Faisons le point

Méthodes expérimentales pour l'étude des propriétés chimiques des éléments transfermiens

par M. Hussonnois et R. Guillaumont
(Laboratoire de radiochimie, Institut de Physique Nucléaire, Université de Paris Sud, Bâtiment 100, B.P. n° 1, 91406 Orsay)

Les deux avant-derniers éléments connus de la septième période : 104 et 105, dont certains de leurs isotopes sont seulement produits au taux de quelques atomes très instables par heure ont néanmoins pu être identifiés chimiquement. L'élément suivant (106) n'a été identifié que par les propriétés nucléaires de 2 nucléides de Z = 106. On se propose d'exposer succinctement les principes des méthodes expérimentales utilisées à « l'échelle de l'atome » qui ont permis d'obtenir quelques propriétés chimiques des éléments transfermiens (Z > 100).

Certains isotopes du fermium (Z = 100) et des éléments transfermiens actuellement connus : mendélévium (Z = 101), nobélium (ou joliotum) (Z = 102), lawrencium (Z = 103), 104 (kurchatovium ou rutherfordium), 105 (hafnium ou nielsborhium) et 106 sont produits en quantités impondérables, de 10^{10} atomes pour Fm à quelques atomes seulement par heure pour les éléments 105 et 106. Cela tient, d'une part à des raisons fondamentales : faible probabilité de réalisation des meilleurs processus nucléaires mis en jeu pour les produire, courte période radioactive des nucléides formés, et d'autre part, à des raisons technologiques : faibles intensités des faisceaux d'ions utilisés pour bombarder les cibles, difficulté d'obtention de certains isotopes riches en neutrons que l'on doit choisir pour préparer ces dernières. Il est clair que parmi les méthodes d'investigation de la réactivité chimique des éléments généralement utilisées, seules quelques-unes sont applicables aux éléments de Z supérieur à 100. Nous nous proposons d'illustrer comment, dans leur simplicité qui contraste avec le formidable arsenal technique et humain mis en jeu pour la production et la détection des atomes formés, elles permettent d'atteindre les caractéristiques fondamentales de ces éléments.

Modes de production. Détection et durée de vie

Les éléments transfermiens sont le plus souvent produits par réactions nucléaires par ions lourds. Le choix de l'élément cible (A_1, Z_1) des ions (A_2, Z_2) et de leur énergie est tel que la fusion des noyaux ait lieu et que le noyau composé formé ($A_1 + A_2$, $Z_1 + Z_2$) se désexcite par émission de x neutrons, généralement 4 à 5, en donnant le nucléide que l'on désire synthétiser : $A = (A_1 + A_2 - x)$, $Z = (Z_1 + Z_2)$ dans son état fondamental. Si l'épaisseur de la cible est convenablement choisie, l'atome formé projeté en avant par la quantité de mouvement apportée par l'ion lourd, sort de la cible. Dès lors, on peut, soit le récupérer sur un collecteur inerte par diverses techniques, soit entreprendre directement les expériences en ligne. Cette séparation par « recul » extrêmement rapide, est comme on le voit la clé qui permet de travailler sur des éléments dont la durée de vie est extrêmement brève (figure 1).

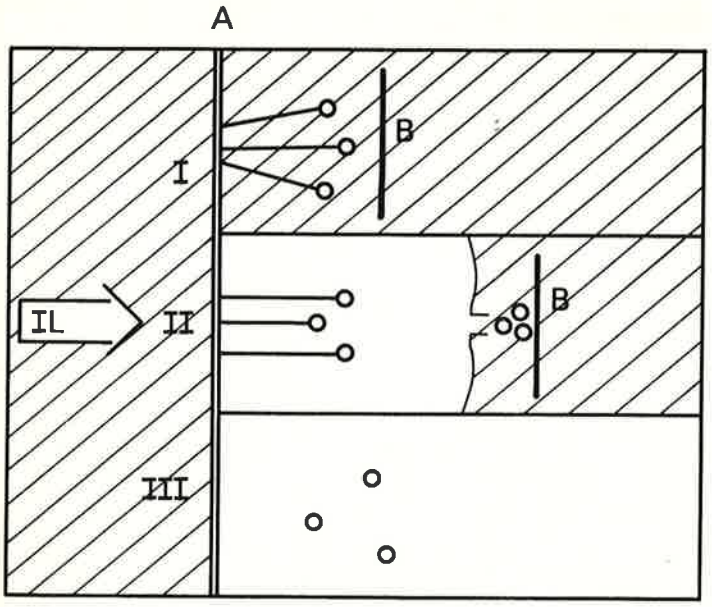


Figure 1.

////// : vide. IL : faisceau d'ions lourds. A : cible. B : collecteur. I et II : expériences hors ligne. I : collection directe. II : collection après thermalisation. III : expériences en ligne.

Les voies usuelles de formation d'isotopes à « vie longue » des éléments qui nous intéressent sont regroupées dans le tableau I.

Les éléments transfermiens sont émetteurs α ou se désintègrent par capture électronique (CE) ou par fission spontanée (FS).
La détection et l'identification de leurs isotopes sont réalisées, soit directement en comptant le nombre de particules α et en mesurant leur énergie ou bien en dénombrant par examen au microscope les traces laissées dans des détecteurs appropriés lorsqu'ils fissionnent, soit indirectement, lorsqu'ils meurent par capture électronique par l'intermédiaire de leur descendant. On sait enregistrer actuellement la mort d'un atome radioactif, cela signifie que la construction ou la nature des détecteurs dont on se sert permet d'éliminer tout « mouvement propre ». Enfin, la notion de période d'un radioélément étant liée à un ensemble statistique, on peut se demander combien de temps peut vivre un seul atome. Il n'existe de réponse qu'en terme de probabilité. Il a 50 % de chance d'être encore « vivant » après une période, 25 % après deux périodes, etc. On comprend donc que l'on puisse se trouver en présence d'un atome radioactif longtemps après sa formation.

Les accélérateurs d'ions lourds nécessaires pour communiquer aux ions des énergies de l'ordre de quelques millions d'électrons volts par nucléon avec des intensités appréciables, sont peu nombreux de par le monde. Les plus opérationnels dans le domaine de la synthèse des éléments transfermiens sont situés en U.R.S.S. (Dubna : cyclotron de 3 mètres), et aux U.S.A. (Berkeley : Super HILAC photos 1 à 3). Les expériences que nous rapporterons sont donc empruntées aux récents travaux soviétiques et américains.

La France dispose à Orsay d'un cyclotron à ions lourds. Cependant la synthèse des éléments transfermiens pose pour l'instant des problèmes de mise en œuvre des cibles.
D'autres accélérateurs, très performants, sont prêts à fonctionner ou sont en construction.

La chimie à l'échelle de l'atome

Les méthodes d'investigation utilisables à « l'échelle des indicateurs » (domaine de concentration $\lesssim 10^{-10}$ M) et *a fortiori* à l'« échelle de l'atome » reposent toutes sur l'étude du partage de l'élément entre deux phases. En effet, à cette échelle de concentration, les caractères analytiques des éléments sont perdus, et la radioactivité, propriété nucléaire, ne permet pas de distinguer deux entités chimiques différentes au sein d'une seule phase. C'est seulement l'étude des variations du partage d'un élément entre deux phases qui permet d'établir certaines de ses propriétés chimiques et caractéristiques thermodynamiques. Le coefficient de distribution D est défini comme le rapport des concentrations totales de l'élément dans les phases. C'est une fonction des paramètres X qui définissent le système biphasé : concentration à l'équilibre des réactifs présents en quantité macroscopique, pH, température, etc. Tant que le nombre d'entités élémentaires mises en jeu dans les expériences reste supérieur à quelques dizaines, les concentrations sont proportionnelles au taux de désintégrations. En deçà de ce nombre et à la limite d'une seule entité, on ne peut plus atteindre que la probabilité de présence de l'atome dans l'une ou l'autre des phases à l'instant de la séparation. Cela implique donc obligatoirement d'effectuer plusieurs fois la même expérience pour obtenir la valeur de D correspondant à des valeurs fixées des paramètres X. Dans ce cas, pour gagner du temps, il est intéressant d'avoir recours à des expériences appartenant à une autre catégorie que celle que nous venons d'évoquer. On utilise celles qui mettent en jeu, non plus un seul équilibre de partage, mais un grand nombre d'équilibres consécutifs de même type entre les deux phases. Le partage n'est plus statique mais dynamique. Ce sont les expériences de chromatographie, qui traduisent directement la probabilité de présence de

Tableau I.

Réaction nucléaire de synthèse	Période, mode de désintégration	Détection	Cibles	Irradiations	Nombre d'atomes formés à la fin de l'irradiation
* ^{253}Es (α, *n*)^{256}Md	77 mn, CE et α	Mesure de fission spontanée du descendant ^{256}Fm (T = 160 mn)	Quelques dizaines ou centaines de microgrammes d'élément-cible déposés sur quelques microns d'un support léger (Be ou Al). La cible a 1 à 2 cm². Les intensités des faisceaux sont de l'ordre de quelques dizaines de microampères	Le temps d'irradiation est de l'ordre de la période. Expériences « hors ligne »	10^5
* ^{238}U (^{22}Ne, *p*3*n*)^{256}Md					100 à 300
^{244}Pu (^{16}O, 5*n*)^{255}No	3 mn, α	Directe : E_α = 8,1 MeV			50 à 100
^{249}Cf (^{11}B, 4*n*)^{256}Lr	35 s α	Directe : E_α = 8,4 MeV			10
^{243}Am (^{18}O, 5*n*)^{256}Lr					Nombre d'atomes détectés
^{248}Cm (^{18}O, 5*n*)^{261}104	65 s, α	Directe : E_α = 8,3 MeV et mesure de l'activité α du descendant : ^{257}No (T = 20 s, E_α = 8,25)			10 en 100 expériences
^{242}Pu (^{22}Ne, 5*n*)^{259}104	3 s, α 4,5 s, FS	Directe : E_α = 8,8 MeV			Nombre d'atomes détectés
^{243}Am (^{22}Ne, 4*n*)^{261}105	2 s ? FS	Directe			16 en 80 heures
^{249}Cf (^{18}O, 4*n*)^{263}106	1 s, α	Directe : E_α = 9,15 MeV et mesure des activités α des descendants : ^{259}104 (T=3 s), ^{255}No (T=3 ms)		Expérience en ligne	18 en 180 heures
^{207}/^{208}Pb (^{54}Cr, 2/3*n*)^{259}106	10 ms, FS 30 ms, α				73

* ^{256}Md est séparé chimiquement de l'uranium ou du collecteur (Be). Tous les autres nucléides sont séparés de la cible par « recul ».

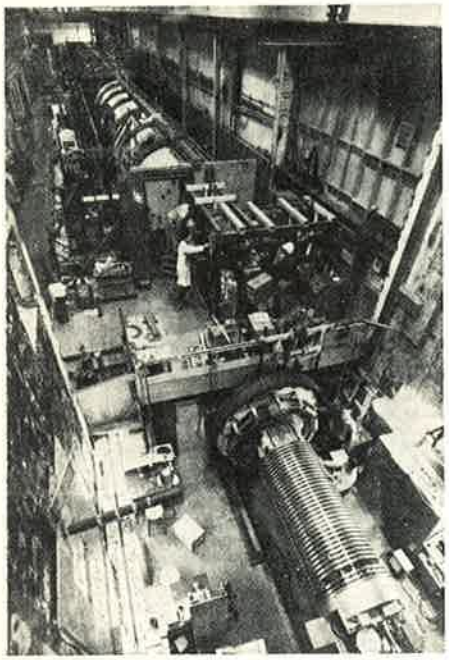
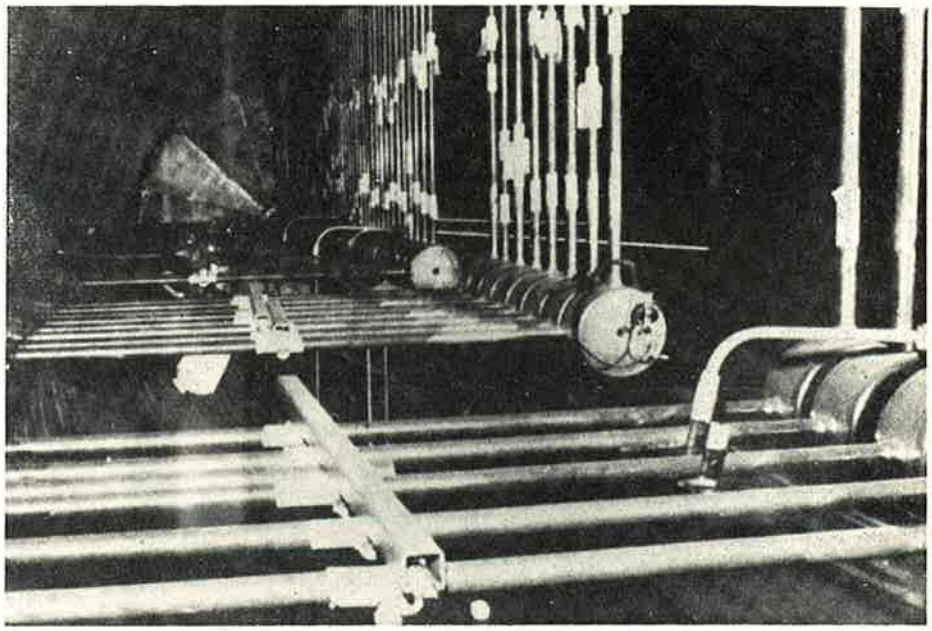
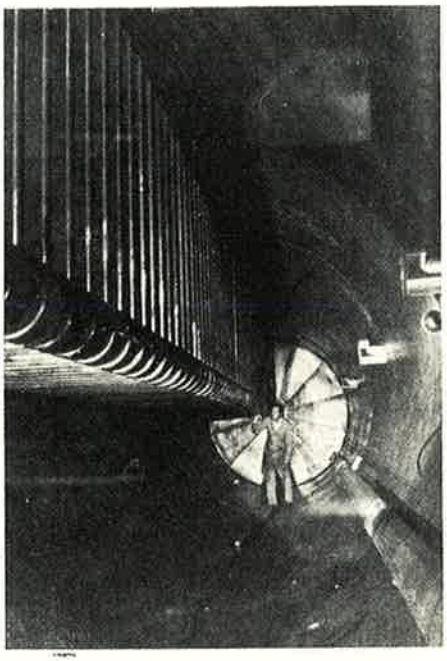


Photo 1.

Vue d'ensemble du Super HILAC (Heavy Ion Linear Accelerator) en construction. Cet accélérateur, aujourd'hui en fonctionnement à Berkeley, U.S.A., est conçu pour accélérer tous les ions simples. Il comporte deux « étages » d'accélération séparés par un éplucheur. Dans le premier, les ions lourds provenant de l'injecteur et portant quelques charges positives sont accélérés. En traversant une mince feuille de carbone, ils acquièrent plusieurs dizaines de charges positives. C'est leur accélération finale dans le deuxième étage qui les porte à environ 9 MeV/nucléon. On voit ici au premier plan un injecteur, puis les deux parties du tube accélérateur.
L'UNILAC (Darmstad) prêt à fonctionner, est construit sur le même principe. Ses performances seront meilleures. Enfin, GANIL (Grand Accélérateur National à Ions Lourds) doit être construit à Caen. Ce sera vers 1980 le meilleur accélérateur mondial.
(Cliché présenté par A. Ghiorso, Lawrence Berkeley Laboratory, XXIVth Congrès I.U.P.A.C., Hambourg, 1973).





Photos 2 et 3.

Vue interne du tube où sont accélérés les ions (en cours de montage (gauche), puis terminé). Les ions sont accélérés électrostatiquement et le faisceau est canalisé par l'ensemble des tubes de glissement que l'on voit. La pression à l'intérieur de l'enceinte, de 10^{-7} torr, est assurée par pompage cryogénique à 20 °K.
(Cliché présenté par A. Ghiorso, Lawrence Berkeley Laboratory, XXIVth Congrès I.U.P.A.C., Hambourg, 1973).

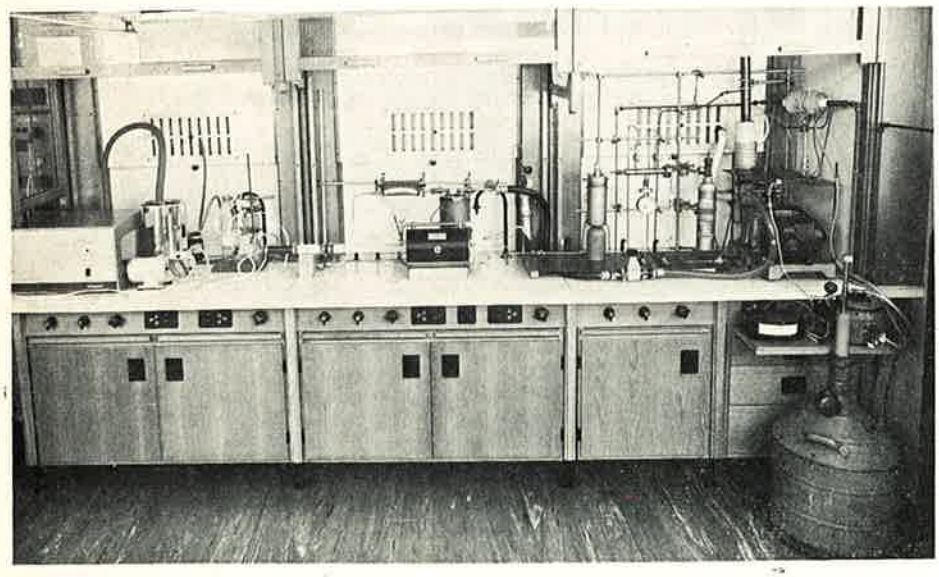


Photo 4.

Vue d'un appareil de thermochromatographie semblable à celui utilisé à Dubna pour mettre en évidence la tétravalence de l'élément 104. La chromatographie porte ici sur les fluorures. On voit, de droite à gauche, l'appareil générateur de l'agent fluorurant BrF_3 et F_2, le tube chauffé à une extrémité (où a lieu la fluoruration de l'élément) et refroidi à l'autre (Cliché I.P.N. - Laboratoire de Radiochimie).

l'élément dans la phase mobile. Elles conduisent en une seule manipulation à un résultat significatif puisque celui-ci est en lui-même un résultat statistique. Elles sont bien adaptées à la chimie à l'échelle de l'atome.

Abordons maintenant l'aspect expérimental de la mise en œuvre de quelques-unes de ces méthodes.

Expériences de coprécipitation : bivalence et monovalence du mendélévium

Le mendélévium trivalent est stable en milieu aqueux mais il est facilement réductible en Md(II). La valence I peut également être obtenue en milieu hydroalcoolique. Plusieurs expériences réalisées sur quelques milliers d'atomes de ^{256}Md (soit environ 10^3 désintégrations par minute) ont permis d'établir la bivalence de Md. Entre autres des expériences de coprécipitation avec $EuSO_4$ (ou $BaSO_4$) en milieu HCl 2M. A une solution (50 µl) de Md(III) on ajoute 400 µl d'une solution réductrice 0,1 M en Eu^{2+} et 25 µl de H_2SO_4 (7 M) pour précipiter $EuSO_4$. Les radioactivités de la solution mère et du précipité sont comptées pour mesurer le partage de Md. On trouve qu'il est largement en faveur de la phase solide, ce qui indique la réduction de Md^{3+} à l'état Md^{2+} par Eu^{2+}. En utilisant divers réducteurs : Yb^{2+}, Cr^{2+}, V^{2+}, Ti^{3+} (dans ce cas on ajoute 300 µg de Ba^{2+}), le potentiel du couple Md^{3+}/Md^{2+} a été estimé à — 0,15 V/E.N.H. Dans les mêmes conditions Es^{3+} et Fm^{3+} ne sont pas coprécipités avec les sulfates divalents.

La découverte inattendue de la monovalence du mendélévium est récente. En opérant sur environ 300 atomes dans chaque expérience, les valeurs D (^{256}Md) ont été mesurées pour le partage de cet élément entre une phase éthanolique d'acide chlorhydrique et du chlorure de césium. A 1 cm³ de solution appropriée de CsCl contenant Md(III) dans le méthanol, 50 mg de magnésium étaient ajoutés puis la formation du précipité était obtenue par addition de 1 cm³ d'éthanol 7 M en HCl. La concentration de Md était mesurée avant et après la précipitation. Les mesures montrent qu'il s'agit ici d'un véritable isomorphisme entre MdCl et CsCl. En opérant de la même façon, Cf, Es et Fm sont seulement réduits à l'état divalent. Ils cocristallisent avec les chlorures de lanthanides réductibles : $SmCl_2$, $EuCl_2$ ou $YbCl_2$ formés ensuite par action réductrice du magnésium.

Expériences d'extraction par solvant : bivalence du nobélium et trivalence du lawrencium

En milieu aqueux, le degré d'oxydation stable du nobélium est 2. No(III) n'est obtenu qu'en présence d'un oxydant. Quant au lawrencium, il est normalement trivalent.

Le principe de la méthode d'extraction par solvant utilisée pour mettre en évidence le degré d'oxydation d'un ion aquo M^{n+} est simple.
Il suffit de mesurer le partage de M entre une solution aqueuse et une phase organique contenant un chélatant HA. L'équilibre qui régit le partage est :

$$M^{n+} + nHA_{org} \overset{K_e}{\rightleftarrows} MA_{n_{org}} + nH^+$$

et $D = K_e . [HA]^n_{org}/[H^+]^n$. Si on mesure plutôt que D, le pourcentage d'extraction $E = \frac{100\,D}{1 + D}$ de l'élément en utilisant des volumes égaux des deux phases, en fonction du pH et à $[HA]_{org}$ constant, on obtient une courbe sigmoïde dont la pente au point d'inflexion est d'autant plus élevée que *n* est grand. De plus, pour une concentration donnée en chélatant, les ions M^{4+} sont extraits vers les pH faibles, les ions M^{3+} vers les pH moyens et les ions M^{2+} aux pH élevés.

Les isotopes des éléments 102 et 103 utilisables ^{255}No et ^{256}Lr, ont des périodes courtes. Dès lors on ne peut se permettre de recueillir directement les atomes de recul, car ils s'implanteraient dans le collecteur et ce dernier devrait être traité chimiquement. On évite leur implantation en les thermalisant dans de l'hélium, puis en les entraînant sur une feuille de platine par un jet supersonique de ce gaz; celle-ci est enduite de NH_4Cl, ce qui facilite leur dissolution.

Les atomes de Lr ou de No ainsi déposés sur le collecteur sont dissous dans 0,1 cm³ d'une solution de pH convenable (acétate de sodium + acide monochloroacétique) trois secondes après l'arrêt de l'irradiation. Cette phase aqueuse est mise au contact de 0,1 cm³ d'une solution de thénoyltrifluoroacétone 0,2 M dans de la méthylisobutylcétone. Après dix secondes d'agitation, on sépare les phases, la phase organique est évaporée à sec et à la cinquantième seconde débute la mesure de sa radioactivité α. On peut estimer, lors de chaque irradiation, le nombre d'atomes que l'on devrait détecter à un instant donné compte tenu de la production (~ 10 atomes), de la décroissance et des pertes chimiques connues par ailleurs. Il est alors possible de calculer, avec peu de précision il est vrai, la valeur de E à un pH donné, à la suite d'expériences répétées. Les résultats présentés sur la figure 2 ont été obtenus à la suite de 200 expériences. Environ 1 500 atomes de Lr ont été produits pour réaliser cette étude, mais une centaine seulement ont été détectés. Avec le nobelium, les conditions expérimentales sont légèrement plus favorables qu'avec le lawrencium car le taux de production et la période de ^{255}No sont environ cinq fois plus élevés que ceux de ^{256}Lr. En réalité, les expériences sont conduites en présence de moniteurs : Th^{4+}, Pu^{4+}, Cf^{3+}, Fm^{3+}, Cm^{3+}, Ba^{2+} et Ra^{2+} à des concentrations du domaine de l'échelle des indicateurs. Leur partage est reporté sur la figure 2.

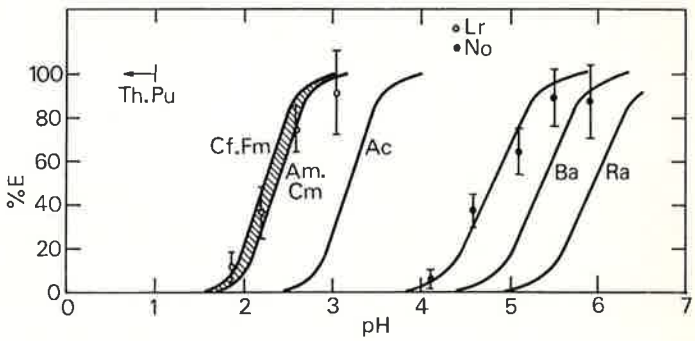


Figure 2.
Pourcentages d'extraction par solvant à l'état de thénoyltrifluoroacétate d'éléments divalents (Ba, Ra, No) et trivalents (Ac, Am, Cm, Cf, Fm, Lr) en fonction du pH.

Expérience de chromatographie en milieu aqueux : tétravalence de l'élément 104

Pour montrer que l'ion aquo de l'élément 104 est 104^{4+}, la chromatographie sur résine cationique a été utilisée. Comme nous l'avons signalé, l'élution d'un ion M^{4+} doit toujours se situer pour des conditions expérimentales identiques dans une même fraction de l'éluat. L'expérience consiste donc à rechercher dans quelles fractions l'élément 104 est élué par rapport à ses homologues Hf et Zr et à des éléments trivalents.

Le volume libre de la colonne est de deux gouttes. Comme dans le cas du lawrencium, les atomes ^{261}104 sont thermalisés, puis collectés et repris par 50 µl d'une solution 0,1 M d'α-hydroxyisobutyrate d'ammonium à pH 4. Cette goutte est déposée au sommet de la microcolonne (2 cm × 0,2 cm) de résine cationique Dowex 50 × 12, l'élution a lieu sous pression à 80 °C. Les deux premières gouttes sont évacuées, les quatre suivantes sont collectées 2 par 2, évaporées à sec (500 °C) et mesurées dès la soixantième seconde. Dans chaque expérience quelques atomes sont produits. En cent expériences dix-sept événements (désintégration α à 8,25 MeV de ^{261}104 ou de ^{257}No descendant de ^{261}104) ont seulement été détectés et uniquement dans la première fraction mesurée. C'est également là qu'on trouve Zr^{4+} et Hf^{4+}. Les ions trivalents Am^{3+}, Cm^{3+}, Cf^{3+} sont élués dans la fraction correspondant à cent volumes libres et les ions divalents ou monovalents bien plus loin encore.

Expérience de thermochromatographie : volatilité des chlorures des éléments 104 et 105

L'identification chimique de l'élément 104 a été réalisée avec des atomes ^{259}104 de 4,5 s de période, produits au taux de quelques atomes par heure. Il est clair que dans ces conditions de production, l'expérience doit être réalisée simultanément avec l'irradiation, c'est-à-dire en ligne sur le faisceau d'irradiation. La méthode choisie pour l'identification a été la thermochromatographie du chlorure de l'élément 104.

Le principe de cette méthode est de mesurer la migration des chlorures dans un tube de quartz à gradient de température. La migration du chlorure d'un élément dépend de la constante de l'équilibre d'adsorption chlorure-quartz, qui ici varie avec T. On peut montrer que le chlorure atteint une position limite (définie par une température de dépôt) caractéristique du degré d'oxydation de l'élément.

Une petite partie de la cible est recouverte de samarium afin de produire simultanément à l'élément 104 les deux isotopes $^{170,\,171}$Hf de son homologue. Les atomes de recul sont thermalisés dans N_2 dès qu'ils quittent la cible, puis chlorurés par des vapeurs de $SoCl_2$ et de $TiCl_4$.

Le gaz porteur entraîne dans un tube de deux mètres (⌀ 4 mm) le chlorure de 104 et $HfCl_4$. Un gradient de température (400-50 °C) est établi sur le dernier tiers du tube, les deux premiers étant maintenus à 400 °C. Les chlorures non volatils d'éléments produits par réactions nucléaires secondaires ou par fission sont arrêtés dans la première partie du tube, les autres migrent vers leurs positions limites. La détection de l'élément 104 est réalisée grâce à des détecteurs de fission qui tapissent l'intérieur du tube, celle des autres éléments par radiométrie α ou γ soit directement, soit après lavages des différentes sections du tube. On voit sur la figure 3 que la position de dépôt de l'élément 104 correspond à une température de 300 °C. Son chlorure se comporte donc comme $HfCl_4$ ce qui prouve qu'il forme comme Hf un tétrachlorure. Le nombre d'événements détecté est de 16 pour 80 heures d'irradiation. Des expériences complémentaires d'irradiation pulsée ont montré que Hf atteint sa position d'équilibre en 0,4 seconde. L'examen de la figure 3 indique également que les chlorures d'éléments trivalents notamment de scandium produit par interaction des ions Ne avec le support de cible en aluminium se séparent nettement de ceux des éléments tétravalents.

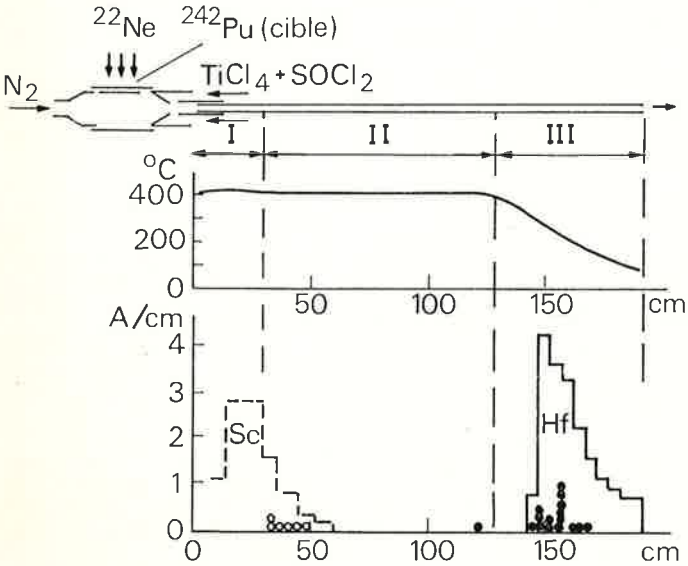


Figure 3.
Schéma de l'appareil de thermochromatographie, variation de la température le long du tube de quartz (III : zone à gradient) et résultat des expériences d'identification de l'élément 104.
● Traces de fragments de fission dues à l'élément 104.
○ Traces de fragments de fission d'éléments trivalents.
---- Répartition de la radioactivité de ^{44m}Sc et
—— de $^{170,171}Hf$ pour chaque centimètre le long du tube.

L'élément 105 est produit dans des conditions analogues à celles de l'élément 104, mais avec un rendement plus faible, ce qui oblige à prolonger le temps d'irradiation. Quelques modifications mineures ont été apportées au protocole expérimental pour étudier la migration de son chlorure et le comparer à celui de l'élément tétravalent Hf ou pentavalent Nb produits dans les mêmes conditions. Après 180 heures d'irradiation, 18 traces de fission dues à $^{261}105$ ont été décelées dans une zone de température qui indique que son chlorure s'il est moins volatil que $NbCl_5$ ne l'est pas moins que $HfCl_4$.

Conclusion

L'utilisation des méthodes de partage, dont nous avons surtout évoqué ici la finalité analytique, conduit également à des données quantitatives : constantes de formation de complexes, potentiel redox.

La synthèse de deux isotopes de l'élément 106 encourage les tentatives de production d'isotopes d'éléments plus lourds. Les périodes des nucléides qu'on peut espérer produire sont probablement très courtes. Leur identification nucléaire : mesure de la période, énergie des α, etc..., sera délicate, mais leur identification chimique sera difficile et il est vraisemblable que la thermochromatographie restera la méthode la mieux adaptée pour obtenir des données chimiques sur ces éléments. Enfin, les méthodes que nous venons d'évoquer devraient être fort utiles pour fixer le Z d'éléments superlourds $110 < Z < 126$ pour lesquels on a encore quelques présomptions quant à leur production.

Bibliographie

Articles généraux à consulter, pour de plus amples détails, en langue anglaise :
« Synthesis and properties of transfermium elements », G. N. Flerov, V. A. Druin.
Atomic energy review, 1970, *8*, n° 2, diffusé par « International atomic energy agency ». Vienne (Autriche).
« Chemical elements of the second hundred », G. N. Flerov et I. Zvara, document D7.6013, 1971, disponible auprès de : Publishing Department, Joint Institute for Nuclear Research, PO Box 79. Mosow (U.R.S.S.).
« The Berkeley Hilac Heaviest element research program », A. Ghiorso, 1970. Document U.C.R.L. 18.633, disponible auprès de N.T.I.S. 5285, U.S. Department of commerce Port Royal road, Springfield. Virginia, 22.151 (U.S.A.).
« Elements beyond 100 », G. T. Seaborg dans « Annual Review of Nuclear Science », volume 18, p. 53, 1968. 4139 el camino way. Palo Alto, California, U.S.A.
« Radiochemistry », XXIVth I.U.P.A.C., vol. 6, 1974, Butterworths, Londres.
« The heaviest Transplutonium Elements », G. T. Seaborg, 4th International Transplutonium Elements Symposium, Baden-Baden, sept. 1975, sous presse, Éditeur W. Muller.