux ont la coordinence 7. Nous avons représenté la maille type partielle, sur la figure 20, en faisant apparaître les deux sites cristallographiques distincts du métal.

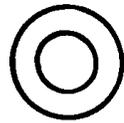
On rencontre ce type de structure aussi bien dans les chalcogénures de thorium ou d'uranium dans lesquels les cations sont tétravalents (U_2S_3 , U_2Se_3 , Th_2S_3 , Th_2Se_3) que dans des chalcogénures de terres rares trivalentes :

- les sélénures Gd_2Se_3 et Dy_2Se_3 /117/
- les tellures Nd_2Te_3 , Gd_2Te_3 et Sm_2Te_3 /117/.

Dans la série des transuraniens, la forme η a été identifiée dans Pu_2Se_3 /35/, et nous l'avons rencontrée dans les sesquitellures M_2Te_3 ($M = Np, Pu, Am$ et Cm).



X₁



X₂



X₃

FIGURE 20

Maille partielle de type U_2S_3 , représentative des sesquichalcogénures η de transuraniens.

VI.4.3.1. Sesquisélénium de plutonium

Le seul sesquisélénium connu de transuranien, de type η , est Pu_2Se_3 /35/ de paramètres de maille :

$$a = 11,10 \text{ \AA} \quad b = 11,32 \text{ \AA} \quad c = 4,10 \text{ \AA}$$

Les valeurs correspondantes des sesquiséléniums de gadolinium et dysprosium sont respectivement /117/ :

$$\begin{array}{llll} a = 10,98 \text{ \AA} & b = 11,18 \text{ \AA} & c = 4,05 \text{ \AA} & \text{pour Gd}_2\text{Se}_3 \\ a = 10,88 \text{ \AA} & b = 11,10 \text{ \AA} & c = 4,01 \text{ \AA} & \text{pour Dy}_2\text{Se}_3 \end{array}$$

Les paramètres de maille η Pu_2Se_3 sont supérieurs à ceux de η Gd_2Se_3 : le plutonium serait donc engagé dans ce composé essentiellement sous forme d'ions Pu^{3+} (le rayon ionique de Pu^{3+} étant plus grand que celui de Gd^{3+}).

Dans les sesquiséléniums que nous avons étudiés, nous n'avons jamais rencontré cette forme cristalline. Par dissociation thermique de NpSe_3 nous avons obtenu successivement Np_3Se_5 et γ Np_2Se_3 , et dans le cas de l'américium et du curium les dissociations thermiques des diséléniums ont conduit aux formes γ sans que nous décelions de phase intermédiaire.

Il est difficile de discuter la valeur supérieure du rayon ionique de la terre rare compatible avec la structure η puisque de tels séléniums ne se forment pas avec le samarium et l'euprasiu du fait de leur tendance à la divalence, et que l'élément précédent est le prométhéum dont les chalcogénures n'ont pas été étudiés.

Le rayon cristallin du plutonium est voisin de ceux du praséodyme et du néodyme dans des composés très ioniques, mais lorsque les liaisons deviennent plus métallo-covalentes, comme c'est le cas dans les séléniums, son rayon décroît et se rapproche de celui du prométhéum.

Rappelons que Allbutt et Junkison n'ont pas pu reproduire la phase η Pu_2Se_3 /53/. L'existence de cette forme dans le sesquisélénium de plutonium et son absence dans les séléniums d'américium et de curium sont des problèmes qui restent donc posés.

VI.4.3.2. Sesquitellurures η de transuraniens

L'identité des spectres de diffraction de rayons X de η Gd_2Te_3 et des sesquitellurures de transuraniens montre que ces composés sont isotypes. Ils possèdent le type de structure U_2S_3 . Les paramètres de maille des sesquitellurures η de transuraniens sont rassemblés dans le tableau 15.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Réf.
Np	11,89 \pm 0,02	12,21 \pm 0,02	4,369 \pm 0,005	99
Pu	11,94 \pm 0,02	12,10 \pm 0,02	4,339 \pm 0,006	106
Am	11,93 \pm 0,03	12,12 \pm 0,04	4,330 \pm 0,007	118
Cm	11,94 \pm 0,02	12,13 \pm 0,03	4,330 \pm 0,006	74

TABLEAU 15

Paramètres de maille des sesquitellurures η
de transuraniens

Comme on l'a déjà remarqué dans les tellurures de transuraniens précédemment étudiés, les paramètres de maille des sesquitellurures η de plutonium, américium et curium sont très proches les uns des autres, tandis qu'ils sont sensiblement différents dans le cas du neptunium (a est plus petit, alors que b et c sont plus grands). Nous avons estimé les distances interatomiques métal-tellure en utilisant les coordonnées atomiques de U_2S_3 /38/.

	x	y	z
M_1	0,311	0,986	1/4
M_2	0,508	0,305	1/4
Te_1	0,878	0,053	1/4
Te_2	0,561	0,871	1/4
Te_3	0,206	0,230	1/4

Les résultats ainsi obtenus sont rassemblés dans le tableau 16 ci-après.

		M_1-Te_3 (Å)	M_1-Te_2 (Å)	M_1-Te_3 (Å)	M_1-2Te_1 (Å)	M_1-2Te_2 (Å)	d (Å) moyenne
Site M_1	Np	3,13	3,29	3,23	3,17	3,18	3,19
	Pu	3,10	3,29	3,21	3,17	3,17	3,18
		M_2-Te_1 (Å)	* M_2-Te_3 (Å)	M_2-2Te_1 (Å)	M_2-2Te_2 (Å)	M_2-2Te_3 (Å)	d (Å) moyenne
Site M_2	Np	3,32	(3,71)	3,19	3,17	3,21	3,21
	Pu	3,29	(3,72)	3,17	3,15	3,21	3,19

* Ces distances M_2-Te_3 sont trop grandes pour que cet atome de tellure fasse partie du polyèdre de coordination de M_2 .

TABLEAU 16

Distances interatomiques dans les sesquitellurures η
de neptunium et de plutonium

Ces distances M-7Te moyennes sont très voisines de celles que nous avons rencontrées dans les ditellurures de transuraniens et s'accordent bien avec une liaison à caractère ionique métal-tellure.

- Discussion de l'existence de η Pu₂Se₃

Dans la série des lanthanides, la forme η des sesquitellurures est connue pour le néodyme, le samarium et le gadolinium.

Il est intéressant de souligner l'existence du sesquitellure η de samarium alors que ce type cristallin n'existe apparemment pas pour le sesquisélénure.

Le tellure étant plus favorable que le sélénium à la formation d'ions divalents, (paragraphe V-4), on peut en déduire que ce n'est pas la tendance à la divalence du samarium qui empêche l'existence du type η Sm₂Se₃, mais le facteur stérique : le rayon cristallin de Sm³⁺ est trop grand pour que cette forme cristalline puisse apparaître. Or le rayon cristallin de Pu³⁺ est supérieur à celui de Sm³⁺. Ces observations conjuguées semblent rendre improbable l'existence de η Pu₂Se₃.

VI.4.4. Sesquichalcogénures γ

Les sesquichalcogénures γ de lanthanides et d'actinides cristallisent dans une maille cubique centrée de groupe spatial $I\bar{4}3d$. La structure cristalline établie par Zachariasen sur $\gamma\text{Ce}_2\text{S}_3$ /119/ est du type anti- Th_3P_4 .

12 atomes de métal sont situés dans les positions a,
 $(1/4, 3/8, 0)$ $(3/4, 1/8, 0)$

et

16 atomes de non métal sont situés dans les positions c,
 $x, x, x,$ $x + 1/2, 1/2 - x, \bar{x}$
 $x + 1/4, x + 1/4, x + 1/4$ $3/4 + x, 1/4 - x, 3/4 - x$
 La formule correspondant à cette structure est M_3X_4 .

Pour une composition M_2X_3 , la maille ne compte plus que $10,2/3$ atomes de métal et la structure présente des lacunes de métal désordonnées : statistiquement un site sur 9 est alors inoccupé. Le remplissage progressif des sites vacants conduit à un domaine d'homogénéité qui peut s'étendre de la composition $\text{MX}_{1,5}$ (M_2X_3) à la composition $\text{MX}_{1,33}$ (M_3X_4).

Dans les sesquichalcogénures γ , chaque atome de métal est entouré de 8 plus proches anions, qui forment un dodécaèdre triangulaire /36/.

VI.4.4.1. Domaine d'existence et composition des sesquichalcogénures γ de terres rares

La forme stoechiométrique $\gamma\text{M}_2\text{X}_3$ ne se rencontre que dans le début de la série des lanthanides où le domaine d'homogénéité s'étend de M_2X_3 à M_3X_4 .

Lorsqu'on avance vers le milieu de la série, on tend de plus en plus à ne former que des composés proches en composition de M_3X_4 .

- Sesquisulfures

La forme γ des sesquisulfures de terres rares a été identifiée du lanthane au dysprosium /120/.

Du lanthane au samarium la composition de la forme γ s'étend de M_2S_3 à M_3S_4 , mais les paramètres de maille varient peu : par exemple, $a = 8,731 \text{ \AA}$ pour La_2S_3 et $a = 8,730 \text{ \AA}$ pour La_3S_4 /120/.

L'europlum ne forme que Eu_3S_4 . D'après les résultats de mesure de susceptibilité magnétique, ce composé comprend un ion Eu^{2+} , et deux ions Eu^{3+} /120/. La valence 2+ du samarium étant moins stable que celle de l'europlum, Sm forme les deux composés Sm_2S_3 où Sm est trivalent, et Sm_3S_4 où il existe à la fois sous forme d'ions Sm^{2+} et Sm^{3+} . L'apparition d'un ion divalent dans Sm_3S_4 se traduit alors par une augmentation importante du paramètre de maille ($a = 8,556 \text{ \AA}$ pour Sm_3S_4 et $a = 8,448 \text{ \AA}$ pour Sm_2S_3). Dans le cas du gadolinium et du dysprosium la composition de la forme γ n'atteint pas M_2S_3 et reste limitée autour de la composition M_3S_4 (la valence de ces éléments restant 3, quelle que soit la composition du sesquisulfure).

- Sesquiséléniure

Les terres rares forment les sesquiséléniures γ du lanthane au dysprosium. Comme pour les sulfures, au début de la série, du lanthane au samarium la composition de la forme γ s'étend de façon continue de $\text{MSe}_{1,5}$ à $\text{MSe}_{1,33}$ et pour le gadolinium et le dysprosium, elle reste limitée à la composition inférieure à $\text{MSe}_{1,5}$.

Lorsque le sesquiséléniure est stoechiométrique, M_2Se_3 , le gadolinium prend alors la forme η et le dysprosium les formes η et ϵ (type Sc_2S_3).

L'europlum ne possède pas de sesquiséléniure, et dans le cas du samarium le passage de Sm_2Se_3 à Sm_3Se_4 se traduit par l'apparition d'un ion divalent. On n'observe pas de différence significative des paramètres de maille lorsqu'on passe d'un composé $\gamma\text{M}_2\text{Se}_3$ à M_3Se_4 sauf dans le cas du samarium où l'on obtient pour Sm_3Se_4 (qui comprend un ion Sm^{2+}) un paramètre nettement supérieur à celui de Sm_2Se_3 /121/.

- Sesquitellurures

Le domaine d'existence de la forme γ dans les sesquitellurures de terres rares est plus limité que dans les sulfures et séléniures puisqu'on ne connaît cette structure que du lanthane au samarium /120/. Pour les trois premiers éléments, La, Ce, Pr, la composition varie de M_2Te_3 à M_3Te_4 tandis que pour Nd et Sm elle est voisine de M_3Te_4 . Les formes stoechiométriques de ces deux derniers éléments possèdent le type η .

Comme pour les sulfures et séléniures γ , à l'exception du samarium /122/ dans les sesquitellurures, on n'observe pas de variation notable des paramètres de maille lorsqu'on passe de M_2Te_3 à M_3Te_4 .

- Discussion de la similitude des paramètres de maille des sesquichalcogénures γ de terres rares de compositions M_2X_3 et M_3X_4

Les sesquichalcogénures de terres rares de composition M_2X_3 sont pratiquement isolants tandis que ceux qui possèdent une composition M_3X_4 ont des conductibilités électriques élevées de type semi-métallique /122,121,102/. Le passage de M_2X_3 à M_3X_4 , lorsqu'il ne s'accompagne pas d'une apparition d'ion divalent, ne modifie pas la distance terre rare chalcogène puisqu'on n'observe pas de variation du paramètre de maille.

L'augmentation du rayon cristallin de la terre rare lorsqu'on passe d'une liaison ionique à une liaison métallo-covalente semble donc être compensée exactement par la diminution correspondante du rayon ionique de l'élément chalcogène.

D'autre part, la structure γ M_2X_3 étant lacunaire, les petits ions M^{3+} peuvent entrer dans les sites vacants, et il n'y a pas de dilatation de la maille consécutive au remplissage des lacunes.

L'addition de ces deux effets explique qu'il n'y ait pas de différence notable de paramètres de maille des sesquichalcogénures de lanthanides pour les compositions M_2X_3 et M_3X_4 .

VI.4.4.2. Sesquichalcogénures γ des éléments transuraniens

- Paramètres de maille et distances interatomiques .

Du neptunium au curium, les sesquichalcogénures γ existent pour tous les éléments transuraniens à l'exception du sesquitellure de curium que nous n'avons pas décelé dans l'étude du système curium-tellure.

A la différence des composés analogues des lanthanides, les sesquichalcogénures de transuraniens présentent des variations importantes de leurs paramètres de maille selon les méthodes et températures correspondantes de préparation. Les travaux de Allbutt et Junkison /53/ ont montré que dans le cas des sesquisulfures et sesquiséléniures γ de plutonium, les domaines de composition s'étendaient jusqu'aux limites extrêmes M_2X_3 - M_3X_4 et que les paramètres de maille suivaient une variation pratiquement linéaire en fonction de la teneur en élément chalcogène.

Pour les autres sesquichalcogénures γ de transuraniens, on ne connaît pas de façon précise l'étendue du domaine d'homogénéité, mais les différences importantes de paramètres de maille que l'on observe sur un composé déterminé montrent que les domaines de composition sont importants. Vraisemblablement γM_2X_3 en équilibre avec le monochalcogénure MX , possède une composition voisine de M_3X_4 , tandis qu'obtenu par dissociation d'un chalcogénure supérieur, il est d'autant plus proche de la stoechiométrie 2-3 que la température de dissociation a été basse.

Nous avons rassemblé dans le tableau 17 les valeurs des paramètres de maille des sesquichalcogénures γ en précisant les conditions d'obtention des échantillons correspondants.

Les distances interatomiques métal-chalcogène figurent dans le tableau 18. Elles ont été déterminées en prenant $x = 1/12$ comme paramètre de position atomique /119/.

Les distances observées sont en bon accord avec les distances calculées pour une coordinence 8 (coefficient de correction de coordinence = $0,08 \text{ \AA} /101/$) en utilisant le rayon ionique des cations trivalents.

	Np	Pu	Am	Cm
Sulfures	8,440 (NpS) /35/	8,415 (PuS) /35/ 8,455 1200° /35/	8,434 (AmS 650°C) /110/ 8,445 (AmO ₂ +H ₂ S)	8,452 700°C /98/ 8,44 1100°C /46/
Séléniures	8,805 (NpSe 1320°C)/123/ 8,824 859°C /79/ 8,822 1050°C " 8,826 1000°C /51/	8,768 (PuSe 1300°C)/53/ 8,796 1400°C /35/ 8,787 > 1400°C /35/ 8,802 700°C /53/	8,799 (AmSe 110°C)/123/ 8,782 1100°C /54/ 8,781 1200°C /124/	8,782 700°C /98/ 8,788 1000°C/98/
Tellurures	9,388 (NpTe 1290°C)/123/ 9,413 800°C /99/ 9,405 1000°C "	9,366 900°C/106/ 9,355 100°C /53/ 9,355 1200°C /106/	9,404 (AmTe 1200°C)/123/ 9,382 900°C /100/ 9,409 100°C " 9,420 1100°C "	

TABLEAU 17

Paramètres de maille des sesquichalcogénures γ
de transuraniens

Comme dans le cas des dichalcogénures, l'écart entre les valeurs observées et calculées s'accroît lorsque l'électronégativité de l'élément chalcogène diminue.

- Différence de comportement entre sesquichalcogénures γ de transuraniens et de terres rares.

On remarque d'après les données du tableau 17 que les paramètres de maille des composés M_3X_4 sont inférieurs à ceux des composés M_2X_3 dans le cas du neptunium, du plutonium et du sulfure d'américium.

L'augmentation du caractère métallicovalent des liaisons correspondant au passage de M_2X_3 à M_3X_4 se traduit par une diminution du paramètre de maille dans les sesquichalcogénures γ des éléments 5f, phénomène que l'on n'observe pas avec les éléments 4f.

Cette différence de comportement entre électrons 4f et 5f paraît due à une délocalisation des électrons 5f dans les composés M_3X_4 plus forte que dans les composés M_2X_3 .

Les distances M-M étant plus courtes pour les compositions M_3X_4 que pour les compositions M_2X_3 , tableau 18, cette délocalisation se produit vraisemblablement par un recouvrement entre orbitales f et d de cations plus proches voisins.

L'américium dans les sesquiséléniures et sesquitellurures semble se comporter différemment : Am_3Se_4 en équilibre avec AmSe possède un paramètre de maille supérieur à celui de γAm_2Se_3 obtenu par dissociation de $AmSe_{2-x}$ et Am_3Te_4 en équilibre avec AmTe a un paramètre de maille compris entre les limites de ceux que l'on a obtenu par dissociation de ηAm_2Te_3 à différentes températures.

L'interprétation de l'évolution des paramètres de maille de ces composés paraît difficile tant que l'on n'en connaît pas la composition avec précision.

	S		Se		Te	
	M-X obs.	D M-M calc. obs.	M-X obs.	D M-M calc. obs.	M-X obs.	D M-M calc. obs.
Np	2,920	2,93 3,941	3,046	3,07 4,112	3,248	3,29 4,384
			3,052	4,12	3,257	4,396
Pu	2,911	2,92 3,929	3,033	3,06 4,09		3,28
	2,926	3,950	3,045	4,11	3,241	4,374
Am	2,918	2,91 3,938	3,044	3,05 4,109	3,253	3,27 4,392
	2,922	3,944	3,038	4,10	3,246	4,381
Cm					3,259	4,399
	2,92	2,90 3,946	3,038	3,04 4,101		
			3,041	4,10		

TABLEAU 18

Distances interatomiques dans les sesquichalcogénures γ de transuraniens (Å)

VI.5 - COMPARAISON DES CHALCOGENURES DES ELEMENTS TRANSURANIENS ET DE TERRES RARES

Tous les chalcogénures de transuraniens trivalents que nous avons caractérisés, du neptunium au curium, s'apparentent parfaitement aux chalcogénures de terres rares tant par la composition des produits formés que par leur structure cristalline ou la valence du cation.

Dans les séléniures, comme dans les sulfures, le neptunium a un comportement intermédiaire entre uranium et plutonium et présente des composés isostructuraux de ceux de l'uranium où il est tétravalent, des composés isostructuraux de ceux des terres rares où il est trivalent et des composés mixtes où il présente à la fois les valences 3+ et 4+. Avec le tellure, sa valence 3+ devenant la plus stable, le neptunium se comporte alors comme les transuraniens suivants et ne forme que des composés de type terre rare.

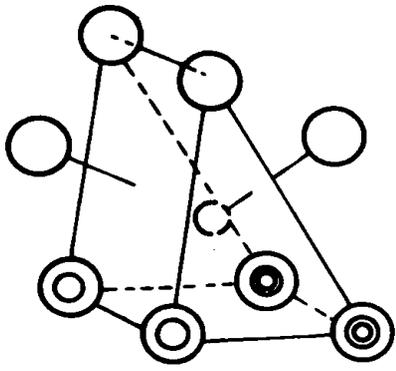
VI.5.1. Examen des polyèdres de coordination

Nous avons réuni sur une même figure (figure 21) les environnements des cations que l'on rencontre dans les chalcogénures de transuraniens.

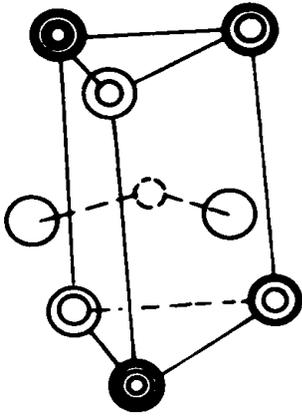
Les polyèdres de coordination dérivent d'un prisme droit, à l'exception des sesquichalcogénures γ et des monochalcogénures. Quand la figure de base est un prisme, les différentes géométries observées ne se différencient que par une variation du nombre d'atomes coordonnés situés dans un plan équatorial du prisme. La face du prisme notée 1 sur la figure 21, est un carré dans le cas des dichalcogénures et des tritellures, et elle s'allonge en rectangle dans les formes α et η des sesquichalcogénures.

Ces figures sont déformées dans les deux sites cationiques des composés de type M_3X_5 .

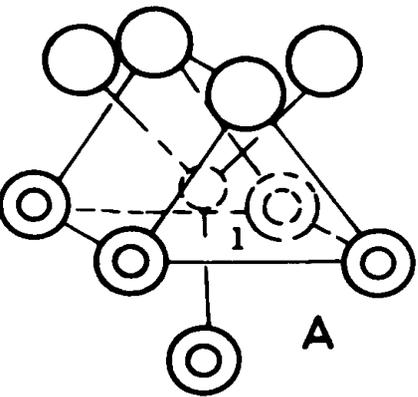
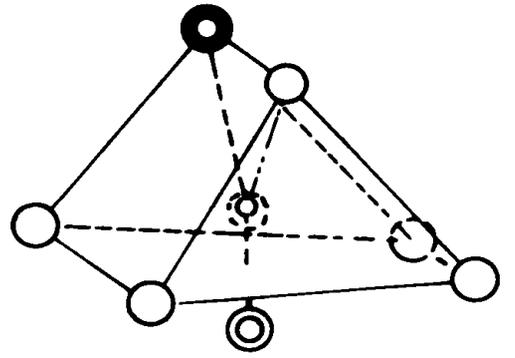
On passe de la coordinence 9 dans les dichalcogénures, aux coordinences 7 et 8 dans les sesquisulfures α , et 7 dans les sesquichalcogénures η . Les environnements des cations dans les formes α et η sont tout à fait semblables et ne se différencient que par un atome de Se ou Te autour du site M_2 des sesquichalcogénures η qui se trouve à une distance trop grande pour faire partie du polyèdre de coordination.



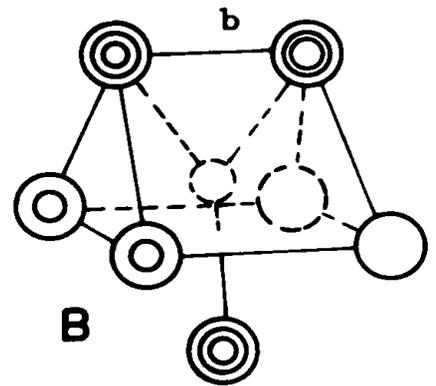
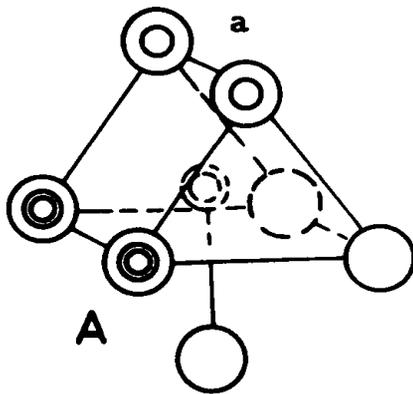
MX_3 ($X = S, Se$)



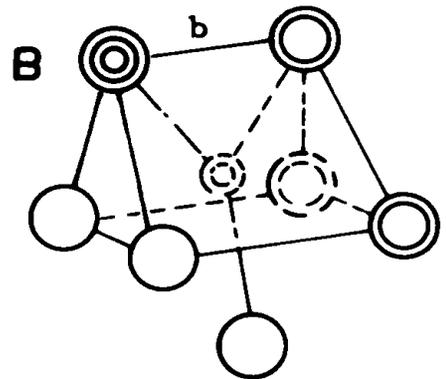
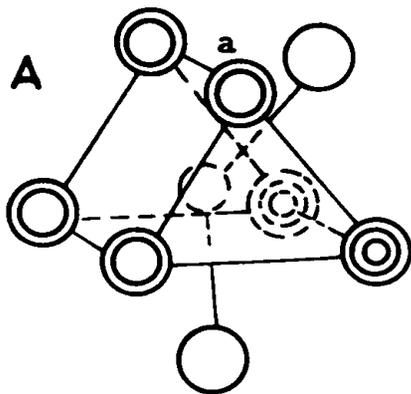
M_3X_5



MX_2
 MTe_3



ηM_2X_3



αM_2S_3

FIGURE 21 - Environnement des cations dans les chalcogénures de transuraniens.

L'arête "a" des prismes notés A sur la figure 21, est constituée par un côté de la maille cristalline du composé correspondant. On remarque d'après les données du tableau 19 que la longueur de cette arête varie peu d'un composé à l'autre dans le cas des tellures alors qu'elle est sensiblement plus grande dans les sesquisulfures α que dans les disulfures.

Les longueurs des arêtes "a" des prismes A dans les sulfures et diséléniures de transuraniens sont supérieures à la distance entre deux ions S^{\ominus} ($R S^{\ominus} = 1,84 \text{ \AA}$) ou Se^{\ominus} ($R Se^{\ominus} = 1,98 \text{ \AA}$) et dans les tellures elle est du même ordre de grandeur que la distance séparant deux ions Te^{\ominus} dont le rayon serait de $2,2 \text{ \AA}$. Les liaisons dans les prismes A, paraissent donc ioniques.

Les longueurs des arêtes "b" des prismes notés B sur la figure 21, sont inférieures à celles des arêtes "a" des prismes A. Elles sont voisines de $3,10 \text{ \AA}$ dans les sulfures α et de $3,61 \text{ \AA}$ dans les sesquitellures η de transuraniens. Ces valeurs sont inférieures à des distances entre ions S^{\ominus} ou Te^{\ominus} libres, ce qui traduit l'existence d'un caractère covalent dans les liaisons des prismes B.

Nous avons signalé, lors de l'examen des structures des tellures de transuraniens, l'existence d'un caractère covalent des liaisons en remarquant que les distances cation-tellure observées étaient sensiblement inférieures aux distances calculées pour une liaison ionique.

Par contre dans les sesquisulfures α , les distances soufre-cation s'accordent bien avec un modèle de liaison ionique alors que la distance entre les ions soufre S_2 et S_3 autour du site M_2 (prisme B) est nettement inférieure à la distance entre deux ions soufre libres. Le caractère covalent des liaisons métal-soufre est alors probablement marqué par la compensation entre la diminution du rayon cristallin de l'anion et l'augmentation du rayon cristallin du cation quand on passe d'une liaison ionique à une liaison covalente.

	MTe_3 a	MTe_2 a	ηM_2Te_3 c	MS_{2-x} a	αM_2S_3 b	MSe_{2-x} a
Np	4,355	4,355	4,369	-	3,98	-
Pu	4,338	4,337	4,339	3,98-3,94	3,97	4,10
Am	4,339	4,338	4,330	3,94	3,98	4,096
Cm	4,34	4,34	4,330	3,93	3,98	4,096

TABLEAU 19
Longueur des arêtes "a" des prismes A
des chalcogénures de transuraniens (Å)

VI.5.2. Différences de comportement entre éléments 4f et 5f dans les chalcogénures

Les chalcogénures de terres rares qui sont isostructuraux avec ceux de transuraniens présentent évidemment les mêmes géométries autour des cations. D'un point de vue structural, les éléments 4f et 5f à partir du plutonium, se comportent donc de façon tout à fait semblable dans leurs chalcogénures, et ce n'est que dans la variation des paramètres de maille lorsqu'on passe d'un élément au suivant que l'on distingue une différence entre les deux séries.

Dans les lanthanides, quelque soit le chalcogénure envisagé, on observe toujours une décroissance monotone des paramètres de maille lorsqu'on avance dans la série, ce qui est une conséquence de la contraction lanthanique. Quelque soit l'élément chalcogène qui lui est associé, la composition et la structure du composé formé, un élément lanthanide conserve donc une orbitale 4f interne qui joue son rôle d'écran vis à vis des électrons de valence comme dans les composés plus ioniques.

Dans les chalcogénures de transuraniens trivalents, nous avons déjà mentionné que pour un type de chalcogénure donné, les paramètres de maille restaient souvent voisins les uns des autres ou même, comme nous le verrons à propos des mono-chalcogénures, qu'il pouvait apparaître un minimum sur les courbes représentant les valeurs des paramètres de maille des chalcogénures en fonction du numéro atomique des éléments transuraniens.

On n'observe donc pas dans ces composés de contraction 5f évidente, et nous interprétons cette différence de comportement entre orbitales 4f et 5f comme une conséquence d'une délocalisation partielle des électrons 5f que nous avons déjà soulignée pour les sesquichalcogénures γ . La délocalisation 5f varie suivant l'élément transuranien considéré, et pour un élément transuranien donné, elle varie selon l'élément chalcogène qui lui est associé, la composition et la structure du composé dans lequel il figure.

Nous nous proposons d'estimer le degré de délocalisation des électrons 5f dans les chalcogénures et quelques autres composés de transuraniens, par une comparaison entre les volumes molaires de ces composés et ceux de leur homologues des terres rares.

VII - PROPOSITION D'UNE ECHELLE DE DELOCALISATION DES ELECTRONS 5f DANS LES CHALCOGENURES DE TRANSURANIENS

VII . 1 INTRODUCTION DES COEFFICIENTS DE DELOCALISATION Δ

Lorsque les électrons 5f sont bien localisés, c'est à dire lorsque les composés dans lesquels entre l'actinide sont fortement ioniques (les trifluorures par exemple), les rayons ioniques des actinides sont respectivement plus grands que les rayons ioniques des terres rares isoélectroniques /fig.2/.

Par contre, dans les métaux purs, où les électrons 5f peuvent être délocalisés, les rayons métalliques des actinides du thorium au berkélium sont inférieurs à ceux des terres rares correspondantes (figure 3).

Dans les composés dont les liaisons présentent un caractère intermédiaire entre le caractère ionique et le caractère covalent (c'est le cas le plus courant), les rayons cristallins des actinides ou les paramètres de maille de ces composés d'actinides, sont soit plus grands, soit plus petits que ceux des composés similaires de terres rares, selon que les liaisons sont plus ou moins ioniques.

Nous considérons que la diminution des paramètres de maille des composés d'actinides, liée à la diminution du caractère ionique des liaisons, provient d'une délocalisation des orbitales 5f qui provoque une diminution de l'effet d'écran et donc une contraction du rayon cristallin et du paramètre de maille.

Nous nous proposons, pour chaque composé d'actinide étudié, de déterminer un volume molaire de maille théorique (V_c) qui correspondrait à un composé dans lequel les électrons 5f seraient parfaitement localisés.

$$\text{La différence relative } \Delta = \frac{V_c \text{ théorique} - V \text{ observé}}{V_c \text{ théorique}}$$

ramené à un atome d'actinide, reflète directement le degré de délocalisation des électrons 5f de l'ion actinide dans ce composé. Nous appellerons les coefficients Δ ainsi définis, coefficients de délocalisation des électrons 5f.

VII . 2 DETERMINATION DU VOLUME MOLAIRE THEORIQUE ET CALCUL DES COEFFICIENTS Δ

VII.2.1. Détermination du volume molaire théorique

Les trifluorures d'actinides et de lanthanides sont des composés suffisamment ioniques pour qu'on puisse considérer que les électrons 4f et 5f y sont parfaitement localisés. La différence de volume molaire entre deux fluorures de mêmes structures cristallines est donc due seulement à une différence entre les rayons ioniques des deux cations correspondants.

Dans des séries de composés isostructuraux d'actinides et de lanthanides, nous supposons que si les électrons 5f étaient aussi bien localisés que les électrons 4f, la différence de volume molaire entre deux composés d'éléments 4f et 5f isoélectroniques, devrait être en valeur relative, la même qu'entre leurs trifluorures.

Cette assimilation nécessite un certain nombre d'approximations :

- considérer que les changements de coordination par rapport à la coordinence 9 des fluorures, sont sans influence sur les différences de volume ;
- négliger les variations possibles de rayon des anions selon la nature des liaisons ;
- considérer que les accidents de quart de couche, demi couche et trois quarts de couche /26/, (dus à des effets de champ cristallin /28/ ou de répulsion interélectronique /30/) ont des effets du même ordre de grandeur sur les volumes molaires dans les deux séries, bien que pour les éléments 5f le champ cristallin soit plus important et la répulsion interélectronique plus faible /12/.

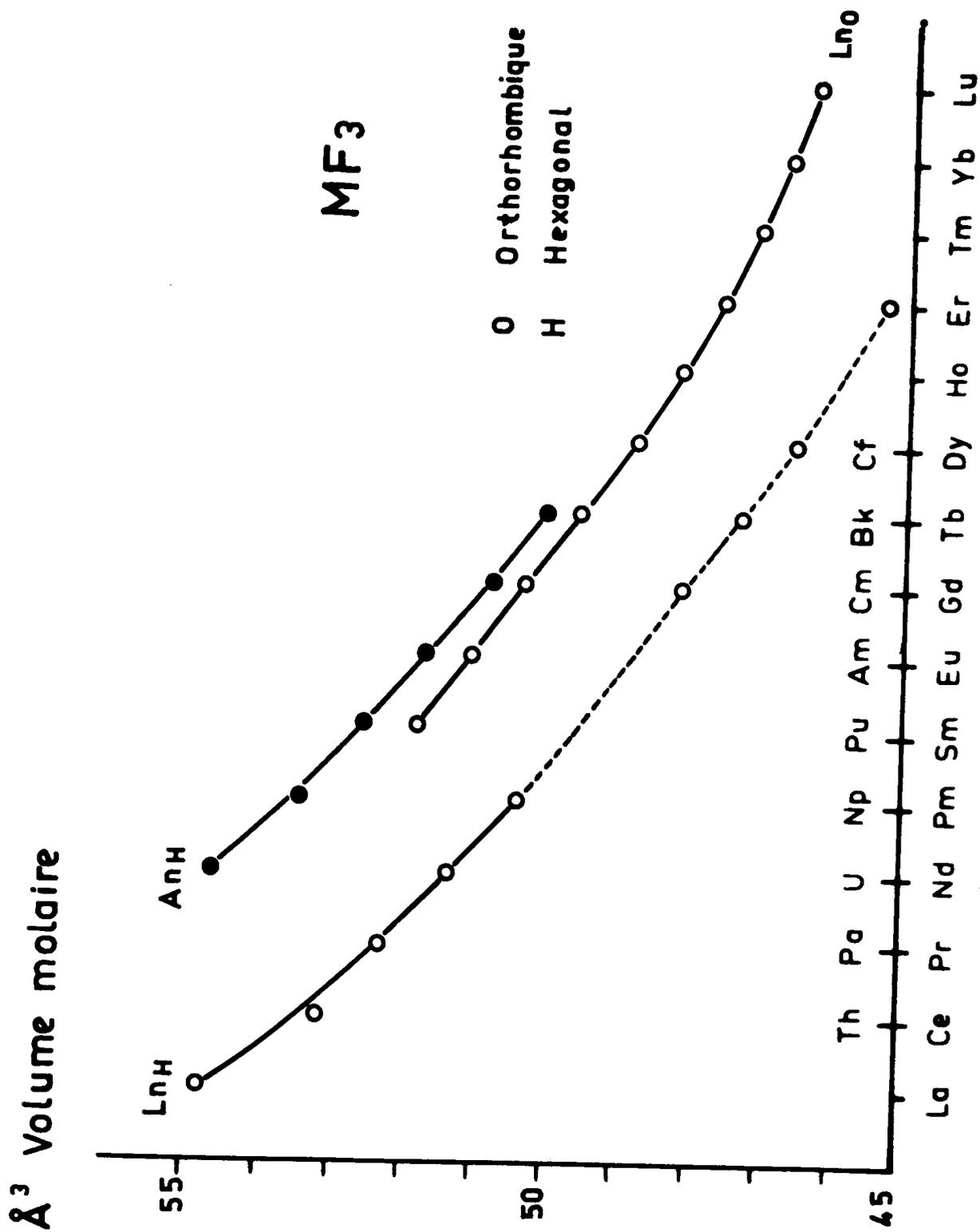


FIGURE 22

Volumes molaires des trifluorures des éléments 4f et 5f.

Dans les fluorures de lanthanides, on observe un changement de structure cristalline au niveau du samarium /125/. Du lanthane au prométhéum, la structure est hexagonale et à partir du samarium elle est orthorhombique.

Les trifluorures des éléments 5f de l'uranium au berkélium présentent la structure hexagonale des premières terres rares /4/.

Afin de disposer de deux séries isostructurales, nous avons tracé la courbe qui serait représentative des volumes molaires des trifluorures de terres rares, à partir du samarium, si la structure hexagonale était conservée (figure 22). Nous avons construit cette courbe de la façon suivante : le point correspondant au samarium dans la structure hexagonale est extrapolé linéairement à partir des points représentatifs de Pr, Nd et Pm. Nous effectuons ensuite une translation de la courbe représentant la variation des volumes molaires orthorhombiques jusqu'au point correspondant au samarium hexagonal hypothétique. Ceci fournit la courbe notée LnH.

A partir de cette courbe, nous calculons les différences de volume molaire entre fluorures d'éléments isoélectroniques (par exemple U^{3+} et Nd^{3+}) que nous exprimons en % par rapport au volume du fluorure de la terre rare.

Les différences en valeur relative, entre les volumes molaires des fluorures de l'actinide et de la terre rare qui lui correspond dans la classification périodique, sont rassemblées dans le tableau 20.

Différence de volume $\Delta V\%$ entre les trifluorures d'actinides et de lanthanides			
			Am - Eu 5,940
U - Nd	6,484		Cm - Gd 5,420
Np - Pm	6,050		Bk - Tb 5,701
Pu - Sm	5,867		Cf - Dy 5,862

TABLEAU 20

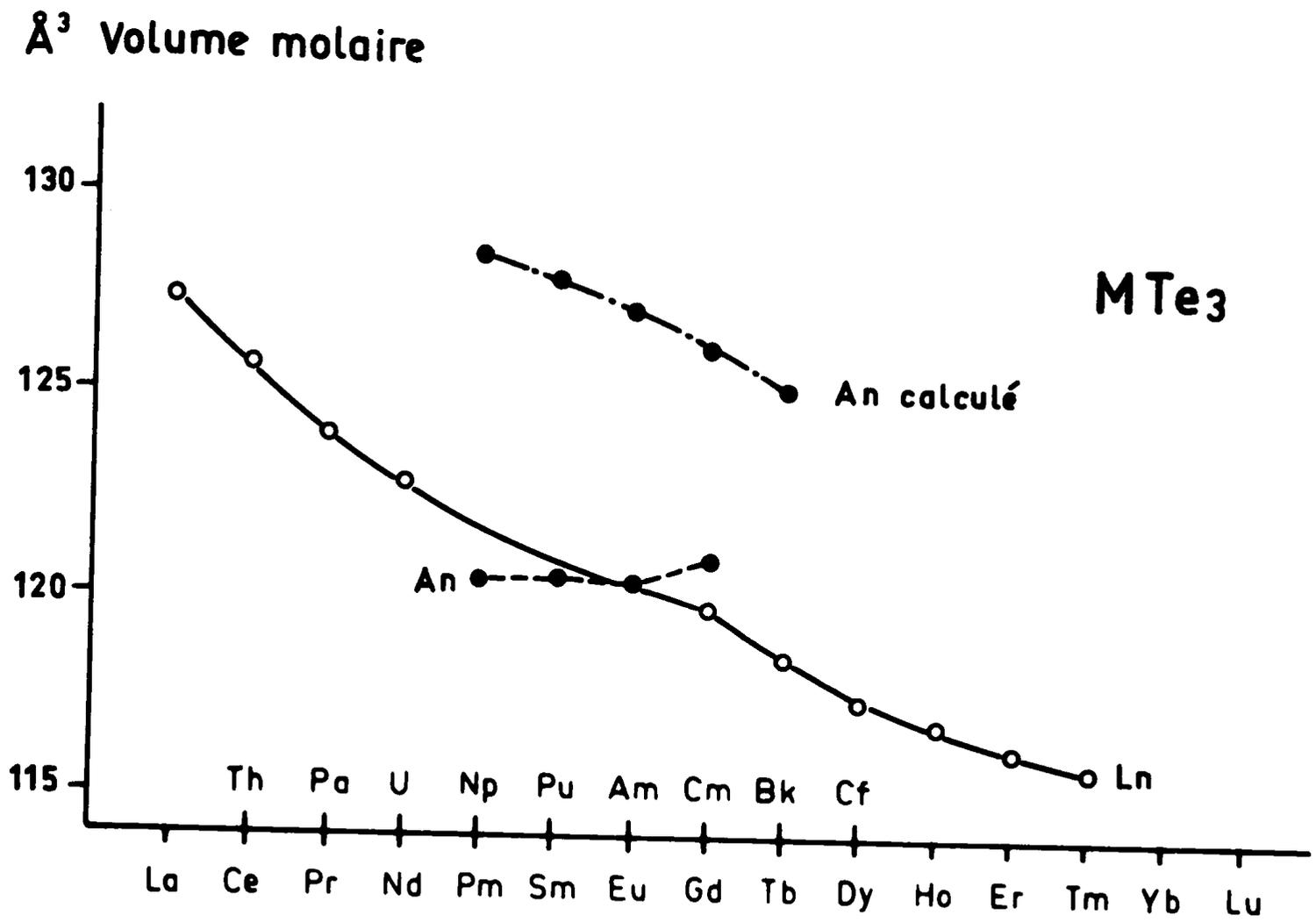


FIGURE 23

Volumes molaires expérimentaux des tritellurures des éléments 4f (Ln) et 5f (An). Volumes molaires calculés des éléments 5f (An calculé).

Nous avons utilisé ces valeurs pour calculer les volumes molaires des autres composés d'éléments 5f.

VII.2.2. Exemple de calcul des coefficients Δ dans le cas des tritellures

Nous détaillons à titre d'exemple le cas des tritellures (figure 23).

Le volume molaire de $GdTe_3$ est de $119,68 \text{ \AA}^3 / 104/$.

Si le curium dans son tritellure avait des électrons 5f aussi bien localisés que les électrons 4f du gadolinium, la différence de volume molaire entre ces deux tellures serait de $119,68 \times 0,0542 = 6,49 \text{ \AA}^3$, ce qui correspond à un volume théorique pour $CmTe_3$ de $126,17 \text{ \AA}^3$. Nous procédons de la même manière pour les autres actinides.

Les résultats ainsi obtenus, rassemblés dans le tableau 21, permettent de tracer la courbe "An calculé" représentée sur la figure 23 puis de calculer les coefficients Δ correspondants.

	Pm - Np		Sm - Pu		Eu - Am		Gd - Cm		Tb - Ek
Volume molaire observé \AA^3	(121,15)	120,43	120,8	120,44	(120,0)	120,35	119,68	120,92	118,51
Ecart de volume calculé \AA^3	7,33		7,09		7,13		6,49		6,76
Volume théorique \AA^3	128,48		127,89		127,13		126,17		125,2
$\Delta = (V_{An \text{ calc.}} - V_{An \text{ obs.}}) / V_{An \text{ calc.}}$	6,3		5,8		5,3		4,2		

TABLEAU 21

Etapes de calcul des coefficients de délocalisation Δ
des tritellures de transuraniens

Les volumes molaires des tritellures de prométhéum, et d'euro-
pium ont été obtenus par interpolation puisque ces composés ne sont pas connus.

VII.3 . COEFFICIENTS DE DELOCALISATION Δ OBTENUS POUR LES COMPOSES ENVISAGES

Afin de comparer la délocalisation des électrons 5f dans divers composés d'actinides, nous avons représenté les volumes molaires calculés par la méthode précédemment décrite pour un certain nombre de séries isotopes 4f et 5f, et calculé les coefficients de délocalisation Δ correspondants.

Nous avons joint aux chalcogénures des éléments transuraniens, d'autres composés à caractère à priori plus ioniques et respectivement isostructuraux dans un large domaine dans les séries 4f et 5f (sesquioxides cubiques, oxysulfures, oxychlorures) pour tester les coefficients Δ .

Nous avons étudié :

- les tritellurures (figure 23) /104/
- les sesquisulfures α (figure 24) /68/
- les sesquichalcogénures γ (figure 26)/120/
- les dichalcogénures (figure 27) /76, 85, 88/
- les sesquioxides cubiques (figure 29)/125, 4/
- les oxysulfures M_2O_2S (figure 28) /126, 35, 98, 127/
- les oxychlorures $MOCl$ (figure 30) /125, 4/
- les sesquitellurures η (figure 25)

Les valeurs des paramètres de maille que nous n'avons pas citées dans ce mémoire, et que nous avons utilisées pour calculer les volumes molaires, proviennent des références indiquées ci-dessus pour les différents types de composés.

Les valeurs des coefficients Δ obtenues sont groupées dans le tableau 22.

	$M_2O_3-\epsilon$	$M_2O_2 \cdot S$	MOCl	αM_2S_3	γM_2S_3	γM_2Se_3	γM_2Te_3	MTe_3	MTe_2-x	MTe_2	MSe_2-x	MS_2-x	ηM_2Te_3
Np	-	3,3	-	6,55	7,2	5,5	5,1	6,3	6,6	7,05	-	-	4,5
Pu	2,7	3,1-3,5	3,7	5,51	5,3	4,9	-	5,8	6,3	5,3	3,0	5,5	3,9
Am	1,3	1,8	2,7	3,78	4,8	4,4	-	5,3	5,4	4,6	1,9	5,8	4
Cm	0,12	0,24	-	1,5	2,9	2,8	-	4,2	4,9	5,3	-	5,1	3,8
Bk	1,13	-	2,6	-	1,7	-	-	-	-	-	-	-	-
Cf	1,14	2,5	2,7	-	2,2	-	-	-	-	-	-	-	-

TABLEAU 22

Coefficients Δ des composés d'actinides étudiés

\AA^3 Volume molaire

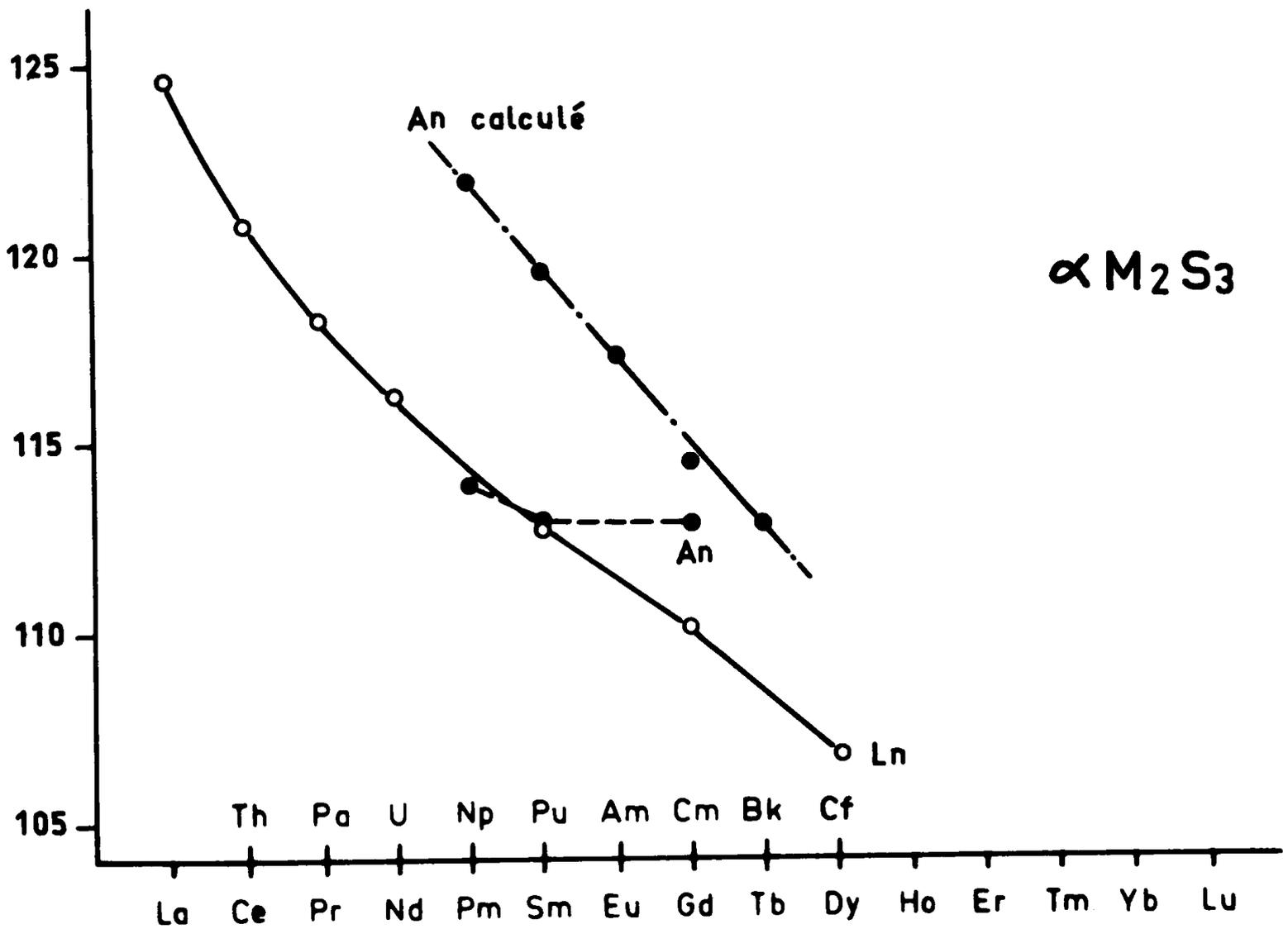


FIGURE 24

Volumes molaires des sesquisulfures α des éléments 4f (Ln) et 5f (An, An calculé).

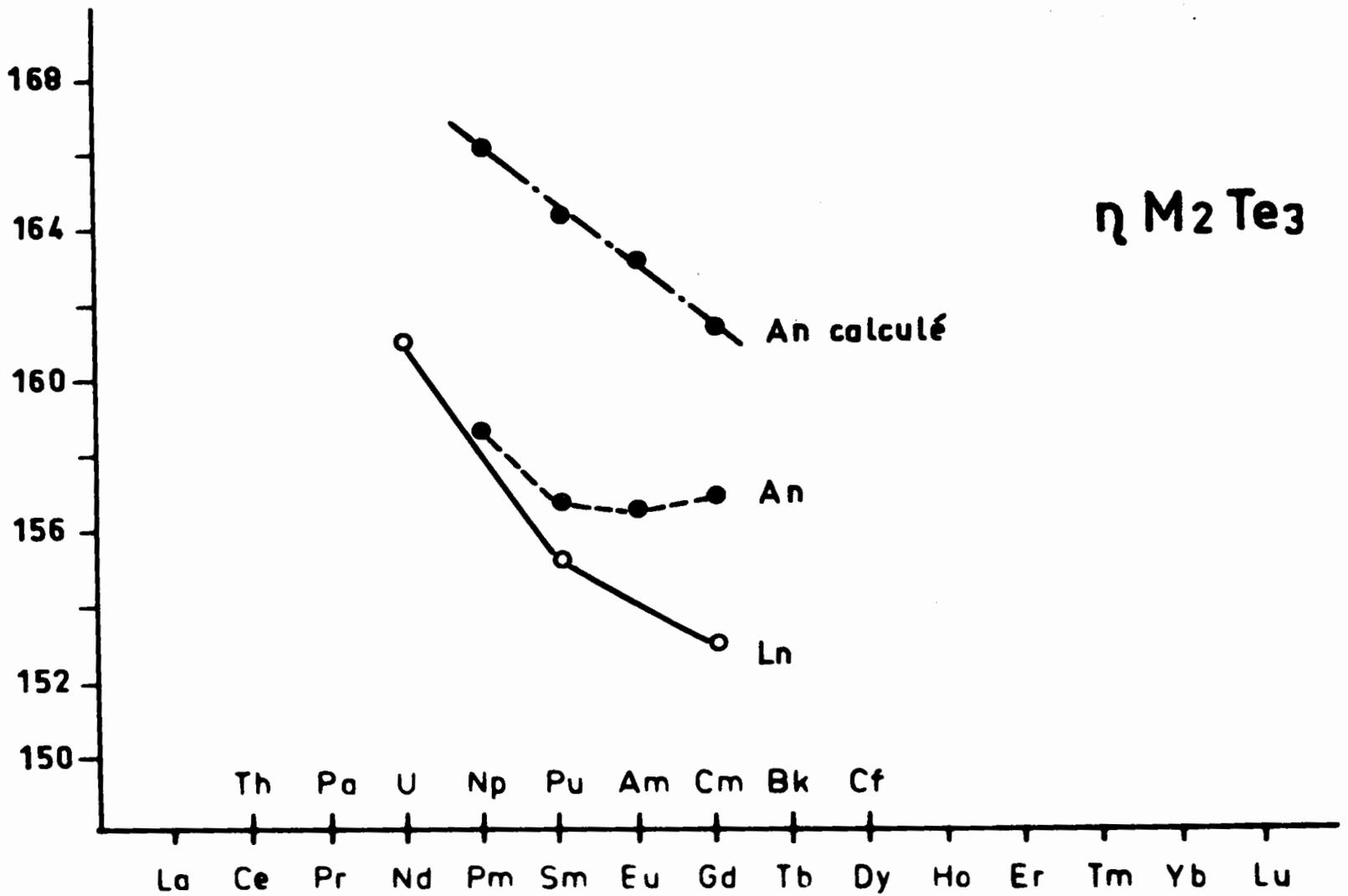
\AA^3 Volume molaire

FIGURE 25

Volumes molaires des sesquidures η des éléments 4f (Ln) et 5f (An, An calculé).

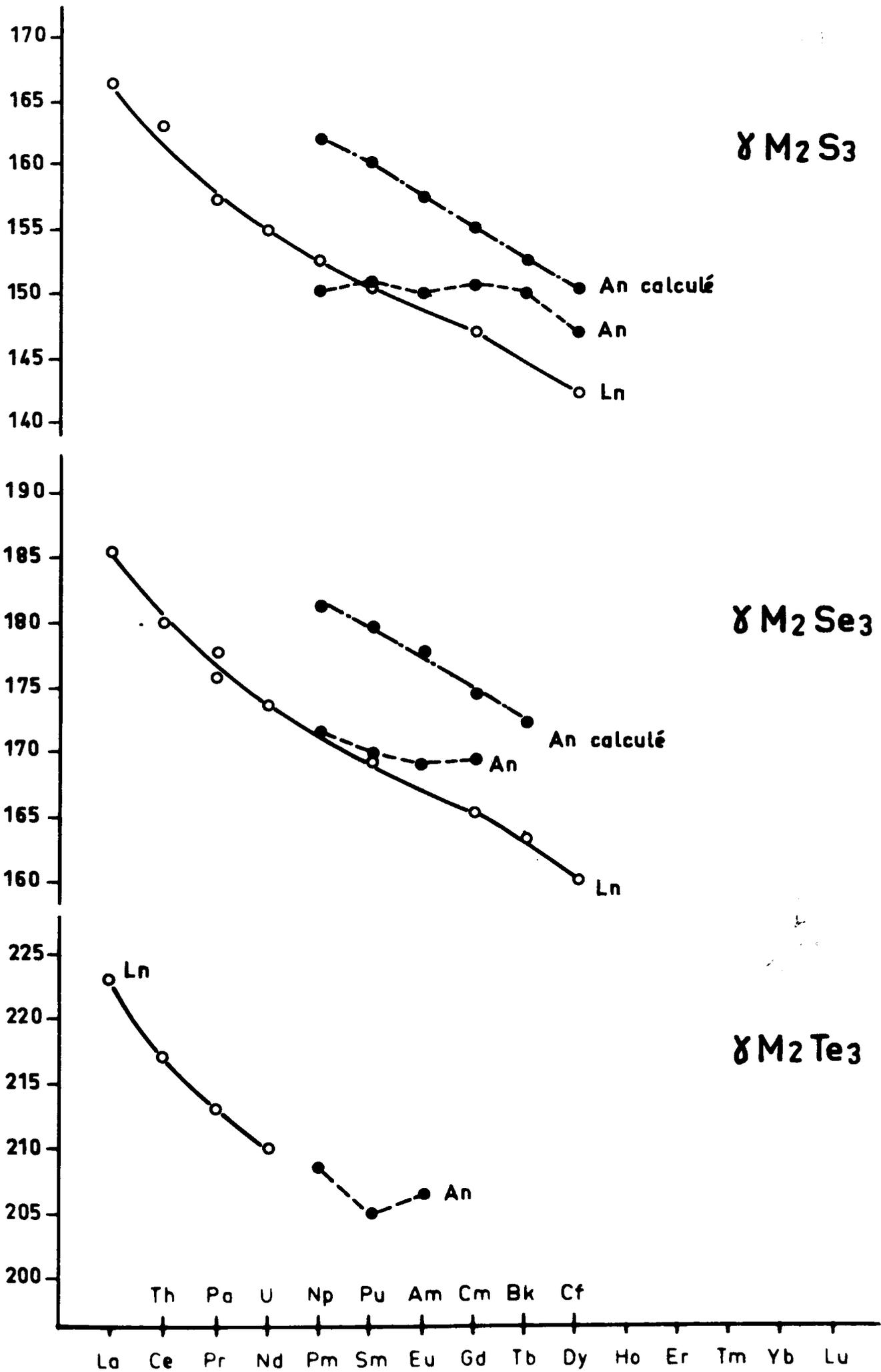
\AA^3 Volume molaire

FIGURE 26 - Volumes molaires des sesquichalcogénures γ des éléments 4f (Ln) et 5f (An, An calculé)

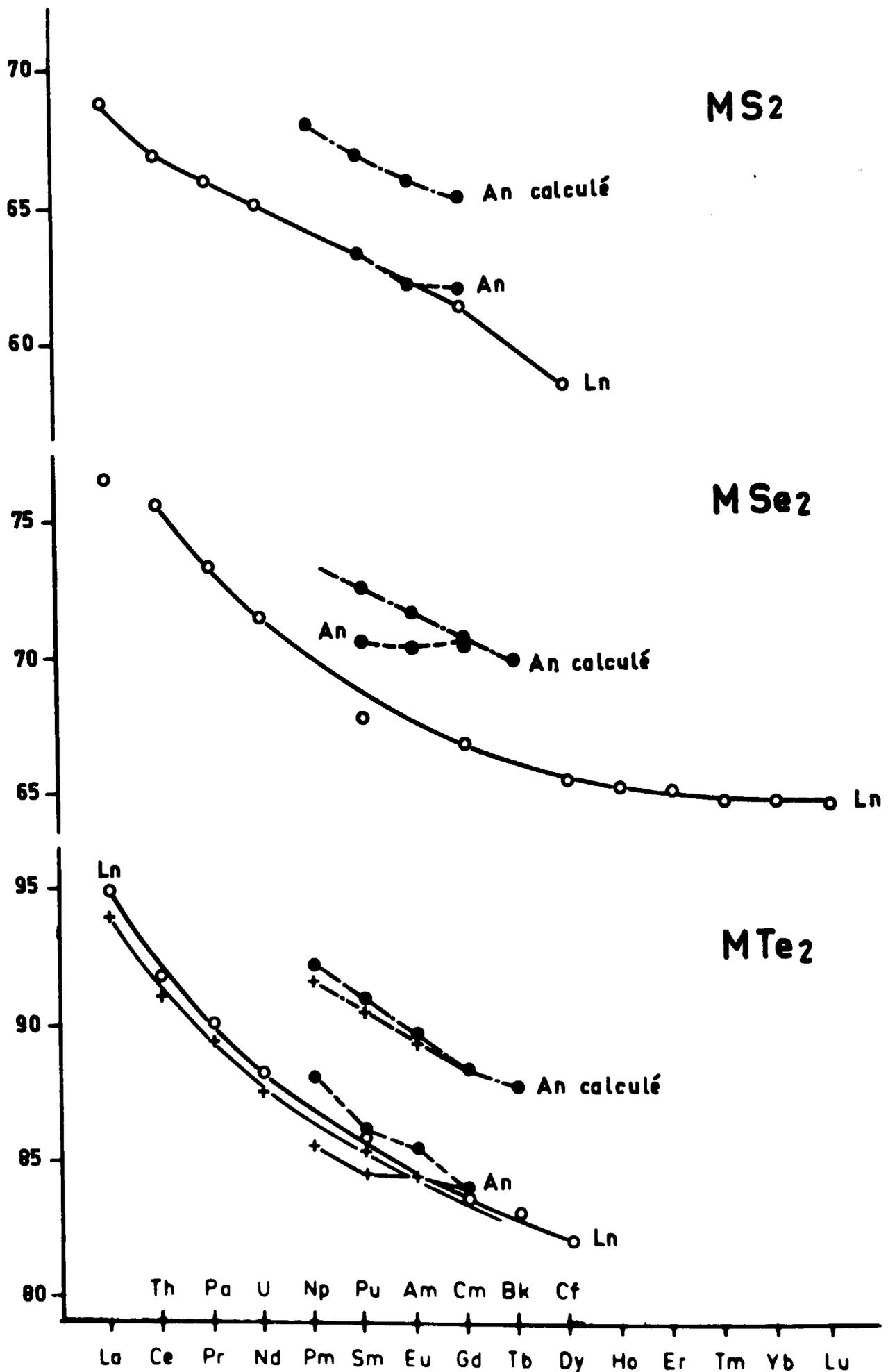
\AA^3 Volume molaire

FIGURE 27 - Volumes molaires des dichalcogénures des éléments 4f (Ln) et 5f (An, An calculé)

\AA^3 Volume molaire

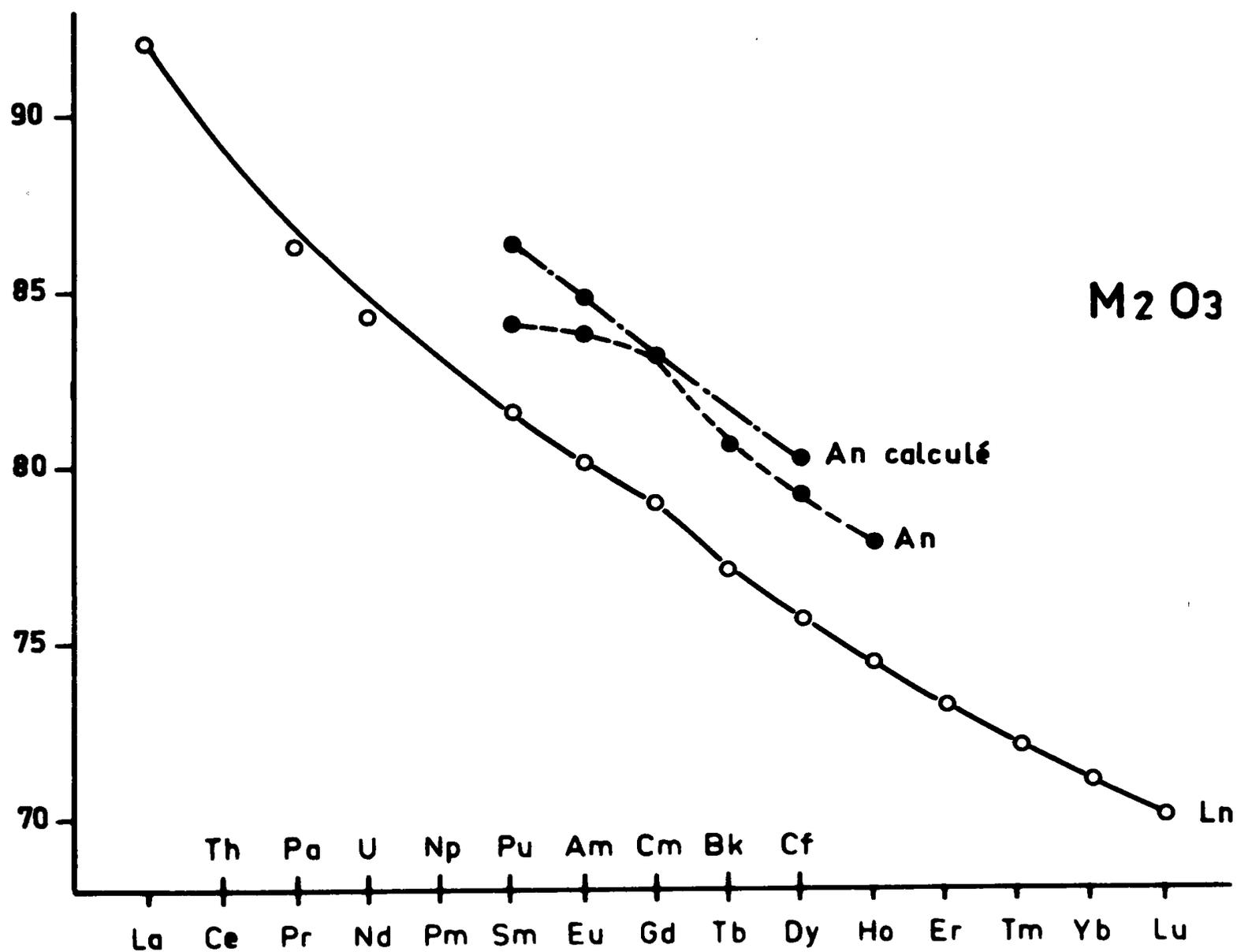


FIGURE 28

Volumes molaires des sesquioxides cubiques des éléments 5f (Ln) et 5f (An, An calculé).

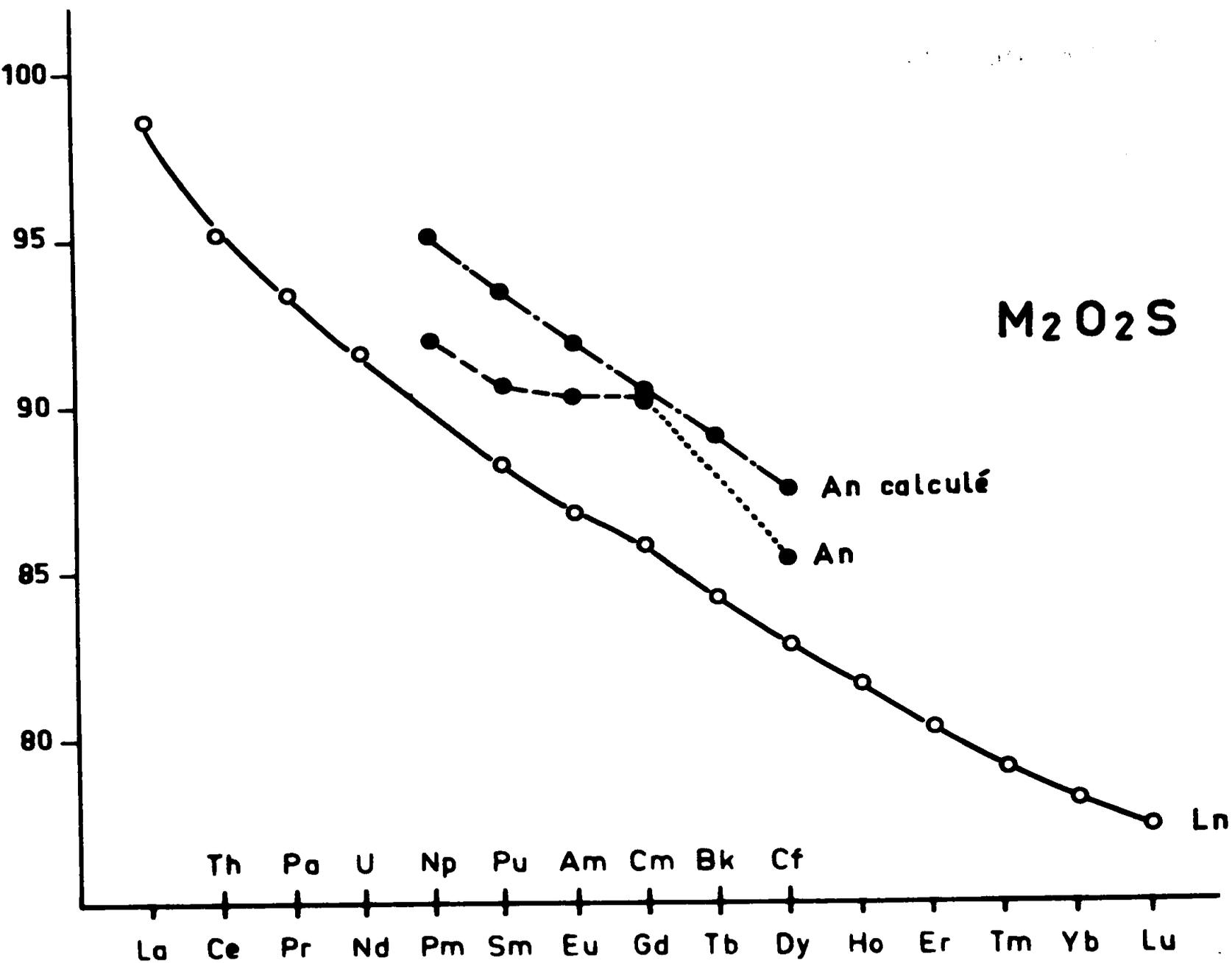
\AA^3 Volume molaire


FIGURE 29

Volumes molaires des oxysulfures des éléments 4f (Ln) et 5f (An, An calculé)

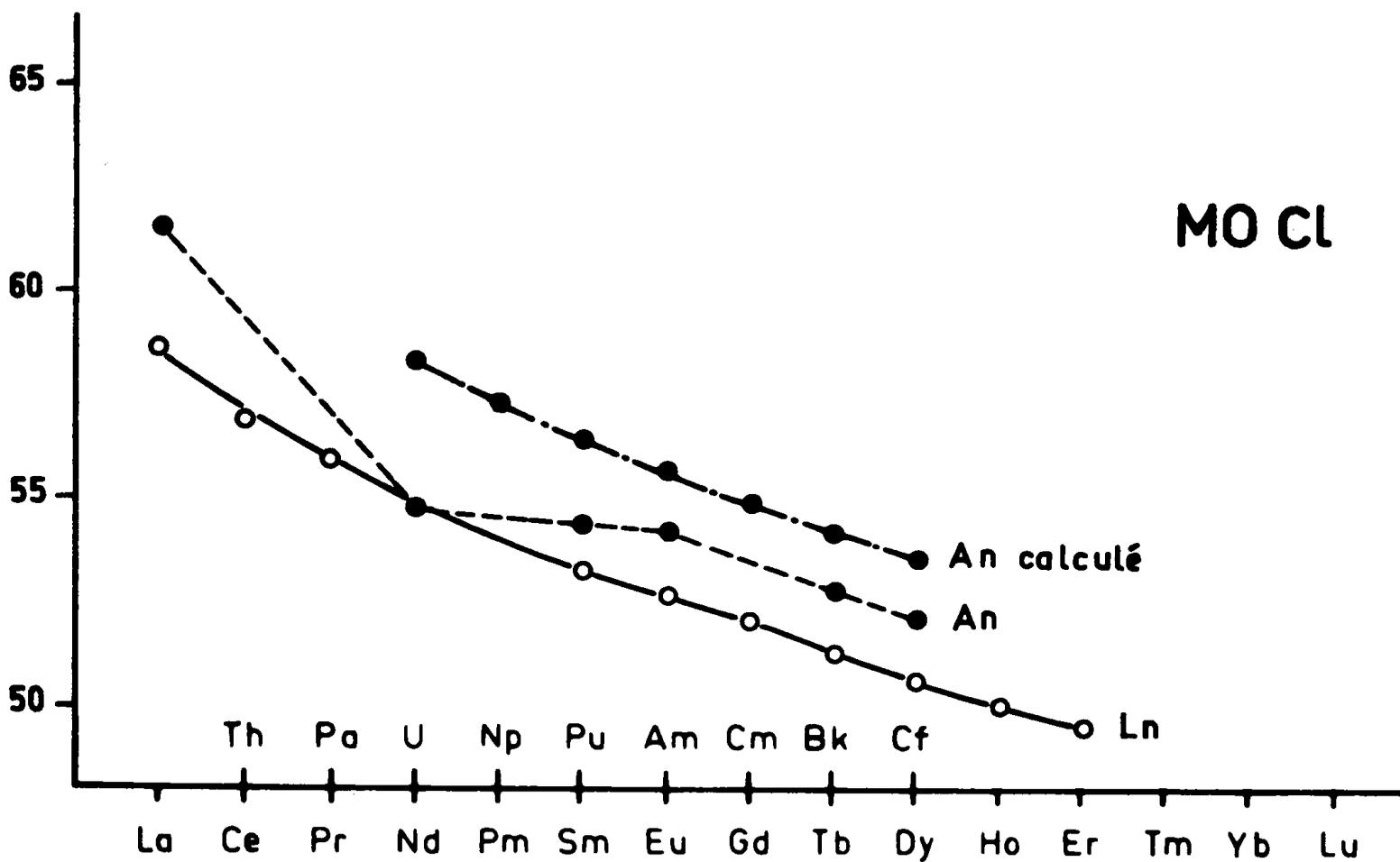
\AA^3 Volume molaire


FIGURE 30

Volumes molaires des oxychlorures des éléments 4f (Ln) et 5f (An, An calculé).

- Discussion des valeurs des coefficients Δ -

Plus la valeur de Δ est élevée, plus les électrons 5f de l'actinide entrant dans le composé considéré sont délocalisés, et donc moins les liaisons sont ioniques.

D'après les résultats connus sur les métaux 5f purs /18,20/ et les composés de type carbures /22/, on pourrait s'attendre à ce que la délocalisation des électrons 5f dans un chalcogénure diminue lorsqu'on avance dans la série des actinides pour un élément non métal donné, et d'autre part, pour un actinide donné, que la délocalisation des électrons 5f diminue lorsqu'augmentent les distances métal-métal.

En fait l'examen des valeurs des coefficients Δ qui figurent dans le tableau 22, montre que la situation est plus complexe. Pour un composé déterminé, on observe bien une diminution des coefficients Δ et donc une augmentation de la localisation des électrons 5f lorsqu'on passe du neptunium au curium. Cette augmentation de localisation traduit le fait que l'orbitale 5f est une orbitale de plus en plus interne lorsqu'on parcourt la première moitié de la série actinide. Les recouvrements entre orbitales f et d de cations plus proches voisins deviennent alors de moins en moins importants.

Du curium au berkelium, les quelques coefficients de délocalisation que nous avons pu calculer augmentent (sesquioxides, oxysulfures et oxychlorures) ou restent sensiblement constants (sesquisulfures γ) mais nous disposons de trop peu de données expérimentales concernant les composés de ces éléments pour en tirer des conclusions.

L'influence des distances métal-métal (ou cation-cation) sur la délocalisation des électrons 5f dans les composés de transuraniens n'apparaît pas de façon manifeste d'après les valeurs des coefficients Δ . Considérons à titre d'exemple le cas du neptunium : les coefficients Δ sont du même ordre de grandeur dans les tritellures ou ditellures que dans le sesquisulfure α bien que dans ce dernier composé les distances métal-métal soient plus courtes.

De même les électrons 5f du neptunium sont plus fortement délocalisés dans les sesquisulfures (α ou γ) que dans l'oxysulfure bien que les distances métal-métal soient plus grandes dans les sesquisulfures que dans l'oxysulfure.

Le remplacement d'un atome d'oxygène par un atome de soufre ou d'un atome de soufre par un atome de tellure, c'est à dire une diminution de l'électronégativité de l'anion, semble donc provoquer une délocalisation supplémentaire des électrons 5f.

L'influence de l'anion sur la délocalisation des électrons 5f apparaît plus clairement dans les composés de curium : le sesquioxyde et l'oxysulfure possèdent des coefficients Δ respectivement de 0,12 et 0,24, ces coefficients prennent des valeurs comprises entre 1,5 et 2,9 dans les sesquisulfures et sesquiséléniures et augmentent de 4,2 à 5,3 dans les tritellures et ditellures.

Dans les composés pour lesquels nous avons calculé les coefficients Δ les changements d'anions sont souvent superposés à des changements de structure cristalline qui peuvent également avoir une influence sur le degré de délocalisation, puisque des variations dans l'environnement du cation vont modifier les possibilités d'hybridation f-d et donc les possibilités de recouvrements entre les orbitales.

L'influence de la structure cristalline sur la localisation des électrons 5f se reflète dans les valeurs des coefficients Δ des sesquitellures η (coordinnence 7) et des tritellures (coordinnence 9). Les distances métal-métal dans ces composés sont du même ordre de grandeur, mais les coefficients Δ des tritellures sont supérieurs à ceux des sesquitellures η pour chaque élément transurien. Une coordinnence 9 semble donc provoquer une délocalisation des électrons 5f plus forte qu'une coordinnence 7.

D'après l'examen des valeurs des coefficients Δ de ces composés de transuraniens, il ressort donc que la distance métal-métal n'est pas le seul facteur qui détermine l'importance de la délocalisation des électrons 5f, et que la structure cristalline et la nature de l'anion jouent également un rôle dans le degré de la délocalisation.

Une discussion plus élaborée du rôle des distances métal-métal et de l'influence de la nature de l'élément non métal sur la délocalisation 5f dans les composés d'actinides, nécessiterait de disposer de séries iso-structurales de composés, de façon à éliminer les perturbations provoquées par les changements de structure cristalline. Cette condition est réalisée par les monochalcogénures d'actinides qui cristallisent tous dans le système cubique de type NaCl (à l'exception de ThTe).

De plus, les actinides forment avec les éléments du groupe V b de la classification périodique, des monopictures également de structure NaCl.

Une étude des variations des paramètres de maille des composés d'actinides formés avec les éléments des groupes V b et VI b nous fournira un plus grand nombre de données expérimentales, ce qui nous permettra de mieux préciser l'importance relative des facteurs influençant la délocalisation des électrons 5f.

Nous décrirons d'abord les caractéristiques des monochalcogénures des éléments transuraniens (paramètres de maille et distances interatomiques).

Les valeurs des paramètres de maille des monopictures de transuraniens que nous utiliserons sont extraites des travaux de Charvillat /128/.

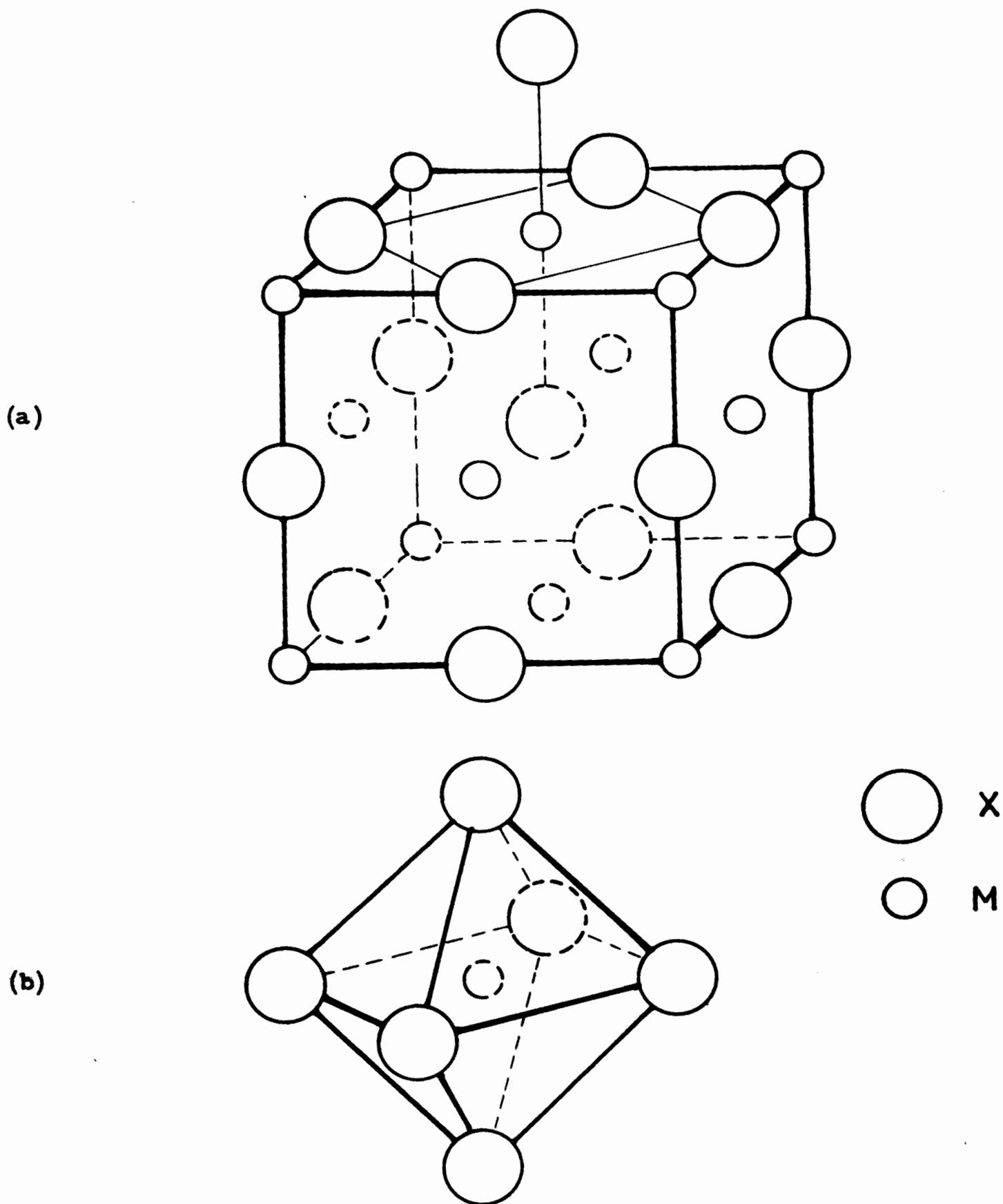


FIGURE 31

Maille cristalline des monochalcogénures de terres rares et de transuraniens (a) et polyèdre de coordination autour du cation (b).

VIII - MONOCHALCOGENURES

VIII.1 . VARIATIONS DES PARAMETRES DE MAILLE DES MONOCHALCOGENURES DANS LES SERIES 4f ET 5f

Tous les monochalcogénures que nous avons préparés cristallisent dans le système cubique de type NaCl dont la maille est représentée sur la figure 31. La coordinence autour des cations est donc de 6 et le polyèdre de coordination est un octaèdre régulier.

A l'exception de ThTe /129/ qui cristallise dans le système CsCl, tous les monochalcogénures d'actinides précédemment connus possèdent également le type de structure NaCl, comme ceux des terres rares.

Les monoséléniures et monotellurures de neptunium et d'américium n'ont pu être obtenus qu'en équilibre avec les formes correspondantes M_3X_4 .

Dans le cas du monoséléniure de neptunium, quelle que soit l'importance relative des deux phases NpSe et Np₃Se₄, les paramètres de maille de ces composés varient peu (tableau 23), ce qui tend à montrer que leurs compositions respectives restent pratiquement constantes dans cet équilibre, indépendamment de la température.

$\theta^\circ\text{C}$	Temps de chauffage heures	a NpSe (Å)	a Np ₃ Se ₄ (Å)
1320	2	5,802	8,805
1510	1	5,806	8,801
1400	2	5,804	8,803

TABLEAU 23

Paramètres de maille des composés NpSe et Np₃Se₄
selon les conditions de préparation

Le paramètre de maille de NpTe préparé à 1290°C est de 6,198 Å, et ceux de AmSe et AmTe sont respectivement :

a = 5,821 Å pour AmSe préparé à 1100°C

et

a = 6,171 Å pour AmTe préparé à 1200°C

Seul AmS a pu être préparé monophasé à 800°C. Le paramètre de maille est a = 5,600 Å. Il est donc supérieur à celui que l'on avait obtenu pour AmS en équilibre avec Am₃S₄, qui était de 5,592 Å /110/.

A des fins de comparaison, nous avons représenté sur la figure 32 les variations des paramètres de maille des monochalcogénures d'actinides et de lanthanides en fonction des numéros atomiques.

Pour les éléments 4f, la contraction lanthanidique est bien suivie à l'exception des éléments qui sont divalents dans les chalcogénures (Eu, Sm, Yb).

Dans la série des éléments 5f, les variations sont beaucoup plus irrégulières que dans les chalcogénures que nous avons précédemment passés en revue.

On note :

- une diminution du thorium à l'uranium,
- dans les sulfures, une augmentation jusqu'à l'américium,
- dans les tellures, une diminution du neptunium à l'américium,
- dans les sélénures, on assiste à une variation intermédiaire entre les deux précédentes, diminution du neptunium au plutonium, puis augmentation du plutonium à l'américium.

Les courbes correspondant aux éléments 5f, en particulier celles des sulfures, ont une allure qui rappelle la variation des rayons métalliques

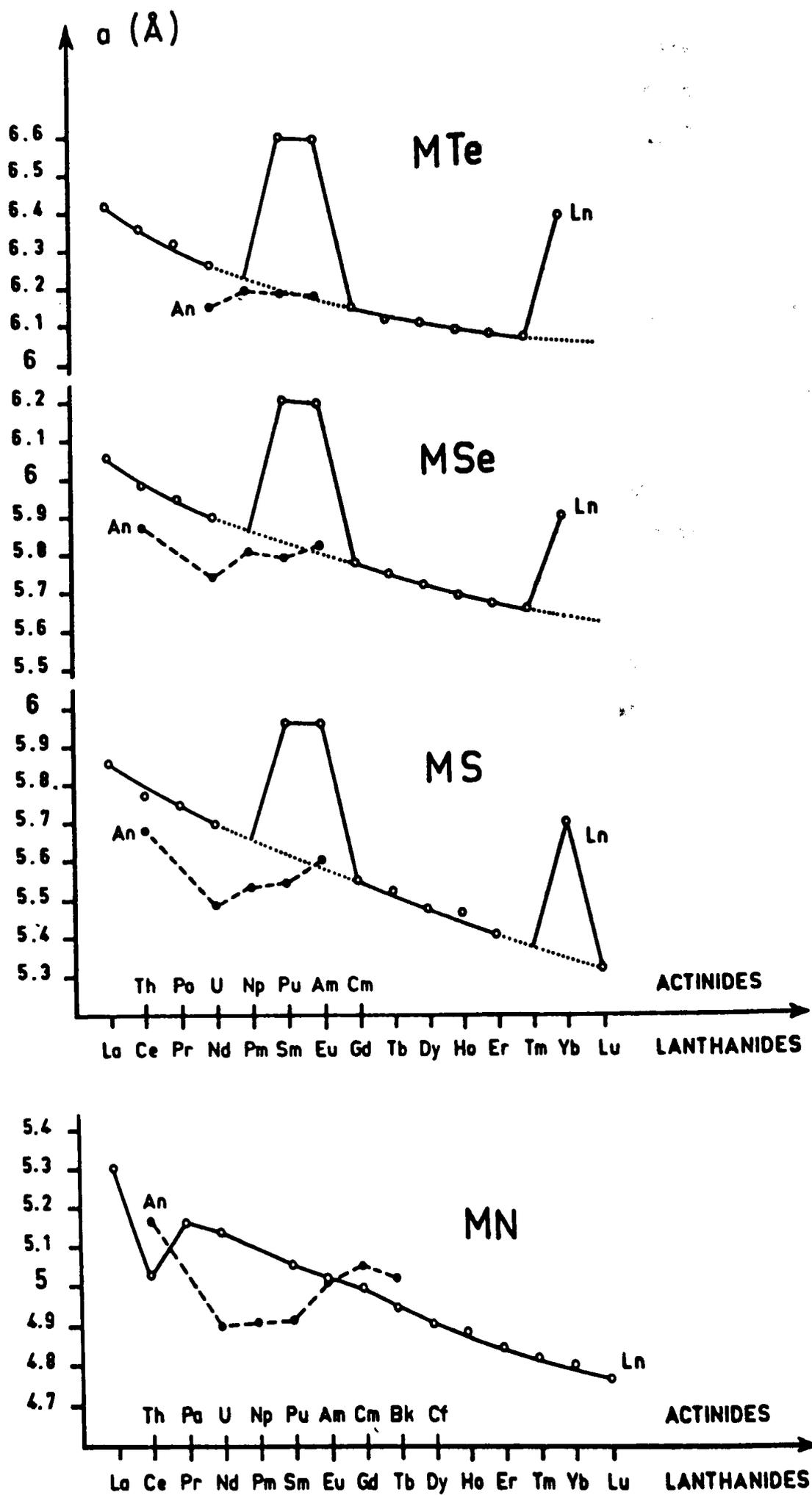


FIGURE 32

Paramètres de maille des monochalcogénures et des mononitrures des éléments 4f et 5f.

des actinides (figure 3). Cette ressemblance est encore plus marquée pour les mononitrures (figure 32) pour lesquels on connaît les points représentatifs du curium /128/ et du berkélium /131/. L'analogie entre ces courbes et celles qui correspondent aux métaux purs, montre que dans les deux cas les électrons 5f jouent des rôles similaires et en tous cas, des rôles différents de ceux des électrons 4f des terres rares aussi bien dans leurs métaux que dans leurs composés.

On ne peut donc pas considérer, dans les monochalcogénures d'actinides, les électrons 5f comme des électrons bien localisés qui conduiraient à un modèle de liaison ionique (M^{n+} , X^- , $n-2$ électrons de conduction).

D'autre part, les propriétés physiques de ces composés, points de fusion beaucoup plus élevés que dans les métaux correspondants, existence d'un ordre magnétique dans US, USe, UTe /82,130/ ou chaleur spécifique /83/, montrent que les chalcogénures d'actinides ne peuvent pas se décrire comme des composés à électrons 5f fortement délocalisés comme dans les métaux actinides purs.

VIII.2 . DISTANCES INTERATOMIQUES ET VALENCES DES ACTINIDES DANS LES MONO-CHALCOGENURES

Les distances interatomiques X-M, rencontrées dans les chalcogénures d'actinides (tableau 24) ne nous permettent pas de choisir entre les modèles ionique ou métallocovalent : en effet l'augmentation de rayon cristallin de l'actinide lorsqu'on passe du rayon ionique au rayon métallique est compensée par la diminution du rayon cristallin de l'élément chalcogène lorsqu'on passe de son rayon ionique à son rayon covalent.

A titre d'exemple, considérons le cas de ThS :

Pour un modèle ionique la distance Th-S serait de 2,83 Å

$$(R_{Th^{4+}} = 0,99 \text{ Å} \quad R_{S^-} = 1,84 \text{ Å} /101/)$$

et pour un modèle covalent elle serait également de 2,83 Å

$$(R_M Th = 1,79 \text{ Å} \quad R_C S = 1,04 \text{ Å} /101/)$$

alors que la distance expérimentale Th-S vaut 2,84 Å.

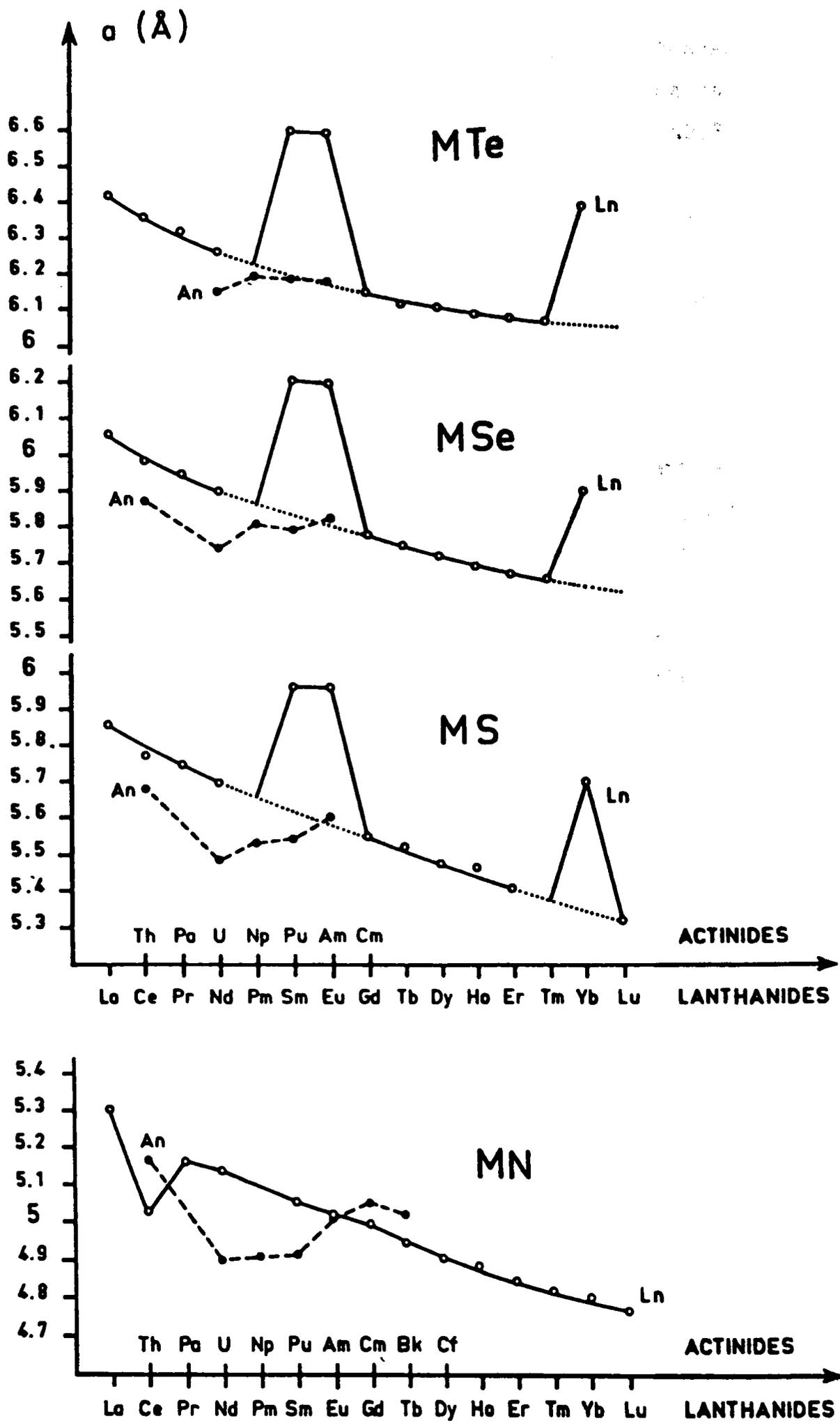


FIGURE 32

Paramètres de maille des monochalcogénures et des mononitrures des éléments 4f et 5f.

des actinides (figure 3). Cette ressemblance est encore plus marquée pour les mononitrures (figure 32) pour lesquels on connaît les points représentatifs du curium /128/ et du berkélium /131/. L'analogie entre ces courbes et celles qui correspondent aux métaux purs, montre que dans les deux cas les électrons 5f jouent des rôles similaires et en tous cas, des rôles différents de ceux des électrons 4f des terres rares aussi bien dans leurs métaux que dans leurs composés.

On ne peut donc pas considérer, dans les monochalcogénures d'actinides, les électrons 5f comme des électrons bien localisés qui conduiraient à un modèle de liaison ionique (M^{n+} , X^{\equiv} , $n-2$ électrons de conduction).

D'autre part, les propriétés physiques de ces composés, points de fusion beaucoup plus élevés que dans les métaux correspondants, existence d'un ordre magnétique dans US, USe, UTe /82,130/ ou chaleur spécifique /83/, montrent que les chalcogénures d'actinides ne peuvent pas se décrire comme des composés à électrons 5f fortement délocalisés comme dans les métaux actinides purs.

VIII.2 . DISTANCES INTERATOMIQUES ET VALENCES DES ACTINIDES DANS LES MONO-CHALCOGENURES

Les distances interatomiques X-M, rencontrées dans les chalcogénures d'actinides (tableau 24) ne nous permettent pas de choisir entre les modèles ionique ou métallocovalent : en effet l'augmentation de rayon cristallin de l'actinide lorsqu'on passe du rayon ionique au rayon métallique est compensée par la diminution du rayon cristallin de l'élément chalcogène lorsqu'on passe de son rayon ionique à son rayon covalent.

A titre d'exemple, considérons le cas de ThS :

Pour un modèle ionique la distance Th-S serait de 2,83 Å

$$(R_{Th^{4+}} = 0,99 \text{ Å} \quad R_{S^{\equiv}} = 1,84 \text{ Å} /101/)$$

et pour un modèle covalent elle serait également de 2,83 Å

$$(R_M Th = 1,79 \text{ Å} \quad R_C S = 1,04 \text{ Å} /101/)$$

alors que la distance expérimentale Th-S vaut 2,84 Å.

	Th	U	Np	Pu	Am
S	2,842	2,742	2,766	2,770	2,800
Se	2,937	2,870	2,902	2,896	2,910
Te		3,075	3,099	3,09	3,085

TABLEAU 24

Distances métal-chalcogène dans
les monochalcogénures d'actinides (Å)

Néanmoins, l'examen des distances interatomiques permet d'estimer approximativement le degré d'oxydation de l'élément actinide dans ces composés en supposant que la structure NaCl soit une structure compacte où les sphères représentant les différents ions sont jointives.

Considérons l'approximation du modèle ionique ;

Nous avons utilisé pour calculer les distances interatomiques les rayons ioniques des actinides aux valences +3 et +4 publiés par Zachariasen /101/. Ces valeurs sont voisines des rayons ioniques calculés à partir des oxydes donnés plus récemment par Shannon et Prewitt /14/.

Les rayons ioniques des éléments chalcogènes utilisés sont ceux de Pauling /17/ :

1,84 Å pour S⁻, 1,98 Å pour Se⁻ et 2,2 Å pour Te⁻.

Les distances ainsi obtenues sont comparées aux distances expérimentales dans le tableau 25.

	Th		U		Np		Pu		Am	
	V	Do	V	Do	V	Do	V	Do	V	Do
S	4	2,83 2,84	4	2,77 2,74	4	2,76 2,77	4	2,74 2,77	4	2,73 2,80
Se	4	2,94 2,94	4	2,88 2,87	4	2,87 2,90	4	2,85 2,90	4	2,84 2,91
Te ^o (R _{Te} = (2,2Å))	4	3,19 (3,11)	4	3,13 3,07	4	3,12 3,10	4	3,10 3,09	4	3,09 3,08
Te (R _{Te} = (2,13Å))	4	3,12	4	3,06	4	3,05	4	3,03	4	3,02
			3	3,16	3	3,14	3	3,13	3	3,12

V = valence, Dc = distance M-X calculée (Å) Do = distance M-X observée (Å)

TABLEAU 25

Distances observées et calculées dans
les monochalcogénures d'actinides

Le thorium est certainement tétravalent puisque la valence 4 de cet élément est la seule que l'on connaisse avec certitude aussi bien à l'état solide qu'en solution.

L'accord entre les distances observées et calculées est bon pour le monosulfure et le monoséléniure mais dans le cas du monotellure la valeur calculée est plus forte que la valeur expérimentale (obtenue par extrapolation à partir des paramètres de maille de solutions solides $(U_x Th_{1-x}) Te$ /128/).

Cela indique que la valeur de $2,2 \overset{\circ}{\text{Å}}$ comme rayon ionique du tellure est trop élevée pour représenter le rayon cristallin du tellure dans les monochalcogénures d'actinides. On rejoint donc les remarques que nous avons faites à propos des sesquitellures η , et les observations de Allbutt et Dell /133/ sur les distances métal-tellure dans les monotellures de lanthanides pour lesquels ces auteurs proposent un rayon cristallin du tellure de $2,135 \overset{\circ}{\text{Å}}$. L'application de cette dernière valeur conduit à une distance Th-Te calculée de $3,12 \overset{\circ}{\text{Å}}$ ce qui est en bon accord avec la valeur expérimentale.

Pour les monotellures des éléments suivants, (U, Np...), l'utilisation d'un rayon cristallin de $2,2 \overset{\circ}{\text{Å}}$ fournit une valence supérieure à 4 pour l'uranium et les transuraniens, alors que dans les monoséléniures la valence des transuraniens est comprise entre 3 et 4.

Nous avons vu à propos des chalcogénures de terres rares que le passage du soufre au tellure favorisait l'existence des valences les plus basses ($+ 2$). Il semble donc que nous devions utiliser un rayon cristallin du tellure de $2,135 \overset{\circ}{\text{Å}}$ pour calculer les distances M-Te dans tous les monotellures d'actinides. On obtient ainsi une valence comprise entre 3 et 4 pour tous les actinides dans leurs monotellures.

Dans les sulfures, en modèle ionique, l'uranium présenterait une valence supérieure à 4 tandis que neptunium, plutonium et américium auraient une valence comprise entre 3 et 4. Dans les monoséléniures la valence de l'uranium serait supérieure à 4 et celle des transuraniens comprise entre 3 et 4.

Le modèle métallicovalent proposé par Zachariasen /134/ sur quelques monosulfures conduit aux valences 4-4,4 et 4,0 respectivement pour Th, U et Pu ce qui n'est pas en opposition avec les résultats du modèle ionique.

Nous n'avons pas développé le modèle métallicovalent dans cette étude parce que les rayons métalliques des actinides trivalents qui sont actuellement publiés dans la littérature /135/ devront être révisés à la suite de la confirmation expérimentale récente du rayon métallique de l'actinium par Müller /63/ et du rayon métallique du californium par Noé et Peterson /136/.

Il est possible d'interpréter les variations des paramètres de maille des monochalcogénures d'actinides en utilisant les valences fractionnaires que donnent le modèle ionique : on peut considérer qu'une valence comprise entre 3 et 4 signifie l'existence simultanée d'ions 3+ et 4+ dont les proportions relatives, pour un composé donné, varient d'un élément actinide au suivant, et pour un élément actinide donné, varient selon l'élément chalcogène qui lui est associé.

Nous savons cependant que ce modèle ne correspond pas à la réalité puisque toutes les études physiques effectuées sur ces composés, (surtout sur l'uranium) montrent l'existence d'une certaine délocalisation des électrons 5f.

Il est donc préférable d'interpréter les variations des paramètres de maille des monochalcogénures d'actinides par des variations du degré de délocalisation des électrons 5f selon l'actinide considéré et l'électronégativité du ligand.

VIII.3 . ECHELLE DE DELOCALISATION DANS LES MONOCHALCOGENURES ET MONOPNICTURES DES ELEMENTS TRANSURANIENS.

VIII.3.1. Coefficients Δ obtenus

Comme nous l'avons fait sur les chalcogénures de transuraniens, nous avons calculé les volumes molaires théoriques des monochalcogénures et monopnictures qui correspondraient à des électrons 5f aussi bien localisés que les électrons 4f des terres rares dans les composés similaires et nous avons calculé les coefficients de délocalisation Δ qui en découlent.

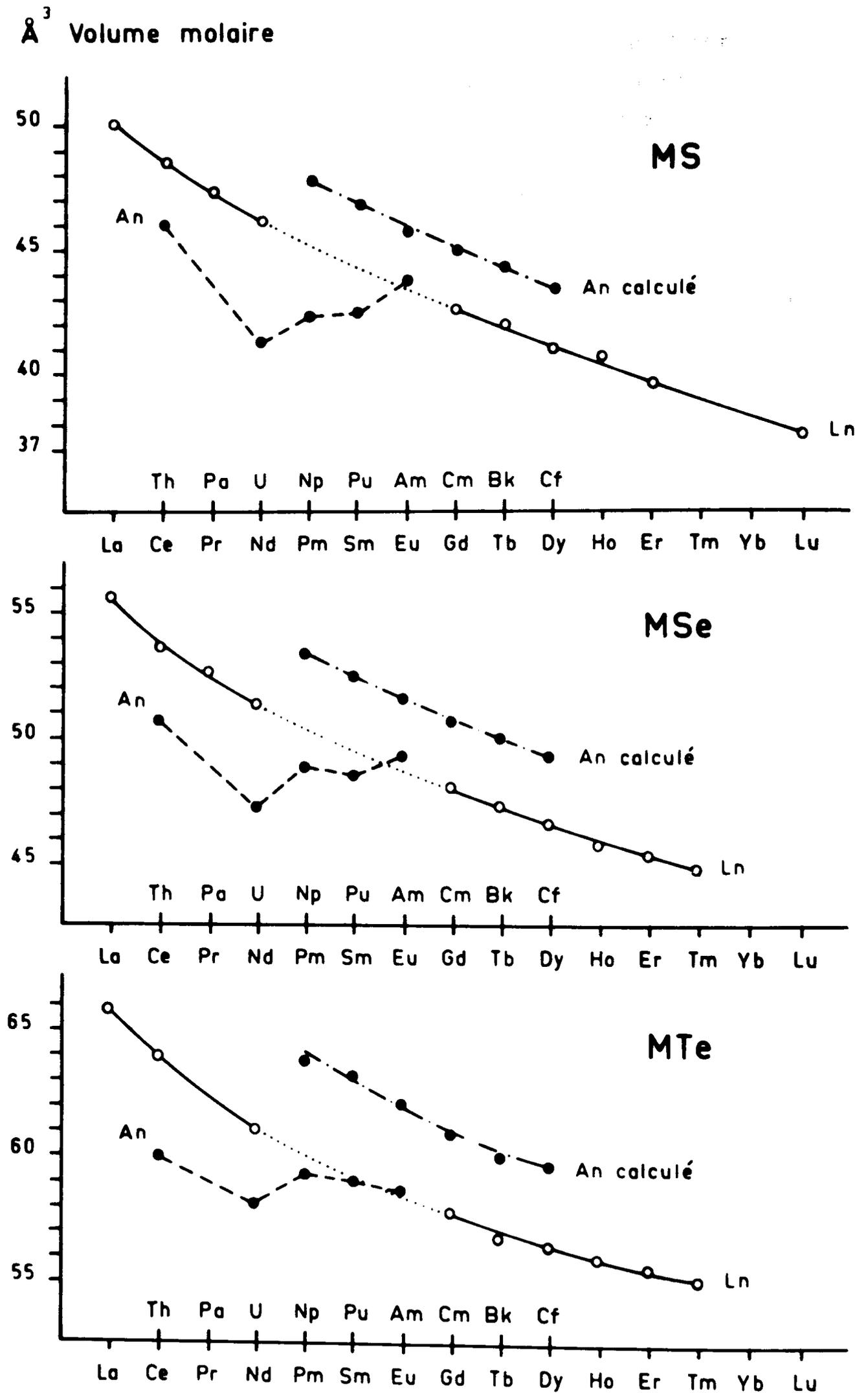


FIGURE 33 - Volumes molaires des monochalcogénures des éléments 4f (Ln) et 5f (An, An calculé).

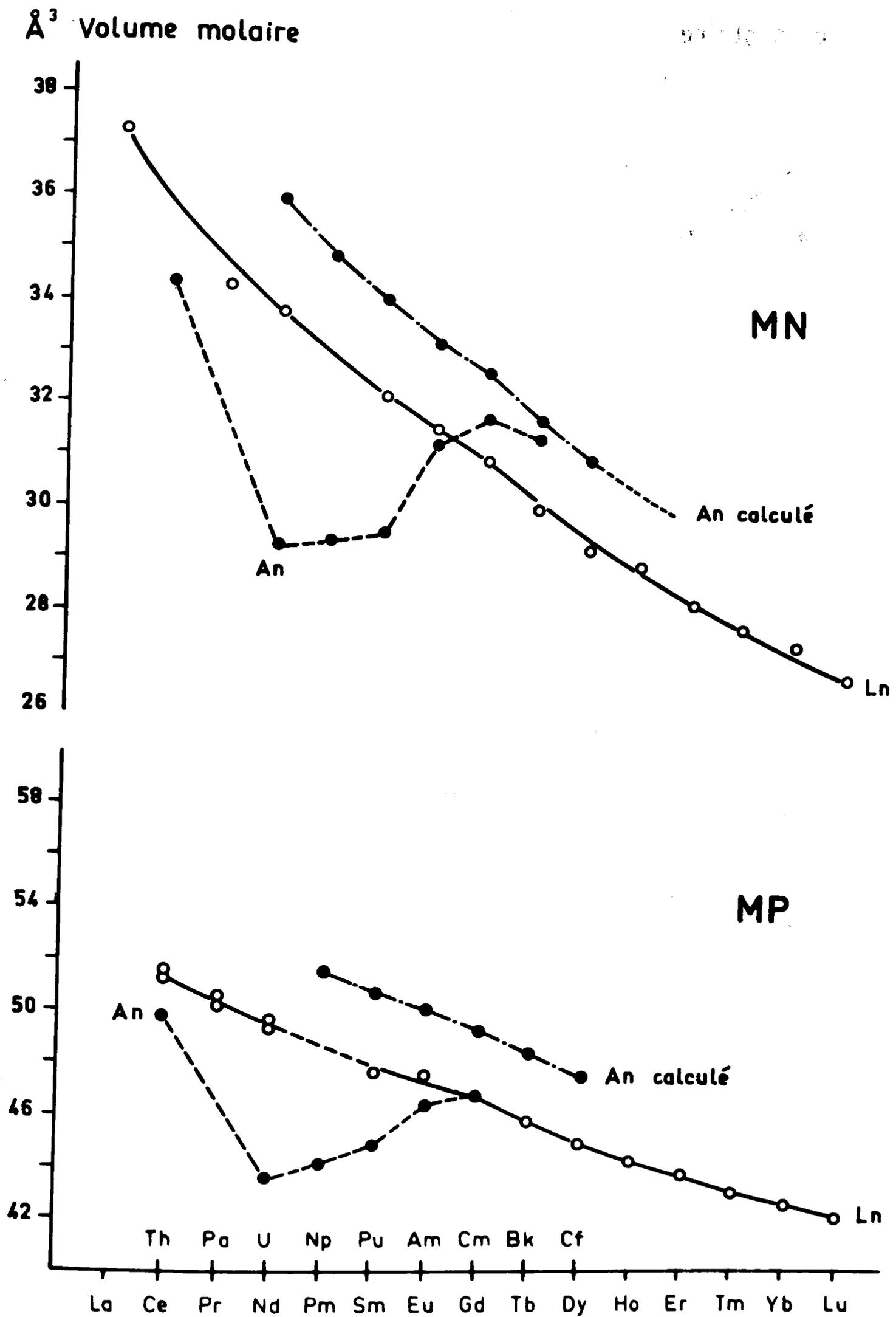


FIGURE 34 - Volumes molaires des mononitrures et monophosphures des éléments 4f (Ln) et 5f (An, An calculé).

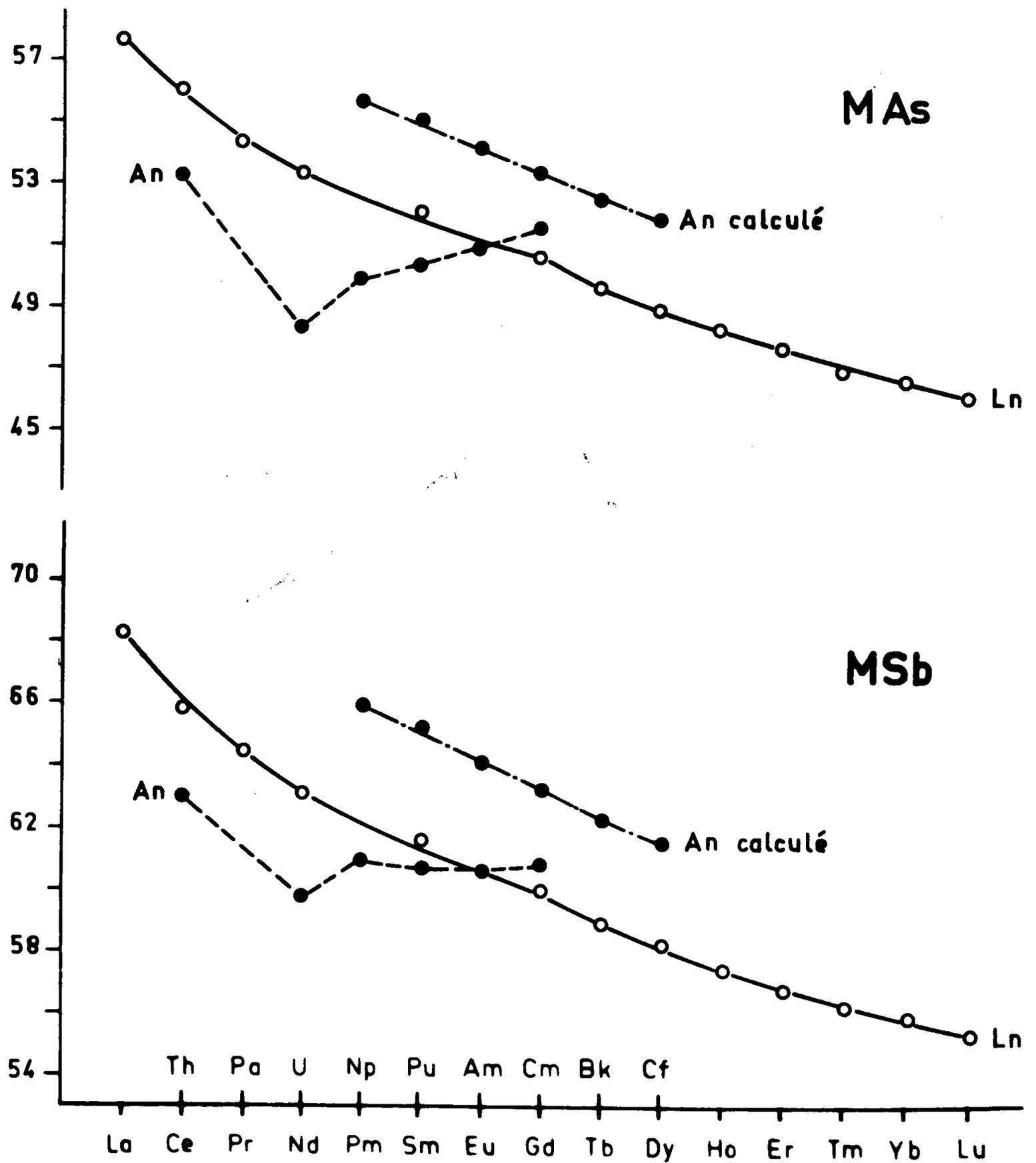
\AA^3 Volume molaire


FIGURE 35

Volumes molaires des monoarséniures et monoantimoniures des éléments 4f (Ln) et 5f (An, An calculé).

Coefficient de délocalisation

○ Np ● Pu ⊙ Am ⊖ Cm ⊕ Bk

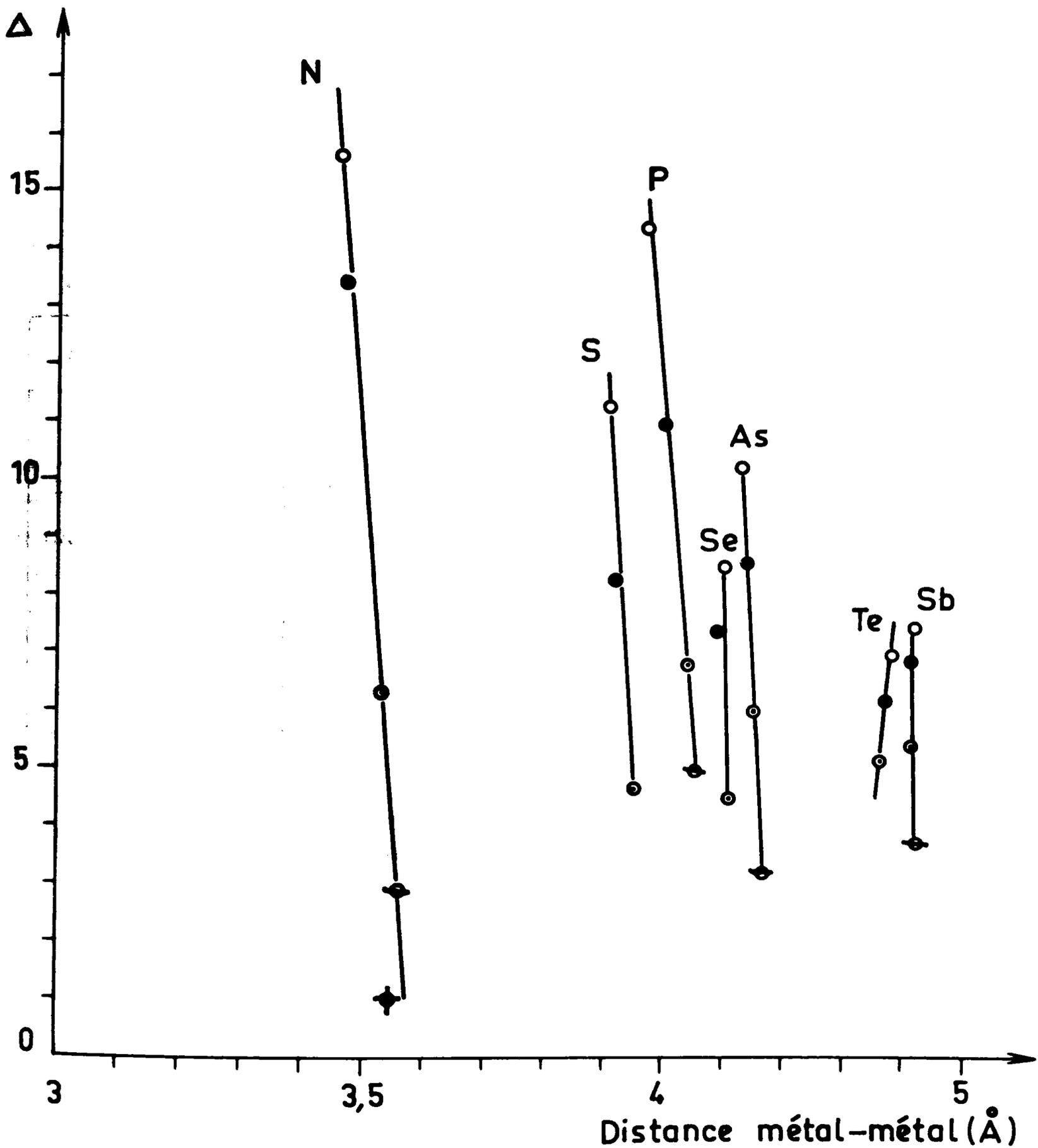


FIGURE 36

Coefficients de délocalisation Δ des monochalcogénures et monopnictures des transuraniens en fonction des distances métal-métal.

Nous n'avons calculé les coefficients Δ qu'à partir des composés de neptunium puisqu'en première approximation nous pouvons considérer que les cations dans ces composés sont trivalents ce qui permet de les comparer aux terres rares.

Les courbes représentant les volumes molaires des monochalcogénures et monopnictures observés et calculés sont tracées sur les figures 33 (monochalcogénures), 34 (mononitrides, monophosphures) et 35 (monoarséniures, monoantimoniures).

Les coefficients de délocalisation Δ correspondants sont rassemblés dans le tableau 26 ci-dessous.

	N	P	As	Sb	S	Se	Te
Np	15,6	14,4	10,3	7,5	11,3	8,5	7
Pu	13,4	11	8,6	6,9	8,3	7,4	6,2
Am	6,3	6,8	6	5,4	4,7	4,5	(5,2)
Cm	2,9	(5)	3,2	3,7			
Bk	1						
Cf							

TABLEAU 26

Coefficients Δ des monochalcogénures
et monopnictures de transuraniens

Pour chacun des non métaux étudiés, les coefficients de délocalisation décroissent lorsqu'on passe du neptunium au curium, ce qui exprime bien le fait que l'orbitale 5f est une orbitale de plus en plus interne lorsqu'on parcourt la série des actinides.

Si l'on suit l'évolution des coefficients Δ pour chaque élément transuraniens en fonction de l'élément non métal, il apparaît que nous devons séparer les éléments transuraniens en deux groupes :

- le neptunium et le plutonium d'une part
- l'américium et le curium d'autre part.

Dans le premier cas (Np et Pu) pour chacune des familles des vème et Vième groupes de la classification périodique, on observe une diminution des coefficients Δ , respectivement des nitrures aux antimoniures et des sulfures aux tellurures.

Dans le second cas (Am et Cm) à la précision sur les valeurs de Δ près, les coefficients Δ restent sensiblement constants avec une tendance à augmenter pour le curium de l'azote à l'antimoine.

Nous avons représenté sur la figure 36, les coefficients Δ rencontrés dans ces composés en fonction des distances métal-métal correspondantes.

VIII.3.2. Discussion des coefficients Δ du neptunium et du plutonium

Pour un élément transuranien donné, la décroissance des Δ , des nitrures aux antimoniures ou bien des sulfures aux tellurures, s'interprète normalement en remarquant que la localisation des électrons 5f à laquelle on assiste, est due à l'augmentation des distances métal-métal qui diminue les recouvrements f-d entre atomes de métal voisins (dans la structure NaCl, les distances métal-métal sont les mêmes que les distances non métal - non métal : c'est donc la nature du non métal qui fixe essentiellement la distance métal-métal).

L'examen des coefficients Δ de composés dans lesquels les distances métal-métal sont proches (phosphures-sulfures, arséniures-séléniures, tellurures-antimoniures), montre que dans les pnictures les électrons 5f sont plus délocalisés que dans les chalcogénures voisins, bien que les distances métal-métal soient plus grandes pour les pnictures que les chalcogénures.

On aboutit à une conclusion identique en considérant les différences de paramètres de maille entre composés homologues de thorium et d'uranium (par exemple $a_{ThS} - a_{US}$ etc...).

Dans le thorium métallique il n'y a pas d'électrons 5f et on peut penser qu'il en est de même dans ses composés.

La différence de paramètre de maille entre ThX et UX reflète donc le degré de délocalisation des électrons 5f de l'uranium dans le composé UX. Si les électrons 5f de l'uranium sont bien localisés, l'effet d'écran est important et le passage du thorium à l'uranium ne provoque qu'une faible différence dans les paramètres. Par contre s'ils sont fortement délocalisés, les différences de paramètres seront importantes.

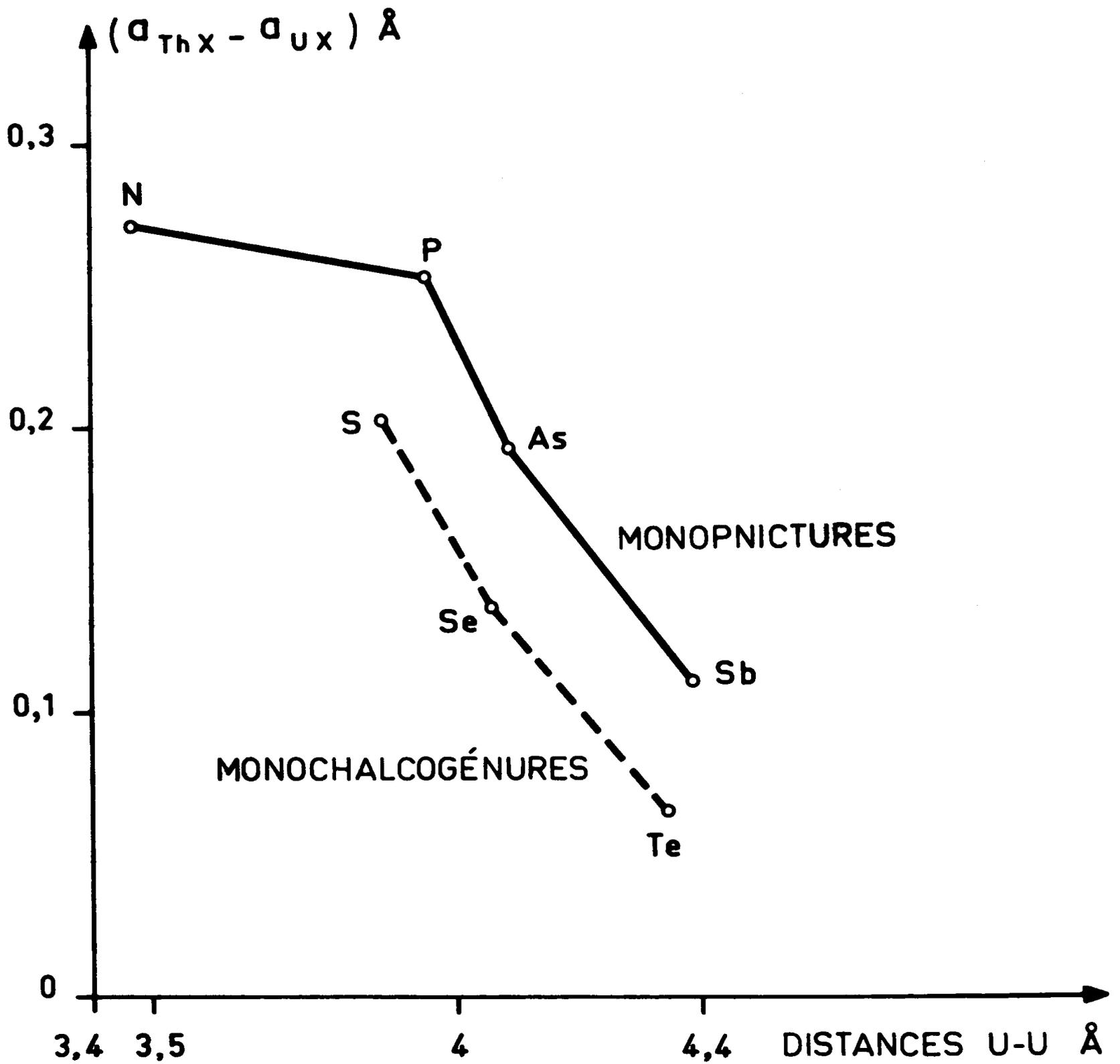


FIGURE 37

Différences entre les paramètres de maille de composés homologues de thorium et d'uranium, $a_{ThX} - a_{UX}$, en fonction des distances U-U dans les composés UX.

Les différences $a_{\text{ThX}} - a_{\text{UX}}$ sont rassemblées dans le tableau 27. ci-dessous (X = S, Se, Te, N, P, As, Sb).

X (Vème groupe)	N	P	As	Sb
$a_{\text{ThX}} - a_{\text{UX}}$	0.269	0.251	0.193	0.109
X (VIème groupe)		S	Se	Te
$a_{\text{ThX}} - a_{\text{UX}}$		0.200	0.135	(0.064)

TABLEAU 27

Différences de paramètres de maille entre composés homologues de thorium et d'uranium

Comme dans le cas du neptunium et du plutonium, on remarque une nette localisation des électrons 5f de l'uranium dans chacune des familles de non métal lorsque les distances métal-métal augmentent.

Sur la figure 37, nous avons représenté les différences de paramètres en fonction des distances U-U rencontrées dans ces composés. Ces courbes montrent que lorsque les distances métal-métal dans deux composés sont proches l'une de l'autre (As et Se par exemple) les électrons 5f de l'uranium sont plus délocalisés dans les pnictures que dans les chalcogénures.

Il existe donc dans les composés d'uranium, de neptunium et de plutonium un processus de délocalisation des électrons 5f qui est indépendant des recouvrements entre orbitales de cations actinides plus proches voisins et qui dépend pour un élément actinide donné des propriétés intrinsèques de l'anion.

Cette délocalisation 5f secondaire nous paraît due à l'établissement de liaisons covalentes métal-anion, autrement dit à des recouvrements entre orbitales 5f de l'actinide et orbitales n_p de l'anion, qui seraient plus importants avec les éléments du groupe V b qu'avec les éléments du groupe VI b.

Cette hypothèse est plausible si l'on considère les extensions radiales des orbitales p de ces métalloïdes qui sont rassemblés dans le tableau 28.

	N	S	P	Se	As	Te	Sb
$\frac{R_{np}}{137}$	0,487	0,806	0,916	0,900	0,982	1,063	1,140
$\frac{R_{np}}{R_{ionique}}$	0,314	0,437	0,477	0,461	0,493	0,498	0,525

TABLEAU 28

Extension radiale des orbitales p
des éléments des groupes V_b et VI_b

Les rapports rayon de l'orbitale p/rayon ionique varient dans le même sens, et montrent que les possibilités de recouvrement des orbitales p avec les orbitales du métal sont plus grandes pour les éléments du groupe V b que ceux du groupe VI b placés sur la même ligne horizontale de la classification.

De même au sein d'une famille d'élément non métal, la délocalisation secondaire métal-anion doit augmenter respectivement du soufre au tellure et de l'azote à l'antimoine.

Ces deux effets de délocalisation sont donc antagonistes (recouvrements entre orbitales métal-métal et recouvrements entre orbitale métal-anion). Lorsque d'un composé à l'autre les distances métal-métal augmentent de façon importante, on observe une localisation des électrons 5f, ce qui montre que le premier effet de délocalisation est prépondérant.

L'effet de délocalisation secondaire, par recouvrement d'orbitales métal-anion, ne devient sensible que lorsqu'il n'y a pas de variation importante des distances métal-métal.

VIII.3.3. Discussion des coefficients Δ de l'américium et du curium

Dans l'américium métallique, les récents travaux de Fournier /20/ sur les propriétés magnétiques de cet élément, ont montré que les électrons f étaient nettement plus localisés que dans le cas du plutonium et du neptunium.

Le curium possède un moment magnétique /20/ comparable à celui du gadolinium, ce qui montre que les électrons 5f sont presque aussi bien localisés que les électrons 4f du gadolinium. Donc les recouvrements entre orbitales f et d d'atomes plus proches voisins sont faibles dans l'américium métallique et pratiquement nuls dans le curium métallique.

Dans les monochalcogénures et mononitrides, les distances Am-Am et Cm-Cm étant plus élevées que dans les métaux purs correspondants, il est logique de supposer que les recouvrements f-d entre atomes de métal voisins seront encore plus faibles dans ces composés que dans leurs métaux respectifs.

Dans le cas des composés d'américium, la délocalisation des électrons 5f par recouvrement f-d devrait encore diminuer lorsque les distances métal-métal augmentent, des mononitrides aux antimoniures et des sulfures aux tellurures, mais cet effet étant de faible amplitude, il est compensé par la délocalisation secondaire métal anion qui augmente du soufre au tellure et de l'azote à l'antimoine. La conjugaison de ces deux effets de délocalisation 5f conduit à des coefficients Δ sensiblement constants.

Dans le cas du curium, la délocalisation des électrons 5f par recouvrements f-d entre atomes de métal voisins est nulle, de sorte qu'il n'y a pas de compensation de l'effet de délocalisation secondaire métal-anion et il en résulte une augmentation de la délocalisation 5f du nitrure à l'antimoniure.

Il serait intéressant de vérifier ce point par l'étude des monochalcogénures de curium.

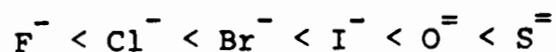
VIII.3.4. Analogie entre effet de délocalisation secondaire et effet néphélauxétique

Pour interpréter l'évolution des paramètres de maille des monochalcogénures et mononictures d'actinides, nous avons été amenés à considérer que l'effet de délocalisation secondaire, par recouvrement entre orbitales f du cation et p de l'anion, était un phénomène prépondérant lorsque la délocalisation par recouvrement entre orbitales f et d de cations voisins était faible (Am et Cm).

Cet effet devrait donc être sensible également dans les terres rares, où l'on peut considérer que les recouvrements entre orbitales 4f de cations plus proches voisins sont négligeables.

Effectivement, Jorgensen a montré que dans la série des éléments 4f, les paramètres de répulsion interélectroniques diminuaient avec l'augmentation du caractère covalent des liaisons conduisant à un effet néphélauxétique /13/ c'est à dire à une augmentation du volume des orbitales f ce qui provoque une délocalisation des électrons qui leur sont associés.

L'échelle néphélauxétique définie par Jorgensen /13/ suit approximativement l'échelle d'électronégativité de Pauling :



D'autre part, Caro et Derouet /138/ ont montré que les distances lanthanide-oxygène dans des composés $(LnO)_2^{2+}X^=$ diminuaient avec l'augmentation de l'effet néphélauxétique provoqué par l'anion et donc que la covalence induit une délocalisation des électrons f.

L'effet que nous avons rappelé effet de délocalisation secondaire paraît donc du même type que l'effet néphélauxétique. Cette analogie devrait se traduire par une diminution des paramètres de répulsion interélectronique des éléments 5f dans les composés où l'effet de délocalisation secondaire intervient. Des études physiques systématiques sur les chalcogénures et pnictures d'actinides seront nécessaires pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

IX - RESUME ET CONCLUSION

Dans le cadre de cette étude sur la cristallographie des éléments transuraniens, nous avons préparé des composés originaux de transuraniens et déterminé leurs caractéristiques cristallographiques :

- les séléniures de neptunium NpSe_3 , Np_3Se_5 , NpSe
- les sulfures et séléniures d'américium et de curium $(\text{Am}, \text{Cm})\text{S}_{2-x}$, $(\text{Am}, \text{Cm})\text{Se}_{2-x}$, $\alpha, \beta, \gamma(\text{Am}, \text{Cm})_2\text{S}_3$, AmSe ,
- les tellurures de neptunium, plutonium, américium et curium MTe_3 , MTe_{2-x} , $\eta\text{M}_2\text{Te}_3$, NpTe , AmTe

Du point de vue des structures cristallines et des états de valence, nous avons confirmé dans les chalcogénures l'existence de deux groupes d'actinides distincts :

- Thorium et uranium, d'une part qui ont une valence +4 dans tous leurs chalcogénures (à l'exception de U_3S_5 et U_3Se_5 qui pourraient contenir une fraction d'ions U^{3+}) et qui forment des composés de structures cristallines différentes de celles des terres rares.
- Les transuraniens plutonium, américium, curium qui ne forment que des chalcogénures isotypes de ceux des terres rares et dans lesquels les cations sont trivalents.

Le neptunium dans les sulfures et séléniures a un comportement intermédiaire entre ces deux groupes puisqu'il forme à la fois des composés isotypes de ceux de l'uranium (NpX_3 , Np_3X_5 avec $\text{X}=\text{S}$ ou Se) et des composés isotypes de ceux du plutonium ($\alpha\text{Np}_2\text{S}_3$, $\gamma\text{Np}_2\text{S}_3$ ou Np_2Se_3). L'existence simultanée d'ions Np^{4+} et Np^{3+} semble être bien confirmée par les résultats de mesures de susceptibilité magnétique effectuées sur Np_3Se_5 . Dans les tellurures, aussi bien par les types de structure des composés identifiés que par le degré d'oxydation présumé du neptunium, cet élément se rattache au groupe du plutonium.

L'existence de ces deux groupes d'actinides se justifie par une stabilisation de la valence 3+ à partir du plutonium dans tous les chalcogénures par opposition à la plus grande stabilité de la valence 4+ de l'uranium et à fortiori du thorium. Les valences 3+ et 4+ du neptunium ont des stabilités comparables dans les composés et c'est la nature de l'anion qui détermine la valence observée. On tend à rencontrer des valences plus basses lorsqu'on passe du soufre au tellure.

On peut également considérer que l'existence de ces deux groupes d'actinides dans les chalcogénures est liée à la localisation plus prononcée des électrons 5f à partir du plutonium. Les électrons 5f de l'uranium sont fortement délocalisés comme le montrent entre autre, les études de magnétique ou de conductibilité électrique, et la participation des orbitales f aux liaisons offre des possibilités d'hybridation supplémentaires qui se traduisent par des structures cristallines différentes de celles des terres rares où la participation des orbitales 4f est faible ou nulle.

A partir du plutonium et pour les éléments suivants la situation devient comparable à celle des terres rares.

Dans le cas du neptunium, le degré de localisation des électrons 5f est intermédiaire entre ceux de l'uranium et du plutonium et il s'ensuit le comportement mixte que nous avons déjà mentionné. En présence de tellure, les distances métal-métal sont suffisamment augmentées pour provoquer une localisation sensible des électrons 5f du neptunium et nous retrouvons alors les mêmes formes cristallines que pour le plutonium.

Ces deux interprétations, localisation progressive des électrons 5f et stabilisation de la valence 3+ des actinides lorsqu'on parcourt la série ne sont pas incompatibles : une délocalisation des électrons f diminue la densité de charges négatives autour du noyau et il s'ensuit une augmentation de la charge du cation. D'autre part, une délocalisation des électrons f facilite les transitions $f \rightarrow d$ ce qui explique que l'on ne rencontre pratiquement que la valence 4+ dans les chalcogénures d'uranium.

A partir du plutonium, les différences de localisation entre électrons 4f et 5f ne sont plus suffisantes pour provoquer des changements de structures cristallines, mais la délocalisation partielle des électrons 5f se reflète dans les valeurs des paramètres de maille puisque dans les chalcogénures d'actinides on n'observe plus la contraction f alors qu'elle est manifeste dans les composés similaires de terres rares.

Nous avons proposé une échelle de délocalisation des électrons 5f dans les composés d'actinides, par une comparaison des volumes molaires observés et des volumes molaires calculés à partir de composés homologues de terres rares. Cette échelle permet de chiffrer la délocalisation des électrons 5f dans chacun des composés étudiés.

L'examen des variations des coefficients de délocalisation des électrons 5f dans les chalcogénures selon l'élément actinide considéré et la nature de l'anion a permis de préciser les rôles respectifs des différents facteurs influençant la délocalisation des électrons 5f.

Nous avons montré qu'en plus de la délocalisation des électrons 5f par recouvrements entre orbitales f et d d'atomes voisins de métal, il existait aussi une délocalisation secondaire par recouvrements entre orbitales f du cation et p de l'anion.

Au début de la série (U, Np, Pu) les deux effets sont superposés mais le premier est prépondérant, tandis que pour américium et surtout curium, l'effet de délocalisation par recouvrement f-p devient le facteur le plus important.

BIBLIOGRAPHIE

- /1/ G.T.SEABORG. The actinide elements, édité par G.T.SEABORG et J.J.KATZ, Mc Graw Hill, Inc, New York p.733, (1954).
- /2/ M.HAISSINSKY. Nouveau traité de chimie minérale (P.PASCAL) Tome XV. Uranium et transuraniens, Masson & Cie éditeurs, p.168 (1962)
- /3/ W.H.ZACHARIASEN. The actinide elements, édité par G.T.SEABORG et J.J.KATZ Mc Graw Hill, Inc, New York, p.769 (1954)
- /4/ C.KELLER. The chemistry of the transuranium elements. Kernchemie in Einzeldarstellungen, vol.3, Verlag Chemie GmbH p.117 (1971)
- /5/ N.N.KROT, V.P.SHILOV, V.B.NIKOLAEVSKII, A.K.NIKAEV, A.D.GELMAN, V.I.SPITSYN. Dokl. Akad. Nauk. SSSR 217, 3, 589 (1974)
- /6/ R.J.SILVA, T.SIKKELAND, N.NURMIA, A.GHIORSO, E.K.HULET. J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 3405 (1969)
- /7/ F.DAVID, K.SAMHOUN, R.GUILLAUMONT, L.J.NUGENT. 4th International Transplutonium Element Symposium, Baden-Baden (1975)
- /8/ L.BREWER. J. Opt. Soc. Am. 61, 8, 1101 (1971)
- /9/ B.G.WYBOURNE. Spectroscopie properties of rare earths. p.78 Interscience publishers. John Wiley and Sons, New York, Sydney, London
- /10/ A.J.FREEMAN et D.D.KOELLING. The actinides : electronic structure and related properties. Ed. by Freeman and Darby Academic Press New York, San Francisco, London t1 p. 52 (1974)
- /11/ J.L.RYAN. Absorption spectra of actinide compounds. MTP International Review of Science. Inorg. Chem. série 1. vol.7 p.323. Ed.K.W.Bagnall Butter worths University Park Press (1972).
- /12/ C.K.JORGENSEN. Orbitals in atoms and molecules. Academic Press London and New York p.155 (1962)
- /13/ C.K.JORGENSEN. Modern aspects of ligand field theory. North Holland publ. Co. Amsterdam, London, p.41 (1971)
- /14/ R.D.SHANNON, C.T.PREWITT. Acta Cryst. B26, 1046 (1970)
Acta Cryst. B25, 925 (1969)
- /15/ B.T.MATTHIAS, W.H.ZACCHARIASEN. Phys. Rev. Let. 18, 19, 782 (1967)
- /16/ W.H.ZACHARIASEN. J.Inorg. Nucl. Chem. 35, 3487 (1973)

- /17/ L.PAULING. The Chemical bond. Cornell University Press. Ithaca, New York p.210 (1966)
- /18/ J.FRIEDEL. Rapport CEA-R 766 (1958)
- /19/ J.FLAHAUT. Les éléments des terres rares. Coll. Monographies de Chimie. Masson & Cie Edit. p.91 (1969)
- /20/ J.M.FOURNIER. Thèse présentée à l'université scientifique et médicale de Grenoble (1975)
- /21/ R.JULLIEN. Thèse présentée à l'université de Paris-Sud. Centre d'Orsay (1974)
- /22/ C.H. de NOVION. Rapport CEA-R 4113 (1970)
- /23/ K.A.GSCHNEIDER. J.Less. Com. Met. 25, 405 (1971)
- /24/ K.A.GSCHNEIDER, R.M.VALETТА. Acta Metallurgica 16, 477 (1968)
- /25/ H.H.HILL. Plutonium 1970. Edited by W.N.Miner p.2
- /26/ S.SIEKIERSKI. J.Inorg. Nucl. Chem.33, 377 (1971)
- /27/ D.F.PEPPARD, C.A.A. BLOOMQUIST, E.P.HORWITZ, S.LEWEY, G.W.MASON J.Inorg.Nucl. Chem. 32, 339 (1970)
- /28/ K.B.YATSIMIRSKII and N.A.KOSTROMINA. Russ. J. Inorg. Chem. 9, 8, 971 (1964)
- /29/ C.K.JORGENSEN. J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 3127 (1970)
- /30/ L.J.NUGENT. J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 3485 (1970)
- /31/ W.T.CARNALL, P.R.FIELDS, K.RAJNAK. J.Chem. Phys. 49, 10, 4424 (1968)
- /32/ J.B.GRUBER, W.R.COCHAN, J.G.CONWAY, A.T.NICOL. J. Chem. Phys. 45, 5, 1423 (1966)
- /33/ G.RAPHAEL, R.LALLEMENT. Sol. St. Com. 6; 383 (1968)
- /34/ F.HULLIGER. Structure and bonding. Vol.4, p.84 (1968)
- /35/ J.P.MARCON. Rapport CEA-R 3919 (1969)
- /36/ J.FLAHAUT. Inorg. Chem. Vol.10 MTP International Review of Science p.190
- /37/ J.GRAHAM, F.K. McTAGGART. Aust. J. Chem. 13, 67 (1960)
- /38/ W.H.ZACHARIASEN. Acta Cryst. 2, 291 (1949)
- /39/ W.H.ZACHARIASEN. Acta Cryst. 2 288 (1949)
- /40/ M.PICON, J.FLAHAUT. Bull. Soc. Chim. Fr. 772 (1958)

- /41/ F.GRONVOLD, H.HARALDSEN, T.THURMANN-MOE, T.TUFFE. J.Inorg. Nucl. Chem. 30, 2117 (1968)
- /42/ J.P.MARCON. C.R.Acad. Sc. Paris 265 série C, 235 (1967)
- /43/ P.BESANCON, C.ADOLPHE, J.FLAHAUT, P.LARUELLE. Mat. Res. Bull. 4, 231 (1969)
- /44/ D.CARRE, P.LARUELLE, P.BESANCON. C.R.Acad. Sc. Paris. 270, série C, 537 (1970)
- /45/ W.H.ZACHARIASEN. Acta Cryst. 2, 57 (1949)
- /46/ D.COHEN, S.FRIED, S.SIEGEL, B.TANI. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 4, 257 (1968)
- /47/ S.FRIED, D.COHEN, S.SIEGEL, B.TANI. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 4, 495 (1968)
- /48/ R.W.M.D'EYE, R.G.SELLMAN, J.R.MURRAY. J.Chem. Soc. 2555 (1952)
- /49/ R.W.M. D'EYE. J.Chem. Soc. 1670 (1953)
- /50/ P.KHODADAD. Bull. Soc. Chim. Fr. 133 (1961)
- /51/ A.W.MITCHELL, D.J.LAM. J. Nucl. Mat. 39, 219 (1971)
- /52/ D.J.HAASE, H.STEINFINK, E.I.WEISS. Inorg. Chem. 4, 538 (1965)
- /53/ M.ALLBUTT, A.R.JUNKISON. AERE-R 5541 (1967)
- /54/ A.W.MITCHELL, D.J.LAM. J. Nucl. Mat. 37, 349 (1970)
- /55/ R.W.M. D'EYE, P.G.SELLMAN. J. Chem. Soc. 4, 3760 (1954)
- /56/ E.W.BREEZE, N.H.BRETT, J.WHITE. J. Nucl. Mat. 39, 157 (1971)
- /57/ A.J.KLEIN HANEVELD, F.JELLINEK. J. Less. Com. Metals 21, 45 (1970)
- /58/ R.FERRO. Z. Anorg. Allgem. Chem. 275, 320 (1954)
- /59/ E.W.BREEZE, N.H.BRETT. J.Nucl. Mat. 40, 113 (1971)
- /60/ L.K.MATSON, J.W.MOODY, R.C.HIMES. J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 795 (1963)
- /61/ A.E.GORUM. Acta Cryst. 10, 144 (1957)
- /62/ V.K.SLOVYANSKIKH, E.I.YAREMBASH, G.V.ELLERT, A.A.ELISEEV Neorg. Mat. 4, 4, 624 (1968)
- /63/ R.D.BAYBARZ, J.BOHEP, K.BUIJS, L.COLSON, W.MÜLLER, J.REUL, J.C.SPIRLET, J.C.TOUSSAINT. 4th International Transplutonium Element Symposium, Baden-Baden 1975
- /64/ J.FUGER. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Band 8 Transurane Teil A 2, p.292 (1973)
- /65/ M.TOURNARIE. J. Phys. 30, 373 (1969)

- /66/ P.MERIEL, F.ROCHE, J.RABOT. Travaux non publiés
- /67/ A.BLAISE, J.M.FOURNIER, P.SALMON, A.WOJAKOWSKI. 5th International Conference on Plutonium and other Actinides. Baden-Baden (1975)
- /68/ A.W.SLEIGHT, C.T.PREWITT. Inorg. Chem. 7, 2282 (1968)
- /69/ M.PICON, L.DOMANGE, J.FLAHAUT, M.GUITTARD, M.PATRIE. Bull. Soc. Chim. Fr. 221 (1960)
- /70/ S.S.CARNIGLIA, B.B.CUNNINGHAM. Report UCRL - 9295 (1961)
- /71/ P.BESANCON, M.GUITTARD. C.R. Acad. Sc. Paris 273, Série C, 1348 (1971)
- /72/ A.M.LOZACH, S.BARNIER, M.GUITTARD, P.BESANCON, J.FLAHAUT. Séminaires Chim. Etat Sol. 7, 127 (1974)
- /73/ J.W.RODDY. J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 2531 (1974)
- /74/ D.DAMIEN, A.WOJAKOWSKI, W.MÖLLER. Soumis pour publication dans Inorg. Nucl. Chem. Letters.
- /75/ J.FLAHAUT, L.DOMANGE, M.GUITTARD, M.P.PARDO, M.PATRIE, C.R. Acad. Sc. Paris, 257, 1530 (1963)
- /76/ J.FLAHAUT, M.GUITTARD, M.PATRIE. Bull. Soc. Chim. Fr. 1917 (1959)
- /77/ L.DOMANGE, J.FLAHAUT, M.GUITTARD. C.R. Acad. Sc. Paris 249, 697 (1959)
- /78/ W.KRONERT, K.PLIETH. Z. Anorg. Allg. Chem. 336, 207 (1965)
- /79/ D.DAMIEN, N.DAMIEN, J.JOVE, J.P.CHARVILLAT. Inorg. Nucl. Chem. Letters. 9, 649 (1973)
- /80/ P.KHODADAD, J.FLAHAUT. C.R. Acad. Sc. Paris 244, 462 (1957)
- /81/ G.RAPHAEL. Thèse présentée à la faculté des Sciences d'Orsay, Université de Paris (1969)
- /82/ D.J.LAM, A.T.ALDRED. The actinides, Electronic structure and related properties. Chap. 3 vol. 1 p.109. Edited by Freeman and Dorby Academie Press New York, San Francisco, London (1974)
- /83/ J.GRUNZWEIG-GENOSSAR, M.KUZNIETZ, F.FRIEDMAN. Phys. Rev. 173, 3, 562 (1968)
- /84/ R.BROCHU. Thèse présentée à l'université de Rennes, U.E.R. Structure et Propriétés de la Matière (1973)
- /85/ P.T.MOSELEY, D.BROWN, B.WHITTAKER. Acta Cryst. B.28, 1816 (1972)
- /86/ M.POTEL. Thèse présentée à l'université de Rennes, U.E.R. Structure et Propriétés de la Matière (1974)

- /87/ R.WANG, H. STEINFINK. Inorg. Chem. 6, 9, 1685 (1967)
- /88/ M.P.PARDO, J.FLAHAUT, L.DOMANGE. Bull. Soc. Chim. Fr. 3, 3267 (1964)
- /89/ J.P.MARCON, R.PASCARD. C.R.Acad. Sc. Paris 266, série C, 270 (1968)
- /90/ R.WANG, H.STEINFINK. 6th Rare Earth Conference. Gattingburg (1967)
- /91/ S.A.RING, M.TECOTZKY. Inorg. Chem. 3, 2, 182 (1964)
- /92/ A.BENACERRAF, L.DOMANGE, J.FLAHAUT. C.R. Acad. Sc. Paris 248, 1672 (1959)
- /93/ D.J.HAASE, H.STEINFINK, E.J.WEISS. Inorg. Chem. 4, 538 (1965)
- /94/ A.A.ELISEEV, V.G.KUZNETSOV, Inorg. Mat. 2, 6, 990 (1966)
- /95/ E.I.YAREMBASH, A.A.ELISEEV, V.I.KALITIN, L.I.ANTOANOVA. Neorg. Mater. 2, 6, 984 (1966)
- /96/ R.WANG, H.STEINFINK, W.F.BRADLEY. Inorg. Chem. 5, 1, 142 (1966)
- /97/ D.DAMIEN, J.JOVE. Inorg. Nucl. Chem. Letters 7, 685 (1971)
- /98/ D.DAMIEN, J.P.CHARVILLAT, W.MÜLLER. Inorg. Nucl. Chem. Letters. 11, 451 (1975)
- /99/ D.DAMIEN. J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 307 (1974)
- /100/ D.DAMIEN. Inorg. Nucl. Chem. Letters. 8, 501 (1972)
- /101/ W.H.ZACHARAISEN. The actinide elements. édité par G.T.Seaborg et J.J.Katz McGraw Hill, Inc. New York p.773 (1954)
- /102/ T.H.RAMSEY, H.STEINFINK, E.J.WEISS. J. Appl. Phys. 36, 2, 548 (1965)
- /103/ A.A.ELISEEV, E.I.YAREMBASHI, E.S.VIGILEVA. Dokl. Akad. Nauk. SSSR 153, 1333 (1963)
- /104/ M.P.PARDO, O.GOROCHOV, J.FLAHAUT. C.R.Acad. Sc. Paris 260, 8, 1666 (1965)
- /105/ B.K.NORLING, H.STEINFINK. Inorg. Chem. 5, 9, 1488 (1966)
- /106/ D.DAMIEN. Inorg. Nucl. Chem. Letters 9, 453 (1973)
- /107/ P.BESANCON, C.ADOLPHE, J.FLAHAUT. C.R.Acad. Sc. Paris 266, série C, 111 (1968)
- /108/ P.BESANCON, P. LARUELLE. C.R.Acad. Sc. Paris 268, série C, 48 (1969)
- /109/ C.R.PREWILL, A.W.SLEIGHT. Inorg. Chem. 7, 1090 (1968)
- /110/ D.DAMIEN. Inorg. Nucl. Chem. Letters 7, 291 (1971)
- /111/ D.DAMIEN, A.WOJAKOWSKI, W.MÜLLER à publier dans Inorg. Nucl. Chem. Letters.

- /112/ J.G.WHITE, P.N.YOCOM, S.LERNER. Inorg. Chem. 6, 1872 (1967)
- /113/ P.BESANCON, D.CARRE, M.GUITTARD, J.FLAHAUT. C.R.Acad. Sc. Paris 271, série C, 679 (1970)
- /114/ P.BESANCON. C.R. Acad. Sc. Paris 267, série C, 1130 (1968)
- /115/ D.DAMIEN, J.P.MARCON, J.JOVE. Inorg. Nucl. Chem. Letters 8, 317 (1972)
- /116/ D.CARRE, P.LARUELLE, P.BESANCON. C.R.Acad. Sc;Paris 270, série C, 537 (1970)
- /117/ J.FLAHAUT, L.DOMANGE, M.GUITTARD, M.P.PARDO. Bull. Soc. Chim. Fr. 2, 326 (1965)
- /118/ D.DAMIEN, J.P.CHARVILLAT. Inorg. Nucl. Chem. Letters 8, 705 (1972)
- /119/ W.H.ZACHARIASEN Acta Cryst. 2, 57 (1949)
- /120/ J.FLAHAUT, M.GUITTARD, M.PATRIE, M.P.PARDO, S.M.GOLABI, L.DOMANGE Acta Cryst. 19, 14 (1965)
- /121/ M.GUITTARD, A.BENACERAF, J.FLAHAUT. Ann. Chim. 9, 25 (1964)
- /122/ M.P.PARDO, J.FLAHAUT, L.DOMANGE. C.R.Acad. Sc. Paris 256, 1793 (1963)
- /123/ D.DAMIEN, A.WOJAKOWSKI. Radiochem. Radioanal. Letters 23, (3) 145 (1975)
- /124/ D.DAMIEN, R.BERGER. Third Intern. Transplutonium Elements Symposium Argonne (1971)
- /125/ T.MOELLER. The lanthanides comprehensive Inorg. Chem. 4, 88 (1973) Pergamon Press New York, Toronto, Sydney, Braunschweig.
- /126/ J.FLAHAUT, M.GUITTARD, M.PATRIE. Bull. Soc. Chim. Fr 990 (1958)
- /127/ R.D.BAYBARZ, J.A.FAHEY, R.G.HAIRE. J.Inorg. Nucl. Chem. 36, 2023 (1974)
- /128/ J.P.CHARVILLAT, U.BENEDICT, D.DAMIEN, W.MÜLLER. Radiochem. Radioanal. Letters 20 (6), 371 (1975)
- /129/ O.L.KRUGER, J.B.MOSER. J.Phys. Chem. Sol. 28, 2321 (1967)
- /130/ M.HAESSLER, C.H.de NOVION, D.DAMIEN. 5th International Conference on Plutonium and other Actinides. Baden-Baden (1975)
- /131/ J.N.STEVENSON. Thesis, University of Tennessee (1973)
- /132/ W.SUSKI, T.MYDLARZ, V.U.S.RAO. Phys. Stat. Sol. (a) 14, K157 (1972)
- /133/ M.ALLBUTT, R.M.DELL. J.Inorg. Nucl. Chem. 30, 705 (1968)
- /134/ W.H.ZACHARIASEN. J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 1441 (1975)

- /135/ W.H.ZACHARIASEN. The metal plutonium. Ed. A.S.Coffinberry and W.N.Miner p.102 (1961)
- /136/ M.NOE, J.R.PETERSON. 4th International Transplutonium Element Symposium, Baden-Baden (1975)
- /137/ J.T.WABER, Don T.CROMER. J. Chem. Phys. 42, 4116 (1965)
- /138/ P.CARO, J.DEROUET. Bull. Soc. Chim. Fr. 1, 46 (1972).

Mauscrit reçu le 15 juillet 1976

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU	1	Sulfures d'actinides	27
	2	Sélénures d'actinides	28
	3	Tellures d'actinides	29
	4	Stabilité thermique des chalcogénures de transuraniens	48
	5	Spectre de poudre de NpSe_3	50
	6	Paramètres de maille des disulfures de transuraniens	63
	7	Paramètres de maille des ditellures de transuraniens	67
	8	Distances interatomiques dans les disulfures de transuraniens	69
	9	Distances interatomiques dans les disélénures de transuraniens	69
	10	Distances interatomiques dans les ditellures de transuraniens	70
	11	Résultats de l'affinement de la structure de PuTe_3	74
	12	Paramètres de maille des tritellures de transuraniens	75
	13	Distances interatomiques dans les tritellures de neptunium et de plutonium	77
	14	Paramètres de maille des sesquisulfures α de transuraniens	82
	15	Paramètres de maille des sesquitellures η de transuraniens	90
	16	Distances interatomiques dans les sesquitellures η de neptunium et de plutonium	91
	17	Paramètres de maille des sesquichalcogénures γ de transuraniens	95
	18	Distances interatomiques dans les sesquichalcogénures γ de transuraniens	97
	19	Longueur des arêtes des prismes "A" des chalcogénures de transuraniens	101
	20	Différence de volume ΔV % entre les trifluorures d'actinides et de lanthanides	106

TABLEAU 21	Etapas de calcul des coefficients de délocalisation Δ des tritellurures de transuraniens	108
22	Coefficients Δ des composés de transuraniens étudiés	110
23	Paramètres de maille des composés NpSe et Np_3Se_4 selon les conditions de préparation	122
24	Distances métal-chalcogène dans les monochalcogénures d'actinides	126
25	Distances observées et calculées dans les monochalcogénures d'actinides	127
26	Coefficients Δ des monochalcogénures et monopnictures de transuraniens	134
27	Différences de paramètres de maille entre composés homologues de thorium et d'uranium	137
28	Extension radiale des orbitales p des éléments des groupes Vb et VIb	138

LISTE DES FIGURES

Figure		Page
1	Carrés des parties radiales des fonctions d'onde des atomes neutres de plutonium et de samarium	4
2	Rayons ioniques des cations trivalents des éléments 4f et 5f	7
3	Rayons métalliques des éléments 4f et 5f	8
4	Rayons métalliques des éléments d	9
5	Variations du volume de maille de quelques composés de terres rares en fonction du numéro atomique de l'élément 4f	13
6	Energie d'extrastabilisation ΔE , due au champ de ligand de force Δ en symétrie O_h , des cations M^{3+} de la série des éléments 4f	15
7	Energie d'extrastabilisation due à la répulsion inter-électronique en fonction du nombre d'électrons q occupant les orbitales f	18
8	Schéma du dispositif utilisé pour la préparation des chalcogénures	31
9	Schéma de préparation des capillaires de rayons X	34
10	Thermogramme de $PuTe_3$	44
11	Maille partielle de type $ZrSe_3$	51
12	Inverse de la susceptibilité magnétique de $NpSe_3$ en fonction de la température	53
13	Environnement des deux sites cristallins M_1 et M_2 dans la structure de type U_3S_5	55
14	Inverse de la susceptibilité magnétique de Np_3Se_5 en fonction de la température	57
15	Maille cristalline de type Fe_2As	62
16	Maille cristalline des tritellures de terres rares et de transuraniens	76
17	Inverse de la susceptibilité magnétique de $PuTe_3$ et $NpTe_3$ en fonction de la température	78

Figure 18	Maille partielle représentative des sesquisulfures α de terres rares et de transuraniens	81
19	Volumes des mailles cristallines des sesquisulfures α , β , γ de terres rares et de transuraniens	86
20	Maille partielle de type U_2S_3 , représentative des sesquichalcogénures η de transuraniens	88
21	Environnement des cations dans les chalcogénures de transuraniens	99
22	Volumes molaires des trifluorures des éléments 4f et 5f	105
23	Volumes molaires expérimentaux des tritellures des éléments 4f (Ln) et 5f (An). Volumes molaires calculés des éléments 5f (An calculé)	107
24	Volumes molaires des sesquisulfures α des éléments 4f (Ln) et 5f (An, An calculé)	111
25	Volumes molaires des sesquitellures η des éléments 4f (Ln) et 5f (An, An calculé)	112
26	Volumes molaires des sesquichalcogénures γ des éléments 4f (Ln) et 5f (An, An calculé)	113
27	Volumes molaires des dichalcogénures des éléments 4f (Ln) et 5f (An, An calculé)	114
28	Volumes molaires des sesquioxydes cubiques des éléments 4f (Ln) et 5f (An, An calculé)	115
29	Volumes molaires des oxysulfures des éléments 4f (Ln) et 5f (An, An calculé)	116
30	Volumes molaires des oxychlorures des éléments 4f (Ln) et 5f (An, An calculé)	117
31	Maille cristalline des monochalcogénures de terres rares et de transuraniens (a) et polyèdre de coordination autour du cation (b)	121
32	Paramètres de maille des monochalcogénures et mononitrures des éléments 4f et 5f	124
33	Volumes molaires des monochalcogénures des éléments 4f (Ln) et 5f (An, An calculé)	130

Figure 34	Volumes molaires des mononitrures et monophosphures des éléments 4f (Ln) et 5f (An, An calculé)	131
35	Volumes molaires des monoarséniures et mononitrures des éléments 4f (Ln) et 5f (An, An calculé)	132
36	Coefficients de délocalisation Δ des monochalcogénures et mononitrures des transuraniens en fonction des distances métal-métal	133
37	Différences entre les paramètres de maille de composés homologues de thorium et d'uranium, $a_{ThX} - a_{UX}$, en fonction des distances U-U dans les composés UX.	136