

**ANISOTROPIE DU TENSEUR  
DE DEPLACEMENT CHIMIQUE  
DES FLUORS DANS UF<sub>6</sub>**

par

Paul RIGNY

**Rapport CEA - R 2827**

**1965**

Ca

ANISOTROPIE DU TENSEUR DE DEPLACEMENT CHIMIQUE DES FLUORS  
DANS  $UF_6$

Sommaire. - Nous présentons une étude de l'hexafluorure d'uranium polycristallin par la résonance magnétique des noyaux de  $F^{19}$ . La raie de résonance obtenue à basse température est la juxtaposition de deux raies distinctes, ce qui est attribué à une distorsion de l'octaèdre  $UF_6$  dans la phase solide.

Nous étudions la forme des deux raies composantes. Leur largeur est très supérieure à la largeur dipolaire théorique, et nous montrons qu'elle est due à une anisotropie des tenseurs de déplacement chimique des fluors. Cette anisotropie est étudiée en terme des fonctions de forme des raies de résonance des poudres.

La valeur des paramètres des tenseurs de déplacements chimiques, permet de déterminer les caractères des liaisons U-F, et de préciser le schéma des liaisons dans  $UF_6$ .

1965

34 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

---

ANISOTROPY OF THE FLUORINE CHEMICAL SHIFT TENSOR IN  $UF_6$

Summary. - An  $F^{19}$  magnetic resonance study of polycrystalline  $UF_6$  is presented. The low temperature complex line can be analyzed as the superposition of two distinct lines, which is attributed to a distortion of the  $UF_6$  octahedron in the solid.

The shape of the two components is studied. Their width is much larger than the theoretical dipolar width, and must be explained by large anisotropies of the fluorine chemical shift tensors. The resulting shape functions of the powder spectra are determined.

The values of the parameters of the chemical shift tensors yield estimates of the characters of the U-F bonds, and this gives some information on the ground state electronic wave function of the  $UF_6$  molecule in the solid.

1965

34 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

*Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS VIIIème.*

*The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS VIIIème.*

Département de Physico-Chimie  
Service d'Etude des Barrières et de l' $\text{UF}_6$

ANISOTROPIE DU TENSEUR DE DEPLACEMENT CHIMIQUE  
DES FLUORS DANS  $\text{UF}_6$

par

Paul RIGNY

(Thèse de docteur 3ème cycle soutenue le 28 Avril 1965 devant la  
Faculté des Sciences de l'Université de Paris)

## TABLE DES MATIERES

	Page
CHAPITRE I	
- INTRODUCTION	1
I - STRUCTURE DE LA MOLECULE D'UF <sub>6</sub> GAZEUX	1
II - STRUCTURE EN PHASE CONDENSEE	2
CHAPITRE II	
LE SPECTRE DE RESONANCE MAGNETIQUE DES FLUORS DANS UF <sub>6</sub>	
I - INTRODUCTION	5
II - LE DEPLACEMENT CHIMIQUE	5
III - RESULTATS	8
IV - INTERPRETATION	11
CHAPITRE III	
L'ANISOTROPIE DU DEPLACEMENT CHIMIQUE DES FLUORS DANS UF <sub>6</sub>	
I - LA QUESTION DES LARGEURS DE RAIES	13
II - EXPERIENCE A 94 mcs	15
III - ANISOTROPIE DU TENSEUR DEPLACEMENT CHIMIQUE	17
CHAPITRE IV	
ANALYSE DU SPECTRE OBTENU A BASSE TEMPERATURE : STRUCTURE ELECTRONIQUE DE UF <sub>6</sub>	
I - DETERMINATION DES ANISOTROPIES	21
II - RELATIONS ENTRE LE TENSEUR DE DEPLACEMENT CHIMIQUE ET LA STRUCTURE ELECTRONIQUE	24
III - SCHEMA DES LIAISONS DANS UF <sub>6</sub>	26
IV - DIFFICULTES	28
CONCLUSION	28
BIBLIOGRAPHIE	29

# ANISOTROPIE DU TENSEUR DE DEPLACEMENT CHIMIQUE DES FLUORS DANS UF<sub>6</sub>

## CHAPITRE I

### INTRODUCTION : STRUCTURE DE LA MOLECULE D'UF<sub>6</sub> GAZEUX ; STRUCTURE CRISTALLINE DE L'UF<sub>6</sub> SOLIDE

#### I - STRUCTURE DE LA MOLECULE D'UF<sub>6</sub> GAZEUX.

La structure la plus fréquente pour une molécule d'hexafluorure, est la structure très symétrique d'octaèdre régulier (groupe de symétrie O<sub>h</sub>) : les six atomes de fluor sont aux sommets d'un octaèdre régulier, à une même distance de l'atome central. L'UF<sub>6</sub> gazeux a été étudié par une variété de méthodes [1] destinées à établir qu'il avait bien cette structure ; de fait, si aucune méthode n'est absolument concluante à elle seule, aucune non plus ne contredit cette structure. Rappelons brièvement les principales études entreprises.

##### 1° - Etude du spectre de vibrations.

Les quinze degrés de liberté d'une molécule à sept atomes peuvent, dans le cas de la symétrie O<sub>h</sub>, se décrire en six modes fondamentaux. Deux de ces modes de vibrations sont actifs en spectrographie infra-rouge (un des éléments de matrice du moment dipolaire  $\vec{r}$  est non nul entre l'état final et l'état initial :  $\langle i | \vec{r} | f \rangle \neq 0$ ) et trois sont actifs en spectrographie raman (c'est  $\langle i | \vec{r} \otimes \vec{r} | f \rangle$  qui est non nul). La symétrie O<sub>h</sub> serait prouvée si l'on observait bien deux raies fondamentales infra-rouge et trois raman, et pas davantage.

En fait, si l'on observe bien les trois fréquences actives en raman [2], on n'observe qu'une seule fréquence fondamentale (très intense) active en infra-rouge [3][4]. L'autre fréquence fondamentale est 185 cm<sup>-1</sup> (donc dans l'infra-rouge trop lointain pour avoir été observée sur des spectrographes usuels), d'après des calculs faits dans l'hypothèse d'une symétrie O<sub>h</sub>. Dans ces conditions les neuf raies infra-rouge faibles restantes peuvent être attribuées à des fréquences de combinaison.

### 2° - Mesures thermodynamiques.

Les niveaux d'énergie  $\epsilon_n$  de la molécule peuvent être déduits des valeurs des fréquences de vibration. On peut donc calculer la fonction de partition

$$Z = \sum_n e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}$$

On sait que les fonctions thermodynamiques s'expriment en fonction de Z. On a pu ainsi calculer l'entropie et l'enthalpie d' $UF_6$  et comparer les résultats aux mesures [1][5].

Cette comparaison doit être un test assez précis de la symétrie de la molécule. Il intervient en effet dans le calcul de l'entropie, un terme  $R \log \sigma$ , où  $\sigma$  est le nombre d'opérations de symétrie du groupe de la molécule, qui varie par exemple de  $R \log 3$  si la molécule n'appartient pas à  $O_h$  mais à  $D_{4h}$ .

En fait l'accord est satisfaisant [1]. Mais il faut souligner que les difficultés qu'il y a aussi bien à mesurer la chaleur spécifique avec précision qu'à calculer les fréquences infrarouge causent certains désaccords entre les différents auteurs.

### 3° - Diffraction électronique.

Signalons enfin que des spectres de diffraction électronique sur le gaz ont été étudiés [6]. Après avoir revu l'interprétation usuelle [7] (l'approximation de BORN n'est plus valable pour des molécules contenant à la fois des atomes légers et des atomes lourds), on a pu réconcilier ces spectres avec une structure symétrique où les distances U - F sont 2,0 Å.

Le moment dipolaire électrique de la molécule nul pour une molécule symétrique, a bien été trouvé inférieur au seuil de sensibilité de l'appareil (0.15 DEBYE) [8].

## II - STRUCTURE EN PHASE CONDENSEE.

S'il semble bien que la molécule gazeuse d' $UF_6$  est un octaèdre régulier, il semble également qu'elle est un peu déformée en phase condensée.

Une déformation de l'octaèdre est invoquée par WEINSTOCK [9] pour expliquer les anomalies des courbes de pression de vapeur des trois hexafluorures d'uranium, plutonium et neptunium, qui présentent plusieurs anomalies (par exemple les courbes d' $UF_6$  et  $NpF_6$  se croisent vers 6°C).

Mais surtout l'analyse cristallographique d' $UF_6$  solide révèle une distorsion tétragonale notable de l'octaèdre. Comme la structure cristalline d' $UF_6$  nous servira de référence par la suite, nous allons maintenant l'étudier avec quelques détails.

### 1° - La structure cristalline d' $UF_6$ .

On dispose d'une étude très complète de l'hexafluorure d'uranium par diffraction X [10]. Les résultats se résument de la façon suivante :

Le cristal a la symétrie orthorhombique. La maille élémentaire a les paramètres :

$$a = 9,900 \text{ \AA} \quad b = 8,962 \text{ \AA} \quad c = 5,207 \text{ \AA}$$

et contient quatre molécules par maille.

En première approximation, on peut considérer que les atomes de fluor forment un réseau compact ; les distances fluor-fluor sont  $3 \text{ \AA}$  et les plans denses ( $x = 0, 1/4, 1/2, 3/4$ ) sont dans l'ordre ABAC... Dans cette structure idéale, représentée sur la figure 1a, les molécules  $\text{UF}_6$  sont des octaèdres réguliers, qui ont deux orientations possibles.

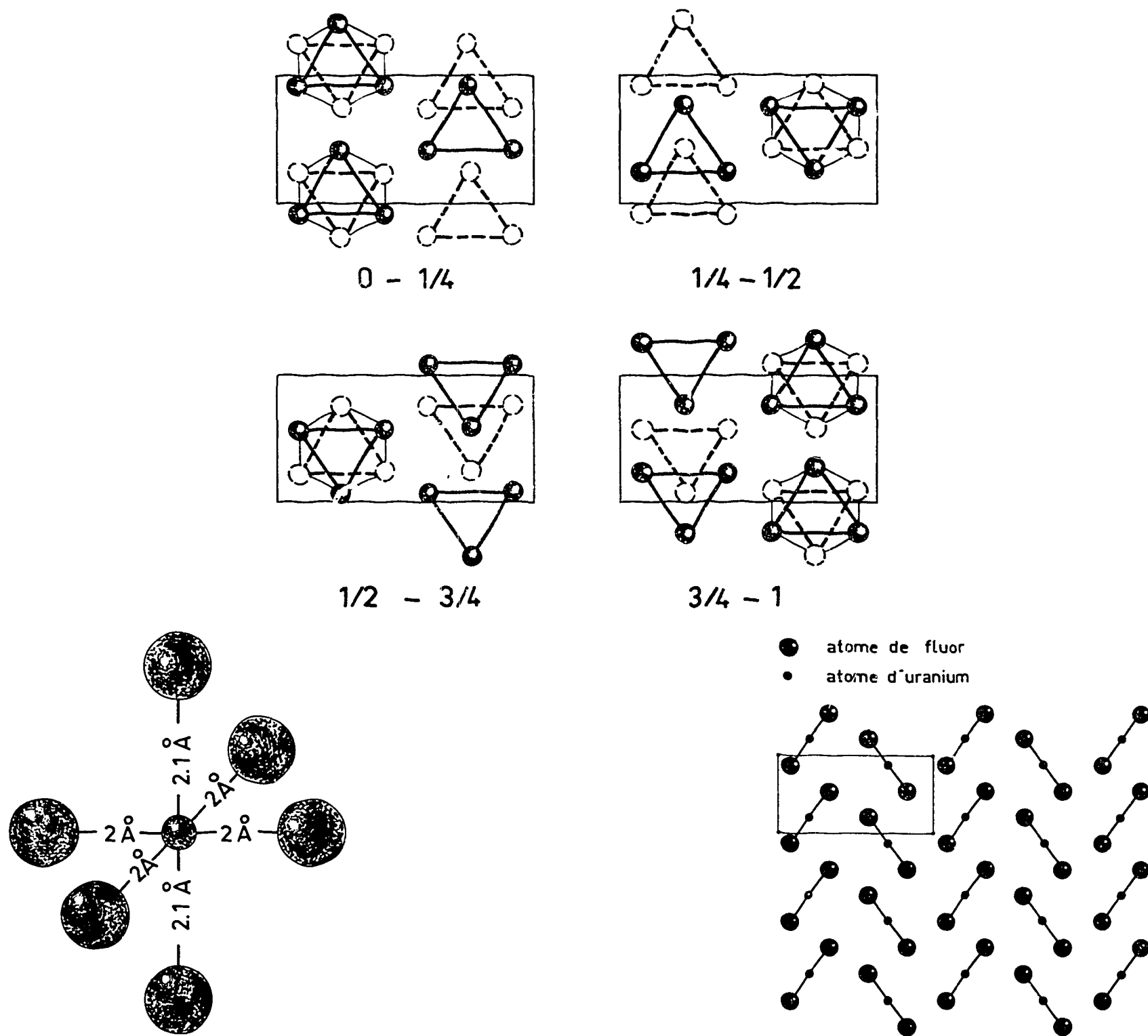


FIGURE 1 - Structure cristalline d' $\text{UF}_6$

a Position des molécules dans le cristal. On a représenté sur chaque figure, en noir les atomes de fluor de la couche supérieure, et en pointillés les atomes de la couche inférieure.

b Structure de la molécule d' $\text{UF}_6$  dans le cristal, telle qu'elle résulte des positions des atomes déterminées par analyse cristallographique. La plus courte distance entre un fluor de la molécule considérée et un fluor de la molécule voisine est  $3 \text{ \AA}$ .

c Positions relatives des axes longs des octaèdres  $\text{UF}_6$  dans les plans  $Y = \frac{1}{4}$  ou  $Y = \frac{3}{4}$ . On a représenté la trace d'une maille élémentaire.



En fait, il y a de petits déplacements par rapport à ces positions idéales. Les fluors se rapprochent de l'atome d'uranium auquel ils sont reliés. La molécule  $UF_6$  n'a alors plus la forme d'un octaèdre régulier, mais présente une faible déformation tétragonale.

Les angles entre les axes restent toujours droits (voir figure 1b), mais l'un des axes F-U-F est plus long que les deux autres ( $4.2 \text{ \AA}$  au lieu de  $4 \text{ \AA}$ ). Il y a donc deux types d'atomes de fluor : axiaux et équatoriaux. Les axes longs des molécules sont situés dans les plans  $Y = 1/4$  ou  $Y = 3/4$ . Dans ces plans, ils sont arrangés comme le montre la figure 1 c. L'angle entre les deux directions d'axes est  $109^\circ 45'$ .

Une particularité de cette structure est son caractère extrêmement compact, éclairé par les valeurs des distances entre fluors voisins, de  $2,9 \text{ \AA}$  dans une même molécule et de  $3 \text{ \AA}$  entre deux molécules adjacentes. Ce caractère compact est inattendu pour un cristal moléculaire. Il n'est pas partagé par exemple par l'hexachlorure d'uranium où les molécules sont beaucoup plus éloignées les unes des autres (les plus petites distances Cl-Cl sont  $3,86 \text{ \AA}$  entre molécules différentes et  $2,42 \text{ \AA}$  dans une même molécule).

## 2° - Susceptibilité magnétique.

La susceptibilité magnétique a été mesurée par KLEMM et HENKEL [11]. Bien que la molécule n'ait pas de moment magnétique permanent, la susceptibilité est paramagnétique ( $\chi_{\text{mol}} = + 43 \cdot 10^{-6}$  cgs). En corrigeant cette valeur du terme diamagnétique, on trouve une susceptibilité paramagnétique  $\chi_p = + 110 \cdot 10^{-6}$  cgs, indépendante de la température. Nous reviendrons sur l'origine de cet effet.

## CHAPITRE II

### LE SPECTRE DE RESONANCE MAGNETIQUE DES FLUORS DANS $UF_6$

#### I - INTRODUCTION.

Dans une expérience de résonance magnétique [12], les noyaux sont soumis à un champ magnétique directeur  $H$  et à un champ magnétique alternatif de fréquence  $\nu$ . Les noyaux reçoivent de l'énergie du champ alternatif lorsque la condition  $2\pi\nu = \gamma H$  est réalisée.  $\gamma$ , rapport gyromagnétique vaut  $25\,000\text{ s}^{-1}\text{ gauss}^{-1}$  pour des noyaux de fluor. Dans les expériences suivantes, par exemple, la fréquence est constante :  $\nu = 54.6\text{ mc/s}$  ; on observe la résonance, en variant le champ magnétique extérieur autour de  $14\,070\text{ gauss}$ .

Le champ magnétique  $H$  est le champ effectivement vu par les noyaux. Il se compose de trois parts :  $H = H_o + H_L + H_e$

$H_o$  est le champ magnétique extérieur appliqué.

$H_L$  champ local dû aux spins voisins, est de l'ordre de  $2\text{ gauss}$  et sa direction est variable et aléatoire ; il caractérise l'élargissement spins-spins.

$H_e$  champ électronique est dû à la présence d'électrons autour du noyau. Dans un solide non magnétique, il est nul en l'absence de champ extérieur. Un champ magnétique  $H_o$  distord les orbitales, ce qui induit un champ électronique  $H_e$  proportionnel à  $H_o$ .

En général,  $H_e$  est beaucoup plus faible que  $H_L$ , et dans les solides ses effets sont masqués par l'élargissement spins-spins. Les propriétés magnétiques de l' $UF_6$  montrent toutefois que la distorsion des orbitales électroniques sous l'effet d'un champ extérieur  $y$  est importante, et on peut prévoir une valeur élevée du champ  $H_e$ . Nous allons préciser ce point.

#### II - LE DEPLACEMENT CHIMIQUE.

L'application d'un champ magnétique  $H_o$  à un atome ou une molécule perturbe l'état électronique. Cette perturbation induit un moment magnétique, et provoque l'apparition d'un champ supplémentaire sur les noyaux.

1° - Champ extérieur nul.

Le système de k électrons a l'état fondamental  $|o\rangle$  et les états excités  $|n\rangle$ .

Pour des couches complètes (pas de moment magnétique permanent) on a  $\langle o | \sum_k \vec{l}_k | o \rangle = 0$  où  $\vec{l}_k$  est le moment orbital de l'électron k.

Le champ magnétique produit sur un noyau est :

$$\vec{H}_e = 2\beta \langle o | \sum_k \frac{\vec{l}_k}{r_k^3} | o \rangle$$

où  $r_k$  est la distance du noyau considéré à l'électron k et où  $\beta$  désigne le magnéton de BOHR.

Pour des couches complètes,  $\vec{H}_e$ , de même que le moment magnétique, est donc nul.

2° - Champ extérieur  $H_o$ .

Le champ extérieur se couple aux électrons par l'hamiltonien  $-\beta \vec{H}_o \sum_k \vec{l}_k$ . La fonction d'onde de l'état fondamental devient donc, au premier ordre en  $H_o$  :

$$|\psi\rangle = |o\rangle + \sum_n \frac{\langle n | -\beta \vec{H}_o \sum_k \vec{l}_k | o \rangle}{E_o - E_n} |n\rangle$$

Avec cette nouvelle fonction d'onde, le moment magnétique est :

$$\langle \psi | \sum_k \beta \vec{l}_k | \psi \rangle = \beta^2 \sum_n \frac{\langle o | \sum_k \vec{l}_k | n \rangle \langle n | + \vec{H}_o \sum_k \vec{l}_k | o \rangle}{E_n - E_o} + c.c = \overline{\overline{\chi}} \vec{H}_o$$

où  $\overline{\overline{\chi}}$  est le terme de VAN VLECK de la susceptibilité magnétique, correspondant à un paramagnétisme indépendant de la température.

Le champ produit au noyau par les électrons devient :

$$\vec{H}_e = 2\beta \langle \psi | \sum_k \frac{\vec{l}_k}{r_k^3} | \psi \rangle$$

$$\vec{H}_e = 2\beta \sum_n \frac{\langle o | \sum_k \frac{\vec{l}_k}{r_k^3} | n \rangle \langle n | -\beta \vec{H}_o \sum_k \vec{l}_k | o \rangle}{E_o - E_n} + c.c = \overline{\overline{\sigma}} \vec{H}_o$$

$\overline{\overline{\sigma}}$  est le tenseur de déplacement chimique. On voit qu'il est nul pour des couches complètes ( $\sum_k \vec{l}_k = 0$ ). C'est l'ion  $F^-$  qui sera pris comme zéro des champs électroniques des noyaux de fluor. Les expressions de  $\overline{\overline{\chi}}$  et de  $\overline{\overline{\sigma}}$  sont voisines. On peut prévoir que si le paramagnétisme de VAN VLECK est important, ce qui est le cas d' $UF_6$ , le déplacement chimique sera également important. Précisons ceci par un calcul d'ordres de grandeur.

3° - Ordres de grandeur.

On applique les formules au cas, voisin de celui d'un atome de fluor engagé dans une liaison chimique, où l'on a trois orbitales p, les orbitales x et y étant dégénérées et d'énergie  $\Delta$  au-dessus du fondamental z.

On trouve alors pour les valeurs moyennes des tenseurs  $\overline{\chi}$  et  $\overline{\sigma}$

$$\chi = \frac{4}{3} \frac{\beta^2}{\Delta}$$

$$\sigma_o = \frac{8}{3} \frac{\beta^2}{\Delta} \overline{r^{-3}}$$

où  $\overline{r^{-3}}$  est la valeur moyenne de  $r^{-3}$  sur la fonction 2p du fluor, soit  $64 \text{ \AA}^{-3}$ .

La susceptibilité paramagnétique molaire de  $\text{UF}_6$  est  $\chi_p = 110.10^{-6}$  cgs [11]. On peut estimer que la part de chaque atome de fluor est

$$\chi = \frac{\chi_p}{N \cdot 10}$$

où N est le nombre d'Avogadro.

Le déplacement chimique correspondant est ainsi  $\sigma_o = 2 \chi \overline{r^{-3}} \approx 2 \text{ 300 ppm}$ , et le champ électronique correspondant est d'environ 30 gauss pour  $H_o = 14 \text{ 000 gauss}$ , donc beaucoup plus important que le champ local.

Remarquons que  $\sigma_o > 0$  : le champ électronique aide le champ extérieur, la résonance correspondante est donc déplacée vers les bas champs par rapport au signal de  $\text{F}^-$ .

4° - Le déplacement chimique et la liaison chimique.

En fait dans  $\text{UF}_6$  les orbitales ne sont pas des orbitales des atomes de fluor pures, comme dans le calcul précédent, mais elles sont modifiées par la liaison chimique des atomes de fluor avec l'atome d'uranium. Le déplacement chimique doit être corrigé par une fonction de la liaison chimique : on a

$$\sigma = \sigma_o f(I, \rho)$$

où I est le caractère ionique de la liaison et  $\rho$  son caractère de double liaison.

Une grande valeur de  $\sigma_o$  rend donc le champ électronique très sensible aux paramètres de la liaison chimique. Ainsi l'étude de l'hexafluorure d'uranium par résonance magnétique doit pouvoir dire si l'octaèdre  $\text{UF}_6$  est régulier ou non. En effet, s'il ne l'est pas il y a plusieurs types de liaisons chimiques U-F différentes, et les champs électroniques correspondants seront différents. On peut espérer que les différences entre ces champs seront suffisamment importantes pour être observées malgré l'élargissement spins-spins dans le solide.

Soulignons d'autre part que le champ électronique  $\vec{H}_e = \overline{\sigma} \vec{H}_o$  dépend de la direction de  $\vec{H}_o$  par rapport à la molécule  $\text{UF}_6$ . Puisque  $\sigma_o$  est important, cet effet d'anisotropie, généralement faible, doit être également important. Dans ce cas il pourra, lui aussi, renseigner sur

les paramètres  $I$  et  $\rho$  des liaisons chimiques.

Notons enfin, que le déplacement chimique comprend également un terme diamagnétique (négatif) mais qui est négligeable (environ 10 ppm) dans les atomes de fluor, devant le terme paramagnétique précédent.

### III - RESULTATS.

Une première étude de la résonance magnétique du fluor dans  $UF_6$  polycristallin a été faite par R. BLINC et al. à 40 mc/s [13]. Nous avons étudié l'absorption à 56.4 mc/s, où les effets du champ électronique, proportionnels à la fréquence, sont plus importants. Le comportement général du spectre est le même à ces deux fréquences. Nous allons le rappeler, ainsi que l'interprétation qu'on peut en donner, en signalant au passage, certaines différences entre les spectres obtenus aux deux fréquences.

Le spectre r.m.n. des fluors dans  $UF_6$  dépend fortement de la température. La figure 2 montre les courbes expérimentales enregistrées à 56.4 mcs et respectivement à + 30°C et à - 40°C. Rappelons à ce propos le mode de détection des signaux de résonance magnétique dans les solides : comme les signaux sont faibles on utilise une détection synchrone (lock-in). Le champ magnétique extérieur est modulé à 20 cps, avec une amplitude faible devant la largeur des raies étudiées, autour d'une valeur  $H_0$  ; cette valeur moyenne  $H_0$  est déplacée lentement à travers toute la région où il y a absorption. On sélectionne ensuite la composante à 20 cps, qui porte seule l'information du signal de résonance. On observe le mode absorption ; le champ radiofréquence à une amplitude de 2 milligauss environ, valeur pour laquelle les effets de saturation sont négligeables. Dans ces conditions c'est la dérivée du signal d'absorption qu'on enregistre.

Il y a trois domaines de température où le spectre d'absorption a des allures différentes. Au-dessus de 20°C le spectre comporte une seule raie, légèrement asymétrique. Entre 20°C et 0°C, la forme de la raie évolue, devient plus complexe : une structure commence à apparaître. Au-dessous de 0°C enfin, la raie ne change plus et garde la forme complexe représentée sur la figure 4. Dans toute cette évolution, le centre de gravité de la raie reste à la même place [13]. Il est déplacé de 13 gauss à 56.4 mc/s, vers les bas champs par rapport au signal de l'ion  $F^-$  dans une solution de fluorure de potassium. Ce déplacement, proportionnel à la fréquence [13] vaut donc 920 ppm.

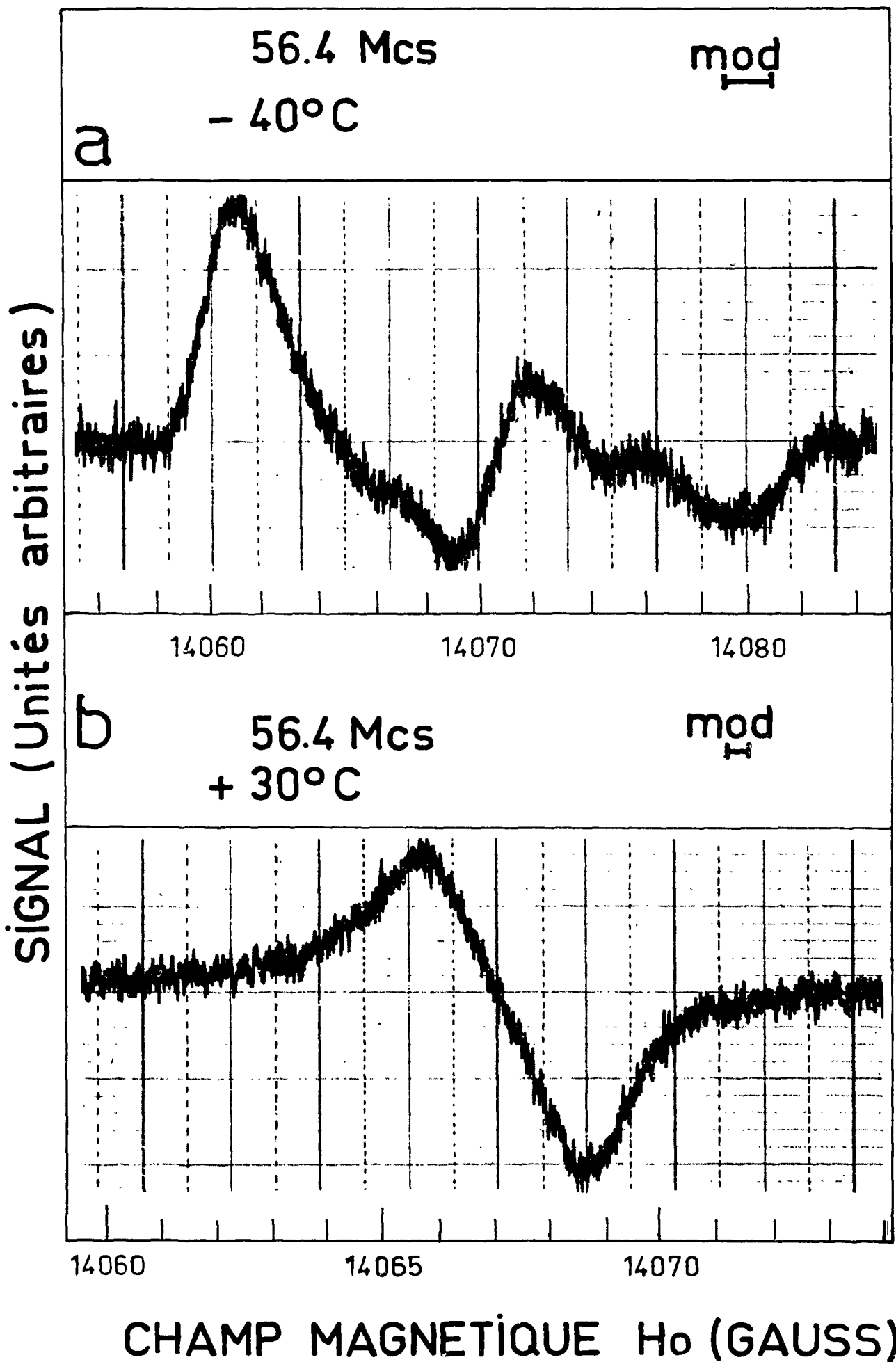


FIGURE 2

- a Raie de résonance (absorption) des fluors obtenue à basse température (- 40°C) et 56.4 mc/s dans  $UF_6$  polycristallin.
- b Raie unique obtenue à haute température (+ 30°C) et 56.4 mc/s.

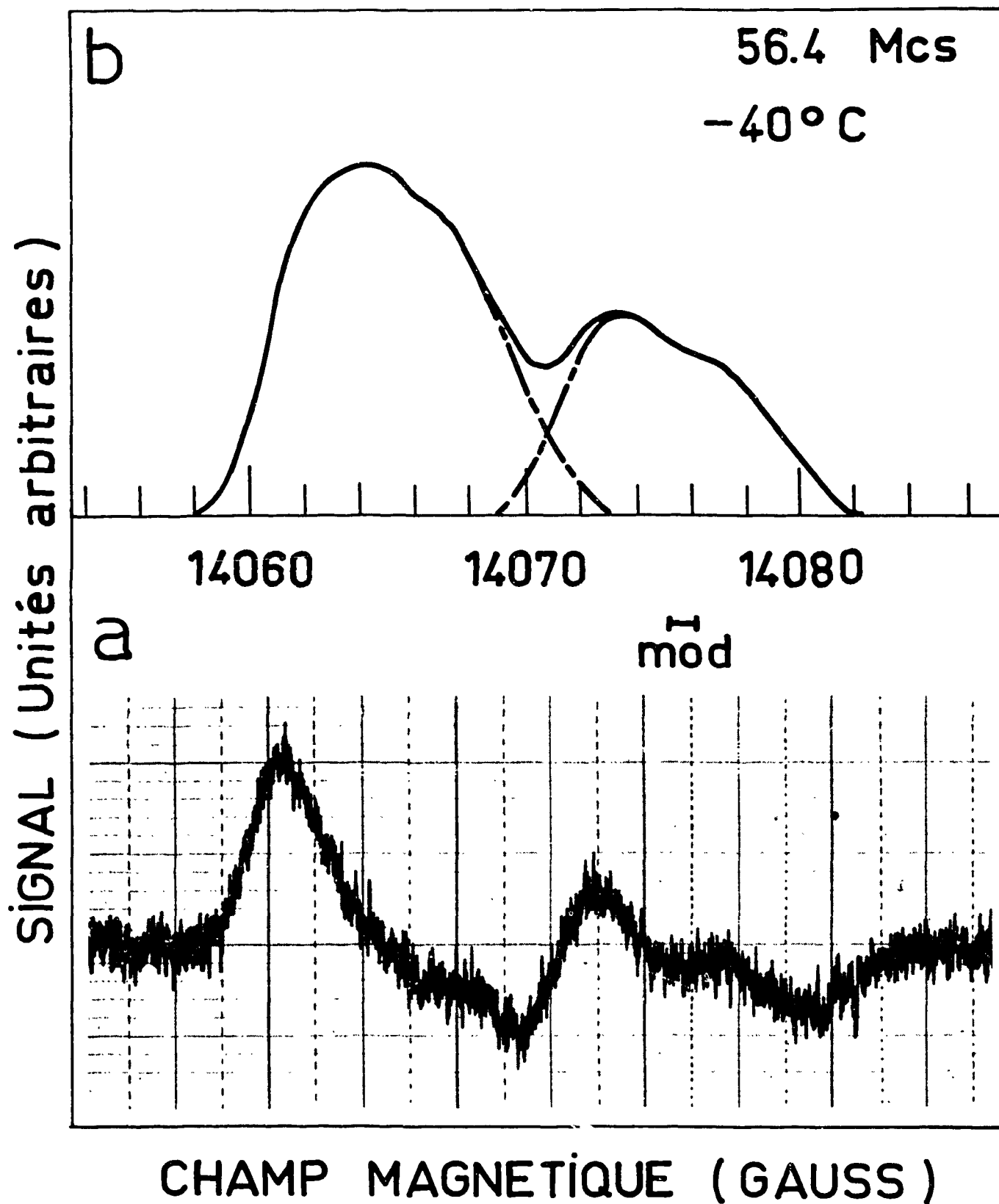


FIGURE 3

- a Raie de résonance (absorption) obtenue à - 40°C et 56.4 mc/s
- b Intégrale de la courbe expérimentale

#### IV - INTERPRETATION.

##### 1° - Décomposition du spectre.

On a représenté sur la figure 3 l'intégrale de la courbe expérimentale obtenue à basse température. On voit que la raie d'absorption a deux maxima. Ceci suggère qu'elle est la superposition de deux raies d'absorption décalées et enchevêtrées. Il est d'ailleurs graphiquement possible de faire une telle décomposition : l'une des deux raies a alors une intensité double de l'autre. Signalons toutefois que si les deux raies composantes sont symétriques à 40 mc/s [13], elles ont une certaine asymétrie à 56.4 mc/s.

Les abscisses des centres des deux raies à 56.4 mc/s, par rapport au signal de  $F^-$  dans une solution de FK, sont environ - 15.5 gauss pour la grande raie, et - 6 gauss pour la petite. La distance entre les deux raies est donc environ 9.5 gauss ou 700 ppm.

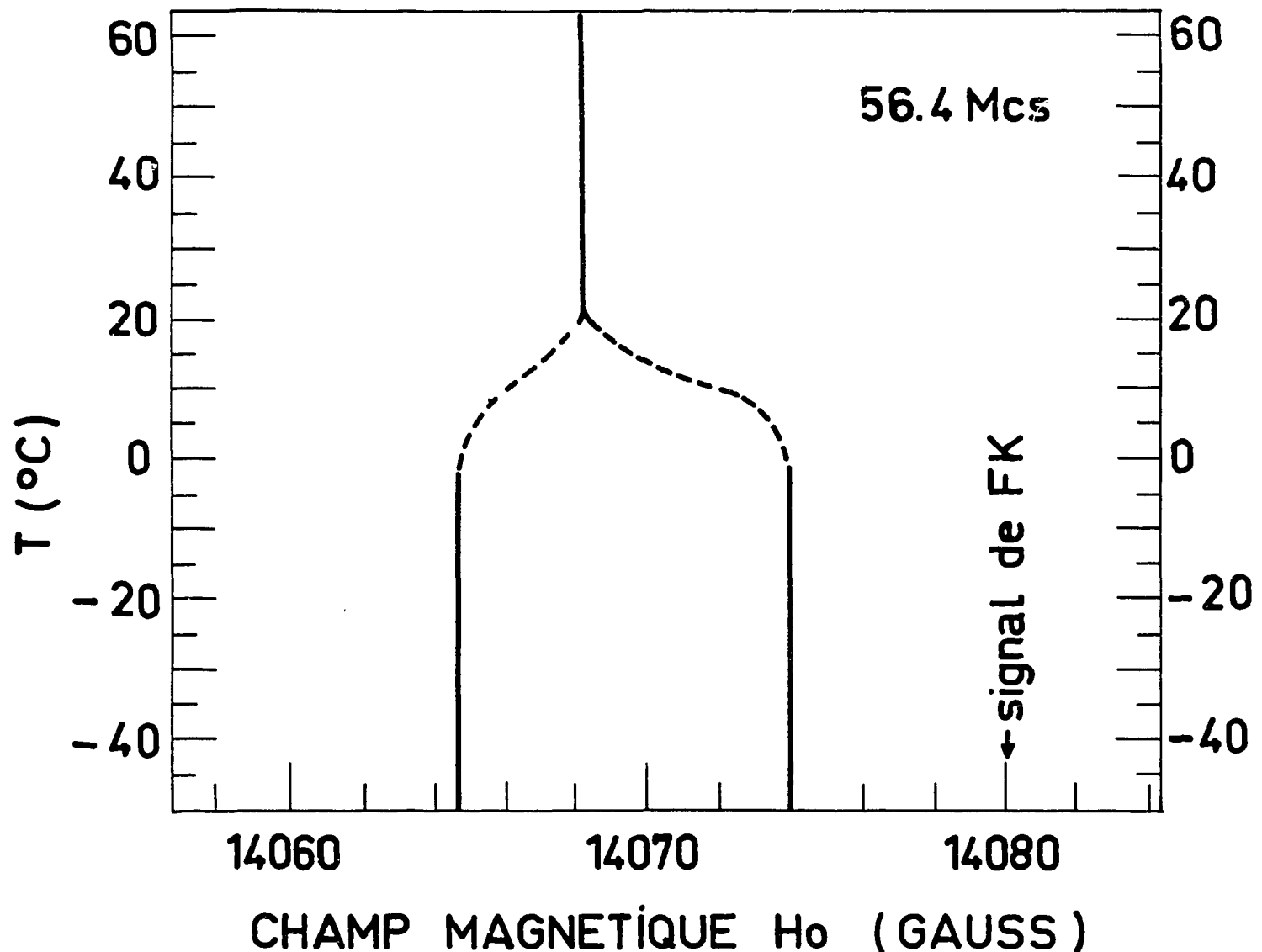


FIGURE 4 Variation avec la température des positions des centres des deux raies qui composent la raie de résonance d'une poudre d' $UF_6$ .

BLINC et al. ont analysé les raies composites obtenues à 40 mc/s dans la région intermédiaire (entre 0°C et 20°C) : les deux raies en lesquelles on peut encore décomposer le signal se rapprochent jusqu'à être confondues à 20°C. On a représenté sur la figure 4, la variation des positions des raies en fonction de la température.



2° - Explication.

L'existence de deux raies distinctes prouve qu'il y a deux types de fluor différents dans la molécule  $UF_6$ . Le rapport des intensités des raies, égal à 2 confirme la structure de l'octaèdre  $UF_6$ , trouvée aux rayons X [10]. Les atomes de fluor qui sont aux extrémités des axes courts des octaèdres donnent la grande raie ; ceux qui sont aux extrémités des axes longs, deux fois moins nombreux donnent la petite raie, deux fois moins intense. Les champs électroniques correspondant aux deux sites sont environ 15.5 gauss pour les fluors équatoriaux et 6 gauss pour les fluors axiaux. On vérifie que ce champ est plus faible pour les fluors axiaux, qui sont a priori plus ioniques que les fluors équatoriaux.

L'évolution du spectre avec la température, d'une forme à deux raies vers une forme à une seule raie, peut s'expliquer par deux modèles : l'un statique, d'un changement de structure de la molécule, l'autre dynamique d'un mouvement des atomes de fluor. Aucune des propriétés physiques de l'hexafluorure d'uranium (par exemple : susceptibilité magnétique, ou chaleur spécifique) ne présente de discontinuité avec la température qui pourrait suggérer un changement de structure. Le modèle statique ne doit donc pas être retenu. D'ailleurs une évolution analogue du spectre a lieu quand on varie la fréquence de résonance à température fixe.

C'est donc un mouvement des atomes de fluor entre les deux types de sites qu'il faut invoquer pour expliquer l'évolution du spectre. Si  $f$  est la fréquence de ce mouvement et  $H_1$  la distance des raies obtenues à basse température, on sait qu'on obtient une seule raie si  $f \gg \gamma H_1$ , deux raies si  $f \ll \gamma H_1$ . La fréquence du mouvement peut être déduite du point de coalescence des deux raies : à 20°C, 56.4 mc/s on a :  $f \simeq \gamma H_1 \simeq 0.25 \cdot 10^6$  cp/s. En étudiant la variation de la distance des deux raies en fonction de la température, BLINC et al. [13] ont pu par les méthodes standard [14][15] évaluer une énergie d'activation d'environ 0,5 eV pour le processus.

Remarquons que l'évolution du spectre dépend de la fréquence de résonance par  $H_1$  qui en dépend ; les courbes analogues à celle de la figure 6 en dépendent donc également. Ainsi la température de coalescence  $T_0 = 291^\circ K$  à 40 mc/s. (correspondant à une fréquence  $f_0$  du mouvement), sera  $T$  à 56.4 mc/s telle que

$$f = K e^{-20 \frac{T_0}{T}} = \frac{3}{2} f_0 = \frac{3}{2} K e^{-20}$$

d'où  $T = 297^\circ K$ .

La température de coalescence croît avec la fréquence. Ceci est peu sensible entre 40 mc/s et 56.4 mc/s, car le point de coalescence des raies est mal repéré. Mais on vérifie que par exemple à 16 mc/s et 10°C, on obtient une seule raie de résonance.

### CHAPITRE III

## L'ANISOTROPIE DU DEPLACEMENT CHIMIQUE DES FLUORS DANS $UF_6$

### I - LA QUESTION DES LARGEURS DE RAIES.

Lors de l'étude précédente nous avons pu interpréter l'allure générale du spectre de résonance magnétique des noyaux de fluor dans l'hexafluorure d'uranium. Mais certaines difficultés surgissent quand on regarde d'une façon plus précise la forme des raies d'absorption, et en particulier leur largeur. Nous allons examiner ces difficultés.

#### 1° - Calcul de l'élargissement dipolaire.

Les interactions dipolaires entre moments magnétiques voisins donnent une largeur aux niveaux d'énergie des spins, et donc à la raie de résonance.

La largeur d'une raie d'absorption  $S(H_0)$  centrée en  $H_0$  est caractérisée par son second moment :

$$M_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} S(H_0) (H_0 - \bar{H}_0)^2 dH_0$$

Le second moment de la raie d'absorption a été calculé théoriquement par VAN VLECK [16] dans le cas où l'élargissement est exclusivement dû au couplage entre les spins. D'après ce calcul, le second moment de la raie d'absorption d'un système de spins de moment angulaire  $\hbar I$  est donné par :

$$M_2 = - \frac{\text{Trace} (\mathcal{H}'_D I_x - I_x \mathcal{H}'_D)^2}{\text{Trace } I^2}$$

dans le cas où le couplage entre les spins est dipolaire magnétique.

$\mathcal{H}'_D$  est la partie de l'hamiltonien dipolaire  $\mathcal{H}_D$  qui commute avec  $I_Z$ . Rappelons l'origine de cette "tronquation" de l'hamiltonien dipolaire : les termes de  $\mathcal{H}_D$  non diagonaux dans une représentation où  $I_Z$  est diagonale, correspondent à des transitions qui ne satisfont plus à la condition  $2\pi\nu = \gamma H$ . Ces transitions, non observées, doivent être écartées du calcul du second moment.

Tout comme l'hamiltonien  $\mathcal{H}_D$ , le second moment s'exprime en fonction des positions des atomes. En explicitant  $\mathcal{H}'_D$  on voit que pour une poudre, il ne dépend que des distances entre les noyaux et est donné par :

$$M_2^I = \frac{9}{20} \gamma^2 \hbar^2 \left[ \sum_i \frac{1}{r_i^6} + \frac{4}{9} \sum_s \frac{1}{r_s^6} \right]$$

où la somme  $\sum_i \frac{1}{r_i^6}$  est étendue à tous les voisins identiques, c'est-à-dire dont on étudie

la résonance, et la somme  $\sum_s \frac{1}{r_s^6}$  est étendue à tous les voisins différents. On voit que les

voisins identiques, sont plus efficaces, par un facteur  $\frac{4}{9}$ , pour élargir la raie de résonance. Ceci vient de ce que les renversements mutuels entre les spins ne sont permis, pour la valeur du champ correspondant à la résonance, que dans le cas de spins identiques. La troncation de l'hamiltonien  $\mathcal{H}_D$  est différentes dans les deux cas : le terme correspondant aux renversements mutuels ne doit être conservé qu'entre spins identiques.

La question se pose de savoir si les deux espèces d'atomes de fluor qu'il y a dans  $UF_6$  doivent être considérées comme identiques ou comme différentes dans le sens précédent. Un calcul grossier montre que les seconds moments sont de l'ordre de 4 gauss<sup>2</sup>. Nous avons vu que la distance entre les deux signaux est de 700 ppm environ ; dès que cette distance sera supérieure à la largeur dipolaire, c'est-à-dire dès que le champ directeur sera supérieur à 7 000 gauss environ, les deux espèces de spins devront être considérées comme différentes. Dans ces conditions, un calcul plus précis, où l'on a évalué les sommes en calculant  $\sum \frac{1}{r^6}$  exactement pour les trois premières couches de voisins, d'après les positions déterminées par HOARD et STROUPE [10], et en remplaçant la somme par une intégrale pour les voisins plus lointains, donne pour la petite raie (fluors des axes longs) :

$$M_2 = 3.05 \text{ gauss}^2$$

et pour la grande raie (fluors des axes courts) :

$$M_2 = 4.16 \text{ gauss}^2$$

## 2° - Comparaison avec l'expérience.

Si les seconds moments sont  $3.05 \text{ gauss}^2$  et  $4.16 \text{ gauss}^2$ , les largeurs à mi-hauteur des raies d'absorption supposées gaussiennes, sont respectivement  $2.4 \text{ gauss}$  et  $2.8 \text{ gauss}$ . Pourquoi dans ces conditions les deux raies qui sont distantes de  $9.5 \text{ gauss}$  à  $56.4 \text{ mc/s}$ , ne sont-elles pas séparées ?

Plus précisément, si l'on calcule les seconds moments de chacune des deux raies en lesquelles on peut décomposer le signal expérimental, on trouve  $7.2 \text{ gauss}^2$  pour la petite raie et  $9.4 \text{ gauss}^2$  pour la grande. Bien que ces chiffres soient imprécis (la décomposition de la raie est elle-même imprécise), le désaccord avec la valeur du second moment dipolaire calculé est flagrant. L'élargissement des raies de résonance n'est donc pas seulement dû aux interactions dipolaires magnétiques entre les spins.

Rappelons que les élargissements des raies d'absorption de résonance magnétique se classent en homogènes et inhomogènes. L'élargissement est dit homogène s'il est le même, pour tous les spins : il est alors lié à un étalement des niveaux d'énergie du système de spins considéré comme un tout. Si l'interaction correspondante ne dépend pas de la fréquence de résonance, la largeur n'en dépend pas non plus ; c'est le cas par exemple de l'élargissement par les interactions dipolaires magnétiques.

L'élargissement est dit inhomogène si le système de spins se compose de plusieurs groupes qui, à fréquence constante, résonnent dans des champs légèrement voisins. C'est par excellence le cas d'une poudre, lorsque le champ de résonance d'un cristallite pour une même fréquence dépend de son orientation. Les champs de résonance étant proportionnels à la fréquence de résonance, l'élargissement est dans ce cas lui aussi proportionnel à cette fréquence.

Pour décider si l'élargissement des raies d'absorption des noyaux de fluor dans  $\text{UF}_6$ , qui ne peut s'expliquer par les interactions dipolaires, est homogène ou inhomogène, nous pouvons par conséquent observer la résonance à une fréquence plus élevée. Dans le premier cas les deux raies dont la distance est proportionnelle à la fréquence de résonance  $\nu$  seront mieux séparées ; dans le second cas au contraire, leur largeur, tout comme leur distance, sera proportionnelle à  $\nu$  et les deux raies ne seront pas mieux séparées.

## II - EXPERIENCE A 94 mc/s.

Nous avons donc étudié la raie d'absorption des noyaux de fluor de poudre d'hexafluorure d'uranium à une fréquence de  $94 \text{ mc/s}$ . L'intégrale de la courbe expérimentale est représentée sur la figure 5, et comparée au signal obtenu à  $56.4 \text{ mc/s}$ . Les échelles en abscisses sont les mêmes ; on voit que l'élargissement est inhomogène : les deux raies ne sont pas mieux séparées à  $94 \text{ mc/s}$  qu'à  $56.4 \text{ mc/s}$ .

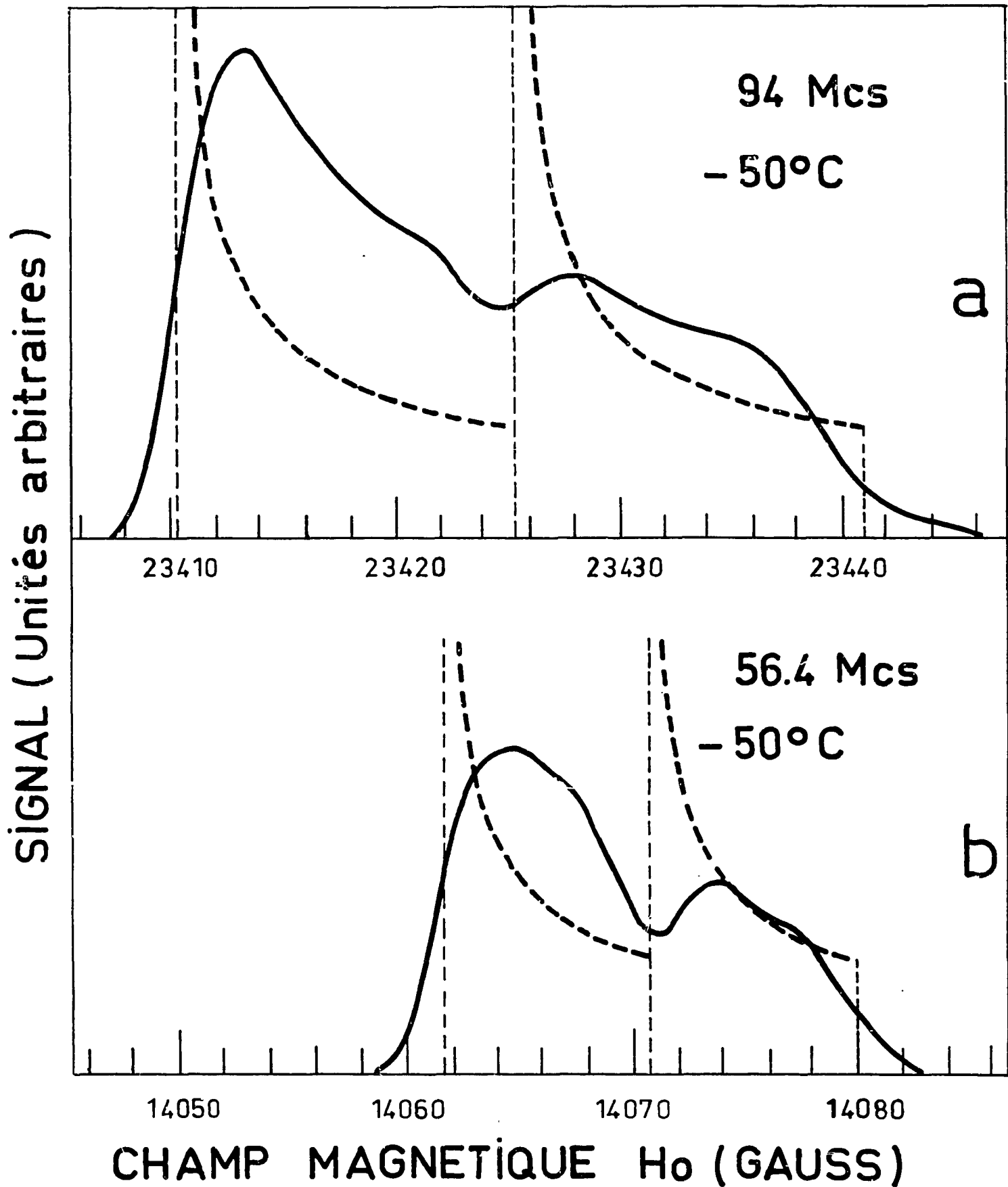


FIGURE 5

a Intégrale de la raie de résonance (absorption) obtenue pour une poudre d' $UF_6$  à  $-50^\circ C$  et 94 mc/s

b Intégrale de la raie de résonance (absorption) obtenue dans les mêmes conditions à 56.4 mc/s.

On a tracé en pointillé la forme théorique des raies en l'absence d'élargissement spins-spins (voir figure 8). L'échelle en abscisses est la même pour les deux courbes : l'élargissement est inhomogène.

Remarquons que la forme de la raie, et non seulement sa largeur, est également fonction de la fréquence de résonance. Les deux raies individuelles qui composent le signal obtenu à basses températures sont presque symétriques à 40 mc/s [13], déjà nettement asymétriques à 56.4 mc/s, et beaucoup plus encore à 94 mc/s.

Ce comportement du spectre de résonance magnétique de poudres d'hexafluorure d'uranium, en fonction de la fréquence de résonance, montre qu'il y a, dans  $UF_6$  une dépendance marquée du champ de résonance des noyaux de fluor d'un cristallite sur l'orientation de ce cristallite dans le champ extérieur. ANDREW et TUNSTALL [18] ont mis en évidence une telle anisotropie sur quelques corps organiques contenant des liaisons C-F. Ceci doit être rattaché au caractère essentiellement anisotrope des liaisons par électrons p. Nous avons vu qu'on pouvait prévoir que cette anisotropie serait particulièrement importante pour les fluors de l' $UF_6$ .

### III - ANISOTROPIE DU TENSEUR DE PLACEMENT CHIMIQUE.

#### 1° - Rappel de la définition.

Le champ vu par un noyau, compte non tenu des interactions spins-spins, est :

$$\begin{aligned} \vec{H} &= \vec{H}_0 + \vec{H}_e \\ &= (1 + \bar{\sigma}) \vec{H}_0 \end{aligned}$$

Ce champ, et donc la valeur du champ extérieur pour lequel la résonance a lieu, dépend de l'orientation des axes du tenseur  $\bar{\sigma}$  dans le champ extérieur  $\vec{H}_0$ .

Dans  $UF_6$ , il est raisonnable de considérer que les fonctions d'onde électroniques, et par conséquent le tenseur de déplacement chimique d'un noyau de fluor, ont la symétrie cylindrique de la liaison U-F. Dans ces conditions, le champ au noyau du fluor, ne dépend que de l'angle de la liaison U-F avec le champ extérieur.

Nous avons vu que dans l' $UF_6$  solide, il y a six directions d'axes U-F : trois pour chacune des deux orientations de molécules. Ainsi un cristal d'hexafluorure d'uranium donne six raies de résonance, d'intensités égales, dont les largeurs et les positions dépendent de l'orientation du cristal dans le champ extérieur. Leurs largeurs sont de l'ordre de 2 gauss (d'après le calcul du second moment) et leurs distances sont du même ordre puisque le spectre peut s'étaler sur 18 gauss au maximum à 56.4 mc/s. Il serait donc possible, sur un monocristal d' $UF_6$ , suffisamment volumineux, et convenablement orienté, d'observer plusieurs raies bien séparées. Des essais sont en cours dans cette direction, mais signalons que la difficulté de manipuler des cristaux d'un corps aussi volatil que l' $UF_6$  (la pression de vapeur à 20°C est 80 mm de Hg environ), et aussi réactif à la vapeur d'eau atmosphérique, est un sérieux obstacle.

Quant au spectre donné par une poudre d' $UF_6$ , c'est une superposition des spectres de six raies donnés par ses cristallites orientés au hasard. Il est donc complexe et dépend d'une fonction de forme que nous définissons maintenant.

2° - Raie de poudre en présence d'anisotropie : définition de la fonction de forme.

En l'absence d'interactions spins-spins, c'est le module du champ  $\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{H}_e$  vu par les noyaux d'un cristallite qui détermine la résonance, et ce module est une fonction de l'orientation du cristallite. Pour une valeur  $H_0$  du champ extérieur, la condition de résonance n'est pas satisfaite pour tous les cristallites mais seulement pour ceux dont l'orientation vérifie :

$$H(\text{orientation}) = \frac{2 \pi \nu}{\gamma}$$

L'intensité de l'absorption est alors proportionnelle au nombre de cristallites qui ont l'orientation correspondante. C'est cette fonction : nombre de cristallites résonnant dans le champ  $H_0$ , en fonction du champ  $H_0$ , qu'on appelle fonction de forme. C'est la forme de la raie de résonance en l'absence d'interactions spins-spins. On peut dire également que cette fonction  $f(H_0)$  est la probabilité qu'on a de trouver dans l'échantillon un cristallite résonnant dans le champ extérieur  $H_0$  ; c'est cette définition qu'on utilise pour l'expliciter.

Pour calculer  $f(H_0)$ , il suffit donc de connaître la fonction  $H = H(\text{orientation})$  et d'utiliser le fait que les cristallites sont orientés au hasard. Remarquons que la fonction de forme à une fréquence se déduit de la fonction de forme à une fréquence plus faible, par une dilatation de l'échelle en abscisses (élargissement inhomogène).

Par suite de l'existence d'interactions spins-spins, chaque cristallite ne résonne pas pour une seule valeur du champ extérieur : la raie d'absorption individuelle  $s(H_0)$  a une largeur de l'ordre de  $H_L$ , champ local, et une forme approximativement gaussienne. En négligeant la variation de la forme de la raie individuelle d'un cristallite avec son orientation (le second moment est fonction de l'orientation), on peut exprimer la forme de la raie de résonance magnétique par le produit de convolution de la fonction de forme et de la raie individuelle :

$$g(H_0) = f(H_0) * s(H_0)$$

On déduit de cette expression que le second moment de la raie d'absorption est la somme du second moment de la raie individuelle  $m_2$  et du second moment de la fonction de forme (que nous savons être proportionnel au carré de la fréquence de résonance) :

$$M_2 = m_2 + K^2 \nu^2$$

Ceci explique pourquoi les seconds moments expérimentaux sont tellement plus élevés que les seconds moments individuels calculés par la formule de VAN VLECK.

3° - Calcul de la fonction de forme dans le cas d'anisotropie axiale.

Soient  $F(X, Y, Z)$  le trièdre des axes principaux du tenseur de déplacement chimique et  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$ ,  $\sigma_{zz}$  ses valeurs principales. Si  $\bar{\sigma}$  a la symétrie axiale, on a

$$\sigma_{zz} = \sigma_{\parallel} \quad \text{et} \quad \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{\perp}$$

La direction du champ magnétique extérieur  $\vec{H}_0$  est repérée dans ce trièdre par les angles polaires  $\theta, \psi$ . Ses coordonnées sont :

$$H_{ox} = H_0 \sin \theta \cos \psi$$

$$H_{oy} = H_0 \sin \theta \sin \psi$$

$$H_{oz} = H_0 \cos \theta$$

Le champ magnétique H vu par les noyaux a les coordonnées :

$$H_x = (1 + \sigma_{\perp}) H_0 \sin \theta \cos \psi$$

$$H_y = (1 + \sigma_{\perp}) H_0 \sin \theta \sin \psi$$

$$H_z = (1 + \sigma_{\parallel}) H_0 \cos \theta$$

Les paramètres du déplacement chimique sont de l'ordre de  $10^{-3}$ . On peut donc écrire le module de H sous la forme :

$$H = (1 + \sigma_{\perp} \sin^2 \theta + \sigma_{\parallel} \cos^2 \theta) H_0$$

La résonance a lieu quand  $H = \frac{2 \pi \nu}{\gamma}$  où  $\nu$  est la fréquence de résonance, c'est-à-dire quand

$$H_0 = \frac{2 \pi \nu}{\gamma} (1 - \sigma_{\perp} \sin^2 \theta - \sigma_{\parallel} \cos^2 \theta)$$

La moyenne de ce champ sur toutes les directions est

$$\bar{H}_0 = (1 - \frac{2}{3} \sigma_{\perp} - \frac{1}{3} \sigma_{\parallel}) \frac{2 \pi \nu}{\gamma}$$

La distance du champ de résonance correspondant à l'angle  $\theta$ , à ce champ moyen est

$$h = H_0 - \bar{H}_0 = \frac{1}{3} \frac{2 \pi \nu}{\gamma} (3 \cos^2 \theta - 1) (\sigma_{\perp} - \sigma_{\parallel})$$

On vérifie que le champ de résonance ne dépend que de l'angle  $\theta$  du champ extérieur avec l'axe du tenseur (direction de la liaison chimique).

On peut alors calculer la fonction de forme :

$$f(h_0) dh_0 = \text{probabilité pour que } \theta = \theta_0 \text{ (à } d\theta_0 \text{ près)}$$

$$= \sin \theta_0 d\theta_0$$

$$f(h) = \sin \theta \frac{d\theta}{dh}$$

$$= \frac{1}{2 a \sqrt{3}} \left(1 + \frac{h}{a}\right)^{-1/2}$$

où on a posé

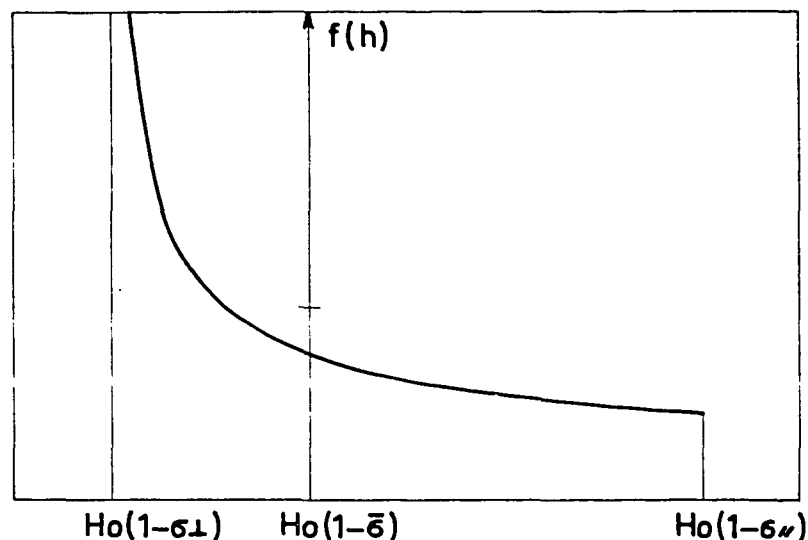
$$a = \frac{1}{3} \frac{2 \pi \nu}{\gamma} (\sigma_{\perp} - \sigma_{\parallel}), \text{ paramètre d'anisotropie.}$$

La fonction  $f(h)$  est représentée sur la figure 6. Sa largeur est

$$3 a = \frac{2 \pi \nu}{\gamma} (\sigma_{\perp} - \sigma_{\parallel})$$

elle est proportionnelle à la fréquence de résonance  $\nu$ .





CHAMP MAGNETIQUE EXTERIEUR

FIGURE 6 Fonction de forme résultant d'une anisotropie axiale du tenseur de déplacement chimique.  $\sigma_{\parallel}$  et  $\sigma_{\perp}$  sont les déplacements chimiques quand le champ extérieur est respectivement parallèle et perpendiculaire à l'axe de symétrie.  $H_0$  est le champ de résonance de l'ion  $F^{-}$  dans une solution de FK.

Rappelons que  $f(h)$  est la forme de raie d'absorption en l'absence d'élargissement spins-spins, dans le cas où le tenseur de déplacement chimique a une anisotropie de symétrie axiale.

4° - Explication des formes de raies de résonance magnétique dans  $UF_6$ .

Nous savons que dans l'hexafluorure d'uranium il y a deux types de sites pour les atomes de fluor : les sites axiaux (extrémités des axes longs des octaèdres), et les sites équatoriaux (extrémités des axes courts). A chaque type de site, correspond une valeur du champ moyen  $\bar{H}_0$  et une valeur du paramètre d'anisotropie  $a$ , les valeurs de ces paramètres étant fonctions des environnements électroniques des noyaux. Il y a dans un cristallite deux directions d'axes longs qui donnent deux raies d'absorption pour les fluors axiaux et quatre directions d'axes courts qui donnent quatre raies d'absorption pour les fluors équatoriaux.

En l'absence de mouvement (spectre obtenu à basse température) il n'y a pas de corrélations entre les différentes directions, et le calcul de la fonction de forme fait plus haut s'applique. Il y a donc deux fonctions de forme, toutes deux de type  $f(h)$  mais dont les centres ne coïncident pas (ils correspondent à deux valeurs différentes du champ moyen  $\bar{H}_0$ ). On comprend, dans ces conditions, que si les deux fonctions de forme ne sont pas séparées, les raies d'absorption ne seront séparées pour aucune valeur de la fréquence de résonance. On comprend également que les asymétries des raies d'absorption croissent avec la fréquence de résonance. En effet, si la largeur de la fonction de forme croît avec la fréquence de résonance, la forme de la raie individuelle n'en dépend pas. Par conséquent, plus la fréquence est élevée, et plus la forme de la raie se rapproche de celle de la fonction de forme, très asymétrique, et s'éloigne de celle de la raie individuelle symétrique.

## CHAPITRE IV

### ANALYSE DU SPECTRE OBTENU A BASSE TEMPERATURE : STRUCTURE ELECTRONIQUE DE UF<sub>6</sub>

#### I - DETERMINATION DES ANISOTROPIES.

Nous avons vu que la raie complexe obtenue à basse température, s'analyse en une superposition de deux raies d'absorption ; chacune des deux raies est une fonction de forme de type

$$f(h) = \frac{1}{2 a \sqrt{3}} \left(1 + \frac{h}{a}\right)^{-1/2}$$

élargie par une raie individuelle, approximativement gaussienne. La décomposition de la raie complexe, ne peut être connue avec exactitude ; nous allons essayer de déterminer des valeurs raisonnables des paramètres des tenseurs de déplacement chimique, de chacun des deux types de sites, soit  $\sigma_{\perp}$  et  $\sigma_{\parallel}$  sur chaque site. Puisque les deux raies sont enchevêtrées, les anisotropies sont, comme nous l'avons vu, bien supérieures aux largeurs des raies individuelles. Dans ce cas, on peut voir que chaque bord de la fonction de forme correspond à une inflexion de la raie d'absorption, c'est-à-dire à un extrémum de la courbe expérimentale. Et ceci détermine sans trop d'ambiguïté deux des quatre paramètres, correspondants aux bords de la courbe expérimentale. Pour déterminer les deux autres, nous proposons la décomposition qui paraît graphiquement la plus naturelle, indiquée sur la figure 7.

Les valeurs des paramètres des fonctions de forme figurent dans le tableau ci-après, où l'on a indiqué leurs valeurs en gauss à 56.4 mc/s, et en ppm.; le zéro est pris au signal de F<sup>-</sup> dans une solution aqueuse de fluorure de potassium ; les distances positives correspondent à un déplacement vers les bas champs.

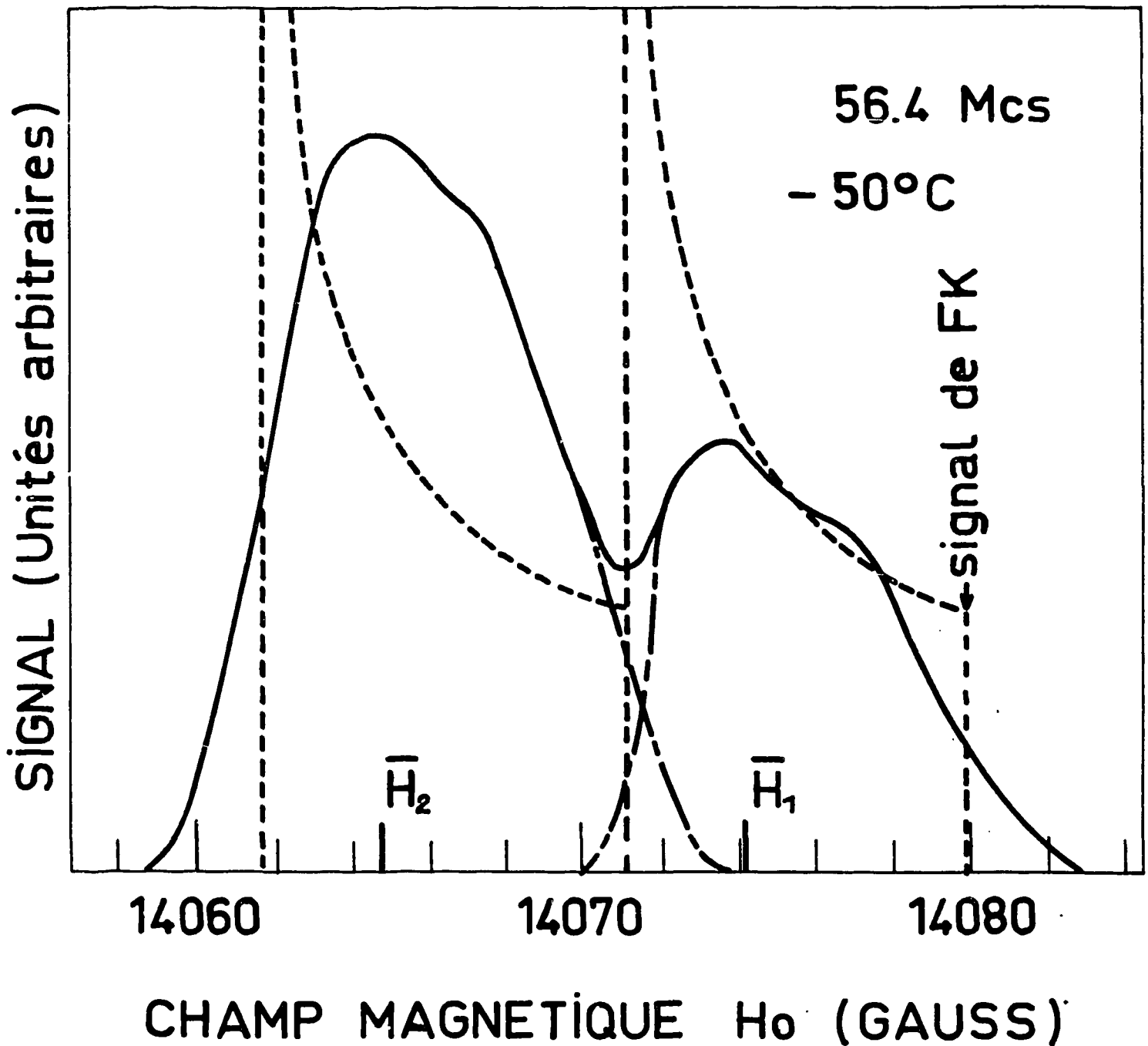


FIGURE 7 Décomposition en deux raies du signal obtenu à basse température pour une poudre d' $UF_6$ , et fonctions de forme résultant des anisotropies. On a indiqué la position du signal d'une solution de FK, pris comme référence, et les positions  $\overline{H}_1$  et  $\overline{H}_2$  des centres des deux raies.

- Tableau I -

	Grande raie		Petite raie	
	gauss	ppm	gauss	ppm
$H_{//}$	$9 \pm 1$ G	$640 \pm 70$	$0 \pm 0,5$ G	$0 \pm 35$
$H_{\perp}$	$18,4 \pm 0,5$ G	$1315 \pm 35$	$9 \pm 1$ G	$640 \pm 70$
$H_{//} - H_{\perp}$	$9,4 \pm 1,5$ G	$670 \pm 50$	$9 \pm 1,5$ G	$640 \pm 50$
$\bar{H}$	$15,5 \pm 0,7$ G	$1100 \pm 50$	$6 \pm 0,7$ G	$430 \pm 50$

Valeurs, en gauss et en ppm, des paramètres des tendeurs de déplacements chimiques des fluors dans  $UF_6$ .

On peut estimer l'imprécision sur les deux points milieux à 1 gauss environ, et à 0,5 gauss sur les deux points extrêmes. Les imprécisions correspondantes sur les valeurs des paramètres sont indiquées sur le tableau. En fait, puisque nous savons que les deux raies ne sont pas séparées, ces imprécisions ne sont pas toutes indépendantes. Dans ces conditions la distance entre les deux raies est de

$$700 \pm 50 \text{ ppm}$$

La mesure des seconds moments permet en principe de connaître la valeur de l'anisotropie  $H_{//} - H_{\perp}$ . En effet, comme nous l'avons vu, la forme de la raie s'exprime par

$$f(H) \approx s(H)$$

où  $s(H)$  est la raie individuelle et son second moment est

$$M_2 = m_2 + m'_2$$

où  $m_2$  est le second moment de la raie individuelle, connu par le calcul de VAN VLECK, et  $m'_2$  est le second moment de la fonction de forme par rapport à son centre de gravité. On peut calculer :

$$m'_2 = \frac{4}{45} (H_{//} - H_{\perp})^2$$

L'anisotropie est donc connue par

$$\frac{4}{45} (H_{//} - H_{\perp})^2 = M_2 - m_2$$

Les seconds moments que l'on mesure pour les deux raies obtenues par la décomposition que nous avons indiquée plus haut sont  $10 \pm 1$  gauss<sup>2</sup> et  $8 \pm 1$  gauss<sup>2</sup> respectivement pour la grande raie et pour la petite. On sait que ces valeurs sont peu précises car elles sont très sensibles aux ailes de la courbe d'absorption qui ne sont pas observables (perdues dans le bruit). On en déduit :

$$H_{//} - H_{\perp} = 8,1 \pm 0,7 \text{ G} \quad \text{pour la grande raie}$$

$$H_{//} - H_{\perp} = 7,5 \pm 0,7 \text{ G} \quad \text{pour la petite raie}$$

L'ensemble de ces deux déterminations indépendantes des anisotropies indique, si la décomposition que nous avons choisie pour la raie complexe est exacte, des valeurs de  $8.7 \pm 0.1$  gauss et  $8.2 \pm 0.1$  gauss pour les anisotropies à 56.4 mc/s de la grande et de la petite raie respectivement.

## II - RELATIONS ENTRE LE TENSEUR DE DEPLACEMENT CHIMIQUE ET LA STRUCTURE ELECTRONIQUE.

Nous avons vu que le champ électronique sur un noyau peut s'écrire :

$$\vec{H}_e = \vec{0} \quad \vec{H}_o = 2\beta \frac{\langle o | \sum_K \frac{\vec{l}_k}{r_k^3} | n \rangle \langle n | -\beta \vec{H}_o \sum_k \vec{l}_k | o \rangle}{E_o - E_n}$$

où  $|o\rangle$  et  $|n\rangle$  sont les états fondamentaux et excités, d'énergie  $E_o$  et  $E_n$  du système d'électrons en l'absence de champ magnétique  $\vec{H}_o$ .  $\vec{l}_k$  est le moment orbital du  $k^{\text{ième}}$  électron distant de  $r_k$  du noyau considéré.

KARPLUS et DAS [17] ont pris cette expression comme point de départ pour exprimer les paramètres du tenseur de déplacement chimique en fonction des caractéristiques de la liaison chimique où est engagé l'atome de fluor considéré. Ils ont appliqué leurs calculs aux déplacements chimiques des fluors dans une série de multi-fluorobenzènes. Nous allons rappeler les étapes de leur théorie, pour examiner dans quelle mesure elle peut s'appliquer à l'hexafluorure d'uranium.

a) La première approximation (approximation de fermeture) est l'introduction d'une énergie d'excitation moyenne  $\Delta$ , qui permet d'utiliser l'égalité  $\sum_n | \langle n | \langle n | = 1$  et d'obtenir une expression indépendante des états excités :

$$\vec{H}_e = \vec{0} \quad \vec{H}_o = \frac{2\beta^2}{\Delta} \langle o | \left( \sum_k \frac{\vec{l}_k}{r_k^3} \right) \left( \vec{H}_o \sum_k \vec{l}_k \right) | o \rangle$$

Cette approximation est d'autant meilleure que toutes les énergies d'excitations sont plus proches d'une valeur moyenne  $\Delta$ . Or dans  $UF_6$  deux des états excités ont à priori des énergies plus basses que toutes les autres [19]; l'approximation de fermeture risque donc d'y être assez grossière. Signalons d'ailleurs qu'elle n'a guère de raisons d'être meilleure dans les fluorobenzènes étudiés par KARPLUS et DAS, et qu'elle est surtout employée à cause de la grande simplification qu'elle apporte.

b) La fonction d'onde de l'état fondamental  $|o\rangle$  est une fonction à plusieurs électrons; elle s'exprime sous forme d'un déterminant de Slater. Remarquons que les contributions des électrons des couches complètes s'annulent; dans  $UF_6$   $|o\rangle$  sera un déterminant de Slater à vingt quatre électrons (six électrons de la couche périphérique de l'atome d'uranium, et dix huit

des couches 2p des six atomes de fluor). On exprime les orbitales  $\psi_k$  à un électron qui composent le déterminant de Slater, sous la forme LCAO :

$$\psi_k = \sum_i a_{ik} \phi_i$$

où les fonctions  $\phi_i$  sont des orbitales atomiques des atomes de la molécule.

c) On développe alors l'expression obtenue plus haut pour le déplacement chimique. Dans ce développement on néglige toutes les orbitales atomiques qui n'appartiennent pas à l'atome que nous considérons. Cette approximation est partiellement justifiée par la présence du facteur  $\frac{1}{r_k^3}$  : des intégrales du type  $\langle \phi_i | \frac{1}{r_k^3} | \phi_j \rangle$  seront petites si  $\phi_i$  et  $\phi_j$  n'appartiennent pas toutes deux à l'atome dont le noyau est pris pour origine de  $r_k$ . Dans  $UF_6$ , toutefois, où certaines orbitales de l'uranium s'étendent assez loin (7 s, 6 d), cette approximation n'est peut être pas bonne.

d) Enfin, les fonctions des coefficients  $a_{ki}$  qui apparaissent alors dans l'expression du déplacement chimique s'expriment en fonction des paramètres de la liaison chimique :

I son caractère ionique

$\rho$  son caractère de double liaison

s le degré d'hybridation sp de l'orbitale liante du fluor, en général de l'ordre de quelques p.100 et que nous négligerons.

Les résultats de KARPLUS et DAS [17] ont été réexprimés par ANDREW et TUNSTALL [18], dans le cas d'une symétrie axiale du tenseur de déplacement chimique, et ils donnent :

$$\sigma_{\parallel} = \frac{3}{2} \sigma_o (2\rho - \rho^2)$$

$$\sigma_{\perp} = \frac{3}{2} \sigma_o (1 - I + \rho I)$$

où  $\sigma_o = \frac{2}{3} \frac{e^2 h^2}{m^2 c^2 \Delta} r^{-3}$  peut s'exprimer théoriquement, mais que KARPLUS et DAS

ont pris égal à 863 ppm, atténuant le caractère arbitraire des approximations faites par une approche semi-empirique. On vérifie que pour l'ion  $F^-$  ( $I = \rho = 0$ ),  $\sigma_{\parallel} = \sigma_{\perp} = 0$ . Les déplacements sont comptés à partir de l'ion  $F^-$ .

Les valeurs données plus haut pour les fluors de l' $UF_6$  conduisent dans ces conditions aux valeurs suivantes des paramètres des deux types différents de liaisons U-F dans  $UF_6$ .

- Tableau II -

	Fluors axiaux	Fluors équatoriaux
Caractère ionique I	0,5	0
Caractère de double liaison	0	0,3

Caractères des liaisons U-F dans  $UF_6$  solide.

S'il est difficile d'évaluer la précision de ces chiffres, on peut voir qu'ils sont qualitativement compatibles avec les distances relatives des divers atomes de fluor à l'uranium central : les atomes de fluor les plus éloignés ont un important caractère ionique, les plus proches ont un important caractère de double liaison.

Nous pouvons, à la lumière de ces évaluations, préciser le schéma des liaisons dans  $UF_6$ .

### III - SCHEMA DES LIAISONS DANS $UF_6$ .

#### 1° - Orbitales disponibles.

La structure électronique de l'atome d'uranium est (radon)  $6d^4 7s^2$  [19]. Les orbitales 5f et 7s sont d'énergies comparables. Dans  $UF_6$  ces orbitales sont modifiées par le champ cristallin des six atomes de fluor voisins, que nous pouvons supposer cubique. Les orbitales de l'atome central susceptibles de s'hybrider avec les orbitales des ligands sont ainsi :

un singulet de symétrie	$a_{2u}$	}	issus de 5 f
un triplet de symétrie	$t_{1u}$		
un triplet de symétrie	$t_{2u}$		
un doublet de symétrie	$e_g$	}	issus de 6 d
un triplet de symétrie	$t_{2g}$		
un singulet de symétrie	$a_{1g}$		issu de 7 s
un triplet de symétrie	$t_{1u}$		issu de 7 p

Les orbitales des ligands qui donnent les liaisons les plus fortes sont les orbitales p qui pointent vers l'atome d'uranium ; nous les notons  $Z_1 \dots Z_6$ , les fluors axiaux étant notés 3 et 6. Ces orbitales se classent suivant les symétries du cube en [20] :

un singulet de symétrie  $a_{1g}$  :

$$\psi_{a_{1g}} = \frac{1}{\sqrt{6}} (Z_1 + \dots + Z_6)$$

un doublet de symétrie  $e_g$  :

$$\psi_{Z^2} = \frac{1}{2\sqrt{3}} (2Z_3 + 2Z_6 - Z_1 - Z_2 - Z_4 - Z_5)$$

$$\psi_{X^2 - Y^2} = \frac{1}{2} (Z_1 - Z_2 + Z_4 - Z_5)$$

un triplet de symétrie  $t_{1u}$  :

$$\psi_Z = \frac{1}{\sqrt{2}} (Z_3 - Z_6), \psi_X, \psi_Y$$

2° - Les fonctions d'onde dans un modèle d'orbitales moléculaires.

On sait que les orbitales de l'atome central s'hybrident avec les orbitales de même symétrie des ligands, pour former des orbitales du genre  $\alpha \psi_{Z2} + \beta \phi_{Z2}$ , où  $\phi_{Z2}$  est l'orbitale de l'atome central correspondant à  $\psi_{Z2}$ . Dans le cas d' $UF_6$  nous avons deux triplets  $t_{1u}$  disponibles sur l'uranium : l'un vient des orbitales 7p et l'autre des orbitales 5f. Ce dernier est d'énergie plus faible, et nous supposons qu'il est le seul à intervenir. En négligeant de plus les intégrales de recouvrement (pour un calcul grossier), nous pouvons écrire les six orbitales liantes sous la forme :

$$\begin{aligned} \sqrt{\alpha} \psi_{a_{1g}} &+ \sqrt{1-\alpha} \phi_{a_{1g}} \\ \sqrt{\beta_1} \psi_{Z^2} &+ \sqrt{1-\beta_1} \phi_{3Z^2-r^2} \\ \sqrt{\beta_2} \psi_{X^2-Y^2} &+ \sqrt{1-\beta_2} \phi_{X^2-Y^2} \\ \sqrt{\gamma_1} \psi_Z &+ \sqrt{1-\gamma_1} \phi_Z \\ \sqrt{\gamma_2} \psi_X &+ \sqrt{1-\gamma_2} \phi_X \\ \sqrt{\gamma_2} \psi_Y &+ \sqrt{1-\gamma_2} \phi_Y \end{aligned}$$

3° - Estimation de certains coefficients.

Le "nombre d'électrons" occupant l'orbitale  $Z_3$ , qui n'est autre que  $1 + I_1$ , où  $I_1$  est le caractère ionique des fluors axiaux, vaut :

$$1 + I_1 = 2 \left( \frac{\alpha}{6} + \frac{\beta_1}{3} + \frac{\gamma_1}{2} \right)$$

Le caractère ionique  $I_2$  des fluors équatoriaux est de même tel que :

$$1 + I_2 = 2 \left( \frac{\alpha}{6} + \frac{\beta_1}{12} + \frac{\beta_2}{4} + \frac{\gamma_2}{2} \right).$$

Les caractères ioniques sont nuls si les coefficients valent  $\frac{1}{2}$  (les électrons sont également partagés). D'autre part, les coefficients ne peuvent pas être inférieurs à  $\frac{1}{2}$ , puisque les orbitales des ligands, d'énergies plus basses que les orbitales de l'uranium, sont prépondérantes dans l'orbitale moléculaire. Des valeurs  $I_1 = \frac{1}{2}$  et  $I_2 = 0$ , on déduit donc que  $\gamma_1 = 1$ , les autres coefficients valent  $\frac{1}{2}$ .

On sait que les orbitales 4f des terres rares (valence 3) sont non liantes (trop concentrées). Au contraire les orbitales 5f de l'uranium sont liantes, des valences supérieures à 3 sont possibles. Leurs intégrales de recouvrement avec les orbitales Z des atomes de fluor sont donc importantes ( $\gamma_2 = \frac{1}{2}$ ) ; le résultat  $\gamma_1 = 1$  indique toutefois que l'intégrale correspondante est assez faible puisque la fonction hybridée est une orbitale Z d'un fluor, presque pure, et ceci peut donner une idée de l'extension de l'orbitale de l'atome d'uranium correspondante.



En d'autres termes, les caractères ioniques trouvés, sont à attribuer à l'électron de l'orbitale de l'uranium  $\phi_Z$  (orbitale 5f dont la partie angulaire est l'harmonique sphérique  $Y_3^0$ ) qui est entièrement "tombé" sur les orbitales  $Z_3$  et  $Z_6$  des fluors axiaux.

L'important caractère de double liaison, des liaisons de l'uranium avec les fluors équatoriaux ( $\rho = 0,3$ ) signifie d'autre part une grande extension des orbitales 6d ( $t_{2g}$ ) de l'uranium. Ces orbitales s'étendent suffisamment loin pour avoir des recouvrements appréciables avec les orbitales transversales (X et Y) des ligands.

#### IV - DIFFICULTES.

Les formes des courbes qu'on obtient en composant une fonction de forme de type f (h) avec la dérivée d'une gaussienne, ont été calculées théoriquement par LEBEDEV [21]. Or les courbes individuelles telles qu'elles résultent de la décomposition que nous avons proposée ne sont pas en bon accord avec les courbes calculées par LEBEDEV. En particulier le minimum de la dérivée de la courbe d'absorption, qui apparaît au champ le plus élevé, et que nous trouvons plus intense que l'autre est toujours plus faible dans les courbes calculées.

Ceci peut signifier que la forme des raies individuelles dans  $UF_6$  est très peu gaussienne ; ou peut être l'approximation faite par LEBEDEV, d'une gaussienne individuelle indépendante de l'orientation du cristallite suffit-elle à expliquer le désaccord.

#### CONCLUSION

L'hexafluorure d'uranium donne un exemple de déplacement chimique observable à l'état solide. Les deux types d'atomes de fluor qui existent dans le cristal donnent deux raies distinctes, l'une d'intensité double de l'autre, et distante de 700 ppm. Ceci confirme que l'octaèdre  $UF_6$  a un axe long et deux axes courts dans le solide.

Par une expérience à 94 mc/s, nous avons montré que les raies de poudres sont élargies de façon inhomogène : l'important déplacement chimique s'accompagne de fortes anisotropies (environ 650 ppm) des tenseurs de déplacements chimiques.

L'étude des anisotropies a conduit à attribuer un caractère ionique important ( $I \approx \frac{1}{2}$ ) aux liaisons de l'uranium avec les deux fluors les plus lointains, ainsi qu'un caractère de double liaison  $\rho \approx 0,3$  aux liaisons avec les quatre fluors les plus proches.

BIBLIOGRAPHIE

- [ 1 ] KATZ J. et RABINOWITCH E.  
The chemistry of uranium (Dover)
  
- [ 2 ] CLAASSEN H., WEINSTOCK B. et MALM G.  
J. Chem. Phys., 1956, 25, 426
  
- [ 3 ] BIGELEISEN J., GOEPPERT MAYER M., STEVENSON P. C.  
et TURKEVICH J.  
J. Chem. Phys., 1948, 16, 442
  
- [ 4 ] BURKE T. G., SMITH D. F. et NIELSEN A. H.  
J. Chem. Phys., 1952, 20, 447
  
- [ 5 ] BRICKWEDDE F. G., HOGE H. J. et SCOTT R. B.  
J. Chem. Phys., 1948, 16, 429
  
- [ 6 ] BAUER S. H.  
J. Chem. Phys., 1948, 18, 29
  
- [ 7 ] GLAUBER R. et SCHOMAKER V.  
Phys. Rev., 1953, 89, 667
  
- [ 8 ] SMYTH C. P. et HANNAY N. B.  
Rapport Princeton A - 456, 1954
  
- [ 9 ] WEINSTOCK B.  
J. Chem. Phys. Solids, 1961, 18, 86
  
- [10] HOARD J. L. et STROUPE J. D.  
Rapport Cornell A - 1296, 1944

- [ 11 ] KLEMM W.  
Z. Anorg. Allgem. Chem., 1935, 222, 70
- [ 12 ] Pour un exposé général des questions intéressant la résonance magnétique  
consulter A. ABRAGAM : Principles of nuclear magnetism.  
Oxford University Press, 1961
- [ 13 ] BLINC R., MARINKOVIC V., PIRKMAJER E. et ZUPANCIC I.  
J. Chem. Phys., 1963, 38, 2474
- [ 14 ] GUTOWSKY H.S. et HOLM C.H.  
J. Chem. Phys., 1956, 25, 1228
- [ 15 ] LÖWENSTEIN A. et CONNOR T.M.  
Berichte der Bunsengesellsch. für Phys. Chemie, 1963, 67, 280
- [ 16 ] VAN VLECK J.H.  
Phys. Rev., 1948, 74, 1168
- [ 17 ] KARPLUS M. et DAS T.P.  
J. Chem. Phys., 1961, 34, 1683
- [ 18 ] ANDREW E.R. et TUNSTALL D.P.  
Proc. Phys. Soc., 1963, 81, 986
- [ 19 ] EISENSTEIN J.C. et PRYCE M.H.L.  
Proc. Roy. Soc., London, 1960, A 255, 181
- [ 20 ] BALLHAUSEN C.J.  
Introduction to ligand field theory (Mc Graw Hill)
- [ 21 ] LEBEDEV A.S.  
Zhur. Stukt. Khim., 1963, 4, 22

**FIN**