



HAL
open science

Contribution à l'étude des électrons solvatés dans l'eau et les alcools et des processus radiolytiques dans les carbonates organiques par radiolyse impulsionnelle picoseconde

Fayçal Torche

► **To cite this version:**

Fayçal Torche. Contribution à l'étude des électrons solvatés dans l'eau et les alcools et des processus radiolytiques dans les carbonates organiques par radiolyse impulsionnelle picoseconde. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112132 . tel-01023535

HAL Id: tel-01023535

<https://theses.hal.science/tel-01023535>

Submitted on 14 Jul 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE : *Chimie de Paris-Sud*
Laboratoire de Chimie Physique (LCP)

DISCIPLINE Chimie-Physique

THÈSE DE DOCTORAT

le 13/07/2012

par

Fayçal TORCHE

Contribution à l'étude des électrons solvatés dans
l'eau et les alcools et des processus radiolytiques
dans les carbonates organiques par radiolyse
impulsionnelle picoseconde

Composition du jury :

Président du jury :

Rapporteurs :

Examineurs :

Directeur de thèse :

Eric SIMONI

Massoud FATTAHI

Jean-Marc JUNG

Jean-Philippe RENAULT

Vincent COBUT

Professeur, IPN d'Orsay, Université Paris-Sud XI

Professeur, SUBATECH, EMN Nantes

Professeur, IPHC, Université de Strasbourg

Docteur, DSM/IRAMIS/LRad, CEA Saclay

Docteur, LERMA/LAMAp, Université de Cergy-Pontoise

Jean-Louis MARIGNIER

Docteur, LCP, Université Paris-Sud XI

*A la mémoire de mon père,
à toute ma famille.*

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au Laboratoire de Chimie Physique (LCP) qui abrite l'accélérateur d'électron picoseconde ELYSE. Je veux donc remercier le directeur du laboratoire Monsieur Mehran MOSTAFAVI pour m'y avoir accueilli, me permettant ainsi de bénéficier des installations scientifiques tout à fait remarquables.

Je suis très reconnaissant envers Monsieur Eric SIMONI de m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Je souhaite aussi remercier Messieurs Jean-Marc JUNG et Massoud FATTAHI pour leur implication dans l'évaluation de mon travail en ayant accepté d'être rapporteur de ma thèse. Mes remerciements vont également à Messieurs Jean-Philippe RENAULT et Vincent COBUT pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant de participer au jury.

Ce travail doit énormément à Monsieur Jean-Louis MARIGNIER. Je suis très heureux d'avoir travaillé sous sa direction depuis mon stage de master. Je tiens à le remercier très particulièrement pour m'avoir fait partager sa grande expérience dans le domaine de la chimie sous rayonnement. Enfin, j'ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ma thèse.

Cette thèse n'aurait pas été réalisable sans l'assistance et le support technique et logistique que m'ont accordé de nombreuses personnes. J'exprime donc tous mes remerciements à toutes les personnes qui, de près ou de loin, m'ont supporté, encouragé ou aidé tout au long de ces années. Je pense particulièrement aux techniciens et ingénieurs travaillant sur l'accélérateur ELYSE : Jean-Philippe LARBRE, Fabrice GOBERT, Pierre JEUNESSE et Alexandre DEMARQUE.

J'adresse mes remerciements très chaleureux à Michèle LOURSEAU pour toute l'aide qu'elle m'a apportée. Notamment lors des précieuses distillations des différents alcools, et pour la disponibilité dont elle a fait preuve à différentes étapes de ce travail.

Enfin, mes sincères remerciements vont à toutes les personnes du Laboratoire de Chimie Physique, le personnel administratif et tous les collègues doctorants avec qui j'ai pu passer d'agréables moments.

INTRODUCTION GENERALE	i
CHAPITRE I : Dispositifs et méthodes expérimentales	1
I. L'accélérateur d'électrons nanoseconde FEBETRON	3
A. Détection spectrophotométrique associée au FEBETRON	5
II. Installation picoseconde ELYSE	6
A. Chaîne Laser femtoseconde	7
1. Production de l'impulsion femtoseconde	7
B. Description de l'accélérateur	8
1. Caractéristiques du faisceau	10
a) - Effet Čerenkov.....	10
b) - Comparaison entre les installations picoseconde	11
III. Détection spectroscopique résolue en temps	12
A. Caméra à balayage de fente (Streak-Camera)	13
1. Principe de fonctionnement	14
2. Caractéristiques techniques de l'installation.....	15
3. Lumière d'analyse	16
4. Synchronisation du système de détection.....	18
5. Signaux obtenues à la streak-camera	19
6. La résolution temporelle du système de détection.....	21
7. Comparaison entre les détections résolues en temps.....	22
8. Cellule d'irradiation.....	22
9. Dosimétrie dans l'eau.....	23
10. Purification des alcools étudiés au cours de ce travail.....	24
11. Logiciels utilisés pour les différents calculs de simulation effectués dans ce mémoire.....	25
IV. Bibliographie	27
CHAPITRE II : Electron solvaté : Evolution temporelle du rendement radiolytique et coefficient d'extinction optique	31
I. Introduction	32
II. Définitions et généralités	34
A. Transfert d'Energie Linéique (TEL)	34
B. Dose	34
C. Débit de Dose	34
D. Rendement Radiolytique	35
III. La Radiolyse	36
A. Généralités	36
B. Radiolyse de l'eau	37
1. L'étape physique	37

2.	L'étape physico-chimique	38
3.	L'étape chimique.....	39
IV.	Electron solvaté	43
A.	Bref historique.....	43
B.	Rendement initial et variations en fonction du temps: Aperçu bibliographique...44	
C.	Variations en fonction du temps	49
V.	Résultats et discussions	52
A.	Évolution temporelle du rendement radiolytique dans l'eau pure.....	52
B.	Évolution temporelle du rendement radiolytique dans les alcools.....	65
1.	Méthanol.....	66
a)	- Effet de la distillation sur la durée de vie de l'électron solvaté.....	66
b)	- Déclin de l'électron solvaté dans le méthanol.....	66
2.	<i>n</i> -propanol.....	69
3.	Isopropanol.....	72
4.	1-butanol.....	74
5.	Ethanol.....	76
C.	Effet de la constante diélectrique sur les rendements au temps court	81
1.	Rappel de travaux antérieurs.....	81
2.	Application au cas de nos expériences.....	82
D.	Conclusion.....	85
E.	Détermination du coefficient d'extinction molaire des spectres des électrons solvates dans l'eau et les alcools simples.....	85
1.	Eau pure	85
a)	Partie expérimentale.....	87
b)	Partie Simulations.....	98
1)	Simulation des images expérimentales obtenues au moyen de la streak-camera	103
c)	Spectre de l'électrons hydraté entre 260 et 380 nm	107
F.	Spectres d'absorption des électrons solvatés dans les alcools simples.....	114
1.	Dans l'éthanol pur	114
a)	Partie expérimentale.....	115
1)	Détermination de la constante de vitesse de la réaction de l'électron solvaté dans l'éthanol avec le méthylviologène.....	115
2)	Détermination des points isobestiques :.....	117
b)	Simulation du mécanisme chimique.....	119
2.	Spectre de l'électron solvaté dans le méthanol.....	134
3.	Spectre de l'électron solvaté dans le <i>n</i> -propanol.....	136
4.	Spectre de l'électron solvaté dans l'isopropanol	137
5.	Spectre de l'électron solvaté dans le 1-butanol	137
G.	Conclusion	140
VI.	Bibliographie.....	142

CHAPITRE III : Radiolyse des carbonates organiques	148
I. Caractéristiques Physico-Chimiques générales	151
A. Description générale des solvants utilisés	151
B. Constantes physico-chimiques	154
C. Provenance et pureté des produits chimiques utilisés	155
II. Radiolyse pulsée du propylène carbonate	156
A. Le propylène carbonate en solution aqueuse	156
1. Réactivité avec l'électron hydraté.....	156
2. Réactivité avec les radicaux OH [•]	177
B. Propylène carbonate seul	191
1. Spectres d'absorption optique.....	191
2. Cinétiques sur plusieurs échelles de temps	195
3. Identification et estimation du rendement en PC ^{•-}	199
C. Propylène carbonate en présence d'intercepteurs d'électrons	201
1. Anthracène.....	202
2. Biphényle.....	216
3. Naphtalène.....	219
III. Radiolyse pulsée du diéthyle carbonate et du diméthyle carbonate.	
Résultats préliminaires.	221
A. Diéthyle carbonate seul	221
1. Spectres d'absorption optique.....	221
2. Cinétiques à différentes longueurs d'onde	223
B. Diéthyle carbonate en présence de biphényle (Ph₂)	226
C. Diméthyle carbonate seul	230
1. Spectres d'absorption optique.....	230
2. Cinétiques à différentes longueurs d'onde	231
D. Diméthyle carbonate en présence de biphényle	234
IV. Conclusion	237
V. Bibliographie	239
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	236

Introduction Générale

Les études fondamentales en chimie sous rayonnement visent à identifier les différentes espèces produites dans des systèmes particuliers, à comprendre les processus physico-chimiques par lesquels elles se forment, à les quantifier pour une dose donnée déposée dans le milieu, enfin à étudier leurs réactions chimiques soit entre elles soit avec d'autres composés présents dans le système étudié. Cela implique des études de cinétique des réactions chimiques intermédiaires qui mènent aux produits finaux.

Lors de l'interaction d'un rayonnement ionisant avec un liquide, comme le nom l'indique, le phénomène primaire provoqué est l'ionisation. Suite à cette dernière et selon les propriétés du milieu irradié, la recombinaison entre l'électron et le cation parent est plus ou moins probable. Lorsque ces espèces échappent à cette recombinaison, elles peuvent alors engendrer différentes réactions.

Dans les milieux polaires, l'électron peut être stabilisé dans un puits de potentiel formé par l'orientation des moments dipolaires des molécules du solvant. Cet électron issu de l'ionisation se transforme alors en électron solvaté, tandis que le cation peut donner naissance à des espèces radicalaires. Dans certains cas, l'électron peut s'attacher sur une molécule du solvant. Enfin, l'ensemble du mécanisme aboutit à la production d'espèces stables.

Par ailleurs, l'interaction d'un rayonnement ionisant tels que les photons gamma ou des particules accélérées se caractérise par un dépôt non homogène de l'énergie dans un volume très restreint et dans un temps d'extrême brièveté. Les processus consécutifs (réaction ion-molécules, solvation, réactions biomoléculaires...), sont eux aussi très rapides, d'où la nécessité de disposer d'expériences donnant accès à des informations aux temps les plus courts.

L'effet des rayonnements ionisants tels que les rayons X, γ ou bien les électrons accélérés d'une énergie de quelques MeV sont similaires d'où l'utilisation importante d'accélérateurs d'électrons en chimie sous rayonnement, car l'avantage des faisceaux d'électrons accélérés est qu'ils peuvent être produits sous forme d'impulsions courtes si bien que, contrairement aux irradiations par des sources continues, il devient alors possible de suivre l'évolution des phénomènes transitoires avec le temps.

Dans le domaine de la physico-chimie, la résolution temporelle des impulsions d'électrons fournies par ces accélérateurs s'avère donc primordiale afin d'accéder à de nécessaires informations physico-chimiques (dépôt d'énergie, temps de solvatation, rendement initial des espèces créées, etc...).

Le développement continu des accélérateurs de particules a donc permis de comprendre de mieux en mieux les phénomènes mis en jeu lors de l'interaction des rayonnements avec la matière. Si certains de ces accélérateurs de haute énergie utilisés en physique sont dédiés à l'étude des origines de l'univers en cherchant à découvrir de nouvelles particules élémentaires, ce sont ceux à énergie relativement faible qui sont utilisés par les physico-chimistes pour appréhender les phénomènes primaires provoqués par les rayonnements ionisants ainsi que les réactions chimiques ou même biochimiques qui en découlent.

Néanmoins, toute observation directe de ces espèces chimiques ne serait possible sans que ces accélérateurs d'électrons ne soient associés à des techniques de détection rapide. Le nouvel accélérateur d'électrons ELYSE installé au Laboratoire de Chimie Physique de l'Université Paris-Sud XI est unique en Europe. Il fait partie des plateformes de radiolyse pulsée consacrées à l'observation des phénomènes ultrarapides liés à l'ionisation initiale au moyen d'impulsions d'électrons ultra-brèves. Cet accélérateur d'électrons, de type photodéclenché, délivre des impulsions d'électrons de l'ordre de quelques picosecondes, permettant ainsi de fournir aux chercheurs des éléments d'exploration dans différents domaines en physique, chimie ou biochimie (états excités en phase condensée, les surfaces, molécules d'intérêt biologique)

Le travail présenté dans cette thèse, s'inscrit donc dans le domaine d'étude de l'interaction des rayonnements ionisants avec les liquides polaires tels que : l'eau, les alcools et les carbonates organiques. Bénéficiant de cette installation de cinétique rapide, les études ont été menées en utilisant les techniques de la radiolyse impulsionnelle associées à la spectrophotométrie d'absorption résolue en temps dans le domaine de la picoseconde.

Ce travail est réparti sur deux chapitres distincts. Le premier aborde l'étude des variations du rendement radiolytique de l'électron solvaté dans divers solvants.

Cette espèce radiolytique qui ne cesse de susciter l'intérêt des physico-chimistes cinquante ans après sa découverte dans l'eau. La plupart des études portant sur la variation du rendement radiolytique de l'électron solvaté sont effectuées d'une manière discontinue, en mesurant l'absorbance à différents temps afin de reproduire le déclin total. Plusieurs techniques sont alors employées pour chaque domaine de temps. A temps court c'est la méthode pompe-sonde qui est utilisée, tandis qu'à temps long on a recouru aux détections classiques au moyen d'un photomultiplicateur. L'absence de recouvrement des domaines temporels de chacune de ces techniques, entraîne un manque dans la mesure du rendement radiolytique de l'électron solvaté depuis la picoseconde jusqu'à la nanoseconde. Grâce au système de détection original monté sur l'accélérateur ELYSE, composé d'une lampe flash spécialement conçue pour cette détection et d'une streak-camera utilisée pour la première fois en spectroscopie d'absorption, nous avons pu enregistrer le déclin de l'électron solvaté d'une façon continue dans un intervalle de temps allant de la dizaine de picoseconde à quelques centaines de nanosecondes. Ces mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions expérimentales (température, dose,...) et sur le même échantillon, contrairement à toutes les autres mesures existant dans la littérature. Un autre aspect de la détection par la streak-camera est de pouvoir enregistrer à la fois les cinétiques et les spectres en même temps, ce qui permet d'identifier avec précision d'éventuels points isobestiques existant dans les spectres d'absorption pendant une réaction. En interceptant l'électron solvaté par le méthylviologène, cet avantage de la streak-camera, nous a permis de réévaluer le coefficient d'extinction molaire de e_{solv} dans l'eau et l'éthanol à partir des points isobestiques formés par les deux spectres. Cette valeur du coefficient d'extinction en effet été l'objet de plusieurs évaluations, notamment ces dernières années.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des carbonates organiques liquides, tels que le propylène carbonate, diéthyl carbonate et le diméthyl carbonate. Cette famille de carbonate qui n'a jamais été étudiée auparavant par radiolyse pulsée, entre dans la fabrication des électrolytes des batteries notamment au lithium. Bien que dans ce travail, l'étude des deux solvants DEC et le DMC soit commencée, la majeure partie de ce chapitre est menée essentiellement sur le propylène carbonate. Nous nous sommes focalisés sur le PC au vu de ces caractéristiques physico-chimiques, notamment sa constante diélectrique très élevée (64) ainsi que son très fort moment

dipolaire qui est de 4,9 D. Les premiers résultats ont été obtenus d'abord sur des solutions aqueuses où le propylène carbonate était utilisé comme soluté. Puis après l'identification (spectrale et cinétique) de l'espèce formée par interaction avec l'électron aqueux, d'autres mesures ont alors été effectuées dans le liquide pur ainsi qu'en présence de certains intercepteurs d'électrons (biphényle, anthracène, naphthalène). Les premiers résultats sur le DEC et le DMC sont aussi exposés dans cette partie, portant dans un premier lieu sur le solvant pur et puis en présence de biphényle.

Chapitre I

Dispositifs et méthodes expérimentales



Procédé de distillation perfectionné par Jâbir ibn Hayyân (Geber) (*Traité d'alchimie* en langue arabe, Moyen-Orient, XVIII^e. British Library de Londres Add. 25724, f.36)

« En pays d'Islam, certains des instruments permettant de réaliser la distillation étaient très anciens, même s'ils ont connu quelques perfectionnements au cours du temps, tandis que d'autres ont été inventés entre le IX^{ème} et le XII^{ème} siècle, sans que l'on sache toujours qui étaient leurs premiers concepteurs. Parmi ces instruments ou ces objets, on peut citer la cornue, l'alambic et le bain de refroidissement » Ahmed Djebbar : *L'âge d'or des sciences arabes*. (Editions Le Pommier, collection le collège de la cité 2005)

I. L'accélérateur d'électrons nanoseconde FEBETRON.....	4
A. Détection spectrophotométrique associée au FEBETRON.....	6
II. Installation picoseconde ELYSE	7
A.Chaine Laser femtoseconde.....	8
1. Production de l'impulsion femtoseconde	8
B. Description de l'accélérateur	9
1. Caractéristiques du faisceau	11
a) - Effet Čerenkov.....	11
b) - Comparaison entre les installations picoseconde	12
III. Détection spectroscopique résolue en temps.....	13
A. Caméra à balayage de fente (Streak-Camera)	14
1. Principe de fonctionnement	15
2. Caractéristiques techniques de l'installation.....	16
3. Lumière d'analyse	17
4. Synchronisation du système de détection.....	19
5. Signaux obtenues à la streak-camera	20
6. La résolution temporelle du système de détection.....	22
7. Comparaison entre les détections résolues en temps.....	23
8. Cellule d'irradiation.....	23
9. Dosimétrie dans l'eau.....	24
10. Purification des alcools étudiés au cours de ce travail.....	25
11. Logiciels utilisés pour les différents calculs de simulation effectués dans ce mémoire.....	26
IV. Bibliographie	28

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été effectués par radiolyse pulsée, au moyen d'un accélérateur d'électrons impulsional. Associée à des systèmes de détections résolus en temps, cette technique permet d'accéder aux phénomènes transitoires consécutifs à l'ionisation des échantillons provoquée par le passage du faisceau d'électrons ainsi qu'aux processus chimiques qui s'ensuivent. De la durée d'impulsion des électrons dépend la résolution temporelle des mesures associées.

De manière plus générale, la technique de radiolyse pulsée est une méthode très puissante pour suivre l'évolution en temps d'espèces chimiques à courte durée de vie tels que des ions, des radicaux comparativement avec la photolyse impulsional qui concerne davantage les états excités et les transferts d'énergie. La technique de radiolyse pulsée donne accès à des propriétés des espèces transitoires, comme par exemple le spectre d'absorption, d'émission, les constantes de vitesse des réactions chimiques,...

Les mécanismes de divers produits chimiques ainsi que le rôle joué par des radicaux intermédiaires de courte durée de vie peuvent être élucidé. Cette technique est utilisée non seulement en chimie sous rayonnement mais plus généralement dans l'étude de nombreux procédés chimiques ou biochimiques dès lors que les espèces en jeu peuvent être produites par ionisation.

Le principe de la méthode consiste à générer les espèces transitoires dans un temps négligeable vis-à-vis des constantes de temps des réactions ultérieures qui les détruisent pour en créer d'autres, transitoires ou stables. Pour cela on recourt à une irradiation impulsional au moyen de faisceau d'électrons que l'on sait produire sous forme d'impulsion très courte. Ces espèces créées sont donc par la suite détectées au moyen de diverses techniques résolues en temps.

Depuis que les premières expériences de radiolyse pulsée ont été menées dans 1960, les systèmes d'excitation et de détection n'ont cessé d'être améliorés. L'avancement des nouvelles technologies a conduit à l'installation d'équipements générant des impulsions d'électron de plus en plus courtes, parallèlement au développement de systèmes de détection présentant des temps de résolution de plus en plus rapides.

C'est avec un système de radiolyse pulsée dont la résolution temporelle était à la microseconde que Hart et Boag firent la découverte de l'électron hydraté ⁽¹⁾. Dès les années 1970, des accélérateurs d'électrons délivrant des impulsions d'électrons nanoseconde ont été développés. A cette époque seules deux installations au monde à Toronto (Canada) et à Argonne (USA) possédaient une résolution subnanoseconde. Elles furent suivies par une troisième au Japon en 1985. En effet, afin de suivre les processus chimiques les plus élémentaires qui se produisent à une échelle de temps picoseconde tel que : les processus de solvation, la nucléation des nanoparticules, le transfert d'électrons..., beaucoup d'efforts avaient été consacrés à réaliser des impulsions d'électrons avec un temps de résolution meilleure que la nanoseconde. Il faudra attendre la fin des années 1990 pour voir apparaître une nouvelle génération d'accélérateurs d'électrons utilisant les injecteurs de particules photodéclenchés développés dans les grandes installations de physique et donnant accès à des impulsions de quelques picosecondes tel que l'accélérateur ELYSE que nous avons employé.

I. L'accélérateur d'électrons nanoseconde FEBETRON

Au cours de ce travail et pour certaines expériences nous avons été amenés à utiliser un accélérateur d'électron nanoseconde du laboratoire avec un dispositif de détection classique. En effet, afin de mesurer des constantes de vitesse de réaction qui ne nécessitent pas une haute résolution temporelle, cet accélérateur est tout à fait adapté.

L'accélérateur FEBETRON 706 construit par la société Field Emission Corporation délivre donc une impulsion d'électrons de 3 nanosecondes à mi-hauteur. Le cœur de l'accélérateur est constitué de 30 condensateurs qui peuvent être chargés en parallèle avec une tension maximale de 30 kV. La décharge en série des condensateurs est provoquée par l'application d'une surtension sur le premier condensateur qui se décharge dans le suivant et ainsi de suite. Cette décharge en cascade des condensateurs l'un dans l'autre est ensuite transférée à un tube à émission de champ sous vide dans lequel les charges sont concentrées sur des pointes situées à environ 1 millimètre d'un mince feuillard de tungstène relié à la terre et constituant la fenêtre de sortie du faisceau d'électrons. La différence de potentiel importante entre les pointes chargées et

le feuillard au potentiel zéro provoque l'arrachement et l'accélération des électrons qui traversent la fenêtre de sortie derrière laquelle on dispose les échantillons à étudier.

Afin de pouvoir diminuer la dose délivrée par l'accélérateur on interpose entre l'échantillon et la fenêtre de sortie des électrons, des disques (diaphragme) percés d'un trou plus ou moins grand (entre 2 et 25 mm) doublé d'un feuillard en inox permettant la diffusion des électrons. On peut ainsi obtenir différentes doses d'irradiation (Figure I-1)⁽²⁾.

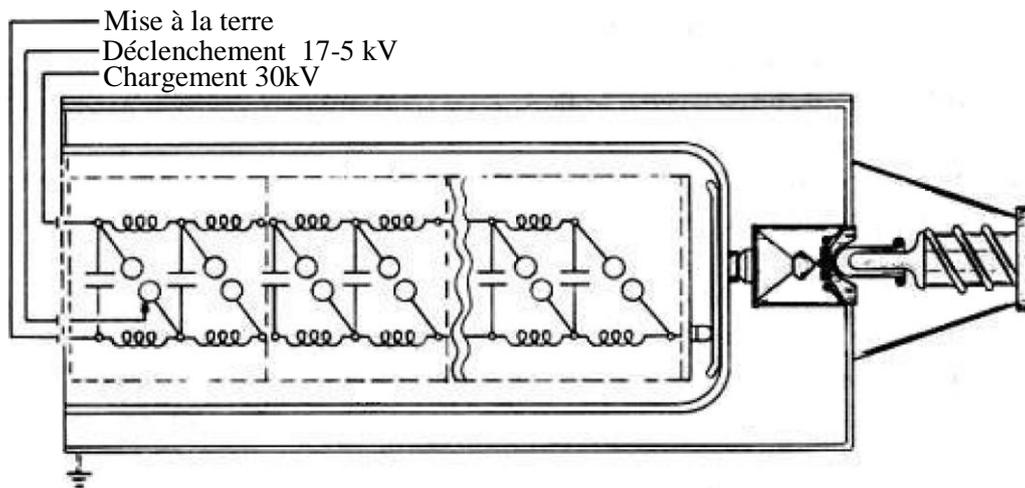


Fig.I-1 : Schéma de principe de l'accélérateur d'électrons FEBETRON 706

Caractéristiques techniques du FEBETRON 706 :

Les principales caractéristiques techniques⁽³⁾ de l'accélérateur FEBETRON 706 sont :

- Durée d'impulsion à mi-hauteur ~ 3 ns
- Energie maximale d'un électron : 500 keV
- Intensité du courant (maximum) : 7000 A
- Nombre d'électrons par impulsion : $n = \frac{\tau \cdot i}{e} = 10^{14}$ électrons
- Energie totale du faisceau : $E_e \cdot n_e = 8$ joules
- Dose par impulsion : de 20 à 2000 Gy

A. Détection spectrophotométrique associée au FEBETRON

Pour pouvoir suivre l'évolution dans le temps des espèces générées par l'impulsion d'électrons, l'accélérateur est couplé à un système de détection spectrophotométrique rapide pour des mesures en absorption. La lumière d'analyse est fournie par une lampe au xénon de 75 W refroidie en permanence par une circulation d'eau. Un dispositif électronique permet d'appliquer des décharges de condensateurs qui surtensent brièvement cette lampe (synchronisée avec le déclenchement de l'impulsion). Elle délivre alors un flash intense et constant de lumière blanche dont la durée est de 100 μ s. Cette lampe est placée au foyer d'un miroir elliptique qui focalise la lumière à l'entrée d'une fibre optique qui assure l'acheminement du faisceau d'analyse sur une lentille optique qui le concentre jusqu'au centre de la cellule d'analyse, perpendiculairement à l'axe du faisceau d'électrons. Après la cellule, la lumière transmise est reprise par d'autres lentilles pour être ensuite focalisée sur la fente d'entrée d'un monochromateur qui sélectionne la longueur d'onde (λ) à laquelle on souhaite faire la mesure.

A la sortie du monochromateur, la lumière est envoyée sur la photocathode d'un photomultiplicateur qui transforme l'intensité lumineuse en un courant électrique proportionnel. Enfin l'acquisition, la visualisation et le traitement du signal se font par l'intermédiaire d'un oscilloscope et d'un ordinateur (Figure I-2).

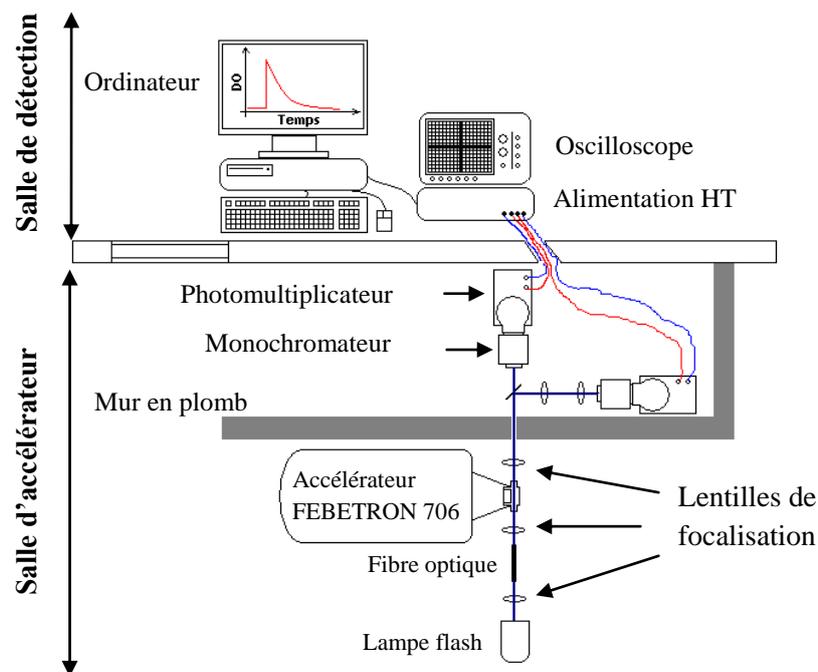


Fig.I-2 Schéma générale de l'installation FEBETRON

La Figure I-2 représente tout le dispositif expérimental et de la détection spectrométrique résolue en temps utilisé avec l'accélérateur FEBETRON 706.

Les caractéristiques techniques de la détection optique sont :

- Domaine de longueur d'onde: de 270 à 1000 nm
- Domaine temporel : de la nanoseconde à la minute
- Résolution temporelle : 1 nanoseconde

II. Installation picoseconde ELYSE :

Le développement de nouveaux types d'accélérateurs à photocathode, photo-déclenchés par laser a permis de produire des impulsions d'électrons de très courte durée, environs de 5-10 ps ^{(4), (5), (6)} et d'améliorer la résolution temporelle disponible comme sur les expériences de John Hunt et de son groupe à Toronto ⁽⁷⁾ par exemple.

Cette nouvelle génération d'accélérateurs, est fondée sur une technologie dérivée de celle des injecteurs pour les instruments de physique des hautes énergies a été adaptée aux besoins de la radiolyse pulsée. Contrairement aux électrons produits par effet thermo-ioniques en quelques nanosecondes dans les sources traditionnelles d'accélérateurs linéaires (LINAC), les électrons sont extraits d'un semi-conducteur (photo-cathode), par effet photoélectrique à l'aide d'une impulsion laser.

Ces instruments très compacts ont généré un regain de l'activité en radiolyse pulsée pour l'étude des mécanismes chimiques à une échelle des temps ultra-courts.

En 2001, l'accélérateur ELYSE a été installé au Centre de Cinétique Rapide, Laboratoire de Chimie Physique (LCP) d'Orsay et sa mise en route a été effective en 2004. Sa conception et sa construction sont dues au Laboratoire de l'Accélérateur Linéaire de l'université Paris-Sud Orsay. Cet instrument unique en Europe a la spécificité de délivrer des paquets d'électrons avec une résolution temporelle de l'ordre de quelques picosecondes. L'une des particularités des accélérateurs photodéclenchés du type d'ELYSE, tient dans le fait que le laser qui sert à produire les électrons est parfaitement synchronisé avec les pulses d'électrons. Cela offre par conséquent la possibilité d'effectuer à l'échelle picoseconde, des expériences « pompe-sonde » où la pompe est le faisceau d'électrons et la sonde synchronisée est le faisceau laser dont on peut prélever une faible fraction comme source de lumière d'analyse pour mesurer l'absorption de l'échantillon irradié.

A. Chaîne Laser femtoseconde :

La chaîne laser femtoseconde utilisée pour l'accélérateur ELYSE sert à la fois à déclencher l'accélérateur et à effectuer simultanément d'autres types d'expériences (Photolyse, Terahertz...)

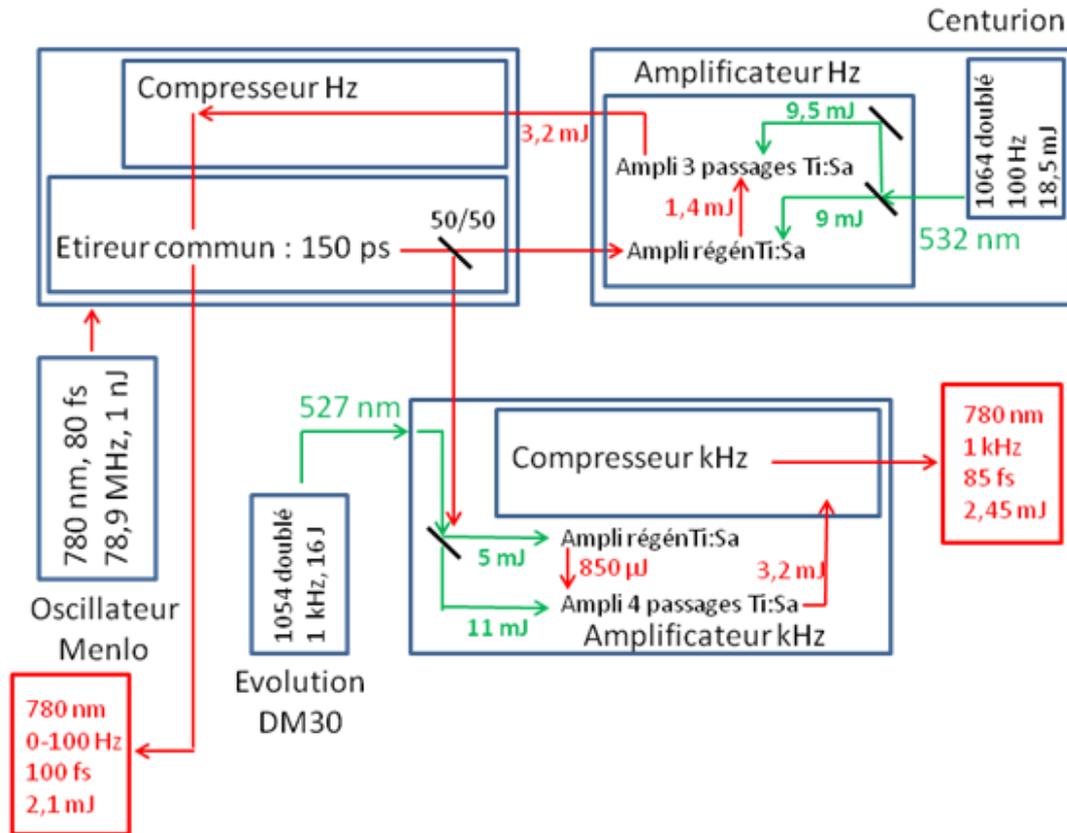


Fig.I-3 : Schéma général de la chaîne laser femtoseconde ELYSE

1. Production de l'impulsion laser femtoseconde :

A l'intérieur de l'oscillateur scellé de marque MENLO, une fibre optique fournit un faisceau laser de fréquence 78,9 MHz, synchronisée grâce à un quartz externe. Le faisceau infrarouge de la fibre (~ 1560 nm) traverse un cristal doubleur pour obtenir, en sortie, une impulsion à 780 nm, d'une durée de 80 fs. L'énergie par impulsion du faisceau de sortie n'est que de 1 nJ environ, ce qui est insuffisant pour les besoins expérimentaux : c'est pour cette raison que les impulsions sont amplifiées en énergie. A cause de la densité de puissance atteinte par les impulsions initiales dans un amplificateur, qui peut causer des dommages aux optiques de l'amplificateur, nous

utilisons le principe de l'amplification à dérive de fréquence. Les impulsions passent d'abord dans un étireur à réseaux : la durée d'impulsion est allongée à 150 ps. Le faisceau est ensuite séparé en deux par une lame séparatrice 50/50 et envoyé sur deux parties différentes : l'une destinée à l'accélérateur (Radiolyse) et l'autre destinée aux expériences de photolyse. Sur la partie « Radiolyse », les impulsions sont amplifiées en utilisant deux types d'amplificateurs : le premier, dit « amplificateur régénératif », et le second, dit « multi passages », les deux étant pompés par une impulsion laser à 527 nm. Le principe de l'amplificateur régénératif est de sélectionner une seule impulsion, qui va être amplifiée séparément jusqu'à atteindre l'énergie souhaitée, puis de l'éjecter. Ce type d'amplificateur délivre une impulsion très stable en énergie et en pointé. En revanche, les impulsions qui ne sont pas sélectionnées sont perdues. La sortie de ce premier amplificateur, dont l'énergie par impulsion est de 1,4 mJ, est envoyée vers l'amplificateur multi passages (trois passages dans un cristal de Ti:Sa). Après ces deux amplifications successives, l'énergie par impulsion atteint 3,2 mJ, mais avec une durée de 150 ps. Le faisceau est donc finalement envoyé vers un compresseur à réseaux pour réduire la durée d'impulsion. A la sortie « Radiolyse » de la chaîne laser, nous obtenons des impulsions laser centrées à 780 nm, d'une durée d'environ 100 fs, une énergie par impulsion de 2,1 mJ et une fréquence de répétition comprise entre 0 et 100 Hz.

B. Description de l'accélérateur :

La Figure I-4 montre un schéma général de l'accélérateur ELYSE. Afin de ne pas perdre en résolution temporelle, le faisceau laser qui sert à produire les électrons est injecté de façon perpendiculaire sur la photocathode à l'intérieur de l'accélérateur. La photosensibilité de la photocathode dépend du matériau utilisé dans la fabrication de la photocathode. Elle se situe généralement dans l'UV. Dans notre cas, elle est constituée d'une cathode en cuivre recouverte d'une fine couche de tellure de césium Cs_2Te . Ce matériau semi-conducteur a été choisi pour son rendement quantique très élevé ($\eta = 0.25\%$ électron pour un photon à 263 nm)⁽⁸⁾. Le tellure de césium est un matériau qui s'oxyde très facilement, pour cela la photocathode est préparée par co-évaporation de Cs et Te à l'intérieur même d'une chambre de préparation sous vide connectée directement avec l'accélérateur, à l'arrière de celui-ci (Figure I-4).

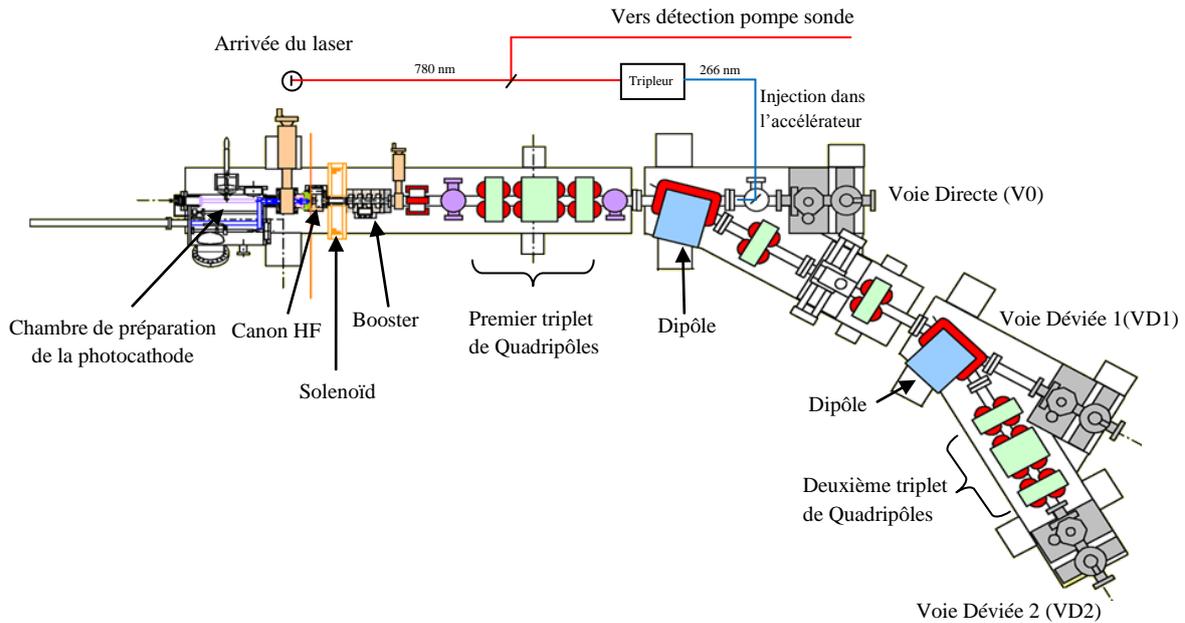


Fig.I-4 : Schéma général de l'accélérateur ELYSE

La photocathode est excitée par des impulsions laser à 266 nm, obtenus à partir d'un tripleur de fréquence du faisceau principal délivré par la chaîne laser à 780 nm. Les électrons photo-éjectés de la cathode sont ensuite émis à l'intérieur d'une cavité HF dans laquelle ils sont soumis à un champ haute fréquence de 3 GHz, fournis par un Klystron TH2130 (puissance crête 15 MW). L'émission des électrons est synchronisée avec une alternance positive du champ HF. Les électrons sont alors extraits et accélérés par ce champ. A la sortie de cette cavité (canon) l'énergie du faisceau d'électrons atteint 4 MeV.

Le faisceau est alors repris par un solénoïde destiné à le focaliser à l'intérieur d'une seconde cavité (Booster) dans laquelle la puissance du champ HF peut être ajustée, ce qui permet de faire varier l'énergie des électrons en sortie de cette seconde cavité de 4 à 9 MeV ⁽⁹⁾. Le faisceau est ensuite transporté vers trois zones expérimentales au moyen d'une succession de triplet de quadripôles et de dipôles. Les deux dipôles installés sur la première et la seconde déviation permettent d'envoyer le faisceau d'électron à la deuxième (VD1) ou à la troisième (VD2) zone expérimentales. Dans ce travail toutes les expériences de radiolyse pulsée picoseconde ont été effectuées sur la troisième zone expérimentale (VD2).

L'intensité et la position du faisceau d'électrons sont observées en amont de chaque voie expérimentale à l'aide d'un système appelé WMC (Wall Current Monitor) ainsi qu'une cage de Faraday. Celle-ci, sert aussi à mesurer la charge à la sortie de chaque aire expérimentale et ce, en connaissant le nombre d'électrons collectés dans chaque impulsion par la mesure du courant électrique qu'il engendre.

Sur le chemin des électrons et à une distance de 800 mm de la sortie du premier dipôle, une fente horizontale dont l'ouverture et la position peuvent être réglées a été placée. Elle sert à donner une indication sur l'énergie du faisceau transmis, en mesurant son profil horizontal.

1. **Caractéristiques du faisceau :**

La durée d'impulsion obtenue est de quelques picosecondes. Selon les expériences, le faisceau d'électron est délivré avec une fréquence de répétition qui peut aller jusqu'à 25 Hz avec une charge comprise entre 2 et 8 nC.

a) *Effet Čerenkov*

Les travaux réalisés en 1937 par Pavel Čerenkov ⁽¹⁰⁾ afin de caractériser le rayonnement électromagnétique auquel on a donné son nom, s'est avéré être d'une utilisation importante dans les domaines des hautes énergies quelques années plus tard.

Cet effet à lieu lorsque des particules chargées relativistes qui se déplacent à la vitesse de la lumière traversent un milieu dont l'indice est différent de celui du vide. Du fait de leur masse, ces particules pénètrent dans le milieu en conservant une vitesse proche de celle de la lumière, tandis que la lumière voit sa vitesse se réduire par rapport à la vitesse limite du vide. Il y a alors une situation où dans le milieu d'indice n , les particules, dans notre cas les électrons accélérés, vont plus vite que la lumière dans ce milieu. Il y a en quelque sorte pour les particules, passage du mur de la lumière qui s'accompagne de l'émission d'un flash lumineux appelé lumière Čerenkov. L'effet Čerenkov est polychromatique. L'émission de lumière croît de plus en plus vers l'UV. Grâce à sa parfaite synchronisation avec les impulsions d'électrons, cet effet est parfois utilisé comme source d'analyse pour les mesures d'absorption au temps court en radiolyse pulsée ⁽¹¹⁾.

Cette émission de lumière Čerenkov est mise à profit pour mesurer la durée de l'impulsion à laquelle elle est directement reliée. Un mince écran de saphir peut être interposé devant le faisceau d'électrons. L'émission Čerenkov qui a lieu dans le saphir est transportée par des miroirs et des lentilles optiques jusqu'à l'entrée d'une Streak-caméra qui permet de mesurer la durée d'émission. La Figure I-5 montre un profil obtenu à partir du rayonnement Čerenkov sur la voie VD2. La largeur d'impulsion à mi-hauteur (FWHM) pour 7MeV électrons est d'environ 10 ps.

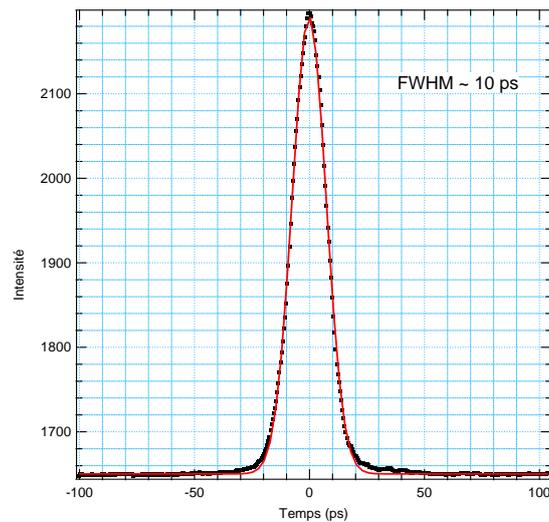


Fig.I-5 : Lumière Čerenkov mesurée par une Streak-Camera.

Profil pris à 655 nm, avec une énergie d'électrons de 7 MeV et une charge de 7 nC

b) Comparaison entre les installations picoseconde :

La Tableau I-1 regroupe les plus importantes spécifications techniques, des accélérateur picoseconde photo-déclenché par un laser, existant actuellement dans le monde⁽¹²⁾ :

Tableau I-1 : Caractéristiques techniques des accélérateurs picoseconde photo-déclenchés par un laser, existant dans le monde

Installation (Réf.)	LEAF BNL (5)	ELYSE U. Paris-Sud (13)	NERL U. Tokyo (14)	Osaka. U (15)	Waseda. U (16)
Laser	Ti:Saphir	Ti:Saphir	Ti:Saphir	ND:YLF	ND:YLF
Laser /Photocathode	266 nm	263 nm	265 nm	262 nm	262 nm
Durée d'impulsion laser	1-3 ps	200 fs	100 fs	5,3 ps	10 ps
Energie du laser sur la photocathode	400 µJ	15 µJ	30 µJ	1,4 mJ	36 µJ
Type de photocathode	Mg	Cs ₂ Te	Cs ₂ Te, NaKSb	Cu	Cs ₂ Te
Incidence du faisceau laser/faisceau d'électron (degrés)	65	2	70	2	70
Energie des électrons (MeV)	8,7	4-9	20-22	32	4.6
Charge par impulsion (nC)	5-10	2-8	2-2,8	2,5	4
Fréquence de répétition (Hz)	10	1-25	10	10	5
Durée d'impulsion FWHM (ps)	7	5-15	1-3	0.1	10

Les caractéristiques techniques de l'accélérateur ELYSE peuvent être rassemblées en :

- Durée d'impulsion : $\geq 5\text{ps}$
- Charge : $\leq 7\text{nC}$
- Dose : $\leq 55\text{ Gy/impulsion}$
- Energie : de 4 à 9 MeV
- Fréquence : $\leq 25\text{ Hz}$
- Diamètre du faisceau : $\geq 2\text{ mm}$

III. Détection spectroscopique résolue en temps :

La technique de base de la photolyse flash, élaborée par les deux lauréats du Prix Nobel de chimie (1967) Porter et Norrish a été ensuite adaptée à la radiolyse impulsionnelle ⁽¹⁷⁾. Cette méthode consiste en l'utilisation d'un flash de lumière ou d'un pulse d'électrons pour exciter un échantillon, suivi d'un court flash de lumière d'analyse envoyé à différents intervalles de temps après l'impulsion d'électrons qui a

initié la réaction. La lumière du flash d'analyse envoyé sur l'échantillon passant à travers un spectrographe était enregistrée à l'origine sur un film photographique. Les spectres ainsi obtenues caractérisent les espèces transitoires produites par l'impulsion excitatrice à différent temps de leur formation ou disparition. Cette méthode a l'avantage de couvrir une large gamme de longueurs d'onde enregistrée à un temps donné, néanmoins avec cette technique, les études cinétiques doivent être effectuées en répétant l'expérience avec plusieurs séries de retards entre le pulse d'excitation et le flash d'analyse. Cette procédure a ensuite été complétée par la spectrophotométrie cinétique dans laquelle le spectrographe est remplacé par un monochromateur et le film photographique par un photomultiplicateur. Dans ce cas, l'absorption de la lumière à une seule longueur d'onde est observée et peut être suivie dans le temps. Le premier radical libre étudié en détail par photolyse flash, spectroscopiquement et cinétiquement était le radical diatomique ClO⁽¹⁸⁾. Porter examina les avantages et les inconvénients des deux méthodes en essayant - sans succès - de les rassembler dans un seul dispositif expérimental⁽¹⁹⁾.

A. Caméra à balayage de fente (Streak-Camera)

Grâce à leur très haute résolution temporelle qui peut atteindre la femtoseconde, les caméras à balayage de fente sont utilisées pour mesurer des phénomènes optiques ultra-rapides. En plus de leur haute résolution temporelle, ce sont les seuls détecteurs optiques permettant de capturer à la fois la forme temporelle et spectrale des signaux. Certains types de caméras à balayage offrent aussi une sensibilité élevée pour détecter des signaux de faible intensité. Cet avantage est au détriment de la résolution temporelle qui alors ne dépasse pas la picoseconde.

Les caméras à balayage de fente ont en effet trouvé une grande utilisation dans le diagnostic des lasers impulsionsnels. Elles sont actuellement très utilisées comme outil de suivi des variations temporelles de la fluorescence émise par un échantillon⁽²⁰⁾. Dans notre cas, nous avons utilisé pour la première fois⁽¹³⁾ la streak-camera pour des mesures d'absorption à la picoseconde, afin de suivre l'évolution temporelle de l'absorption d'espèces transitoires formées par la radiolyse pulsée à cette échelle de temps.

1. Principe de fonctionnement :

La caméra à balayage de fente est principalement composée d'un tube appelé tube Streak à l'entrée duquel une fente reçoit un signal optique. Par un dispositif que nous allons détailler, l'image de la fente est en suite balayée à grande vitesse sur un écran (Figure I-6) de manière que la succession des évènements lumineux reçus pendant le temps de balayage soit déployés verticalement sur l'écran.

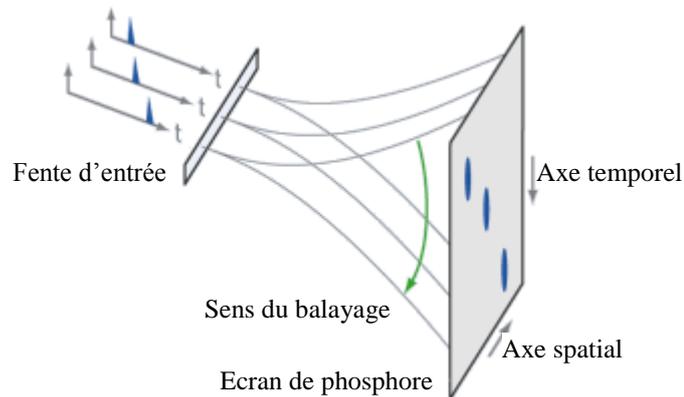


Fig.I-6 : Principe de conversion de la succession des évènements reçus sur la fente en une information temporelle le long de l'axe vertical de l'écran

Pratiquement, le signal optique que l'on veut mesurer est focalisé sur une photocathode. Il est alors converti en un flux d'électrons ou photoélectrons proportionnel à l'intensité de la lumière envoyée sur la fente d'entrée. Ces photoélectrons sont ensuite accélérés par un champ électrique. Pendant son parcours, le paquet de photoélectrons produit, est soumis à un champ électrique vertical déflecteur, dû à la haute tension appliquée sur des électrodes de balayage (Figure I-7).

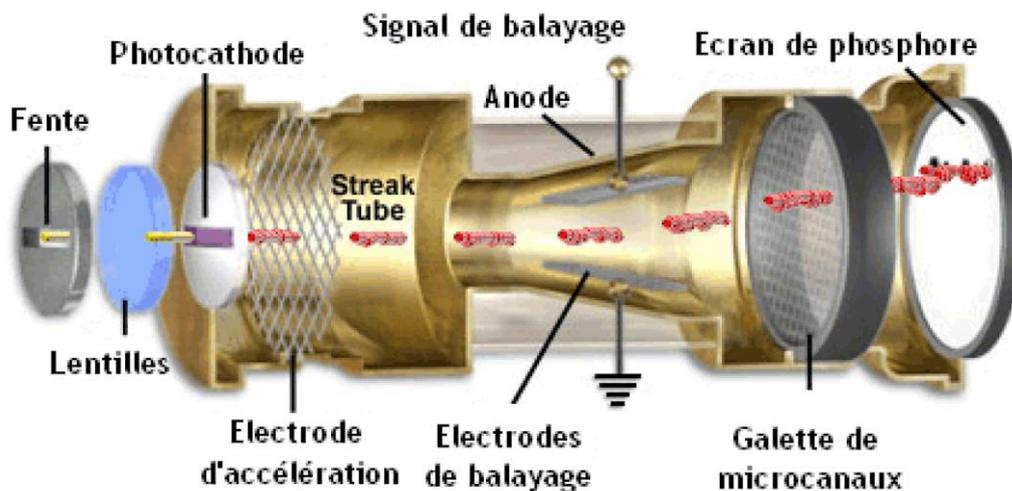


Fig.I-7 : Schéma de principe de fonctionnement d'une caméra à balayage de fente

Pendant ce balayage à très grande vitesse les photoélectrons sont donc défléchis dans la direction verticale. Ils sont envoyés sur un intensificateur d'image constitué d'une galette micro-canaux (MCP Micro Channel Plate) qui sert à multiplier le nombre d'électrons incidents jusqu'à un facteur de 10^4 ce qui amplifie l'intensité ⁽²¹⁾ du courant de photoélectrons tout en gardant la géométrie du faisceau. Ce dernier ainsi amplifié est focalisé sur un écran de phosphore, provoquant à l'endroit où les photoélectrons ont été dirigés, l'apparition d'une tache lumineuse d'intensité proportionnelle à celle du faisceau de photoélectrons. Le profil vertical de la trace laissée sur l'écran de phosphore reproduit la forme temporelle de l'impulsion incidente. L'image produite sur l'écran phosphorescent est filmée en permanence par une caméra CCD avec une fréquence bien définie; les images sont par la suite transférées vers un ordinateur de traitement. Ces images 2D ainsi obtenues ont une résolution de 1024x1344 points formant respectivement l'axe du temps et des longueurs d'onde.

2. Caractéristiques techniques de l'installation

Le modèle de Streak-camera qui a été choisi pour cette détection est le modèle C7700 construit par Hamamatsu. Elle a été choisie pour sa grande dynamique et aussi pour sa résolution temporelle de 5 ps compatible avec celle de l'accélérateur. Elle est couplée à un spectrographe à champ plan qui disperse spectralement la lumière blanche d'analyse suivant un axe horizontal. Il n'y a donc pas de fente de sortie afin de focaliser, par un jeu d'optique, les différentes longueurs d'onde diffractées sur la fente d'entrée de la Streak. La Figure I-8 montre l'efficacité de chaque élément optique ou électronique appartenant à la chaîne de détection au-delà du spectrographe.

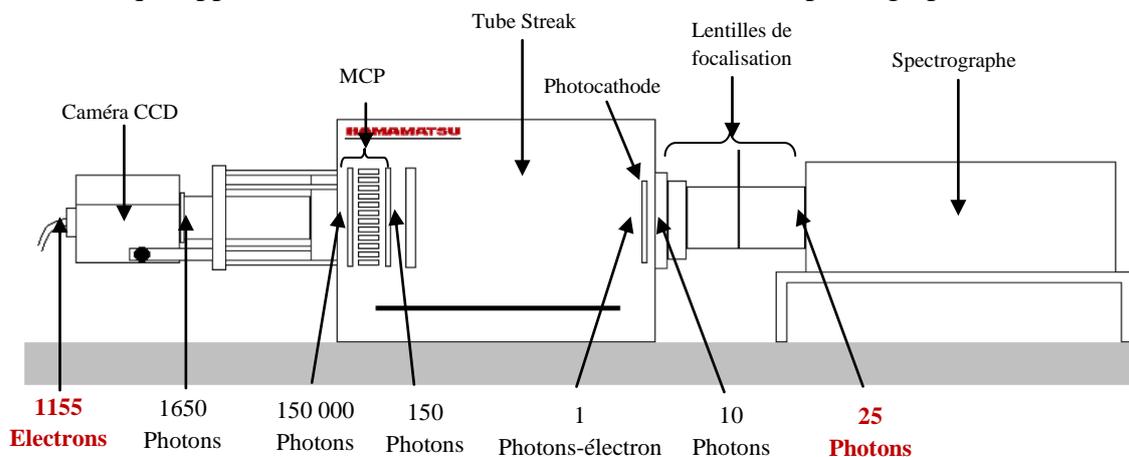


Fig.I-8 : Montage de la Streak-caméra Hamamatsu C770 connectée au spectrographe Chromex 250 IS

La galette micro-canaux MCP (Micro Channel Plate) est un mince disque formé de tubes capillaires de verre dont la surface interne est recouverte d'un matériau émetteur d'électrons⁽²²⁾. L'amplification s'effectue par génération d'électrons secondaires à l'intérieur même des tubes. Le nombre d'électrons générés ou le gain, est contrôlé en faisant varier la tension appliquée entre les deux faces métallisées du disque (Figure I-9). On obtient des facteurs d'amplifications jusqu'à 10000.

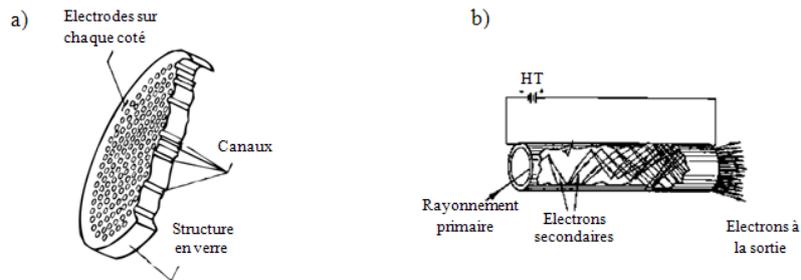


Fig.I-9 : a- représentation générale de la galette à micro canaux b-intérieur d'un tube montrant la multiplication des électrons incidents en électrons secondaires.

Nous pouvons rassembler les caractéristiques de la streak caméra dont nous disposons en :

- Domaine de temps : de 500 ps jusqu'à 1 ms pleine échelle
- Résolution temporelle : 3,7 ps
- Domaine spectral : de 250 nm jusqu'à 850 nm
- Résolution en longueur d'onde : 1 nm
- Résolution en absorbance : > 0,5 %
- Jitter à temps court : ~ 3 ps

3. Lumière d'analyse :

La méthode d'analyse utilisée est la spectrométrie d'absorption de lumière. Pour cela nous disposons d'une source de lumière d'analyse pulsée fournie par une lampe flash principalement composée d'un tube à Xénon commercial et d'un générateur d'impulsions original développé au Laboratoire de Chimie Physique⁽²³⁾ (Prix de la valorisation de l'Université Paris-Sud 2007). La lampe flash délivre une intensité élevée et constante, avec un temps de montée de 2 μ s et une fréquence de répétition qui peut aller jusqu'à 25Hz.

Le diamètre du faisceau d'analyse traversant l'échantillon est de 0,2 cm, ce diamètre est contrôlé par un diaphragme motorisé installé sur le chemin de la lumière d'analyse. En général, le faisceau d'analyse est toujours plus petit que celui du faisceau d'électrons. Ils sont colinéaires. Pour cela, un miroir très mince d'une épaisseur de 200 μm est placé à 45° devant la fenêtre de sortie des électrons et juste avant la cellule afin d'envoyer la lumière d'analyse exactement dans l'axe du faisceau d'électrons (Figure I-10).

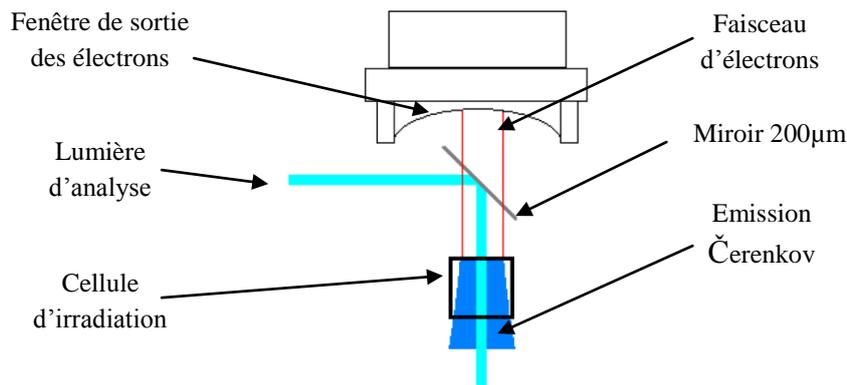


Fig.I-10 : Disposition du miroir de renvoi et de la cellule d'analyse près de la fenêtre de sortie

La lumière d'analyse est ensuite acheminée par un jeu de miroirs et de lentille jusqu'à la salle de détection, pour finalement arriver sur l'entrée du spectrographe. En raison du transport de la lumière d'analyse sur une distance d'environ 15 m, à la picoseconde, les longueurs d'onde qui se situent dans le proche infrarouge arrivent avant celle de l'ultraviolet, ce qui demande quelquefois des corrections sur les images acquises.

Le spectrographe associé à la Streak-camera, dispose de trois réseaux de différente sensibilité lumineuse. Le premier que nous utilisons pour des mesures effectuées dans le proche infrarouge entre 500 nm et 1000 nm est blazé à 800 nm, le second blazé à 500 nm est destiné à être employé dans le domaine du visible, il va de 300 nm à 1000 nm ; tandis que le dernier réseau (blazé à 300nm) est beaucoup plus sensible dans l'ultraviolet sur une plage allant de 230 nm jusqu'à 1000 nm. Pendant la mesure, nous plaçons sur le parcours de la lumière d'analyse avant l'entrée du spectrographe des filtres colorés, permettant d'éviter la génération du second ordre dans les réseaux du spectrographe. Ces derniers, sont placés soit dans la salle de

détection, soit en salle machine grâce à une roue à filtres qui peut être actionnée depuis la salle de détection. De même des filtres neutres sont parfois nécessaires pour diminuer l'intensité de la lumière et éviter des phénomènes de saturation sur l'écran de phosphore.

4. Synchronisation du système de détection

Une photodiode placée dans la salle d'accélérateur sur le chemin du laser permet de détecter une impulsion synchrone avec l'impulsion à mesurer. Cette impulsion qui sert à déclencher la Streak, via une boîte de retard ajustable, est ensuite transportée vers la salle de détection par un câble de 7,33 m de longueur générant à un retard de 36,65 ns. Néanmoins, au moment où nous prélevons cette impulsion, le laser atteint la photocathode et génère les électrons 20 ns plus tard. Ces impulsions d'électrons arrivent au niveau de notre échantillon placé en VD2, au bout de 15 ns. Quant à la lumière de détection, elle voyage depuis l'échantillon jusqu'à la fente d'entrée du spectrographe en un temps de 46,05 ns. En fait, depuis la photodiode jusqu'à l'arrivée de la lumière en salle de détection le retard généré correspond à 82,95 ns, donc le signal de la photodiode de déclenchement arrive à la streak-caméra dans un $\Delta t = 82,95 - 36,65 = 46,30$ ns avant le signal optique, d'où la nécessité d'utiliser la boîte de retards ajustables afin de synchroniser les deux signaux. Ce mode de déclenchement par le signal photodiode est utilisé uniquement dans le cas des enregistrements sur une échelle totale inférieure ou égale à 10 ns. Dans le cas des acquisitions effectués sur une échelle de temps supérieure à 10 ns, la Streak-camera est déclenchée via une impulsion appelée « synchro machine ». Il s'agit d'un signal provenant d'une carte électronique pilotée par le Quartz pilote (80 MHz) d'ELYSE. Il est à la fréquence des pulses d'électrons. Ce signal est injecté ensuite dans un générateur de retard « Stanford » permettant à la fois de contrôler le départ du flash d'analyse, de synchroniser la Streak-caméra avec des retards allant de la picoseconde jusqu'à la microseconde pour effectuer les enregistrements au moment de l'arrivée du signal d'absorption optique dans la streak-caméra.

5. Signaux obtenues à la streak-camera :

Les résultats collectés par la Streak-camera sont sous forme d'images 2D de résolution 1023x1344 pixels (résolution de la camera CCD). L'image finale constituant la densité optique est obtenue à partir d'une série de quatre mesures effectuées sur la cellule contenant l'échantillon à étudier: premièrement le bruit de fond de la caméra est enregistré en l'absence d'aucun signal lumineux (BRUIT), ensuite la lumière d'analyse est enregistrée seule (BASE) Figure I-11.a. La troisième mesure est faite en présence du faisceau d'électrons envoyé dans la cellule et de la lampe d'analyse. On enregistre donc la lumière d'analyse, absorbées ou non par les espèces transitoires à laquelle s'ajoute la lumière Čerenkov, elle même auto-absorbée (ABS) Figure I-11.b. Finalement et afin de l'éliminer, la lumière Čerenkov est enregistrée seule en envoyant le faisceau d'électron dans l'échantillon sans aucune lumière d'analyse (CER). La Densité Optique peut ainsi être calculée à partir de la loi de Beer-Lambert suivant :

$$DO = \text{Log} \frac{BASE - BRUIT}{ABS - CER}$$

Les données recueillies sont en général acquises en faisant la moyenne d'au moins 400 impulsions (images) afin d'améliorer le rapport signal/bruit.

Les images sont d'abord reçues et moyennées avec le logiciel Hamamatsu de la streak-camera. Afin de travailler en simultané, l'ordinateur qui pilote la streak-camera ne stocke pas les données mais les envoie directement dans un second ordinateur de traitement qui possède 3 disques durs rapides SCSI. Ainsi il est possible de moyenner les 400 images d'une acquisition sur un disque dur pendant qu'à lieu l'acquisition d'une autre série d'images sur un autre disque dur.

Le rôle du logiciel Hamamatsu s'arrête aux images moyennées. Celles-ci sont ensuite immédiatement exploitées et traitées au moyen du logiciel IGOR dans lequel des procédures spécialement adaptées aux images de la streak-camera ont été programmées pour obtenir les densités optiques, les profils horizontaux (spectres) et verticaux (cinétiques), les traitements cinétiques etc...

Le principal avantage d'un tel dispositif est d'obtenir dans une seule impulsion à la fois la cinétique et le spectre d'absorption des espèces transitoires formées par

radiolyse. Cette méthode est particulièrement bien adaptée à l'identification spectrale des radicaux formés et d'une vue d'ensemble du mécanisme chimique.

Avec la lampe flash, cette installation permet d'observer les espèces transitoires depuis la fin de l'impulsion jusqu'à un temps de 2 μ s. L'adjonction d'une lampe continue permet d'effectuer des mesures avec la streak-camera jusqu'à 1ms pleine échelle pour les espèces à longue durée de vie.

L'utilisation des trois réseaux du spectrographe avec des sensibilités différentes (UV, Vis, IR) nous permet de couvrir un large domaine spectral par intervalles de 350 nm, allant de 250 nm jusqu'à 850 nm, limites de la sensibilité de la photocathode de la streak-camera.

Au-delà d'une milliseconde (limite temporelle de la streak-camera), les analyses sont faites avec un système de détection classique. Un photomultiplicateur connecté à un monochromateur, permet d'enregistrer des cinétiques à une seule longueur d'onde.

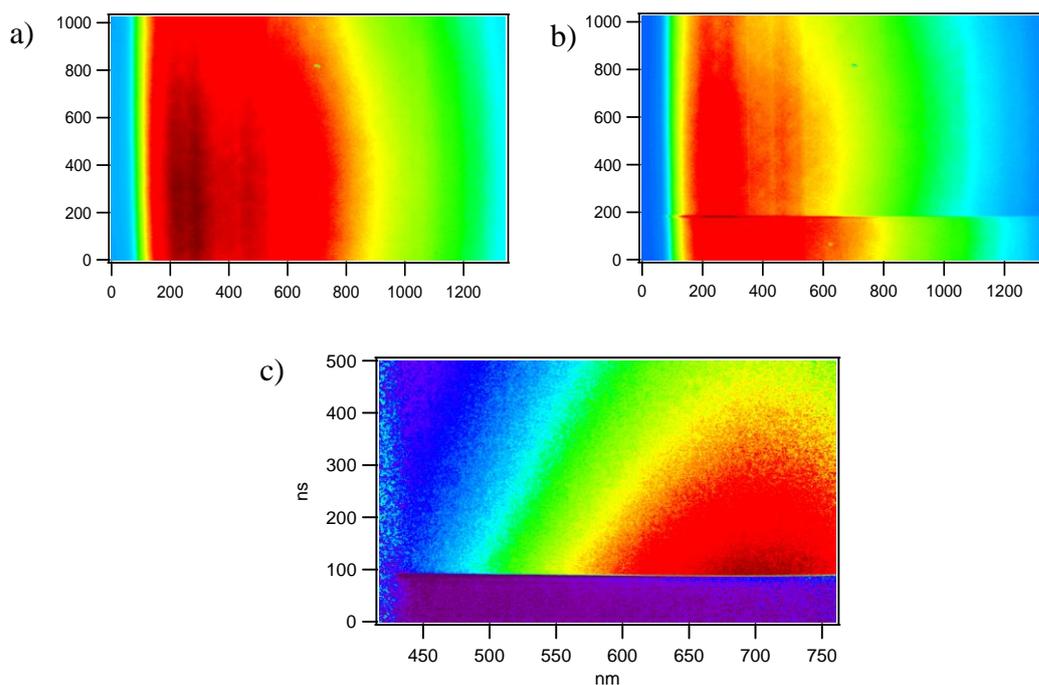


Fig.11 : a) Lumière d'analyse seule (BASE), b) Lumière d'analyse avec faisceau d'électrons (ABS)
 c) Image de la Densité Optique, calculée des deux précédentes et mise à l'échelle (temps et longueur d'onde)

Ce dispositif expérimental nous permet d'obtenir sur un même échantillon et dans les mêmes conditions expérimentales (en une seule acquisition) à la fois la cinétique (à différentes longueurs d'onde) et le spectre d'absorption (à différents temps) des radicaux formés après le pulse d'électrons. La Figure I-12 montre l'image

obtenue d'une solution de Pyrène dans l'éthanol où nous pouvons avoir à la fois la formation de $\text{Py}^{\cdot-}$, le déclin de l'électron solvaté et les spectres d'absorption de $\text{Py}^{\cdot-}$ et de l'électron solvaté dans l'éthanol (Figure I-12).

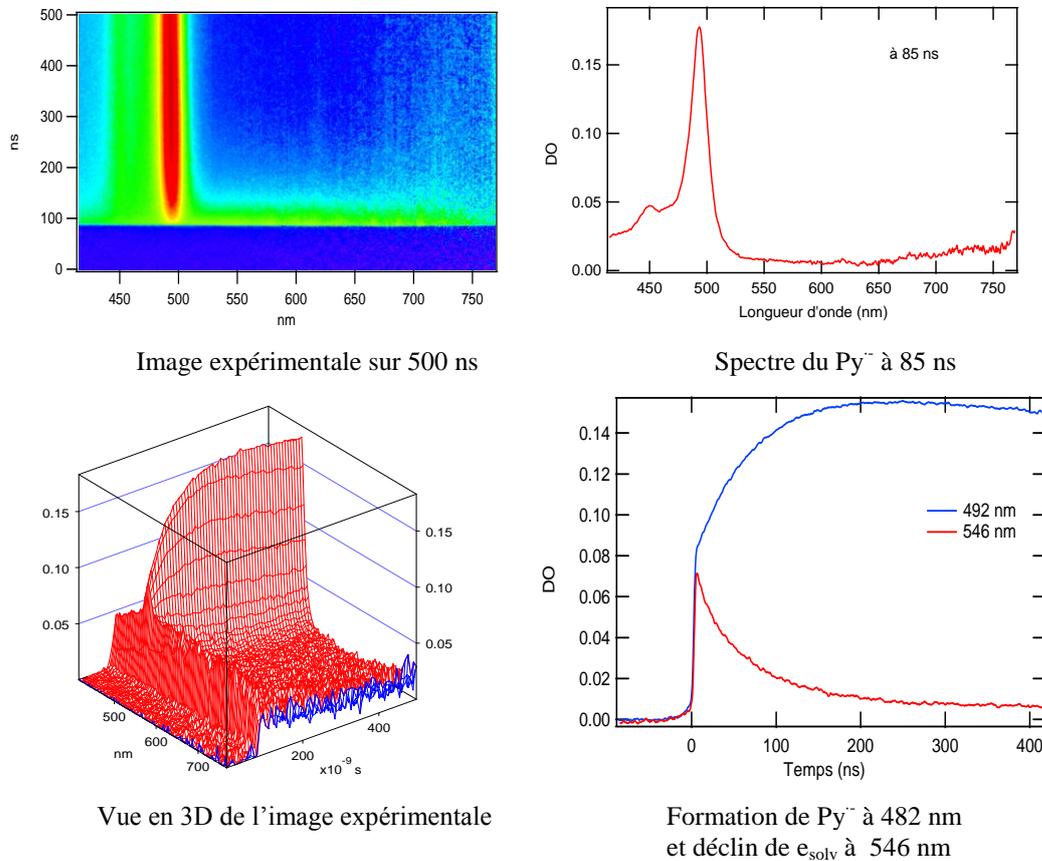


Fig.I-12 : Différents signaux qui peuvent être extraits d'une seule image expérimentale

6. La résolution temporelle du système de détection:

La résolution temporelle globale d'une détection en radiolyse pulsée picoseconde peut être exprimé globalement par l'expression suivante:

$$\delta t_T \approx \delta t_F + \sqrt{\delta t_E^2 + \delta t_{Sync}^2}$$

Où:

δt_F : représente la différence de temps de vol entre l'électron et la lumière sonde à travers l'échantillon,

δt_E : La durée d'impulsion d'électrons

δt_{Sync} : la synchronisation entre les impulsions d'électrons et de la sonde.

7. Comparaison entre les détections résolues en temps :

Le tableau suivant (Tableau I-2) regroupe les différentes techniques de détections résolues en temps associées aux différentes installations picoseconde existante dans le monde.

Tableau I-2 : Comparaison entre les différentes détections spectrophotométriques résolue en temps

Installation (Réf.)	LEAF BNL (5)	ELYSE U. Paris-Sud (13)	NERL U. Tokyo (14)	Osaka. U (15)	Waseda. U (16)	
Système de détection	Pompe-Sonde & OFSS	Pompe-Sonde	Streak-caméra	Pompe-Sonde	Pompe-Sonde	Pompe-Sonde
Lumière sonde	Laser 400, 800 nm OPA 100 fs	Laser 790 nm Continuum NOPA 100 fs	Lampe Flash Xe	Laser 795 nm Continuum OPA 30-100 fs	Laser OPO Continuum 523, 800, 1047 nm	Laser 523,1047 nm, Continuum
Fréquence (Hz)	P-S : 10 OFSS<1	1-25	5	10	<10 10	5
Domaine de longueur d'onde (nm)	240-1600	240-1600	250-850	290-2600	300-1600 523, 800, 1047	680-880
Domaine temporel	7 ps-15 ns	5 ps-4 ns	5 ps- 1 ms	5 ps- 6 ns	0,2 ps – 1ns	16-250 ps

8. Cellule d'irradiation :

La cellule optique d'irradiation utilisée lors des expériences de radiolyse pulsée en VD2 est fabriquée en quartz suprasil de la société Thuet. Montée sur un portoir devant la sortie des électrons, le chemin optique est de 1 cm. Cette cellule est reliée par deux tuyaux à un réservoir où la solution à étudier est stockée et dégazée en permanence. Les tuyaux utilisés sont de type Chem-Durance® Tubing, avec des rallonges en téflon dans le réservoir afin d'éviter toute réaction avec la solution étudiée. Une pompe péristaltique assure la circulation de la solution avec un débit maximum de 1000 mL par minute (Figure I-13)

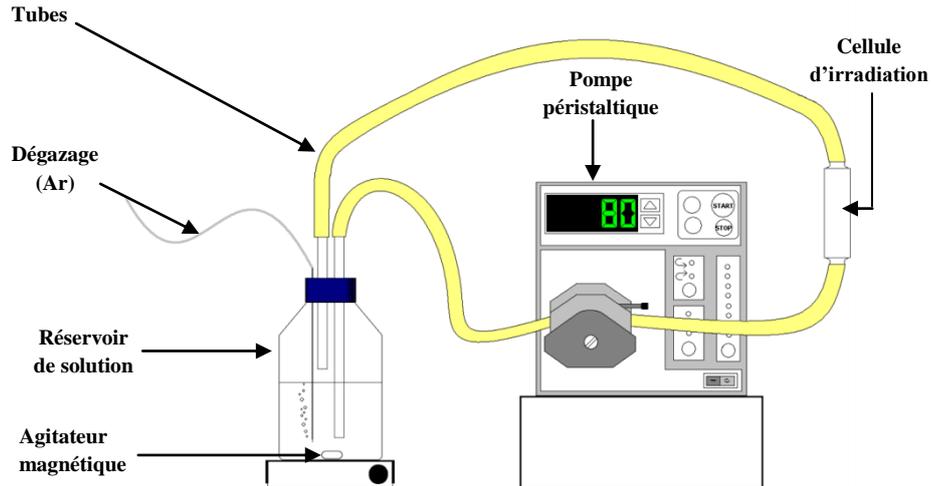


Fig.I-13 : Schéma montrant la circulation de la solution de l'échantillon à la cellule d'irradiation

9. Dosimétrie dans l'eau

Afin de déterminer la dose déposée dans l'eau, nous mesurons l'absorbance de l'électron hydraté correspondant à 3 ns. Ainsi, à chaque début d'expérience, nous enregistrons dans une cellule d'eau le déclin de l'électron hydraté à 660 nm. La Figure I-14 montre le déclin de e_{aq}^- pris à 660 nm sur une image moyenne résultant de 400 acquisitions

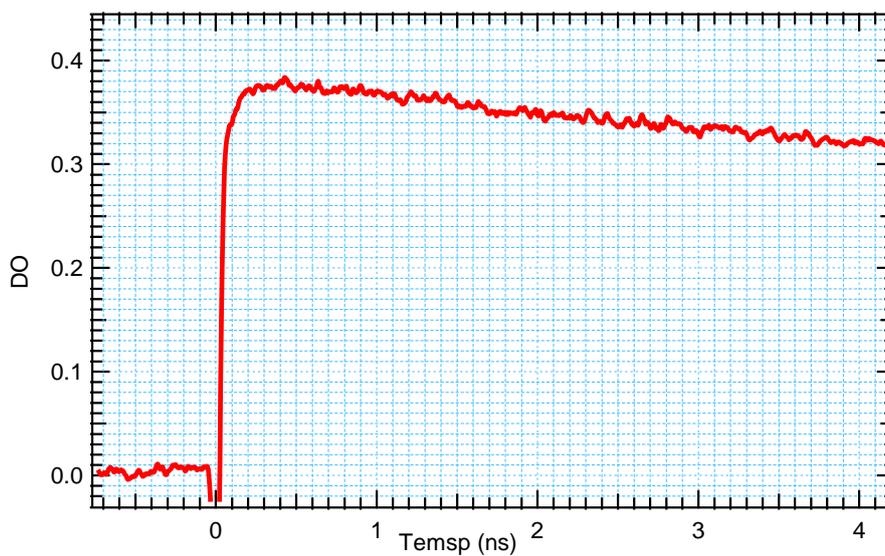


Fig. 1-14: Exemple de déclin de e_{aq}^- à 660 nm enregistré sur une échelle totale de 5 ns

Nous relevons sur l'exemple de déclin de l'électron hydraté présenté ci-dessus (Figure 1-14), la valeur de la densité optique à 3 ns : $DO = 0,34$, la dose déposée dans l'eau est donnée par :

$$Dose[eV.ml^{-1}] = \frac{N_a \times DO_{660nm,3ns}}{10 \times G_{e_{aq}^-,3ns} \times \epsilon_{660nm} \times l}$$

Avec :

N_a : nombre d'Avogadro : $6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$G_{e_{aq}^-,3ns}$: rendement d' e_{aq}^- à 3ns : 3,3 (esp/100 eV), soit $3,4 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$

ϵ_{660nm} : coefficient d'extinction d' e_{aq}^- à 660 nm : $18000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

$DO_{660nm,3ns}$: densité optique relevée à 660 nm et 3 ns

Dans l'exemple ci-dessus, nous calculons donc : Dose = $3,45 \times 10^{17} \text{ eV} \times \text{mL}^{-1}$ soit :

Dose (Gy) = $3,45 \times 10^{17} \times 1000 \times 1,6 \times 10^{-19}$.

$$Dose = 55,2 \text{ Gy}$$

Il est à noter que pour les besoins de l'expérience, la dose peut être diminuée soit en plaçant des densités neutres devant le laser afin d'abaisser son intensité et donc de générer moins d'électrons ; soit en changeant la position d'une lentille qui se trouve sur le parcours du laser pour focaliser plus ou moins le faisceau au niveau de la photocathode. Toutes ces manipulations se font sans accéder à la salle de l'accélérateur, au cours des expériences depuis la salle de commande.

10. Purification des alcools étudiés au cours de ce travail.

Même si la pureté des alcools que nous nous sommes procuré est de 99,9%, tous les alcools que nous avons étudiés ont dû être distillés deux fois avant de les étudier en radiolyse pulsée, afin d'éviter toute réaction possible entre l'électron solvaté et d'éventuelles impuretés présentes. L'effet de chaque distillation a été observé en enregistrant le déclin de l'électron solvaté. Nous avons remarqué que le déclin de l' e_{aq}^- se ralentit jusqu'à la deuxième distillation et qu'il ne change plus entre la deuxième et la troisième distillation.

La distillation s'effectue au moyen d'un distillateur, elle consiste à porter à ébullition un mélange constitué de l'alcool que nous voulons distiller et de dinitrophénylhydrazine ($C_6H_6N_4O_4$). Par effet de condensation nous recueillons les

vapeurs qui s'échappent du ballon à distiller contenant le mélange. La dinitrophénylhydrazine est ajoutée afin d'éliminer les carbonyles présents dans l'alcool car ce sont d'excellents capteurs d'électrons. La différence de volatilité, permet de séparer l'alcool des impuretés, la vapeur recondensée est composée essentiellement d'alcools. Le premier liquide récupéré appelé, tête de distillation, contient une concentration élevée des composés les plus volatils. Il est éliminé.

L'opération d'évaporation-condensation est répétée plusieurs fois en prenant toujours le cœur de distillation, jusqu'à l'obtention d'une quantité suffisante du liquide pur. Dans toutes nos expériences nous avons utilisé généralement des cœurs de la deuxième distillation. Un schéma du montage de distillation utilisé, montrant les différentes étapes de distillation est représenté sur la Figure II-15.

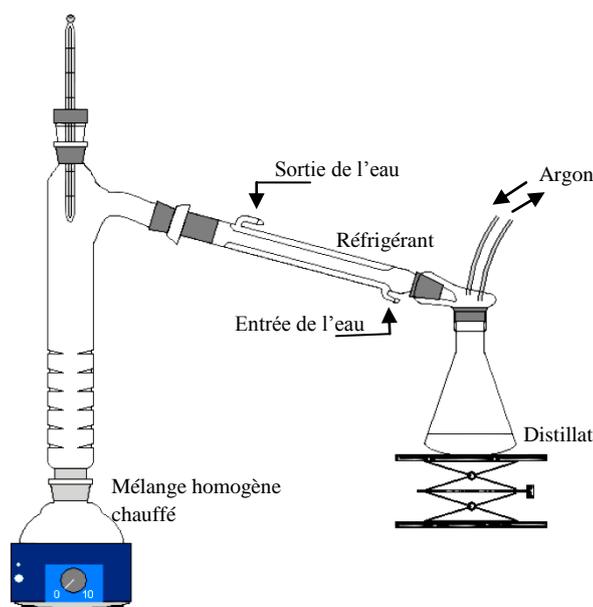


Fig. II-15 : Montage utilisé pour la distillation des alcools.

11. Logiciels utilisés pour les différents calculs de simulation effectués dans ce mémoire.

Pour la simulation et les calculs sur les images de streak-camera nous utilisons le logiciel IGOR de la société Wavemetrics que nous utilisons déjà pour le traitement de ces images au moment des expériences et pour lequel des programmes spécifiques aux images de streak-camera ont été développés par J.L. Marignier.

Pour les simulations de mécanismes chimiques, nous avons utilisé le logiciel COPASI développé par trois groupes du Virginia Bioinformatics Institute (USA), de l'Université de Heidelberg et de l'Université de Manchester (UK). A partir de l'écriture du mécanisme chimique en conditions de cinétique homogène, le logiciel établit les équations différentielles décrivant les variations de concentrations de chaque espèce chimique avec le temps et les résout, en fonction des concentrations initiales et des constantes de vitesse données par l'utilisateur.

Nous avons aussi utilisé le programme d'ajustement de courbe (Curvefitting) qui est un des nombreux programmes produits par la société Wavemetrics et utilisable avec le logiciel IGOR. Ce programme permet l'ajustement d'un ou plusieurs paramètres d'une équation avec une courbe expérimentale selon la méthode des moindres carrés. Nous avons aussi utilisé le programme Global Fit qui permet l'ajustement sur plusieurs courbes expérimentales simultanément avec possibilité de fixer des paramètres communs.

IV. Bibliographie

1. Collinson E, Dainton FS, Smith DR, Tazuke S. (1962), Proc Chem Soc, p. 140.
2. Fast Processes in Radiation Chemistry and Biology, Proceedings of the Fifth L H Gray Conference, held at the University of Sussex 10-14 September 1973 Edit. G.E Adams, E.M Fielden and B.D Michael.
3. J.Delaire, thèse de 3ème cycle, (1973), Université de Paris Sud XI. "Étude par radiolyse pulsée a la nanoseconde des espèces transitoires formées dans des liquides polaires et non polaires".
4. Belloni J, Marignier J-L, de Waele V, Gobert F, Larbre J-P, Demarque A, Mostavavi M, (2006) Rad Phys Chem 75, 1024–1033.
5. Wishart JF, Cook AR, Miller JR. (2004) The LEAF picosecond pulse radiolysis facility at Brookhaven National Laboratory. Rev Sci Inst 75: 4359–4366.
6. Yang J, Kondoh T, Kozawa T, Yoshida H, Tagawa S. (2006). Rad Phys Chem 75: 1034–1040.
7. Bronskill MJ, Taylor WB, Wolff RK, Hunt JW. (1970). Rev Sci Instrum 41 333–340.
8. Chevally E, Durand J, Hutchins S, Suberlucq G, Wurgel M. (1994). Nucl Instr Meth A 340: 146–156.
9. J. Belloni, H. Monard, F. Gobert, J. P. Larbre, A. Demarque, V. De Waele, I. Lampre, J. L. Marignier, M. Mostafavi, J. C. Bourdon, M. Bernard, H. Borie, T. Garvey, B. Jacquemard, B. Leblond, P. Lepercq, M. Omeich, M. Roch, J. Rodier, R. Roux, Nucl. Instr. an.
10. Cerenkov, P.A. Phys. Review 52, (1937). 378-379.
11. Stephen C. Wallace and David C. Walker J. Phys. Chem, Vol. 76, No. 25, 7972.
12. Recent Trends in Radiation Chemistry, James. F. Wishart and B. S. M. Rao, World Scientific Publishing.
13. Marignier J-L, De Waele V, Monard H, Gobert F, Larbre J-P, Demarque A, Mostafavi M, Belloni J. (2006) Radiat Phys Chem 75: 1024–1033.
14. Muroya Y, Lin M, Han Z, Kumagai Y, Sakumi A, Ueda T, Katsumura Y. (2008) Radiat Phys Chem 77: 1176–1182.
15. Yang J, Kondoh T, Norizawa K, Nagaishi R, Tagushi M, Takahashi K, Katoh R, Anishchik SV, Yoshida Y, Tagawa S. (2008) . Radiat Phys Chem 77: 1233–1238.
16. Nagai H, Kawaguchi M, Sakaue K, Komiyama K, Nomoto T, Kamiya Y, Hama Y, Washio M, Ushida K, Kashiwagi S, Kuroda R. (2007). Nucl Instrum Meth B 265: 82–86.
17. G.Porter, Proc. Roy. Soc. (London), Ser.A 200(1950)254.

18. **George Porter, Flash photolysis and some of its applications, Nobel Lecture, Decembre11, 1967.**
19. **Fast Processes in Radiation Chemistry and Biology, Proceedings of the Fifth L H Gray Conference, held at the University of Susses 10-14 September 1973 Edit. G.E Adams, E.M Fielden and B.D Michael.**
20. **Réactions ultrarapides en solution approches expérimentales et théoriques, coordonné par Mehran Mostafavi – Thomas Gustavsson, CNRS EDITIONS.**
21. **HAMAMATSU, Guide to streak cameras.**
22. **Joseph Ladislav Wiza, Nuclear Instruments and Methods, Vol. 162 (1979) 587-601.**
23. **Générateur de flashs lumineux, spectromètre d'absorption utilisant un tel générateur et procédé de génération de flashslumineux.J.R. Bazouin, R. Herren et J.L. Marignier. Brevet Université Paris-|Sud N° 0850457, 24/01/2008**

Chapitre II

Électron solvaté :
Évolution temporelle
du rendement
radiolytique et
coefficient d'extinction
optique

I. Introduction :	32
II. Définitions et généralités :	34
A. Transfert d'Énergie Linéique (TEL)	34
B. Dose	34
C. Débit de Dose	34
D. Rendement Radiolytique	35
III. La Radiolyse	36
A. Généralités	36
B. Radiolyse de l'eau :	37
1. L'étape physique :	37
2. L'étape physico-chimique :	38
3. L'étape chimique :	39
IV. Electron solvaté :	42
A. Bref historique:	42
B. Rendement initial et variations en fonction du temps: Aperçu bibliographique	44
C. Variations en fonction du temps :	47
V. Résultats et discussions :	50
A. Évolution temporelle du rendement radiolytique dans l'eau pure	50
B. Évolution temporelle du rendement radiolytique dans les alcools.	66
1. Méthanol	66
a) - Effet de la distillation sur la durée de vie de l'électron solvaté.	66
b) - Déclin de l'électron solvaté dans le méthanol	67
2. <i>n</i> -Propanol:	70
3. Isopropanol:	73
4. 1-Butanol	75
5. Ethanol:	77
C. Effet de la constante diélectrique sur les rendements aux temps courts	81
1. Rappel de travaux antérieurs	81
2. Application au cas de nos expériences	83
D. Conclusion :	85
E. Détermination du coefficient d'extinction molaire des spectres des électrons solvates dans l'eau et les alcools simples.	86
1. Eau pure :	86
a) Partie expérimentale	87
b) Partie simulations	98
1) Simulation des images expérimentales obtenues au moyen de la streak-camera	103
c) Spectre de l'électrons hydraté entre 260 et 380 nm	107
F. Spectres d'absorption des électrons solvatés dans les alcools simples.	114
1. Dans l'éthanol pur :	114
a) Partie expérimentale	115
1) Détermination de la constante de vitesse de la réaction de l'électron solvaté dans l'éthanol avec le méthylviologène.	115
2) Détermination des points isobestiques :	117
b) Simulation du mécanisme chimique	119
2. Spectre de l'électron solvaté dans le méthanol	133
3. Spectre de l'électron solvaté dans le <i>n</i> -propanol	135
4. Spectre de l'électron solvaté dans l'isopropanol	136
5. Spectre de l'électron solvaté dans le 1-butanol	136
G. Conclusion :	139
VI. Bibliographie	141

I. Introduction :

Depuis leur première observation, les électrons solvatés dans les liquides ont constitué un domaine d'intérêt important pour les chimistes comme pour les physiciens. L'existence de tels électrons en milieu aqueux, appelés électrons aqueux ou hydratés, a d'abord été postulée en 1952 indépendamment par Stein et Platzman comme une condition nécessaire pour expliquer les détails de certaines réactions chimiques dans la phase liquide. Après une décennie d'accumulation de preuves indirectes⁽¹⁾, l'électron solvaté dans l'eau ou « électron hydraté » a finalement été mis en évidence en 1962 par Boag et Hart⁽²⁾. Pour la première fois dans une expérience de radiolyse pulsée, les scientifiques ont pu mesurer son spectre d'absorption transitoire s'étalant du visible jusqu'au proche infrarouge.

En phase condensée, les électrons en excès jouent un rôle important dans de nombreux processus de la chimie sous rayonnement. L'étude des électrons solvatés est particulièrement intéressante du point de vue du solvant impliqué. Parmi tous ceux-ci, l'eau est sans doute le plus important, en raison de son rôle exceptionnel dans la nature. Par son grand moment dipolaire et ses fortes liaisons d'hydrogène, l'eau influe d'une façon significative sur de nombreuses réactions chimiques. On retrouve la radiolyse de l'eau dans tous les domaines où à la fois l'eau et les rayonnements ionisants sont présents, tel que radiobiologie, radiothérapie, radiostérilisation..., etc. L'électron solvaté est le donneur d'électrons le plus simple et le plus efficace qui puisse exister, il est susceptible d'intervenir dans de nombreux processus chimiques. L'électron solvaté est l'espèce transitoire la plus réductrice avec un potentiel redox de $-2,8 V_{\text{NHE}}$.

Plusieurs années après sa découverte l'électron hydraté reste l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales. Ses propriétés telles que : le spectre d'absorption, le coefficient d'extinction, sa réactivité et son rendement radiolytique⁽³⁾ ..., suscitent toujours un grand intérêt. Dans le présent travail, on se propose d'étudier les phénomènes consécutifs à l'ionisation en utilisant l'accélérateur d'électrons picoseconde ELYSE comme source de rayonnement. A l'aide de la méthode de détection originale mise au point au laboratoire (décrite dans le premier chapitre), il est possible d'enregistrer pour la première fois, avec une résolution de moins de 5 picosecondes, l'évolution temporelle complète du spectre d'absorption d'un liquide

ainsi irradié depuis la picoseconde jusqu'à la milliseconde, performance restée jusqu'à lors inaccessible par d'autres méthodes de détection. En effet, les enregistrements s'étendant sur 9 ordres de grandeur sont effectués par une seule et même technique, sur le même échantillon et dans les mêmes conditions. Aucune autre méthode de détection actuelle ne présente un tel avantage. Par ailleurs, la mesure des spectres d'absorption transitoire sur un domaine de longueurs d'onde de 350 nm depuis l'UV jusqu'au proche IR, donne également la possibilité de déterminer avec précision les points isobestiques et donc d'obtenir les coefficients d'extinction optique.

On se propose donc d'enregistrer le spectre d'absorption de l'électron solvaté, dans le domaine allant de quelques picosecondes à quelques centaines de nanosecondes. Jusqu'à présent il n'existait pas de technique permettant de couvrir un tel domaine temporel avec un seul type de détection. Il sera donc possible de mesurer tout le déclin de l'électron solvaté sur un même échantillon et dans les mêmes conditions expérimentales. Le but est donc de mesurer l'évolution du rendement radiolytique de l'électron solvaté en fonction du temps dans l'eau et pour les alcools simples (méthanol, éthanol, 1-propanol, 2-propanol et 1-butanol).

Pour l'électron hydraté, nous avons effectué une autre série de mesures dans le but de déterminer avec précision son spectre d'absorption ainsi que son coefficient d'extinction molaire qui donne lieu à une grande dispersion de valeurs dans la littérature, jusqu'à très récemment, où une valeur très élevée a été publiée ⁽⁴⁾. L'utilisation d'un capteur d'électrons comme le méthylviologène et l'observation des points isobestiques pendant la réaction ont été adoptées comme méthode pour étalonner le spectre de l'électron hydraté en coefficient d'extinction.

II. Définitions et généralités :

Elles concernent quelques quantités physico-chimiques présentes tout le long de ce travail.

A. Transfert d'Énergie Linéique (TEL)

Le TEL exprime la perte d'énergie d'un rayonnement traversant un milieu. Il est défini comme la perte d'une quantité d'énergie, dE , d'une particule chargée pour une distance, dx , parcourue dans le milieu traversé. En S.I le TEL s'exprime en $J m^{-1}$.

On utilise aussi souvent le $keV. \mu m^{-1}$. $TEL = - \frac{dE}{dx}$

B. Dose

La dose déposée dans un milieu irradié est la quantité d'énergie absorbée pour une unité de masse. En général la dose est exprimée en Gray (Gy), où 1Gy correspond à 1 joule par kilogramme ($1 Gy = 1 J kg^{-1}$). Dans ce travail la dose est calculée dans l'eau, dans le cas d'étude d'un autre solvant « X » la conversion de dose d'effectue en appliquant la formule ci-dessous qui tient compte de la densité électronique relative :

$$DOSE_x = DOSE_{H_2O} \times \frac{N(e^-,x)}{N(e^-,H_2O)} \times \frac{n(x)}{n(H_2O)} \quad \text{Eq.II-1}$$

Où :

N : nombre total d'électrons par molécule.

n : nombre de molécules par unité de masse de solvant.

C. Débit de Dose

Le débit de dose est défini comme la dose délivrée par unité de temps, il s'exprime en Gray par seconde ($Gy s^{-1}$). Etant donné la durée d'impulsion délivrée par l'accélérateur ELYSE qui est de quelques picosecondes et la dose déposée d'environ 40 Gy, l'échantillon reçoit un débit de dose très élevé de l'ordre de $8 \times 10^{12} Gy s^{-1}$ par comparaison avec celui de l'accélérateur Febetron ($5 \times 10^{11} Gy s^{-1}$) et celui de la source gamma ($0,5 Gy s^{-1}$).

D. Rendement Radiolytique

L'interaction du rayonnement ionisant avec la matière, provoque des ionisations et des excitations du milieu. Parallèlement et successivement à l'ionisation primaire, différents processus conduisent à des ruptures de liaisons chimiques et à l'apparition de nouveaux fragments moléculaires appelés radicaux libres réagissant avec les molécules du milieu.

On appelle le rendement radiolytique, la quantité d'espèces (électrons solvatés, cations, anions, radicaux, etc...) formées ou détruites pour une quantité d'énergie absorbée par le milieu. Longtemps donné en nombres d'espèces pour 100 eV absorbée, le rendement (G) s'exprime dans le Système International en mol J⁻¹. En général nous utilisons l'unité : espèces x 100 eV⁻¹ où 1 espèce x 100 eV⁻¹ = 1,036 x 10⁻⁷ mol J⁻¹. Il dépend de l'énergie, du TEL, donc du type de rayonnement, et du temps. G_{x,t} désigne le rendement radiolytique de l'espèce 'x' mesuré à un temps donné 't'. Le rendement radiolytique est relié à la dose par l'intermédiaire de la concentration :

$$Dose = \frac{N_a[esp.mol^{-1}] \times C[mol.L^{-1}]}{G[esp/100eV]} \quad \text{Eq.II-2}$$

Avec, N_a : le nombre d'Avogadro; C : la concentration; G : le rendement

Ce qui s'écrit en fonction de la densité optique :

$$Dose[eV.g^{-1}] = \frac{N_a \times DO}{10 \times G \times \epsilon \times l} \quad \text{Eq.II-3}$$

Comme toutes ces mesures ont été faites à dose constante, nous avons donc bien une proportionnalité entre G et l'absorbance.

$$G[esp/100 eV] = \frac{N_a}{10 \times DOSE \times \epsilon \times l} \times DO \quad \text{Eq.II-4}$$

Nous aurons donc en S.I :

$$C = DOSE \times G \quad \text{Eq.II-5}$$

Avec : C en mol L⁻¹, la dose en J L⁻¹ et G en mol J⁻¹. A noter que dans la majorité des travaux le rendement est exprimé en nombre d'espèces par 100 eV, (esp/100eV). C'est pourquoi nous avons décidé d'employer cette unité qui permet de comparer les données immédiatement avec celles de la littérature. Dans nos expériences nous mesurons la concentration par l'intermédiaire de la densité optique : $DO = \epsilon \times l \times C$.

D'où l'expression du rendement en fonction de la densité optique :

$$G = \frac{1}{DOSE \times \varepsilon} \times DO \text{ (en mol J}^{-1}\text{)} \text{ Soit encore } G = \frac{9,63 \times 10^6}{DOSE \times \varepsilon} \times DO \text{ (en esp/100eV)}$$

III. La Radiolyse

A. Généralités

On appelle radiolyse l'ensemble des événements physico-chimiques transformant un milieu du fait de l'absorption de l'énergie sous l'action d'un rayonnement ionisant. L'interaction d'un rayonnement ionisant sous forme de rayons γ , X ou particules chargées, provoque l'excitation puis l'ionisation de la matière. Les électrons issus de l'ionisation sont éjectés avec une énergie telle, qu'ils provoquent à leur tour de nouvelles ionisations. Ce phénomène d'ionisation en cascade se répète jusqu'à ce que les électrons perdent leur énergie cinétique. La distribution spatiale des espèces initialement formée est inhomogène, ainsi des zones de forte concentration (grappes) apparaissent. Les grappes sont présentes d'une manière non-homogène le long de la trajectoire d'une particule accélérée. Selon la valeur du TEL, ces regroupements sont plus ou moins denses (Figure II-1).

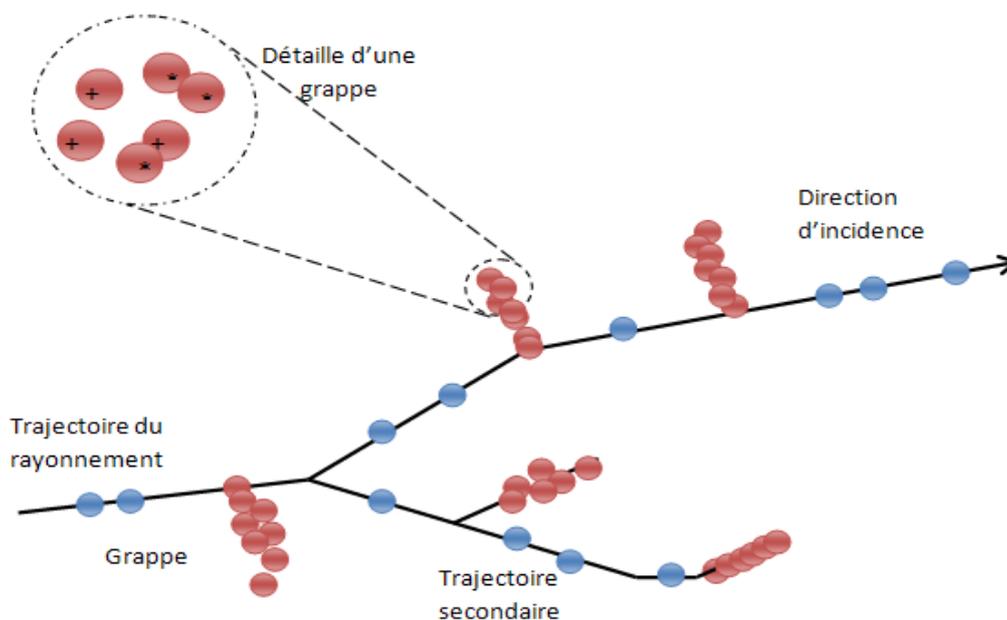


Fig. II-1 : Représentation schématique de la distribution spatiale des ionisations et des zones hétérogènes après le passage d'un rayonnement ionisant dans un milieu condensé.

B. Radiolyse de l'eau :

Nous allons décrire ici la succession des processus qui interviennent dans l'eau suite à l'interaction avec un rayonnement ionisant, sachant que l'eau peut être prise comme un liquide modèle du cas où les électrons issus de l'ionisation primaire se solvatent contrairement aux liquides dans lesquels les électrons s'attachent sur les molécules de solvant.

Le processus de la radiolyse de l'eau ainsi que les mécanismes primaires et les rendements radiolytiques dans les conditions normales de température et de pression, sont bien connus et établis ^{(5), (6), (7)}. L'une des descriptions les plus récentes de la chimie sous rayonnement de l'eau est donnée en détail par Buxton et Swiatla-Wojcik ⁽⁸⁾. L'interaction d'un rayonnement ionisant avec l'eau, peut être séparée en deux phases : une phase hétérogène et une phase homogène en raison de la distribution spatiale des espèces créées sous l'action du rayonnement. Dans la phase hétérogène, les espèces sont créées localement autour des traces des particules accélérées, formant ainsi des zones très denses en espèces radiolytiques. Puis, ces espèces diffusent dans le volume de la solution. Cette phase hétérogène comprend trois étapes :

- L'étape physique
- L'étape physico-chimique
- L'étape chimique : chimie hétérogène puis chimie homogène

Quant à la phase homogène, elle consiste en toutes les réactions chimiques qui ont lieu lorsque la distribution spatiale des espèces formée est devenue homogène.

1. L'étape physique :

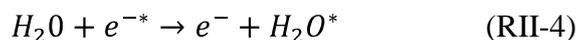
Cette étape décrit le transfert d'énergie du rayonnement incident à l'eau. Le dépôt d'énergie s'effectue en un temps très court, de l'ordre de la femtoseconde 10^{-15} s. Durant cette interaction, le transfert d'énergie aux molécules d'eau se fait par deux voies possibles :

- Ionisation





- Excitation



où e^{-*} représente un électron énergétique.

2. L'étape physico-chimique :

Au cours de cette étape qui a lieu entre 10^{-15} s et 10^{-12} s, un équilibre thermique s'établit dans le milieu. Cette étape consiste en la réorganisation des espèces créées lors de l'étape précédente.

Dans le cas où la molécule d'eau est excitée, celle-ci peut se trouver soit dans un état d'excitation électronique, soit dans un état d'excitation vibrationnelle ou rotationnelle. Deux cas de désexcitation des molécules d'eau sont possibles, elle peut être soit dissociative (événement majoritaire) soit non dissociative (sous forme de chaleur). La principale réaction de dissociation conduit à la formation des radicaux H^{\bullet} et OH^{\bullet}



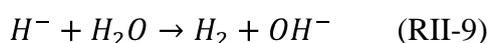
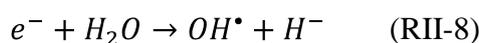
D'autres réactions de désexcitation dissociative peuvent aussi se produire, comme le montrent les réactions suivantes :



Bien que l'ionisation des molécules d'eau soit l'évènement majoritaire lors de l'interaction avec le rayonnement, il existe une partie de désexcitation non dissociative qui se fait par collision successives avec les molécules voisines. Cette désexcitation se fait en général par deux voies ; soit par un transfert d'énergie au milieu ou par une rencontre immédiate des produits de dissociation due à l'effet de cage du solvant.

Les électrons issus de l'ionisation des molécules d'eau avec une faible énergie, peuvent éventuellement se recombiner avec leur cation parent H_2O^{+} , ce processus est

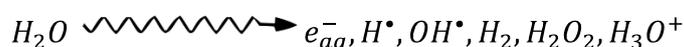
appelé « la recombinaison géminée ». Cette dernière se produit dans le cas où l'électron arraché à l'eau se trouve à une distance inférieure au rayon d'Onsager⁽⁹⁾, qui définit la distance à laquelle le potentiel d'interaction coulombienne entre l'ion H_2O^+ et l'électron est égal à l'énergie thermique. Quant aux électrons qui échappent à cette recombinaison du fait de leur énergie cinétique, ils vont à leur tour exciter les molécules d'eau avant de se thermaliser. L'autre voie possible est la réaction d'attachement dissociatif qui se produit selon le mécanisme décrit ci-dessous. Le rendement des produits issus de cette voie est négligeable.



Lorsque les électrons perdent toute leur énergie cinétique, ils se localisent dans des cages formées par l'orientation des molécules. Par interaction électrostatique les dipôles des molécules d'eau s'orientent autour de l'électron, il devient alors un électron solvaté (électron dit «hydraté» ou «aqueux» dans le cas de l'eau). Plusieurs symboles sont employés pour désigner cet électron : e^-_{solv} , e^-_{hyd} , e^-_{aq} . Dans la suite de ce mémoire, nous avons choisi le symbole e^-_{aq} pour désigner l'électron solvaté dans l'eau.

3. L'étape chimique :

Cette étape est essentiellement caractérisée par la diffusion des espèces formées dans les grappes, elle a lieu entre 10^{-12} s et 10^{-7} s. Lors de la diffusion, les radicaux qui résident dans ces zones hétérogènes se rencontrent et se recombinent. Une partie de ces radicaux arrive à échapper des grappes pour atteindre le volume de la solution, ces radicaux sont appelés « espèces primaires » de la radiolyse de l'eau. A l'issue de cette étape, les espèces formées sous l'action du rayonnement ionisant, sont réparties d'une manière homogène dans le volume de la solution, le résultat final de la radiolyse de l'eau est schématisé par la réaction suivante :



Après 10^{-7} s ces espèces primaires peuvent réagir entre elles durant la phase homogène, ainsi d'autres produits se forment, comme c'est le cas de l'hydrogène et du peroxyde d'hydrogène.

L'ensemble des étapes de la radiolyse de l'eau, les différentes transformations du milieu sous l'action du rayonnement ainsi que les différentes voies possibles de formation des espèces radicalaires, sont représentés sur la Figure II-2. L'ensemble des réactions intervenant lors de la radiolyse de l'eau sont regroupées dans le Tableau II-1.

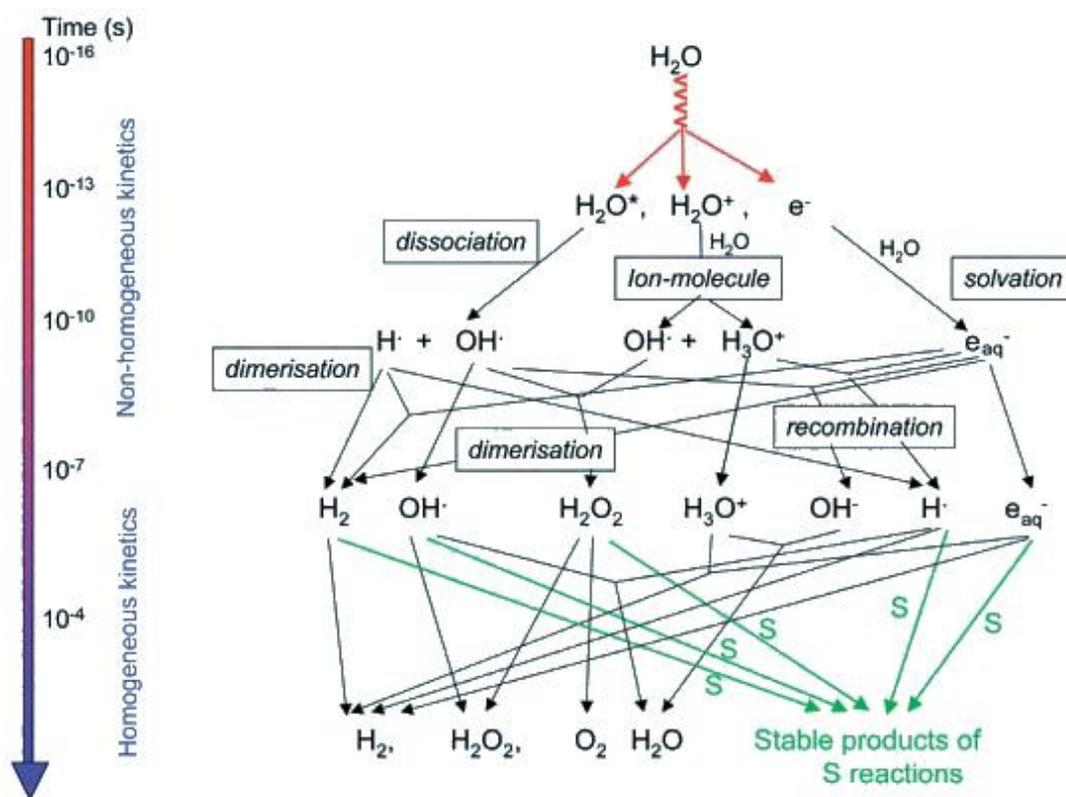


Fig. II-2 : Schéma général représentant les différentes étapes de la radiolyse de l'eau et les espèces radiolytiques formées durant l'étape homogène ⁽¹⁰⁾

Le tableau ci-dessous (Tableau II-1) regroupe les différentes réactions qui interviennent lors de la radiolyse de l'eau ^{(11), (12), (5)}, les coefficients de diffusion des espèces formées sont rassemblés dans le Tableau II-2.

Tableau II-1 : Les différentes réactions qui ont lieu lors de la radiolyse de l'eau pure et en présence d'oxygène à température ambiante.

Réactions	Constante de vitesse $L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Références
$e_{aq}^- + H^{H_2O} \rightarrow H_2 + OH^-$	$(2,5 - 3,4) \times 10^{10}$	
$e_{aq}^- + e_{aq}^- \xrightarrow{2(H_2O)} H_2 + 2OH^-$	$(5,0 - 5,5) \times 10^9$	
$e_{aq}^- + OH \rightarrow OH^-$	$3,0 \times 10^{10}$	
$e_{aq}^- + H_3O^+ \rightarrow H + H_2O$	$2,3 \times 10^{10}$	
$e_{aq}^- + H_2O_2 \rightarrow OH + OH^-$	$(1,2 - 1,3) \times 10^{10}$	
$e_{aq}^- + O_2 \rightarrow O_2^-$	$1,9 \times 10^{10}$	
$e_{aq}^- + H_2O \rightarrow H + OH^-$	$(1,0 - 2,0) \times 10^3$	
$OH + OH \rightarrow H_2O_2$	$5,5 \times 10^9$	(11), (12), (5)
$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$3,9 \times 10^7$	
$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	$(1,1 - 1,2) \times 10^{10}$	
$OH + O_2^- \rightarrow OH^- + O_2$	$(0,9 - 1,1) \times 10^{10}$	
$H + H \rightarrow H_2$	$(0,5 - 1,0) \times 10^{10}$	
$H + OH \rightarrow H_2O$	$(0,7 - 2,0) \times 10^{10}$	
$H + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH$	$(5,0 - 9,0) \times 10^7$	
$H + HO_2 \rightarrow H_2O_2$	$2,0 \times 10^{10}$	
$H + O_2 \rightarrow HO_2$	$(1,2 - 1,8) \times 10^{10}$	
$H + OH^- \rightarrow e_{aq}^- + H_2O$	$(2,1 - 2,2) \times 10^7$	
$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$(0,98 - 2,0) \times 10^6$	
$HO_2 + O_2^- \rightarrow HO_2^- + O_2$	$(8,8 - 9,7) \times 10^7$	

A partir du tableau ci-après (Tableau II-2), nous constatons qu'en moyenne la valeur du coefficient de diffusion des espèces radiolytiques chargées est nettement plus élevée que celle des espèces neutres. Ce qui favorise les réactions de recombinaison entre ces espèces, et explique leur rapidité comme par exemple la réaction entre e_{aq}^- et H_3O^+

Tableau II-2 : Valeurs du coefficient de diffusion données par différents groupes

	e_{aq}^-	OH^\bullet	H^\bullet	H_3O^+	H_2	OH^\bullet	H_2O_2	Références
D ($10^{-9} m^2 s^{-1}$)	4,5	2,8	7,0	9,0	--	5,0	1,4	(13)
	4,5	2,8	7,0	9,0	--	5,0	2,2	(14)
	4,5	2,0	8,0	10,0	--	2,0	1,4	(15)
	4,9	2,2	7,0	9,46	4,8	5,3	2,3	(16)
	5,0	2,5	8,0	9,5	5,0	5,3	1,4	(17)
	4,5	2,8	7,0	9,0	4,8	5,0	2,3	(18)

IV. Electron solvaté :

A. Bref historique:

Parmi tous les radicaux produits en chimie sous rayonnement, l'électron solvaté est l'espèce radicalaire qui suscite le plus d'intérêt chez les physico-chimistes.

En 1864, W. Weyl constata que les métaux alcalins dissous dans l'ammoniac liquide donnent des solutions de coloration bleue très intense, aux propriétés singulières, notamment réductrices qui étaient exploitées en synthèse. Pourtant Weyl ne décrira pas la nature de ces solutions bleues.

En 1904, c'est-à-dire quarante ans après, C. Kraus réalisa des mesures très délicates⁽¹⁹⁾ de conductivité dans l'ammoniac liquide. Il montra que les solutions des métaux alcalins sont conductrices ce qui impliquait l'existence d'une charge négative. Mais la conductivité mesurée était plus grande que celle des anions. Constatant que cette conductivité est indépendante de celle du cation du métal alcalin (Li^+ , Na^+ , ou K^+), Kraus conclura que l'espèce observée est un électron entouré de molécules d'ammoniac. Cependant, les moyens expérimentaux de l'époque ne permettaient pas la validation de l'hypothèse avancée par Kraus.

En 1921 W. Lucasse et C. Kraus observèrent que lorsque on dissout un métal alcalin dans l'ammoniac liquide, on constate une expansion du volume de la solution. Cette expansion du volume est nettement plus importante que celle remarquée avec les sels ordinaires. L'expansion du volume par dissolution du métal, a été pour les théoriciens un des éléments clef pour développer les modèles théoriques de la cavité :

l'électron crée une attraction électrostatique des pôles positifs des dipôles des molécules de solvant qui s'orientent vers l'électron. Toutefois, du fait de leur volume, les molécules ne viennent pas au contact de l'électron car elles subissent entre elles une répulsion électrostatique des pôles négatifs de leurs dipôles. Il s'installe donc un équilibre où les molécules de solvants orientées se placent à une petite distance de l'électron créant ainsi une cavité qui se traduit par une expansion de volume de la solution. Connaissant la concentration de métal alcalin dissous, donc d'électrons solvatés, on peut évaluer aisément le volume moyen de la cavité. Plus tard, les modèles théoriques de l'électron solvaté ont pu donner une interprétation en accord avec cette image de la cavité avec un rayon moyen assez bien défini de l'ordre de 3Å⁽²⁰⁾

Le développement des accélérateurs d'électrons impulsionnels associés à la mise au point de techniques de détection rapide permettant l'observation d'espèces chimiques à temps court, a donné naissance à la radiolyse impulsionnelle et ouvert la voie vers une éventuelle observation directe de cet électron solvaté. En effet, le spectre de l'électron hydraté est observé pour la première fois en 1962 par J. W. Boag et E. J. Hart⁽²⁾. Depuis, de nombreuses études expérimentales ont été réalisées afin de déterminer le spectre de l'électron solvaté dans l'eau à température ambiante⁽²¹⁾, dans la glace⁽²²⁾ et à hautes températures⁽²³⁾. En 1973, les travaux de J. Belloni⁽²⁴⁾ sur la radiolyse pulsée de l'ammoniac liquide mirent en évidence la formation d'un électron solvaté consécutivement à l'ionisation provoquée par les électrons accélérés, et démontrèrent qu'il s'agit de la même espèce que celle donnant lieu à la couleur bleue des solutions de métaux alcalins dans ce solvant (identité des spectres d'absorption). De la même façon, de nombreuses recherches ont été effectuées sur l'électron solvaté dans divers solvants, plus particulièrement les alcools, (méthanol, éthanol, *n*-propanol, isopropanol etc...), les amines, les éthers... Les études permirent de déterminer non seulement le spectre mais aussi d'autres propriétés singulières de l'électron, à savoir le coefficient d'extinction molaire, la durée de vie, la conductivité, la mobilité, la réactivité... et de dégager l'influence des paramètres du milieu (constante diélectrique, moment dipolaire, affinité électronique, densité, viscosité...) sur ces propriétés.

B. Rendement initial et variations en fonction du temps: Aperçu bibliographique

Comme défini en (Chapitre II.D) plusieurs notations sont utilisées pour désigner le rendement en chimie sous rayonnement. Pour des raisons historiques, la valeur G d'une espèce X peut être écrite comme $G(X)$, G_x , ou $g(x)$. Le rendement primaire, cependant, est le terme donné au rendement de l'espèce X qui demeure après que les réactions dans les grappes soient complètement terminées (10^{-7} s après l'ionisation). Ce rendement, parfois appelé rendement initial, s'écrit aussi comme G_x^0 .

Le Tableau II-3 rassemble les rendements primaires qui proviennent de mesures expérimentales dans l'eau⁽²⁵⁾ à différent TEL, faites dans des solutions diluées. En absence de solutés, bon nombre de réactions entre radicaux et produits moléculaires formés dans le volume de la solution vont conduire à redonner de l'eau. Le Tableau II-3 montre que pour des rayonnements à faible TEL le rendement des radicaux est nettement supérieur à celui des molécules ($G_{\text{radicaux}} > G_{\text{molécules}}$), de sorte que les espèces moléculaires sont presque complètement décomposées, tandis que pour les rayonnements à fort TEL on trouve l'effet inverse c'est-à-dire $G_{\text{molécules}} > G_{\text{radicaux}}$, ainsi est l'effet du TEL sur la décomposition radiolytique de l'eau pure. En effet, ces variations des rendements primaires avec le TEL s'expliquent dans le cadre du modèle de diffusion par une recombinaison accrue des radicaux dans les zones hétérogènes (grappes) pour former les produits moléculaires⁽²⁶⁾

Tableau II-3 : Rendements des produits de la radiolyse de l'eau en fonction du TEL à l'étape homogène

TEL [eVnm ⁻¹]	G (esp/100 eV)					
	e ⁻ _{aq}	OH [•]	H	H ₂	H ₂ O ₂	HO ₂
0,23	2,63	2,72	0,55	0,45	0,68	0,008
12,3	1,48	1,78	0,62	0,68	0,84	--
61	0,72	0,91	0,42	0,96	1,00	0,05
108	0,42	0,54	0,27	1,11	1,08	0,07

La mesure du rendement de toutes les espèces primaires fait appel à différentes méthodes (analyse quantitative des gaz produits, capture par des solutés ajoutés à l'avance et donnant des produits détectables, etc...). Ces rendements sont mesurés

indirectement. En utilisant des équations de bilan ⁽²⁷⁾ (conservation de la matière), on peut écrire alors la décomposition de l'eau sous la forme ⁽⁶⁾ de l'équation Eq.II-2.

$$G_{-H_2O} = 2G_{H_2} + G_H + G_{e_{aq}^-} = 2G_{H_2O_2} + G_{OH} \quad \text{Eq.II-2}$$

Il est possible, en principe, de mesurer directement le rendement des radicaux en utilisant la technique de la radiolyse pulsée. Dans les débuts de la radiolyse pulsée, seul l'électron solvaté put être mesuré de cette façon. En effet, les radicaux H et OH[•] possèdent non seulement des spectres d'absorption à très faible coefficient d'extinction optique, mais aussi ils absorbent très loin dans l'ultraviolet ⁽⁶⁾ et leur spectre est généralement masqué par l'ajout de solutés qui présentent souvent des bandes d'absorption dans cette région. Dans un premier temps, les radicaux H et OH[•] ont été mesurés par méthode de capture. L'addition de solutés qui réagissent avec ces radicaux, donne des produits avec des coefficients molaires d'extinction suffisants pour que ces radicaux puissent être observés facilement à l'aide de la radiolyse pulsée. Enfin, l'amélioration de la sensibilité des techniques de détection a permis ensuite l'observation directe de leurs spectres d'absorption ⁽²⁸⁾.

La chimie sous rayonnement des solutions a été décrite par le modèle de diffusion ⁽²⁹⁾ (Spur diffusion model). Ce modèle proposé à l'origine par Samuel et Magee ⁽³⁰⁾ est maintenant largement connu et utilisé. Il donne également une explication adéquate à la variation du rendement des produits moléculaires formés et à la dépendance du TEL ⁽²⁵⁾.

Plusieurs travaux théoriques et expérimentaux ont tenté d'estimer le rendement initial de l'électron solvaté dans l'eau et les alcools, c'est-à-dire avant qu'il ne diffuse des grappes. Les valeurs rapportées dans la littérature concernant le rendement initial de l'électron hydraté sont présentés dans le Tableau II-4. Nous remarquons que la valeur de ce rendement s'étale sur un intervalle assez large (de 3,6 jusqu'à 4,8), et ceci dépend de la méthode expérimentale utilisée et de la résolution du système de détection employé. Quant aux valeurs données par des calculs de simulation, la différence réside dans les modèles utilisés, ces derniers étant de plus en plus affinés en tenant compte de davantage de paramètres possibles.

Tableau II-4 : Valeurs du rendement initial de e^-_{aq} rapportées dans la littérature

G (e^-_{aq}) (esp/100 eV)	Temps de mesure (ps)	Description	Référence
4,78	--	Simulations numériques	(31), (32), (33)
4,78	--	Méthode de calcul	(34)
4,1	--	Méthode de simulation stochastique	(35)
4,78	--	Simulation Mont-Carlo	(29)
4,78	--	Mesures obtenues par méthode de capture	(36)
4,78	--	Méthode de capture	(37)
4,45-5,05	--	Méthode de capture	(38)
4,0	--	Méthode TCTA*	(39)
3,6	10	Radiolyse pulsée (nanoseconde)	(40)
4,1	20	Radiolyse picoseconde + Simulations Monte-Carlo	(41), (42)
4,0	30	Radiolyse pulsée (picoseconde)	(43), (44)
4,0	30	Technique stroboscopique et radiolyse pulsée	(45)
4,8	30	Méthode (SPR) radiolyse pulsée	(46), (47)
4,6	100	Radiolyse picoseconde	(48)
4,8	100	Méthode de capture	(49)
4,1	200	Radiolyse picoseconde	(50)

*Time-Correlated Transient Absorption technique

Après l'eau, l'électron solvaté dans les alcools a été le sujet de nombreuses études et la détermination de son rendement initial fit l'objet d'une série d'expériences. Le premier rendement initial d'un électron solvaté dans un alcool a été déterminé dans le méthanol par Wolff et *al.* ⁽⁴³⁾ Ce dernier rapportait la valeur de 1,6 (esp/100 eV) mesuré à 30 ps. Le Tableau II-5, rassemble les valeurs du rendement initial de l'électron solvaté dans différents alcools mesuré par plusieurs équipes en utilisant différentes méthodes où l'on constate une dispersion non négligeable dans les valeurs des rendements à la picoseconde.

Tableau II-5 : Valeurs du rendement initial de e^-_{aq} rapportées dans la littérature pour le méthanol, éthanol et le *n*-propanol

	G (e^-_{aq}) (esp/100 eV)	Temps de mesure (ps)	Description	Référence
Méthanol	1,6±0,2	30	Radiolyse pulsée	(43)
	3,4±0,3	30	Radiolyse pulsée	(46)
	3,1	30	Radiolyse pulsée	(51)
	4,1	50	Méthode Pompe-Sonde	(52)
	2,5±10%	100	Radiolyse pulsée (SPR)*	(53)
	2,0±0,2	100	Méthode de simulation	(29)
	3,3±0,3	150	Radiolyse pulsée	(54)
Ethanol	1,6±0,2	30	Radiolyse pulsée	(43)
	3,4±0,3	30	Radiolyse pulsée	(46)
	3,6	50	Méthode Pompe-Sonde	(52)
	2,7±10%	100	Radiolyse pulsée (SPR)	(53)
	2,0±0,2	100	Méthode de simulation	(29)
	3,2±0,3	150	Radiolyse pulsée	(54)
	<i>n</i>-Propanol	1,8±0,2	30	Radiolyse pulsée
2,0±0,3		30	Radiolyse pulsée (SPR)	(46)
2,9		30	Radiolyse pulsée	(51)
3,3±0,3		100	Radiolyse pulsée, Pompe-Sonde	(52)
2,3±0,2		250	Simulations	(29)

* SPR : Stroboscopic Picosecond pulse Radiolysis

C. Variations en fonction du temps :

Mesurer les variations du rendement de l'électron solvaté dans l'eau et dans les alcools simples, de la picoseconde jusqu'à la nanoseconde, est l'un des principaux objectifs de ce travail. En effet, nous disposons d'instruments originaux (l'accélérateur d'électrons picoseconde ELYSE) et d'un montage de détection lui aussi original qui permet d'effectuer les mesures sur un même échantillon depuis la picoseconde jusqu'à la milliseconde, dans les mêmes conditions de température, mais surtout de débit de dose d'irradiation. Ces mesures sont donc faites d'une façon

directe et sans avoir à normaliser les signaux obtenus en fonction des différences de dose, contrairement aux autres techniques. Jusqu'à présent, pour réaliser de telles mesures, deux principales méthodes ont été utilisées : à temps court (picoseconde), et jusqu'à quelques nanosecondes, c'est la méthode dite « pompe-sonde » qui est employée. A temps long, la méthode est la mesure classique, au moyen de photomultiplicateurs ou de photodiodes, de l'intensité lumineuse transmise sélectionnée en longueur d'onde par un spectrophotomètre. Ces détecteurs délivrent un courant proportionnel à l'intensité lumineuse collectée. Ce courant est ensuite reçu et enregistré par un oscilloscope qui développe, en fonction du temps, la variation de l'intensité lumineuse transmise, reliée par la loi de Beer-Lambert, à l'évolution de la concentration des espèces qui absorbent la lumière à la longueur d'onde observée. Le temps de réponse de ces détecteurs ne permet pas d'atteindre des mesures à des temps inférieurs à 10 ns dans le meilleur des cas. Ces deux techniques ne permettent donc pas de couvrir la totalité du déclin de l'électron solvaté sur une échelle allant de la picoseconde jusqu'à la nanoseconde. Il demeure donc un manque dans la courbe expérimentale⁽⁴¹⁾ que ces techniques n'arrivent pas à combler. La Figure ci-dessous (Figure II-3) montre un exemple de mesure du rendement de l'électron solvaté dans l'eau par les méthodes que nous venons de décrire, où l'on constate le manque dont nous venons de parler entre 1 ns et 10 ns avec une grande imprécision jusqu'à 40 ns environ. Par ailleurs les deux techniques n'ont pas été employées lors de la même expérience, ce qui a nécessité d'ajuster les mesures notamment du point de vue de la dose.

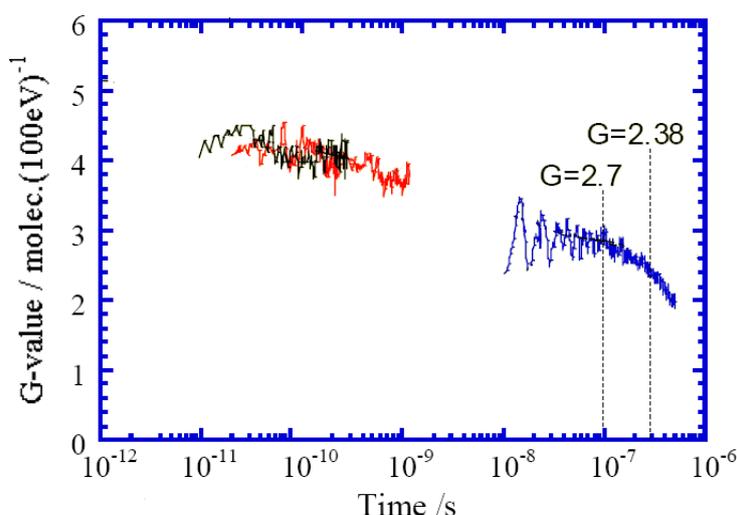


Fig.II-3 : Courbes expérimentales présentant les variations du rendement radiolytique de e_{aq}^- sur deux domaines de temps (Muroya et al.)⁽⁴¹⁾

Des modèles de simulations numériques ont tenté de reproduire les résultats expérimentaux au plus proche. Pour cela, plusieurs paramètres ont été ajustés dans les codes de simulation tels que, la distance de thermalisation, la section efficace de recombinaison des électrons avec leurs cations parents, etc... dans le but de retrouver les mêmes valeurs du rendement de e^-_{aq} à « temps zéro »⁽⁵⁵⁾. La Figure II-4, montre les courbes obtenues à l'aide de simulation Monte-Carlo portées sur les courbes expérimentales.

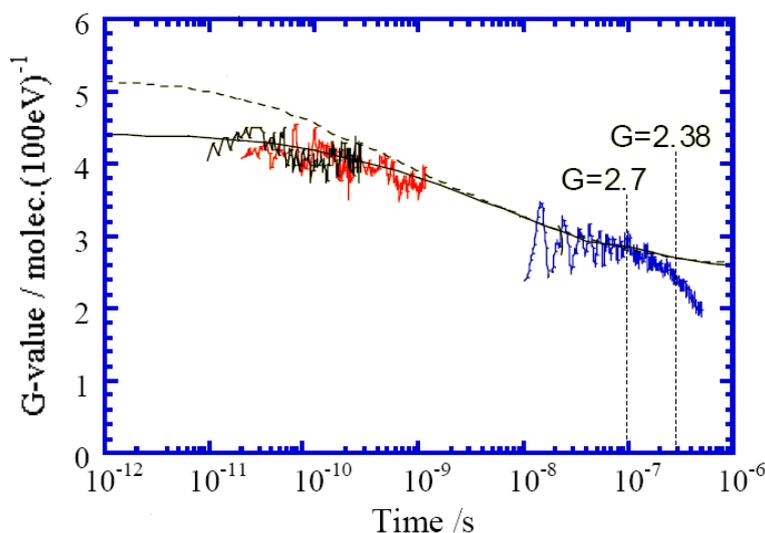


Fig. II-4 : Courbes calculées par des codes de simulation Monte-Carlo⁽⁴²⁾ comparées à des données expérimentales⁽⁴¹⁾

La courbe en pointillé est issue d'un premier code de simulation Monte-Carlo développé par l'équipe de Jean-Paul Jay-Gerin⁽⁵⁶⁾. Ce code reproduit assez bien la courbe expérimentale à temps long alors qu'à temps court la valeur du rendement de e^-_{aq} est surestimée. Afin de mieux reproduire les nouveaux résultats expérimentaux, ce premier code a été ajusté⁽⁴²⁾ en prenant davantage en compte les réactions de recombinaison, ce qui a réduit la valeur initiale du rendement d'environ 20%, pour retrouver une valeur de $4,4 \pm 0,2$ au lieu de la valeur acceptée jusqu'ici de 4,8 molécules par 100 eV absorbés.

V. Résultats et discussions :

Le but est ici d'étudier les variations du rendement radiolytique de l'électron solvaté dans l'eau à temps court en enregistrant le déclin de l'électron hydraté depuis la picoseconde jusqu'à son déclin total. Les variations de la densité optique sont directement proportionnelles à la concentration des espèces observées et donc à leur rendement radiolytique en fonction du temps. De la connaissance du rendement à un temps donné nous pourrions calibrer la totalité de la courbe en rendement avec le temps. Par la suite, nous avons appliqué la même méthode aux électrons solvatés dans les alcools simples.

La deuxième partie de ce chapitre consiste en l'enregistrement du spectre de l'électron hydraté et la réévaluation de son coefficient d'extinction molaire par la méthode des points isobestiques comme technique d'étalonnage du spectre de e^-_{hyd} . La même méthode a été utilisée dans l'éthanol pour déterminer le coefficient d'extinction molaire du spectre de e^-_{solv} dans cet alcool.

Ces résultats obtenus seront présentés et interprétés tout en faisant une comparaison avec les données existant dans la littérature.

A. Évolution temporelle du rendement radiolytique dans l'eau pure

Comme cela a été décrit dans le premier chapitre, la streak-camera qui a été choisie comme détecteur de l'absorption transitoire est un équipement qui présente l'avantage de couvrir un large domaine temporel, allant de la picoseconde jusqu'à une milliseconde. Elle permet donc de sonder sur 9 ordres de grandeur temporels un même échantillon et dans les mêmes conditions de dose. Il existe toutefois certaines limitations du point de vue du temps de réponse. En effet, l'échantillonnage temporel est de 1024 points (nombre de pixel verticaux sur chaque image) pour toutes les échelles de temps. Ainsi, si l'on dispose de 0,5 ps entre deux points sur le balayage le plus rapide de 500 ps à pleine échelle, en revanche l'intervalle entre deux points n'est plus que de 0,5 ns sur le balayage de 500 ns à pleine échelle et de 1 ns sur le balayage de 1 ms à pleine échelle. A cela vient s'ajouter le fait que sur une streak-camera, plus le temps de balayage d'enregistrement est long, plus la résolution représentée par le

temps de montée se dégrade. De ce fait, lorsque nous effectuons par exemple un enregistrement sur une échelle de temps de 500 ns, le temps de montée qui est de 3,7 ps sur 500 ps s'allonge à 20 ns. Par conséquent, pour suivre précisément l'évolution temporelle de l'électron solvaté jusqu'à un temps de 500 ns, plusieurs enregistrements sont nécessaires. On effectue successivement ainsi des acquisitions sur les échelles de temps de 500 ps, 5 ns, 50 ns et 500 ns.

Par ailleurs, une autre difficulté vient de l'émission de lumière Čerenkov qui perturbe les signaux pendant la durée de l'impulsion d'électrons. Il est donc nécessaire de le mesurer séparément pour pouvoir ensuite l'éliminer. On procède donc à un enregistrement avec les impulsions d'électrons mais sans aucune lumière d'analyse. On enregistre ainsi l'émission Čerenkov seule que l'on peut ensuite soustraire des signaux d'absorption. Toutefois, aux temps courts cette soustraction s'avère parfois difficile du fait des jitters expérimentaux provenant essentiellement de la streak-camera. On cherche donc à minimiser la contribution de cette émission, d'une part en essayant de travailler avec le maximum d'intensité de lumière d'analyse afin que l'augmentation de lumière provoquée par l'émission Čerenkov soit la plus négligeable possible et d'autre part en réduisant le parcours optique. En effet, l'émission Čerenkov a lieu d'abord dans le quartz de la cellule puis dans le solvant. On comprend qu'en réduisant l'épaisseur de liquide traversée par le faisceau on raccourcit la durée de l'émission Čerenkov. Afin d'augmenter la résolution des mesures à temps très court, nous avons donc effectué certaines expériences dans des cuves en quartz de parcours optique de 2 mm. Enfin, il existe une autre façon de réduire la durée d'impulsion qui consiste à diminuer la charge du faisceau d'électrons. Pour cela on interpose devant le faisceau laser à 263 nm un filtre neutre dont la densité optique provoque l'atténuation de l'intensité et par conséquent le nombre d'électrons générés par le laser sur la photocathode de l'accélérateur. Impulsion plus courte et nombre d'électrons plus faible entraînent une intensité moindre d'une émission Čerenkov plus brève. En contrepartie, la quantité d'espèces transitoires produites est plus faible.

1 - Dans l'eau

La Figure II-5 montre les différents enregistrements du déclin de l'électron hydraté réalisés à 658 nm. Les expériences de radiolyse picoseconde ont été effectuées sur de l'eau ultra-pure, filtrée puis désionisée sur résine échangeuse d'ions. Sa résistivité est de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$. Pour éviter la réaction de l'électron hydraté avec l'oxygène, l'échantillon est désaéré avant et pendant l'expérience par barbotage à l'argon. Les signaux sont des profils pris à une longueur d'onde sur une image qui résulte de la moyenne de 400 images fournies par la streak-camera (400 impulsions d'électrons à la cadence de 5 Hz). Le faisceau d'électrons fourni par l'accélérateur est d'une énergie de 7 MeV. Ces expériences ont été réalisées dans une cellule d'analyse de 10 mm de parcours optique, tout en faisant circuler la solution au moyen d'une pompe péristaltique avec un débit moyen de 80 mL min^{-1} , sauf pour les enregistrements sur 500 ps qui pour certains ont été effectués dans des cellules de 2 mm de parcours optique sans circulation de liquide.

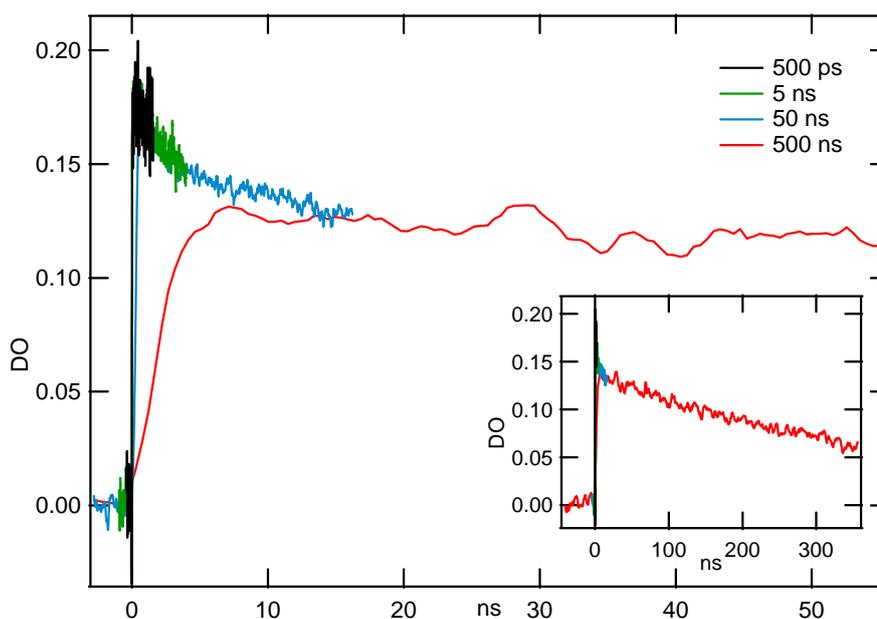


Fig. II-5 : Evolution de l'absorption de e_{aq}^- , enregistrée sur différentes échelles de temps 500ps, 5 ns, 50 ns et 500 ns.

La Figure II-6a montre la superposition des enregistrements de l'évolution de l'absorption de l'électron hydraté pris à 660 nm en échelle de temps logarithmique, ce qui permet de comparer d'une manière plus claire les différentes acquisitions sur les divers domaines de temps. Cette courbe montre aussi la dégradation du temps de montée de la streak-camera pour chaque échelle de temps. Ces enregistrements

(représentés par les différentes couleurs) sont réalisés dans les mêmes conditions expérimentales, c'est-à-dire à la même dose, ce qui nous donne à la fin une parfaite superposition des absorbances sans avoir à normaliser les déclinés par rapport à la dose. Le parcours optique est de 10 mm même pour l'enregistrement sur 500 ps pleine échelle.

La Figure II-6b montre l'enregistrement effectué dans une cellule de parcours optique de 2 mm. Le temps le plus court observé est alors de 20 ps au lieu de 60 ps dans une cellule de 10 mm.

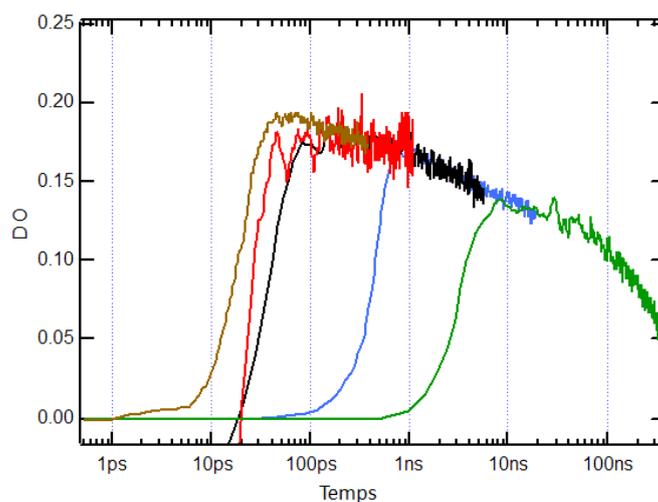


Fig. II-6a : Superposition des enregistrements de l'absorption de l'électron solvaté sur les divers domaines de temps portés en échelle logarithmique. (Dose = 26 Gy/pulse ; durée de l'impulsion \approx 20 ps ; parcours optique 10 mm)

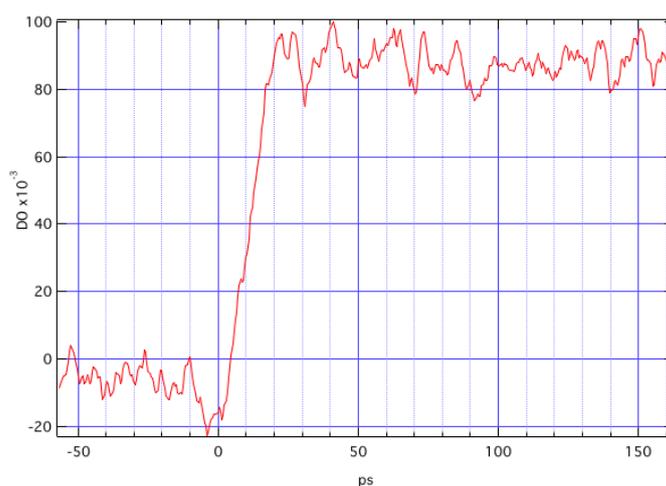


Fig. II-6b : Variation de l'absorbance à 660 nm dans l'eau. Dose 50 Gy ; parcours optique 2 mm ; durée de l'impulsion 17 ps.

La variation de l'absorbance de l'électron hydraté est directement reliée à la variation du rendement radiolytique de e^-_{aq} en fonction du temps. En effet, la densité optique, dont l'évolution temporelle est représentée sur la Figure II-6, est proportionnelle à la concentration par l'intermédiaire du coefficient d'extinction et du parcours optique, concentration elle-même proportionnelle au rendement radiolytique par l'intermédiaire de la dose (voir II.D).

Du fait de la proportionnalité entre l'absorbance et le rendement (EqII-2), la courbe de l'absorbance représente donc la variation du rendement à un coefficient près. Si nous connaissons le rendement à un temps donné, nous pouvons alors étalonner directement la courbe en valeur du rendement.

Il est bien connu que le rendement de e^-_{aq} à temps long est de 2,7 ($e^-_{aq}/100$ eV)⁽⁵⁷⁾ et il est généralement admis que ce rendement est atteint au bout de 100 ns. Toutefois les travaux de Trumbore, Olson, Fanning^{(69) (70) (71)} ont montré qu'au delà de 50 ns, le déclin de e^-_{aq} est fortement influencé par le débit de dose du fait du recouvrement plus ou moins important des grappes. En revanche, aux temps inférieurs à 50 ns, le déclin est indépendant du débit de dose. Compte tenu de ces informations, nous avons donc cherché à étalonner le déclin de e^-_{aq} que nous avons enregistré, en prenant un rendement connu à moins de 10 nanosecondes. Pour cela nous nous sommes basés sur les travaux de G.V. Buxton⁽⁶²⁾ qui avait déterminé un produit $G \times \epsilon = 28000$ à 120 ns et 575 nm et indiqué que, dans ses conditions expérimentales, l'absorption est 27% plus importante à 7,5 ns qu'à 120 ns. A partir de ces données et en prenant la valeur de $11000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ que nous avons déterminée pour le coefficient d'extinction de e^-_{aq} à 575 nm (voir ce chapitre, p.104) nous avons donc déduit à 120 ns une valeur de $G(e^-_{aq})_{120ns} = 2,55$ (esp/100eV) et par conséquent à 7,5 ns $G(e^-_{aq})_{7,5ns} = 3.25$ (esp/100eV). Nous avons ensuite imposé cette dernière valeur de rendement sur la courbe de la Figure II-6 à 7,5 ns et obtenu celle de la Figure II-7.

Nous obtenons ainsi l'évolution du rendement radiolytique de l'électron hydraté sur tout l'intervalle de temps étudié et notamment à temps très court, là où il existe plus de disparité dans les valeurs rapportées dans la littérature (Tableau II-4). Rappelons que dans les travaux antérieurs, il n'existait pas de continuité de la courbe car il était nécessaire d'utiliser plusieurs techniques de détection dont les domaines de temps ne se recouvraient pas. Par ailleurs, chaque technique était employée lors d'expériences différentes et le calage des différents résultats obligeait à des

normalisations par rapport à la dose. A noter, les travaux de Jonah *et al.*⁽⁴⁸⁾ qui présentent 10 valeurs en unité arbitraire du déclin de e^-_{aq} entre 100ps et 40 ns obtenues par 2 techniques différentes. Dans notre cas, toutes ces difficultés sont levées puisque nous utilisons : une seule technique, une seule expérience, une seule dose.

Sur la courbe de la Figure II-7, on remarque qu'à 3 ns nous trouvons une valeur du rendement de $G_{3ns}=3,4\pm 0,2$ tout à fait cohérente avec les données de la littérature où les résultats antérieurs donnent un rendement radiolytique de 3,5. Concernant les temps plus courts (quelques dizaines de picosecondes), nous trouvons par exemple à 60 picosecondes un rendement de $4,6\pm 0,2$ ($e^-_{aq}/100$ eV), valeur similaire à celle reportée par Jonah *et al.*⁽⁴⁸⁾ ($G=4,6\pm 0,2$) à 100 ps, et inférieure à celle obtenue par Pimblott *et al.*⁽⁴⁹⁾ au moyen de modèles théoriques qui aboutissent à un rendement de 4,8 à la picoseconde. A partir de nos enregistrements effectués à la picoseconde sur un parcours optique de 2 mm, on obtient à 20 ps : $G_{\text{éaq},20ps}=4,70\pm 0,2$ ($e^-_{aq}/100$ eV) tout à fait en accord.

La courbe obtenue (Figure II-7), montre pour la première fois l'évolution complète du rendement radiolytique de l'électron solvaté au court du temps depuis la picoseconde jusqu'à plusieurs centaines de nanosecondes. Il n'existe pas à notre connaissance de travaux antérieurs montrant l'évolution en continu du déclin de l'électron hydraté sur 5 ordres de grandeurs du temps.

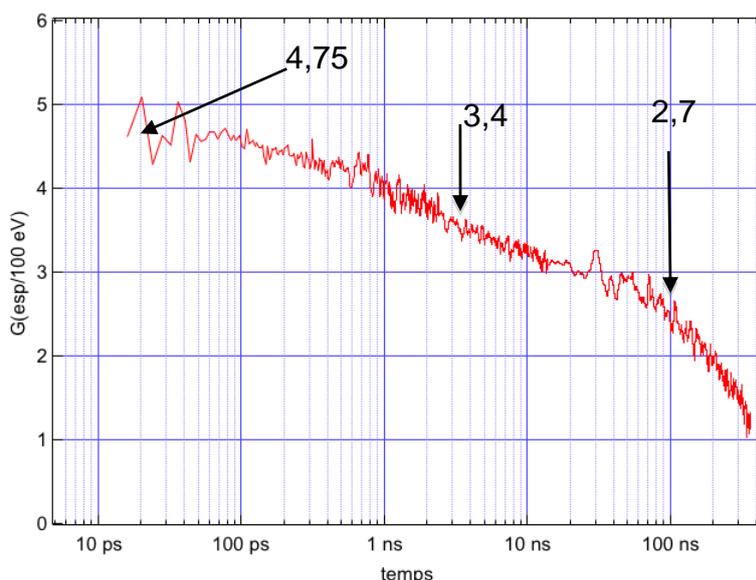


Fig. II-7 : Rendement radiolytique de l'électron hydraté entre 20ps et 350 ns.

Dès lors, il devient intéressant de comparer nos résultats avec ceux obtenus par d'autres groupes et par d'autres techniques de détection et de les confronter avec les courbes théoriques calculées par simulations numériques.

En ce qui concerne les résultats expérimentaux antérieurs, ceux de Jonah *et al.* (1976) sont les plus cités et ceux qui servent en général de référence dans le domaine de temps compris entre 100 ps et 40 ns. Les résultats de ces auteurs superposés aux nôtres sont montrés sur la Figure II-8. L'accord est excellent. Rappelons que les 10 valeurs données par Jonah *et al.* entre 100 ps et 40 ns ont été obtenus par 2 techniques différentes : l'une nommée « stroboscopic pulse radiolysis » de 100 ps à 3 ns, l'autre nommée « laser pulse radiolysis » de 2 à 40 ns.

En ce qui concerne les temps inférieurs à 100 ps, on trouve les travaux de Hunt *et al.*⁽⁵⁹⁾ en 1973 qui mesuraient un rendement de $G(e^-_{aq}) = 4$ à 30 ps tandis que plus récemment Sumiyoshi *et al.* (1982) aboutissaient à une valeur de 4,7 à ce même temps. Plus récemment les travaux de Katsumura *et al.* (2006), montrés dans la Figure II-4, ont permis de donner des valeurs entre 30 ps et 1 ns ($G(e^-_{aq}) = 4,4$ à 30 ps). Comparativement aux nôtres, les valeurs de Hunt et celles de Katsumura nous paraissent sous évaluées, tandis que celles de Jonah et de Sumiyoshi concordent parfaitement. L'ensemble des principales données disponibles est rassemblé dans la Figure II-8 où l'on peut voir que l'accord avec nos mesures est excellent.

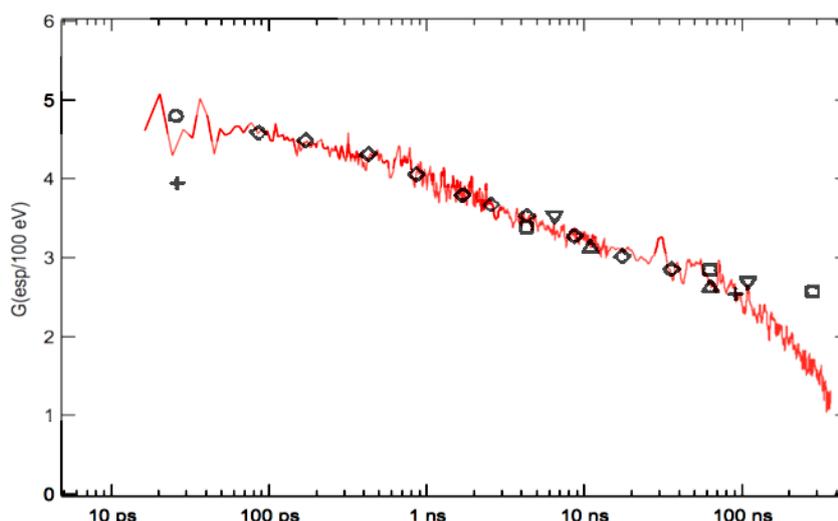


Fig. II-8 : Comparaison entre nos variations de rendement et les différentes valeurs de la littérature: \diamond ⁽⁶⁰⁾,⁽⁶¹⁾ (Jonah *et al.*); ∇ ⁽⁶²⁾; Δ ⁽⁶³⁾ (Thomas *et al.*),⁽⁶⁴⁾ (Wolf *et al.*); \circ ⁽⁶⁵⁾ (Sumiyoshi *et al.*); \square ⁽⁶⁶⁾ (Shiraishi *et al.*); $+$ ⁽⁵⁹⁾⁽⁶⁷⁾ (Hunt *et al.*). Données et figure extraites de Cobut *et al.*⁽⁶⁸⁾

La comparaison de nos résultats avec ceux de Muroya *et al.* ⁽⁴¹⁾ est montrée sur la Figure II-9. L'accord est ici moins bon. Pour les temps inférieurs à la nanoseconde nous obtenons un rendement plus élevé que celui donné par ces auteurs. En revanche, au delà de 40 ns le déclin s'accélère.

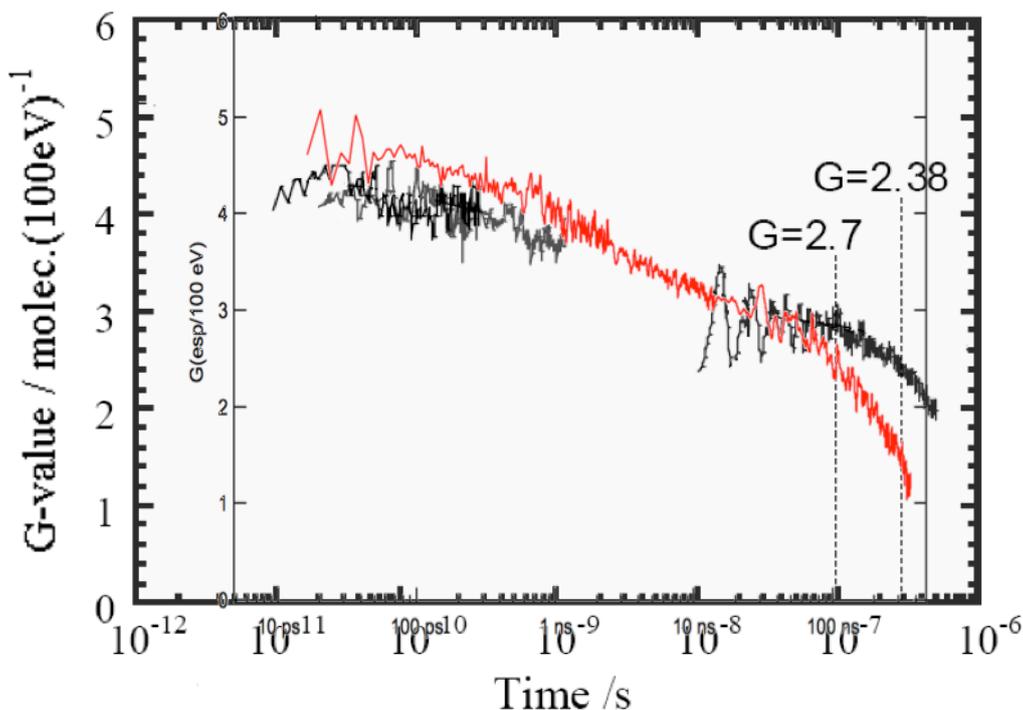


Fig. II-9 : Comparaison avec les mesures obtenues par Muroya *et al.* ⁽⁴¹⁾

En ce qui concerne les données pour des temps supérieurs à 40 ns, nous verrons que nos valeurs divergent de la plupart des modèles théoriques pour lesquels la décroissance a lieu beaucoup plus lentement que dans nos expériences. Dans ce domaine de temps ($t > 100$ ns), les données qui font référence et qui sont citées le plus souvent sont celles mesurées par J.E. Fanning dans sa thèse à l'université du Delaware (1975), thèse à laquelle nous n'avons pas eu accès (nous nous référons donc aux publications qui citent les résultats de Fanning ⁽⁶⁹⁾ ⁽⁷⁰⁾). Ce déclin de l'électron hydraté qui s'accélère au-delà de quelques dizaines de nanosecondes a été interprété par Trumbore *et al.* ⁽⁷¹⁾ comme un effet du débit de dose décrit essentiellement en terme de densité, de diffusion et de recouvrement des grappes. Ces auteurs ont élaboré un modèle basé sur le modèle classique de diffusion cinétique appliqué à la chimie des radiations dans lequel ils ont modifié la fonction de probabilité de distribution de l'électron hydraté et ajouté des termes décrivant le recouvrement des grappes. Les

simulations de la décroissance de la concentration des électrons ont alors été effectuées pour 0,5; 1,0 ; 1,5 ; 3,1 ; 7,8 ; 24 et 79 Gy. Leurs résultats sont reportés dans la Figure II-10 dans laquelle nous avons superposé nos mesures :

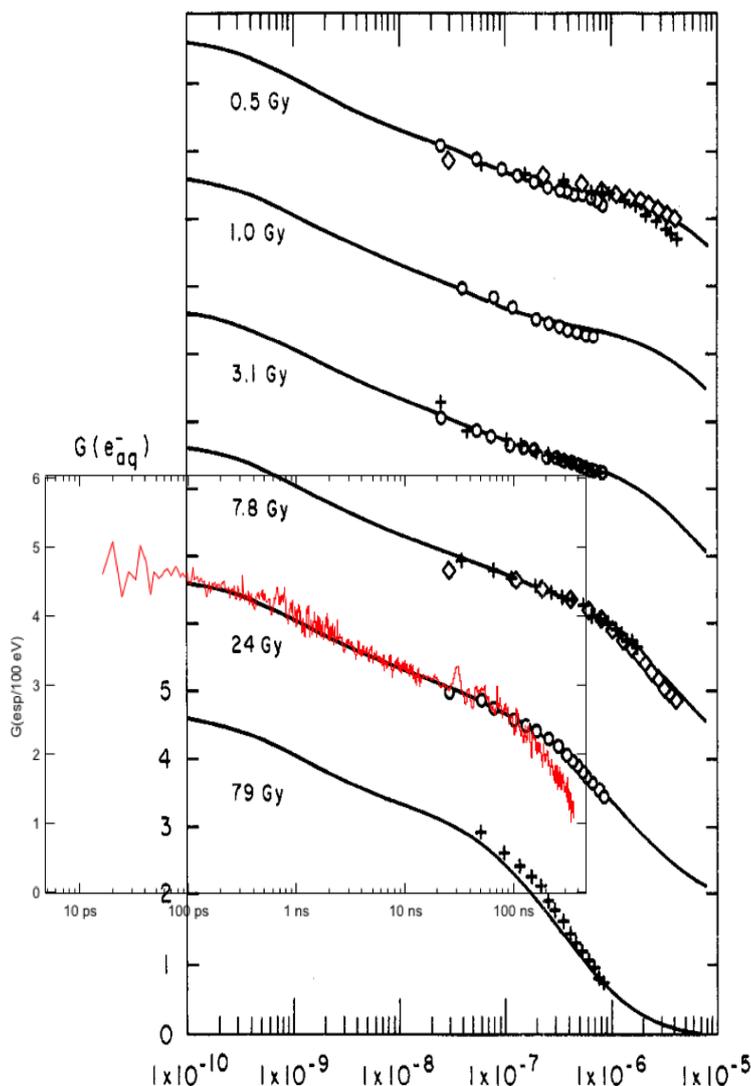


Fig. II-10 : Effet de la dose sur le rendement de e_{aq}^- . Travaux de Trombore *et al.* ⁽⁷¹⁾ (Points expérimentaux : Fanning ⁽⁶⁹⁾ ⁽⁷⁰⁾). Chaque courbe est décalée d'une valeur de 2 du rendement

On constate qu'au delà de 100 ns le déclin de l'électron que nous avons mesuré avec une dose de 26,3 Gy/pulse s'accélère davantage par rapport à la courbe calculée et par rapport aux point expérimentaux donnés par Fanning ⁽⁶⁹⁾ ⁽⁷⁰⁾. Cette différence pourrait être due au débit de dose beaucoup plus élevé sur ELYSE que dans les expériences de Fanning. Le déclin que nous obtenons correspondrait davantage à une dose de 50 Gy. On notera que les simulations montrent un déclin de plus en plus lent de l'électron hydraté à temps long lorsque la dose diminue. Au temps inférieurs à

10 ns, la décroissance de la concentration de e^-_{aq} est très peu affectée par les variations de dose.

En 1984, Trombore *et al.* ont affiné leur modèle en considérant qu'il existe une région de grande densité de grappes, indépendante de la dose, en plus d'une distribution plus large des grappes et en introduisant 2 paramètres d'ajustement : d'une part la fraction d'énergie déposée dans les régions de forte densité de grappes et d'autre part la densité des grappes dans ces régions. Les auteurs expliquent que d'après les résultats produits par leur modèle, jusqu'à un temps de 5 ns environ, la variation du rendement de l'électron est indépendante du débit de dose et donc de la densité des grappes. Mais lorsque la densité initiale des grappes augmente dans l'eau pure, le recouvrement de celles-ci a lieu de plus en plus tôt et par conséquent le déclin du rendement s'accélère autour de 10 ns. Le modèle a été adapté afin de calculer la décroissance du rendement radiolytique de l'électron hydraté. Le résultat est montré dans la Figure II-11 dans laquelle nous avons superposé nos mesures. Bien que cette simulation ait été effectuée pour une dose de 79 Gy, l'accord avec nos mesures à 24 Gy est excellent aussi bien dans l'évolution temporelle que dans les valeurs de rendement que ce soit à la picoseconde ou à la centaine de nanoseconde. Les valeurs expérimentales sont celles de Jonah *et al.* (□, 15 Gy/pulse de 30 ps), de Fanning (■, 79 Gy) et de Sumiyoshi (● à 30 ps 43 Gy/pulse). Les ronds blancs (○) et la simulation associée correspondent aux radicaux OH \cdot .

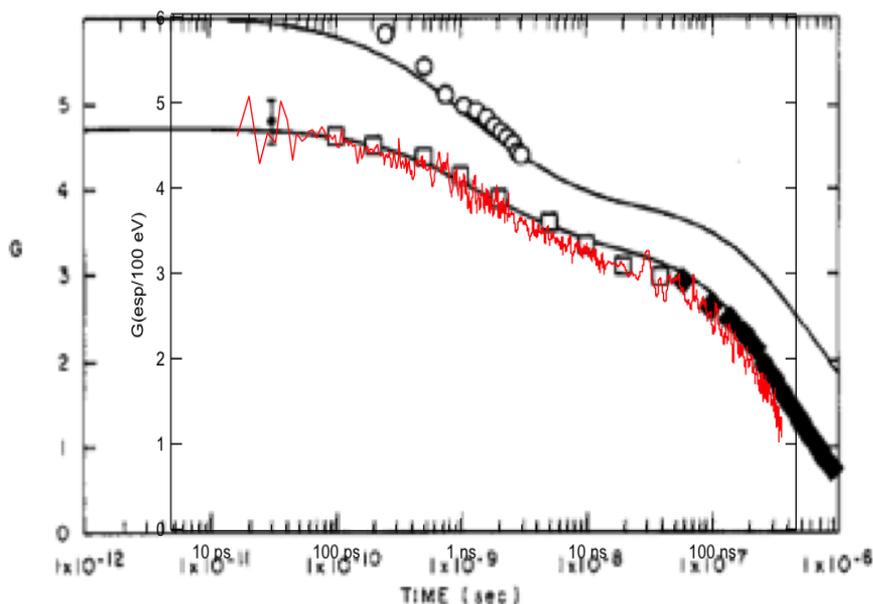


Fig. II-11 : Comparaison entre notre courbe du rendement, les différents points expérimentaux et la courbe calculée ⁽⁶⁹⁾(⁷⁰): (■, 79 Gy), (□, 15 Gy/pulse de 30 ps)

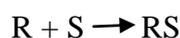
En ce qui concerne d'autres travaux de simulation, pour des temps inférieurs à 40 ns, il est intéressant de s'arrêter sur ceux de Magee et Chatterjee qui furent publiés en 1971⁽⁷²⁾. Considérant que les 12 espèces qui interviennent dans la radiolyse de l'eau participent à 25 réactions, ils ont établi les 12 équations différentielles pour chacune de ces espèces. Considérant aussi qu'elles sont formées dans les traces, ils ont exprimé les réactions dans ces traces selon un jeu de d'équations différentielles partielles :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 c_i + \frac{dc_i}{dt} \quad \text{avec } i = 1, 2, 3, 4, \dots, P,$$

dc_i/dt provenant des équations différentielles établies à partir des 25 réactions chimiques.

Kupperman et Bedford⁽⁷³⁾ résolurent numériquement le jeu d'équations ci-dessus pour l'eau aussi bien pour un seul radical que pour plusieurs, en prenant une distribution initiale gaussienne des espèces transitoires.

Pour modéliser les réactions dans les grappes, les auteurs ont simplifié le modèle en ne considérant qu'un seul type de radical formé R pouvant réagir avec lui même ou bien avec un capteur S, soit les 2 réactions suivantes :



Le jeu d'équations différentielles précédent se réduit alors à 4 équations. Le résultat est montré dans la Figure II-12 dans laquelle nous avons superposé notre déclin. Les conditions de cette simulation sont donc de 12 espèces R dans une grappe sphérique de rayon 1 nm, le coefficient de diffusion de R est de $4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et celui de S concentré à $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ est de $4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Les constantes de vitesse de réaction k_{RR} et k_{RS} sont prises identiques et égales à $6 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Le déclin que l'on observe dans la courbe calculée au delà de 30 ns est dû à la capture de R par S

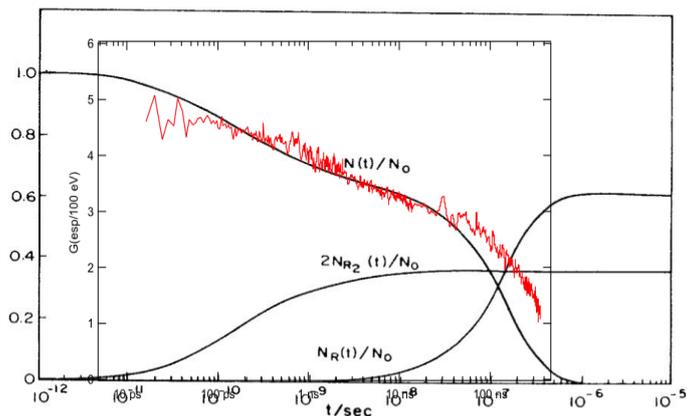


Fig. II-12 : Comparaison du déclin du rendement de l'électron hydraté avec la courbe calculée par Magee et Chatterjee⁽⁷²⁾. $N(t)$ représente le nombre de radicaux restant au temps t , $N_{R2}(t)$ le nombre de molécules R_2 au temps t et $N_{R1}(t)$ le nombre de molécules RS au temps t .

Le déclin que nous avons mesuré s'ajuste assez bien sur la courbe calculée entre 100 ps et 20 ns. A $t < 100$ ps, le rendement calculé semble surestimé. En ce qui concerne le déclin au delà de 30 ns, une simple simulation de cinétique homogène effectuée par nous (logiciel COPASI) en reprenant les mêmes réactions et les mêmes conditions, reproduit exactement les résultats de Magee et Chatterjee⁽⁷²⁾, mais seulement à partir de 20 ns (courbes verte et bleue sur la Figure II-13). Au delà de ce temps, on peut donc considérer que le stade homogène est atteint dans l'expansion des grappes.

Theoretical Aspects

159

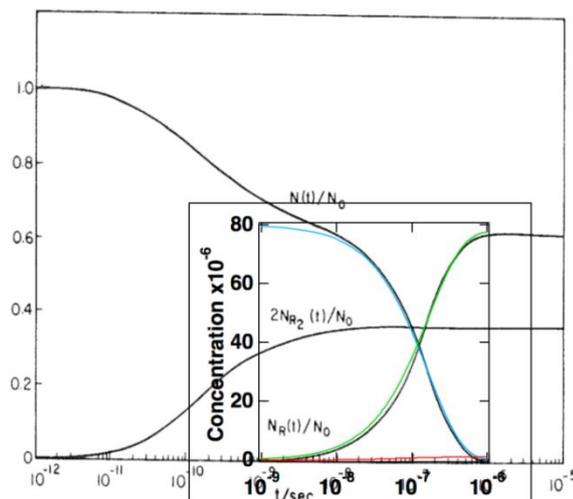


Fig. II-13 : Comparaison entre simulation en phase homogène (ce travail) et les résultats de Magee et Chatterjee⁽⁷²⁾

Après les travaux pionniers de Magee, nous confronterons le déclin que nous observons avec les modèles théoriques les plus récents. D'une part ceux de Jay-Gérin *et al.*⁽⁷⁴⁾ et ceux de Pimblott et LaVerne⁽⁷⁵⁾

La Figure II-14 montre la comparaison avec les résultats d'un programme Monte-Carlo élaboré par Cobut *et al.*⁽⁶⁸⁾ simulant le déclin du rendement de l'électron hydraté depuis les grappes jusqu'à la distribution homogène. Ce programme prend en compte les sections efficaces de tous les mécanismes physiques des processus de perte d'énergie de l'électron jusqu'à la thermalisation (ionisation, excitations électroniques et vibrationnelles, attachement dissociatif) pour les électrons de moins de 30 keV. A partir de 10^{-12} s, les espèces diffusent selon la loi de Smoluchowski. Le programme opère par pas de temps δt où à chaque pas il applique une probabilité de réaction à chaque espèce (dépendant de la distance entre espèces, de leur rayon de réaction et des constantes de diffusion). Les réactifs sont alors remplacés par les produits et le programme effectue à nouveau un pas δt . Le programme permet ainsi d'obtenir le rendement de toutes les espèces en fonction du temps.

La comparaison entre notre expérience et le déclin simulé obtenu par Cobut *et al.*⁽⁶⁸⁾ est très satisfaisant même si on observe une légère surévaluation par rapport à nos résultats surtout aux temps inférieurs à 20 ps.

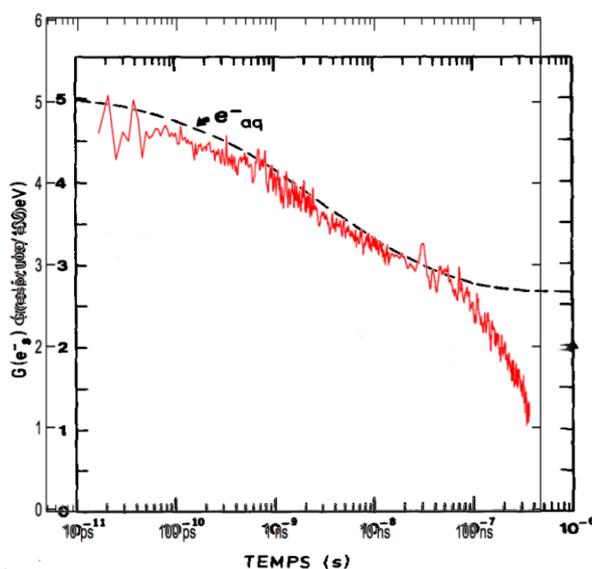


Fig. II-14. Superposition de notre courbe expérimentale et celle calculée par V. Cobut *et al.*⁽⁶⁸⁾, citée aussi par Jay-Gérin⁽⁷⁴⁾

Ce même programme a été modifié en 2002 suite à la publication de Bartels *et al.* ⁽⁷⁶⁾ annonçant un rendement initial de e^-_{aq} de $4,0 \pm 0,2$. Les paramètres ajustés sont alors la distance de thermalisation, le pourcentage de recombinaisons géminées et les rapports de branchements des divers mécanismes intervenant lors de la dissociation des états excités vibrationnels des molécules d'eau. On comprend que l'augmentation du taux de recombinaisons géminées provoque une diminution du rendement en électrons à temps court. Toutefois les auteurs annoncent pouvoir difficilement descendre à une valeur de rendement initial inférieure à 4,5 sans perdre la cohérence de tous les autres rendements expérimentaux et calculés. En conclusion, J.P Jay-Gérin déclare : « D'autres mesures des rendements en e^-_{aq} s'avèrent nécessaires ».

La (Figure II-15) montre la superposition de nos résultats avec les différentes simulations réalisées par Jay-Gérin. Il apparaît que l'accord est bien meilleur avec les simulations antérieures (courbes en trait plein et figure précédente) qu'avec celles résultant de la modification du modèle (en pointillés et en tiretés)

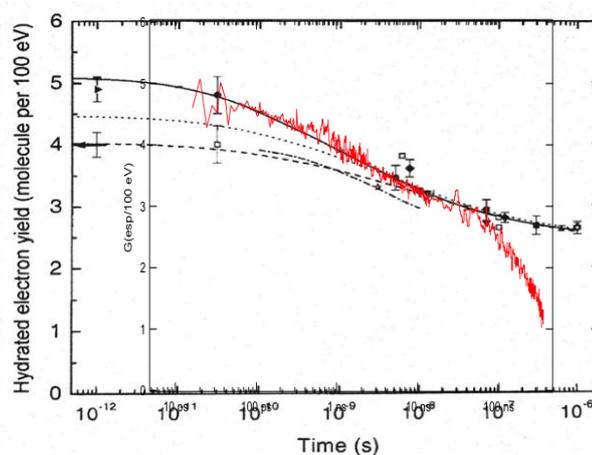


Fig. II-15. Comparaison avec les courbes calculées par Jay-Gérin *et al.* ⁽⁴²⁾.

Le modèle élaboré par Pimblott et LaVerne ⁽⁷⁵⁾ est fondé sur celui de simulation Monte-Carlo développé par Clifford *et al.* ⁽⁷⁷⁾ et appelé « Independant Reaction Times », (IRT). Partant de la distribution spatiale initiale des espèces, le programme évalue la séparation entre les paires d'espèces qu'il autorise ou non à réagir suivant des critères de recouvrement puis calcule un temps de réaction pour les paires survivantes à partir d'une fonction de distribution de temps de réaction des paires prises isolément. Ceci permet ensuite de calculer un temps pour les réactions

subséquentes. Quand une réaction a lieu, les produits sont positionnés suivant une « approche diffusionnelle » due à Clifford *et al.* ⁽⁷⁷⁾. La simulation se poursuit jusqu'à ce qu'il ne reste plus d'espèces réactives. Initialement prévu pour des grappes isolées, le modèle IRT a rapidement montré que ce concept est physiquement irréaliste. Il a ensuite été adapté pour une trace de rayonnement et c'est là que réside le succès ou non du modèle. En effet, selon les auteurs, le bon accord qu'ils obtiennent entre expérience et simulation montre que l'information initiale importante est avant tout la configuration initiale des réactifs c'est-à-dire l'utilisation d'une structure de trace de rayonnement réaliste.

La Figure II-16 montre les résultats de Pimblott et LaVerne auxquels nous avons superposé notre déclin du rendement de e^-_{aq} . Trois courbes sont données, correspondant à trois valeurs de la déviation standard de la distribution de "thermalisation", ce qui représente la dégradation de l'énergie des électrons jusqu'à la solvatation. Comme le font remarquer les auteurs, c'est la courbe (2) qui présente le meilleur accord avec les points expérimentaux disponibles à l'époque, et c'est aussi le cas avec le déclin que nous avons obtenu.

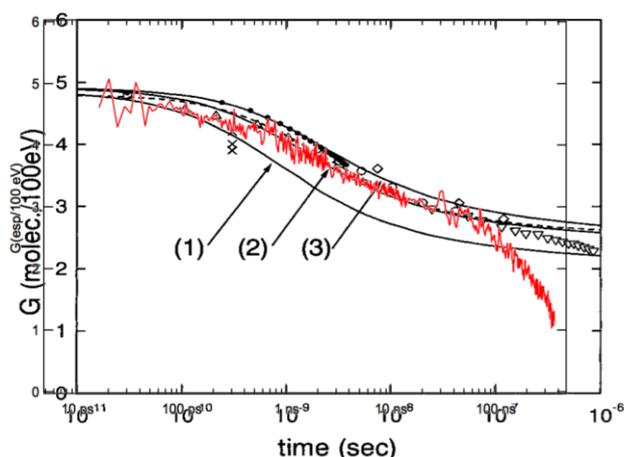


Fig. II-16. Comparaison avec le déclin de rendement de e^-_{aq} simulé par Pimblott et LaVerne ⁽⁷⁵⁾ et les points expérimentaux de Jonah ⁽⁶⁰⁾ et Fanning ^{(69) (70)}

Il existe encore d'autres simulations effectuées par d'autres équipes et par d'autres approches. Nous avons cité précédemment ceux qui nous semblaient majeures. Nous citerons les autres travaux à titre bibliographique sans les commenter, sachant que dans la plupart des cas, les données expérimentales utilisées sont celles de Jonah *et al.* ⁽⁶⁰⁾.

Tableau II-6 : Comparaison entre nos résultats et d'autres données de la littérature

<p>Conrad N. Trumbore, David R. Short, James E. Fanning Jr. and Jon H. Olson, <i>J. Phys. Chem.</i>, 1978, 82(26), 2762-2767</p>	<p>Sumiyoshi T. and Katayama M., <i>Chem. Lett.</i>, 1982, 1887-1890</p>
<p>Sumiyoshi T., Tsugaru K., Yamada T. and Katayama M., <i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i>, 1985, 58, 3073-3075.</p>	<p>Jay A. LaVerne and Simon M. Pimblott <i>J. Phys. Chem.</i>, 1991, 95(8), 3196-3206.</p>
<p>F. Ballarini, M. Biaggi, M. Merzagora, A. Ottolenghi, M. Dingfelder, W. Friedland, P. Jacob, H.G. Paretzke <i>Radiat. Environ. Biophys.</i>, 2000, 39, 179-188.</p>	<p>F. Ballarini, M. Biaggi, M. Merzagora, A. Ottolenghi, M. Dingfelder, W. Friedland, P. Jacob, H.G. Paretzke, <i>Radiat. Environ. Biophys.</i>, 2000, 39, 179-188.</p>
<p><i>J. Radiat. Res.</i> (2005), 46, 333-341.</p>	<p>Shuzo Uehara and Hosshang Nikjoo, <i>J. Radiat. Res.</i>, 2006, 47, 69-81.</p>

B. Évolution temporelle du rendement radiolytique dans les alcools.

Après avoir mesuré l'évolution temporelle du rendement radiolytique de l'électron solvatoé dans l'eau et estimé le rendement radiolytique à temps court, nous avons ensuite cherché à déterminer la variation du rendement radiolytique de e^-_{solv} dans les alcools simples : méthanol, éthanol, *n*-propanol, 2-propanol et 1-butanol. Nous exposerons l'éthanol après les quatre autres alcools car son étude a été menée différemment.

Chacun des alcools a été purifié par une double distillation (voir partie expérimentale). Un exemple de l'efficacité de cette distillation sera montré dans le cas du méthanol. Les études ont été effectuées dans des cellules avec circulation des solvants, avec dégazage à l'argon et un parcours optique de 10 mm. Pour chaque alcool le déclin de l'électron solvatoé a été mesuré à 660 nm sur 4 temps de balayage différents, à savoir 500 ps, 5 ns, 50 ns et 500 ns.

1. Méthanol

a) - Effet de la distillation sur la durée de vie de l'électron solvatoé.

Une première série de tests a été effectuée en enregistrant le déclin de l'électron solvatoé, d'abord dans le méthanol commercial puis dans celui distillé une puis deux, puis trois fois. La Figure II-17 montre les deux déclins enregistrés à 660 nm dans le méthanol non distillé et celui distillé deux fois.

On constate un ralentissement important du déclin de l'électron solvatoé dans le méthanol bidistillé par comparaison avec celui enregistré dans le méthanol non distillé. Cela confirme que grâce à la distillation, les impuretés très réactives avec l'électron solvatoé ont été éliminées et que l'on observe alors le déclin de l'électron solvatoé dans l'alcool pur. Il n'y a pas d'amélioration dans le déclin de l'électron solvatoé lorsque le méthanol est distillé une troisième fois.

La variation de la densité optique de l'électron solvatoé a donc été enregistrée depuis la picoseconde et tout le long du déclin de l'électron solvatoé à 660 nm dans le méthanol deux fois distillé.

Électron solvaté : Évolution temporelle du rendement radiolytique et coefficient d'extinction optique

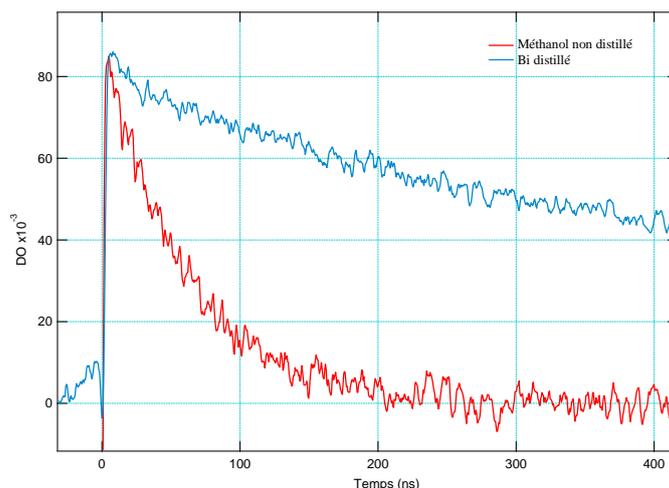
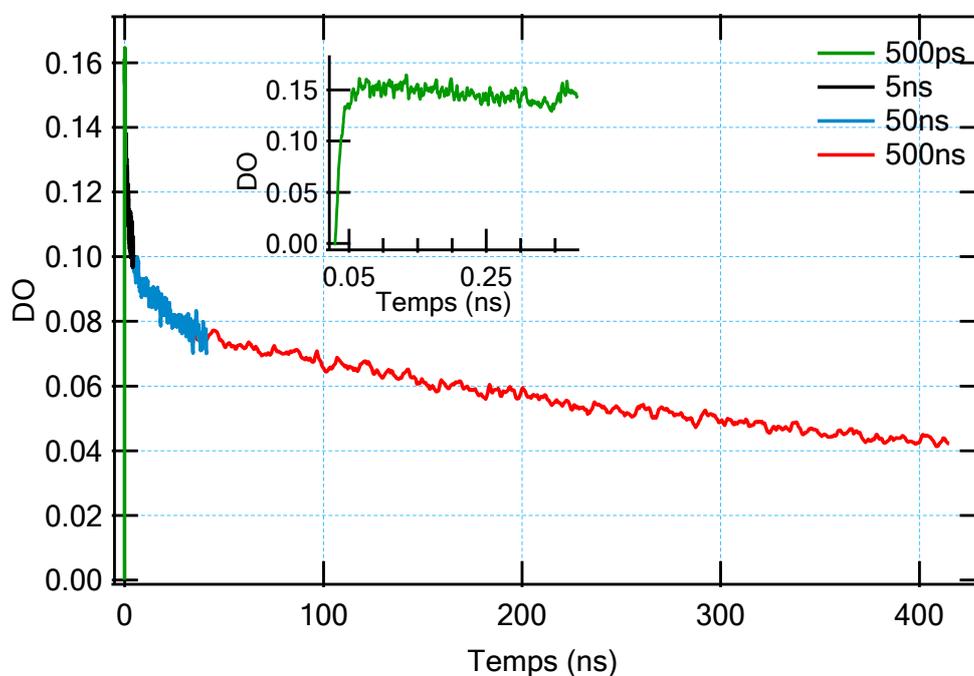


Fig. II-17 : Différence entre les déclinés enregistrés à 660 nm dans le méthanol non distillé et dans celui distillé deux fois.

b) - Déclin de l'électron solvaté dans le méthanol

La Figure II-18 montre l'évolution de l'absorbance de e^-_{solv} dans du méthanol distillé. Comme dans l'eau, le déclin total de l'électron solvaté a été enregistré sur différentes échelles de temps jusqu'à 500 ns.



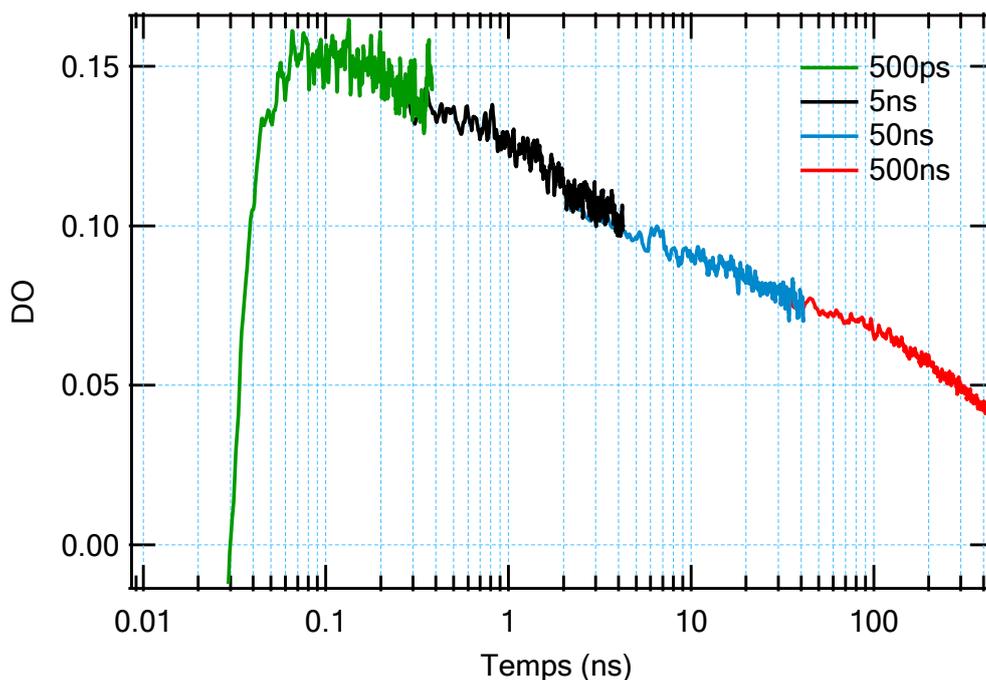


Fig. II-18 : Variation de l'absorbance de e^-_{solv} dans le méthanol distillé enregistrée à 660 nm (en haut en échelle de temps linéaire, en bas en échelle de temps logarithmique)

Nous pouvons donc accéder aux variations du rendement radiolytique de l'électron solvaté dans le méthanol par la même méthode que celle utilisée pour l'eau en calibrant la courbe de l'absorbance en rendement radiolytique à partir du rendement de e^-_{solv} connu à un temps donné. Comme le montre le Tableau II-5, il existe une certaine disparité dans les valeurs des travaux antérieurs dans le domaine de la picoseconde. C'est pourquoi nous avons exclu ces valeurs, pour préférer celles obtenues à la nanoseconde qui, au travers de travaux, plus nombreux convergent vers une valeur commune. A 5 ns la valeur du rendement mesurée expérimentalement par Wallace et Walker⁽⁷⁸⁾ est de $G(e^-_{\text{solv}})_{5\text{ ns}} = 2,55 (e^-_{\text{aq}}/100 \text{ eV})$ ⁽⁷⁹⁾.

A partir de la valeur du rendement et de la densité optique prise à 5 ns soit $DO = 0,096$, la courbe est normalisée en rendement radiolytique de l'électron solvaté dans le méthanol en fonction du temps. Le résultat est montré sur la Figure II-19.

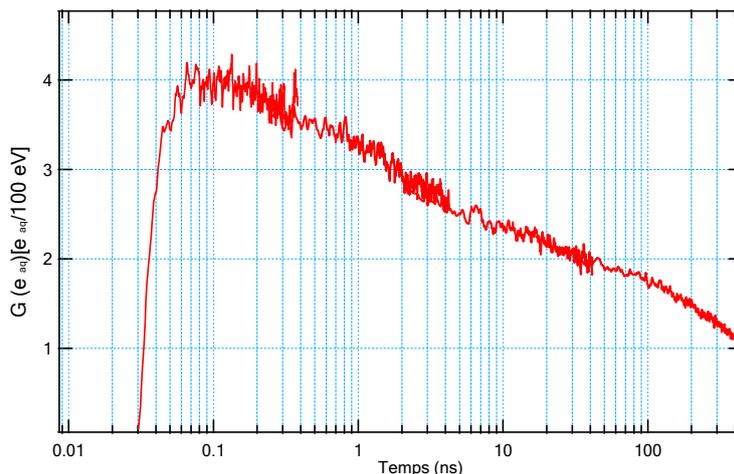


Fig.II-19 : Variation du rendement radiolytique de e_{solv}^- dans le méthanol enregistré à 660 nm entre 100 ps et 400 ns, représentée en échelle logarithmique.

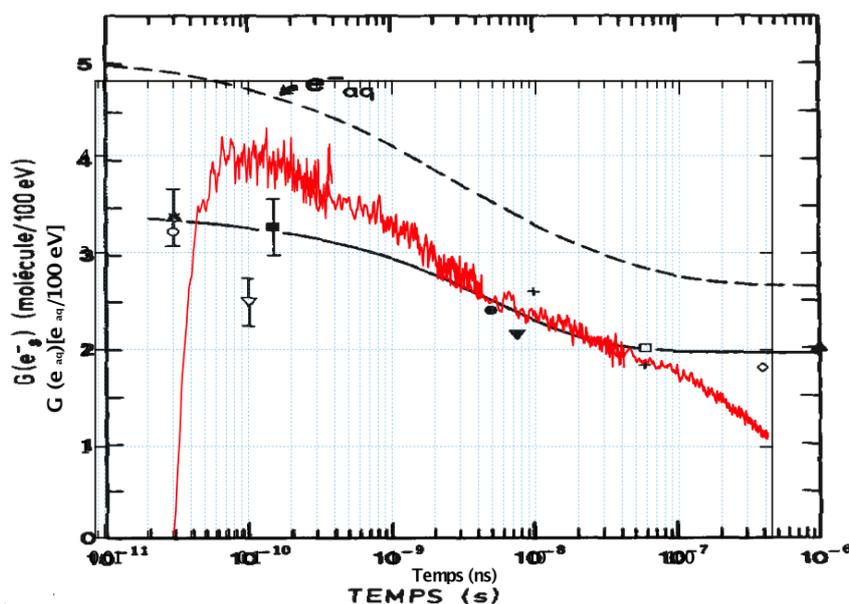


Fig.II-20 : Variations du rendement radiolytique de e_{solv}^- dans le méthanol comparaison avec Ferradini et Jay-Gérin⁽⁸⁰⁾

A temps court, nous obtenons une valeur du rendement de l'électron solvaté de $G_{60ps} = 3,9 \pm 0,1$ ($e_{aq}^-/100 \text{ eV}$), valeur plus élevée que celle mesurée par Sumiyoshi *et al.* (3,4 mesurée à 30 ps), mais proche de celle plus récente donnée par Y. Muroya *et al.*⁽⁵²⁾ de 4,1 à 50 ps. En revanche, il est intéressant de constater qu'à 100 ns nous trouvons une valeur identique à celle déterminées par Johnson et Salmon⁽⁸¹⁾ soit $G_{100ns} = 1,8 \pm 0,1$ ($e_{aq}^-/100 \text{ eV}$). A 400 ns nous obtenons une valeur de $G(e_{aq}^-) = 1,1$ ($e_{aq}^-/100 \text{ eV}$), qui correspond exactement à la valeur citée par Baxandale et Wardman⁽⁸²⁾⁽⁷⁹⁾ à ce même temps, ce qui est assez normal puisque nous nous sommes basés sur

la valeur indiquée par ces auteurs à 5 ns. La comparaison avec ces valeurs expérimentales de différents auteurs montre que si l'on retrouve bien les données de la littérature dans le domaine de la nanoseconde, en revanche, nous obtenons un rendement plus élevé dans le domaine de la picoseconde.

Nous constatons que le rendement initial en électrons solvatés est inférieur à celui mesuré dans l'eau, ce qui est compatible avec le fait que la constante diélectrique du méthanol ($\epsilon = 32,7$) est bien plus faible que celle de l'eau ($\epsilon = 78,36$)⁽⁸³⁾. (Voir § C. page 82 où nous étudierons la variation du rendement en électrons solvatés en fonction de la constante diélectrique pour les différents solvants étudiés dans ce travail). En effet, ceci conduit à une probabilité d'échappement des électrons plus faible dans le méthanol que dans l'eau. Cela favorise la recombinaison de l'électron avec le cation géminé d'où un rendement plus faible. Le déclin de l'électron hydraté décroît plus rapidement que celui de e^-_{solv} dans le méthanol. Comme l'ont fait remarquer Ferradini et Jay-Gérin⁽⁸⁴⁾ ceci peut être attribué au fait que dans le méthanol e^-_{solv} possède des possibilités plus limitées de réactions que dans l'eau. Sa disparition se fait essentiellement par réaction soit sur l'alcool protoné, soit sur le radical $CH_3O\cdot$.

Connaissant le rendement radiolytique de e^-_{aq} , nous pouvons déterminer le coefficient d'extinction optique à 660 nm à partir de l'Eq II-4. Nous calculons alors une valeur de $\epsilon_{660\text{ nm}} = 10600\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$

2. *n*-Propanol:

Les mesures ont été effectuées dans le *n*-propanol bi-distillé de la même façon que dans le méthanol : à 660 nm sur plusieurs balayages de temps.

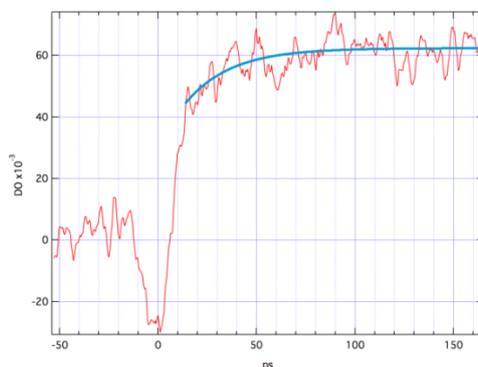


Fig.II-21 : Variations de l'absorbance à 540 nm dans le *n*-propanol.

Dose 50 Gy/pulse. Parcours optique 2 mm.

Dans le cas de cet alcool, les enregistrements effectués pendant 500 ps avec un parcours optique de 2 mm montrent en fin d'impulsion à 660 nm une croissance de l'absorbance qui s'étend jusque vers 80 à 100 ps. Ce phénomène traduit en fait la solvation de l'électron qui s'accompagne d'un déplacement du spectre d'absorption vers les courtes longueurs d'onde jusqu'à sa stabilisation lorsque l'électron est totalement solvato. De ce fait lorsqu'on observe à 660 nm, ce déplacement de spectre provoque une augmentation de l'absorbance qui est liée au temps de solvation. En effet, la croissance peut être ajustée à une exponentielle. Le temps de solvation est pris comme l'inverse de la constante de vitesse exponentielle. On trouve ici un temps de solvation de 23 ± 2 ps tout à fait en accord avec les temps de solvation déjà observés : 34 ± 3 ps⁽⁸⁵⁾, 25 ± 3 ps⁽⁸⁶⁾ (87) (88), ~ 20 ps⁽⁸⁹⁾, 21 ps⁽⁹⁰⁾ (91)

Par conséquent, on comprend qu'il est impossible de donner un rendement d'électrons solvatés tant que la solvation n'est pas achevée c'est-à-dire à des temps inférieurs à 100 ps.

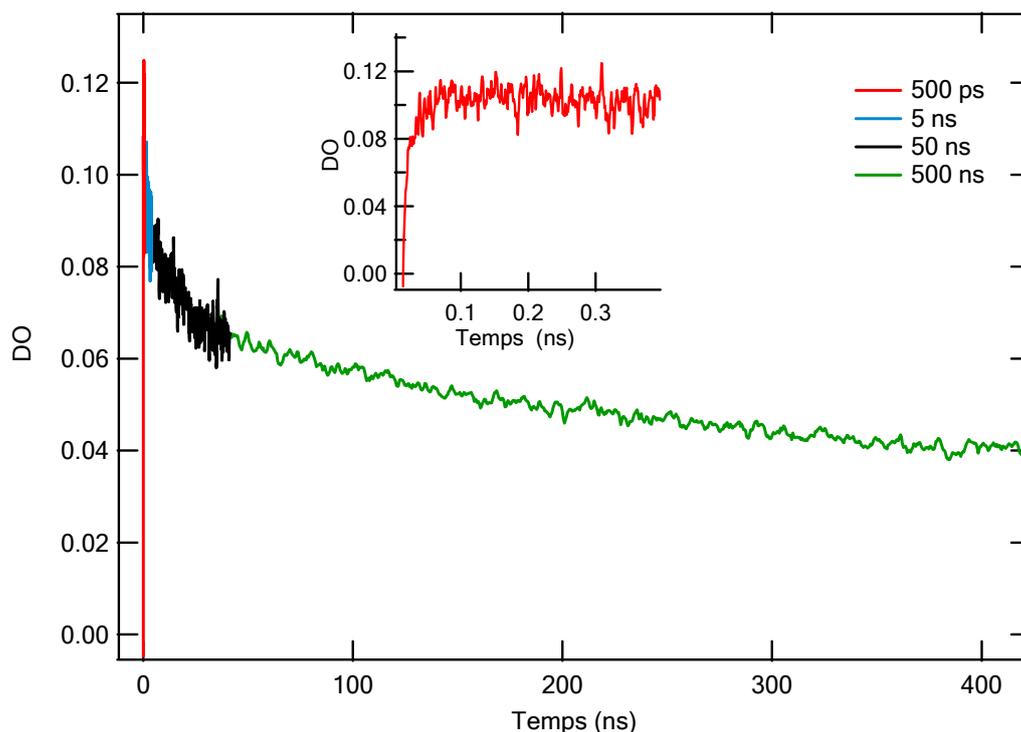


Fig.II-22 : Déclin total de e_{aq}^- dans le *n*-propanol enregistré sur différentes échelles de temps, avec une dose de 30,4 Gy/pulse

La Figure II-22 montre les différents enregistrements du déclin de l'électron solvaté à 660 nm avec une dose de 30,4 Gy/pulse calculée à partir de celle mesurée dans l'eau de 37 Gy/pulse. Afin de calibrer cette courbe en rendement radiolytique, nous avons pris la valeur du rendement citée dans la littérature à 3 ns soit $G_{3ns} = 2,4$ ($e^-_{aq}/100$ eV) donné par Baxendale et Wardman ^{(82) (79)}, temps où nous mesurons une densité optique de 0,086. La Figure II-23, montre la variation que nous obtenons ainsi du rendement de e^-_{solv} dans le *n*-propanol, en fonction du temps représenté en échelle logarithmique.

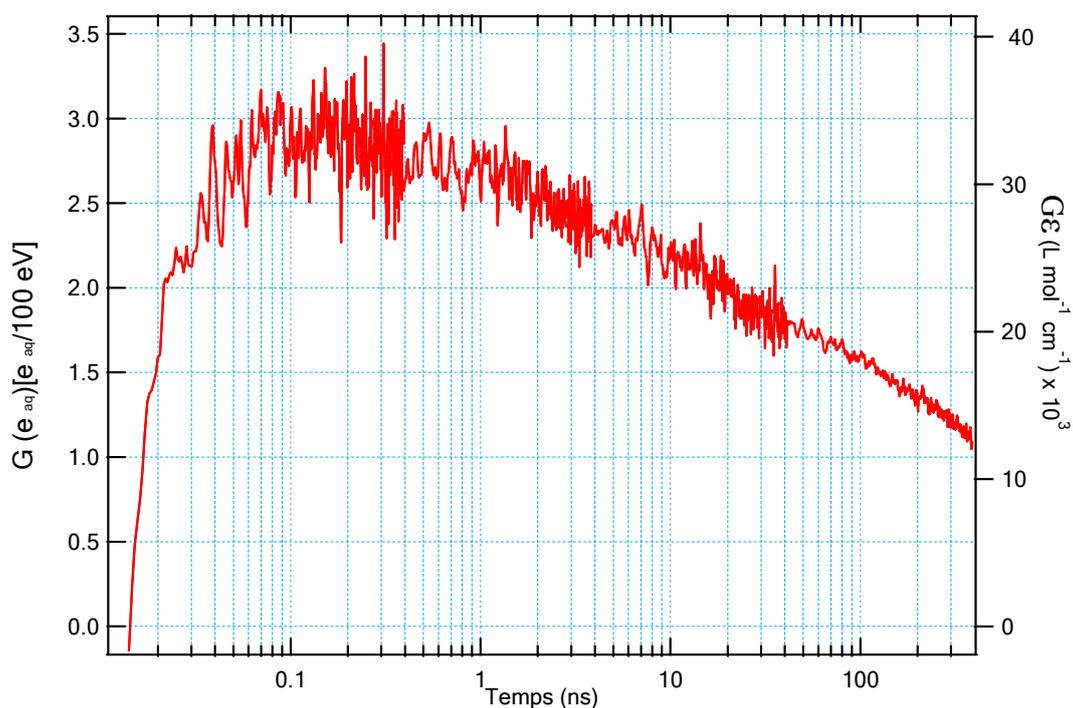


Fig.II-23 : Variation du rendement radiolytique de e^-_{aq} dans le *n*-propanol enregistrée à 660 nm entre 100 ps et 400 ns (30,4 Gy/pulse).

Nous obtenons à 100 ps (Figure II-23), un rendement initial en électrons solvatés de $G_{100ps} = 2,9 \pm 0,3$ ($e^-_{aq}/100$ eV), valeur plus proche de celle donnée par Kenney-Wallace ⁽⁵¹⁾ $G = 2,9$ à 30 ps, que de celle donnée récemment par Muroya, *et al* ⁽⁵²⁾ de $G = 3,3 \pm 0,3$ ($e^-_{aq}/100$ eV) à 100 ps. Toutefois, en tenant compte des erreurs sur la valeur du rendement, ces résultats sont en accord. A temps long la valeur du rendement est estimée par M. Dorfman ^{(54) (92)} à $G = 1$ ($e^-_{aq}/100$ eV) à 400 ns, une valeur tout à fait comparable à celle que nous trouvons à 400 ns c'est-à-dire un rendement de $G_{400ns} = 1,1 \pm 0,1$. La coïncidence avec les valeurs du rendement à temps

court ainsi qu'à temps long, montre que l'évolution de la courbe du rendement est en accord avec les données antérieures.

Comme pour l'eau et le méthanol, l'évolution de la densité optique nous permet d'avoir accès à la variation du produit $G\varepsilon$ connaissant la dose déposée dans le *n*-propanol. La courbe produit $G\varepsilon = f(t)$ est représentée dans la Figure II-23.

Avec un rendement de 2,4 à 3 ns, nous retrouvons à 660 nm un coefficient d'extinction molaire de : $11490 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

3. Isopropanol:

Comme pour le *n*-propanol, nous observons pour cet alcool, un temps de stabilisation du spectre d'absorption de e^-_{solv} dû à la solvation, observable par l'intermédiaire de la croissance supplémentaire de l'absorbance après l'impulsion d'électrons à 660 nm. On détermine un temps de solvation exprimé comme précédemment de $21 \pm 2 \text{ ps}$, comparable aux valeurs de travaux antérieurs : $24 \pm 3 \text{ ps}$ ^{(86) (87) (88)}, 22 ps ^{(90) (91)}, $\sim 20 \text{ ps}$ ⁽⁸⁹⁾

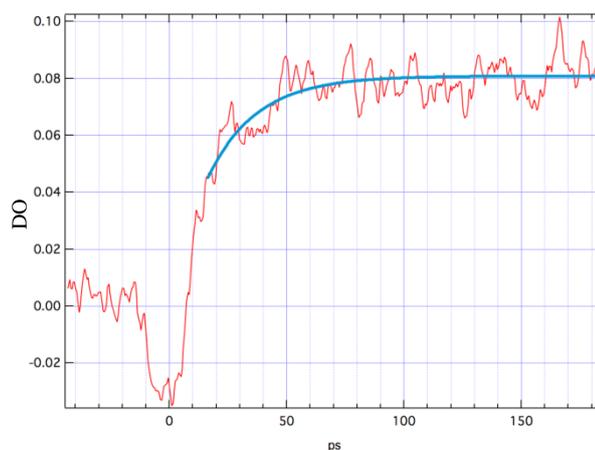


Fig.II-24 : Absorbance dans l'isopropanol à 540 nm (50 Gy, parcours optique 2 mm)

Là encore, il est donc impossible de donner une valeur du rendement de e^-_{solv} pour des temps inférieurs à 100 ps.

La Figure II-25 montre la variation de l'absorbance de e^-_{solv} en fonction du temps, enregistré à 660 nm avec une dose dans l'isopropanol de 29 Gy/pulse sur une échelle totale de 500 ns.

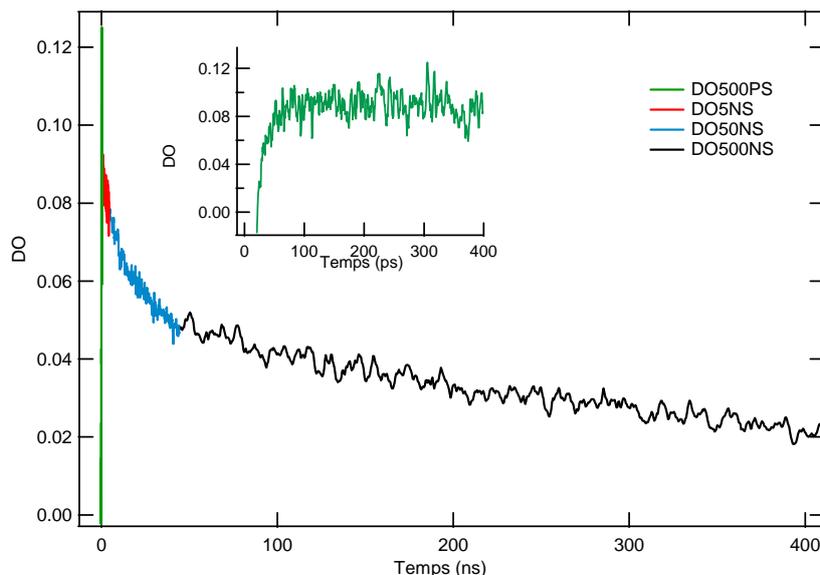


Fig.II-25 : Déclin de e^-_{aq} dans le 2-propanol à 660 nm (Dose 29 Gy/pulse)

Pour d'accéder aux variations du rendement radiolytique de l'électron solvaté, nous avons normalisé la courbe par rapport au rendement généralement admis de 2,2 ($e^-_{aq}/100$ eV) à 5 ns⁽⁵¹⁾ mesuré par Hentz et Kenney-Wallace. Ce temps correspond à une densité optique de 0,076. La Figure II-26 montre, les variations du rendement radiolytique de l'électron solvaté dans l'isopropanol ainsi obtenues à partir de la Figure II-25

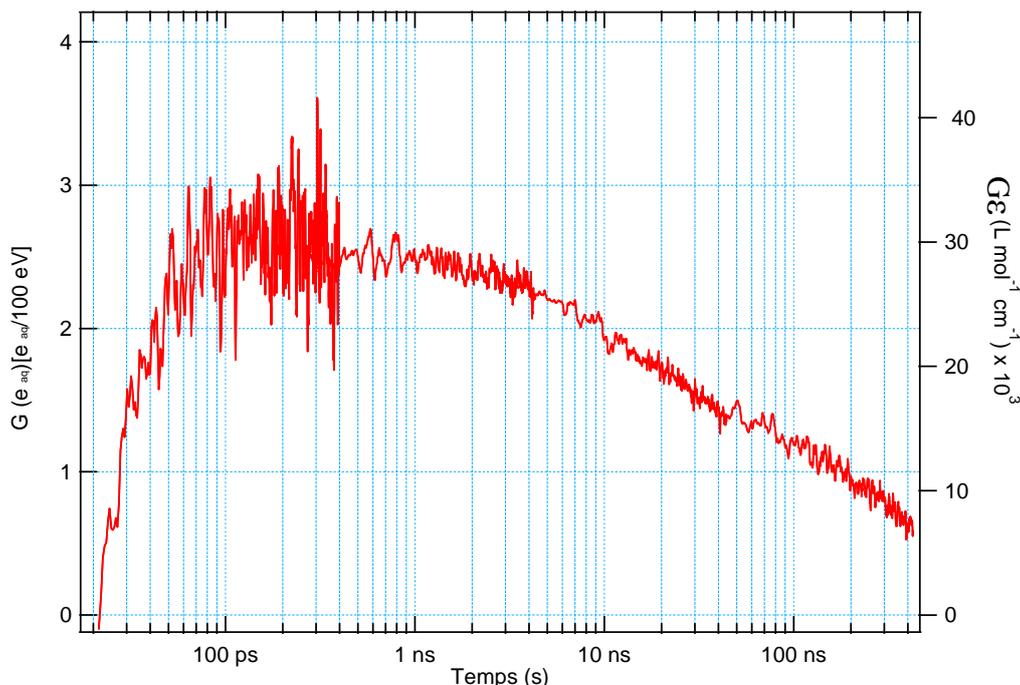


Fig.II-26 : Rendement radiolytique de e^-_{solv} dans le 2-propanol à 660 nm entre 100 ps et 400 ns, représenté en échelle logarithmique (29 Gy/pulse).

Observons les rendements aux temps qui ont déjà fait l'objet d'une estimation par d'autres équipes auparavant. Nous relevons à 200 ps une valeur du rendement de e^-_{solv} de $G_{200\text{ps}} = 2,6 \pm 0,2$ ($e^-_{\text{aq}}/100 \text{ eV}$), cette valeur a été estimée par Muroya *et al.* ⁽⁵²⁾ en utilisant la technique du pompe-sonde à 2,7 ($e^-_{\text{aq}}/100 \text{ eV}$) à 200 ps. Pour les temps longs, nous estimons à 100 ns le rendement de e^-_{aq} dans le 2-propanol à $G_{100\text{ns}} = 1,2 \pm 0,03$ ($e^-_{\text{aq}}/100 \text{ eV}$), une valeur tout à fait comparable à celle donnée par Kenney-Wallace ⁽⁵¹⁾ qui est de 1,2, et Jay-Gerin ⁽⁹³⁾ qui mentionne la valeur de 1,3.

Connaissant la dose et l'absorbance à chaque temps nous pouvons facilement déduire le produit $G\varepsilon = f(t)$ (A partir de la formule donnée par Eq.II-4 soit ici $G\varepsilon = 3,325 \times 10^5 \times \text{DO}$). Connaissant le rendement nous pouvons ensuite calculer le coefficient d'extinction molaire de e^-_{solv} à 660 nm soit : $11800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

4. 1-Butanol

Là encore, les signaux à temps court nous permettent d'observer le temps de solvation de l'électron que l'on trouve égal à $25 \pm 3,5 \text{ ps}$, et il est par conséquent impossible de donner une valeur de rendement radiolytique de e^-_{solv} à des temps inférieurs à 100 ps (Figure II-27). Les valeurs du temps de solvation des différents travaux sont : $39 \pm 5 \text{ ps}$ ⁽⁸⁵⁾, $30 \pm 3 \text{ ps}$ ^{(86) (87) (88)}, $\sim 30 \text{ ps}$ ⁽⁸⁹⁾, 26 ps ^{(90) (91)}

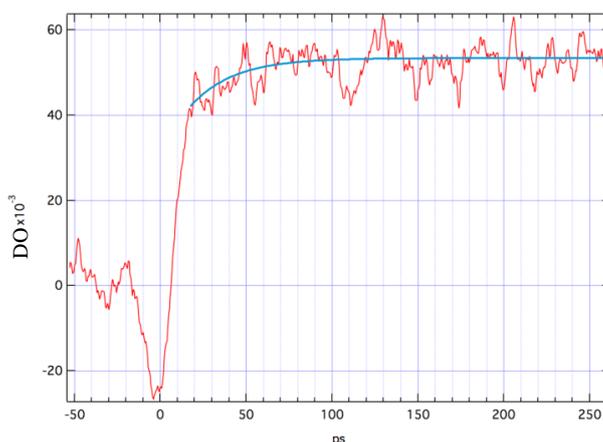


Fig.II-27 : Variation de l'absorbance à 540 nm dans le 1-butanol. Dose 50 Gy. Parcours optique 2 mm.

La Figure II-28, montre la succession des enregistrements sur des échelles de temps croissantes, donnant le déclin de e^-_{solv} . La dose était de 27 Gy/pulse. (calculée à partir de la dose dans l'eau, soit 39,5 Gy/pulse).

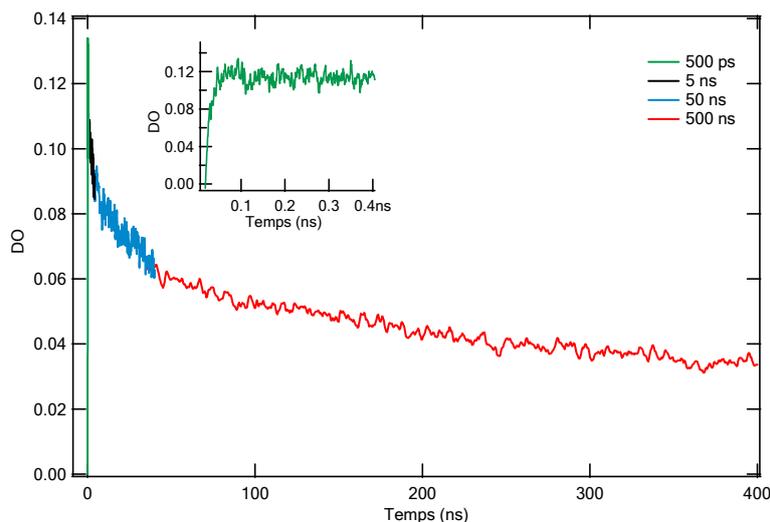


Fig.II-28 : Déclin de e^-_{solv} dans le 1-butanol enregistré à 660 nm sur différentes échelles de temps, avec une dose de 27 Gy/pulse

La variation du rendement en fonction du temps est ensuite obtenue par normalisation du déclin représenté sur la Figure II-22 à la valeur du rendement donné à 5 ns par Kenney-Wallace⁽⁵¹⁾ soit 1,9 ($e^-_{\text{solv}}/100 \text{ eV}$), cette valeur est choisie en raison de l'absence d'autres travaux dans le 1-butanol notamment le rendement de e^-_{solv} à la nanoseconde.

Le résultat, montré dans la Figure II-29, donne à 100 ps un rendement, $G_{100\text{ps}} = 2,5 \pm 0,2$ ($e^-_{\text{aq}}/100 \text{ eV}$), identique à celui calculé par Muroya *et al.*⁽⁵²⁾ à ce même temps. A temps long, nous obtenons une valeur en accord avec celle citée par Kenney-Wallace⁽⁵¹⁾ à 100 ns, soit $G_{100\text{ns}} = 1,1 \pm 0,02$ ($e^-_{\text{aq}}/100 \text{ eV}$)

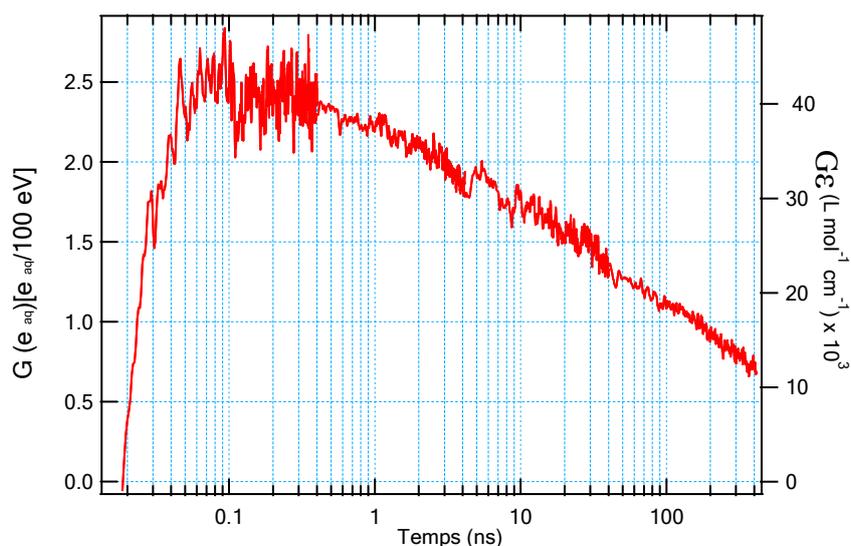


Fig.II-29 : 1-butanol à 660 nm : variations temporelle du rendement de e^-_{solv} et du produit $G\epsilon$ obtenu à partir de la dose et de l'absorbance.

Comme pour les alcools précédemment étudiés, connaissant la dose, on convertit l'absorbance en produit $G\varepsilon$ et on accède au coefficient d'extinction molaire à 660 nm, par la valeur du rendement (1,9 à 5 ns), soit $\varepsilon_{660\text{nm}}=15095 \pm 400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur sera utilisée par la suite afin de calibrer le spectre de l'électron solvaté en coefficient d'extinction molaire dans le 1-butanol.

5. Ethanol:

Le cas de l'éthanol est un peu particulier car les données de la littérature montrent une très grande dispersion dans les valeurs publiées sur le coefficient d'extinction molaire de l'électron solvaté. Elles s'étendent de 9400⁽⁹⁴⁾ à 15000 $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ⁽⁵⁴⁾. Il s'ensuit que les rendements, en général calculés à partir du produit $G\varepsilon$, suivent aussi la même dispersion de valeurs. C'est pourquoi nous avons décidé de procéder différemment des solvants précédents. Ne pouvant nous appuyer avec certitude sur une valeur de rendement radiolytique à quelques nanosecondes, nous avons décidé de déterminer le coefficient d'extinction de l'électron solvaté par une méthode très directe et indépendante de toute donnée radiolytique (dose, rendement, concentration d'espèces radiolytiques) qui est la méthode des points isobestiques. Cette méthode, les mesures et les résultats seront exposées au chapitre V.E. 1. Nous utiliserons donc maintenant la valeur du coefficient d'extinction que nous avons déterminée et nous estimerons donc le rendement radiolytique de e^-_{solv} à partir de la dose déposée, par le biais du produit $G\varepsilon$.

Dans l'éthanol bi-distillé, nous avons donc enregistré sur différentes échelles de temps allant de 500 ps jusqu'à 500 ns, le déclin total de l'électron solvaté, à 660 nm, avec une dose dans l'éthanol de 31,3 Gy par impulsion, calculée à partir de la dose mesurée dans l'eau. La Figure II-30, montre les variations de la densité optique avec le temps.

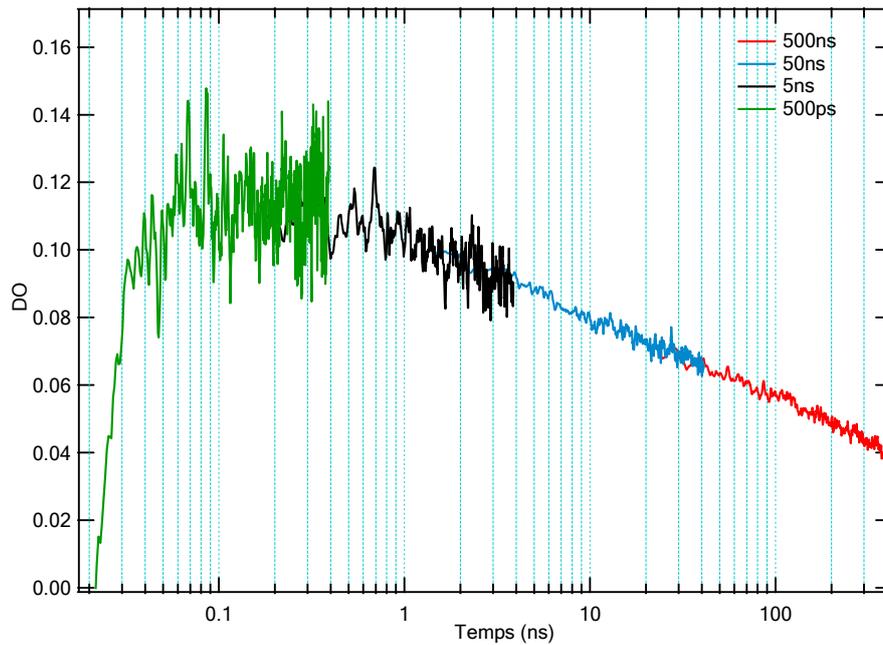


Fig.II-30: Variation de l'absorbance de l'électron solvaté en fonction du temps, enregistrées dans l'éthanol pur à 660 nm (Dose 31,3 Gy/pulse)

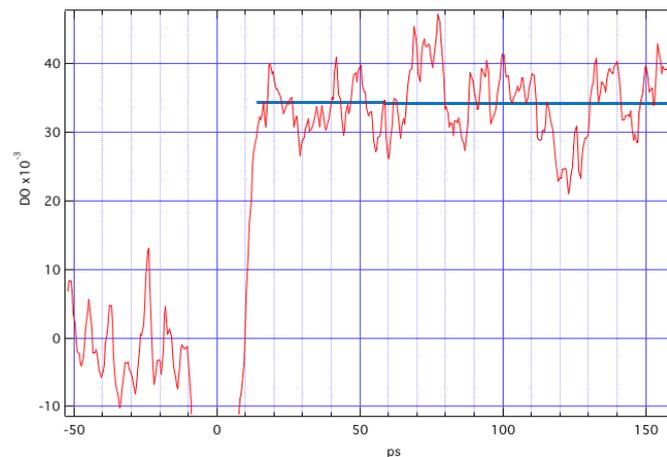


Fig.II-30b: Absorbance de l'électron solvaté en fonction du temps, dans l'éthanol pur à 660 nm ($l = 2$ mm, Dose 50 Gy/pulse)

La Figure II-30b montre que l'absorbance enregistrée lors d'une expérience effectuée avec un parcours 2 mm ne varie pas entre 20 et 150 ps.

Connaissant la dose, nous calculons le produit $G\varepsilon$ à partir de la densité optique selon l'équation Eq.II-4, soit ($G\varepsilon = 3,076 \times 10^5 \times DO$).

A 660 nm, on déduit l'évolution du rendement en divisant le produit $G\varepsilon$ par la valeur du coefficient d'extinction à cette longueur d'onde soit $11150 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

L'évolution de la densité optique en fonction du temps est maintenant portée en unité $G\varepsilon$ et G sur la Figure II-31.

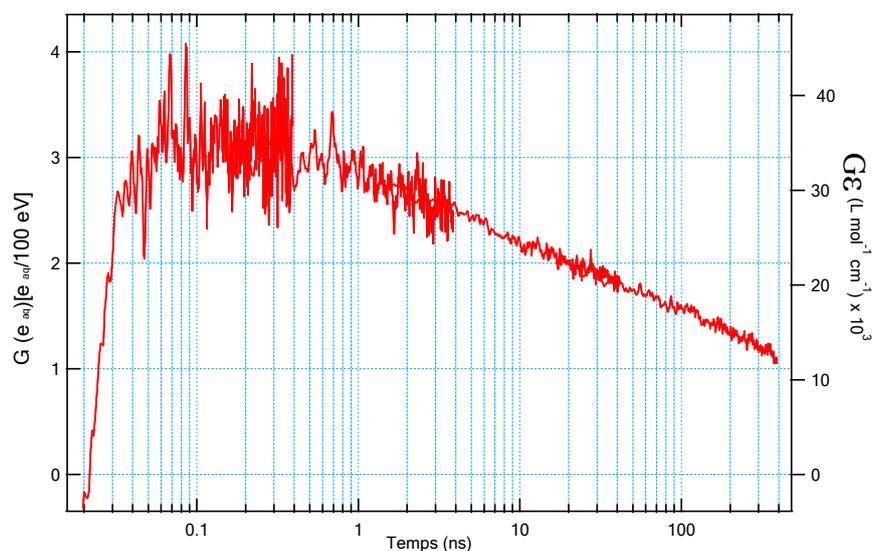


Fig.II-31 : Variation du rendement radiolytique de $G\varepsilon$ de e^-_{solv} dans l'éthanol à 660 nm entre 100 ps et 400 nm, représenté en échelle algorithmique

La Figure II-31 montre donc les variations du rendement radiolytique en fonction du temps. Nous obtenons à 3 ns une valeur de rendement de $G_{3\text{ns}} = 2,5 \pm 0,2$ ($e^-_{\text{solv}} / 100 \text{ eV}$) et à 100 ns $G_{100\text{ns}} = 1,56 \pm 0,01$ ($e^-_{\text{aq}} / 100 \text{ eV}$) ; ce rendement est légèrement plus faible que celui mesuré indirectement par Freeman⁽⁹⁵⁾, qui est de $G_{100\text{ns}} = 1,7$ ($e^-_{\text{solv}} / 100 \text{ eV}$). A temps court, nous pouvons relever à 60 ps la valeur de $G_{60\text{ps}} = 3,3 \pm 0,2$ ($e^-_{\text{solv}} / 100 \text{ eV}$) et à 100 ps un rendement de $G_{100\text{ps}} = 3,1 \pm 0,2$ ($e^-_{\text{solv}} / 100 \text{ eV}$). Y. Muroya *et al.*⁽⁵²⁾ trouve un rendement à 50 ps de $G_{50\text{ps}} = 3,6$ ($e^-_{\text{solv}} / 100 \text{ eV}$) en prenant un coefficient de e^-_{solv} inférieur à la valeur que nous avons trouvée soit $9900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 700 nm au lieu de $11140 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, ce qui correspond dans le cas des valeurs de Y. Muroya à un $G\varepsilon = 32670$ ($e^-_{\text{solv}} / 100 \text{ eV}$) $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ au lieu de $G\varepsilon = 34534$ ($e^-_{\text{solv}} / 100 \text{ eV}$) $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ soit un rendement de $G_{50\text{ps}} = 3,2$ ($e^-_{\text{solv}} / 100 \text{ eV}$), proche de celui que nous mesurons à 60 ps.

Électron solvaté : Évolution temporelle du rendement radiolytique et coefficient d'extinction optique

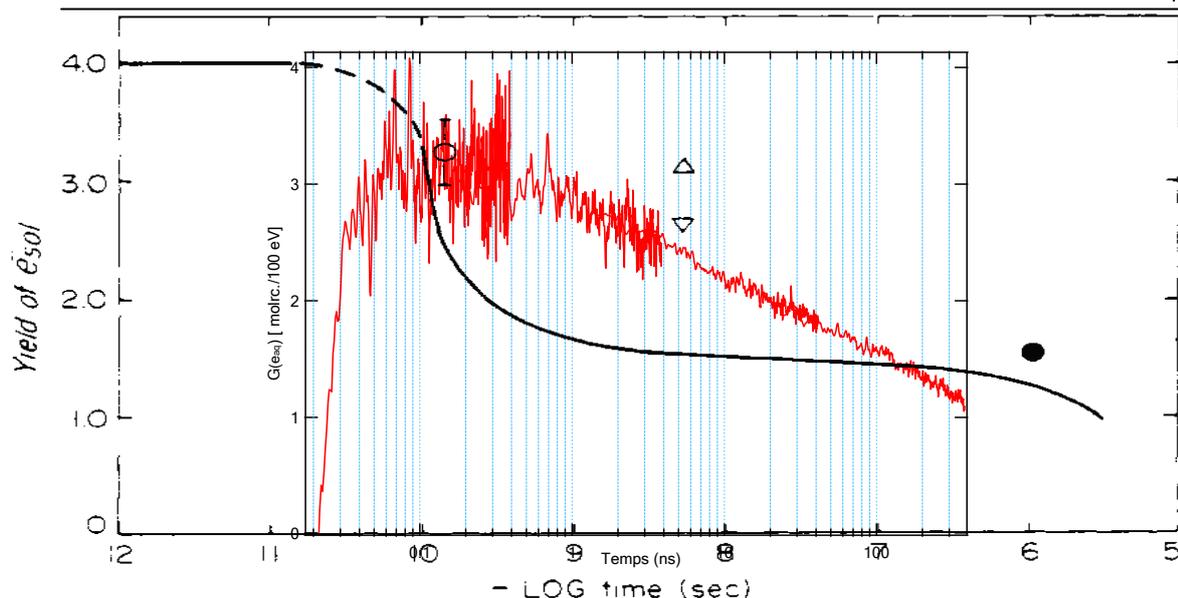


Fig.II-32 : Déclins de l'électron solvaté dans l'éthanol en fonction du temps comparé avec des points expérimentaux et une courbe calculée par Hunt⁽⁹⁶⁾; \circ ⁽⁹⁶⁾; ∇ ⁽⁹⁷⁾, Δ ⁽⁵¹⁾, \bullet ⁽⁹⁸⁾

Nous avons donc pu accéder aux variations du rendement radiolytique de l'électron solvaté dans l'éthanol en fonction du temps entre 60 ps et 400 ns, sans nous baser sur des valeurs de rendement tirées de la littérature. En effet, nous avons utilisé la valeur du coefficient de e_{solv}^- que nous avons nous même déterminé uniquement à partir des points isobestiques lors de sa réaction avec le méthylviologène, mesures qui seront exposées dans un chapitre suivant. Ensuite, nous avons enregistré le déclin total de l'électron solvaté dans l'éthanol pur à 660 nm. A partir de la dose nous avons calculé le $G\epsilon$ puis connaissant le coefficient d'extinction molaire à 660 nm nous avons calculé les variations du rendement radiolytique.

Tableau II-6 : Résultats concernant les rendements de e^-_{solv} dans l'eau et les alcools simples

Solvant	G_{init} (temps)	G (temps)	G (temps)	Cst diélectrique
Eau	4,75±0,2 (20ps)	3,4±0,2 (3ns)	2,7 (100ns)	80,1
Méthanol	3,9±0,1 (100ps)	2,5 (5ns)	1,8±0,1 (60ns)	32,5
Éthanol	3,1±0,2 (100ps)	2,5±0,2 (3ns)	1,56±0,01 (100ns)	24,5
1-Propanol	2,9±0,3 (100ps)	2,4 (3ns)	1,6±0,03 (100ns)	20,33
2-Propanol	2,6±0,2 (200ps)	2,2 (5ns)	1,2±0,03 (100ns)	18,3
1-Butanol	2,5±0,2 (100ps)	1,9 (5ns)	1,1±0,02 (100ns)	17,5

C. Effet de la constante diélectrique sur les rendements aux temps courts

1. Rappel de travaux antérieurs

Il est connu depuis longtemps que les rendements primaires dépendent de la constante diélectrique du milieu. Plus la constante est grande, plus les rendements sont élevés. Il est donc intéressant de tracer l'évolution des rendements que nous avons déterminés à temps court (Tableau II-6) en fonction de la constante diélectrique et de confronter les résultats avec les travaux de Jay-Gérin et Ferradini⁽⁹⁹⁾.

Dans un premier temps ces auteurs s'étaient intéressés à $G_{fi(esolv)}$, le rendement des électrons qui sont distribués de manière homogène dans le liquide après l'expansion des grappes, c'est-à-dire vers quelques dizaines de nanosecondes (électrons solvatés par conséquent)⁽¹⁰⁰⁾. A partir de données collectées dans la littérature sur un domaine de constante diélectrique allant de 12,3 à 170, ils ont alors montré que le logarithme de G_{fi} est linéaire par rapport à l'inverse de la constante diélectrique. Autrement dit, la variation du rendement G_{fi} avec ϵ_s peut s'écrire :

$G_{fi} = G_{fi}^{\infty} \exp(-a/\epsilon_s)$, où G_{fi}^{∞} correspond à G_{fi} pour $\epsilon_s \rightarrow \infty$ et $-a$ la pente de la droite $\ln(G_{fi}) = f(1/\epsilon_s)$. En ajustant l'équation avec les données, ils sont arrivés à une valeur de $G_{fi}^{\infty} = 3,7$ (esp/100eV) et $a \approx 25$.

En partant de ce résultat, ils ont cherché dans un deuxième temps à exprimer le rendement total en électrons $G_{tot} = G_{fi} + G_{dif} + G_{rec}$, avec G_{dif}/G_{tot} représentant la probabilité qu'un électron réagisse pendant sa diffusion avant l'expansion des grappes et G_{rec} le rendement de recombinaison géminée. Soit $G_{rec}/G_{tot} = 1-P$, P étant la probabilité d'échappement à la recombinaison qui peut s'exprimer suivant Onsager⁽⁹⁾ : $\phi(r) = \exp(-r_c/r)$ où r est la distance entre les charges et r_c la distance critique d'Onsager où l'attraction coulombienne entre l'ion et l'électron est équivalente à l'énergie thermique du milieu soit $r_c = e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon k_B T$. Strictement parlant ϵ est dépendant du temps et de r , mais les auteurs, considèrent que la dépendance en fonction du temps est négligeable. Quant à l'influence de r , elle semble non négligeable qu'à une distance inférieure à 9 Å, or les distances de thermalisation sont en général de l'ordre de 20-30 Å. Selon les auteurs, on peut donc écrire $\epsilon = \epsilon_s$. Reprenant les travaux de Allen⁽¹⁰¹⁾, ils écrivent, de même, la distribution des distances de thermalisation comme une fonction $F(r) = 4/\pi^{1/2} \times r^2/b^3 \times \exp(-r^2/b^2)$ où b est la valeur la plus probable de r et combinent de même $\phi(r)$ et $F(r)$ en substituant r/b par x . Ils obtiennent :

$$P = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^x x^2 e^{(-x^2 - r_c/bx)} dx$$

La fonction $P(r_c/b)$ est calculée numériquement et les auteurs montrent que pour r_c/b inférieur à 2, c'est-à-dire pour $\epsilon_s > 10$, P peut être approximée à la fonction $\exp(r_c/b)$.

Quand $r_c/b \rightarrow 0$ (ou bien $\epsilon_s \rightarrow \infty$), $P \rightarrow 1$. Donc :

$$P = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^x x^2 e^{(-x^2 - r_c/bx)} dx, \text{ avec } 0 \leq \frac{r_c}{b} < 2$$

Ils substituent ensuite l'équation $G_{fi} = G_{fi}^{\infty} \exp(-a/\epsilon_s)$ dans l'équation précédente avec $B/\epsilon_s = r_c/b$ et ils obtiennent :

$$G_{dif} \approx G_{tot} e^{-B/\epsilon_s} - G_{fi}^{\infty} e^{-a/\epsilon_s}, \text{ où } B \text{ est égal à } 560,8/b \text{ (avec } b \text{ en ngströms).}$$

Les auteurs font alors remarquer que le premier terme de la partie droite de cette dernière équation représente le rendement en électrons solvatés $G(e_{\text{solv}}^-)$ au temps de solvation (τ_{solv}) c'est à dire :

$$G_{(e_{\text{solv}}^-) \tau_{\text{solv}}} \approx G_{\text{tot}} e^{-B/\tau}$$

Donc à des temps compris entre 0,3 ps pour l'eau et 10 à 30 ps pour les alcools simples. A l'époque les auteurs ont collecté dans la littérature le maximum de données de rendements à différents temps pour chaque solvant puis les ont extrapolées en fonction du temps jusqu'à la picoseconde. Ils ont alors obtenu des rendements à la picoseconde et ils ont tracé :

$$\text{Ln}(G_{(e_{\text{solv}}^-) \tau_{\text{solv}}} / G_{\text{tot}}) = f(1/\epsilon_s).$$

Ils ont obtenu une droite avec pour paramètres : la pente $B = 19$ et $G_{\text{tot}} = 6,6$ esp/100eV, valeur qu'ils jugent un peu forte au regard des autres valeurs proposées par d'autres auteurs.

2. Application au cas de nos expériences

Comme on vient de le voir, les données prises par Jay-Gérin et Ferradini proviennent de sources très diverses et donc d'expériences dans des conditions variées, de dose, de méthodes de détectations, de résolution temporelle, etc...

Nous avons donc essayé d'utiliser nos données qui sont faites dans les mêmes conditions avec une seule détection et qui sont des déterminations beaucoup plus directes.

Nous avons donc pris nos valeurs du Tableau II-6 c'est-à-dire :

Solvant	ϵ_s	$G(e_{\text{solv}}^-)$
1-Butanol	17,5	2,5
2-Propanol	18,3	2,6
1-Propanol	20,3	2,9
Ethanol	24,5	3,1
Méthanol	32,5	3,9
Eau	80,1	4,75

Et nous avons porté $\text{Ln}(G_{(e_{\text{solv}}^-)_{\tau_{\text{solv}}}} / G_{\text{tot}})$ en fonction de $(1/\epsilon_s)$ (Figure II-33). La droite est ajustée aux valeurs expérimentales pour une valeur de $G_{\text{tot}} = 5,85 \text{ esp}/100 \text{ eV}$.

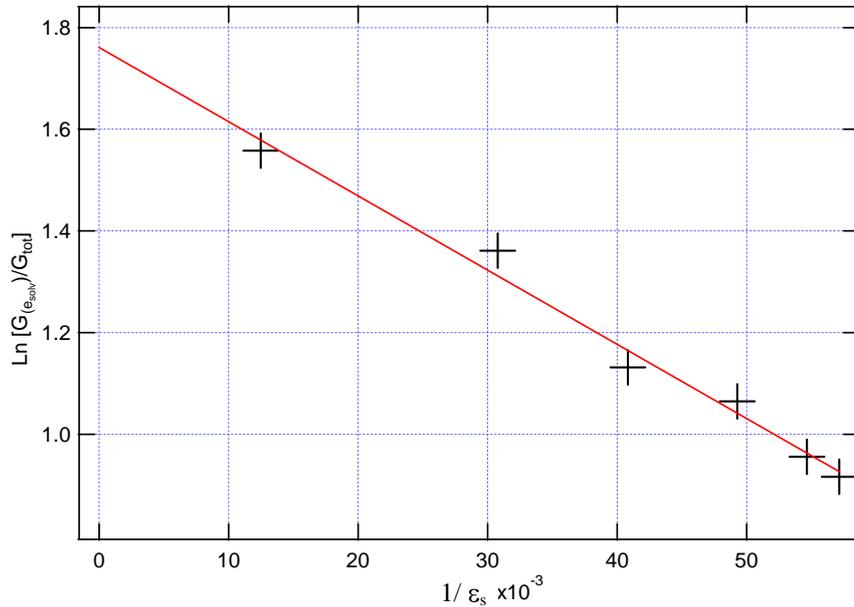


Fig.II-33 : $\text{Ln}(G_{(e_{\text{solv}}^-)_{\tau_{\text{solv}}}} / G_{\text{tot}})$ en fonction de $(1/\epsilon_s)$ à partir des valeurs du Tableau II-6

Nous avons aussi porté directement $G(e_{\text{solv}})$ en fonction de ϵ_s que nous avons ensuite ajusté avec l'équation : $G_{(e_{\text{solv}}^-)_{\tau_{\text{solv}}}} \approx G_{\text{tot}} e^{-B/\epsilon_s}$. On trouve alors $G_{\text{tot}} = 5,75 \text{ esp}/100 \text{ eV}$ et $B = 14,3$.

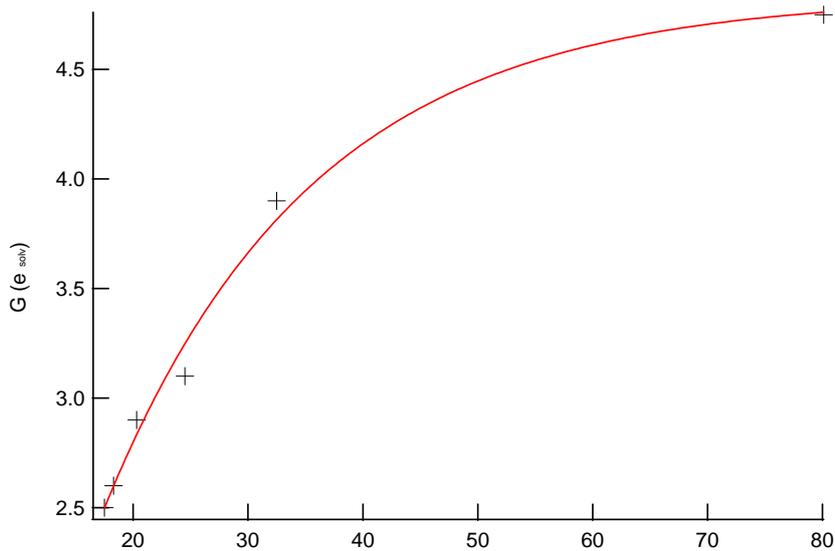


Fig.II-34 : $G(e_{\text{solv}})$ en fonction de ϵ_s à partir des valeurs du Tableau II-6

Nous trouvons donc une valeur de G_{tot} autour de 5,8 esp/ 100 eV, plus faible que la valeur obtenue par Jay-Gérin et Ferradini. Elle se rapproche des valeurs autour de 6 (esp/100eV) données pour le rendement initial en OH^\bullet par différents modèles théoriques^{(69) (70) (37) (102)}. Une valeur expérimentale de $5,9 \pm 0,2$ esp/100 eV pour ce même rendement en OH^\bullet a été donnée par Jonah et Miller⁽¹⁰³⁾ mais à un temps de 200 ps qui semble peu compatible avec un rendement aussi élevé. Sachant que $B = 560,8/b$, on déduit que $b = 560,8/14,3 = 39 \text{ \AA}$ qui serait donc une valeur moyenne de la distance de thermalisation pour tous les liquides étudiés. Cette valeur est plus élevée que les estimations données par Freeman (cité dans Jay-Gérin et Ferradini⁽⁹⁹⁾) qui sont autour de 20 \AA .

Enfin avec un rendement total de 5,8 pour 100 eV, on trouve une énergie de $\approx 17\text{eV}$ pour former une paire d'ions initiale par irradiation, ce qui est moindre que dans les gaz où l'énergie nécessaire à la création d'une paire d'ions est entre 25 et 30 eV⁽¹⁰⁴⁾.

D. Conclusion :

Dans cette première étude, nous nous sommes intéressés au rendement radiolytique de l'électron solvaté dans l'eau et dans plusieurs alcools. L'évolution temporelle de l'absorbance de e^-_{solv} a été enregistrée à 660 nm, depuis la picoseconde jusqu'à une centaine de nanoseconde. Sachant que le rendement radiolytique est proportionnel à la densité optique, nous avons pu accéder aux variations du rendement de e^-_{solv} en fonction du temps. En effet, la connaissance du rendement de l'électron solvaté à un temps donné, nous a permis de calibrer le déclin de l'électron solvaté en rendement radiolytique. Ainsi, nous avons montré pour la première fois la courbe de l'évolution du rendement de e^-_{solv} dans un domaine de temps qui va de la picoseconde à la nanoseconde, ce qui n'était pas accessible auparavant par une seule et unique technique. A partir de ces courbes, nous avons calculé le rendement initial de e^-_{aq} pour chaque solvant, un rendement pour lequel différentes valeurs sont citées dans la littérature.

E. Détermination du coefficient d'extinction molaire des spectres des électrons solvates dans l'eau et les alcools simples.

1. Eau pure :

L'électron hydraté est sans aucun doute la plus singulière parmi toutes les espèces créées en radiolyse de l'eau. Grâce à son spectre d'absorption très intense et très large, il est très facile de le détecter et il a fait l'objet d'un grand nombre d'études. Etant par conséquent une espèce bien connue, elle sert souvent d'étalon dans la détermination de la dose, de rendements, de constante de vitesse. Pour cette raison, la connaissance précise de son coefficient d'extinction est d'une grande importance en chimie sous rayonnement.

Depuis la découverte de l'électron hydraté, son coefficient d'extinction a été estimé en mesurant le produit $G \times \epsilon$, où G est le rendement radiolytique de e^-_{aq} et ϵ le coefficient d'extinction molaire, par l'intermédiaire de la dose et de l'absorbance reliées par la formule $A = Dose \times G \times \epsilon$.

Dans les premiers travaux de radiolyse pulsée de l'eau, plusieurs estimations ont été faites pour le coefficient d'extinction de l'électron hydraté. En effet, en prenant une valeur du rendement de $G = 2,5$ J. K. Keene⁽¹⁰⁵⁾ a estimé en 1964 le coefficient d'extinction de l'électron hydraté à 720 nm à 16200 ± 1200 L mol⁻¹ cm⁻¹, valeur trop imprécise. En 1967, afin d'obtenir le coefficient de e^-_{aq} avec plus de précision, Fielden et Hart⁽¹⁰⁶⁾ ont remesuré avec plus de détails le spectre de l'électron hydraté, et trouvé alors à 720 nm, la valeur de 18600 L mol⁻¹ cm⁻¹ qui devient ensuite la valeur la plus employée.

En 1972, Freeman⁽⁹⁸⁾ reporte la valeur de $\epsilon_{720nm} = 18900 \pm 600$ L mol⁻¹ cm⁻¹, en utilisant la valeur $G(e^-_{aq}) = 2,8 \times 10^{-7}$ mol J⁻¹. En 1994, Elliot et Ouellette⁽¹⁰⁷⁾ réévaluent le coefficient à $\epsilon_{720nm} = 20\ 000$ L mol⁻¹ cm⁻¹. Leur mesure est effectuée en se basant sur une dosimétrie calculée avec le thiocyanate (capture de OH[•] par SCN⁻). A cause d'une erreur dans la dosimétrie, cette valeur est corrigée⁽⁴⁾ par la suite à 21000 L mol⁻¹ cm⁻¹.

En 2008, D. Bartels affirme que la valeur du coefficient d'extinction de l'électron hydraté a été sous estimée d'environ 10 à 20 % ces 40 dernières années. En effet, il réévalue ce coefficient à une valeur de 22700 L mol⁻¹ cm⁻¹⁽⁴⁾, puis à 22500 L

$\text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ en 2010 ⁽¹⁰⁸⁾. Dans le principe, la méthode employée par Bartels, consiste en la capture de l'électron hydraté par le méthylviologène en utilisant une dose faible et une faible concentration de méthylviologène ($10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). Des cinétiques sont enregistrées à plusieurs longueurs d'onde entre 400 nm et 1000 nm, particulièrement à 605 nm et 720 nm, pics d'absorption de $\text{MV}^{+\bullet}$ et de e^{-}_{aq} , respectivement. Bartels évalue ensuite le rapport d'absorption entre ces deux longueurs d'onde et calcule celui de l'électron hydraté à 720 nm, connaissant le coefficient de $\text{MV}^{+\bullet}$ à 605 nm.

Toutes les méthodes utilisées jusqu'ici pour déterminer le coefficient d'extinction de l'électron hydraté sont des méthodes indirectes. En effet, l'utilisation de capteur d'électrons en radiolyse ou dans la photoionisation en photolyse permet de remonter au coefficient d'extinction molaire de l'électron solvaté, en supposant que tous les électrons solvatés ont été captés et transformés en un radical dont le spectre et le coefficient sont bien connus, ou bien dans un produit stable dont on peut mesurer la quantité.

a) Partie expérimentale

Comme la streak-camera permet d'enregistrer les spectres d'absorption transitoires sur un large domaine à la fois spectral et temporel, elle offre la possibilité de déterminer avec précision les points isobestiques et par conséquent d'obtenir les coefficients d'extinction.

Nous avons donc décidé d'utiliser cette méthode des points isobestiques afin de déterminer le coefficient de e^{-}_{aq} dans l'eau.

Rappelons que lors d'une réaction chimique, l'observation du déclin du spectre d'absorption d'un des réactifs et de la croissance de celui d'un des produits peut faire apparaître des longueurs d'onde où l'absorbance reste constante pendant toute la réaction. De tels points sont appelés isobestiques. Leur existence est conditionnée à la nécessité que les deux spectres observés se croisent sur un certain domaine de longueurs d'onde et d'autre part que la réaction en question obéisse à un processus stochiométrique c'est-à-dire que la disparition de chaque molécule du réactif donne naissance intégralement aux molécules du produit (pas de réaction secondaire impliquant le réactif). La présence d'un point isobestique est due au fait qu'à la longueur d'onde où il apparaît, les deux spectres d'absorption présentent la

même valeur de coefficient d'extinction. Ainsi, au point isobestique, chaque espèce qui disparaît est remplacée par une autre qui présente la même absorption. La valeur de l'absorbance demeure alors constante. La connaissance du coefficient d'absorption d'une des espèces permet donc, à partir de ce point, de calibrer le spectre de l'autre espèce en coefficient d'extinction.

Pour déterminer le coefficient d'extinction molaire de l'électron hydraté, nous avons donc cherché à le faire réagir efficacement avec une espèce dont le résultat de la capture puisse conduire à la formation rapide d'un produit possédant un spectre d'absorption bien connu et recouvrant celui de l'électron hydraté.

Si ces conditions sont remplies (réaction unique et spectres d'absorption du réactant et du produit), alors l'observation d'un point isobestique imposera, à la longueur d'onde correspondante, une valeur du coefficient d'extinction molaire du spectre de l'électron hydraté, identique à celle du composé intercepteur à cette même longueur d'onde.

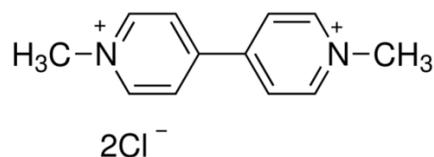
Du point de vue des expériences de radiolyse, la méthode des points isobestiques présente de nombreux avantages importants :

Il n'est pas nécessaire :

- 1 - de connaître la dose déposée dans le milieu (pas d'incertitude sur la dosimétrie).
- 2 - de connaître le rendement radiolytique de l'espèce dont on cherche à déterminer le coefficient d'extinction molaire.
- 3 - de connaître la concentration de l'espèce interceptée.

En revanche, il est impératif de connaître avec précision le coefficient d'extinction du produit formé à chaque longueur d'onde car c'est de lui que dépend l'étalonnage du spectre étudié.

Pour remplir toutes les conditions nécessaires, notre choix s'est arrêté au méthylviologène noté MV^{2+} :



Formule du méthylviologène ($C_{12}H_{14}C_{12}N_2$)

C'est un excellent capteur d'électrons, qui a été largement étudié de ce point de vue. La constante de vitesse de la réaction avec l'électron hydraté est de $(7,5-8,4) \times 10^{10} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^{(109) (110) (111)}, ce qui montre une bonne efficacité de capture. Le radical cation qui est formé suite à la capture de l'électron hydraté, $MV^{+\bullet}$, est très stable, il possède un spectre d'absorption dans le visible bien connu et bien étalonné. Dans l'eau le spectre du radical $MV^{+\bullet}$ présente deux pics à 396 nm et 606 nm avec pour coefficients d'extinction ⁽¹¹⁰⁾ $\epsilon_{396\text{nm}} = 42100 \pm 800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ et $\epsilon_{606\text{nm}} = 13700 \pm 300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ respectivement. Une autre raison pour laquelle nous avons choisi le méthylviologène comme capteur d'électrons, est que la forme des deux spectres de e_{aq}^- et le $MV^{+\bullet}$ tels que sont donnés dans la littérature, nous permet de prévoir l'apparition de plusieurs points isobestiques.

La Figure II-35 montre le spectre de $MV^{+\bullet}$ déterminé et étalonné en coefficient d'extinction par Watanabe *et al.* ⁽¹¹⁰⁾

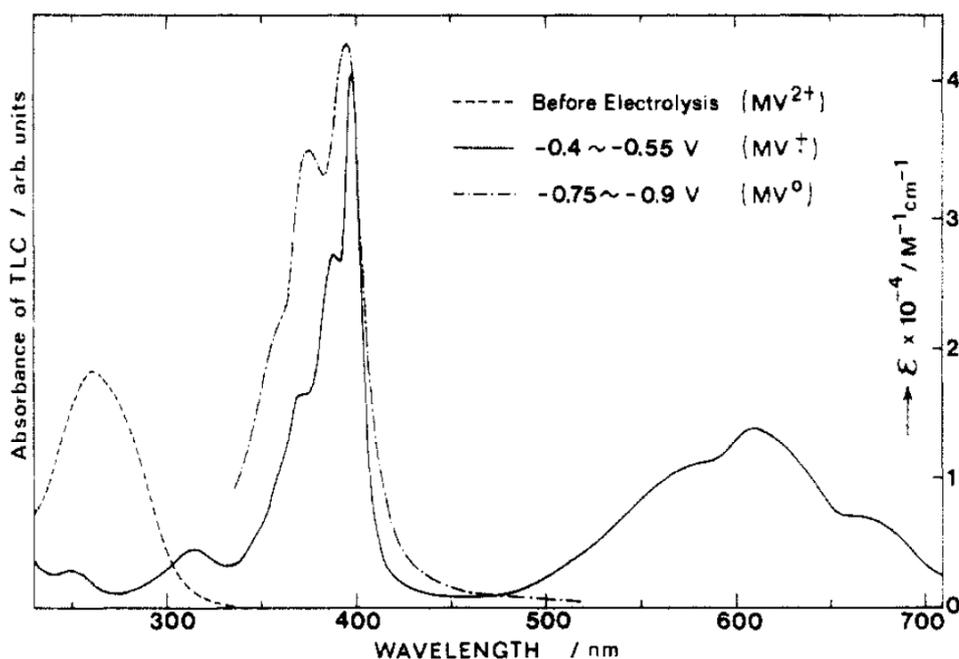
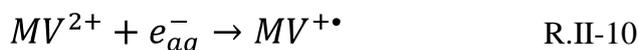


Fig.II-35: Spectre du radical $MV^{+\bullet}$ obtenu par réduction électrochimique d'une solution de MV^{2+} concentrée à $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dans l'éthanol (Watanabé *et al.* ⁽¹¹⁰⁾)

Tableau II-7: Longueurs d'onde et coefficient d'absorption aux maxima des bandes d'absorption de MV^{2+} et $MV^{+\bullet}$ donnée par Watanabe *et al.* ⁽¹¹⁰⁾ pour différents solvants

Solvant	$(\lambda_{\max}/\text{nm}) \quad \epsilon_{\max}/(\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$		
	MV^{2+}	$MV^{+\bullet}$	
H₂O	(257) 20700 ± 200	(396) 42100 ± 800	(606) 13700 ± 300
CH₃OH	(262) 18400 ± 200	(397) 42700 ± 800	(609) 13800 ± 300
C₂H₅OH	(260) 18300 ± 200	(398) 41100 ± 800	(611) 13800 ± 300
CH₃CN	(260) 20400 ± 200	(397) 41800 ± 800	(607) 13900 ± 300

Notre méthode consiste donc en la capture de l'électron solvaté par le méthylviologène. On se propose de suivre la réaction (R.II-10) entre le MV^{2+} et e^-_{aq} , en enregistrant l'évolution des spectres d'absorption transitoires en fonction du temps, afin de rechercher la présence d'éventuels points isobestiques.



Les expériences de radiolyse pulsée ont été effectuées avec une solution de $8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ en méthylviologène (MV^{2+}). Cette concentration a été choisie compte tenu de la vitesse de réaction qui nous indique qu'avec cette concentration le temps de demi-vie de la réaction sera de l'ordre de 20 ns. La solution est préparée avec de l'eau ultra-pure (résistivité $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$), issue d'une station de purification **ELGA**[®]. Le méthylviologène est d'une pureté de 98%, il est fourni par **ALDRICH Chemistry**[®] et est utilisé sans aucune purification préalable. Un volume de 150 mL de solution est placé dans le réservoir relié à la cellule à circulation dont le parcours optique est de 1 cm. La solution circule avec un débit de 100 mL/min. Elle est irradiée par le faisceau d'électrons de l'accélérateur ELYSE, avec une dose d'environ 33 Gy/pulse et une fréquence de répétition de 1 Hz. L'expérience est effectuée à pH neutre (pH = 6,5). Pour éviter la réaction de e^-_{aq} avec les radicaux OH^\bullet , la solution contient aussi un capteur des radicaux OH^\bullet , le *n*-propanol concentré à $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Elle est désaérée par

bullage permanent à l'argon afin d'éliminer l'oxygène qui viendrait réagir avec l'électron hydraté. L'image montrée sur la Figure II-36 est une moyenne de 400 images enregistrées par la streak-camera sur un domaine de longueur d'onde compris entre 350 nm et 700 nm et sur une échelle totale de 500 ns.

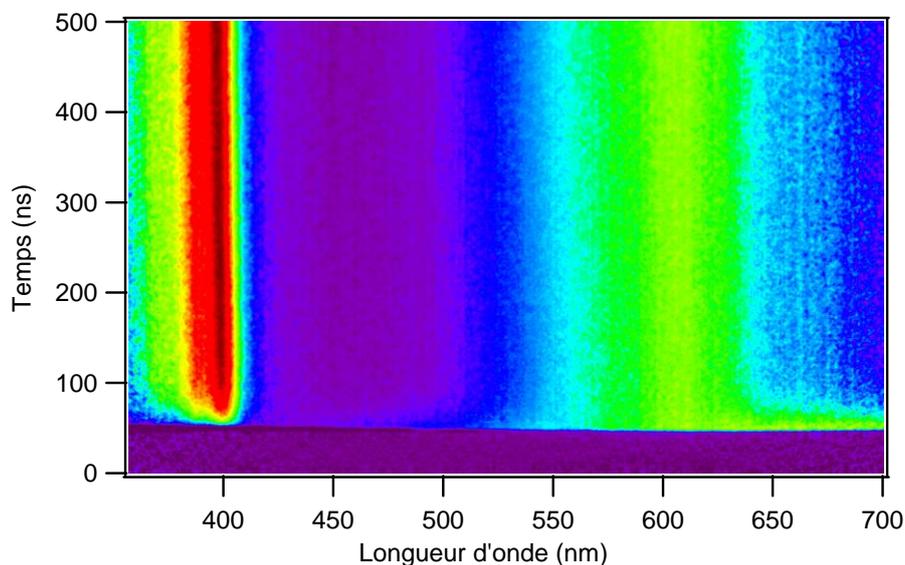


Fig.II-36: Image de streak-camera prises sur 500 ns entre 350 nm et 700 nm (moyenne de 400 images) dans une solution 8×10^{-4} mol L⁻¹ de MV²⁺ et 0,2 M de *tert*-butanol dans l'eau

Les images de streak-camera sont enregistrées avec une résolution spectrale de 2 nm. Un profil horizontal pris sur l'image de la (Figure II-29) à 430 ns après l'impulsion d'électrons, montre qu'il s'agit bien du spectre de MV⁺, avec les deux maximums à 396 nm et 606 nm (Figure II-36b).

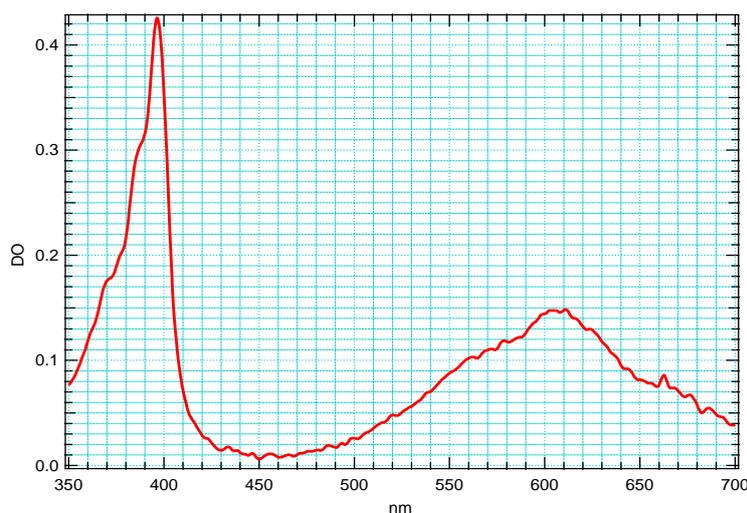


Fig.II-36b : Spectre de MV⁺ enregistré 430 ns après l'impulsion d'électron, avec une dose de 33 Gy/pulse.

Sur la Figure II-37 les deux profils verticaux pris sur l'image de la Figure II-34, montrent à 396 nm la formation du $MV^{+\bullet}$ et à 678 nm, le déclin de e^-_{aq} auquel s'ajoute une composante de $MV^{+\bullet}$ qui absorbe aussi à 678 nm.

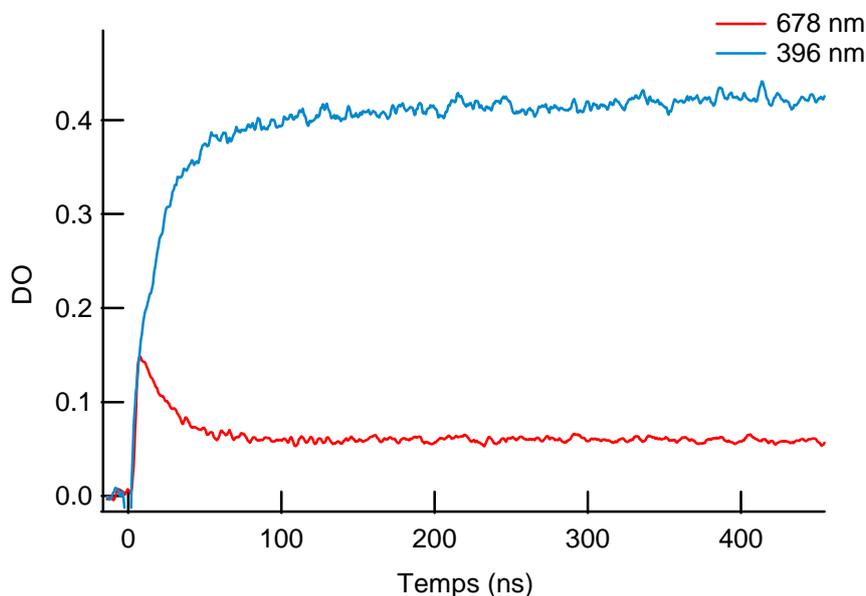


Fig.II-37: Formation de $MV^{+\bullet}$ à 396 nm et déclin de e^-_{aq} à 678 nm

Afin de vérifier que nous observons bien ici la seule réaction R.II-10, nous devons contrôler que la vitesse de formation de $MV^{+\bullet}$ est bien identique à la vitesse de disparition de e^-_{aq} .

Pour avoir le déclin de e^-_{aq} seul à 678 nm, nous devons soustraire la contribution de $MV^{+\bullet}$ du déclin enregistré à 678 nm. Pour cela nous avons normalisé le signal à 396 nm afin de faire coïncider l'absorbance à temps long (400 ns) avec celle au même temps à 678 nm. La figure montre l'opération de normalisation puis de soustraction de l'absorption de $MV^{+\bullet}$ du signal enregistré à 678 nm, pour obtenir le déclin de e^-_{aq} seul (Figure II-38).

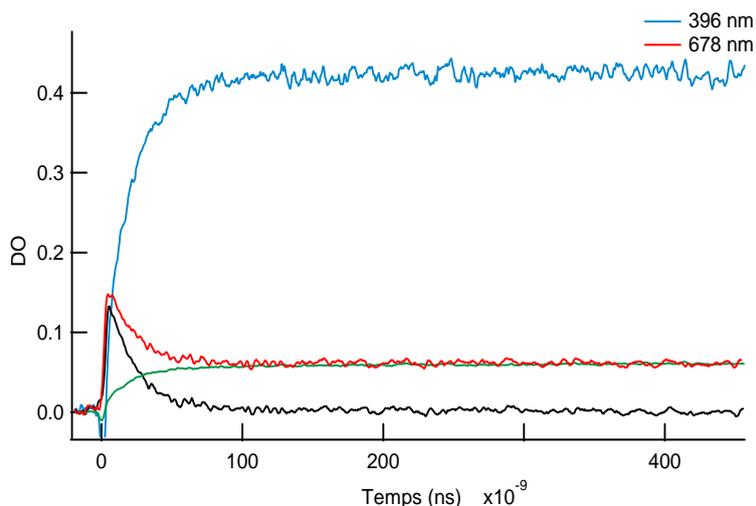


Fig.II-38 : Soustraction de la contribution du $MV^{+\bullet}$ dans le déclin de e_{aq}^- à 678 nm
(— 396nm, — 678nm, — $MV^{+\bullet}$ à 396 nm normalisé sur 678 nm, — Différence entre — et —)

Les tests cinétiques du premier ordre effectués sur le signal de formation de $MV^{+\bullet}$ et celui du déclin de e_{aq}^- sont montrés sur la Figure II-39.

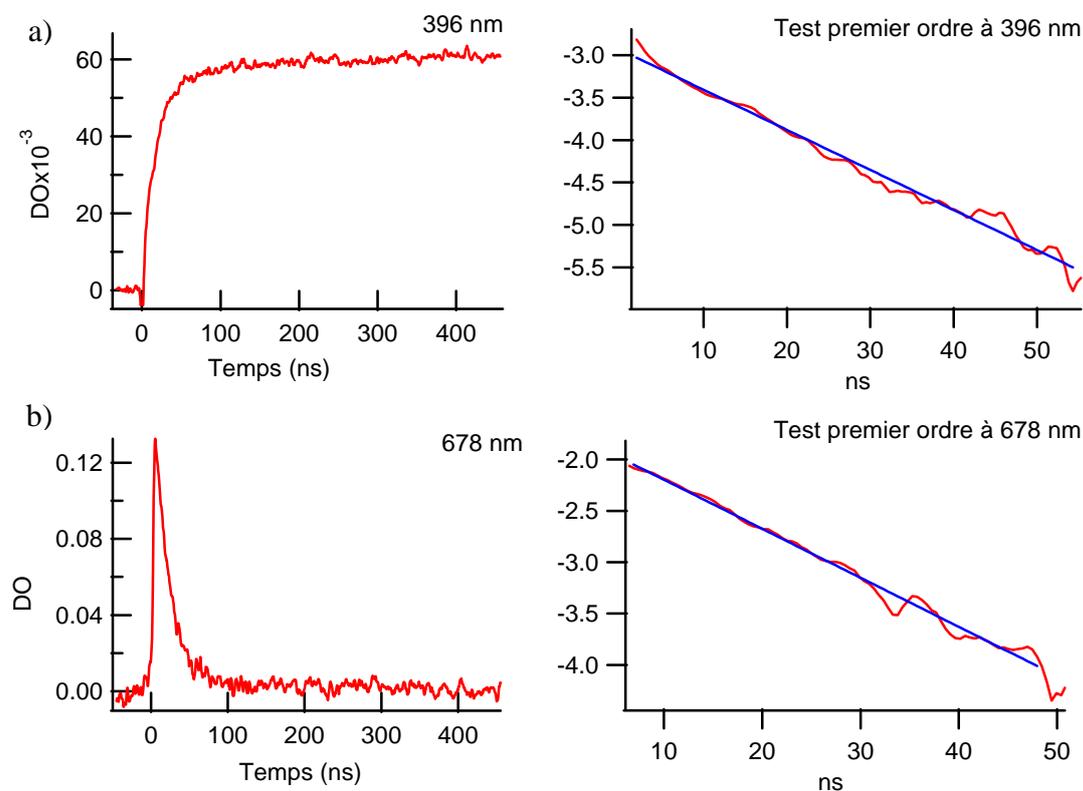


Fig.II-39:a) Test cinétique du premier ordre à 396 nm : $k_{obs} = (4,72 \pm 0,05) \times 10^7 \text{ s}^{-1}$

b) Test cinétique de premier ordre sur e_{aq}^- : $k_{obs} = (4,77 \pm 0,05) \times 10^7 \text{ s}^{-1}$

Les tests cinétiques de premier ordre sur les deux signaux, montrent que $MV^{+\bullet}$ se forme avec une vitesse identique à celle du déclin de e^-_{aq} . Nous pouvons donc affirmer que le méthylviologène est réduit exclusivement par sa réaction avec l'électron hydraté et que e^-_{aq} n'est pas impliqué dans d'autres réactions.

Le déclin de l'électron hydraté ainsi que la formation de $MV^{+\bullet}$ montrent que la réaction R.II-10 est terminée en environ 100 ns. Pour cela, nous avons effectué une acquisition sur cette échelle de temps afin d'observer plus précisément les points isobestiques. L'enregistrement est montré sur la Figure II-40.

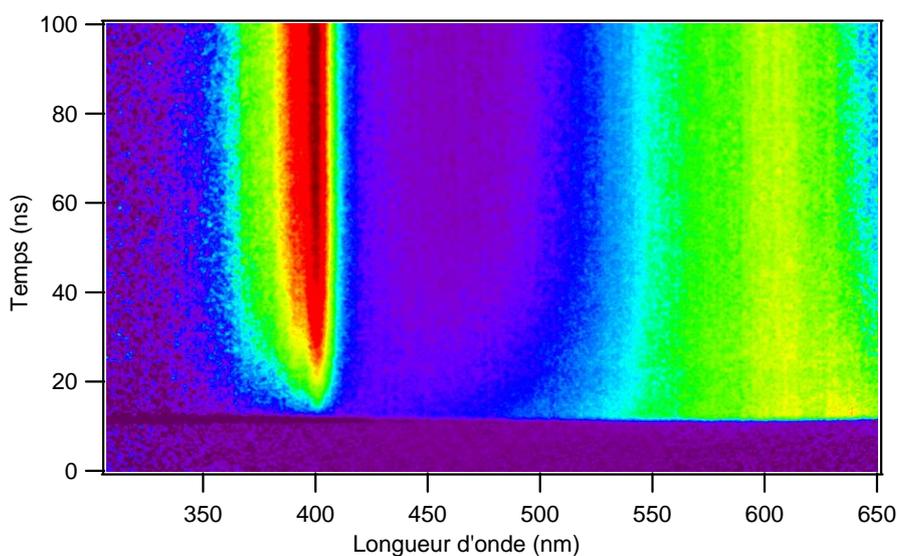


Fig.II-40: Image Streak moyenne de 400 images enregistré sur 100 ns dans une solution aqueuse à $8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de MV^{2+} et $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de *tert*-butanol.

A partir de l'image de la Figure II-30, nous extrayons des spectres à différents temps de la réaction. La Figure II-41 montre l'évolution temporelle des spectres pris entre 2 ns et 87 ns. Cette figure laisse apparaître plusieurs domaines où l'absorbance ne semble pas varier (P1, P2, P3) et où pourraient se trouver des points isobestiques.

Électron solvaté : Évolution temporelle du rendement radiolytique et coefficient d'extinction optique

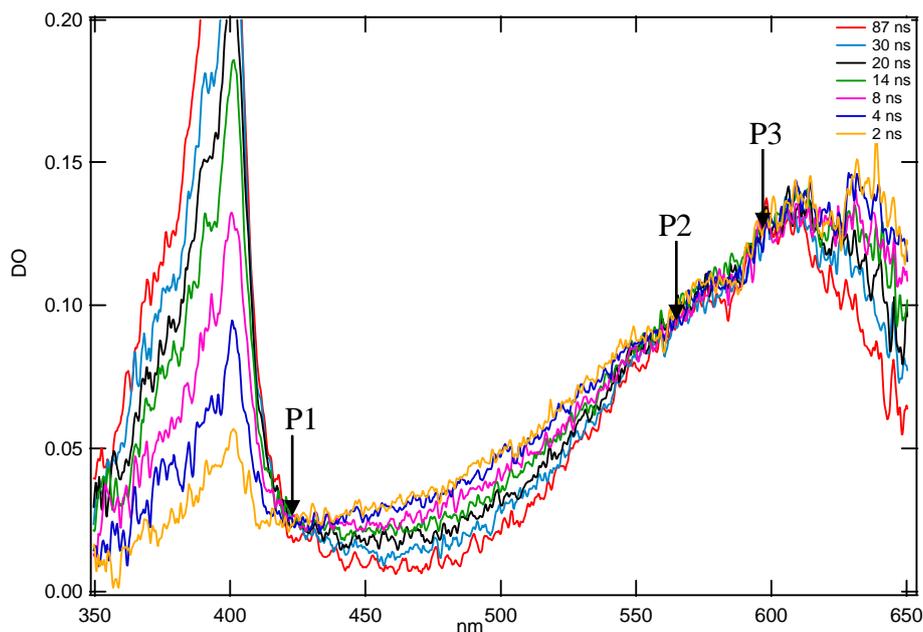


Fig.II-41: Spectres pris à différents temps de la réaction

Ceux-ci sont plus aisément mis en évidence dans les profils cinétiques en les balayant en longueur d'onde sur les images obtenues. On montre ainsi qu'à 420 nm, 557 nm et 600 nm l'absorbance reste constante pendant tout le temps de la réaction (Figure II-42) c'est-à-dire sur 50 ns.

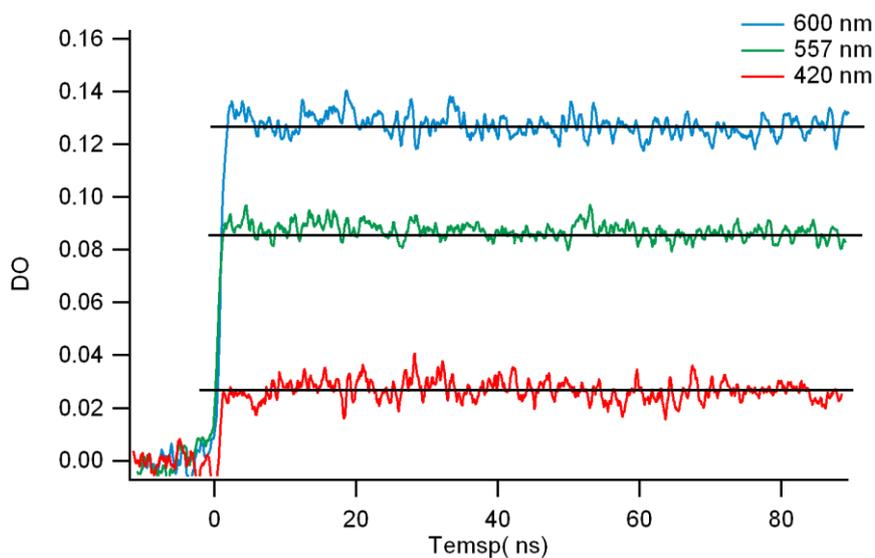


Fig.II-42: Cinétiques prises aux différents points isobestiques (420nm, 557 nm et 600 nm) montrant une densité optique constante

L'une des propriétés d'un point isobestique est son existence à une seule et unique longueur d'onde. Dans le cas présent, si nous prenons des signaux de part et d'autre des longueurs d'onde où l'absorbance est constante, nous observons des cinétiques très différentes (Figure II-43), ce qui est très caractéristique des points isobestiques.

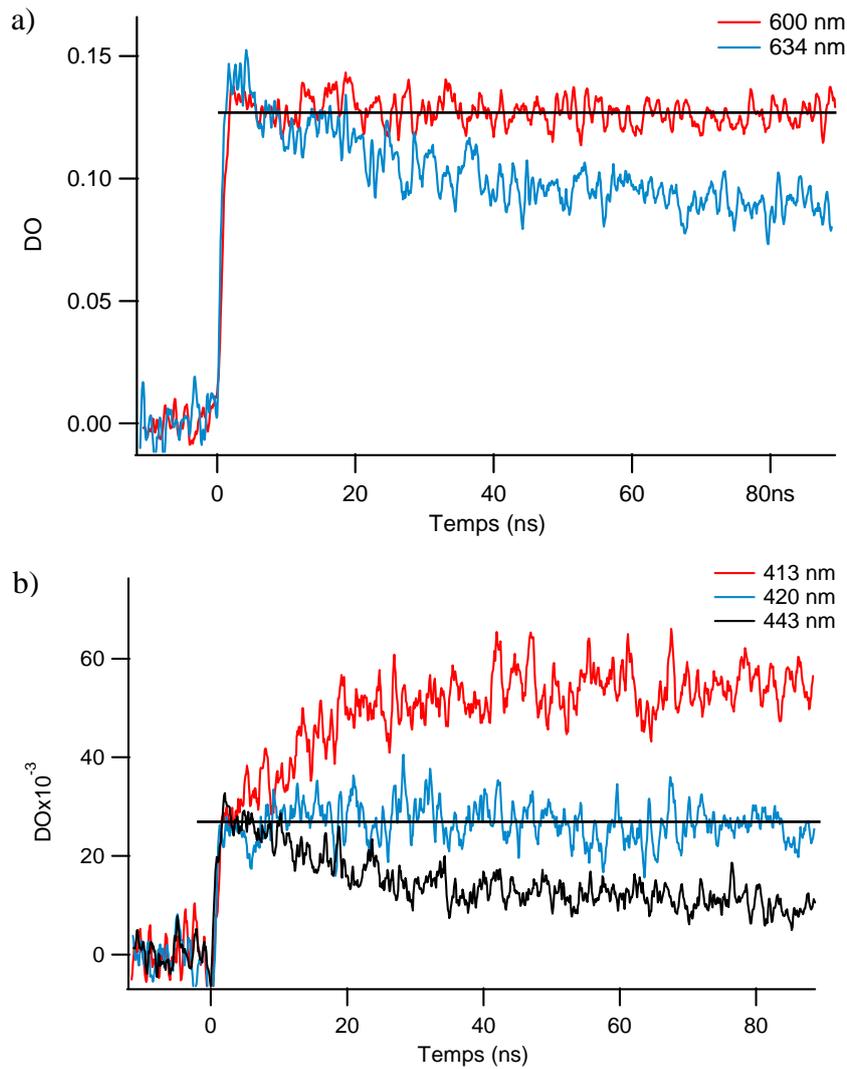


Fig.II-43: Différentes cinétiques prises autour des points isobestiques: a) 600 nm, b) 420 nm.

Avant de procéder à la calibration du spectre de e_{aq}^- , nous avons voulu vérifier l'existence des points isobestiques par d'autres techniques et dans d'autres conditions. Premièrement, avec l'accélérateur ELYSE, dans les mêmes conditions de dose, nous avons utilisé, pour la détection, un photomultiplicateur (PM) couplé à un monochromateur permettant d'observer les variations de la densité optique avec le temps, mais à une seule longueur d'onde. Puis nous avons effectué la même expérience dans d'autres conditions en utilisant l'accélérateur FEBETRON 706 qui fournit une dose beaucoup plus forte mais avec les impulsions d'électrons d'une durée de 10 ns. La Figure II-44 montre les signaux obtenus à 600 nm d'une part avec l'accélérateur ELYSE en utilisant la streak-camera, puis le photomultiplicateur, et d'autre part avec l'accélérateur FEBETRON 706.

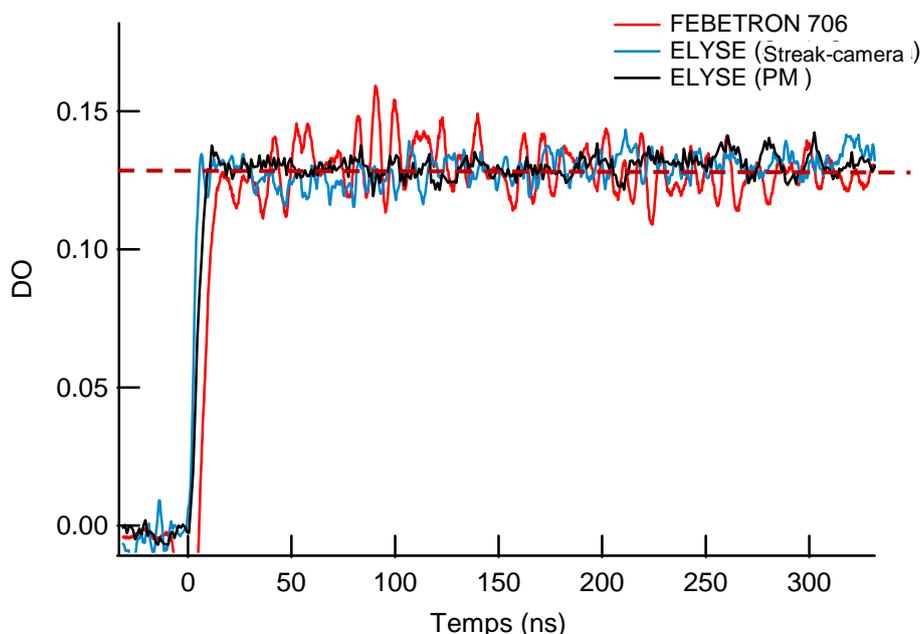


Fig.II-44: Comparaison entre les cinétiques prises à 600 nm par différentes techniques

Les signaux enregistrés à 600 nm avec l'accélérateur ELYSE et deux détections différentes et celui obtenu avec le FEBETRON, montrent tous une densité optique constante sur les 100 premières nanosecondes confirmant l'existence d'un point isobestique à cette longueur d'onde.

b) Partie simulations

A partir des conditions initiales de l'expérience et de mécanisme de réactions, nous avons voulu simuler le déclin de e^-_{aq} et la formation de $MV^{+\bullet}$. En effet, avec les constantes de vitesse de réaction prises dans la littérature, nous avons utilisé le logiciel COPASI qui permet de modéliser des cinétiques homogènes.

Les conditions d'expérience sont donc : $[MV^{2+}] = 8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[tBuOH] = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ et $\text{pH} = 6,5$. La dose de 33 Gy/pulse correspond à une concentration en électrons solvatés de $[e^-_{aq}]$ et en radicaux $[OH^\bullet]$ de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Le Tableau II-7 regroupe les principales réactions avec les constantes de vitesse de réaction.

Tableau II-7: Mécanisme de réactions de MV^{2+} dans l'eau en présence de *tert*-butanol

Réaction	Equation	Cst de vitesse de réaction (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
R1	$e^-_{aq} + MV^{2+} \rightarrow MV^{+\bullet}$	$8 \times 10^{10} *$
R2	$e^-_{aq} + MV^{+\bullet} \rightarrow MV^\circ$	8×10^{10}
R3	$e^-_{aq} + e^-_{aq} \rightarrow H_2 + 2OH^-$	2×10^9
R4	$e^-_{aq} + H^+ \rightarrow H$	$2,4 \times 10^{10}$
R5	$RHOH + OH \rightarrow ROH + H_2O$	6×10^8

*Plusieurs valeurs sont citées dans la littérature ^{(112) (113) (114)}: $7,5 \times 10^{10} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $7 \times 10^{10} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $8,4 \times 10^{10} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, autres constantes de vitesse ⁽¹¹⁵⁾

Bien que la première réaction (R1) soit prédominante, nous avons ajouté d'autres réactions possibles de e^-_{aq} . Le méthylviologène étant en excès, puisque sa concentration est 80 fois plus grande que celle de l'électron hydraté, les autres réactions interviennent en fait très peu dans le mécanisme. Dans ces conditions expérimentales et avec le mécanisme de réactions décrit dans le Tableau II-7, nous faisons dans un premier temps avec le programme COPASI une simulation sur une échelle de temps de 500 ns. Nous nous intéressons uniquement au déclin de l'électron hydraté et à la formation du radical $MV^{+\bullet}$, les cinétiques obtenues sont représentées sur la Figure II-45.

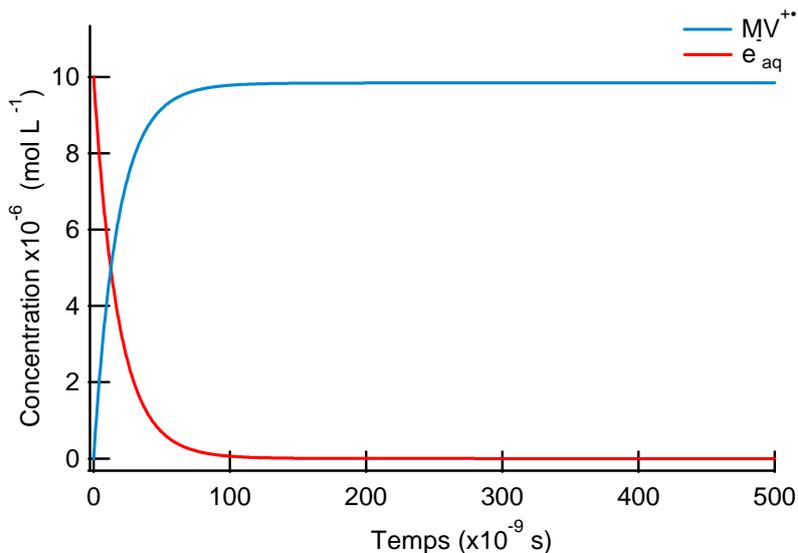


Fig.II-45: Variations de la concentration de e_{aq}^- et de MV^{2+} sur une échelle de 500 ns, calculées à partir des conditions expérimentales.

Nous constatons que pendant les 100 premières nanosecondes l'électron hydraté a totalement décliné et qu'en même temps MV^{2+} s'est complètement formé. La normalisation de la courbe de croissance de la concentration en MV^{2+} avec celle en densité optique, à 400 ns et à 397 nm, reproduit fidèlement le signal obtenu expérimentalement. Le facteur de normalisation est de 42400, il représente exactement la valeur du coefficient de MV^{2+} à 397 nm (Figure II-46).

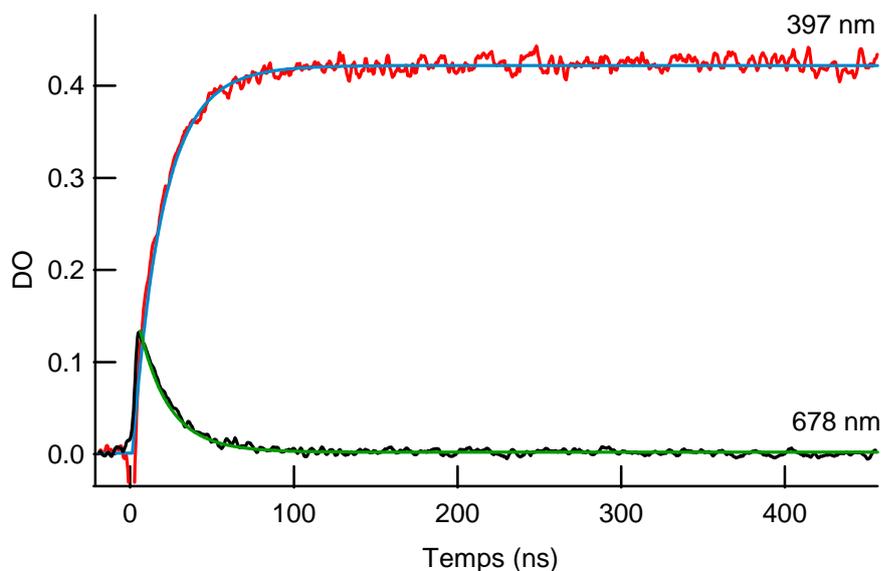


Fig.II-46 : Comparaison entre les signaux expérimentaux à 397 nm et 678 nm et les signaux calculés.

De même, lorsque la décroissance calculée de la concentration en e^-_{aq} est normalisée sur le signal de l'absorbance à 678 nm (déconvoluée de la composante de $MV^{+\bullet}$ à cette longueur d'onde) on observe alors un ajustement parfait avec le déclin expérimental, indiquant que le mécanisme chimique est bien décrit par la simple réaction de cinétique homogène de l'électron hydraté avec le méthylviologène.

Désormais, nous pouvons calibrer le spectre de l'électron hydraté que nous avons enregistré, en le normalisant aux valeurs du coefficient d'extinction des points isobestiques avec $MV^{+\bullet}$.

Pour connaître ces valeurs particulières, nous avons prélevé le spectre de $MV^{+\bullet}$ à temps long sur nos enregistrements effectués avec la streak-camera, c'est-à-dire bien après le déclin de l'électron solvaté. Nous avons ensuite étalonné ce spectre en coefficient d'extinction en le normalisant aux valeurs des coefficients données par Watanabe *et al.* (Tableau II-7). Les coefficients d'extinction ainsi obtenus à 420 nm et 600 nm sont respectivement de $\epsilon_{420nm} = 2900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ et de $\epsilon_{600nm} = 13250 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Par ailleurs nous avons procédé à l'enregistrement du spectre de l'électron hydraté dans l'eau pure entre 340 et 850 nm que nous avons ensuite normalisé aux valeurs des coefficients d'extinction à 600 nm.

Sur la Figure II-47 nous avons porté à la fois le spectre de l'électron hydraté et celui du radical du méthylviologène ($MV^{+\bullet}$) normalisés en coefficient d'extinction optique avec $\epsilon_{420nm} = 2900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ et $\epsilon_{600nm} = 13250 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

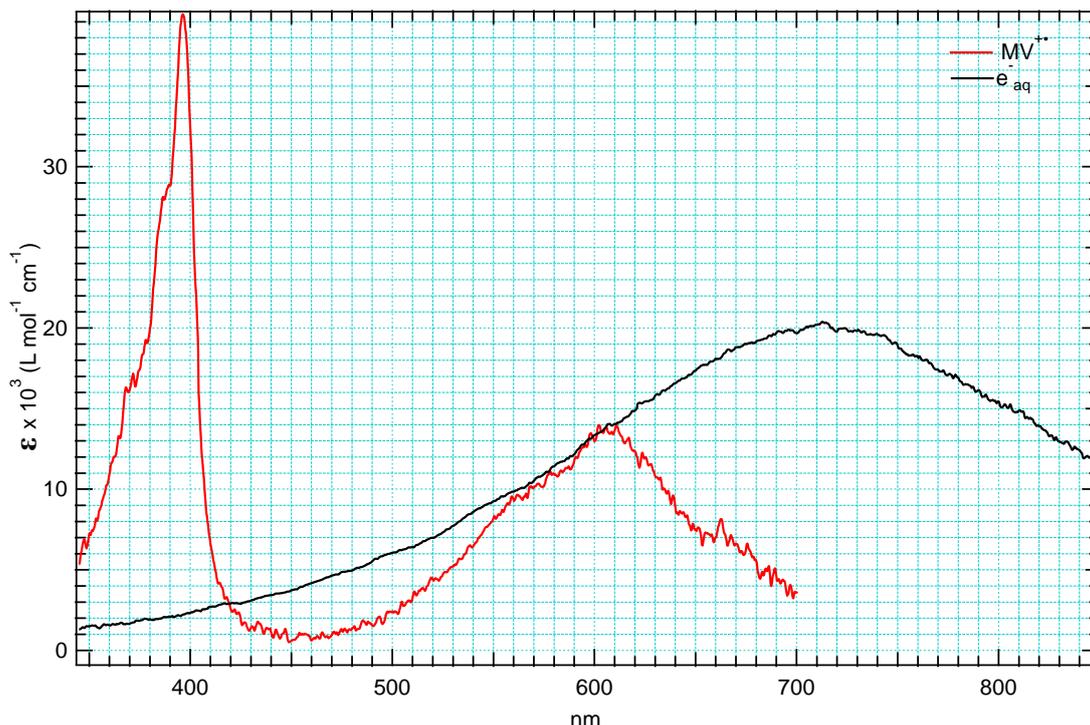


Fig.II-47 : Superposition du spectre de $MV^{\bullet+}$ et de e_{aq}^- normalisé à 600 nm

La normalisation du spectre de l'électron hydraté au point isobestique 600 nm, montre qu'effectivement les deux spectres (e_{aq}^- et de $MV^{\bullet+}$) se croisent aussi à 420 nm ce qui correspond à l'autre point isobestique.

Les deux spectres ont un meilleur rapport signal/bruit que ceux de la Figure II-41 car ils ont été enregistrés à des temps plus longs afin de bien mesurer leur forme. Nous constatons donc qu'à 557 nm, le spectre de l'électron hydraté est très légèrement au-dessus de celui du radical du méthylviologène, ce qui semble indiquer qu'à cette longueur d'onde il n'y a pas vraiment de point isobestique contrairement à ce que laissait indiquer le signal à cette longueur d'onde de la Figure II-42. La différence demeure dans les incertitudes des mesures et des calculs de normalisation. Nous pouvons remarquer en fait dans la région spectrale de 550 nm à 610 nm, la très grande proximité des spectres de $MV^{\bullet+}$ et de e_{aq}^- , en accord avec la superposition des spectres pris à différent temps, montrés sur la Figure II-41.

La Figure II-48 montre le spectre de l'électron hydraté enregistré entre 350 nm et 830 nm et étalonné en coefficient d'extinction. Le maximum se situe à 715 ± 2 nm et le coefficient d'extinction à cette longueur d'onde est :

$$\epsilon_{715\text{nm}} = 20000 \pm 160 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

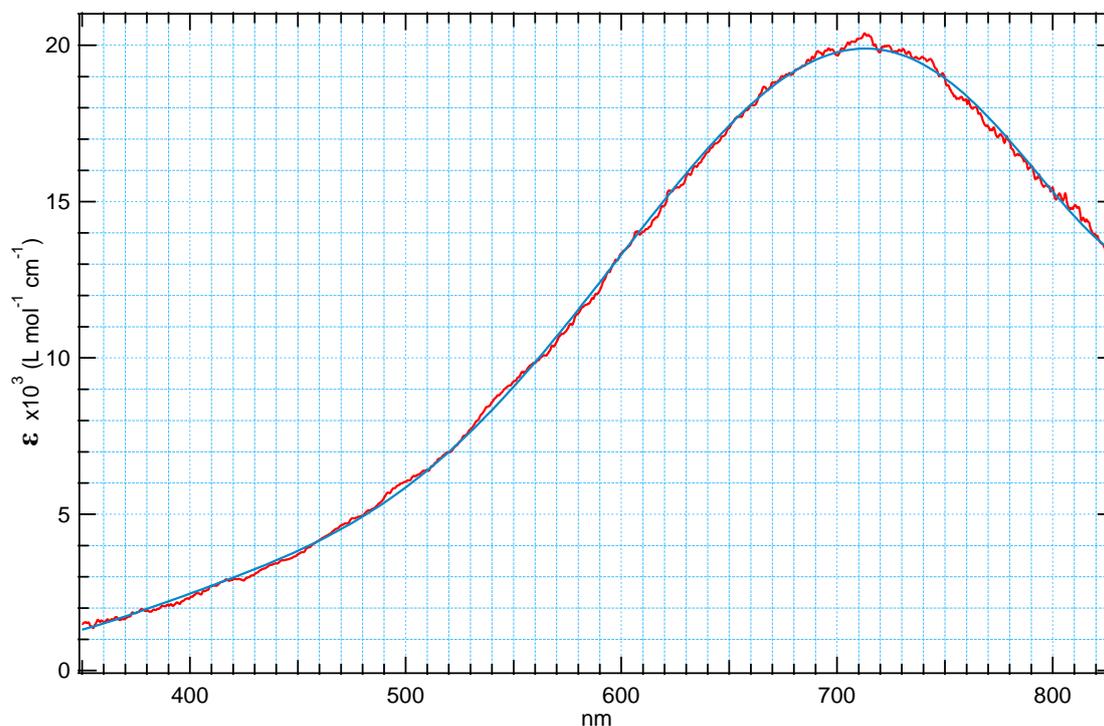


Fig.II-48 : Spectre de l'électron solvaté dans l'eau, étalonné en coefficient d'extinction molaire

Nous pouvons donc connaître le coefficient d'extinction à toutes les longueurs d'onde et notamment à 660 nm là où nous avons mesuré le déclin de l'électron hydraté (Figure II-6b) soit $\epsilon_{660\text{nm}} = 18000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Connaissant la dose, l'absorbance et le coefficient d'extinction on obtient le rendement par ($G = DO/(\epsilon x l x \text{Dose})$).

A partir de la courbe donnée sur la Figure II-6b, on trouve à 20 ps un rendement de $0,09/(18000 \times 0,2 \times 50) = 0,5 \mu\text{mol J}^{-1}$ soit 4,8 (esp/100eV), valeur tout à fait en accord avec celle de 4,75 (esp/100eV) que nous avons obtenue par normalisation à 3 ns par rapport au rendement de 3,3(esp/100 eV) de la littérature.

1) Simulation des images expérimentales obtenues au moyen de la streak-camera

A partir des spectres de $MV^{+\bullet}$ et de e^-_{aq} , étalonnés en coefficient d'extinction molaire et des cinétiques calculées, nous avons cherché à simuler l'image qui doit être obtenue au moyen de la streak-camera. La comparaison avec l'image expérimentale devrait permettre de confirmer qu'il n'existe pas d'autres espèces que e^-_{aq} et $MV^{+\bullet}$ qui absorbent dans les spectres observés. Ces images sont des matrices de 1024 points suivant l'axe des temps et de 1344 points suivant l'axe des longueurs d'onde. Chaque point correspond donc à un temps t et à une longueur d'onde λ , et il a pour valeur :

$$p(\lambda,t) = l \times \sum_i \epsilon_{i,\lambda} \times A_{i,t} \quad \text{Eq.II-9}$$

où l est le parcours optique, $\epsilon_{i,\lambda}$ le coefficient d'extinction molaire de l'espèce i à la longueur d'onde λ et $A_{i,t}$ la concentration de l'espèce i au temps t .

A partir des variations de concentration avec le temps, calculées avec le logiciel COPASI, pour e^-_{aq} et pour $MV^{+\bullet}$ et des variations du coefficient d'extinction avec la longueur d'onde que nous connaissons maintenant pour ces deux espèces, nous pouvons construire pour chacune d'entre elles la matrice qui constitue sa contribution dans la matrice totale qui constitue l'image finale. Au moyen du logiciel IGOR, nous effectuons pour chaque espèce le produit matriciel de la variation de sa concentration par celle de son coefficient d'extinction. La multiplication de l'évolution de la concentration de l'électron hydraté par son spectre étalonné en coefficient d'extinction, permet d'obtenir une image qui est la composante de e^-_{aq} seul (Figure II-49b). La même opération est effectuée pour le radical $MV^{+\bullet}$. L'image ainsi obtenue représente la contribution de $MV^{+\bullet}$ (Figure II-49a). Afin d'obtenir la simulation de l'image expérimentale qui représente la réaction R.II-10, nous faisons la somme des deux images calculées (Figure II-49c).

Électron solvaté : Évolution temporelle du rendement radiolytique et coefficient d'extinction optique

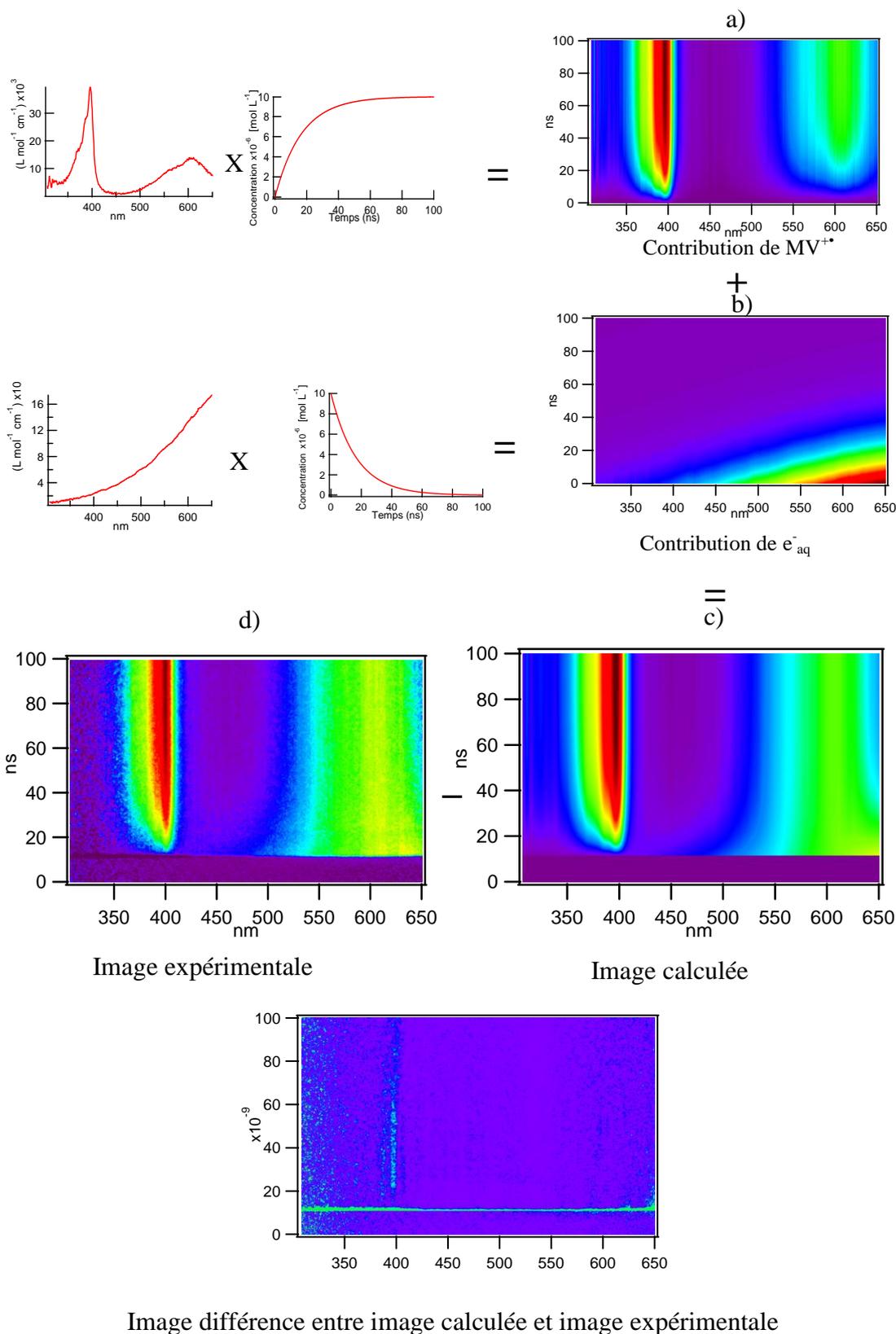


Fig.II-49 : Image simulée à partir des spectres et des cinétiques calculées et comparaison avec l'image expérimentale.

La comparaison des deux images permet de confirmer qu'il n'y a pas dans le spectre expérimental de composante qui n'aurait pas été prise en compte dans la simulation. En effet, en soustrayant l'une de l'autre on obtient une image de valeur pratiquement nulle en tout point (compte tenu du bruit de l'image expérimentale), sauf à 400nm où il apparaît un pic très faible. Celui-ci révèle qu'il existe un très léger déplacement du pic de $MV^{+•}$ pendant les 400 ns de l'enregistrement. Rappelons que le spectre de $MV^{+•}$ que nous avons utilisé pour l'image calculée est celui pris à 400 ns. Il présente donc une petite translation à 400 nm par rapport au spectre à temps plus court.

La Figure II-50 montre les profils pris à différents temps sur l'image calculée. Nous retrouvons bien des points isobestiques à 419 nm et 600 nm, correspondant exactement à ceux obtenus expérimentalement. Dans la région spectrale entre 560 nm et 600 nm, les deux spectres de e^-_{aq} et de $MV^{+•}$ sont très proches. Ceci explique que sur l'image expérimentale, du fait du bruit, les deux spectres se recouvrent quasiment.

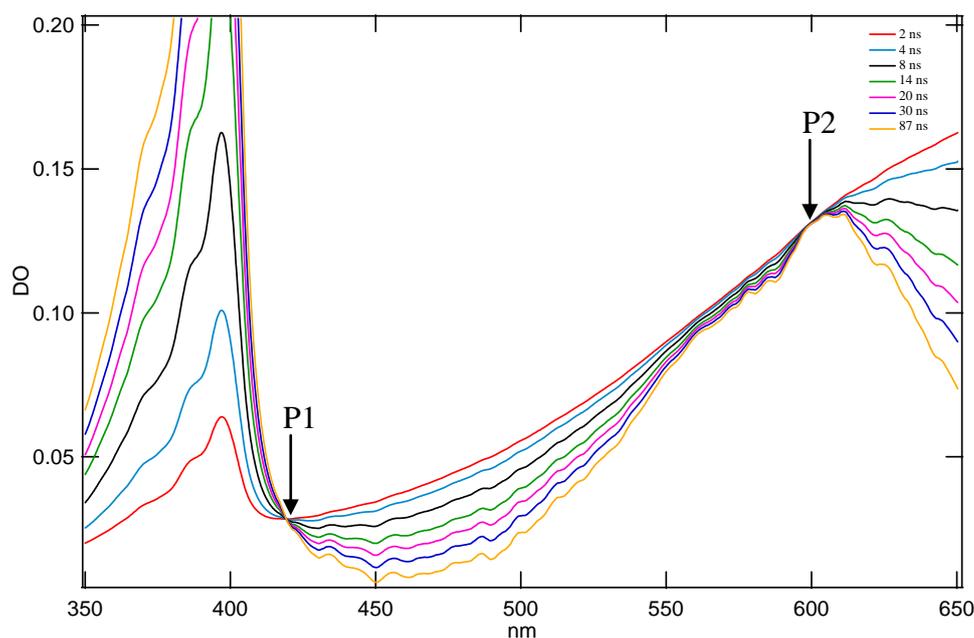


Fig.II-50: Spectres pris à différents temps de la réaction simulée montrant l'existence de plusieurs points isobestiques à 420 nm, 557 nm et 600 nm

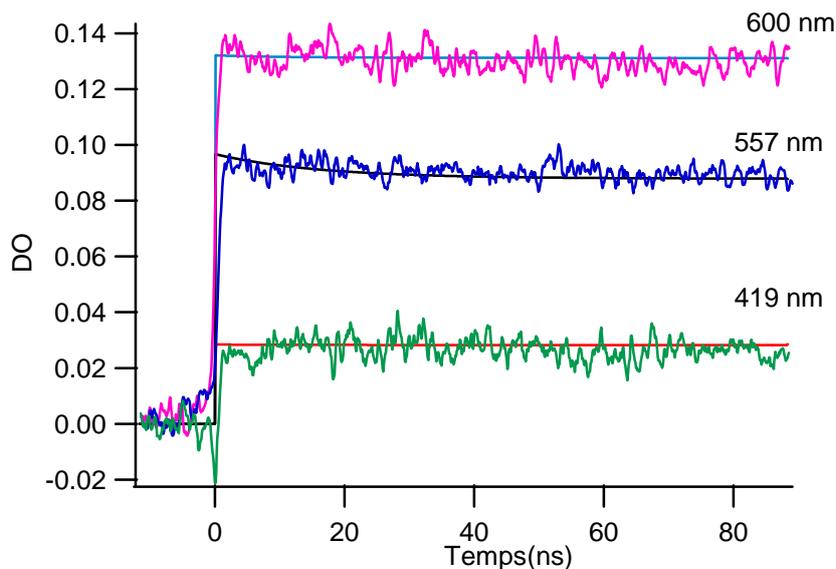


Fig.II-51: Comparaison entre les cinétiques calculées et expérimentales

La comparaison entre les cinétiques prises aux différents points isobestiques (Figure II-51), montre qu'effectivement nous retrouvons les deux points à 419 nm et 600 nm. Tandis qu'à 557 nm nous observons un léger déclin sur 90 ns, ce qui veut dire que ce point n'est pas parfaitement isobestique. A cette longueur d'onde, le spectre de l'électron hydraté est très légèrement au-dessus du spectre de MV^{2+} .

Ces simulations nous permettent de montrer qu'à partir des données de la littérature, à savoir les constantes de vitesse de réaction et les spectres, nous pouvons prévoir l'image streak pour les réactions « hors grappes ». La comparaison entre l'image calculée et l'image expérimentale montre qu'il y a bien une seule réaction principale, celle entre l'électron hydraté et le méthylviologène ($e^-_{aq} + MV^{2+}$).

A l'opposé de toutes les autres procédures utilisées pour calculer le coefficient de l'électron solvaté, la méthode des points isobestiques est réellement une méthode directe. Par cette technique, nous avons besoin de seulement deux informations : la connaissance précise du coefficient d'extinction du radical formé et la détermination de la longueur d'onde où se situent les points isobestiques. Toutes les autres démarches dites directes nécessitent de connaître à la fois la dose déposée dans le milieu, la densité optique et le rendement radiolytique à un temps donné ; ou bien, afin de remonter à la concentration des électrons solvatés, de faire des hypothèses qui supposent que tous les électrons solvatés sont captés par un intercepteur dont on

mesure la concentration. Dans le cas de la photolyse, il faut estimer qu'à partir d'une molécule qu'on photoionise il y a production d'autant d'électrons solvatés que de molécules ionisées, car c'est de la mesure de ces dernières qu'est déduite la concentration en électrons solvatés.

Avec la méthode des points isobestiques, nous avons trouvé un coefficient au maximum de l'électron hydraté de $\epsilon_{715\text{nm}} = 20000 \pm 160 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur est très proche de celle calculée par Elliot et Ouellette⁽¹⁰⁷⁾ ($\epsilon_{720\text{nm}} = 20000 \pm 700 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), la valeur la plus récente publiée avant celle réévaluée par D. Bartels⁽¹⁰⁸⁾.

c) Spectre de l'électrons hydraté entre 260 et 380 nm

Dans la suite de ce travail nous serons amenés à utiliser le spectre d'absorption de l'électron hydraté dans la région de 260 nm - 380 nm. Or, la plupart des spectres de e_{aq}^- existant dans la littérature sont donnés à partir de 350 nm. D'autre part, certaines études se sont intéressées au spectre d'absorption de l'électron hydraté très loin dans l'UV à des longueurs d'onde inférieures à 260 nm⁽²⁸⁾. Nous nous sommes donc focalisés sur la partie du spectre qui manque dans la littérature. Ces résultats nous seront utiles dans les études sur les carbonates liquides qui feront l'objet de la deuxième partie de ce mémoire.

Nous avons donc dans un premier temps, enregistré le spectre de l'électron hydraté dans l'UV en présence d'isopropanol ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) comme intercepteur de radicaux OH^\bullet . La Figure II-52 montre le spectre enregistré entre 260 nm et 420 nm avec une dose de 49 Gy/pulse.

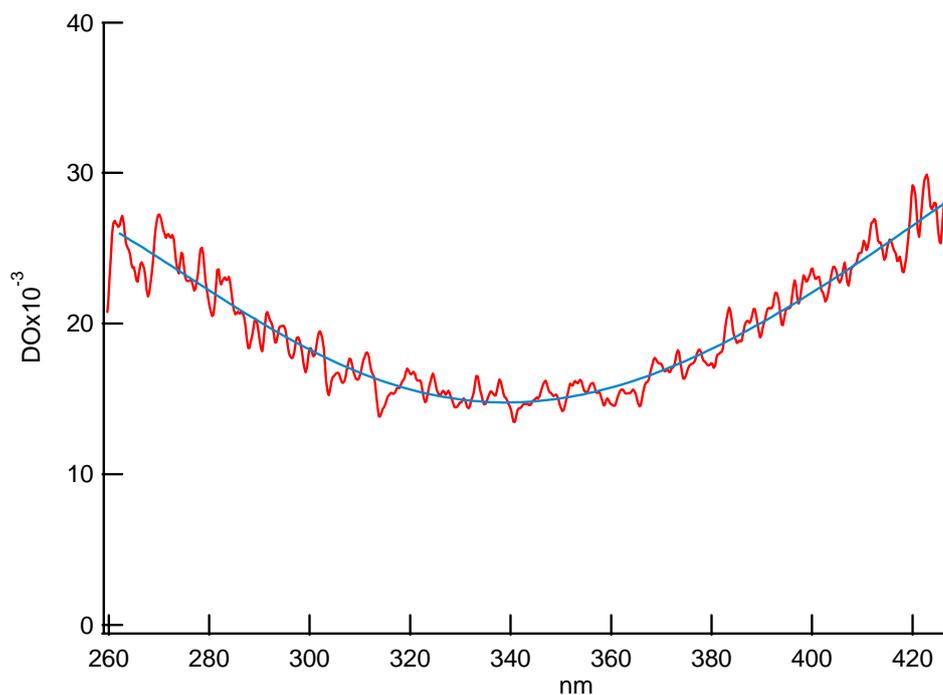


Fig.II-52: Spectre expérimental obtenu par radiolyse pulsée d'une solution aqueuse contenant 0,2 mol L⁻¹ d'isopropanol et désaérée à l'argon. Spectre pris à 200 ns après le pulse avec une dose de 49 Gy/Pulse.

Néanmoins, le radical formé par l'isopropanol possède un spectre qui absorbe également dans la même région spectrale. Nous avons donc procédé à l'enregistrement du spectre du radical formé par la capture des radicaux OH[•] par l'isopropanol. Le spectre a été obtenu dans les mêmes conditions expérimentales de dose sur une solution aqueuse avec 0,2 mol L⁻¹ d'isopropanol, dans laquelle l'électron hydraté a été intercepté en désaérant en permanence la solution avec du N₂O (Figure II-53). Ainsi les électrons solvatés donnent naissance à des radicaux OH[•] lors de leur réaction avec N₂O et le rendement de ces radicaux est donc doublé et par conséquent celui des radicaux de l'isopropanol aussi, ce qui facilite leur détection.

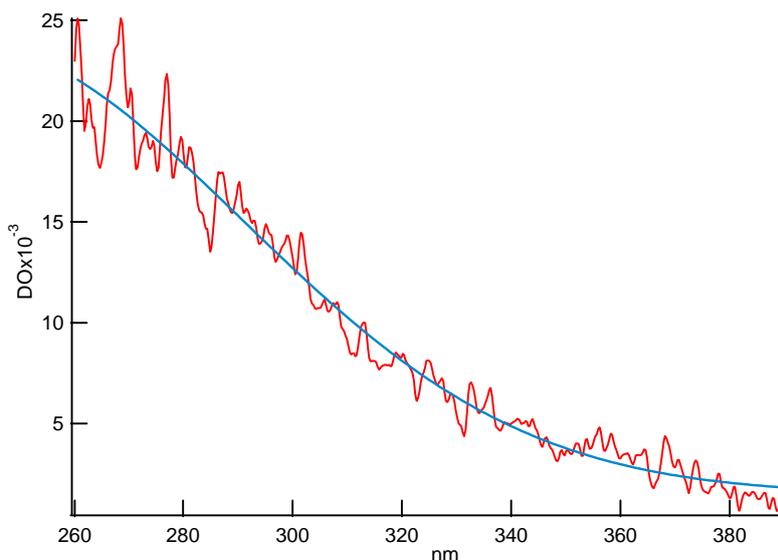


Fig.II-53: Spectre du radical de l'isopropanol ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) dans l'eau. Spectre pris à 200 ns avec une dose de 49 Gy/Pulse

Le spectre du radical de l'isopropanol, présente une bande d'absorption avec un maximum situé dans l'UV. En raison de la limite de détection de la Streak-camera, nous pouvons enregistrer ce spectre qu'à partir de 260 nm. Sa forme est tout à fait comparable aux spectres existant dans la littérature, notamment ceux obtenus par E. Hayon⁽¹¹⁶⁾ et par A. Henglein⁽¹¹⁷⁾ (Figure II-54) qui a déterminé un coefficient de $700 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 280 nm.

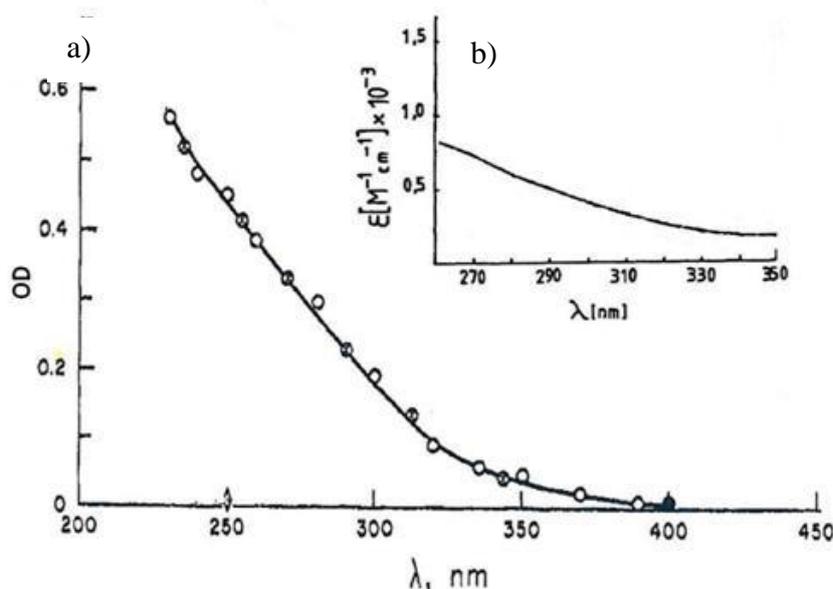


Fig.II-54: Spectres du radical de l'isopropanol :

a) Obtenu par Hayon *et al.*⁽¹¹⁶⁾ b) Donnée en coefficient d'extinction par A. Henglein⁽¹¹⁷⁾

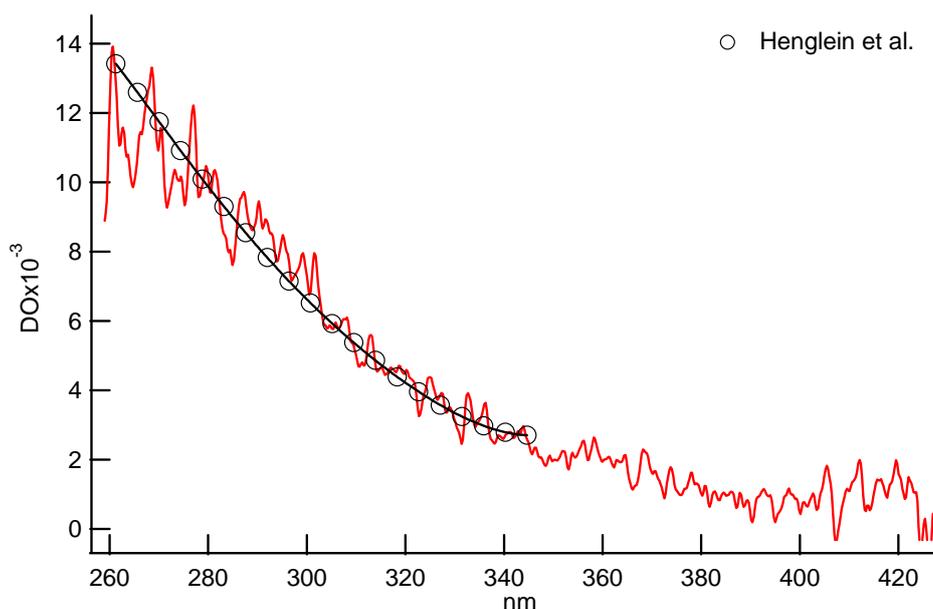


Fig. II-55 : Comparaison avec le spectre donné dans la littérature par Henglein *et al*(\circ), normalisé par rapport au spectre expérimental.

Pour obtenir le spectre de l'électron hydraté, nous avons ensuite soustrait celui du radical de l'isopropanol du spectre obtenu. Ce dernier est normalisé en tenant compte de la dose et de la capture des radicaux. En effet, en présence de N_2O le radical de l'isopropanol est formé à la fois par la réaction avec les OH^\bullet et les H issus de la radiolyse de l'eau mais aussi avec les OH^\bullet qui résultent de la réaction $e^-_{aq} + N_2O$ soit $G_{rad\ isopropanol} = G(e^-_{aq}) + G(OH^\bullet) + G(H)$ soit une valeur de 5,9. Pour observer le spectre de e^-_{aq} , c'est-à-dire en absence de N_2O , le rendement n'est plus que la somme de celui de OH^\bullet et de H : $G_{rad\ isopropanol} = G(OH^\bullet) + G(H)$ soit 3,2 esp/100 eV. Le spectre du radical de l'isopropanol ayant été enregistré en présence de N_2O et avec la même dose que le spectre somme de e^-_{aq} et du radical de l'isopropanol, la contribution de ce dernier est obtenue en multipliant le spectre obtenu en présence de N_2O par le rapport $3,2/5,9 = 0,54$.

La Figure II-56 montre les deux spectres que nous avons obtenus, d'abord le spectre somme de l'électron hydraté et du radical de l'isopropanol, puis celui de ce dernier corrigé du facteur 0,54 et enregistrés chacun à la même dose et au même temps (200 ns). Le résultat de la soustraction de ces derniers spectres représente le spectre d'absorption de l'électron hydraté seul dans l'UV enregistré entre 260 nm et 380 nm.

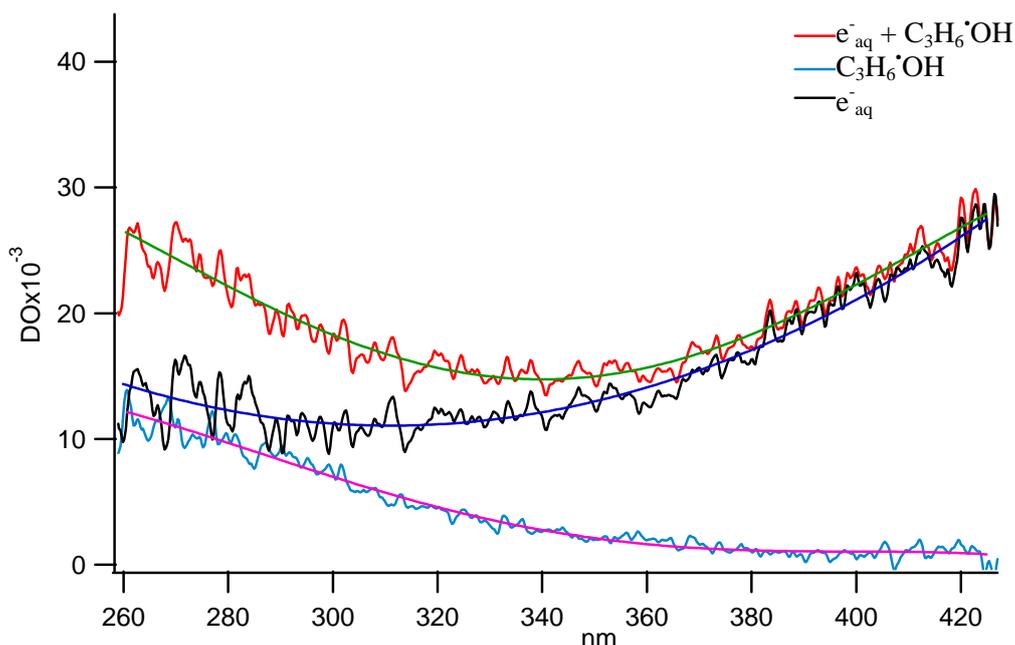


Fig. II-56 : Spectres transitoires pris à 200 ns dans l'UV avec une dose de 49 Gy/Pulse :
 (- spectre dans l'eau en présence d'isopropanol, - Spectre du radical de l'isopropanol dans l'eau (voir
 texte), - Spectre de e^-_{aq} obtenu par différence entre les 2 spectres précédents)

Nous avons procédé de la même manière en utilisant un autre intercepteur de OH^* , tel que l'éthanol. En effet, son radical formé possède un spectre d'absorption assez similaire à celui du radical de l'isopropanol. Sur la Figure II-57 nous avons porté les spectres enregistrés dans l'UV dans les solutions suivantes : H_2O en présence de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ d'éthanol désaéré à l'argon et une solution contenant $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ d'éthanol à pH 2,5 (en présence de $HClO_4$) afin d'enregistrer uniquement le radical. A noter que le radical de l'éthanol présente un pK de 1,6, donc à pH 2,5 ou 11 nous avons la même forme basique du radical⁽¹¹⁸⁾.

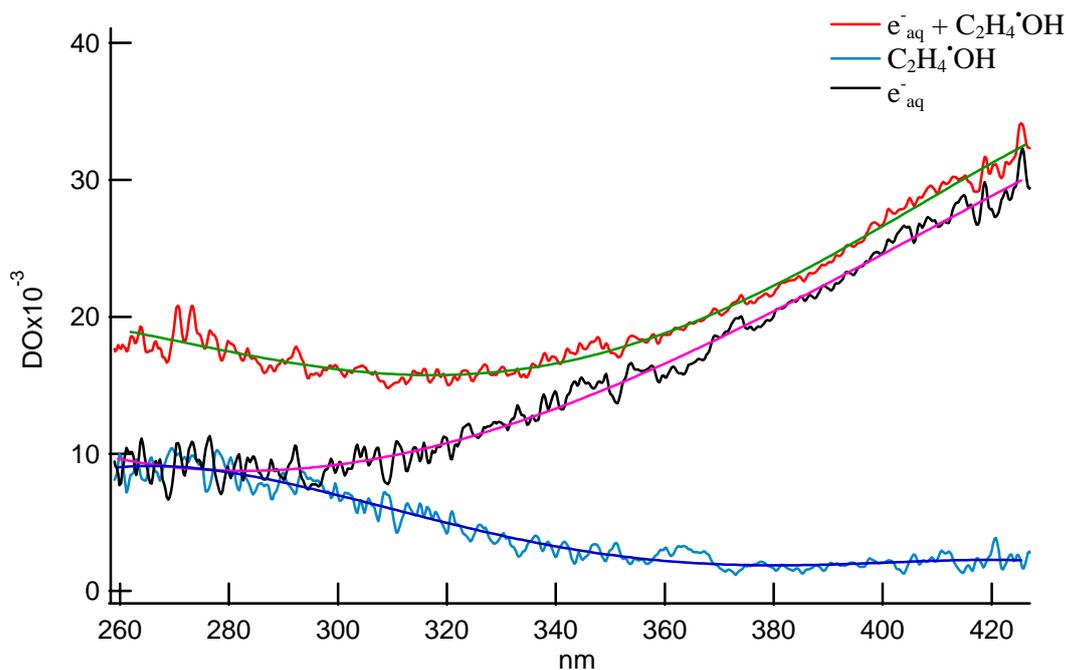


Fig. II-57 : Spectres transitoires pris à 200 ns dans l'UV avec une dose de 49 Gy/Pulse :
 (– spectre dans l'eau en présence d'éthanol, – Spectre du radical de l'éthanol dans l'eau (voir texte),
 – Spectre de e^-_{aq} obtenu par différence entre les 2 spectres précédents)

Le spectre obtenu après soustraction du radical de l'éthanol et étalonné en coefficient d'extinction molaire est montré dans la Figure II-58. Pour comparaison, nous avons aussi porté le spectre de e^-_{aq} obtenu en solution aqueuse en présence d'isopropanol, lui aussi étalonné en coefficient d'extinction molaire.

Nous avons déjà enregistré et étalonné le spectre de l'électron solvaté dans la partie visible. Donc pour étalonner le spectre de e^-_{aq} enregistré dans l'UV, il suffit de le normaliser à la valeur du coefficient d'extinction à 400 nm par exemple, soit $2400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

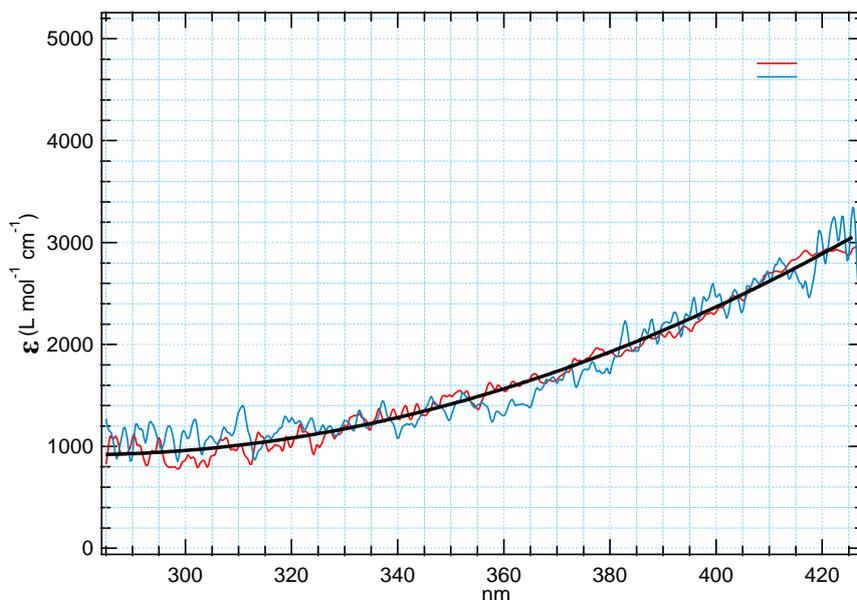


Fig. II-58 : Spectre de e_{aq}^- dans l'UV étalonné en coefficient d'extinction molaire après soustraction des radicaux d'alcools : (—) en présence d'éthanol, (—) en présence d'isopropanol

Nous constatons que dans les deux cas (isopropanol et éthanol), le spectre de l'électron hydraté obtenu dans l'UV est quasiment le même, alors que nous avons utilisé deux intercepteurs de OH^\bullet différents, ce qui donne lieu à des spectres de radicaux de forme différente. Dans la région allant de 260 nm à 310 nm, le spectre varie peu avec une valeur du coefficient aux alentours de $1000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. À cause de la limite de notre détection, le spectre enregistré s'arrête à 285 nm.

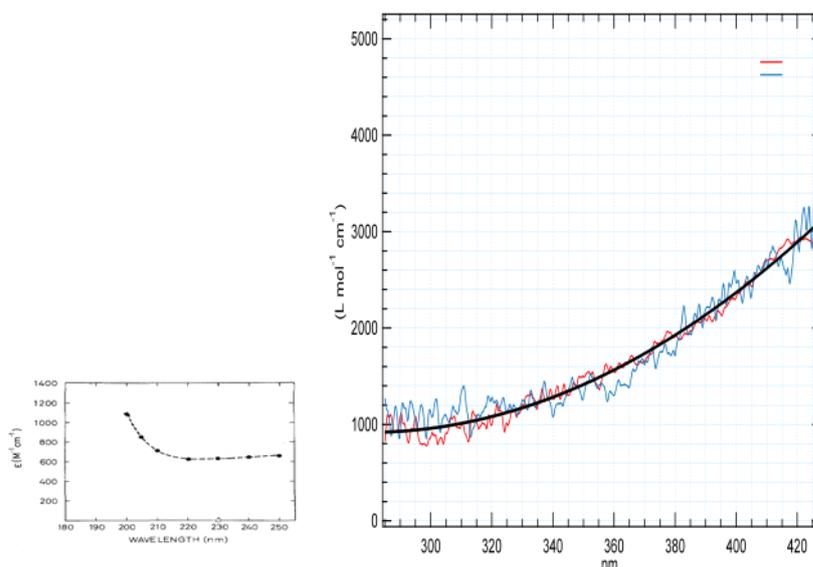


Fig. II-59 : Comparaison entre le spectre de e_{aq}^- que nous avons déterminé dans l'UV et celui de Nielsen⁽²⁸⁾ à gauche.

Nous remarquons sur le Figure II-59 que le prolongement du spectre de e^-_{aq} à des longueurs d'onde inférieure à 285 nm pourrait très bien rejoindre celui enregistré par Nielsen ⁽²⁸⁾ dont le système de détection ne permet pas d'aller au-delà de 250 nm. Ceci montre le parfait accord entre les deux spectres notamment les valeurs du coefficient d'extinction molaire.

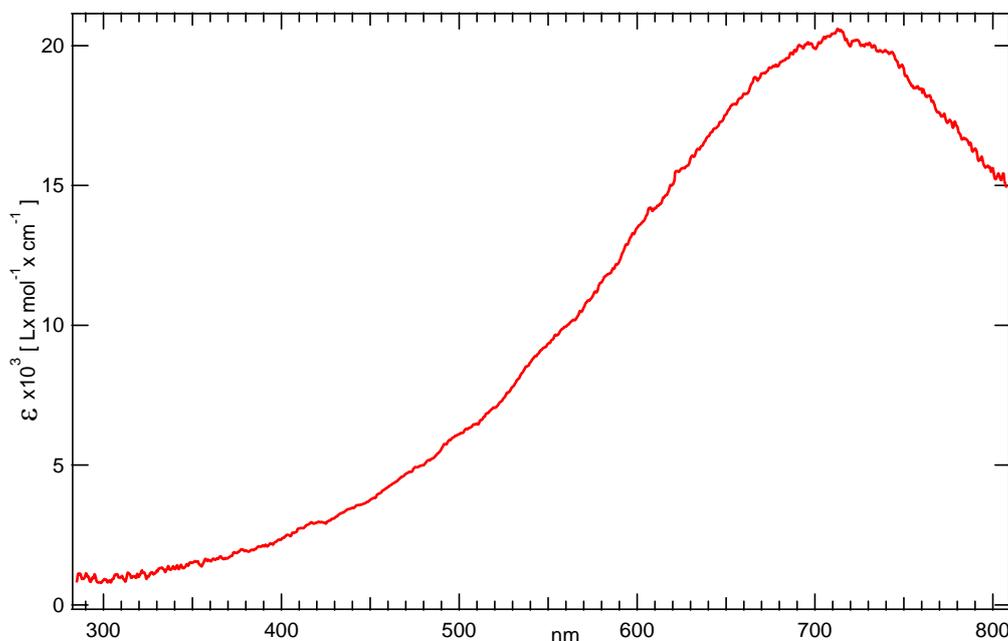


Fig. II-60 : Spectre de l'électron hydraté, enregistré entre 285 nm et 800 nm

F. Spectres d'absorption des électrons solvatés dans les alcools simples.

1. Dans l'éthanol pur :

L'éthanol est un solvant qui offre par ses caractéristiques physico-chimiques, la possibilité de faire des comparaisons utiles avec l'eau. D'autre part, il peut être utilisé comme solvant pour étudier la radiolyse de solutés non soluble dans l'eau.

Comme pour l'électron hydraté, plusieurs valeurs pour le coefficient de l'électron solvaté dans l'éthanol sont citées dans la littérature. Ces valeurs sont comprises entre $9400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ et $15000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. En effet, la plus grande valeur est donnée par Dorfman ⁽⁵⁴⁾ ⁽⁹²⁾, en utilisant le biphényle comme capteur d'électrons. A partir de la dose, Freeman calcule dans l'éthanol la valeur $G\epsilon = 15600 (e^-_{aq}/100\text{eV}) \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ et prend pour valeur du rendement de e^-_{solv} à 100 ns $G(e^-_{aq}) = 1,5 (e^-_{aq}/100\text{eV})$ ce qui conduit à un coefficient de $10400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Nous

retrouvons aussi dans la littérature ⁽¹¹⁹⁾ ⁽¹²⁰⁾ la valeur du coefficient de 9400 ± 400 L mol⁻¹ cm⁻¹. Cette valeur est plus proche que celle citée par Jay-Gerin ⁽¹²¹⁾ qui est de 9900 L mol⁻¹ cm⁻¹ alors que Kenney-Wallace, par une méthode indirecte ⁽⁹⁴⁾ mesure la même valeur de 9400 L mol⁻¹ cm⁻¹.

Toutes ces valeurs du coefficient de e^-_{solv} sont calculées à partir de la dose déposée dans l'éthanol qui permet d'évaluer le produit G_e et c'est la connaissance du rendement de l'électron solvaté qui permet finalement d'accéder au coefficient d'extinction. C'est sans aucun doute la difficulté à déterminer avec précision ce rendement radiolytique qui entraîne cette disparité dans les valeurs du coefficient d'absorption.

Pour s'affranchir de ces deux paramètres, nous avons utilisé à nouveau la méthode des points isobestiques déjà employée pour l'électron hydraté. Là encore nous avons choisi d'utiliser le méthylviologène comme capteur d'électrons solvatés dans l'éthanol.

a) Partie expérimentale

1) Détermination de la constante de vitesse de la réaction de l'électron solvaté dans l'éthanol avec le méthylviologène.

Dans un premier temps, nous avons commencé par mesurer la constante de vitesse de la réaction R.II-10 qui n'est pas donnée dans la littérature. Les expériences sont effectuées avec l'accélérateur FEBETRON 706. Plusieurs concentrations en méthylviologène ont été étudiées. Pour chacune d'elle nous avons enregistré à la fois la formation de $MV^{+•}$ à 397 nm et le déclin de l'électron solvaté à 450 nm, longueur d'onde où la contribution de $MV^{+•}$ est la plus faible sans être toutefois nulle. Afin d'avoir le déclin de e^-_{solv} seul, le signal enregistré à 397 nm est normalisé avec l'absorbance à temps long à 450 nm, puis soustrait du déclin expérimental enregistré à 450 nm (Figure II-61). Le signal ainsi obtenu représente le déclin de l'électron solvaté seul.

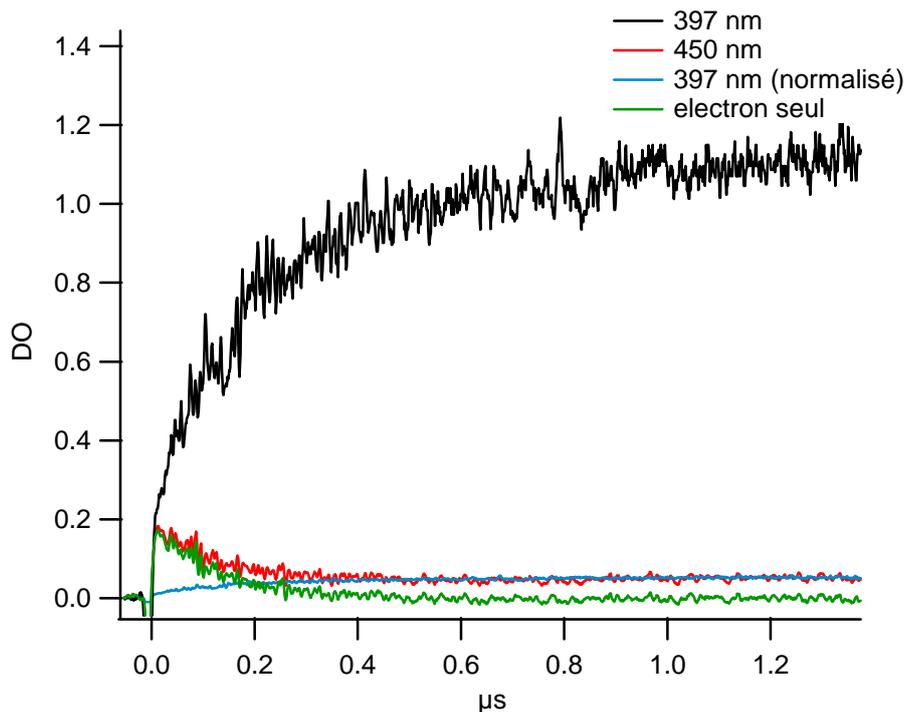


Fig. II-61 : Déclin de e_{aq}^- à 450 nm après soustraction de la composante de MV^{2+} (courbe verte)

Cette opération est répétée pour les différentes concentrations en MV^{2+} : $8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ et $8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Les valeurs de k_{obs} en fonction de la concentration sont portées sur la Figure II-60, la constante de vitesse de réaction est déterminée à partir de la pente de la droite.

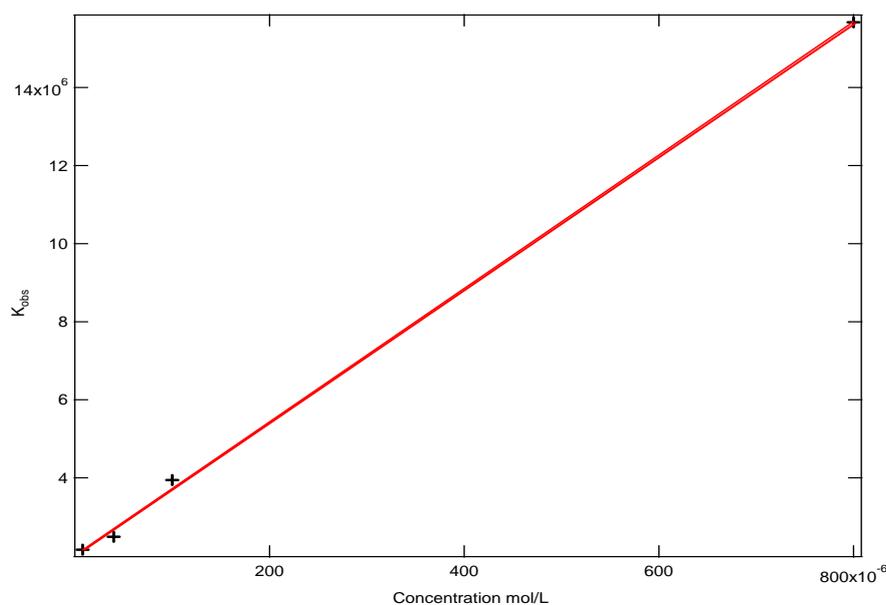


Fig. II-62 : Détermination de la constante de vitesse de la réaction R.II-10

La constante de vitesse de réaction de e^-_{solv} et MV^{2+} dans l'éthanol est estimée à :

$$k = (1,7 \pm 0,2) \times 10^{10} \text{ mol} \times \text{L}^{-1} \times \text{s}^{-1}$$

La constante de vitesse de la réaction R.II-10 dans l'éthanol est donc légèrement plus faible que celle dans l'eau, qui est $8 \times 10^{10} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

2) Détermination des points isobestiques :

Après avoir déterminé la vitesse de réaction de e^-_{solv} et le MV^{2+} dans l'éthanol, on se propose d'observer cette réaction au moyen de la détection par streak-camera avec une concentration en méthylviologène de $[MV^{2+}] = 8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dans de l'éthanol bidistillé. A partir de la constante de vitesse, nous pouvons estimer que le temps de demi-vie de la réaction sera de $(\text{Ln } 2 / (1,7 \times 10^{10} \times 8 \times 10^{-4})) = 50 \text{ ns}$. Les images de streak-camera sont donc enregistrées entre 300 nm et 650 nm sur une échelle totale de 100 ns (Figure II-63).

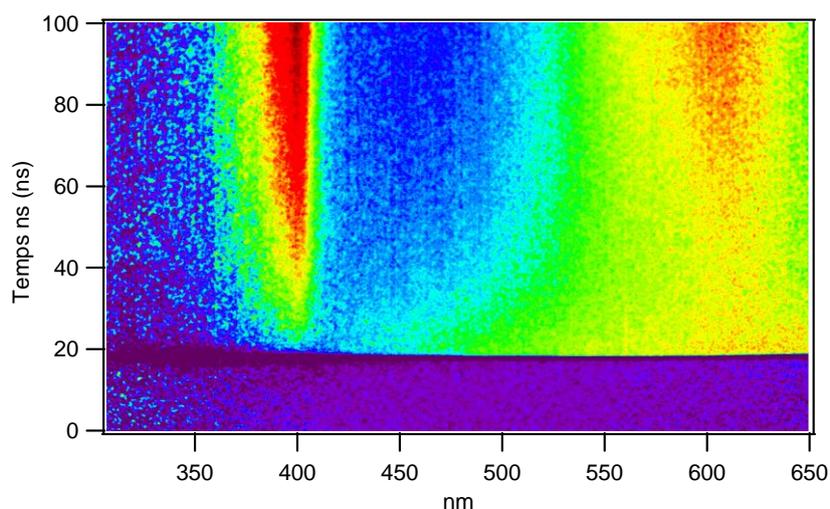


Fig. II-63 : Densité optique en fonction du temps et de la longueur d'onde dans l'éthanol en présence de $8 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1}$ de MV^{2+} .

Sur l'image de la Figure II-63, nous recherchons d'abord les points isobestiques en prenant des profils spectraux à différents temps de la réaction. Ils sont portés sur la Figure II-64 entre 2 ns et 70 ns. Malgré un rapport signal/bruit de ces spectres, on peut déjà suspecter l'existence de plusieurs points isobestiques (P1, P2, P3).

Électron solvaté : Évolution temporelle du rendement radiolytique et coefficient d'extinction optique

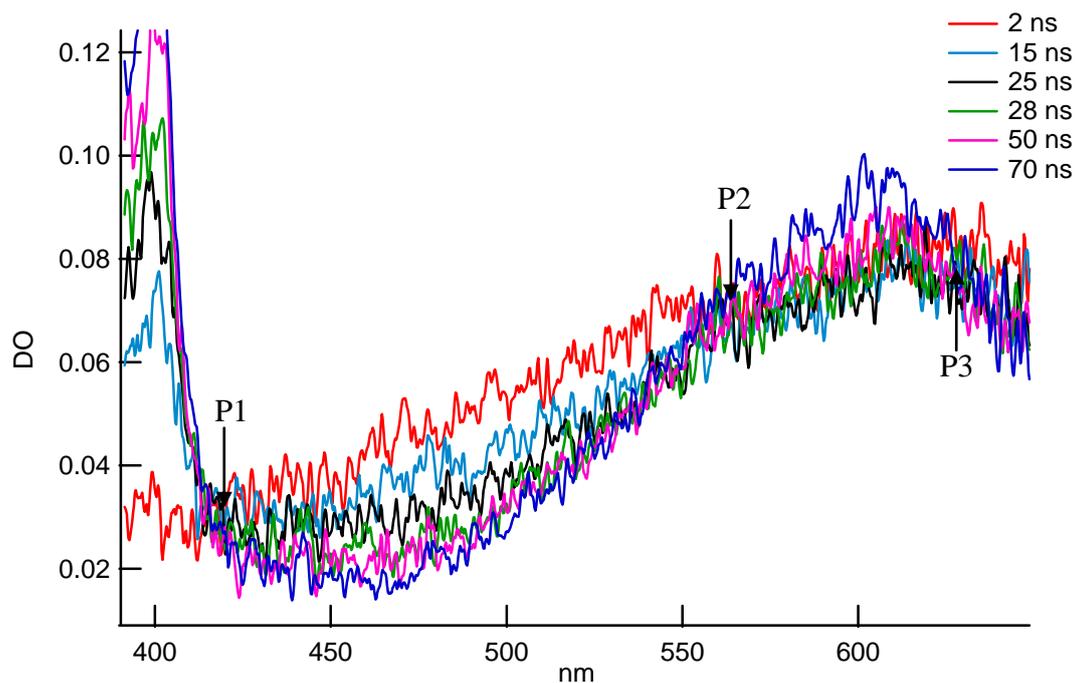


Fig.II-64: Spectres pris à différents temps de la réaction montrant l'existence de plusieurs points isobestiques.

L'identification de ces points isobestiques est plus aisée à partir des profils cinétiques comme le montre la Figure II-65

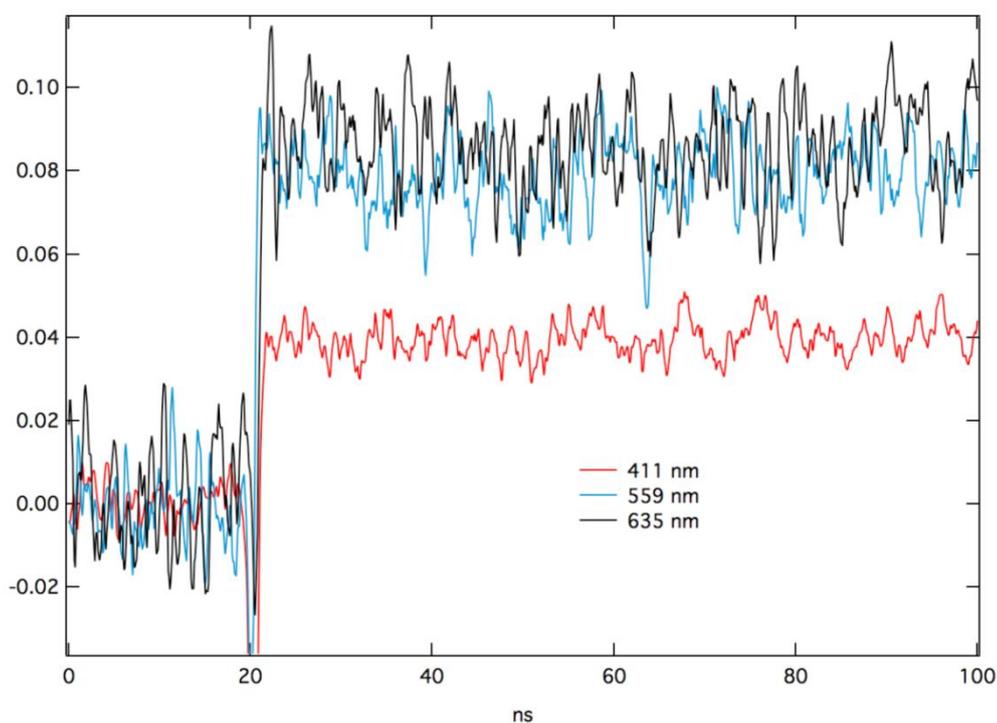


Fig.II-65: Signaux cinétiques à 411, 559 et 635 nm dans l'éthanol en présence de $8 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1}$ de MV^{2+} : (— 411 nm, — 559 nm, — 635 nm)

Un second enregistrement effectué sur une échelle de 500 ns sur la même solution et dans les mêmes conditions, permet d'observer sur les cinétiques prises aux différents points isobestiques qu'après les 50 premières nanosecondes où la densité optique est effectivement bien constante, il existe une formation supplémentaire du radical MV^{+} bien identifiable par l'augmentation de l'absorbance de son spectre (Figure II-66).

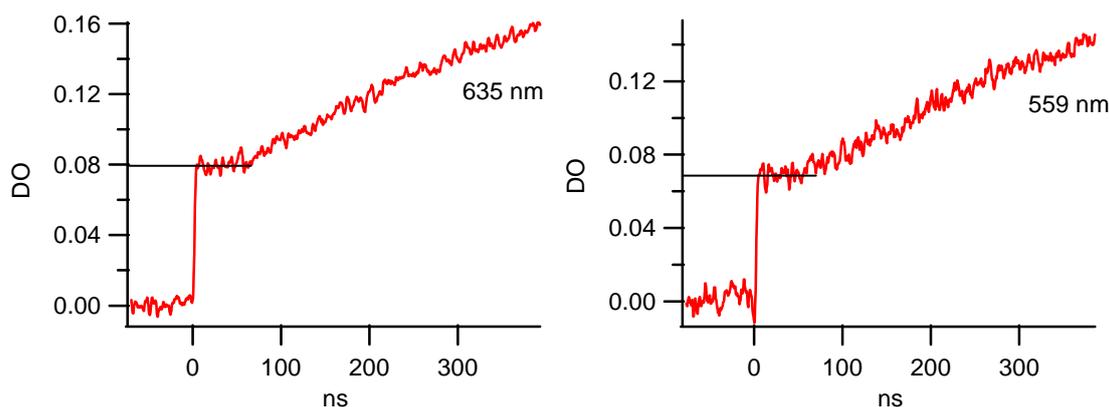


Fig.II-66: Signaux sur 400 ns pris aux points isobestiques 635 nm et 559 nm

Cette formation supplémentaire que nous n'avons pas observée dans l'eau est probablement due à la réduction du MV^{2+} par des espèces formées lors la radiolyse de l'éthanol. Afin de comprendre ce mécanisme et de connaître son influence éventuelle sur l'observation des points isobestiques, nous avons cherché à proposer un mécanisme chimique que nous avons testé en effectuant des simulations cinétiques.

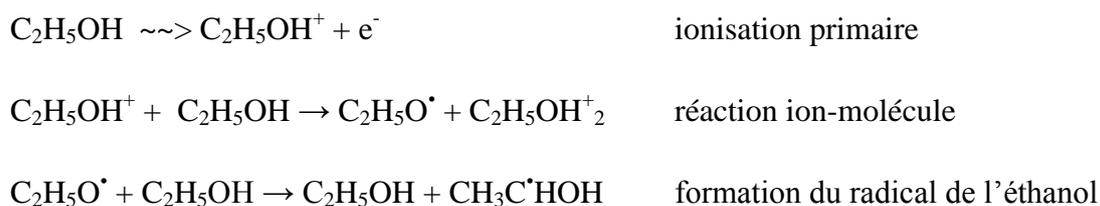
b) Simulation du mécanisme chimique

Le mécanisme de la radiolyse de l'éthanol a été décrit et détaillé par Freeman ⁽¹²²⁾. Nous nous sommes donc inspirés de ce mécanisme en y incluant les réactions du méthylviologène avec les espèces réductrices produites par la radiolyse.

Pour écrire ce mécanisme, nous avons tenu compte de plusieurs faits pour traduire la réduction supplémentaire de MV^{2+} autre que celle par les électrons solvatés dans l'éthanol. Meisel *et al.* ⁽¹¹⁴⁾ ont montré que dans l'eau le radical issu de la capture des OH^{\bullet} par de l'isopropanol réduit MV^{2+} pour donner MV^{+} avec une constante de vitesse de $3,5 \times 10^{-9} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ il existe un radical similaire formé dans la radiolyse de l'éthanol. De plus, le fait que nous observons trois points isobestiques pendant au moins 40 ns semble indiquer que la réduction supplémentaire de MV^{2+} en MV^{+}

intervient peu pendant ce laps de temps pour prendre place ultérieurement. La réaction ne semble donc pas avoir lieu avec une espèce primaire de la radiolyse de l'éthanol. Or d'après les travaux antérieurs de Freeman ⁽¹²²⁾ et de Fletcher ^{(123) (124)}, le radical réducteur de l'alcool est formé par réaction de l'alcool avec un premier radical $C_2H_5O^\bullet$ issu lui-même de la réaction ion-molécule entre le cation primaire de l'alcool et les molécules d'alcool.

Le mécanisme de formation du radical de l'éthanol est donc le suivant :



Si la réaction ion-molécule est extrêmement rapide voire instantanée, en revanche celle du radical $C_2H_5O^\bullet$ avec l'alcool est donnée dans la littérature pour avoir une constante de vitesse comprise entre 4×10^4 et $10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ⁽¹²⁴⁾.

Enfin, il existe dans la radiolyse de l'éthanol des espèces qui pourraient présenter un caractère réducteur pour le méthylviologène. Ce sont l'anion CH_3CHO^- , celui d'addition CH_3CHOH^- et le dimer du radical soit $(CH_3C^\bullet HOH)_2$. Dans un premier temps nous avons écrit un schéma réactionnel général incluant toutes les réactions dans lesquelles sont impliquées ces différentes espèces ainsi que l'acétaldehyde CH_3CHO qui se forme aussi dans la dimérisation du radical de l'alcool (voir ci-après). Ce mécanisme est donné dans le tableau suivant qui regroupe les différentes réactions avec leurs constantes de vitesse prises de la littérature, mesurées dans ce travail ou estimées.

Tableau II-7: Mécanisme de réactions dans la radiolyse de l'éthanol en présence du Méthylviologène.

	Réaction	k (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	Réf
1	$C_2H_5OH \rightsquigarrow C_2H_5OH^+ + e^-$		
2	$e^- \rightarrow e^-_{solv}$		
3	$C_2H_5OH^+ + C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5O^+ + C_2H_5OH_2^+$		Freeman
4	$e^-_{solv} + C_2H_5OH_2^+ \rightarrow H + C_2H_5OH$	2×10^{10}	(123)
5	$e^-_{solv} + C_2H_5OH \rightarrow H + CH_3CHOH^-$	7×10^3	(125)
6	$e^-_{solv} + e^-_{solv} \rightarrow H_2 + CH_3CHOH^-$	5×10^9	(123), (125)
7	$e^-_{solv} + CH_3CHO \rightarrow CH_3CHO^-$	4×10^9	(123), (125)
8	$e^-_{solv} + MV^{+2} \rightarrow MV^{+}$	$1,7 \times 10^{10}$	Ce travail
9	$e^-_{solv} + MV^{+} \rightarrow MV^0$	$1,7 \times 10^{10}$	supposée
10	$C_2H_5O^+ + C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5OH + CH_3C^+HOH$	$4 \times 10^4 < k < 10^7$	(124)
11	$CH_3CHOH^- + C_2H_5OH_2^+ \rightarrow 2 C_2H_5OH$	7×10^{10}	(123)
12	$H + C_2H_5OH \rightarrow H_2 + CH_3C^+HOH$	2×10^7	(123), (126)
13	$2 CH_3C^+HOH \rightarrow C_2H_5OH + CH_3CHO$	$4,4 \times 10^8$	(123), (127), (124)
14	$2 CH_3C^+HOH \rightarrow (CH_3C^+HOH)_2$	$5,6 \times 10^8$	(123), (127)
15	$CH_3C^+HOH + MV^{+2} \rightarrow MV^{+} + CH_3C^+OH + H^+$	$2,7 \times 10^9$	Ce travail
16	$CH_3C^+HOH + MV^{+} \rightarrow MV^0 + CH_3C^+OH + H^+$		
17	$(CH_3C^+HOH)_2 + 2 MV^{+2} \rightarrow 2 MV^{+} + 2 CH_3C^+OH + 2 H^+$	$2,5 \times 10^9$	supposée
18	$CH_3CHO^- + C_2H_5OH_2^+ \rightarrow CH_3C^+HOH + C_2H_5OH$	1×10^{10}	(128)
19	$CH_3CHO + C_2H_5OH_2^+ \rightarrow CH_3CH(OC_2H_5)_2$	1,6	(129)
20	$CH_3CHOH^- + MV^{+2} \rightarrow MV^{+}$	$3,5 \times 10^9$	Supposée
21	$CH_3CHO^- + MV^{+2} \rightarrow MV^{+}$	$3,5 \times 10^9$	Supposée

Afin de simuler cet ensemble de réactions, nous avons besoin des concentrations initiales de C_2H_5OH soit 17 mol L^{-1} de MV^{2+} soit $8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ mais aussi celle de e^-_{solv} , $C_2H_5OH_2^+$, $C_2H_5O^+$.

En ce qui concerne e^-_{solv} nous avons considéré le point isobestique à 635 nm où la densité optique est de 0,078 et nous savons que $\epsilon_{e^-_{aq}} = \epsilon_{MV^{+}} = 10700 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, nous calculons donc $[e^-_{aq}] = 7,25 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Compte tenu de la dose (30,5Gy), une telle concentration correspond à un rendement radiolytique de 2,3 (esp/100 eV), valeur qui correspond à un temps de 10-20 ns dans la courbe du déclin de l'électron que nous avons mesuré (Figure II-31).

Pour calculer la concentration du radical $C_2H_5O^\bullet$, nous avons supposé que la quantité de MV^{2+} supplémentaire formée correspond à la capture de la totalité des radicaux de l'éthanol provenant de la réaction 10. Nous avons négligé ceux issus de la réaction 12, considérant que la production des H par les réactions 4 et 5 est négligeable lorsqu'on est en présence de $8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de MV^{2+} . En prenant l'absorbance de MV^{2+} à son maximum, c'est-à-dire à $1,5 \mu\text{s}$ (Figure II-70) à 635 nm, nous pouvons calculer la quantité totale formée soit $0,28/10700 = 2,61 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. En déduisant de cette concentration, la quantité de MV^{2+} formée par capture des e^-_{solv} soit $2,6 \times 10^{-5} - 7,25 \times 10^{-6} = 1,88 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ qui est donc la concentration de MV^{2+} formée à partir de radicaux de l'éthanol. Considérant que ces radicaux sont produits par la réaction 10, on en déduit que la concentration initiale de radicaux $C_2H_5O^\bullet$ est aussi de $1,88 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Compte tenu de la dose (30,5 Gy), une telle concentration correspond à un rendement radiolytique élevé de 5,9 (esp/100 eV) traduisant l'efficacité de la réaction ion-molécule qui a lieu sans diffusion sur le solvant et où une grande partie des cations primaires $C_2H_5OH^+$ sont interceptés. Ce rendement est un peu inférieur à celui déterminé par Fletcher *et al.* en 1969⁽¹²³⁾. Ces auteurs ont trouvé un rendement de 6,5 (esp/100 eV) pour les radicaux de l'éthanol en mesurant le rendement du dimer (réaction 14) et celui de l'acétaldehyde (réaction 13).

Nous avons ensuite cherché à déterminer la constante de vitesse de la réaction de réduction supplémentaire de MV^{2+} par les radicaux de l'éthanol (réaction 15). Pour cela nous avons enregistré la croissance supplémentaire de MV^{2+} en travaillant à une échelle de 2 us. Le profil à 559 nm est montré dans la Figure II-67.

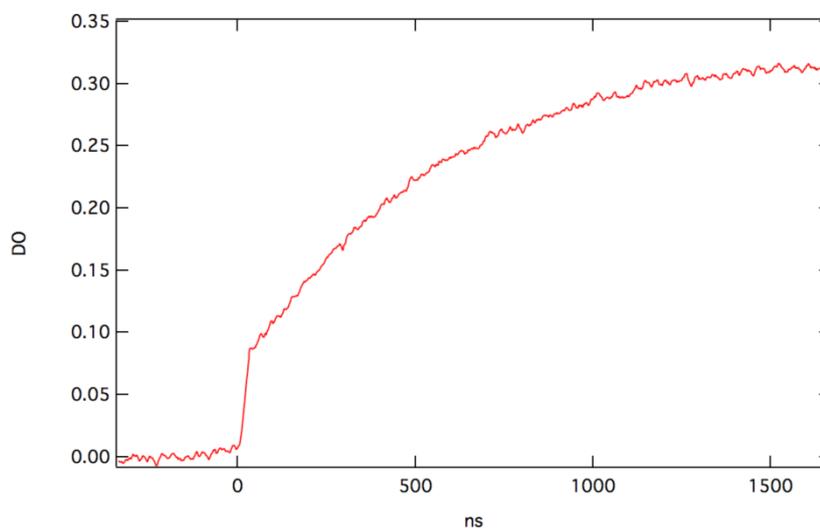


Fig.II-67: Evolution de l'absorbance à 559 nm

L'ensemble des réactions montre que les deux voies de réductions de MV^{2+} par e^-_{solv} et par les radicaux sont indépendantes. Nous avons donc effectué une première simulation en négligeant les réactions de réduction de MV^{2+} autres que celles due aux e^-_{solv} .

De cette façon et avec les données de conditions initiales et de constantes de vitesse mentionnées ci-dessus, les concentrations de e^-_{solv} et $MV^{+•}$ en fonction du temps ont été calculées au moyen du logiciel COPASI et portées dans la Figure II-68.

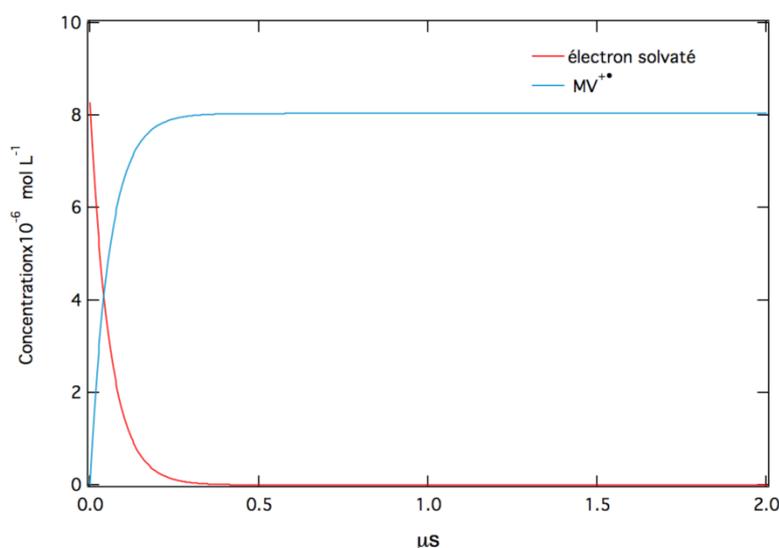


Fig.II-68: Evolution de la concentration de e^-_{solv} et de $MV^{+•}$ en fonctions du temps

Ce calcul montre que la formation de $MV^{+•}$ due aux électrons solvatés est achevée en moins de 500 ns. En conséquence, sur le signal de la Figure II-66 la croissance au-delà de 500 ns est uniquement due à la réduction supplémentaire de MV^{2+} par les radicaux de l'éthanol qui se superpose à l'absorption stable des $MV^{+•}$ provenant des électrons solvatés. On peut donc effectuer un test de croissance de pseudo-premier ordre sur le signal à 589 nm au-delà de 500 ns. On obtient une dépendance linéaire du logarithme de l'absorbance en fonction du temps comme le montre la Figure Figure II-69 :

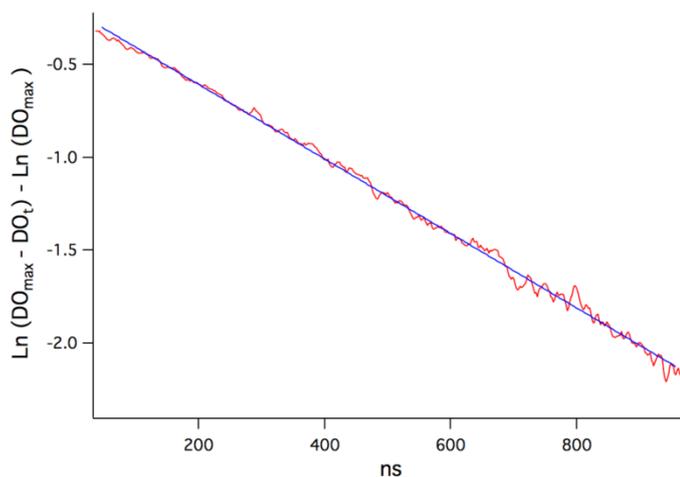


Fig.II-69: Test de croissance de pseudo-premier ordre sur le signal à 559 nm

La pente de la droite donne la valeur de la constante de vitesse observée soit $2,01 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Compte tenu de la concentration en MV^{2+} de $8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ nous pouvons avoir une première estimation de la constante de vitesse de la réaction 15 de $2,5 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. En toute rigueur, il faudrait refaire d'autres expériences avec deux autres concentrations en MV^+ . Cette valeur est un peu plus faible que celle donnée par Meisel *et al.* ⁽¹¹⁴⁾ de $3,5 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ mais pour la réaction de MV^{2+} avec le radical de l'isopropanol $(\text{CH}_3)_2\text{C}^\bullet\text{O}$ dans l'eau.

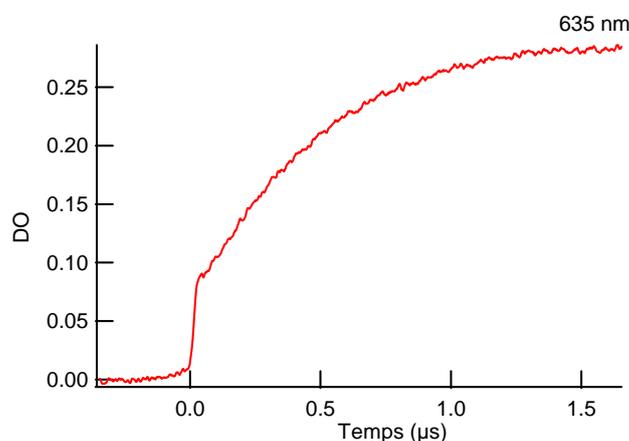


Fig.II-70: Signal pris à 635 nm

Nous avons ensuite procédé à la simulation globale de l'ensemble des réactions avec les données du Tableau II-7. Comme on pouvait s'y attendre au vu des concentrations mises en jeu, les résultats ont montré rapidement qu'un certain nombre de réactions étaient négligeables dans le mécanisme général proposé du fait de la présence du méthylviologène qui capte les électrons solvatés et les radicaux de

l'éthanol. La Figure II-71 montre les variations des concentrations des différentes espèces produites. Un certain nombre d'entre elles demeurent négligeables car inférieures à $7 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

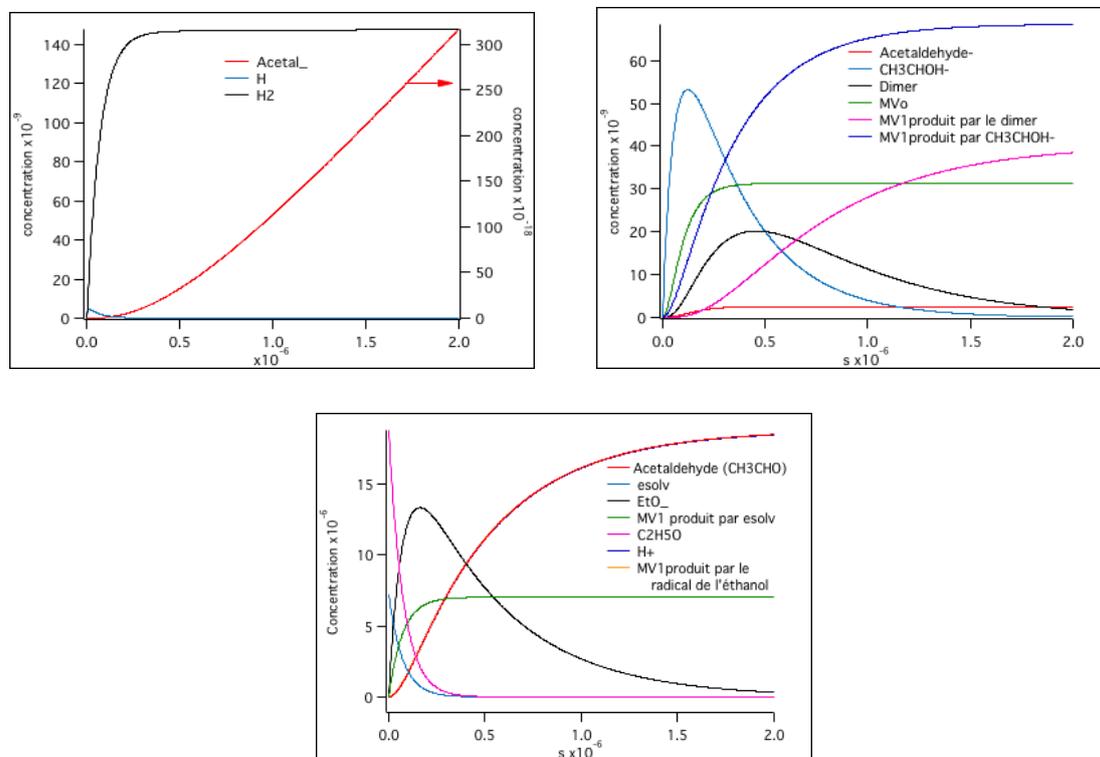


Fig.II-71: Simulation de l'évolution de la concentration des diverses espèces en jeu dans la radiolyse de l'éthanol en présence de méthylviologène

Les réactions que l'on peut négliger sont d'une part celles entre espèces radiolytiques : réactions 4, 5, 6, 7, 11, 12, 13, 14, 18, 19 et d'autre part celles impliquant le méthylviologène et $MV^{+•}$: réactions 9, 16, 17, 20, 21.

On peut donc écrire un mécanisme simplifié :

Tableau II-7b: Mécanisme simplifié de réactions dans la radiolyse de l'éthanol en présence du méthylviologène

	Réaction	k (L mol ⁻¹ s ⁻¹)
1	$C_2H_5OH \rightsquigarrow C_2H_5OH^+ + e^-$	
2	$e^- \rightarrow e^-_{solv}$	
3	$C_2H_5OH^+ + C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5O^+ + C_2H_5OH_2^+$	
8	$e^-_{solv} + MV^{+2} \rightarrow MV^{+•}$	$1,7 \times 10^{10}$
10	$C_2H_5O^+ + C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5OH + CH_3C^+HOH$	$4 \times 10^4 < k < 10^7$
15	$CH_3C^+HOH + MV^{+2} \rightarrow MV^{+•} + CH_3C^+HO + H^+$	$2,5 \times 10^9$

Avec les conditions initiales suivantes :

$$[\text{Ethanol}]_0 = 17 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{MV}^{2+}]_0 = 8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$e^-_{\text{solv}} = 7,25 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\bullet = 1,88 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

On peut alors calculer l'évolution des concentrations des diverses espèces impliquées dans ce mécanisme. Il reste une seule incertitude sur la constante de vitesse de la réaction 10 que nous allons ajuster pour coller au mieux avec signaux expérimentaux.

Pour ce faire nous avons effectué l'ajustement de la croissance de $\text{MV}^{+\bullet}$ au moyen du programme « Global Fit » du logiciel IGOR qui procède par itérations successives à partir d'un jeu de paramètres donné par l'utilisateur.

Nous considérons les trois réactions suivantes : la première est celle au cours de laquelle le MV^{2+} est réduit par les électrons solvatés, la seconde est celle où est produit le radical $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}^\bullet$ et la troisième celle où ce radical réduit le MV^{2+} .



Les deux réactions (10) et (15) constituent un mécanisme à deux réactions successives où les équations des vitesses s'écrivent :

$$-\frac{d\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\bullet}{dt} = k_{10}[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\bullet][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] \quad \text{Eq.II-10}$$

$$-\frac{d\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}^\bullet}{dt} = k_{10}[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\bullet][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] - k_{15}[\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}^\bullet][\text{MV}^{2+}] \quad \text{Eq.II-11}$$

$$-\frac{d\text{MV}^{2+}}{dt} = k_{15}[\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}^\bullet][\text{MV}^{2+}] \quad \text{Eq.II-12}$$

Considérant que les concentrations de l'éthanol et de MV^{2+} sont en excès et qu'elles varient peu au cours de la réaction on peut écrire les équations ci-dessus en remplaçant :

$$k_{15}[MV^{2+}]_0 \text{ par } k_{15} \quad \text{et} \quad k_{10}[C_2H_5OH]_0 \text{ par } k_{10}$$

La résolution de ce type de trois équations est bien connue ^{(130) (131)} et dans le cas qui nous intéresse, la formation de MV^{+} par la réaction 2 s'écrit :

$$[MV^{+}]_t = [C_2H_5O^*]_{t=0} \left[1 + \frac{k'_{10} x e^{-k_{15}t} - k'_{2x} e^{-k_{10}t}}{k'_{15} - k'_{10}} \right] \quad \text{Eq.II-13}$$

Dans les signaux que nous enregistrons, nous mesurons l'absorbance cumulée de MV^{+} produit par les réactions (8) et (15) et de l'électron solvaté qui décline par la réaction (8). A l'équation ci-dessus, nous devons donc ajouter le déclin de e^-_{solv} et la formation de MV^{+} par la réaction 0 soit :

$$[e^-_{solv}]_t = [e^-_{solv}]_0 e^{-(k_8[MV^{2+}]_0 t)} \quad \text{et} \quad [MV^{+}]_t = [e^-_{solv}]_0 (1 + e^{-(k_8[MV^{2+}]_0 t)})$$

Pour obtenir l'absorbance, nous devons additionner ces concentrations en les multipliant chacune par leur coefficient d'absorption respectif, ce qui donne l'équation suivante de l'absorbance en fonction du temps :

$$DO_t = \varepsilon_{MV^{+}} [C_2H_5O^*]_{t=0} \left[1 + \frac{k_{10}[C_2H_5OH]_0 x e^{-k_{15}[MV^{2+}]_0 t} - k_{15} [MV^{2+}]_0 e^{-k_{10}[C_2H_5OH]_0 t}}{k_{15}[MV^{2+}]_0 - k_{10}[C_2H_5OH]_0} \right] + \varepsilon_{MV^{+}} [e^-_{solv}]_0 (1 + e^{-(k_8[MV^{2+}]_0 t)}) + \varepsilon_{e^-_{solv}} [e^-_{solv}]_0 e^{-(k_8[MV^{2+}]_0 t)} \quad \text{Eq.II-14}$$

Nous avons ensuite effectué l'ajustement du signal expérimental à 559 nm au moyen du logiciel IGOR par la méthode des moindres carrés. Les paramètres fixés sont ceux du Tableau II-7b. Nous laissons comme paramètres d'ajustement les constantes de vitesse des réactions 10 et 15 ainsi que le coefficient de e^-_{solv} à 559 nm. Celui bien connu de MV^{+} à 559 nm est pris égal et fixé à $9500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Le meilleur ajustement est montré dans la Figure II-72. Il est obtenu pour $k_{10} = 7,1 \pm 0,1 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{15} = 2,5 \pm 0,05 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $\varepsilon_{e^-_{solv}, 559 \text{ nm}} = 9500 \pm 100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

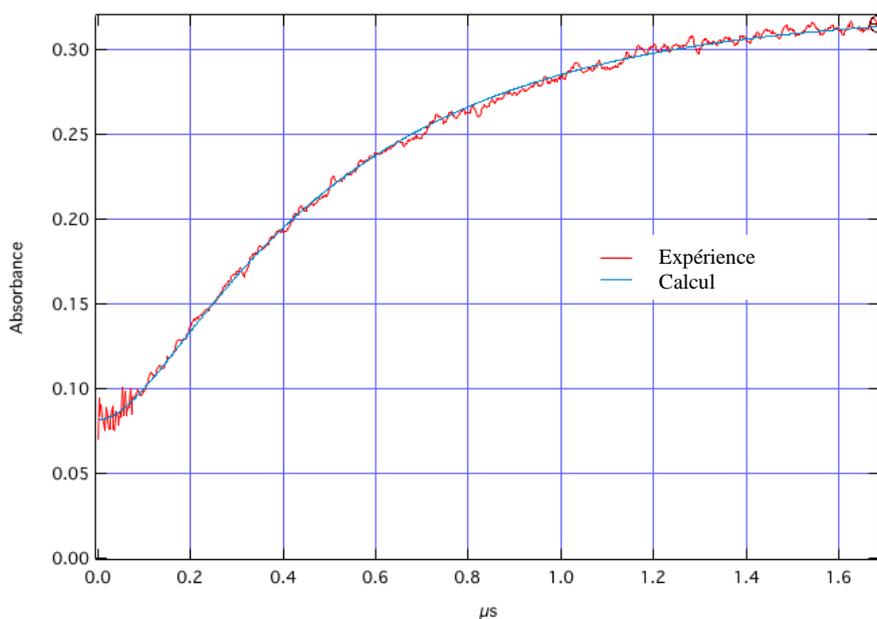


Fig.II-72: Ajustement du signal expérimental à 559 nm par l'équation Eq.II-14.

La valeur de k_{15} est très proche de celle que nous avons déterminée par un traitement de premier ordre de la croissance du signal expérimental à temps long et la valeur obtenue pour le coefficient d'extinction molaire de e^-_{solv} identique à celui de MV^+ à 559 nm confirme bien la présence d'un point isobestique à cette longueur d'onde.

Les mêmes paramètres, hormis le coefficient d'extinction de l'électron qui était laissé variable, ont été utilisés pour ajuster le signal expérimental à 470 nm, longueur d'onde où la contribution de MV^{++} est la plus faible ($\epsilon_{MV^{++}, 470 \text{ nm}} = 1100 \pm 100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Le résultat de l'ajustement (Figure II-73) donne alors $\epsilon_{e^-_{solv}, 470 \text{ nm}} = 7000 \pm 100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Nous confronterons cette valeur avec celle du spectre de e^-_{solv} dans l'éthanol lorsque nous aurons terminé l'étalonnage du spectre en coefficient d'extinction.

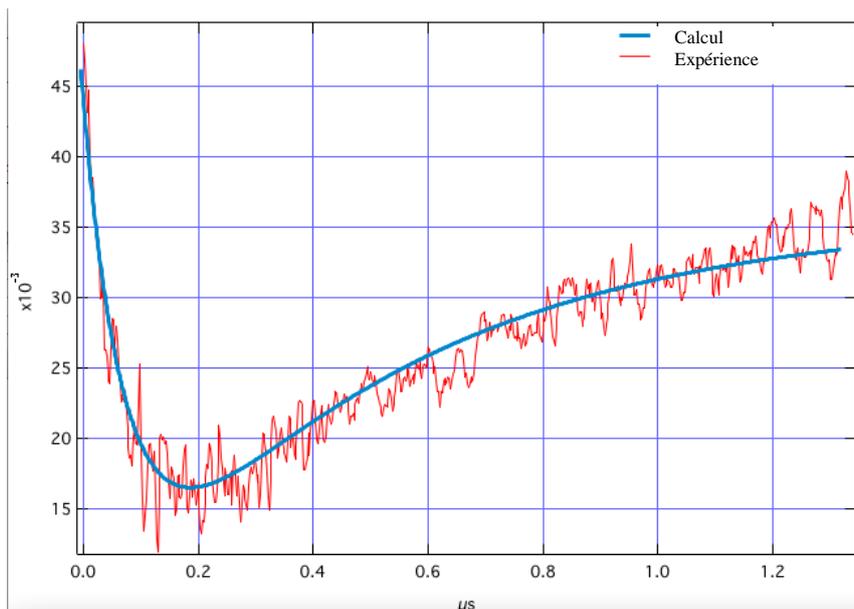


Fig.II-73: Ajustement du signal expérimental à 470 nm par l'équation Eq.II-14.

Au moyen du logiciel COPASI et des paramètres obtenus, nous pouvons obtenir les variations de la concentration en fonction du temps pour chacune des espèces. Sur la Figure II-74 nous avons porté les variations de la concentration de e^-_{solv} , de $MV^{+\bullet}$ formé par les électrons solvatés et de $MV_r^{+\bullet}$ formé par le radical $CH_3C^{\bullet}HOH$. Nous remarquons que sur les 40 premières nanosecondes, le $MV^{+\bullet}$ est majoritairement formé par les électrons solvatés, puisque le radical $CH_3C^{\bullet}HOH$ n'est encore qu'en très faible quantité à cette échelle de temps. Après ce temps le MV^{2+} commence à être réduit par les radicaux de l'éthanol ce qui donne une formation supplémentaire sur le signal à 635 nm.

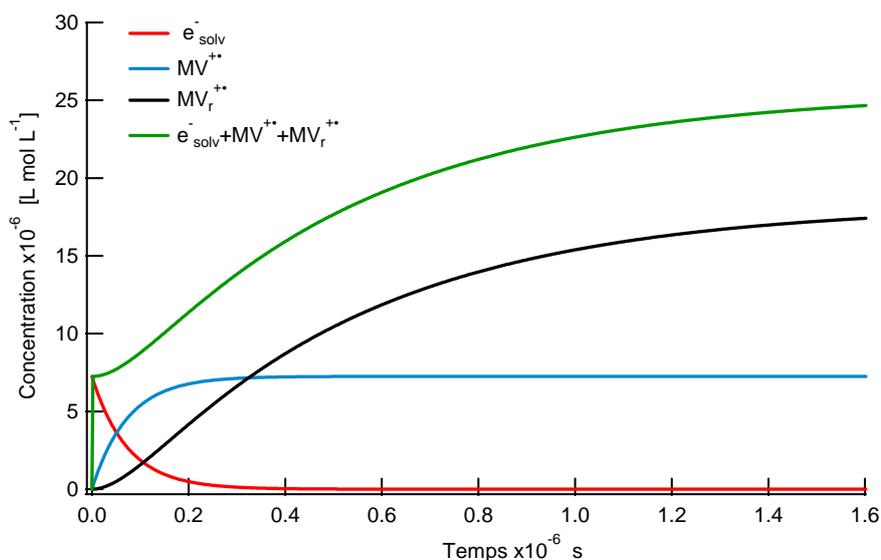
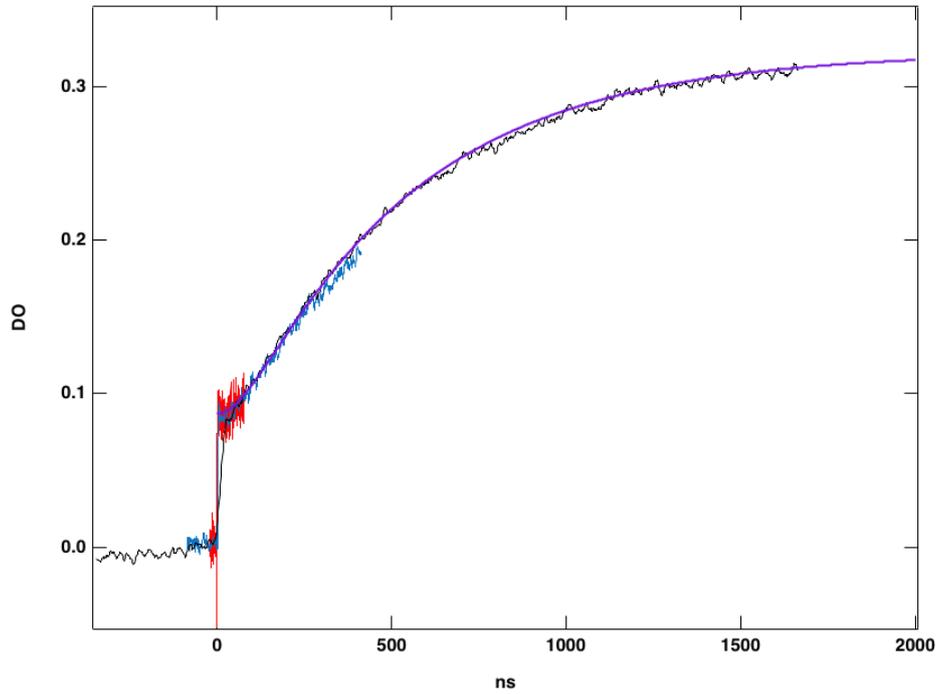


Fig.II-74: Variations calculées des concentrations de : e_{aq}^- , MV^{2+} et MV_r^{2+}

A partir de l'image expérimentale nous avons trouvé trois points isobestiques à 411, 635 et 559 nm. Nous avons donc cherché à vérifier ces points au moyen des calculs de variation de concentration effectués ci-dessus. Pour simuler les signaux expérimentaux (à 559 nm par exemple), il suffit de multiplier la variation de concentration de chaque espèce par son coefficient d'extinction à la longueur d'onde concernée. Pour chaque espèce, la variation de concentration devient alors la variation de l'absorbance et la somme de toutes les variations de d'absorbance doit correspondre à la variation expérimentale de l'absorbance. Ainsi à 559 nm, le coefficient d'extinction molaire de MV^{2+} est $\epsilon_{MV^{2+},559\text{nm}} = 9500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Afin de vérifier que nous avons bien un point isobestique à 559 nm, nous avons aussi multiplié la concentration de e_{solv}^- par le même coefficient d'extinction de $= 9500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. La courbe obtenue est comparée avec le signal expérimental à 559 nm qui est montré dans la Figure II-75. Il a été obtenu en procédant à trois enregistrements sur trois domaines de temps : l'un sur 100 ns, le suivant sur 500 ns et le dernier sur 2 μs . La Figure II-75 montre aussi qu'on obtient un excellent accord en utilisant comme valeur du coefficient d'extinction de e_{solv}^- la même que celle de MV^{2+} à 559 nm. L'accord est excellent aussi bien pendant les 40 premières nanosecondes (temps de la réaction entre MV^{2+} et e_{solv}^-) que sur la croissance MV^{2+} à temps longs.

a)



b)

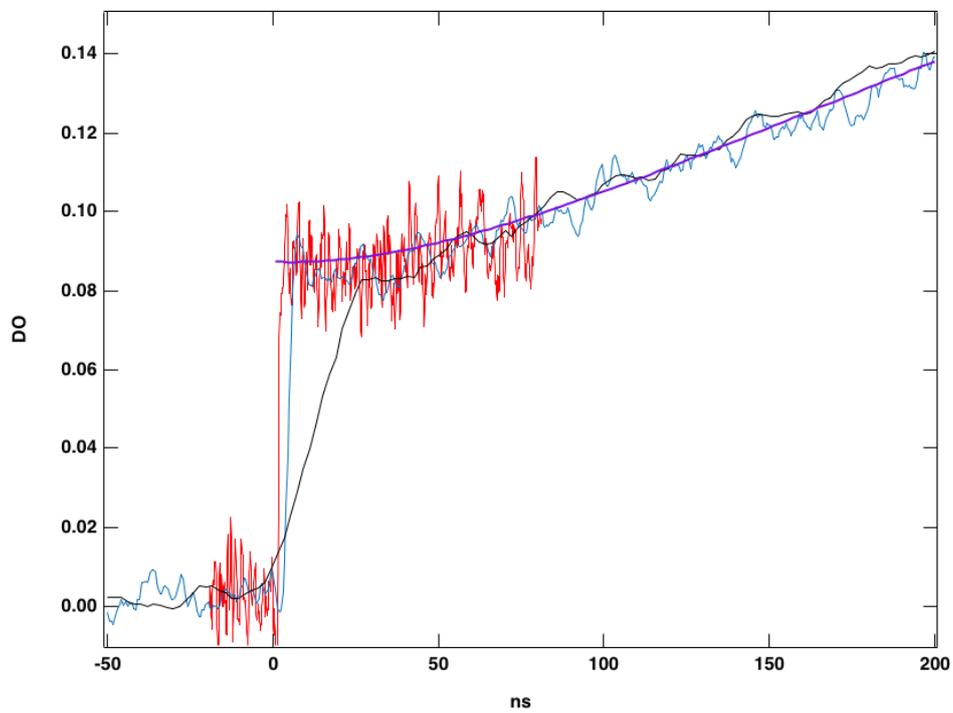


Fig.II-75: Comparaison entre le signal expérimental et le signal calculé au point isobestique à 559 nm.
a) : sur 2 μ s ; b) : agrandissement de la figure a) entre 0 et 200 ns

En utilisant le même coefficient pour e_{solv}^- et $MV^{+\bullet}$, nous avons retrouvé exactement le même signal, ce qui confirme que nous avons bien un point isobestique à 559 nm. Nous pouvons désormais calibrer le spectre de l'électron solvaté dans l'éthanol en coefficient d'extinction molaire, en utilisant le coefficient d'extinction molaire au point isobestique 635 nm. Pour cela, nous avons enregistré dans une autre expérience le spectre de e_{solv}^- dans de l'éthanol bi-distillé (Figure II-76) en absence de MV^{2+} . Le spectre enregistré entre 350 nm et 850 nm à 50 ns après l'impulsion d'électrons présente un maximum vers 690 nm.

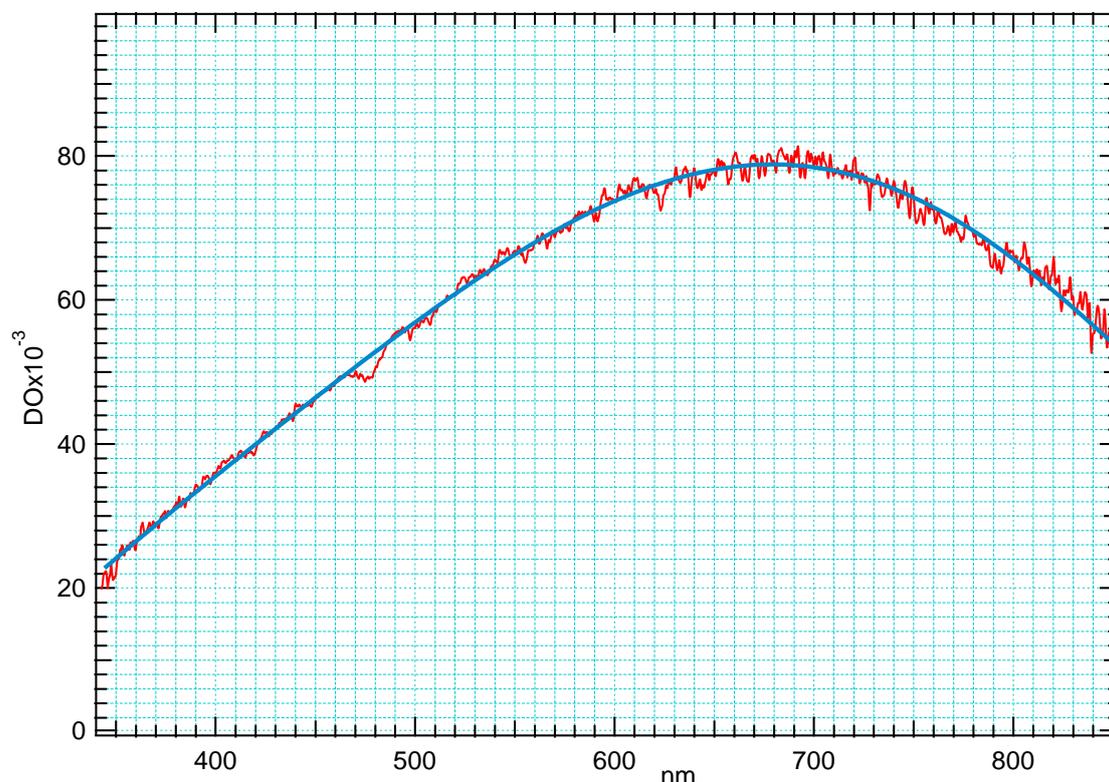


Fig.II-76: Spectre de e_{solv}^- enregistré à 50 ns dans l'éthanol

Nous avons donc étalonné le spectre de e_{solv}^- (Figure II-60) en coefficient d'extinction molaire à partir du point isobestique à 635 nm où nous avons $\varepsilon_{e_{\text{solv}}^-} = \varepsilon_{MV^{+\bullet}} = 10958 \pm 100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ comme valeur du coefficient d'extinction de $MV^{+\bullet}$. Nous avons ensuite superposé le spectre ainsi obtenu avec celui de $MV^{+\bullet}$ porté lui aussi en coefficient d'extinction molaire (Figure II-76). On constate alors que ces deux spectres se croisent à 559 nm et à 411 nm, c'est-à-dire que nous

retrouvons bien les deux autres points isobestiques qui étaient apparus dans les expériences en présence de méthylviologène.

A 470 nm le coefficient d'extinction est de $7100 \pm 100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, tout à fait en accord avec celui que nous avons obtenu par simulation de la cinétique à cette longueur d'onde (Figure II-73)

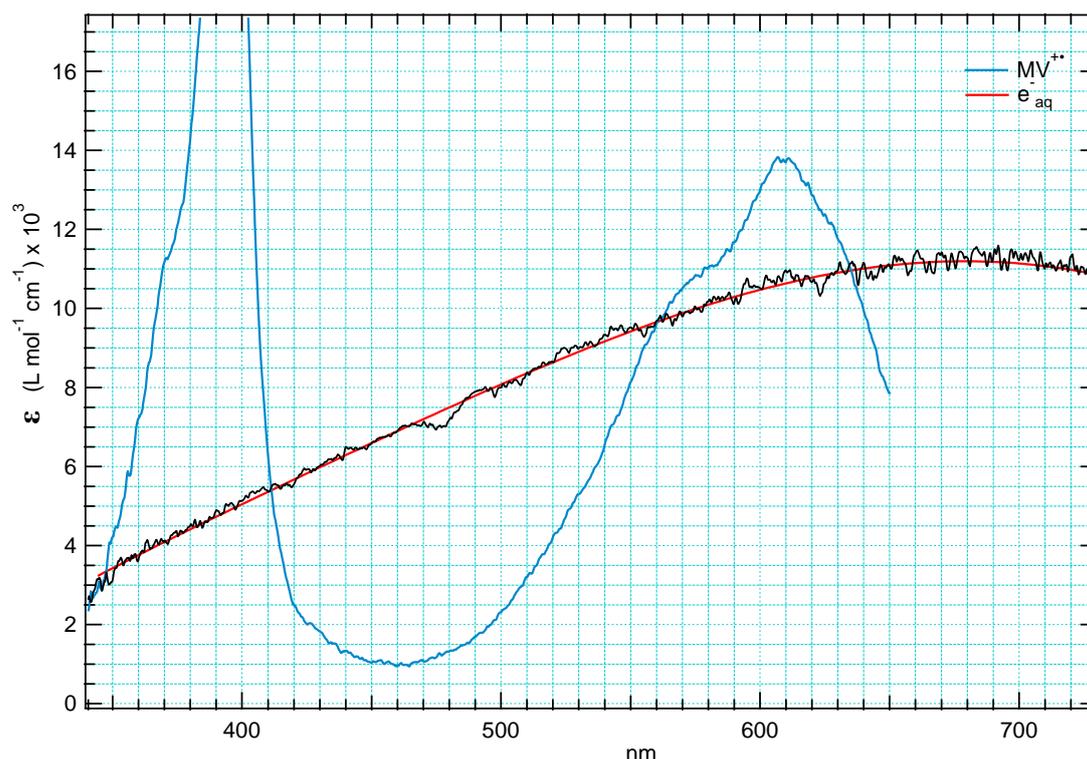


Fig.II-77: Spectre de MV^{++} et de e_{sol}^{-} dans l'éthanol : variation du coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde.

Ainsi, grâce à la méthode des points isobestiques nous avons pu calibrer le spectre de l'électron solvaté dans l'éthanol en se basant seulement sur le coefficient d'extinction molaire du méthylviologène.

2. Spectre de l'électron solvaté dans le méthanol

La Figure II-78 montre le spectre de l'électron solvaté dans le méthanol pur, enregistré en absence d'oxygène sur un domaine total compris entre 350 nm et 850 nm. L'enregistrement est effectué sur trois domaines différents de longueur d'onde UV, Visible et proche IR en utilisant le réseau de diffraction du spectrographe adapté

pour chaque domaine. Le spectre de e^-_{solv} dans le méthanol forme une large bande, avec un maximum d'absorption qui se situe à 650 nm, il a été enregistré à 35 ns.

Nous avons calibré ce spectre en coefficient d'extinction molaire. On obtient dans un premier temps, la valeur de la dose déposée dans le méthanol à partir de celle mesurée dans l'eau et compte tenu des densités électroniques de l'eau et du méthanol. La dose dans l'eau était de 37,82 Gy/pulse, en appliquant la formule Eq.II-1, ceci correspond donc à une dose dans le méthanol de 30,26 Gy/pulse.

Par conséquent, connaissant la dose déposée dans le milieu, le rendement radiolytique de e^-_{solv} dans le méthanol à 5 ns et l'absorbance, nous pouvons calculer le coefficient d'extinction molaire à 660 nm. Nous obtenons $\epsilon_{660 \text{ nm}} = 10660 \pm 250 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

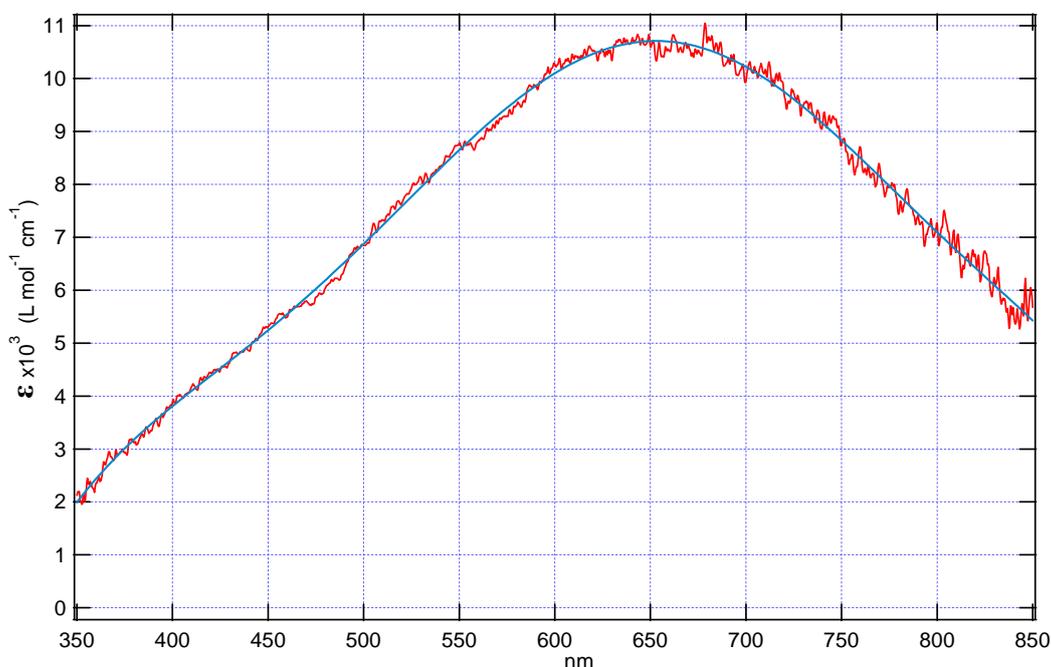


Fig.II-78 : Spectre de e^-_{aq} dans le méthanol.

Nous obtenons un spectre avec un maximum à 650 nm et un coefficient $\epsilon_{650 \text{ nm}} = 10740 \pm 250 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, à 630 nous trouvons $\epsilon_{630 \text{ nm}} = 10600 \pm 250 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ une valeur comparable à celle citée par Jay-Gerin⁽⁹³⁾ à 630 nm avec un coefficient de $10300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Rappelons que dans le travail pionnier effectué par Dorfman en 1965⁽⁵⁴⁾, le maximum d'absorption à 625 nm avait été trouvé à une valeur du coefficient beaucoup plus élevée soit $17000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Dans cet étalonnage du spectre en coefficient d'extinction comme dans les spectres suivant, on remarquera que tout dépend du coefficient d'extinction et du rendement radiolytique de l'électron hydraté qui conditionne la mesure de la dose dans l'eau.

3. Spectre de l'électron solvaté dans le *n*-propanol

Sur le spectre de e^-_{solv} dans le *n*-propanol donné par Dorfman ⁽⁵⁴⁾, la valeur du coefficient d'extinction molaire correspondant à la longueur d'onde 660 nm est légèrement plus forte : $\epsilon = 11700 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ que celle que nous avons déterminée. Le spectre de l'électron solvaté dans le *n*-propanol bi-distillé enregistré à 35 ns avec une dose de 36 Gy/pulse est représenté dans la Figure II-79 entre 350 et 870 nm. Il est normalisé à la valeur de ϵ calculée à 660 nm soit $11490 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

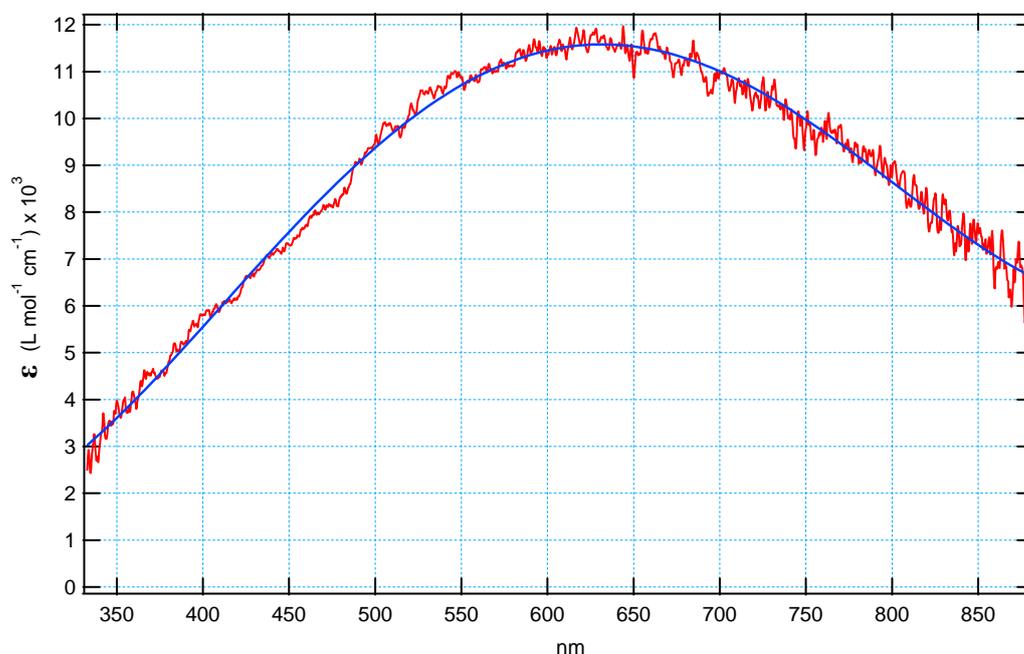


Fig.II-79 : Spectre de e^-_{solv} dans le *n*-propanol

Le spectre d'absorption transitoire de e^-_{solv} dans le *n*-propanol présente un maximum autour de 630 nm. Le coefficient d'extinction molaire au maximum est de $11571 \pm 260 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Dans le spectre donné par Dorfman ⁽⁵⁴⁾, le maximum se trouve vers 720 nm. Cependant, dans la table des différentes propriétés physicochimiques des électrons solvatés Jay-Gerin ⁽⁹³⁾ donne le maximum d'absorption de e^-_{solv} à 640 nm avec $\epsilon = 11000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ et Freeman ⁽¹³²⁾ reporte la valeur de $11700 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. En tenant compte des erreurs, la valeur calculée est en accord avec les données de la littérature.

4. Spectre de l'électron solvaté dans l'isopropanol

Ensuite, nous calibrons le spectre de l'électron solvaté dans l'isopropanol en utilisant la valeur du coefficient à 660 nm. Le spectre d'absorption transitoire de e^-_{solv} dans l'isopropanol a été enregistré entre 500 nm et 850 nm (Figure II-80). La large bande d'absorption présente un pic au alentour de 820 nm avec un coefficient d'extinction molaire de $14020 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur est proche de celle de $14000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ obtenue par Dorfman par radiolyse pulsée⁽⁵⁴⁾. Kenney-Wallace⁽⁹⁴⁾, utilisa la photo-ionisation du pyrène sous l'action d'un laser pour produire des e^-_{solv} dans l'isopropanol. Elle a alors mesuré une valeur un peu plus faible du coefficient au maximum de $13100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

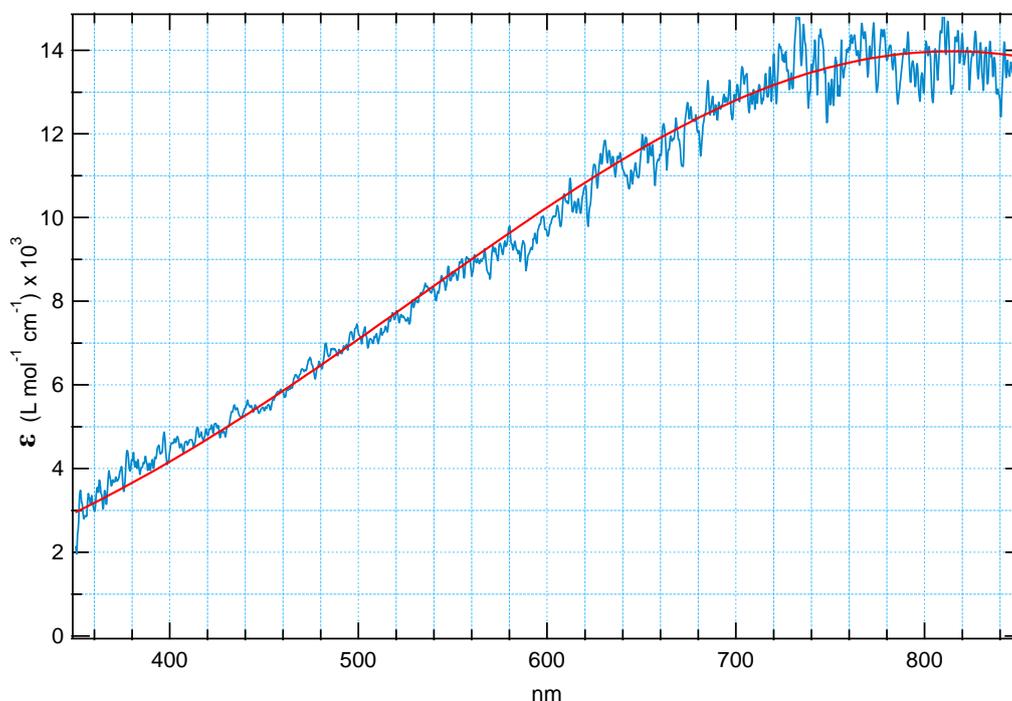


Fig.II-80: Spectre de e^-_{solv} dans le 2-propanol

5. Spectre de l'électron solvaté dans le 1-butanol

La Figure II-81 montre le spectre d'absorption de e^-_{aq} dans le 1-butanol enregistré entre 350 nm et 830 nm, ce spectre est obtenu après quatre enregistrements sur différents domaines de longueur d'onde. Le maximum qui situe autour de 700 nm. Le coefficient d'extinction molaire au maximum est de $\epsilon_{700\text{nm}} = 15534 \pm 400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, nous retrouvons quasiment la même valeur calculée par Kenney-Wallace en

utilisant une méthode de capture par le pyrène, à 660 nm elle trouve donc $15300 \pm 300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

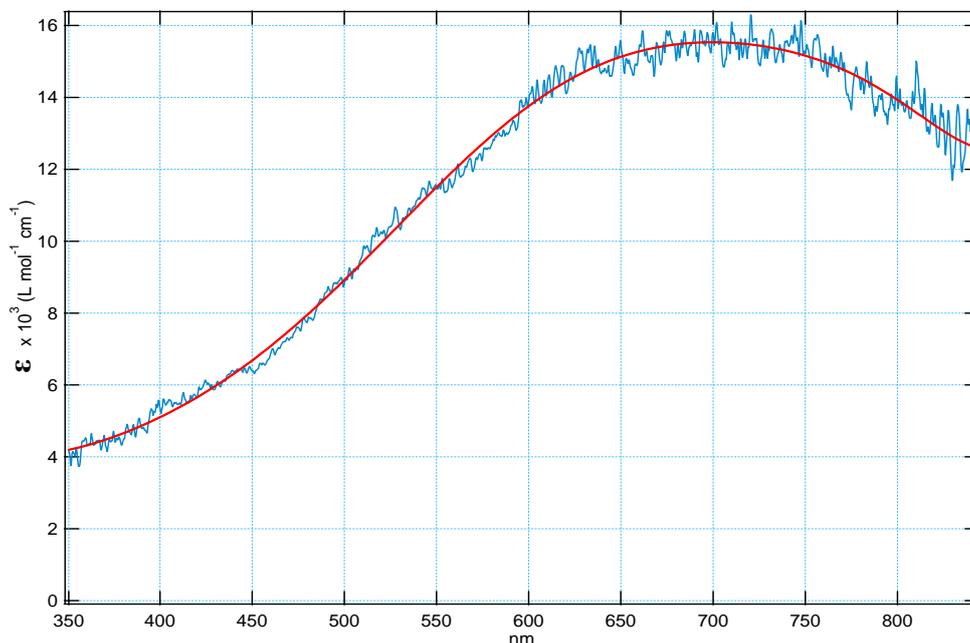


Fig.II-81: Spectre de e^-_{solv} dans le 1-butanol.

Bien qu'à 660 nm nous trouvons la même valeur du coefficient d'extinction molaire pour e^-_{solv} , nous trouvons différentes valeurs du maximum d'absorption dans la littérature. Dans les travaux de Walker⁽⁷⁸⁾, le maximum d'absorption est donné à 660 nm, tandis que Jay-Gerin cite une valeur très différente de 635 nm et que Kenney-Wallace et Sauer situent indépendamment le maximum à 680 nm. Toutes ses valeurs sont tirées de spectres qui ont été reconstruits à partir de quelques points expérimentaux. Sur la Figure II-81 on peut voir que le maximum s'étend sur un domaine allant de 660 nm à 720 nm. La localisation du λ_{max} avec précision nécessite une bonne résolution spectrale et surtout une bonne cohérence entre les valeurs aux différentes longueurs d'onde, notamment du point de vue de la dose. En ce qui nous concerne, le spectre de e^-_{solv} dans le 1-butanol (Figure II-81) a été enregistré avec une résolution spectrale de 10 nm et du fait des enregistrements sur les différentes régions spectrales, le spectre comporte 1928 points. De plus dans nos expériences, la dose est absolument identique en tous points du spectre puisqu'ils sont enregistrés simultanément.

Sur la Figure II-82 nous avons rassemblé les spectres des électrons solvatés enregistrés et calibrés en coefficient d'extinction molaire, dans les différents solvants que nous avons étudiés.

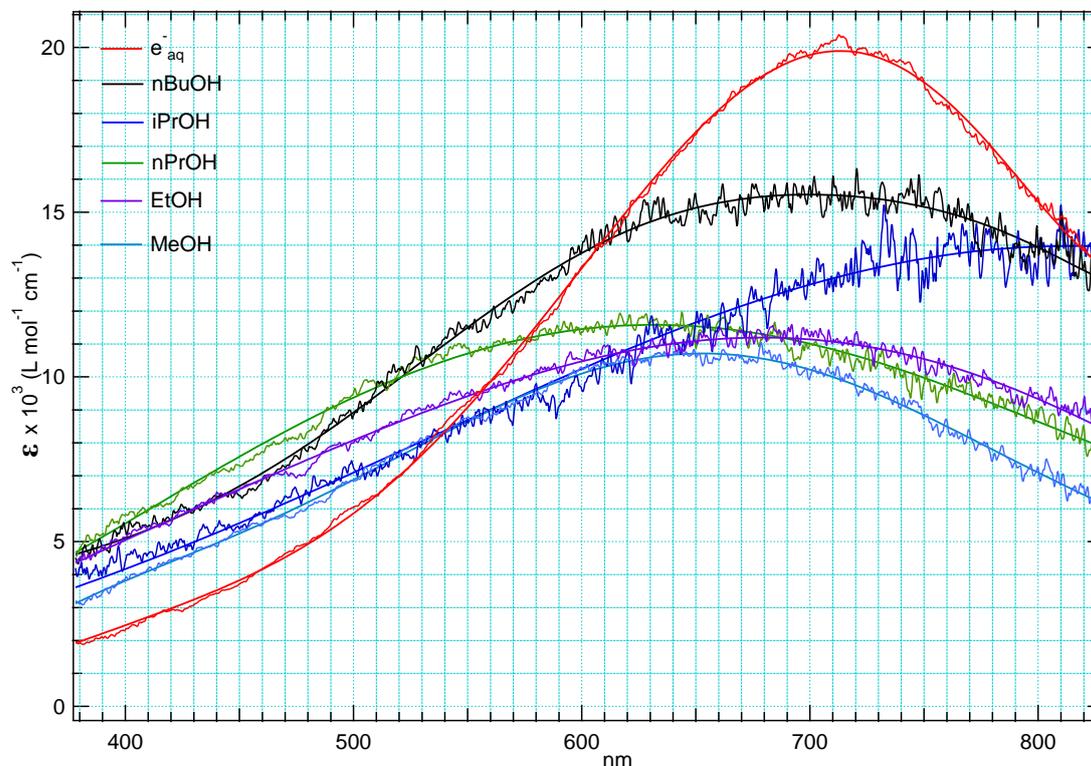


Fig.II-82: Spectres de e_{aq}^- enregistré dans les différents solvants étudiés : eau, méthanol, éthanol, *n*-propanol, isopropanol et *n*-butanol.

Table II-8 : Données spectrales des électrons solvatés dans l'eau et les alcools simples obtenus dans ce travail

Solvant	λ_{max} (nm)	ϵ_{max} (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
Eau	715	20000
Méthanol	660	10690
Éthanol	690	11190
1-Propanol	640	11570
2-Propanol	815	14100
1-Butanol	700	15300

G. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés dans un premier temps aux variations du rendement radiolytique de l'électron solvaté dans le méthanol, le 1-propanol, l'isopropanol et le *tert*-butanol. Grâce au système de détection monté sur l'accélérateur ELYSE, composé de la lampe flash et de la streak-camera, nous avons pu enregistrer l'évolution de l'absorbance de l'électron solvaté pour la première fois sur une échelle allant d'une dizaine de picoseconde à la centaine de nanoseconde. Celle-ci a été ensuite convertie en rendement radiolytique en prenant une valeur du rendement connue à l'échelle de la nanoseconde, ce qui nous a permis de calibrer la totalité du déclin des électrons solvatés en variation de rendement radiolytique en fonction de temps.

Les différentes courbes de rendement ainsi obtenues, sont ensuite confrontées aux valeurs existant dans la littérature à temps long et à temps très court. Effectivement, les différentes valeurs calculées à un temps donné dans les différentes publications, se superposent parfaitement sur nos courbes de rendement. Ainsi, nous avons validé toutes nos courbes pour les différents solvants.

La deuxième partie a concerné la réévaluation du coefficient d'extinction molaire de l'électron solvaté dans l'eau et dans l'éthanol. Nous avons alors utilisé l'autre avantage de la streak-camera qui consiste en l'obtention des spectres des espèces formées/disparues à différents temps de la réaction, ce qui permet de déterminer avec précision d'éventuels points isobestiques. En effet, par l'utilisation du méthylviologène comme intercepteur d'électrons solvatés, nous avons pu observer l'existence de points isobestiques résultant seulement de la réaction entre MV^{2+} et l'électron solvaté. Le spectre du radical cation $MV^{+•}$ qui résulte de la réaction étant parfaitement connu, nous avons pu étalonner celui des électrons solvatés dans l'eau et dans l'éthanol. Dans le cas de l'eau nous avons estimé le coefficient de l'électron hydraté à $\epsilon_{715nm} = 20000 \pm 160 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ valeur équivalente à celle trouvée par Elliot et Ouellette⁽¹⁰⁷⁾, et en désaccord avec celle publiée récemment par D. Bartels⁽¹⁰⁸⁾ à $22500 \pm 160 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ soit 20 % supérieure. Pour l'éthanol, l'utilisation du méthylviologène nous a révélé en plus de l'existence de points isobestiques, que ce dernier peut être réduit par l'un des radicaux formé par la radiolyse de l'éthanol. Ceci nous a conduits à établir un mécanisme réactionnel afin d'expliquer les différentes

étapes menant à une formation supplémentaire en méthylviologène issu de la réaction avec les radicaux de l'éthanol. Ainsi nous avons montré que cette formation supplémentaire relativement lente influe peu sur l'observation des points isobestiques pendant la réaction entre e^-_{solv} et MV^{2+} permettant donc d'étalonner le spectre de e^-_{solv} en coefficient d'extinction molaire. La valeur au maximum à 690 nm a été estimée à $\epsilon_{690\text{nm}} = 11300 \pm 300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ au lieu des $9400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Enfin, en utilisant toujours la streak-camera, le spectre de l'électron solvate dans les différents solvants a pu être déterminé ainsi que son maximum avec une grande précision. Ces spectres ont été calibrés par la suite en coefficient d'extinction molaire, ce dernier calculé à partir de la dose déposée dans le solvant et du rendement radiolytique de e^-_{aq} . Le Tableau II-6, récapitule les principaux résultats obtenus pour les différents solvants étudiés, la Figure II-80 montre le spectre d'absorption transitoire de e^-_{solv} dans les différents solvants tel que nous l'avons enregistré.

VI. Bibliographie

1. E. Collinson., S. Dainton., R. Smith, and S. Tazukb, Proc. Chem. Soc., 1962, 133-164.
2. Edwin J. Hart, J. W. Boag J. Am. Chem. Soc., 1962, 84 (21), pp 4090–4095.
3. J. Belloni and J. L. Marignier, Radiat. Phys. Chem. 34 (1989) 157.
4. P. M. Hare, E. A. Price, and D. M. Bartels, J. Phys. Chem. A, Vol. 112, 2008,p.6800.
5. G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman and A. B. Ross, J.Phys.Chem.Ref.Data. 17 513 (1988).
6. Ferradini. C and Pucheault. J, “Biologie de l’action des rayonnements ionisants” Ed. Masson (1983).
7. Norman V. Klassen “Primary Products in Radiation Chemistry”, Radiation chemistry principles and applications Ed. Farhataziz and Michael A. J. Rodgers, VCH Publishers (1987).
8. D. Swiatla-Wojcik and G . V. Buxton, J. Phys. Chem. 99, (1995), 11464-11471.
9. L. Onsager, Phys. Rev. 54, (1938), 554–557.
10. Radiation Chemistry, From Basics to Applications in material and life sciences. EDP Sciences 2008.
11. A. W. Boyd and *al.* Radiat. Phys. Chem. Vol.15, pp. 177-185.
12. A. W. Boyd, C. Willis and G. C. Lalor, Can. J. Chem. 1972,50,83.
13. Hill MA, Smith FA., Radiat. Phys. Chem., 43, 265-280 (1994).
14. Pimblott. S. La Verne. J., Radiat Res, 150, 159-169 (1998).
15. Zaider. M. Brenner. D., Radiat. Res., 100, 245-256 (1984).
16. Frongillo. Y. Goulet. T. Fraser. M-J. Cobut. V. Pateu. J-P. Jay-Gerin. J-P., Radiat. Phys. Chem., 51, 245-254 (1998).
17. Turner. JE., Hamm. RN., Wright. HA., Magee JL., Chatterjee. A., Bolch. WE, Radiat. Phys. Chem., 32, 503-510 (1988).
18. F. Ballarini., M. Biaggi., M. Merzagora., A. Ottolenghi., M. Dindfelder., W. Friedland., P. Jacob., H. G. Paretzke., Radiat. Environ. Biophys., 39, 179-188 (2000).
19. C. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 30, 1323 (1908).

20. Joshua Jortner, *J. Chem. Phys.* **30**, 839 (1959).
21. E. M. Fielden, E. J. Hart, *Trans. Faraday. Soc.*, **63**, 2975 (1967).
22. K. Eiben and I. A. Taub, *Nature* **216**, 782-783 (1967).
23. B. D. Michael, E. J. Hart and K. H. Schmidt, *J. Phys. Chem*, Vol.75, 2798-2805, (1971).
24. Jacques DELAIRE. Thèse troisième cycle, Université Paris-Sud (1973).
25. A. Appleby, H. A. Schwarz, *J. Phys. Chem.*, **73** (6), pp 1937–1941 (1969).
26. G. Baldacchino, V. Trupin, S. Bouffard, E. Balanzat, M. Gardès-Albert, Z. Abedinzadeh, D. Jore, S. Deycard and B. Hickel, *J. Chim. Phys.* Vol.96, p. 50-60 (1999).
27. G. V. BUXTON "Radiation Chemistry of the Liquid State: (1) Water and Homogeneous Aqueous Solution", *Radiation chemistry principles and applications* Ed. Farhataziz and Michael A. J. Rodgers, VCH Publishers (1987).
28. S. O. Nielsen, B. D Michael, and E. J. Hart, *J. Phys. Chem*, Vol. 80, 2482-2488 (1976).
29. H. A. Schwarz, *J. Phys. Chem.*, **73** (6), pp 1928–1937 (1969).
30. A. H. Samuel and J. L. Magee, *J. Chem. Phys.* **21**, 1080 (1953).
31. C. N. Trumbore, D. R. Short, J. E. Fanning Jr., J. H. Olson, *J. Phys. Chem.*, **82**, 2762 (1978).
32. C. N. Trumbore, W. Youngblade, and D. R. Short, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **28**, 349 (1986).
33. C. N. Trumbore, W. Youngblade, and D. R. Short, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **32**, 233 (1988).
34. W.G. Burns , E. H. Sims and J. A. B. Goodall, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **23**, 143 (1984).
35. N. J. B. Green, M. J. Pilling, S. M. Pimblott, P. Clifford, *J. Phys. Chem.*, **94**, 251 (1990).
36. R. H. Schuler, T. I. Balkas and J. H. Fendler, *J. Phys. Chem.*, **74**, 4497 (1970).
37. J. A. LaVerne, S. M. Pimblott, *J. Phys. Chem.*, **95**, 3196 (1991).
38. G. V. Buxton, *Proc. R. Soc. London. Ser.*, **9**, 328 (1972).
39. D. M. Bartels, A. R. Cook, M. Mudaliar, C. D. Jonah, *J. Phys. Chem.*, **104**, 1686 (2000).
40. W. G. Burns, and R. May . *Farad.Dis.Chem. Soc.*, **63**, pp.47 (1977).
41. Y. Muroya, M. Lin, G. Wu, H. Iijima, K. Yoshii, T. Ueda, H. Kudo, Y. Katsumura, *Radiat. Phys. Chem.*, **72**, 169 (2005).

42. Y. Muroya, J. Meesungnoen, J-P. Jay-Gerin, A. Filali-Mouhim, T. Goulet, Y. Katsumura, S. Mankhetkorn, *Can. J. Chem.*, **80**, 1367 (2002).
43. R. K. Wolff, M. J. Bronskill, J. E. Aldrich, J. W. Hunt, *J. Phys. Chem.*, **77**, pp. 1350 (1973).
44. R. K. Wolff, J. E. Aldrich, T. L. Penner, J. W. Hunt, *J. Phys. Chem.*, **79**, pp. 210 (1975).
45. J. W. Hunt, R. K. Wolff, M. J. Bronskill, C. D. Jonah, E. J. Hart, M. S. Matheson, *J. Phys. Chem.*, **77**, 425 (1973).
46. T. Sumiyoshi, K. Tsugaru, T. Yamada, M. Katayama, *Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 3073 (1985).
47. T. Sumiyoshi, and M. Katayama, *Chem. Lett.*, 1887 (1982).
48. C. D. Jonah, M. S. Matheson, J. R. Miller, E. J. Hart, *J. Phys. Chem.*, **80**, 1267 (1976).
49. Simon M. Pimblott, Jay A. LaVerne, David M. Bartels and Charles D. Jonah, *J. Phys. Chem.*, **100**, 9412 (1996).
50. C. D. Jonah, E. J. Hart, and M. S. Matheson, *J. Phys. Chem.*, **77**, 1838 (1973).
51. R. R. Hentz, and G. A. Kenney-Wallace, *J. Phys. Chem.*, **78**, 514 (1974).
52. Y. Muroya, M. Lin, Z. Han, Y. Kumagai, A. Sakumi, T. Ueda, Y. Katsumura, *Radiat. Phys. Chem.*, **77**, 1176 (2008).
53. G. A. Kenney-Wallace, and C. D. Jonah, *J. Phys. Chem.*, **86**, 2572 (1982).
54. M. C. Sauer, Jr. S. Arai, and L. M. Dorfman, *J. Chem. Phys.*, **42**, 708 (1965).
55. Y. Muroya, J. Meesungnoen, J-P. Jay-Gerin, A. Filali-Mouhim, T. Goulet, Y. Katsumura, S. Mankhetkorn, *Can. J. Chem.*, **80**, 1367 (2002).
56. Y. Frongillo, T. Goulet, M.-J. Fraser, V. Cobut, J. P. Patau, J.-P. Jay-Gerin, *Radiat. Phys. Chem. Vol. 51, No. 3*, 245-254 (1998).
57. I. G. Draganic and Z. D. Draganic, "The Radiation Chemistry of Water", Academic Press, New York, N. Y., 1971.
58. G. Baldacchino, V. De Waele, H. Monard, S. Sorgues, F. Gobert, J.P. Larbre, G. Vigneron, J.L. Marignier, S. Pommeret and M. Mostafavi, *Chem. Phys. Lett.*, **424**, (2006), pp77.
59. R. K. Wolff, M. J. Bronskill, J. E. Aldrich and J. W. Hunt, *J. Phys. Chem.*, **77**(11), 1350-1355 (1973).
60. C.D. Jonah, M. S. Matheson, J. R. Miller and E. J. Hart, *J. Phys. Chem.* **80**, 1267 (1976).
61. C.D. Jonah, E. J. Hart et M. S. Matheson, *J. Phys. Chem.* **77**, 1838 (1973).
62. G. V. Buxton, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **328**,9 (1972).

63. J. K. Thomas and R. V. Bensasson, *J. Chem. Phys.* **46**, 4147 (1967).
64. R. K. Wolff, J. E. Aldrich, T. L. Penner and J. W. Hunt, *J. Phys. Chem.* **79**, 210 (1975).
65. T. Sumiyoshi and M. Katayama, *Chem. Lett.* 1887 (1982).
66. H. Shiraishi, Y. Katsumura, D. Hiroishi, K. Ishigure and M. Washio, *J. Phys. Chem.* **92**, 3011 (1988).
67. J. W. Hunt, R. K. Wolff, M. J. Bronskill, C. D. Jonah, E. J. Hart et M. S. Matheson, *J. Phys. Chem.* **77**, 425 (1973).
68. V. Cobut, Y. Frongillo, J. -P. Jay-Gerin, J. -P. Patau, *J. Chim. Phys.* **91**, 1018-1024 (1994).
69. C. N. Trumbore, D. R. Short, J. E. Fanning, and J. H. Olson, *J. Phys. Chem*, Vol. **82**, No.26, 2762 (1978).
70. C. N. Trumbore, W. Youngblade and D. R. Short, *J. Phys. Chem.*, **88**(21), 5057-5061 (1984).
71. C. N. Trumbore, W. Youngblade, David R. Short, *J. Phys. Chem.*, 1984, **88** (21), pp 5057–5061.
72. J. L. Magee and A. Chatterjee "Theoretical Aspects of Radiation Chemistry", *Radiation chemistry principles and applications* Ed. Farhataziz and Michael A. J. Rodgers, VCH Publishers (1987).
73. E. Pollak and R. E. Wyatt, *J. Chem. Phys.* **81**, 1801 (1984).
74. Ferradini and Jay-Gérin, *Radiat Phys Chem* **48**, 473-480, (1996).
75. D. M. Bartels, A. R. Cook, M. Mudaliar, C. D. Jonah, *J. Phys. Chem. A*, 1686 (2000).
76. S. M. Pimblott and J. A. LaVerne, *J. Phys. Chem. A*, **101** (33), 5828–5838 (1997).
77. P. P. Clifford, N. J. B. Green, M. J. Pilling, S. M. Pimblott, *J. Phys. Chem.* **91**, 4417 (1987).
78. S. C. Wallace and D. C. Walker. *J. Phys. Chem.* **76**. 3780 (1972)
79. J. H. Baxendale, P. Wardman, *NSRDS-NBS* **54** (1975).
80. C. Ferradini and J.-P. Jay-Gérin, *Radiat Phys Chem* **48**, 473-480, (1996).
81. D. W. Johnson and G. A. Salmon. *Radiat. Phys. Chem.* Vol. **10**. 291-293 (1977).
82. J. H. Baxendale and P. Wardman *J. Chem. Soc. D*, 429-430 (1971).
83. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th, Edition.
84. C. Ferradini and J.-P. Jay-Gerin. *Radiat Phys Chem*, **51**, 245-254 (1998).

85. W.J. Chase et J.W. Hunt. *J. Phys. Chem.* 79, 2835 (1975), W.J. Chase. M.Sc. Thesis, University of Toronto (1976) and J.W. Hunt. *Adv. Radiat. Chem.* 5, 185 (1976).
86. G.A. Kenney-Wallace and C.D. Jonah. *Chem. Phys. Lett.* 39, 596 (1976).
87. G.A. Kenney-Wallace and C.D. Jonah. *J. Phys. Chem.* 86, 2572 (1982).
88. G.A. Kenney-Wallace. *Adv. Chem. Phys.* 74, 535 (1981).
89. D. Huppert, G.A. Kenney-Wallace and P.M. Rentzepis. *J. Chem. Phys.* 75, pp. 2265 (1981).
90. Y. Hirata, N. Murata, Y. Tanioka and N. Mataga. *J. Phys. Chem.* 93, 4527 (1989).
91. Hirata and N. Mataga. *J. Phys. Chem.* 94, 8503 (1990) and 95, 9067 (1991).
92. I. A. Taub, D. A. Harter, M. C. Sauer, and L. M. Dorfman, *J. Chem. Phys.* 41, pp. 979 (1964).
93. J. P. Jay-Gerin, C. Ferradini, *J. Chim. Phys.* 91, 173-187 (1994).
94. G. E. Hall and G. A. Kenney-Wallace, *Chem. Phys.* 32, 313-322 (1978).
95. G. R. Freeman, *Actions Chim. Biol. Radiat.*, 14, 73 (1970).
96. K. Y. Lam and J. W. Hunt *J. Phys. Chem.*, 78(23), 2414-2416 (1974).
97. J. H. Baxendale and P. Wardman, *Chem. Commun.*, 429 (1971).
98. K. N. Jha, G. L. Bolton, and , G. R. Freeman *J. Phys. Chem.*, 76, 3876 (1972).
99. C. Ferradini and J.-P. Jay-Gerin *J. Chem. Phys.* 89, 6719 (1988).
100. J.-P. Jay-Gerin and C. Ferradini, *Radiat. Phys. Chem.* Vol.33, No. 3, pp. 251-253 (1989).
101. W. F. Schmidt, A. O. Allen, *J. Phys. Chem.*, 72 (11), 3730-3736 (1968).
102. H. Yamaguchi, Y. Uchihori, N. Yasuda, M. Takada, H. Kitamura, *J. Radiat. Res.*, 46, 333-341 (2005).
103. C. D. Jonah, J. R. Miller *J. Phys. Chem.*, 81 (21), 1974-1976 (1977).
104. L. G. Christophorou, *Atomic and Molecular Radiation Physics* (Wiley-Intersceinces, Londres, 1971) Chap.2 p. 33.
105. J. P. Keene, *Rad. Res.* 22, 1-13 (1964).
106. E. M. Fielden, and E. J. Hart, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 2975 (1967).
107. A. J. Elliot, and D. C. Ouellette, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 90, 837 (1994).

108. P. M. Hare, E. A. Price, C. M. Stanisky, I. Janik, and D. M. Bartels, *J. Phys. Chem. A*, Vol. **114**, No. 4, 2142–2150 (2010).
109. N. Chitose, Y. Katsumura, M. Domae, Z. Zuo, T. Murakami, and J. A. LaVerne, *J. Phys. Chem. A*, **103** (24), 4769–4774 (1999).
110. T. Watanabe and K. Honda *J. Phys. Chem.*, **86**, 2617–2619 (1982).
111. Q. Feng, W. Yue, and T. M. Cotton. *J. Phys. Chem.*, **94**, pp 2082–2091 (1990).
112. S. Solar, W. Solar and N. Getoff, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **78**, pp. 2467-2477 (1982).
113. L. K. Fisher, R. D. Small and J. C. Scaino, *Radiat. Res.*, **72**, pp. 218 (1977).
114. D. Meisel, W. A. Mulac and M. S. Matheson, *J. Phys. Chem.*, **85**, 179 (1981).
115. *Nat. Stand. Ref. Data Ser., NSRDS-NBS-43*, (1975).
116. M. Simic, P. Neta, E. Hayon, *J. Phys. Chem.* vol. **73**, 3794-3800 (1969).
117. G. Mills, A. Henglein, *Radiat. Phys. Chem.* Vol. **26**, 391-399 (1985).
118. M. Breitenkamp, A. Henglein and J. Lilie *Ber. Buns. Phys. Chem.* Vol. **80**, 973 (1976).
119. K. N. Jha, G. L. Bolton, and G. R. Freeman, *J. Phys. Chem.*, **76** (25), pp. 3876-3883 (1972).
120. R. S. Dixon and V. J. Lopata *J. Chem. Phys.*, Vol. **63**, No. 8, 3679 (1975).
121. J.-P. Jay-Gerin, C. Ferradini, *Can. J. Chem*, Vol. **68**, pp. 553-557 (1990).
122. G. R. Freeman, *The Study of Fast Processes and Transient Species by Electron Pulse Radiolysis*, 399-414, J. H. Baxendale and F. Busi (eds), (1982) D. Reidel Publishing Company.
123. J. W. Fletcher, P. J. Richards, W. A. Seddon, *Can. J. Chem.* **48**, ,1645-1650 (1970).
124. J. W. Fletcher, P. J. Richards, W. A. Seddon, *Can.J.Chem*,**48**, 3765 (1970).
125. *Nat. Stand. Ref. Data Ser., NSRDS-NBS-48*, 19 (1974).
126. M. Anbar and P. Neta, *Int. J. Appl. Rad. Isotopes*, **18**,493 (1967).
127. I. A. Taub, Leon M. Dorfman, *J. Am. Chem. Soc*, **84**, 4053 (1962).
128. K. D. Asmus, A. Henglein, A. Wigger, and G. Beck, *Ber. Bunsenges. Ber. Bunsenges.* **70**, 756 (1966).
129. Deyrup and Ander, *J. Am. Chem. Soc*, **56**, 60 (1934).

130. K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1965.
131. G. Pannetier, and P. Souchay, *Chimie générale, Cinétique chimique*, Masson, Paris, 1964.
132. A.-D. Leu, K. N. Jha, G. R. Freeman., *Can. J. Chem.* 61, pp. 1115 (1983).

Chapitre III

Radiolyse des carbonates organiques

I. Caractéristiques Physico-Chimiques générales	152
A. Description générale des solvants utilisés	152
B. Constantes physico-chimiques	155
C. Provenance et pureté des produits chimiques utilisés	156
II. Radiolyse pulsée du propylène carbonate	157
A. Le propylène carbonate en solution aqueuse.....	157
1. Réactivité avec l'électron hydraté.....	157
2. Réactivité avec les radicaux OH [•]	177
B. Propylène carbonate seul.....	190
1. Spectres d'absorption optique.....	190
2. Cinétiques sur plusieurs échelles de temps	194
3. Identification et estimation du rendement en PC ^{•-}	198
C. Propylène carbonate en présence d'intercepteurs d'électrons	200
1. Anthracène.....	200
2. Biphényle.....	213
3. Naphthalène.....	216
III. Radiolyse pulsée du diéthyle carbonate et du diméthyle carbonate. Résultats préliminaires.....	218
A. Diéthyle Carbonate seul	218
1. Spectres d'absorption optique.....	218
2. Cinétiques à différentes longueurs d'onde	219
B. Diéthyle carbonate en présence de biphényle (Ph₂)	223
C. Diméthyle carbonate seul	226
1. Spectres d'absorption optique.....	226
2. Cinétiques à différentes longueurs d'onde	227
D. Diméthyle carbonate en présence de biphényle.....	229
IV. Conclusion	231
V. Bibliographie.....	234

Dans cette deuxième partie de nos travaux, nous nous sommes intéressés à une famille de solvants, les carbonates organiques, dont la chimie sous rayonnements ionisants n'a encore été jamais (ou très peu) étudiée auparavant ⁽¹⁾. L'intérêt des carbonates organiques réside dans leur utilisation dans de nombreux domaines allant de la synthèse organique à des applications industrielles spécifiques. Le présent travail se propose donc d'étudier le comportement sous irradiation (faisceaux d'électrons) de plusieurs solvants appartenant à cette famille, tel que le diéthyle carbonate (DEC), diméthyle carbonate (DMC) et le propylène carbonate (PC).

La plupart de ces solvants entrent dans la composition des électrolytes des batteries de type Lithium-ion. Certaines piles sont appelées à fonctionner dans un environnement irradié. Pour cela, l'un des intérêts de cette étude concerne les batteries de satellites dont l'électrolyte est composé d'un mélange de ces carbonates. L'irradiation par les rayonnements de l'espace (essentiellement rayonnement gamma) risque de conduire à un mauvais comportement de la pile censée fonctionner pendant 15 ans. La compréhension des mécanismes chimiques primaires induits par les rayonnements, devrait permettre d'améliorer la tenue de l'électrolyte sous irradiation ainsi le vieillissement des batteries utilisées dans l'espace.

En raison de leur haute énergie et leur faible impact sur l'environnement, les piles au lithium (Li) sont souvent considérées comme la future génération dominante de l'industrie des batteries. Partie importante de la batterie, la solution d'électrolyte est l'un des principaux facteurs pour déterminer la performance, le fonctionnement et la durée de vie des piles ⁽²⁾. Ces solutions d'électrolytes doivent être stables et hautement conductrices.

Un large éventail de liquides ont été essayés comme électrolyte, afin d'améliorer les caractéristiques des batteries. Parmi ces solvants, le propylène carbonate est largement utilisé en raison de sa constante diélectrique élevée

Du fait de leur production à faible coût, les carbonates et spécialement le DEC, sont aussi utilisées comme additifs oxygénés dans les carburants afin de réduire les émissions de CO₂ de certains moteurs. En effet, grâce aux propriétés physico-chimiques des composés oxygénés, en particulier le diméthyle carbonate ⁽³⁾ caractérisé

aussi par sa forte teneur en oxygène, il peut être employé comme un additif prometteur pour le carburant diesel.

Cette étude s'inscrit donc pour tenter de combler en partie le déficit de connaissances d'ordre fondamental dans le domaine des interactions entre le rayonnement ionisant, représenté dans ce travail par les électrons accélérés, et ces solvants organiques largement utilisés, et cela en utilisant la technique de la radiolyse pulsée.

Dans ce chapitre nous présenterons dans un premier temps les caractéristiques physico-chimiques des solvants étudiés, leur provenance ainsi que leur pureté. Ensuite, nous exposerons les résultats obtenus par radiolyse pulsée pour les différentes espèces transitoires qui peuvent être formées sous rayonnements ionisants dans les différents solvants. Les techniques et méthodes utilisées afin de pouvoir identifier les produits formés sous l'action du rayonnement seront aussi décrites et commentées.

I. Caractéristiques Physico-Chimiques générales

A. Description générale des solvants utilisés :

Un carbonate en chimie organique peut se référer à un groupe fonctionnel au sein d'une grande molécule qui contient un atome de carbone lié à trois atomes d'oxygène, dont l'un est doublement lié ($-\text{CO}_3-$). Ces composés sont également connus comme organo-carbonates ou des esters de carbonate. Leur formule générale est représentée sur la Figure III-1

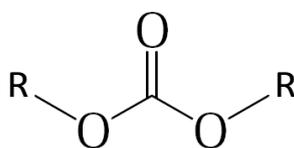


Fig.III-1 : Représentation générale d'un carbonate

a) *Le propylène carbonate :*

Le propylène carbonate abrégé par PC (Figure III-2) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ est un composé organique liquide incolore et inodore, souvent utilisé pour sa polarité très élevée. Issus de la synthèse de polypropylène carbonate, de l'oxyde de propylène et de dioxyde de carbone.

Contrairement à l'eau, le propylène carbonate est un solvant polaire qui ne donne pas de protons pour les substances dissoutes. Il est relativement inerte, mais possède un moment dipolaire moléculaire très élevé (4,9 D), considérablement plus élevé que ceux de l'eau (1,85 D), du méthanol (1,71 D), de l'éthanol (1,68 D) ou encore de l'ammoniac liquide (1,49 D). Sa constante diélectrique est aussi élevée, d'une valeur de 64, intermédiaire entre celle de l'eau (80) et celle des alcools (entre 20 et 30). Cette valeur laisse présager une probabilité non négligeable d'échappement à la recombinaison géminée des électrons issus de l'ionisation primaire. La Figure 3 montre le spectre UV-Vis d'une solution de propylène carbonate (parcours optique 1 cm).

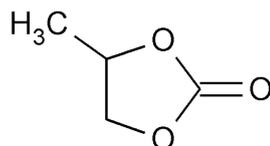


Fig.III-2 : Formule topologique du propylène carbonate (PC)

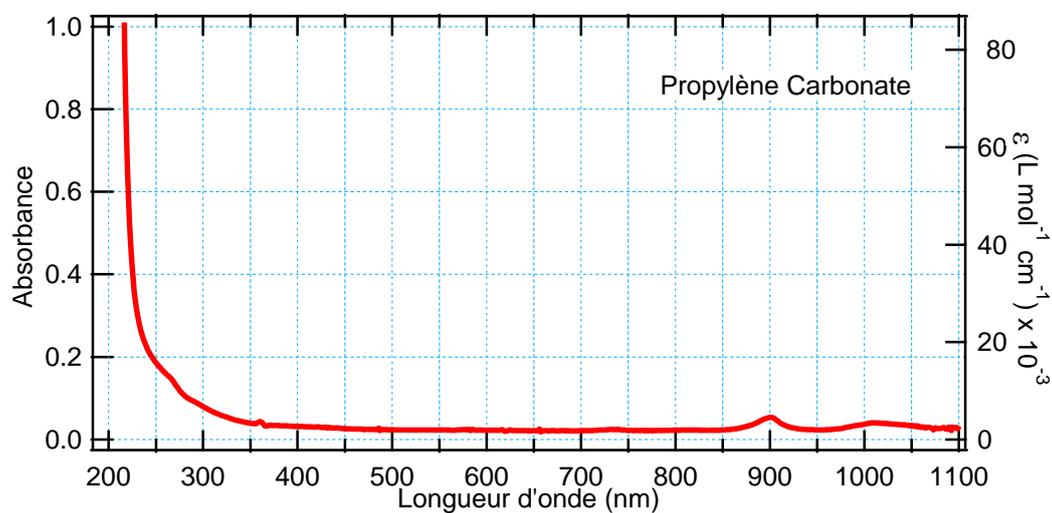


Fig.III-3 : Spectre d'absorption UV-Vis du propylène carbonate

b) Le diéthyle carbonate :

Le diéthyle carbonate (DEC) est un solvant non aqueux, aprotique, polaire. A température ambiante (25°C) c'est un liquide transparent incolore, d'une odeur tenace très caractéristique. Sa formule moléculaire est C₅H₁₀O₃ (Figure III-4). Le spectre UV-Vis du diéthyle carbonate est représenté sur la Figure III-5

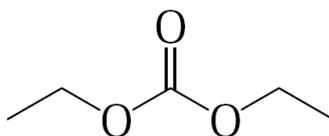


Fig.III-4 : Formule topologique du diéthyle carbonate (DEC)

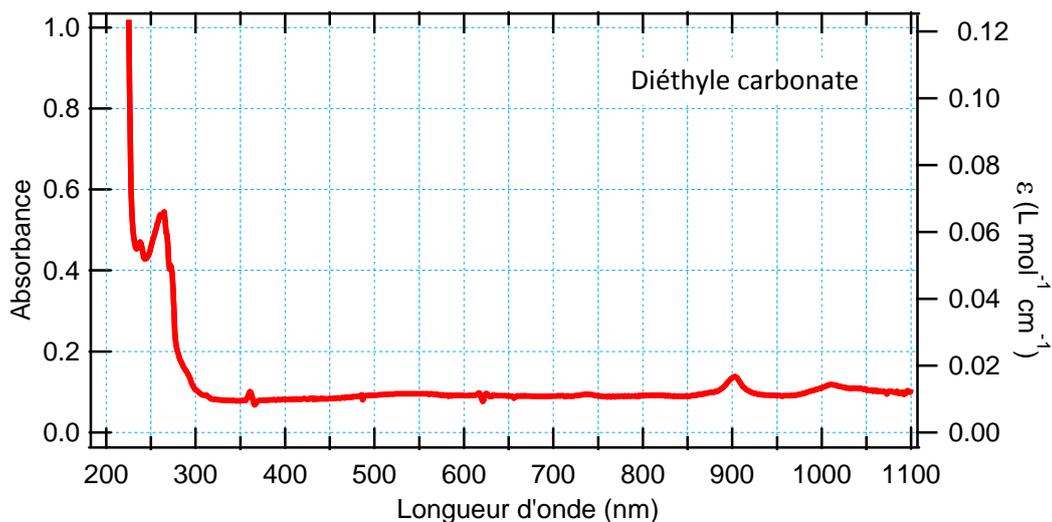


Fig.III-5 : Spectre d'absorption UV-Vis du diéthyle carbonate (parcours optique 1 cm).

c) Le diméthyle carbonate :

Le diméthyle carbonate (DMC), est un liquide inflammable clair, bouillant à 90°C. Sa formule moléculaire est $C_3H_6O_3$ (Figure III-7) son spectre UV-Vis est montré dans la Figure III-6. Un de ses avantages comme solvant est sa faible toxicité et sa biodégradabilité. C'est un composé polyvalent qui représente une alternative intéressante respectueuse de l'environnement contrairement aux halogénures de méthyle, ce qui permet de qualifier le DMC comme un réactif vert⁽⁴⁾.

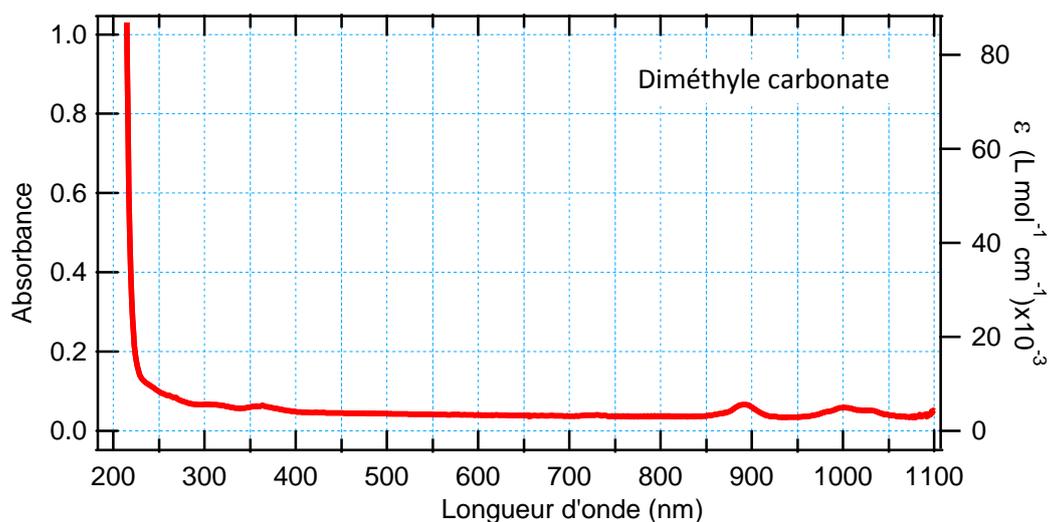
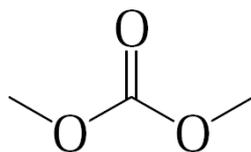


Fig.III-6 : Spectre UV-Vis de DMC


Fig.III-7 : Formule du DMC

B. Constantes physico-chimiques :

Les principales caractéristiques physico-chimiques ⁽⁵⁾ des solvants étudiés sont regroupées dans le tableau suivant (Tableau III-1).

Tableau.III-1 : quelques propriétés physico-chimiques des solvants utilisés

Solvant / Caractéristique	Propylène carbonate (PC)	Diéthyle carbonate (DEC)	Diméthyle carbonate (DMC)
Synonyme	1,2-Propanediol carbonate ; 1,2-Propanediol cyclic carbonate ; 1,2-Propanediyl carbonate ;	Carbonate d'éthyle; Carbonic acid diethyl ester; Ethoxyformic anhydride.	Methyl carbonate ; Carbonic acid dimethyl ester
Formule moléculaire	C ₄ H ₆ O ₃	C ₅ H ₁₀ O ₃	C ₃ H ₆ O ₃
Etat physique	Liquide	Liquide	Liquide
Masse molaire (g mol ⁻¹)	102,09	118.13	90.08
Solubilité dans l'eau	Très soluble (17,5% à 25°C)	Insoluble	139 g L ⁻¹ à 20°C
Densité (g cm ⁻³)	1.205	0,975	1,069
Densité de vapeur (air = 1)	--	4,07	3,11
Température d'ébullition	242	126,08	90,06
Température de fusion	-48,8	-43	0
Polarisabilité	--	11,3	7,7
Moment dipolaire (D)	4,9	1,10	--
Constante diélectrique	64	2,820	3,087
Risques toxicologique constatés	Irritant pour les yeux	Inflammable ; irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau	Facilement inflammable ; peut être irritant pour les yeux et la peau

A partir du tableau ci-dessus, nous remarquons que tous les carbonates étudiés ici ont quasiment les mêmes caractéristiques physico-chimiques, et présentent pratiquement les mêmes risques d'irritation pour la peau, les yeux et le système respiratoire. Une caractéristique physico-chimique intéressante citée dans le Tableau.III-1 est la constante diélectrique. Celle du propylène carbonate est beaucoup plus élevée que pour les des deux autres solvants. A température ambiante elle est proche (64) de celle de l'eau (80) et devrait permettre à une large fraction d'électrons d'échapper à la recombinaison géminée.

Le PC possède aussi un moment dipolaire permanent important, qui serait probablement suffisant pour qu'*a priori* les électrons thermalisés se transforment en électrons solvatés. Ainsi, sur la base de ses propriétés physico-chimiques connues, on pourrait s'attendre à ce que des électrons solvatés soient générés dans ce système avec un assez bon rendement.

C. Provenance et pureté des produits chimiques utilisés :

Tous les solvants utilisés dans ce travail sont fournis par Sigma-Aldrich[®], avec une pureté supérieure ou égale à 99 % (GC) (99,7% pour le PC). Ces produits ont été étudiés en radiolyse pulsée à température ambiante et sans purification préalable.

Dans le cas des expériences menées dans l'eau où le propylène carbonate joue le rôle d'un soluté, l'eau utilisée est une eau pure, filtrée et désionisée sur une résine échangeuse d'ions d'une station ELGA[®]. A la température ambiante, cette eau possède une résistivité de 18,2 M Ω cm⁻¹. Les capteurs d'électrons que nous avons utilisés sont fournis par Aldrich avec une pureté supérieure à 98% : biphényle (99,5%), naphthalène (>99%), anthracène (99%) et méthylviologène (98%).

II. Radiolyse pulsée du propylène carbonate :

A. Le propylène carbonate en solution aqueuse

Avant d'explorer la radiolyse du milieu pur pour laquelle nous ne disposons d'aucune donnée d'identification spectroscopique des espèces, nous avons commencé par étudier le propylène carbonate comme soluté dans l'eau. Le but des ces premiers travaux est d'observer le mécanisme de la réduction par les électrons hydratés et d'oxydation par les radicaux OH^\bullet du propylène carbonate, afin d'identifier des espèces transitoires qui pourraient être présentes dans la radiolyse du milieu pur.

1. Réactivité avec l'électron hydraté

a) Détermination de la constante de vitesse $k_{\text{PC}+\text{eaq}}$

Afin de déterminer si le propylène carbonate est susceptible de capter les électrons solvatés, nous avons procédé à l'étude de sa réaction avec l'électron hydraté. Plusieurs concentrations de PC ont été dissoutes dans l'eau pour tenter d'observer si la réaction (RIII-1) peut avoir lieu et à quelle vitesse :



Pour éviter que l'électron hydraté, soit capté par les radicaux OH^\bullet formés dans la radiolyse de l'eau, une concentration de $0,2 \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$ d'isopropanol est ajoutée à chaque solution. Elles sont toutes désaérées avec de l'argon et observées dans des cellules fermées sans circulation de la solution. Chaque signal est pris sur une image moyenne de 400 acquisitions enregistrée avec une dose de 46 Gy/pulse

La Figure III-8 montre les déclinés de l'électron hydraté à 600 nm pour différentes concentrations de propylène carbonate allant de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ jusqu'à 2 mol L^{-1} .

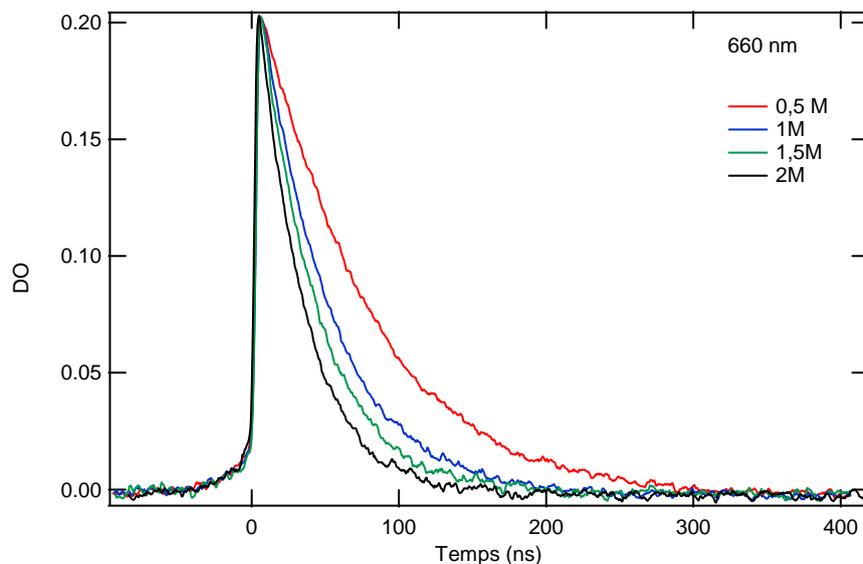


Fig.III-8 : Déclins de l'électron hydraté à 660 nm pour différentes concentrations en propylène carbonate en présence d'isopropanol (les signaux ont été normalisés à la valeur maximum observée sur la solution de 0,5 M)

Nous constatons que le déclin de l'électron solvaté s'accélère en fonction de l'augmentation de la concentration du PC, preuve que e_{aq} est capté par le PC. Pour chacun de ces déclins, le logarithme de l'absorbance est linéaire en fonction du temps (Figure III-9) avec une pente qui augmente proportionnellement avec la concentration du capteur (PC). La réaction (RIII-1) obéit donc à une loi de pseudo-premier ordre.

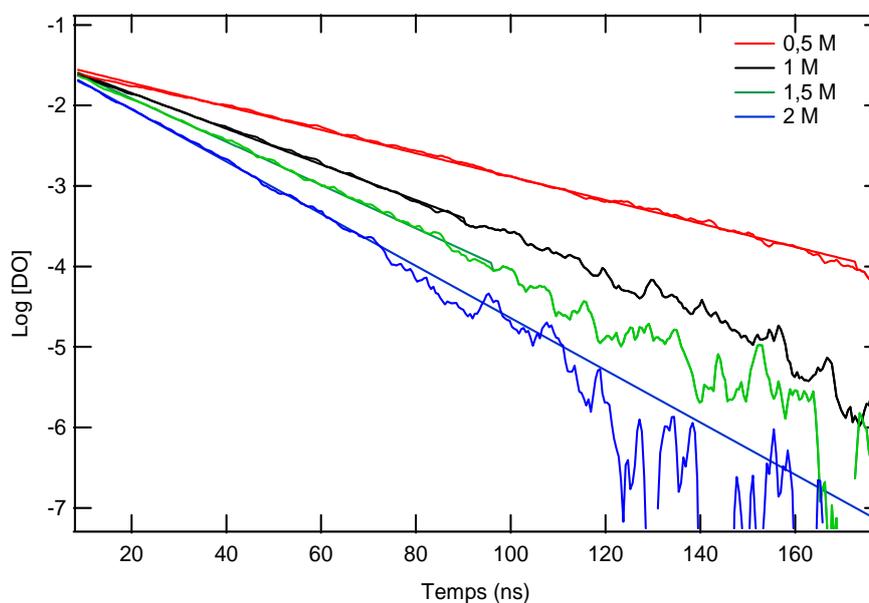


Fig.III-9 : Tests cinétiques de pseudo-premier ordre sur les signaux normalisés pour les différentes concentrations de propylène carbonate.

La pente de chaque droite représente la constante de vitesse de réaction observée (k_{obs}) qui varie pour chaque concentration de PC. Pour déterminer la constante de vitesse de la réaction (RIII-1), nous avons tracé la constante de vitesse k_{obs} en fonction de la concentration correspondante en propylène carbonate.

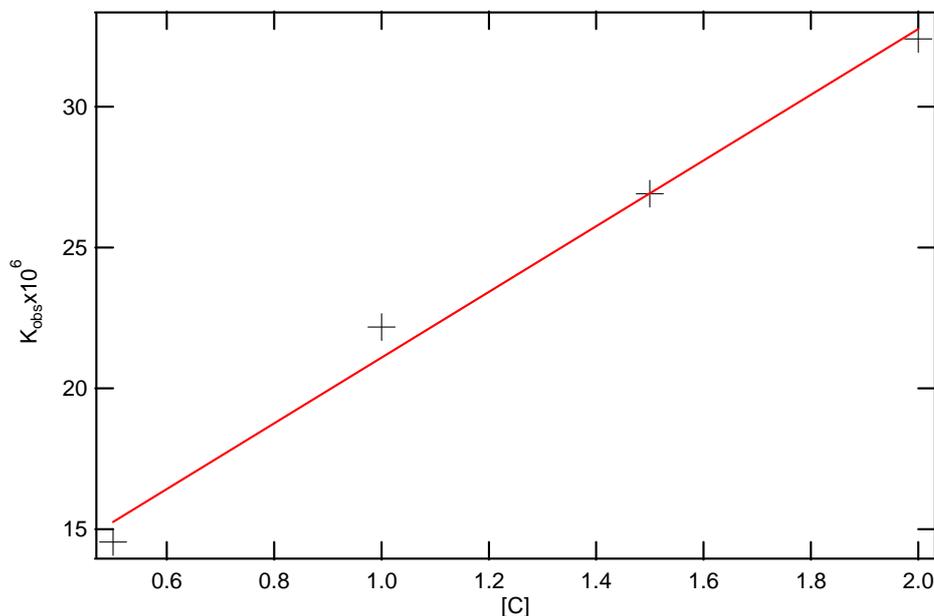


Fig.III-10 : Valeurs de k_{obs} en fonction de la concentration en propylène carbonate

La Figure III-14 donne une droite dont la pente représente la constante vitesse de réaction recherchée entre le propylène carbonate et l'électron hydraté, elle est de :

$$k = 1,167 \pm 0,085 \times 10^7 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Le propylène carbonate agit donc bien comme un capteur d'électrons solvatés. Néanmoins, la valeur de sa constante de vitesse de réaction avec l'électron montre que ce n'est pas un excellent capteur comparé à d'autres comme le biphenyle, ou anthracène dont les constantes de vitesse de réaction avec l'électron hydraté sont respectivement de $4,3 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ⁽⁶⁾ et de $3 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ⁽⁷⁾.

Les expériences précédentes ayant été réalisées en cellules fermées, sans circulation de la solution, nous nous sommes posé la question de la formation d'acétone par l'accumulation des radicaux de l'isopropanol. L'acétone, qui est un très bon capteur d'électrons ($k = 7,9 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ⁽⁸⁾, pourrait entrer en compétition avec le PC pour la capture de l'électron hydraté. Afin de vérifier l'influence des radicaux formés par l'isopropanol sur la capture des électrons solvatés, nous avons procédé à une

deuxième mesure de la constante de vitesse de réaction ($\text{PC} + e_{\text{aq}}^-$) en remplaçant l'isopropanol par le *tert*-butanol comme capteur d' OH^\bullet . Le radical du *tert*-butanol est en effet assez inerte et ne provoque par de réaction de réduction ou d'oxydation par exemple. Plusieurs concentrations de PC (0,5 M, 1 M, 1,5 M, 2 M) sont préparées dans des cellules fermées avec 0,2 M de *tert*-butanol et désaérées avec de l'argon. Le déclin de e_{aq}^- est enregistré à 660 nm pour les différentes concentrations (Figure III-11) Chaque signal est pris sur une image moyenne de 400 acquisitions enregistrée avec une dose de 44 Gy/pulse.

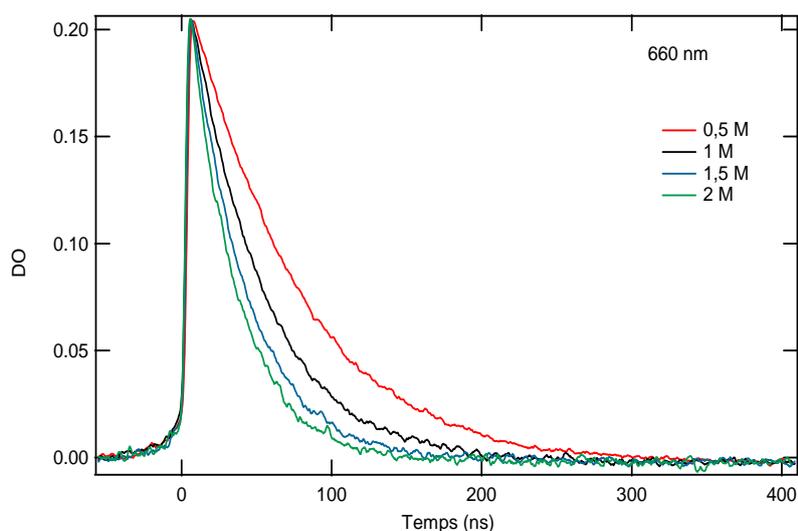


Fig.III-11 : Déclins de l'électron hydraté à 660 nm pour différentes concentrations en propylène carbonate en présence de *tert*-butanol (les signaux ont été normalisés à la valeur maximum observée sur la solution de 0,5 M)

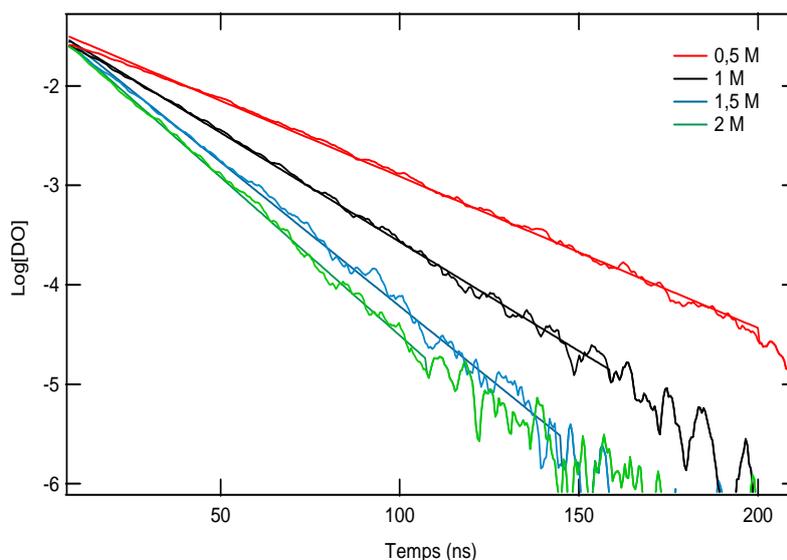


Fig.III-12 : Tests cinétiques de pseudo-premier ordre sur les signaux normalisés pour les différentes concentrations de propylène carbonates en présence de *tert*-butanol comme capteur d' OH^\bullet .

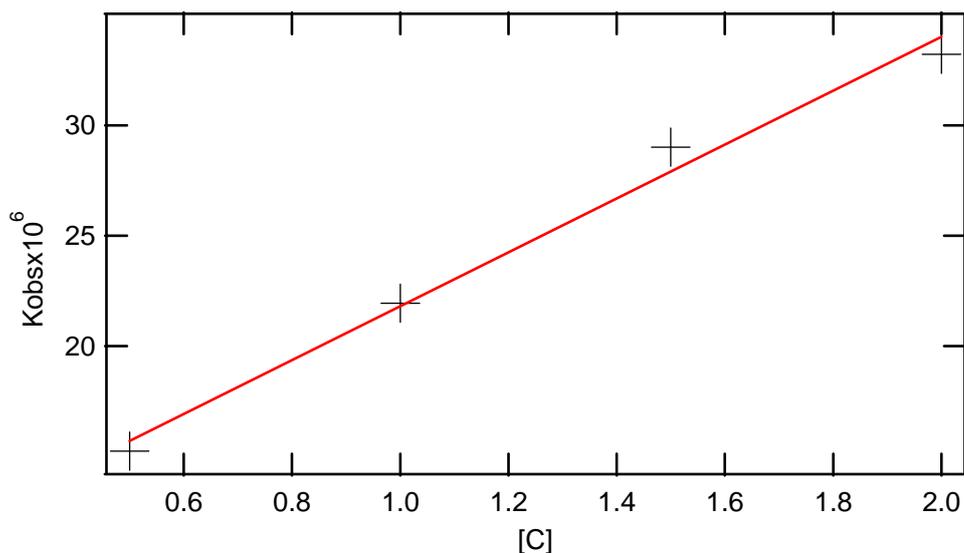


Fig.III-13 : Valeurs de k_{obs} en fonction de la concentration en PC.

Ce qui donne une constante de vitesse de :

$$k = (1,221 \pm 0,140) \times 10^7 \text{ mol} \times \text{L}^{-1} \times \text{s}^{-1}$$

Les deux constantes de vitesse de réaction de l'électron aqueux avec le propylène carbonate en présence du *tert*-butanol ou d'isopropanol sont très proches. Il semble donc qu'à des concentrations inférieures à 2 mol L⁻¹ en PC, les réactions de e⁻_{aq} avec des radicaux formés à partir de l'isopropanol capteur d'OH sont négligeables.

Si nous prenons la moyenne des deux constantes obtenues avec l'isopropanol et le *tert*-butanol, nous aurons donc pour la réaction (RIII-1), la valeur de k suivante:

$$k = 1,19 \pm 0,11 \times 10^7 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{PC+e_{aq}^-} \approx 1,2 \pm 0,1 \times 10^7 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

b) Détermination du spectre PC⁻

Après avoir observé la capture de l'électron hydraté par le propylène carbonate suivant la réaction (RIII-1), nous nous sommes intéressés à l'espèce PC⁻ qui devrait résulter de cette réaction, et notamment à l'identification de son spectre d'absorption.

Le spectre transitoire des solutions aqueuses de propylène carbonate montre une absorbance qui se développe dans l'ultra-violet à des longueurs d'onde inférieures à 350 nm. C'est donc dans cette région du spectre que nous avons orienté nos investigations. Une difficulté apparaît immédiatement. Lors de la radiolyse de l'eau, c'est dans cette région que l'on trouve les absorptions dues aux radicaux OH^\bullet , à l'atome H⁽⁹⁾, à H_2O_2 ⁽¹⁰⁾ (Figure III-14) sans parler d'une contribution du spectre de l'électron hydraté (Nielsen⁽⁹⁾) ainsi que ce travail chapitre II.V.E.1.c). En ce qui concerne H, son spectre n'est présent qu'en dessous de 250 nm, c'est-à-dire en deçà de notre limite d'observation et il ne devrait pas interférer avec nos mesures. Quant à H_2O_2 , sa formation est relativement lente ($k_{(\text{OH}+\text{OH})} = 5,5 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) et devrait intervenir après la fin de la réaction entre PC et e^-_{aq} , ajouté à cela son coefficient d'extinction très faible (Figure III-14) qui en fait une espèce à l'absorption négligeable dans notre expérience.

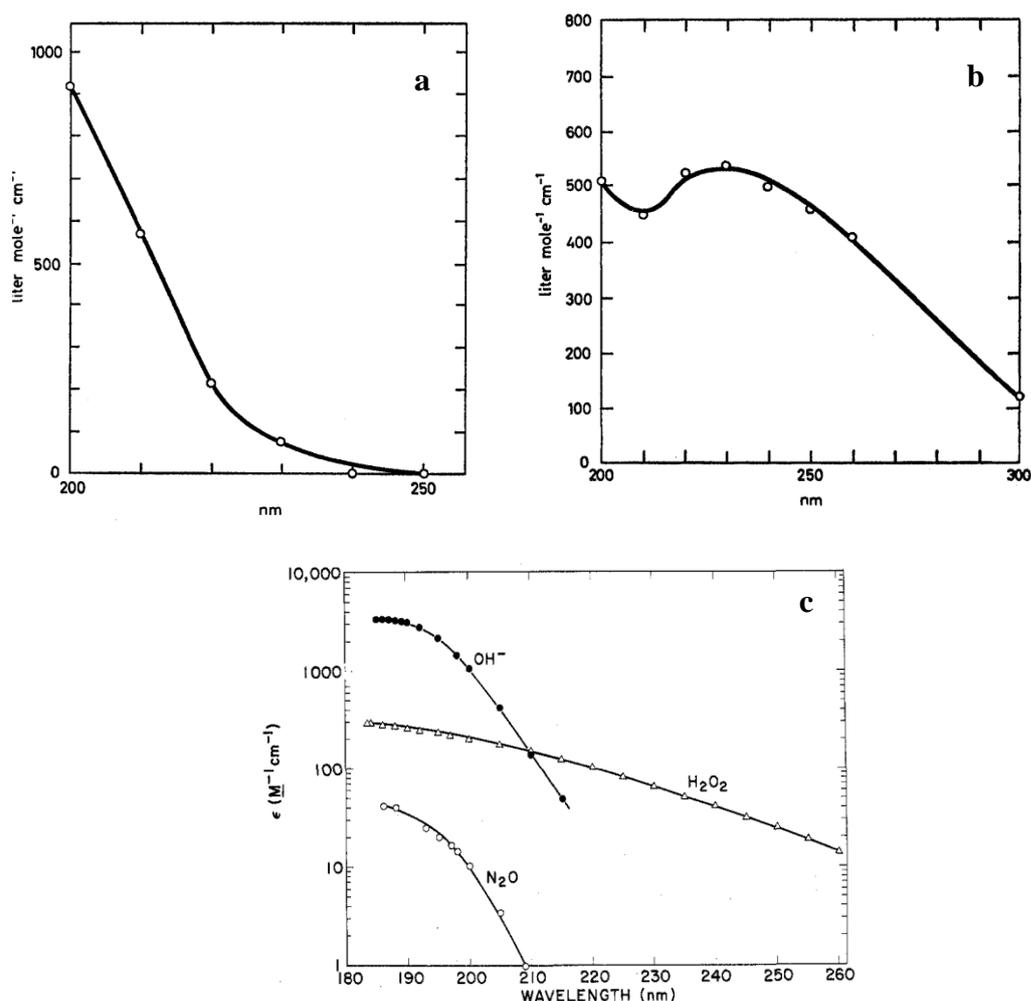


Fig.III-14 : Spectres d'absorption de H⁽⁹⁾, OH⁽⁹⁾, H₂O₂, OH⁻ et N₂O⁽¹⁰⁾

Il reste le spectre des radicaux OH^\bullet . Nous pouvons les intercepter au moyen d'un capteur tel qu'un alcool mais le problème n'est pas totalement résolu si nous utilisons l'isopropanol ou l'éthanol, car le radical qui se forme absorbe lui aussi dans l'UV. Il y a aussi le *tert*-butanol, dont le radical issu de la réaction avec OH^\bullet n'absorbe qu'en dessous de 290 nm, mais sa vitesse de capture des OH^\bullet est relativement lente ($5,2 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ contre $2,2 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour l'isopropanol). Ceci laisse craindre une contribution des OH^\bullet dans le spectre à temps court pendant la réaction entre PC et e^-_{aq} , OH^\bullet qui nous le verrons plus tard réagissent avec le propylène carbonate.

Nous avons décidé d'utiliser successivement le l'isopropanol et le *tert*-butanol pour ensuite comparer les résultats.

1) En présence d'isopropanol :

En premier lieu, nous avons enregistré le spectre d'absorption transitoire sur une durée de 500 ns entre 260 et 620 nm, dans une solution aqueuse de concentration 2 mol L^{-1} en propylène carbonate et en présence de 1 mol L^{-1} d'isopropanol (pH = 6,5). La Figure III-15 montre les différents signaux obtenus à : 302 nm, 308 nm et 313 nm.

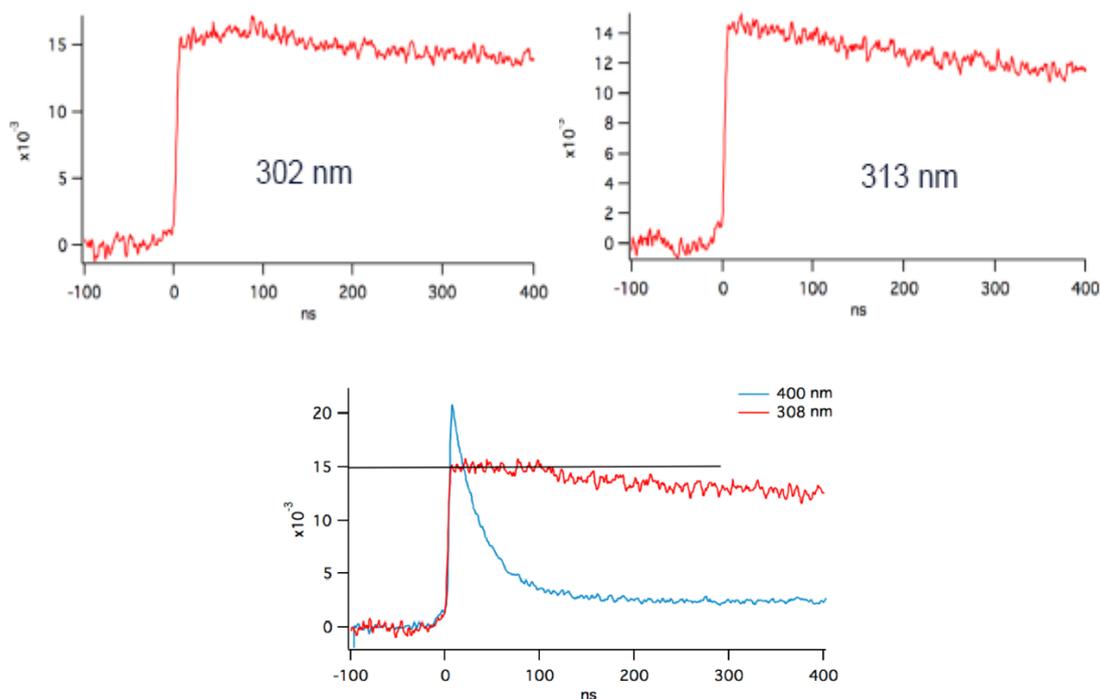


Fig.III-15 : Cinétiques prises à 308 et 400 nm, enregistrées dans une solution aqueuse contenant $[\text{PC}] = 2 \text{ mol L}^{-1}$ et $[\text{iPrOH}] = 1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 6,5. Dose = 36 Gy/pulse.

Pendant le déclin de e^-_{aq} , c'est-à-dire sur les 100 premières nanosecondes comme le montre la cinétique à 400 nm (Figure III-15), on observe une croissance à 302 nm, un déclin à 313 nm alors qu'à 308 nm, l'absorbance reste constante. Au delà de 100 ns le déclin est identique aux trois longueurs d'onde. Un tel comportement est en faveur de l'existence d'un point isobestique. Nous l'attribuons à la réaction entre l'électron hydraté et le PC. Sachant que nous avons aussi une contribution du radical de l'isopropanol, il faut alors admettre que celle-ci demeure constante pendant au moins les 100 premières nanosecondes. Ainsi, le spectre restant après le déclin total de l'électron solvaté doit correspondre à l'espèce PC^- auquel s'ajoute celui du radical de l'isopropanol. Nous verrons que les résultats obtenus en utilisant le *tert*-butanol permettront d'exclure définitivement une réaction qui aurait lieu entre le PC et le radical réducteur de l'isopropanol (le radical issu du *tert*-butanol ne présente pas de caractère réducteur).

Le déclin pris à 600 nm (Figure III-16) montre qu'à partir de 250 ns, l'électron hydraté a complètement disparu. Par conséquent les espèces qui peuvent être observées au-delà de ce temps seront le PC^- et le radical de l'isopropanol qui est formé très rapidement. La Figure III-16 montre donc le spectre enregistré à 300 ns, et qui représente la somme du spectre de PC^- et de celui du radical de l'isopropanol

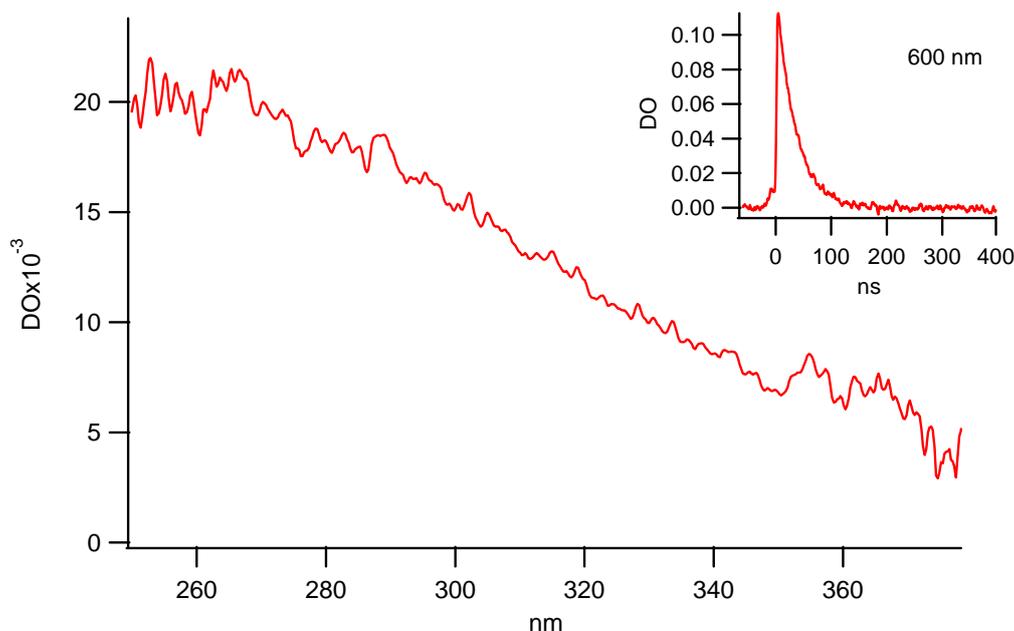


Fig.III-16 : Spectre enregistré à 300 ns

Ce spectre est situé dans l'ultraviolet. A cause de la lampe d'analyse utilisée nous n'avons pu enregistrer le spectre qu'au delà de 300 nm. Le spectre présente une densité optique croissante vers l'UV. Afin d'avoir le spectre dû uniquement à l'espèce PC^- , il faut soustraire la contribution du radical formé par l'interception des radicaux OH^\bullet par l'isopropanol. Dans l'étude précédente concernant le spectre de l'électron hydraté dans l'UV, nous avons déjà enregistré le spectre de ce radical seul. Sur la Figure III-21 nous avons donc porté le spectre enregistré à 300 ns et celui du radical de l'isopropanol ramené à la dose et aux seuls OH^\bullet produits par radiolyse. La différence entre ces spectres représente le spectre de l'espèce PC^- seule (Figure III-17).

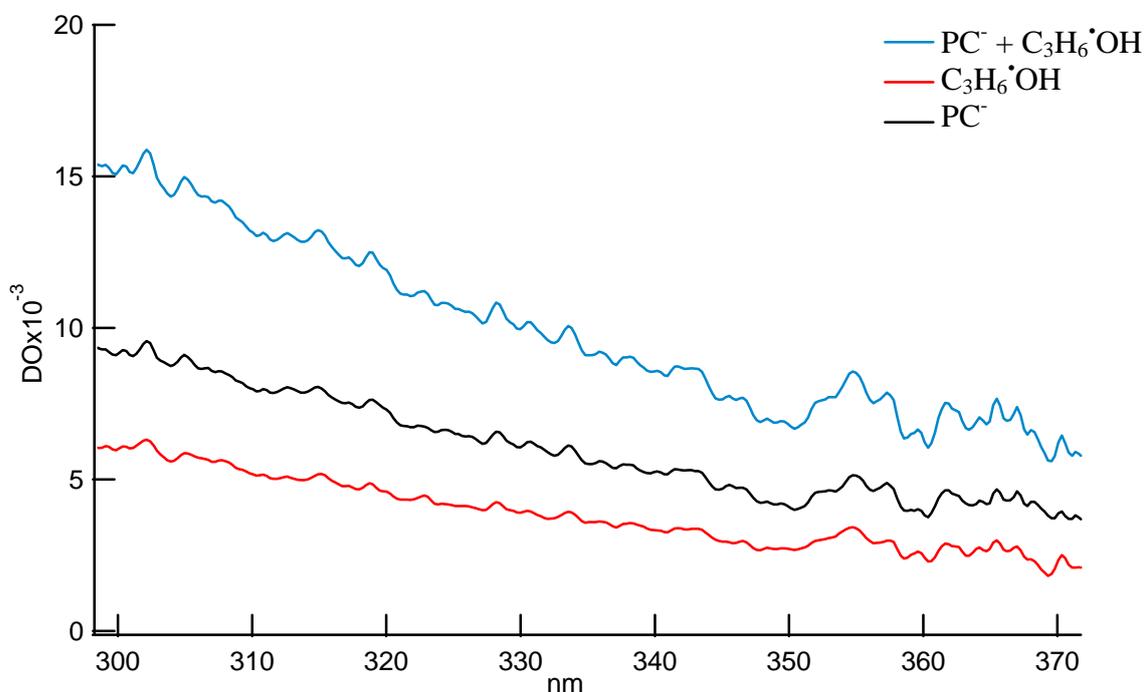


Fig.III-17 : Spectre du PC^- (—) obtenu après soustraction de la contribution du radical de l'isopropanol (—)

Après avoir obtenu le spectre d'absorption transitoire de PC^- , nous pouvons le calibrer en coefficient d'extinction molaire à partir du point isobestique à 308 nm, connaissant le coefficient d'extinction de l'électron que nous avons déterminé dans ce domaine de longueurs d'onde au chapitre précédent soit $\epsilon(\text{e}^-_{\text{aq}})_{310 \text{ nm}} = 1000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Nous avons tenté aussi de déterminer, la concentration de PC^- à 300 ns afin de calculer le coefficient d'extinction molaire à partir de la densité optique. Il faut donc connaître sa concentration. Pour cela nous avons simulé le mécanisme chimique par un calcul, en considérant les réactions chimiques du Tableau.III-2. Nous avons inclu la réaction entre PC et OH^\bullet qui sera déterminée dans un prochain Chapitre III-II.2.c

Tableau III-2 : Mécanisme de réaction du propylène carbonate en solution aqueuse en présence d'isopropanol.

Réaction	Equation	Cst de vitesse de réaction (mol L ⁻¹ s ⁻¹)	Réf
$H_2O \rightsquigarrow OH^\bullet, e^-_{aq}, H, H_3O^+$			
R1	$C_3H_7OH + OH^\bullet \rightarrow C_3H_6^\bullet OH + H_2O$	$2,2 \times 10^9$	(11)
R2	$C_3H_7OH + H^\bullet \rightarrow C_3H_6^\bullet OH + H_2$		
R3	$PC + e^-_{aq} \rightarrow PC^-$	$1,6 \times 10^7$	Ce travail
R4	$PC + OH^\bullet \rightarrow PC^\bullet + H_2O$	$2,8 \times 10^9$	Ce travail
R5	$PC^- + H_3O^+ \rightarrow PC + H + H_2O$	$1,8 \times 10^{10}$	Estimée par cette simulation
R6	$e^-_{aq} + H_3O^+ \rightarrow H + H_2O$	$2,3 \times 10^{10}$	7
R7	$e^-_{aq} + OH^\bullet \rightarrow OH^-$	3×10^{10}	7

La simulation est effectuée avec le logiciel COPASI à partir des conditions initiales de l'expérience, à savoir : une dose de 36 Gy/pulse ce qui correspond à une concentration en électrons solvatés de $[e^-_{aq}] = 1,2 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, des radicaux $[OH^\bullet] = 1,2 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ et des $H_3O^+ = 1,2 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. La concentration du propylène carbonate est $[PC] = 2$ mol L⁻¹ et l'isopropanol $[iPrOH] = 1$ mol L⁻¹ à pH = 6,5.

Il demeure un seul paramètre que nous ajustons par rapport aux signaux expérimentaux qui est la constante de vitesse de la réaction R5.

A partir de la simulation, nous soustrayons des signaux expérimentaux les contributions de e^-_{aq} et du radical de l'isopropanol. Il ne reste plus que la contribution de PC^- due aux réactions R3 et R5 et nous ajustons la constante de la réaction R5 pour

obtenir une variation de la concentration homothétique au signal expérimental. On obtient le meilleur ajustement avec $k_5 = 1,8 \times 10^{10} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Avec l'ensemble de ces paramètres, les variations de la concentration du PC^- ainsi que l'électron hydraté sont montrées sur la Figure III-18.

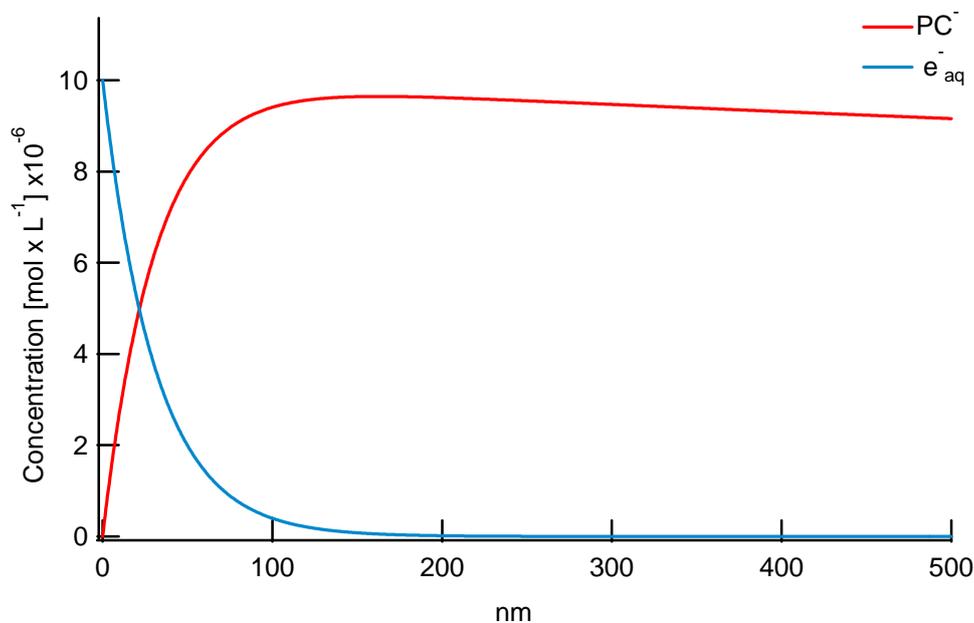


Fig.III-18 : Variations de la concentration de e^-_{aq} et du PC^- calculées à partir des conditions expérimentales.

Le déclin de l'électron hydraté, multiplié par le coefficient d'extinction de e^-_{aq} à 600 nm ($\epsilon = 13360 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) reproduit exactement le signal expérimental (Figure III-19).

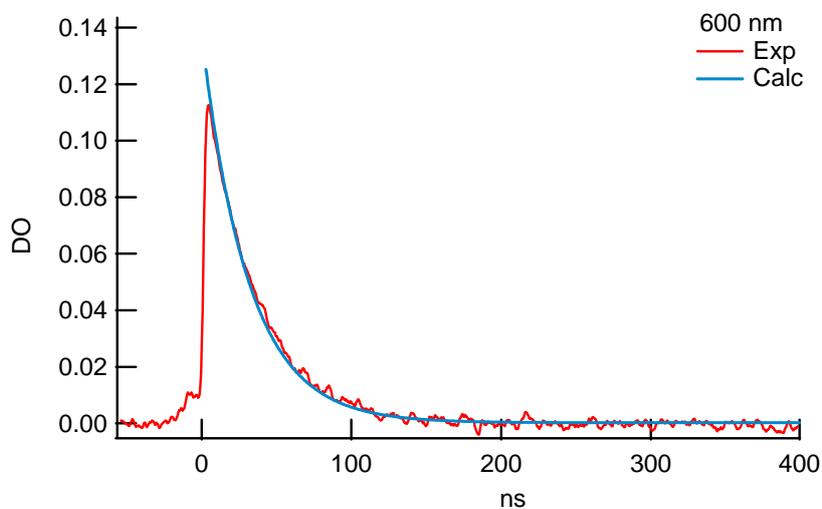


Fig.III-19 : Comparaison entre le déclin de e^-_{aq} expérimental et calculé à 600 nm

A partir de la Figure III-19 nous relevons la valeur de la concentration du PC^- à 300 ns ce qui correspond à $[\text{PC}^-] = 0,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, cette valeur nous permet donc de calibrer le spectre enregistré à 300 ns pour le PC^- en coefficient d'extinction molaire, le résultat est montré sur la Figure III-20. On constate qu'à 310 nm le coefficient d'extinction molaire est de $1000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. On obtient bien la même valeur que celle du coefficient de e^-_{aq} au point isobestique à 310 nm.

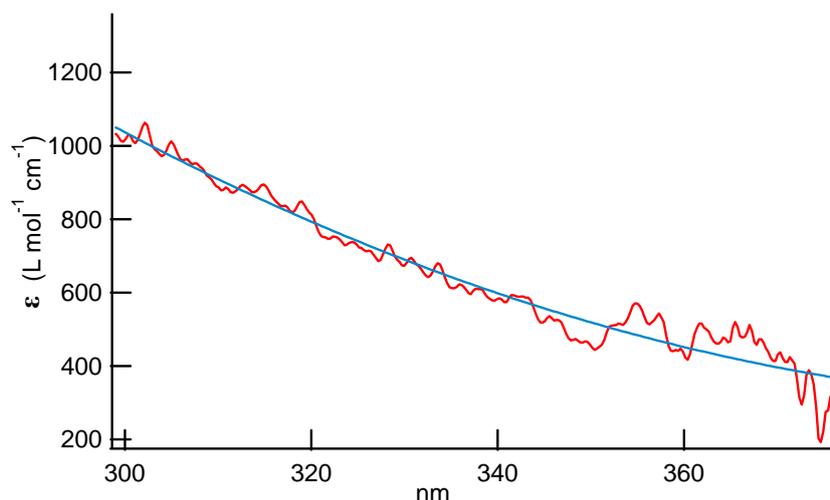


Fig.III-20 : Spectre PC^- calibré en coefficient d'extinction

- 2) En présence de *ter*-butanol :
- a) En milieu basique

Dans un premier temps nous avons décidé d'observer la réaction (RIII-1) en présence du *tert*-butanol pour intercepter les radicaux OH^\bullet , et en milieu basique afin d'empêcher les réactions des ions H_3O^+ . Le pH a été ajusté à 9,7 en ajoutant de la soude (NaOH) sur une solution aqueuse contenant $2 \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$ de PC en présence de $1 \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$ de *ter*-butanol.

Sur les spectres pris dans la région de l'ultraviolet à différents temps de la réaction (7 ns, 12 ns et 35 ns) de l'électron solvaté avec le propylène carbonate, nous constatons à nouveau la présence d'un point isobestique aux alentours de 310 nm. En raison de la faible absorption, il est difficile de distinguer avec précision le point isobestique sur des profils spectraux. En revanche, les profils cinétiques présentés sur la Figure III-22 montrent clairement qu'à 310 nm l'absorbance ne varie pas, tandis que de part et d'autre de cette longueur d'onde nous pouvons observer sur les 100 premières nanosecondes, soit une formation soit un déclin.

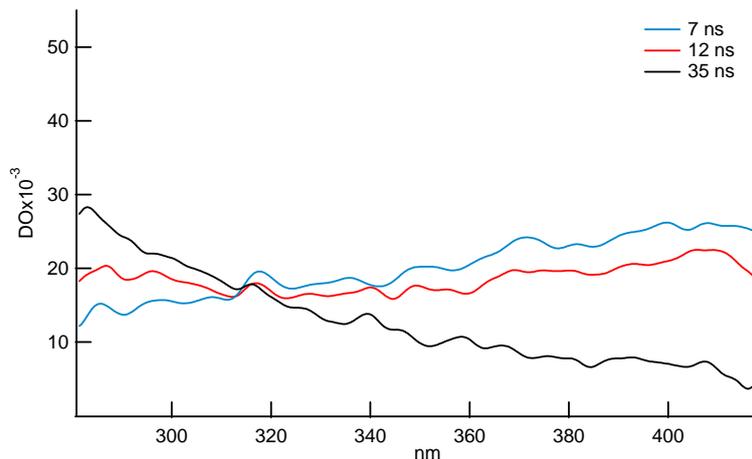


Fig.III-21 : Spectres enregistrés à différent temps de la réaction $PC + e_{aq}^-$.
(-7 ns, - 12ns, -35 ns). Solution aqueuse contenant :
PC (2 M), *ter*BuOH (1 M), pH = 9,7. Dose = 47,5 Gy/Pulse

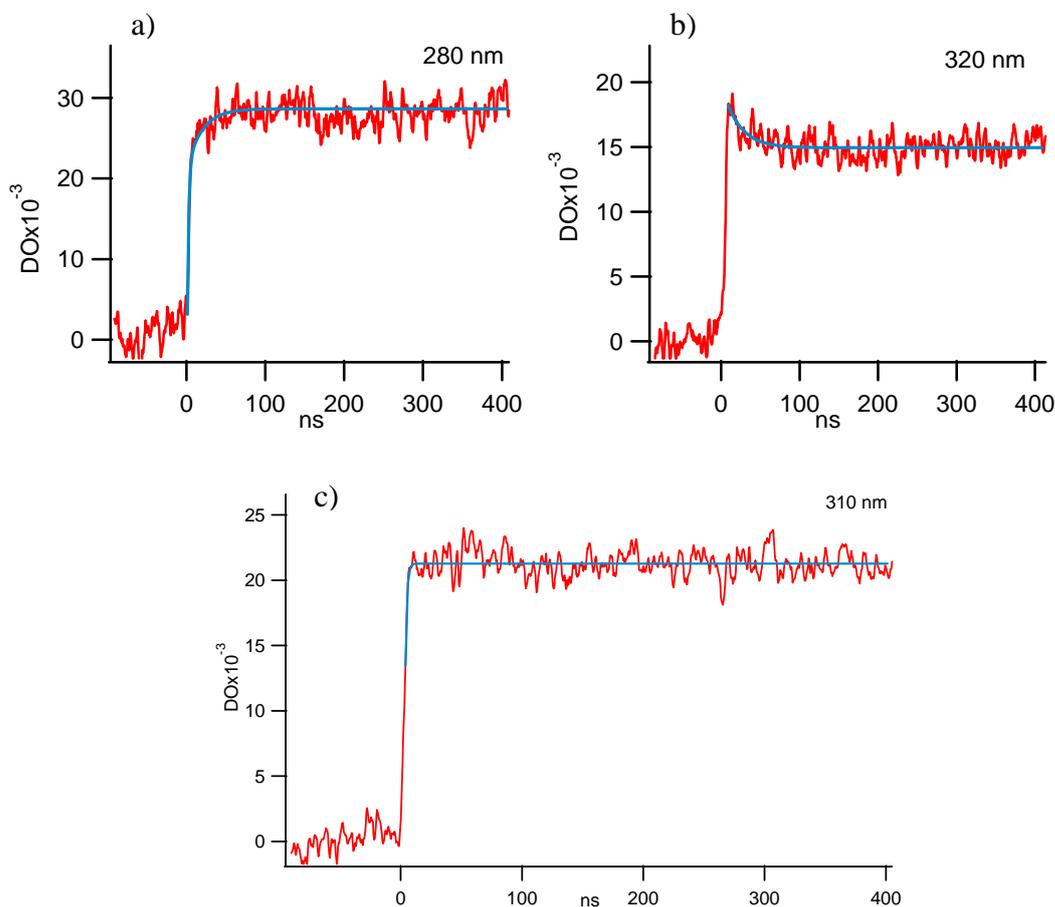


Fig.III-22 : Cinétiques enregistrés sur 500 ns a) formation à 280 nm, b) déclin à 320 nm
c) point isobestique à 310 nm en solution aqueuse :
PC (2 M), *ter*BuOH (1 M), pH = 9,7. Dose = 47,5 Gy/pulse

Afin de prouver qu'il s'agit bien d'un point isobestique, nous avons comparé les deux vitesses de formation à 290 nm et de disparition de l'électron hydraté sur une

échelle de temps de 200 ns. Pour cela nous avons normalisé à 290 nm, le déclin total de l'électron solvaté à 600 nm, en le multipliant par le rapport des deux coefficients ($\epsilon_{290\text{nm}}/\epsilon_{600\text{nm}}=0,074$). Après soustraction de la participation de l'électron à 290 nm au signal expérimental, nous obtenons une formation due seulement à l'espèce PC^- (Figure III-23).

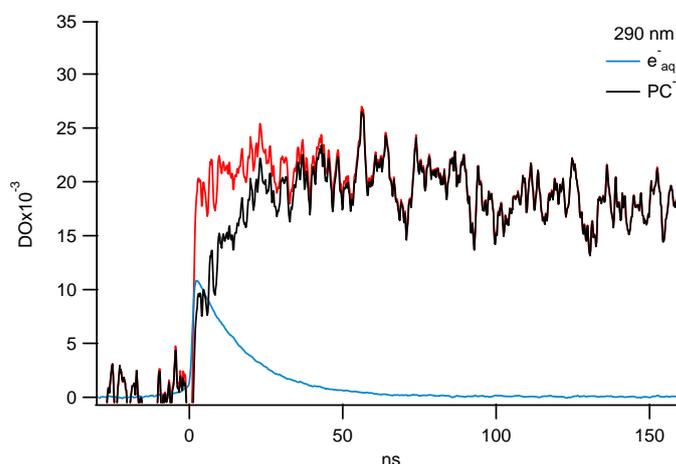


Fig.III-23 : Formation due à PC^- (—) après soustraction de la contribution de e^-_{aq} (—) à 290 nm.

Compte tenu des incertitudes, les tests cinétiques de premier ordre sur les deux signaux (Figure III-24) montrent que les vitesses de formation du PC^- et de disparition de e^-_{aq} , sont proches, ce qui tend à prouver que la capture de l'électron solvaté est effectuée exclusivement par le propylène carbonate et qu'à 310 nm nous avons bien un point isobestique.

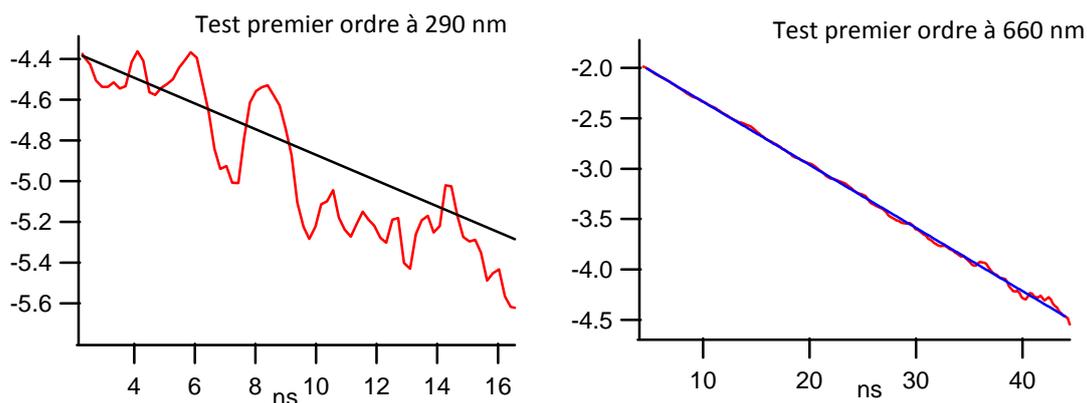


Fig.III-24 : Test cinétique d'ordre 1, à 290 nm ($k_{\text{obs}} = (6,32 \pm 2) \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) et à 660 nm ($k_{\text{obs}} = (6,32 \pm 0,4) \times 10^7 \text{ s}^{-1}$)

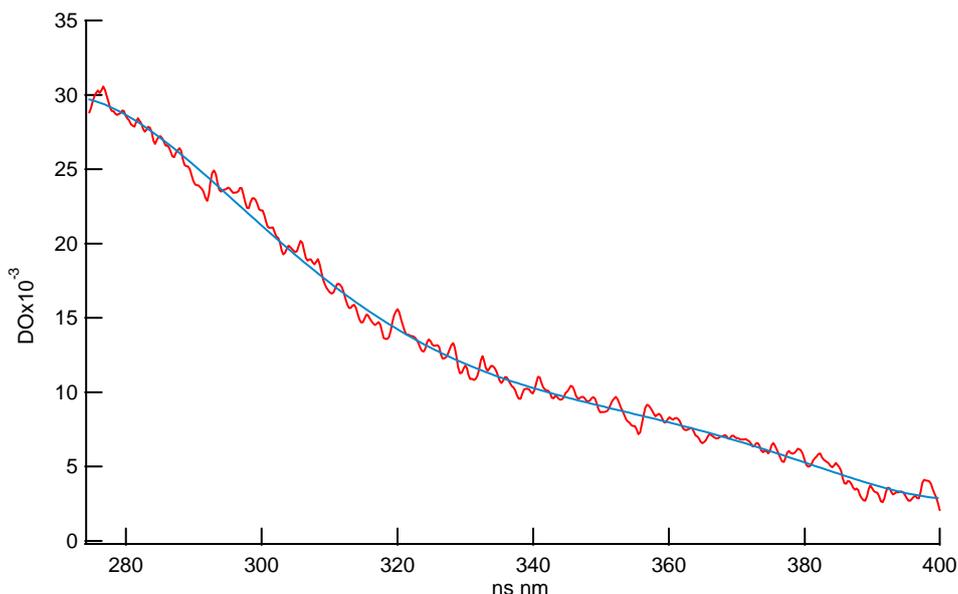


Fig.III-25 : Spectre attribué à PC⁻, enregistré 200 ns après l'impulsion d'électrons en solution aqueuse contenant: PC (2 M), *ter*BuOH (1 M), pH = 9,7. Dose = 47,5 Gy/pulse

Au vu de l'ensemble de ces résultats, nous attribuons le spectre enregistré après le déclin total de l'électron solvaté (200 ns) à l'espèce PC⁻. Le spectre de ce radical formé par la capture de l'électron aqueux absorbe essentiellement dans l'UV, à des longueurs d'onde inférieures à 400 nm.

Ainsi, à partir du point isobestique et en considérant que la réaction RIII-1 est totale c'est-à-dire que tous les électrons solvatés ont été interceptés par le propylène carbonate, nous pouvons calibrer le spectre du PC⁻ en coefficient d'extinction optique. Dans ce cas, nous avons la concentration du PC⁻ formé égale à la concentration d'électrons hydratés créés ([PC⁻] = [e⁻_{aq}]). Le coefficient d'extinction du PC⁻ à 310 nm peut être calculé pour une première estimation par :

$$\epsilon_{310nm} = \frac{DO_{310nm}}{[PC^-]}$$

Or, nous pouvons faire une estimation plus précise à partir du point isobestique, à condition de bien connaître le coefficient de e⁻_{aq} à 310 nm. A partir des études précédemment exposées (Chapitre II.E.1.c) où nous avons déterminé le spectre de l'électron hydraté dans l'UV avec pour valeur du coefficient à 310 nm : $\epsilon_{310\text{ nm}} = 1000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Le spectre du PC⁻ obtenu en coefficient d'extinction est montré dans la Figure III-26.

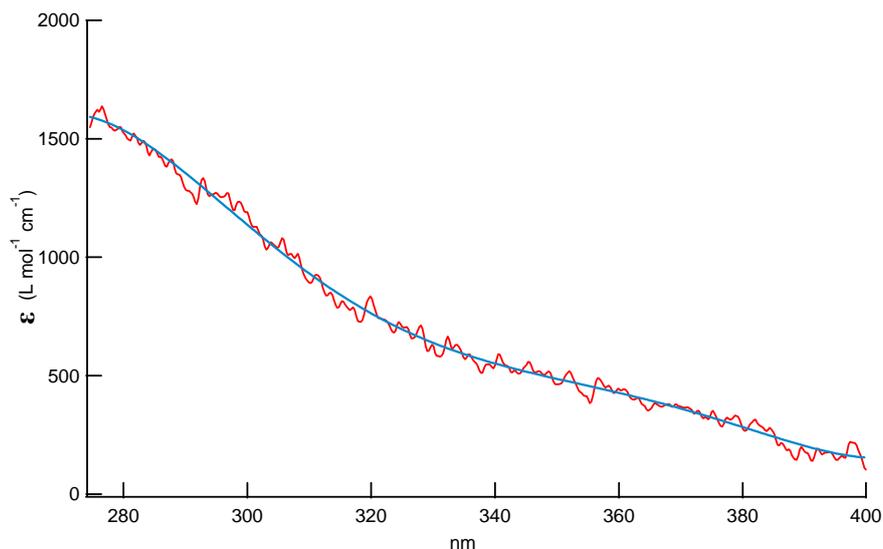


Fig.III-36 : Spectre PC⁻ calibré en coefficient d'extinction

b) *En milieu acide*

Les études précédentes nous ont montré que l'espèce PC⁻ est assez stable, avec un léger déclin sur 500 ns. Dans le but d'identifier l'origine de ce déclin, nous avons étudié l'éventuelle réaction du PC⁻ avec les ions H₃O⁺, en solution aqueuse à pH acide obtenue en ajoutant de l'acide perchlorique HClO₄. Nous avons enregistré les signaux présentés dans la Figure III-27 sur une solution contenant 2 mol L⁻¹ en PC, 1 mol L⁻¹ en *tert*-butanol pour intercepter les radicaux OH[•] à pH = 3,7 avec une dose de 18 Gy/pulse.

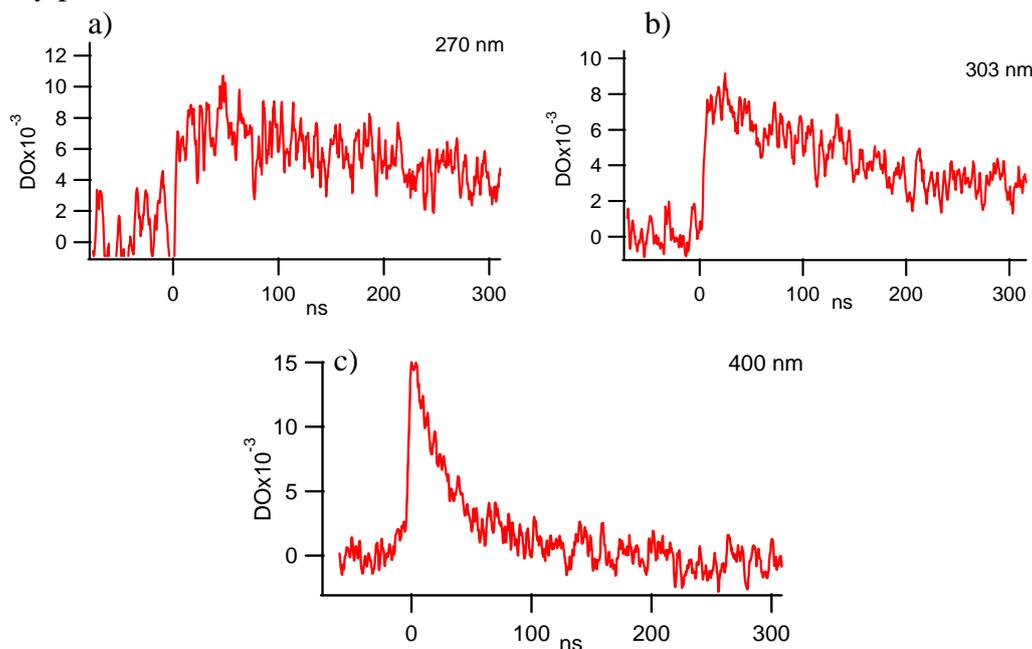


Fig.III-27 : Signaux enregistrés en milieu acide (PC = 2M, *ter*BuOH = 1M, pH = 3,7)

a) Formation et déclin de PC⁻, b) déclin à 303 nm, c) déclin total de e⁻_{aq}

Nous constatons sur le signal pris à 270 nm ainsi que celui à 303 nm, une accélération du déclin du PC⁻ en milieu acide. Cette accélération est due vraisemblablement à la perte de d'électron du PC⁻, par réaction avec les ions H₃O⁺.

c) Mécanisme chimique et simulations :

A partir de ces deux expériences effectuées en milieu basique et en milieu acide, nous avons tenté de vérifier le schéma réactionnel que nous avons établi pour les expériences en présence d'isopropanol en l'adaptant au *tert*-butanol et en essayant de simuler les 2 pH étudiés à l'aide du programme COPASI. A partir des conditions initiales relevées dans chaque expérience telle que les concentrations, la dose, les constantes de vitesse de réactions tirées soit de la littérature soit de ce travail. Nous avons rassemblé les réactions chimiques que nous avons simulées dans le Tableau III-3.

Tableau III-3 : Mécanisme de réaction du propylène carbonate en solution aqueuse en présence de *tert*-butanol

Réaction	Equation	Cst de vitesse de réaction (mol L ⁻¹ s ⁻¹)	Réf
	H₂O \rightsquigarrow OH[•], e⁻_{aq}, H, H₃O⁺		
R1	C ₄ H ₉ OH + OH [•] → C ₄ H ₈ •OH + H ₂ O	5,2 x 10 ⁸	(11)
R2	PC + e ⁻ _{aq} → PC ⁻	1,6 x 10 ⁷	Ce travail
R3	PC + OH [•] → PC [•] + H ₂ O	2,8 x 10 ⁹	Ce travail
R4	PC ⁻ + H ₃ O ⁺ → PC + H + H ₂ O	1,8 x 10 ¹⁰	Estimée
R5	e ⁻ _{aq} + H ₃ O ⁺ → H + H ₂ O	2,3 x 10 ¹⁰	(12)
R6	e ⁻ _{aq} + OH [•] → OH ⁻	3 x 10 ¹⁰	(12)

Les conditions initiales de l'expérience sont : une dose de 18 Gy/pulse qui correspond à une concentration en électrons hydratés de [e⁻_{aq}] = 6 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ et des radicaux [OH[•]] = 6 x 10⁻⁶ mol L⁻¹. La concentration du propylène carbonate utilisée est [PC] = 2 mol L⁻¹ et le *tert*-butanol [*t*BuOH] = 1 mol L⁻¹ à pH = 3,7. Les cinétiques ainsi obtenues concernant principalement les variations de concentration de l'espèce PC⁻ et e⁻_{aq} sont présentées sur la Figure III-28.

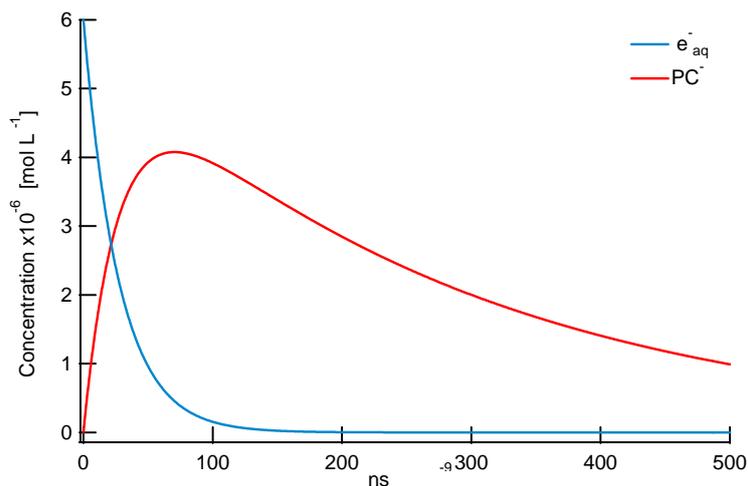


Fig.III-28: Variations de la concentration de e_{aq}^- et de PC^- sur une échelle totale de 500 ns, calculées à partir des conditions expérimentales.

Nous constatons qu'effectivement dans ces conditions le PC^- se forme rapidement dans environ 100 ns puis il décline sur les 500 ns. Les signaux expérimentaux sont dus à la somme des absorbances de ces deux espèces, Nous avons donc pour chaque longueur d'onde multipliée la concentration de chaque espèce par son coefficient d'extinction. La somme des absorbances représente la cinétique calculée. Les résultats des calculs sont portés sur les signaux expérimentaux à différentes longueurs d'onde (Figure III-29).

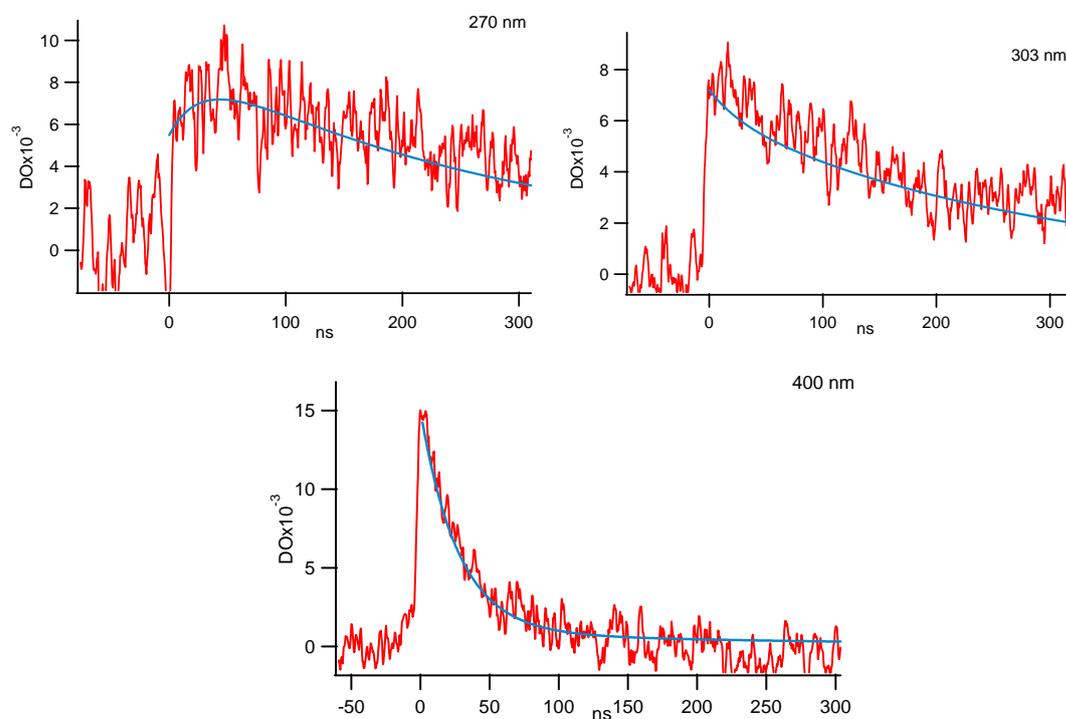


Fig.III-29 : Comparaison entre les signaux expérimentaux (—) à 270 nm et 303 nm et 400 nm avec les signaux calculés (—).

Avec ce mécanisme que nous proposons, les cinétiques calculées reproduisent de manière satisfaisante les signaux obtenus expérimentalement. Ceci nous permet de valider à nouveau le schéma réactionnel établi dans le Tableau III-2 et adapté ensuite à l'emploi du *tert*-butanol (Tableau III-3).

Nous avons ensuite calculé les signaux pour le milieu basique avec les conditions initiales de l'expérience effectuée auparavant, sauf pour la concentration en H_3O^+ . En effet, en changeant juste la concentration en H_3O^+ , nous avons reproduit les cinétiques expérimentales en milieu basique en présence de 2 mol L^{-1} de propylène carbonate et de 1 mol L^{-1} de *tert*-butanol. La Figure III-30 montre les variations de la concentration de PC^- et de e^-_{aq} .

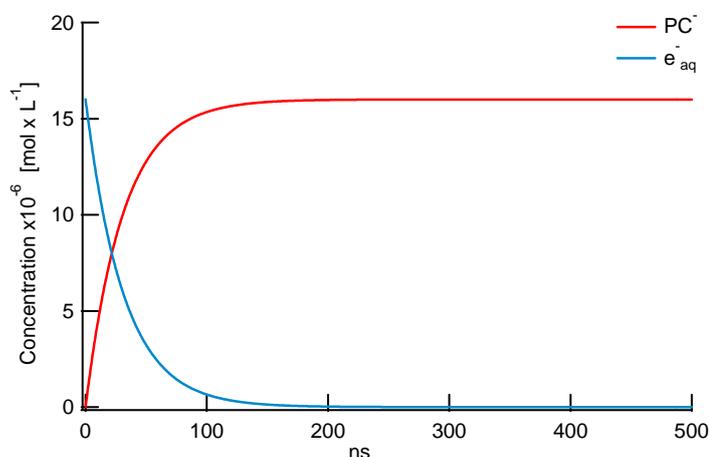


Fig.III-30: Variations de la concentration de e^-_{aq} et de PC^- calculées à partir des conditions expérimentales.

La Figure III-31 montre la comparaison entre les signaux expérimentaux et les cinétiques calculées en densité optique pour les longueurs d'onde 280 nm, 310 nm et 320 nm.

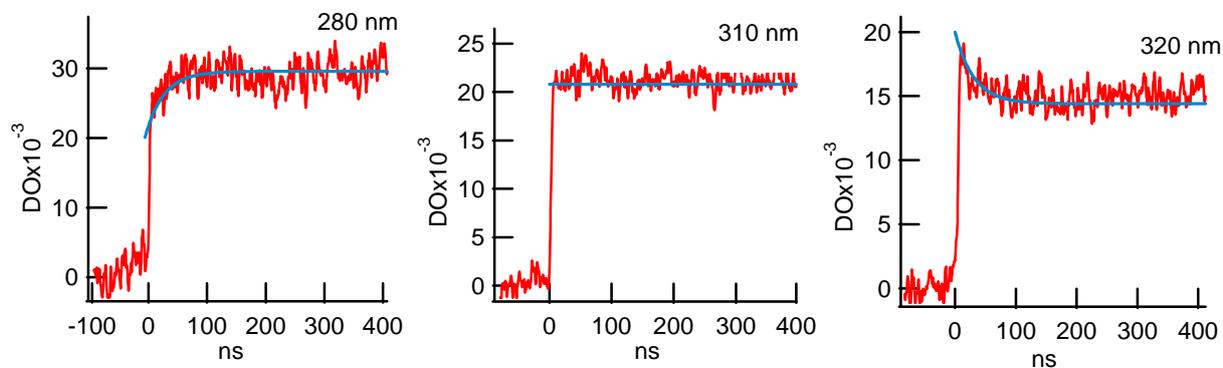


Fig.III-31 : Comparaison entre les signaux expérimentaux (—) et les signaux calculés (—) à 280 nm, 310 nm et 320 nm en milieu basique.

Cette nouvelle simulation, vient confirmer le mécanisme chimique que nous avons proposé pour la réaction du propylène carbonate en solution aqueuse, et prouve qu'effectivement à 310 nm nous obtenons bien un point isobestique où la l'absorbance reste constante.

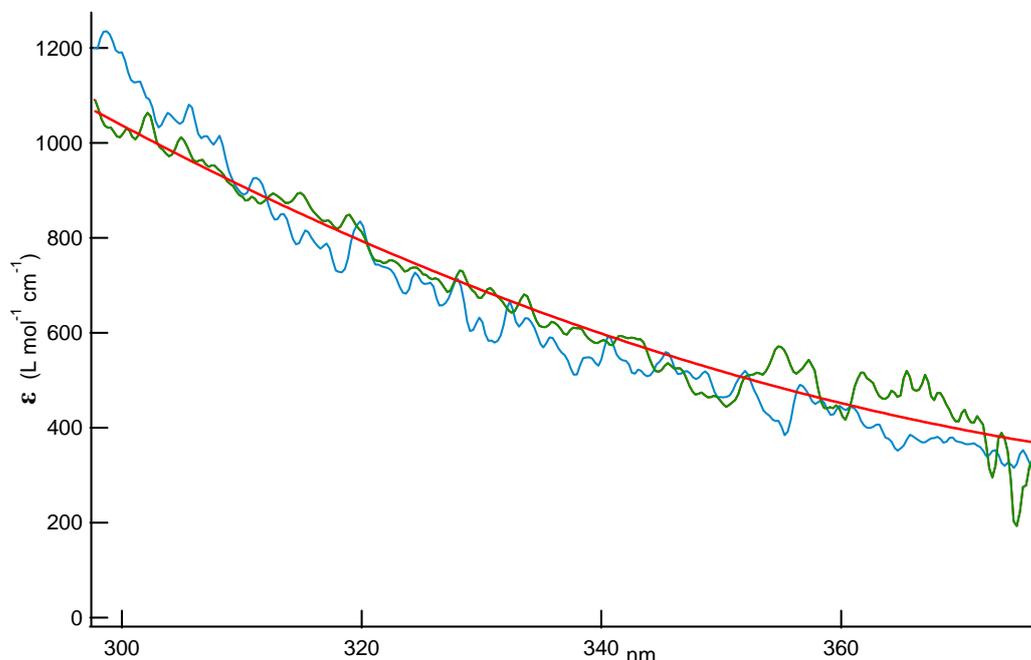


Fig.III-32 : Spectre $PC^{\cdot-}$ obtenu en interceptant les OH^{\cdot} par :
tert-butanol (—), isopropanol (—)

Nous constatons qu'en utilisant deux méthodes différentes nous parvenons au même résultat. En effet, la première démarche, repose sur l'utilisation de l'isopropanol comme intercepteur efficace de radicaux OH^{\cdot} . Le spectre expérimental est constitué du $PC^{\cdot-}$ plus une contribution du radical de l'isopropanol que nous avons soustraite pour obtenir à la fin le spectre dû seulement à $PC^{\cdot-}$. Pour le calibrer en coefficient d'extinction, nous avons calculé la concentration de $PC^{\cdot-}$ formé au bout de 300 ns temps auquel nous avons enregistré le spectre, ceci en faisant des calculs à partir du mécanisme cinétique que nous avons proposé. Le spectre final de $PC^{\cdot-}$ est montré dans la Figure III-33 enregistré sur un large domaine spectral (280-400nm) et calibré en coefficient d'extinction. La deuxième méthode consistait en l'enregistrement du spectre de $PC^{\cdot-}$ en présence de *tert*-butanol. Dans ce cas nous l'avons calibré en passant par un point isobestique formé lors de la réaction avec e_{aq}^{-} , sachant qu'à ce point isobestique, nous avons auparavant déterminé nous même le coefficient de l'électron hydraté.

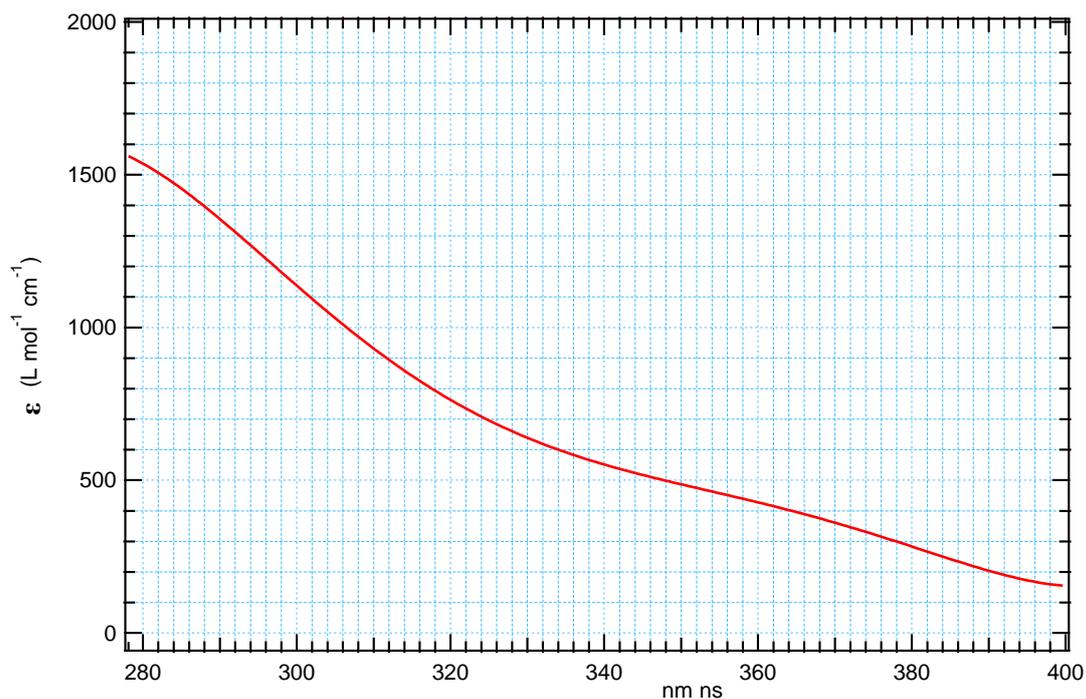
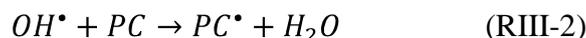


Fig.III-33: Spectre PC⁻ enregistré entre 280 nm et 400 nm

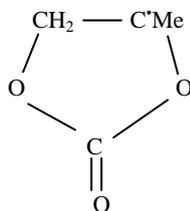
2. Réactivité avec les radicaux OH[•]

La réaction de réduction du propylène carbonate par les radicaux hydroxyles a été observée en phase gazeuse. En effet, l'agence de protection de l'environnement (EAP), avait proposé de réviser la définition des composés organiques volatils (COV) ; cette révision propose d'ajouter certains composés exclus jusque là sur la base qu'ils apportent une contribution à la formation d'ozone. L'un des composés en question est le propylène carbonate, c'est dans ce but que la réaction du PC avec les OH a été étudiée en phase gazeuse. La technique utilisée est la photolyse du CH₃ONO, ce qui constitue une source de radicaux OH[•] qui réagissent après avec le propylène carbonate. La constante de vitesse de réaction $k_{(OH+PC)}$ a été estimée à $k = 6,9 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ soit $k = 4,16 \times 10^8 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. D'autre part, la réaction du propylène carbonate avec les OH, en phase condensée, a été suggérée la toute première fois par Eric A. Shade et Martyn C. R. Symons⁽¹³⁾ dans des verres aqueux de PC à 77 K. Les spectres RPE de ces verres ainsi irradiés correspondent aux radicaux OH[•] qui lors du réchauffement disparaissent pour donner une espèce au spectre RPE identique à l'une des espèces produites par irradiation de verres de PC pur à 77 K. Symons a alors proposé la réaction du PC avec le radical hydroxyle pour

donner un radical noté PC^{\bullet} correspondant à la molécule du propylène carbonate auquel il manque un atome H :



Où le PC^{\bullet} représente le radical :



D'autres travaux ⁽¹⁴⁾ ont été effectués dans la phase liquide, où les radicaux ont été formés à partir de solutions de propylène carbonate et d'éthylène carbonate. Les radicaux étaient générés par photolyse, au moyen d'une lampe UV, à température ambiante dans des solutions de carbonates contenant 1% de H_2O_2 afin de former des OH^{\bullet} . Les spectres R.P.E montrent que dans le cas du propylène carbonate, un radical similaire à celui proposé par Symons, qui se forme donc par la perte d'un atome d'hydrogène.

Un radical semblable a été identifié par H. Zeldes et al. ⁽¹⁴⁾ (Voir page 186) comme étant l'arrachement d'un atome H de la molécule du propylène carbonate selon la réaction (RIII-2).

Dans cette partie du travail, on se propose d'étudier en phase liquide et à température ambiante, l'oxydation du propylène carbonate par les radicaux OH^{\bullet} . En utilisant la technique de la radiolyse pulsée, avec l'accélérateur d'électrons ELYSE. Nous essaierons d'identifier d'éventuelles espèces résultant de cette réaction en enregistrant à la fois leurs spectres et leurs déclins.

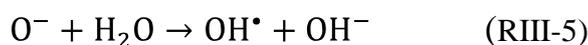
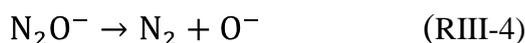
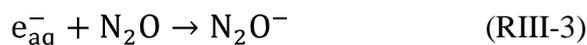
Afin de s'affranchir de la réaction de PC avec l'électron aqueux, et de favoriser la production de radicaux OH nous avons choisi de capter l'électron solvaté par N_2O dont on sait que la réaction conduit à la formation de ces radicaux.

a) *Spectre des radicaux OH^{\bullet} dans l'eau seule entre 270 et 450 nm*

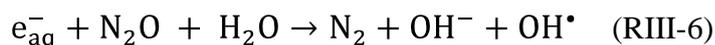
Dans un premier temps nous devons mesurer le spectre des radicaux OH^{\bullet} seuls dans nos conditions d'expérience afin de pouvoir bien le comparer avec celui en présence de PC car encore une fois, le spectre qui se développe lors de la mise en

présence de PC et de radicaux OH^\bullet se situe dans l'UV. Le spectre de OH^\bullet au delà de 280 nm n'est pas connu.

Le protoxyde d'azote a été largement utilisé comme capteur spécifique pour l'électron solvaté dans la radiolyse de l'eau liquide⁽¹⁵⁾. Dans la première partie, nous avons déjà évoqué la radiolyse de l'eau en absence d'oxygène, en présence de N_2O la capture de l'électron solvaté s'effectue selon les réactions suivantes⁽¹⁶⁾ :



Ainsi e_{aq}^- est converti en radical hydroxyle⁽¹⁷⁾ :



Nous avons dans un premier temps observé une solution d'eau désaérée avec N_2O . La capture de l'électron hydraté par le N_2O a été enregistrée à 660 nm, la Figure III-34 montre le déclin de e_{aq}^- suite à la réaction (RIII-3). Ce signal est comparé avec le déclin calculé en prenant la constante de vitesse de réaction connue dans la littérature. Nous remarquons que l'électron hydraté décline avec le N_2O exactement par la constante de vitesse de réaction qui est de $k = 9,1 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

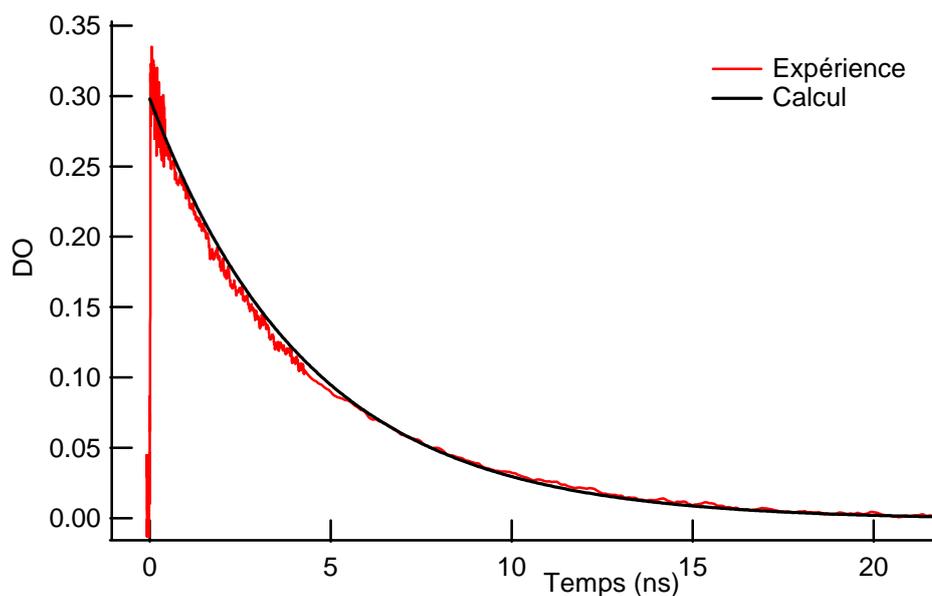


Fig.III-34 : Capture de e_{aq}^- par N_2O à 660 nm

Les spectres enregistrés entre 270 nm et 450 nm avec une dose de 42,7 Gy/pulse, sont présentés en fonction du temps dans la Figure III-35a)-b)-c). Nous constatons que 35 ns après l'impulsion d'électron il ne reste qu'une seule bande d'absorption qui continue à croître progressivement dans l'UV Figure. III-35.c)

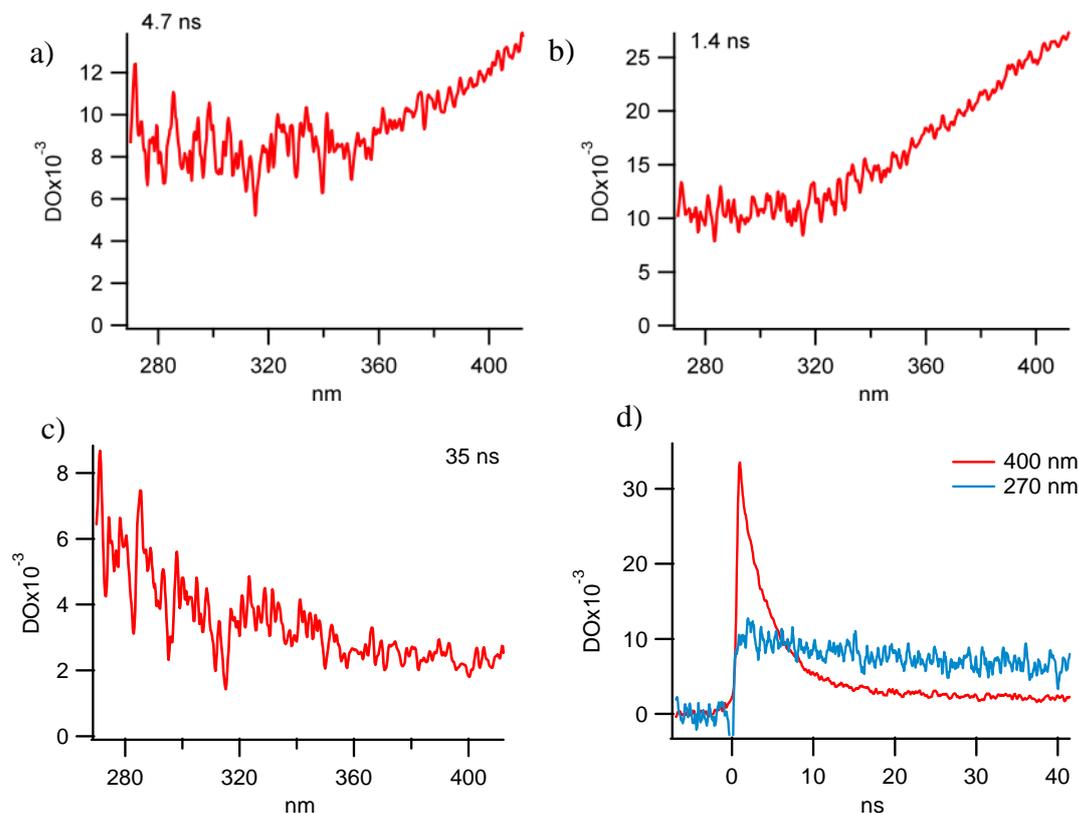


Fig.III-35. : a),b),c) : différents spectres en fonction du temps.

d) : Capture de e_{aq} par N_2O et formation à 270 nm

Solution : H_2O désaérée à N_2O . Dose = 42,7 Gy/pulse

Le signal pris à 400 nm, montre le déclin dû à la capture de l'électron solvaté par le N_2O , l'électron décline avec un $t_{1/2}$ de 3,4 ns. Dans la littérature, la constante de vitesse de la réaction (RIII-3) est rapportée ^{(18) (19) (20) (21)}, comprise entre $8 \times 10^9 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $1 \times 10^{10} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Compte tenu de cette constante de vitesse nous devrions avoir un $t_{1/2}$ d'environ 3 ns ce qui est très proche de ce nous observons. La petite différence est probablement dû au fait que nous n'avons pas atteint la saturation ⁽²⁰⁾ de la solution en N_2O , soit $0,0265 \text{ mol L}^{-1}$, et que nous sommes plutôt en présence d'une concentration de l'ordre de $0,023 \text{ mol L}^{-1}$.

Par conséquent et comme :

$$t_{1/2} = \frac{0,69}{[C] \times k} \quad \text{Eq.III-1}$$

Où : [c] est la concentration, k est la constante de vitesse de réaction.

Donc d'après (E1), le produit $[N_2O] \times k = 0,69/3,4 \times 10^{-9} = 2,03 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$.

Nous avons donc enregistré et calibré en coefficient d'extinction le spectre des radicaux hydroxyles. Le spectre d'absorption du radical OH^\bullet est situé dans l'ultra-violet, entre 270 nm et 400 nm il possède une faible intensité (Figure III-32).

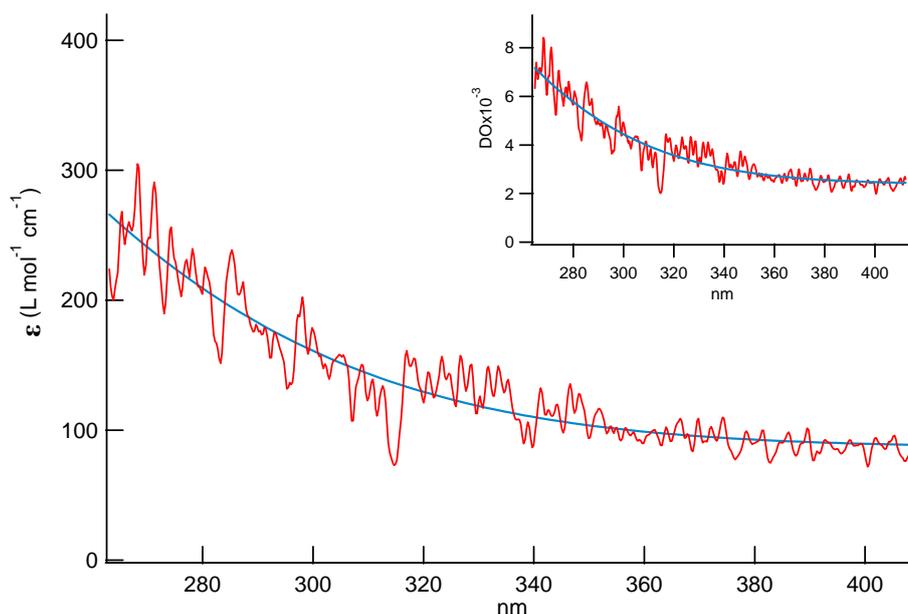


Fig.III-36 : Spectre des radicaux OH^\bullet normalisé en coefficient d'extinction

Le spectre a été pris 30 ns après l'impulsion d'électrons, et normalisé en coefficient à partir de la dose et des rendements en OH^\bullet et en e^-_{aq} à 3 ns soit $G_{tot}(OH^\bullet) = 6,6$ (esp/100 eV). Nous trouvons respectivement à 280 nm et 300 nm les valeurs de $\epsilon_{280nm} = 225 \pm 40 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ et $\epsilon_{300nm} = 157 \pm 40 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Ces valeurs sont en accord avec les données de la littérature, notamment l'étude très complète concernant les radicaux OH^\bullet effectuée par S. O. Nielsen⁽²²⁾ ainsi que celle de E. J. Hart⁽⁹⁾

b) Spectre en présence de PC

On se propose d'étudier dans cette partie une solution aqueuse de [PC] concentrée à 1 mol L^{-1} , désaérée en permanence avec N_2O jusqu'à saturation afin de

capter l'électron aqueux. Ici, nous savons que le PC est aussi susceptible de capter les électrons. Dans ce cas, le produit $[PC] \times k = 1 \times 1,6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ alors que d'après (Eq. III-1), celui du produit $[N_2O] \times k = 0,69/3,4 \times 10^{-9} = 2,03 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ soit environ 10 fois plus faible pour le PC qui capte donc 1/10 des électrons aqueux produits dans le milieu. Nous aurons donc une participation de PC^- dans les spectres correspondant à 1/10 de e^-_{aq} captés.

Dans la Figure III-37, la cinétique à 388 nm est le déclin de l'électron hydraté capté par N_2O tandis qu'à 280 nm c'est à la fois la contribution de e^-_{aq} et de la formation d'une espèce. Dans un premier temps nous avons soustrait la contribution de l'électron solvaté (Figure III-37) à 280 nm. Le signal obtenu à 280 nm (Figure III-38) résulte alors uniquement de la mise en présence du propylène carbonate et des radicaux OH^\bullet .

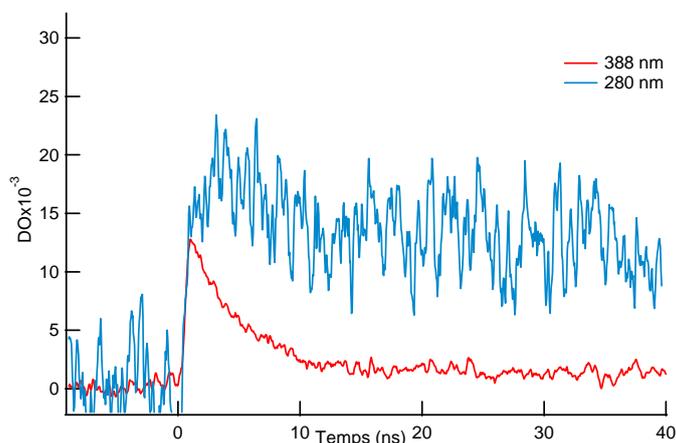


Fig.III-37 : Formation à 280 nm et déclin de e^-_{aq} par

N_2O à 388 nm (normalisé à 280 nm). Solution: H_2O ,
 $[PC] = 2 \text{ mol L}^{-1}$, $NaOH$ (pH = 9,6), N_2O . Dose = 54,2 Gy/pulse

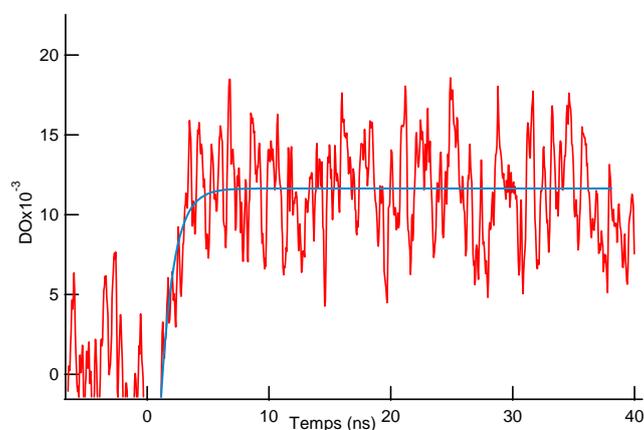


Fig.III-38 : Signal obtenu à 280 nm après soustraction de la contribution de e^-_{aq} . Solution: H_2O ,

$[PC] = 2 \text{ mol L}^{-1}$, $NaOH$ (pH = 9,6), N_2O . Dose = 54,2 Gy/pulse

La Figure III-39 montre le spectre pris à 35 ns après le pulse d'électrons c'est-à-dire après le déclin total de e^-_{aq} capté par le N_2O . Il est enregistré entre 270 nm et 390 nm. Ce spectre est différent en forme et en intensité comparé à celui des radicaux OH^\bullet seuls présenté dans la Figure III-35.c. Par conséquent le spectre obtenu est essentiellement dû à la réaction du propylène carbonate avec les radicaux OH^\bullet issus de la radiolyse et de la réaction de l'électron hydraté avec le N_2O , avec une petite contribution de PC^- . Le spectre est donc un mélange de deux espèces : PC^- et PC^\bullet

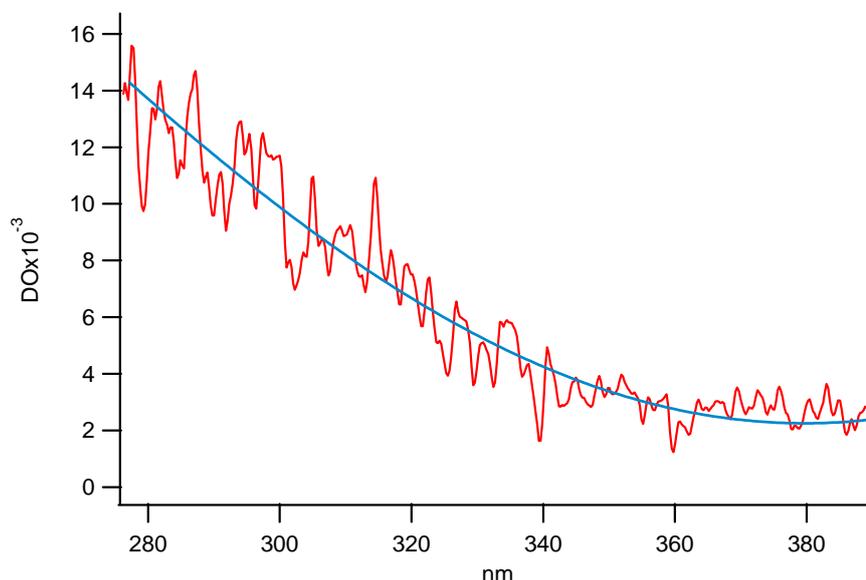
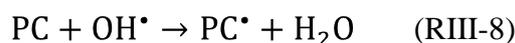


Fig.III-39 : Spectre d'absorption transitoire pris à 35 ns après l'impulsion d'électrons dans une solution Solution: H_2O , $[PC]= 1 \text{ mol L}^{-1}$, $NaOH$ ($pH=9,6$), N_2O . Dose = 54 Gy/pulse

Il reste à soustraire la contribution du PC^- formé par la capture de 1/10 d'électrons. Cela correspond à la longueur d'onde 280 nm à une $DO_{280nm} = \epsilon_{280nm} \times [e^-_{aq}]/10 = 1522 \times 1,82 \times 10^{-6} = 2,77 \times 10^{-3}$, la participation du PC^- est représentée sur la Figure III-40.a), après soustraction de cette composante le spectre d'absorption résultant est donné ensuite dans la Figure III-40.b)

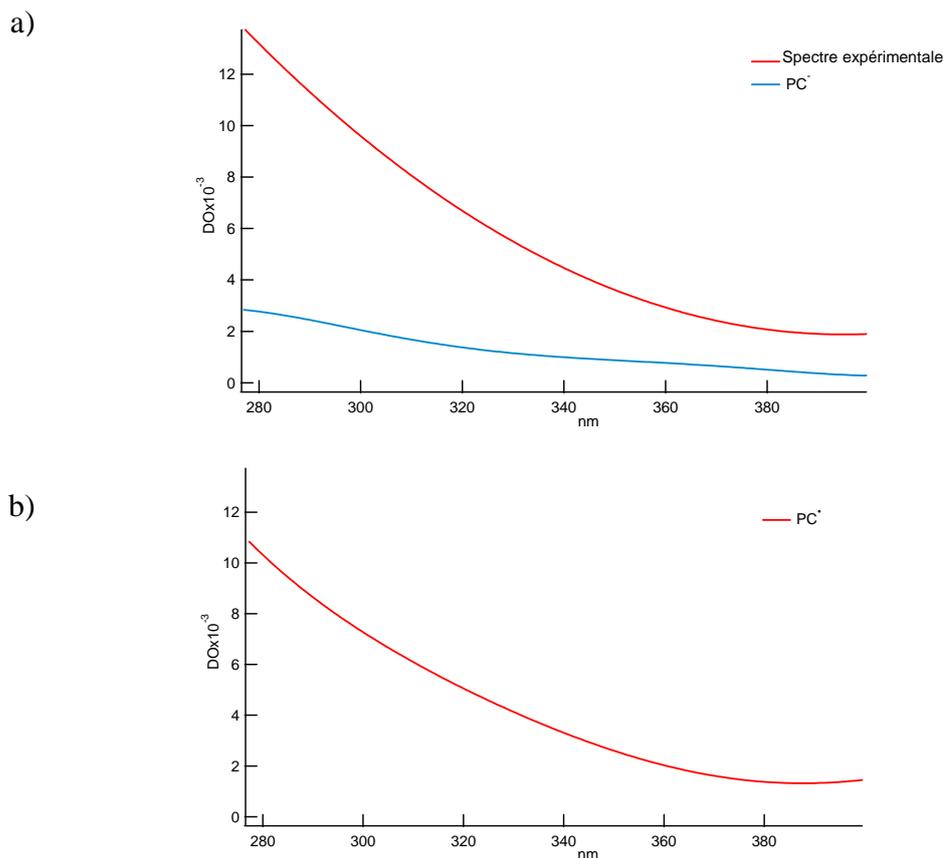


Fig.III-40 : a) Spectre du PC en présence d'OH(—) puis la contribution du PC[•] après capture de 1/10 de e⁻_{aq} (—).

b) Spectre du PC[•] uniquement. Courbe reconstruite après soustraction de la contribution du PC[•]

Nous attribuons le spectre représenté sur la Figure III-36b au radical du PC formé par la réaction avec les radicaux OH[•] que nous notons PC[•].

Pour étalonner ce spectre en coefficient d'extinction molaire, nous devons connaître la concentration en PC[•]. En ce qui concerne les électrons hydratés : à 660 nm et à 3 ns le rendement est $G(e^-_{aq}) = 3,4 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$, avec une densité optique $DO_{660\text{nm}, 3\text{ns}} = 0,33$. Sachant que $\epsilon_{660\text{nm}} = 18101 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (en considérant que le ϵ_{max} de l'électron solvaté à 715 nm calculé précédemment est de $20000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), il vient : $[e^-_{aq}] = 1,82 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

Si on considère que tous les OH[•] sont captés par le PC, alors $[PC^{\bullet}] = [OH^{\bullet}]$. Nous pouvons calculer en première approximation la concentration en radicaux OH[•] comme étant le double de celle en e⁻_{aq} après la capture par N₂O, moins la fraction de e⁻_{aq} captés par le PC. La quantité d'OH[•] est donc de $1,9 \times [e^-_{aq}]$ du fait de la capture de

1/10 des électrons par le PC. A partir de cette concentration nous pouvons donc considérer que :

$$[OH^{\bullet}] = 3,46 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

que nous identifions à la concentration de PC[•], ce qui nous permet d'étalonner le spectre de PC[•] suivant :

$$\varepsilon_{PC^{\bullet}} = \frac{DO_{PC}}{[OH]} \quad \text{Eq.III-2}$$

Nous obtenons alors la variation du coefficient d'extinction molaire du radical PC[•], portée sur la Figure III-41

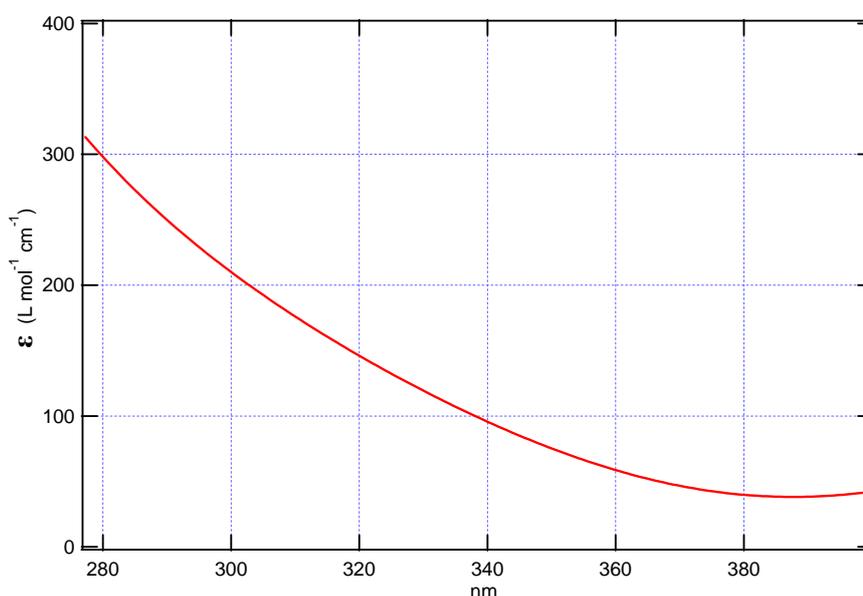


Fig.III-41 : Spectre de PC[•] enregistré à 35 ns après l'impulsion d'électrons et étalonné en coefficient d'extinction molaire

Le spectre du PC[•] enregistré entre 280 nm et 400 nm montre une absorption croissante vers l'UV sans distinction de maximum, qui doit se situer plus loin dans l'UV dans une région inaccessible par nos moyens de détection. Le spectre que nous observons possède un très faible coefficient d'extinction molaire.

Le spectre d'absorption résultant de la réaction entre le diméthyle carbonate et les radicaux OH[•] a été observé en phase gazeuse par l'équipe de O. J. Nielsen ⁽¹⁰⁾ (Figure III-42). Ce spectre d'absorption correspond au radical CH₃OC(O)OCH₂ formé par l'arrachement d'un atome H d'un des groupements méthyle de la molécule du diméthyle carbonate selon la réaction suivante :



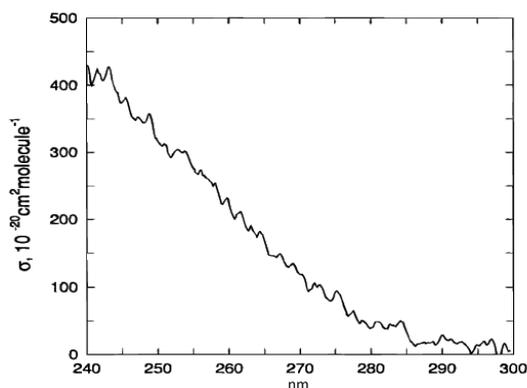
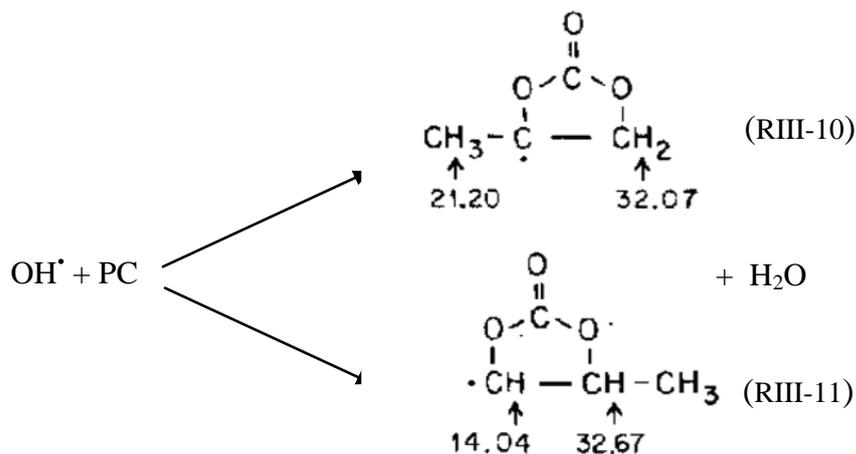


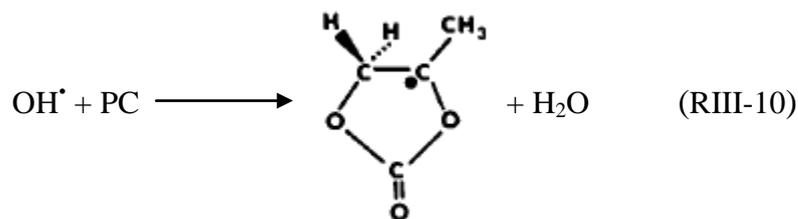
Fig.III-42 : Spectre du radical $\text{CH}_3\text{OC(O)OCH}_2$ enregistré à $5\mu\text{s}$ après l'impulsion par O. J. Nielsen et al. ⁽¹⁰⁾

Bien qu'il s'agisse d'un spectre du radical du diméthyle carbonate représenté en section efficace, nous constatons que la forme du spectre est proche à celui que nous avons obtenu dans le propylène carbonate ($300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} = 50 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$).

L'identification précise du radical que nous observons n'est pas aisée. Toutefois nous pouvons nous inspirer des études en Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) effectués par H. Zeldes sur le PC ⁽¹⁴⁾ liquide où des radicaux ont été observés provenant du propylène carbonate mis en présence de radicaux OH^\bullet générés par photolyse à température ambiante de solutions contenant 1% de H_2O_2 . Deux formes radicalaires ont été mises en évidence. Elles se caractérisent toutes les deux par l'arrachement d'un des hydrogènes liés aux atomes de carbone. Ainsi le PC[•] serait formé comme suit :



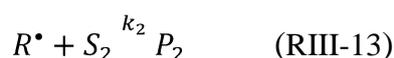
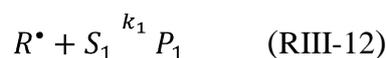
Radicaux identifiés par RPE par H. Zeldes ⁽¹⁴⁾



Forme et mécanisme de formation du radical PC^\bullet

c) Détermination de la constante de vitesse $k_{\text{PC}+\text{OH}}$

Après avoir montré l'existence de la réaction $\text{PC}+\text{OH}^\bullet$, et identifié le spectre du produit PC^\bullet , nous avons cherché à mesurer la constante de vitesse de cette réaction. Nous avons vu sur les signaux enregistrés à 280 nm (Figure III-38.b) que le radical PC^\bullet se forme très rapidement, en moins de 10 ns. Dans les signaux obtenus, à la densité optique très faible s'ajoute l'émission Čerenkov dans l'UV si bien qu'il nous est très difficile d'observer avec précision la formation de ce radical pour différentes concentrations de PC. Pour cette raison, nous avons préféré appliquer la méthode de compétition. Cette méthode est souvent employée en cinétique lorsque ni le radical primaire ni le produit de la réaction ne peuvent être observés directement ou bien comme dans notre cas lorsque les produits sont difficilement observables. Le schéma général est illustré ci-dessous où R^\bullet représente le radical primaire, S les solutés et P les produits



Donc si P_1 est le produit observé, nous obtenons alors la formule suivante:

$$\frac{G(\text{R}^\bullet)}{G(\text{P}_1)} - 1 = \frac{k_2 \cdot [\text{S}_2]}{k_1 \cdot [\text{S}_1]} \quad \text{Eq. III-3}$$

Idéalement, les concentrations de S_1 et S_2 sont choisies de telle sorte que la réaction est terminée pendant l'impulsion et S_1/S_2 est modifiée sur une plage appropriée, mais avec $\sum k_i [\text{S}_i]$ maintenue constante de sorte que $G(\text{R})$ ne varie pas. Dans notre cas nous avons choisi d'utiliser le carbonate de sodium comme un capteur de radicaux OH^\bullet et dont le produit formé $\text{CO}_3^{\bullet-}$ possède un spectre connu et facilement détectable. La Figure III-39 présente le spectre enregistré à 230 ns après l'impulsion,

il est normalisé à 600 nm au coefficient d'extinction de 1860 L mol⁻¹, une valeur mesurée par James L. Weeks et Joseph Rabani⁽²³⁾

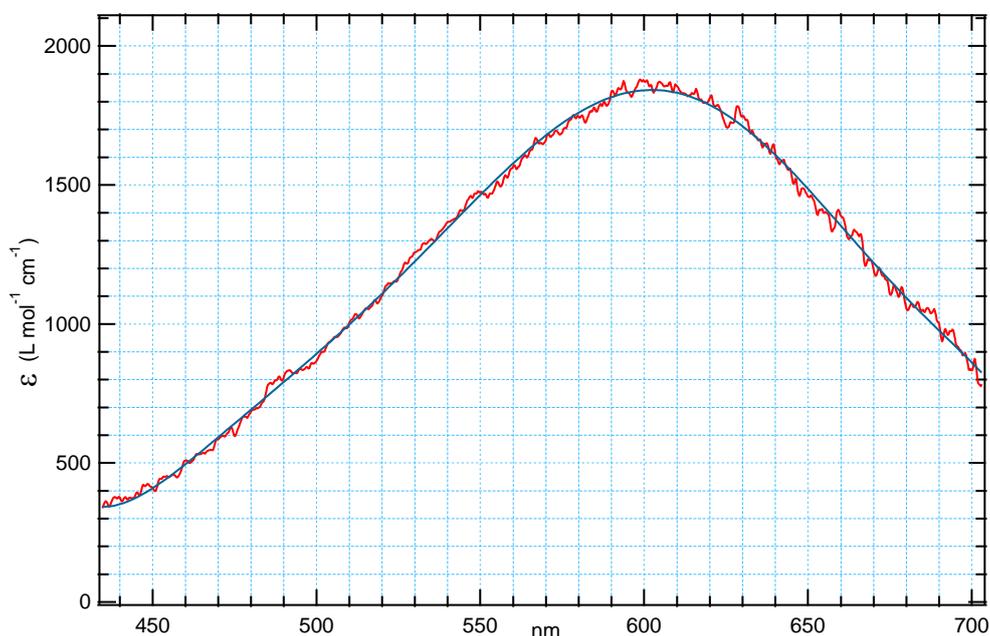
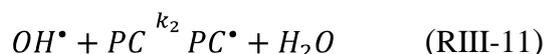
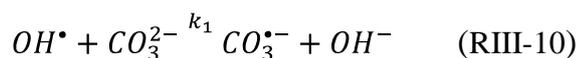


Fig.III-43 : Spectre du radical $\text{CO}_3^{\bullet-}$ normalisé en coefficient d'extinction. Enregistré en solution aqueuse contenant : Na_2CO_3^- (0,2 M) en présence de N_2O à pH = 11 et PC (0,01 M)

On se propose donc de calculer la constante de vitesse de la réaction du propylène carbonate avec les radicaux hydroxyles selon le schéma réactionnel suivant :



Sachant que $k_1 = 4,2 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à pH = 11⁽²⁴⁾

Nous avons donc enregistré (Figure III-44) les variations de la densité optique du radical $\text{CO}_3^{\bullet-}$ à 600 nm pour plusieurs concentrations en propylène carbonate (0,01 M, 0,02 M et 0,05 M) tout en maintenant la concentration en CO_3^{2-} constante à 0,2 mol L⁻¹. Les solutions sont ajustées à pH = 11 avec NaOH, car la constante de vitesse k_1 est bien connu⁽²⁴⁾ dans ce domaine de pH, à noter que le pK est situé à 11,8⁽²³⁾.

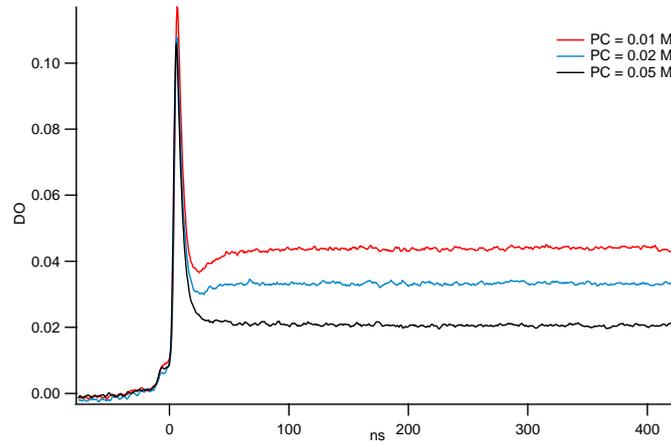


Fig.III-44 : Cinétique enregistré à 600 nm pour différentes concentration en propylène carbonate (– 0,01 M, – 0,02 M, – 0,05 M). Enregistré en solution aqueuse contenant Na_2CO_3^- (0,2 M) en présence de N_2O à pH = 11. Dose = 52 Gy/pulse

A partir des réactions R8 et R9 nous pouvons écrire :

$$\frac{G_{OH^\bullet}}{G_{CO_3^{\bullet-}}} = \frac{k_2 \times [PC]}{k_1 \times [CO_3^{2-}]} + 1 \quad \text{Eq.III-4}$$

Si nous traçons :

$$\frac{1}{G_{CO_3^{\bullet-}}} = f([PC]) \quad \text{Eq.III-5}$$

Nous obtenons une droite dont la pente s'écrit sous la forme suivante:

$$P = \frac{k_2}{k_1 \times G_{OH^\bullet} \times [CO_3^{2-}]} \quad \text{Eq.III-6}$$

Soit la constante de vitesse de la réaction R9 peut être déterminé à partir de :

$$k_2 = P \times k_1 \times G_{OH^\bullet} \times [CO_3^{2-}] \quad \text{Eq.III-7}$$

Nous relevons l'absorbance du radical $\text{CO}_3^{\bullet-}$ pour chaque concentration en PC. Connaissant le coefficient d'extinction du radical à 600 nm et compte tenu de la dose, nous calculons alors la concentration puis le rendement $G(\text{CO}_3^{\bullet-})$.

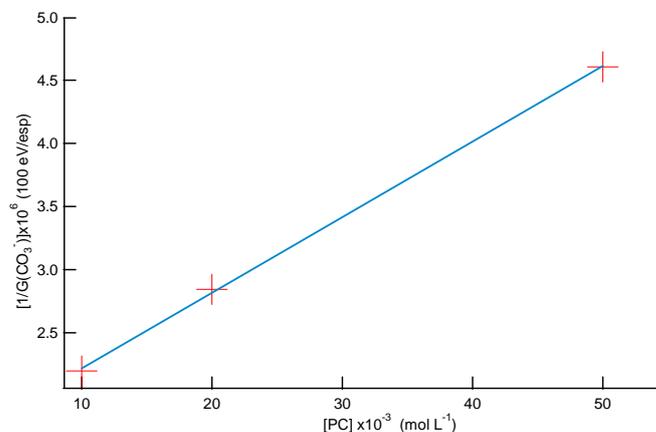


Fig.III-45 : Variations de $1/G(\text{CO}_3^{\bullet-})$ en fonction de la concentration en PC.

Sur la Figure III-45 nous avons porté $1/G(\text{CO}_3^{\cdot-})$ en fonction de la concentration du propylène carbonate. Nous obtenons une droite dont la valeur de la pente est de $P = (5,98 \pm 0,12) \times 10^7$, d'où nous calculons la constante de vitesse recherchée k_2 :

$$k_2 = 2,81 \pm 0,04 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Nous constatons que dans la phase liquide la constante de vitesse $k_{(\text{OH}+\text{PC})}$ est environ sept fois plus rapide que celle calculée en phase gaz, estimé à $k = 4,16 \times 10^8 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

B. Propylène carbonate seul

1. Spectres d'absorption optique

Dans cette partie nous présentons la radiolyse du propylène carbonate seul. Les expériences d'irradiations pulsées ont été effectuées avec des volumes de solution d'environ 200 mL dans une cellule à circulation où la solution est renouvelée avec un débit de 90 mL/min et désaérée en permanence à l'Argon. Les signaux sont obtenus à partir de plusieurs expériences où la dose reçue par le PC est comprise entre 35 et 44 Gy dans chaque impulsion. Les images enregistrées sont en général une moyenne de 400 images produites par la streak-camera avec une fréquence d'acquisitions de 5 Hz. À temps court afin d'améliorer le rapport signal/bruit la moyenne est faite sur 700 images.

La Figure III-46 montre deux spectres enregistrés dans le propylène carbonate le premier à 60 ns et de second à 370 ns après le passage de l'impulsion d'électrons.

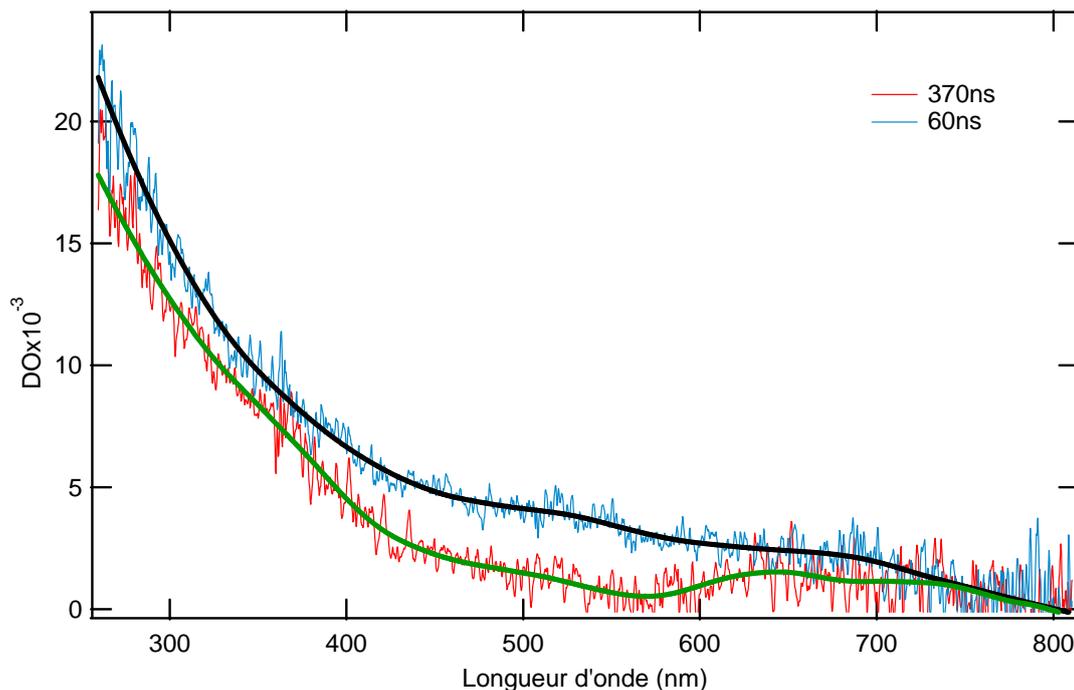
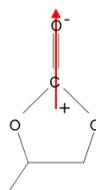


Fig.III-46 : Spectres d'absorption pris après l'impulsion d'électrons à 60 ns et 370 ns dans le propylène carbonate seul

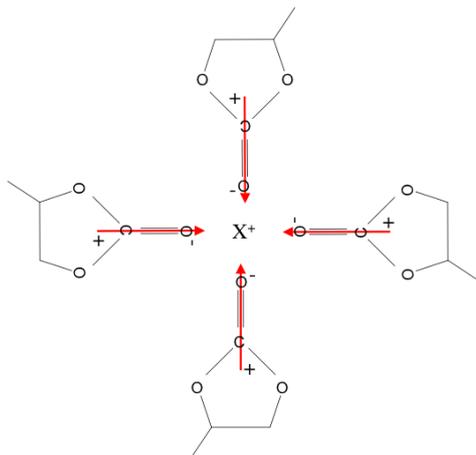
Le premier fait important qui apparaît immédiatement est l'absence d'une bande large se développant dans le proche infrarouge typique d'un électron solvatoé. Au vu des propriétés du propylène carbonate telle que la constante diélectrique, il paraît difficile d'imaginer que si une telle espèce était présente, elle pourrait présenter un spectre situé si loin dans l'infrarouge que nous ne verrions aucune contribution en dessous de 800 nm. Si cette constatation peut paraître étonnante de prime abord au vu de la valeur très élevée du moment dipolaire, elle peut trouver son explication en observant la géométrie de la molécule et la disposition du dipôle qui sont montrés dans le schéma suivant :



Orientation du dipôle de la molécule de propylène carbonate

On comprend très bien que dans le propylène carbonate, il est très aisé de solvater des espèces chargées positivement comme le montre le schéma ci-dessous. C'est probablement pour cette raison, entre autres, que le PC est utilisé comme

solvant des électrolytes de batteries au lithium, car les ions Li^+ se trouvent ainsi bien dissous.



En revanche, on comprend aussi que la solvation d'un anion ou d'un électron se fera plus difficilement du fait de l'encombrement des cycles de la molécule qui en cherchant à s'orienter et s'approcher de l'électron seront confrontés à une répulsion entre eux rendant difficile l'établissement d'une coquille de solvation permettant de stabiliser un électron au sein du liquide.

Revenons au spectre transitoire dans le propylène carbonate. Ce spectre large, enregistré entre 260 nm et 800 nm qui décroît en fonction de la longueur d'onde, présente quelques légers épaulements à 370 nm, 500 nm et 620 nm sans l'apparition d'aucune bande isolée ou individualisée. Nous constatons que des bandes apparaissent un peu plus nettement sur le spectre pris à 370 ns après l'impulsion d'électrons, notamment à 640 nm et 730 nm.

Pour enregistrer un spectre à temps long ($t > 2\mu\text{s}$), nous utilisons comme lumière d'analyse une lampe continue au Xe dont le spectre d'émission nous limite aux longueurs d'onde supérieures à 300 nm. Pour cela, la Figure III-47 montre un spectre enregistré entre 340 nm et 730 nm. Sur le spectre pris à $5\mu\text{s}$, nous distinguons un peu mieux un épaulement vers 500 nm. A $100\mu\text{s}$ après l'impulsion d'électrons, toutes les bandes ont pratiquement disparu pour ne laisser que la bande à 450 nm et celle encore plus loin dans l'UV.

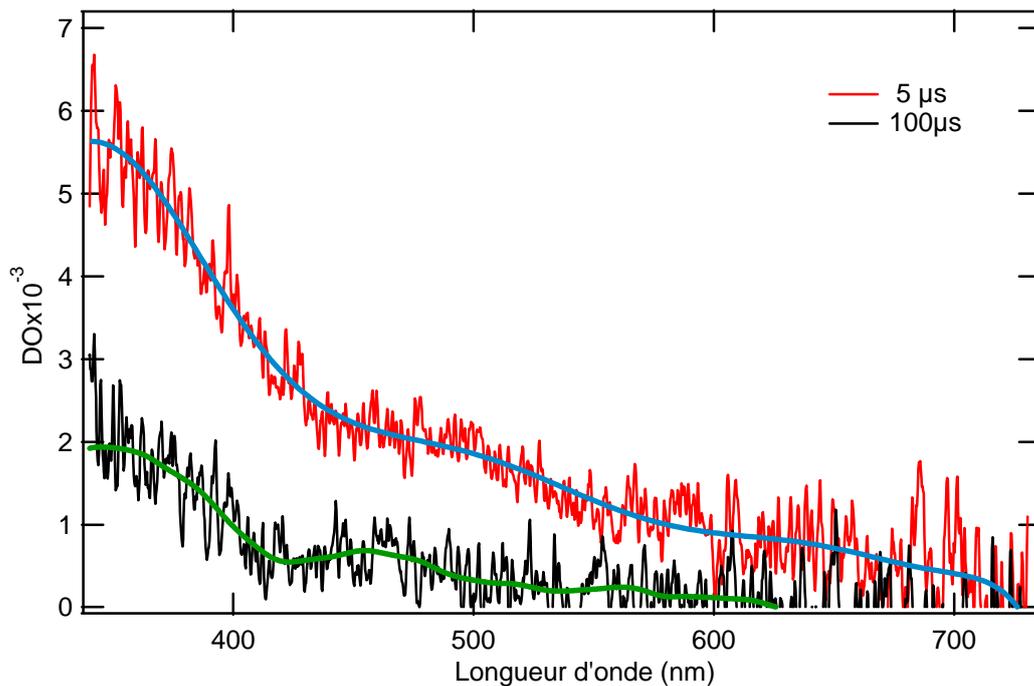


Fig.III-47 : Spectres d'absorption transitoire pris à temps long à 5µs et 100 µs après l'impulsion, le propylène carbonate seul

Les courbes de différence construites à partir de la soustraction des spectres pris à 5µs, 30 µs et 100 µs sont présentées dans la Figure III-48. La première courbe représente la différence entre deux spectres pris à 5 µs et à 30 µs, la deuxième courbe est entre 30 µs et 100 µs après l'impulsion. Nous pouvons distinguer dans les deux cas l'existence toujours de deux bandes d'absorption, une bande dans la région de 450 à 550 nm et une autre bande qui évolue d'environ 430 nm vers l'UV. Dans la région de 700 nm et à cause de la faible absorption (millièmes de DO) des espèces créées, le rapport signal/bruit se détériore et ne nous pouvons donc pas juger cette partie du spectre.

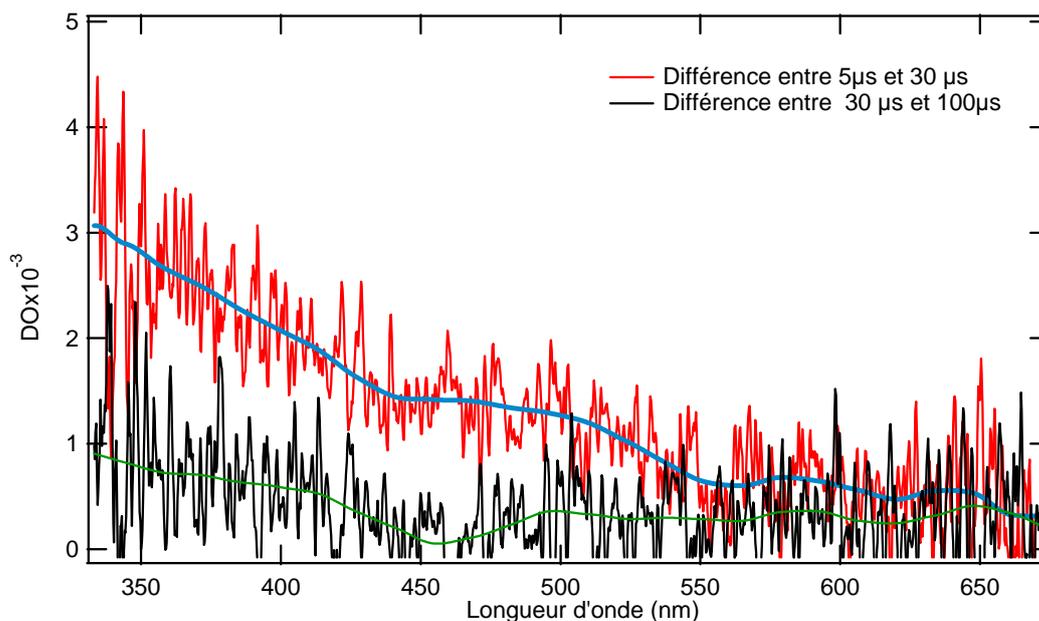
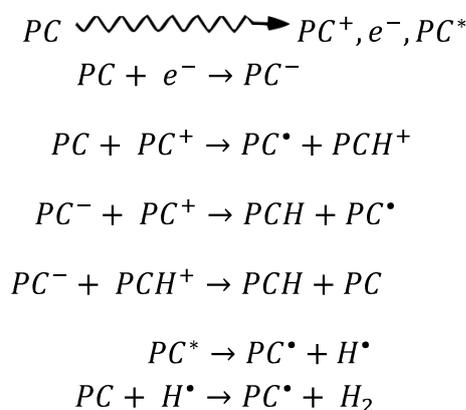


Fig.III-48 : Courbes obtenues en faisant la différence des spectres pris à différents temps après l'impulsion d'électron (5µs, 30µs et 100µs)

2. Cinétiques sur plusieurs échelles de temps

Tous les spectres enregistrés à différent temps après l'impulsion d'électrons dans le PC, que ce soit à temps courts (ns) ou à temps long (µs) sont des spectres très larges sans pics bien résolus, qui sont probablement dus à plusieurs espèces. La variété des cinétiques prises à différentes longueurs d'ondes et sur plusieurs échelles de temps (Figure II-49), semble confirmer la présence de plusieurs transitoires.

En nous inspirant des mécanismes connus et souvent rencontrés en radiolyse, nous pouvons écrire une suite de réactions plus ou moins hypothétiques de l'ionisation du PC pur.



Parmi toutes les espèces envisagées ci-dessus nous ne connaissons que les spectres de PC^- et PC^\bullet

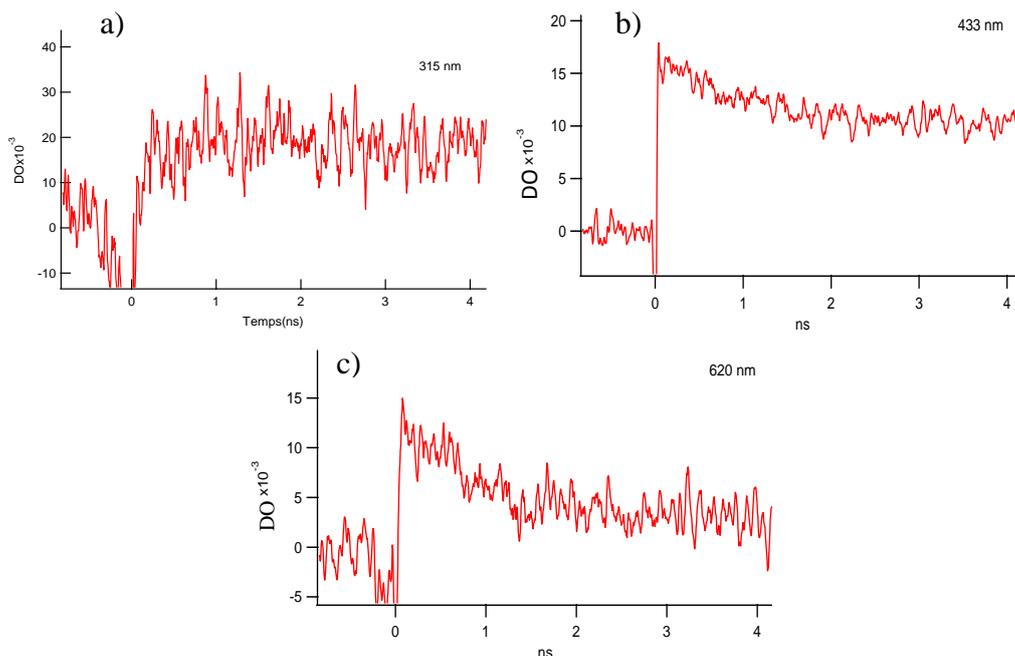


Fig.III-49 : Evolution de la densité optique jusqu'à 4 ns après l'impulsion d'électrons, à (a)- 315 nm, (b)- 433 nm, (c)-620 nm dans le PC pur

La Figure III-45 montre les cinétiques prises à 315 nm, 433 nm et à 620 nm sur 5 ns. A 315 nm (Figure III-49.a), l'absorbance croît sur environ 1 ns, et n'évolue plus pendant les 3 ns qui suivent. À 433 nm le signal est différent. Contrairement à 315 nm, il (Figure III-49.b) présente globalement une décroissance lente sur 4 ns, avec un premier déclin qui dure 1 à 2 ns et se ralentit ensuite. A 620 nm (Figure III-49.c), le déclin est plus marqué sur les deux premières nanosecondes puis se stabilise ensuite. En fait, les signaux pris dans la région des longueurs d'onde inférieures à 350 nm présentent des cinétiques de croissances tandis que celles prises dans la région de 400 à 700 nm déclinent globalement avec une première décroissance rapide et une deuxième plus lente dont on ne peut pas exclure qu'elle corresponde au déclin plus lent observé à 315 nm par exemple.

Sur une échelle totale de 500 ns (Figure III-50), nous observons que l'espèce qui se forme dans l'UV à 260 nm, décline très lentement. A 330 nm, le déclin est plus rapide qu'à 260 nm du moins sur les 200 premières nanosecondes puis se ralentit de manière analogue à celui à 260 nm. A 400 nm le déclin est beaucoup plus marqué et plus rapide sur 200 ns et très différent de celui de 260 nm et de celui de à 330 nm (Figure III-50.c).

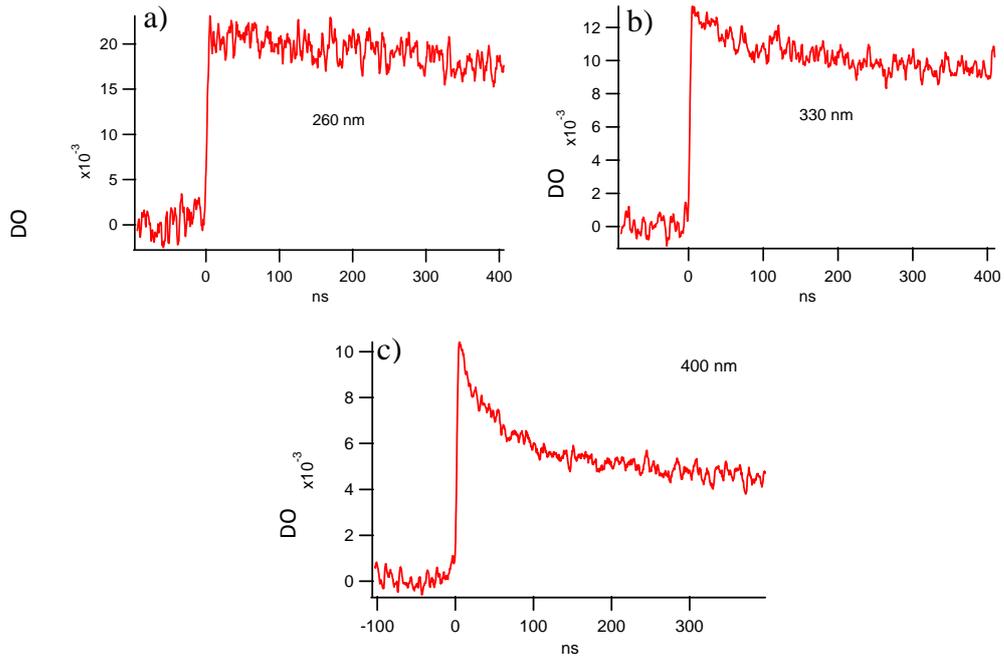


Fig.III-50 : Cinétiques sur une échelle totale de 500 ns à différentes longueurs d'onde dans le PC pur

Le déclin total des espèces de très longue durée de vie, est montré sur 200 μs dans la Figure III-51. A 400 nm on observe la succession de deux déclins, le premier rapide bien marqué jusqu'à 50 μs et un second lent sur les 100 μs qui suivent.

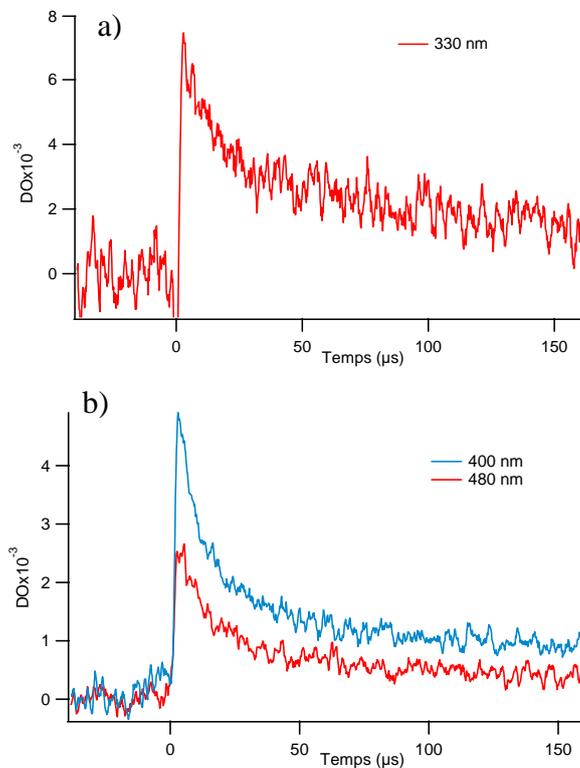


Fig.III-51 : Cinétiques sur 200 μs à 400 et 480 nm dans le PC pur

A 480 nm comme à 400 nm nous observons la même cinétique, un déclin lent sur 70 μs suivi d'un produit d'une longue durée de vie qui absorbe aussi à cette longueur d'onde.

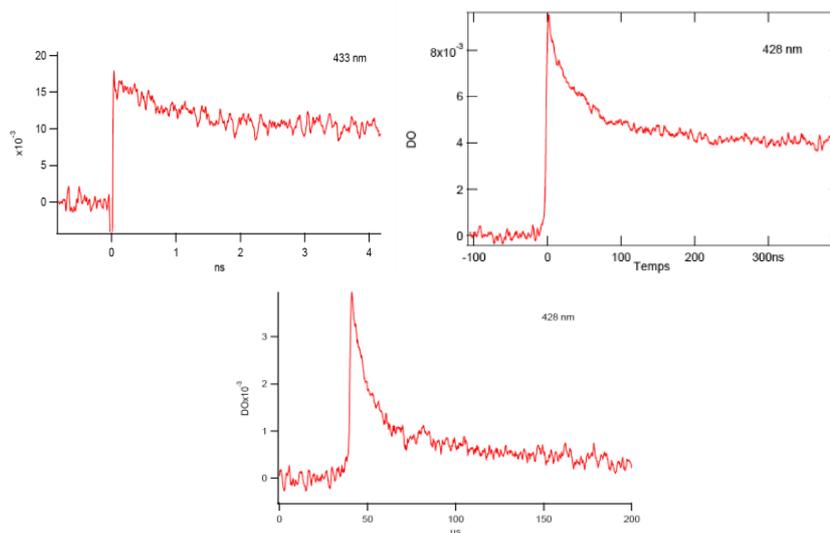


Fig.III-52 : Cinétique à 433 nm sur différentes échelle de temps (5 ns, 500 ns, 200 μs)

La Figure III-52 montre le déclin à 433nm depuis la nanoseconde jusqu'à la plusieurs centaines de microseconde où l'on constate une succession de processus à différentes échelles.

En absence de travaux précédents de radiolyse pulsée sur le propylène carbonate, il est difficile d'identifier à partir de ces seules cinétiques les espèces radicalaires formées dans la radiolyse du PC.

De précédentes études de radiolyse stationnaire sur des verres de propylène carbonate ont été réalisées par E. A. Shaede en 1972. Dans une première étude l'auteur crût voir l'existence d'un électron solvaté piégé là où le spectre d'absorption résultant de la différence entre celui pris avant et après irradiation montre une forte bande d'absorption à 370 nm dont la valeur de l'énergie à mi-hauteur d'environ 0,9 eV est du même ordre de grandeur que celle des électrons piégés dans d'autres médias.

Les résultats furent réexaminés en 1973 en collaboration avec M. Symons et l'attribution des espèces détectées par RPE fut alors en faveur de radicaux anions et du radical PC^\bullet . Toutefois, un certain nombre de spectres RPE n'ont jamais été identifié.

3. Identification et estimation du rendement en PC⁻

Après avoir identifié le spectre du PC⁻ dans les solutions aqueuses, nous pouvons désormais désigner la partie qui lui correspond dans les spectres obtenus dans les solutions de propylène carbonate pur. En effet, sur le spectre enregistré à 60 ns dans le PC pur, nous normalisons le spectre du PC⁻ en densité optique. La Figure III-53 montre que le spectre du PC⁻ s'ajuste parfaitement dans la partie UV du spectre du solvant pur qui doit par conséquent correspondre au spectre transitoire de l'espèce PC⁻.

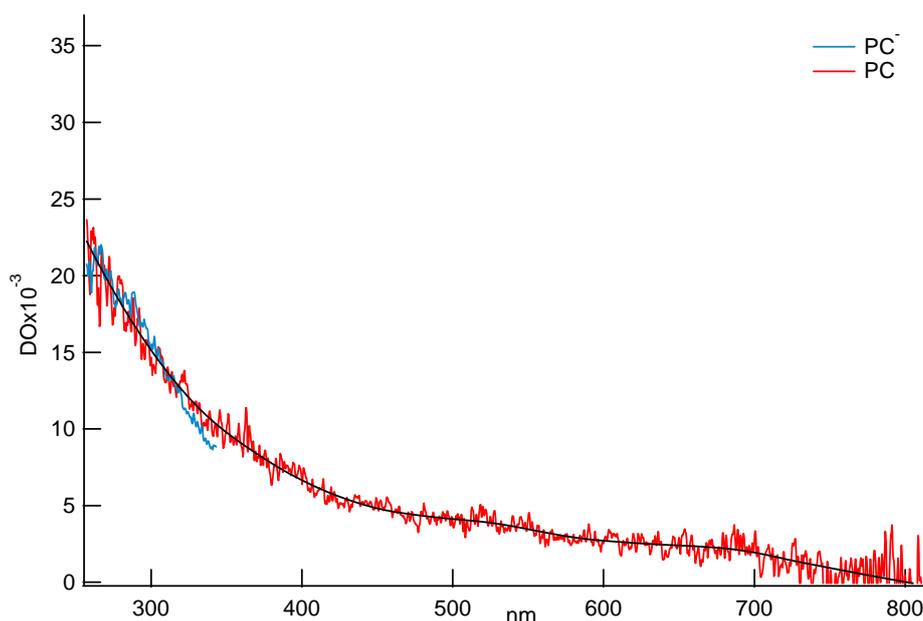


Fig.III-53 : Spectre de PC⁻ porté sur le spectre enregistré après l'impulsion dans le PC pur à 60 ns

A présent, connaissant le coefficient d'extinction du PC⁻ et la dose déposée, nous pouvons donner une estimation du rendement de formation de l'espèce PC⁻. La dose calculée dans l'eau est de 36,17 Gy/pulse, ceci correspond en tenant compte de la densité électronique dans le propylène carbonate à une dose de 41 Gy/pulse, sachant que :

$$G = \frac{DO}{\epsilon \times l \times Dose} \quad \text{Eq.III-8}$$

Ainsi, nous calculons un rendement en PC⁻ à 60 ns de :

$$G \text{ PC}^- = 3,4 \pm 0,3 \text{ (esp/100 eV)}$$

Cette valeur correspond à un rendement calculé à 60 ns après l'impulsion d'électrons, afin de remonter au rendement primaire d'ionisation, nous avons pris un déclin de PC^- en densité optique qui se situe dans la région UV, que nous avons normalisé en rendement radiolytique en imposant la valeur du rendement trouvée à 60 ns. La Figure III-54 représente deux déclin de PC^- pris à deux longueurs d'onde différente 260 nm et 330 nm, normalisés à la valeur de $G(PC^-) = 3,4$ (esp/100eV) à 60 ns. Après la normalisation les déclins sont identiques. Nous faisons alors la moyenne des deux signaux pour obtenir un meilleur rapport signal/bruit. Le résultat montre qu'à temps court correspondant à environ 3 ns, le rendement est de $G(PC^-) = 3,9 \pm 0,3$ (esp/100eV), ce qui est de l'ordre de grandeur des rendements d'ionisation primaire trouvé généralement dans les solvants polaires à cette échelle de temps. Toutefois, à partir de nos données sur les rendements en électrons solvatés en fonction de la constante diélectrique, on se serait attendu à un rendement autour d'une valeur de 3,2 (esp/100eV) à la nanoseconde. Il est possible que l'attachement électronique sur la molécule de PC soit d'une grande efficacité vis-à-vis de l'électron injecté dans le milieu pur. En effet, grâce à la constante diélectrique de 64 celui-ci a une grande probabilité d'échapper à son cation parent. Dès lors qu'il échappe à la recombinaison, l'électron qui baigne dans le PC pur n'a d'autre solution que de s'attacher à une molécule de PC, d'où un rendement assez élevé en PC^- .

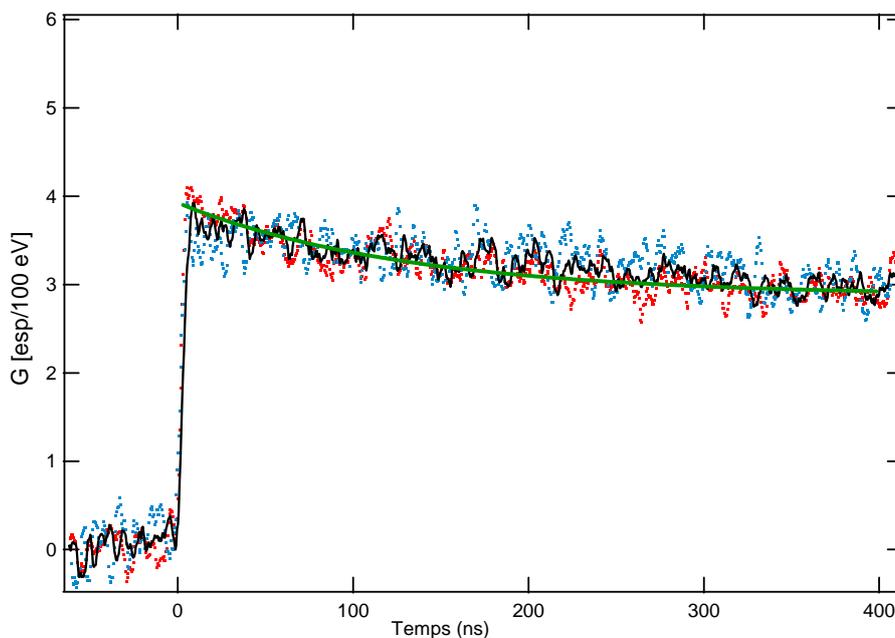


Fig.III-54 : Variations du rendement radiolytique de PC^-

(• 260 nm, • 330 nm, – moyenne)

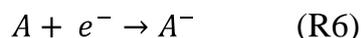
C. Propylène carbonate en présence d'intercepteurs d'électrons

Afin d'arriver à estimer le rendement de la formation du PC^- avec des moyens direct, nous avons choisi les méthodes dites de capture souvent utilisées dans ce cas. Ces méthodes consistent à utiliser des capteurs d'électrons, dont le spectre de l'anion formé par cette réaction est connu et bien établi. Il faut bien souligner l'importance de la connaissance précise de la valeur du coefficient d'extinction molaire de cet anion qui permet de calculer le rendement radiolytique cherché. Un autre paramètre important est la bonne solubilité du capteur afin de pouvoir intercepter le maximum d'électrons. Sachant que les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont des molécules connues pour réagir de façon rapide avec les électrons, nous avons choisi d'utiliser quelques unes des molécules appartenant à cette famille tel que : anthracène, naphthalène et le biphényle.

1. Anthracène

a) Constante de vitesse de réaction

Dans un premier temps nous avons étudié la radiolyse d'une solution d'anthracène dans le propylène carbonate, le but étant d'observer la formation de l'anion d'anthracène (A^-) selon la réaction suivante :



Effectivement, dans une solution de propylène carbonate contenant 10^{-2} mol L^{-1} d'anthracène nous avons pu enregistrer le spectre bien connu de l'anion de l'anthracène A^- (Figure III-55). Ce spectre transitoire enregistré avec une résolution spectrale de 1 nm, 700 ns après l'impulsion d'électrons, montre bien entre 550 nm et 800 nm les pics très caractéristiques de A^- avec un maximum d'absorption à 730 nm connu dans d'autres solvants polaires⁽²⁵⁾

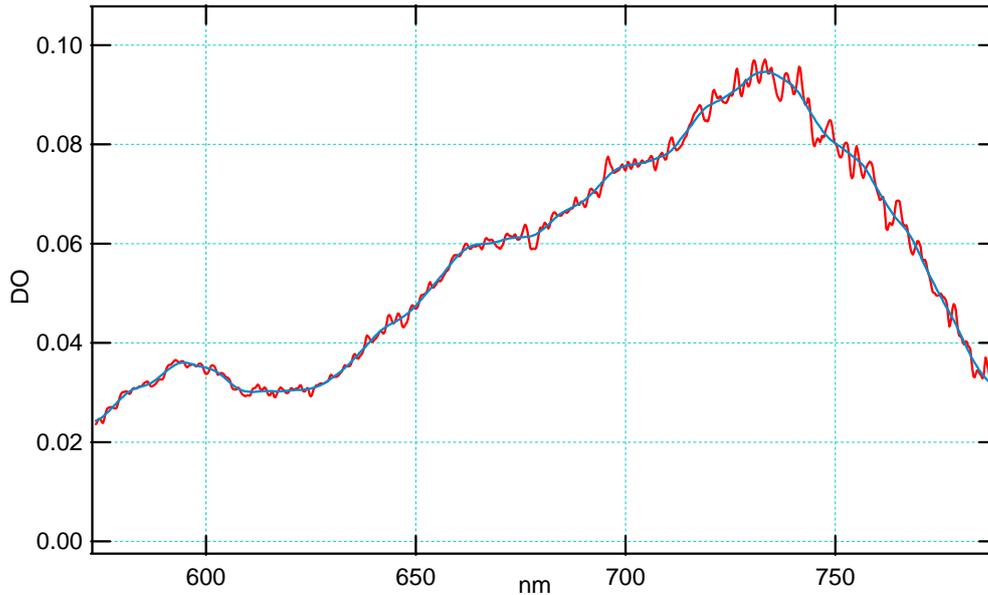


Fig.III-55 : Spectre de A^- enregistré à 730 nm avec une dose dans le PC de 65 Gy/pulse en présence de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ d'anthracène.

L'anthracène a donc été bien réduit par les électrons formés lors de la radiolyse du propylène carbonate. Néanmoins, les cinétiques prises sur une échelle de temps de $2 \mu\text{s}$ (Figure III-56), laisse apparaître la formation assez lente de A^- comparée à son efficacité de capture des électrons. Sur des enregistrements à temps plus court (50 ns) (Figure III-56), les cinétiques montrent qu'il y a d'abord une première formation très rapide qui, à cette concentration d'anthracène, est stable pendant environ 6 ns, suivie d'une formation supplémentaire.

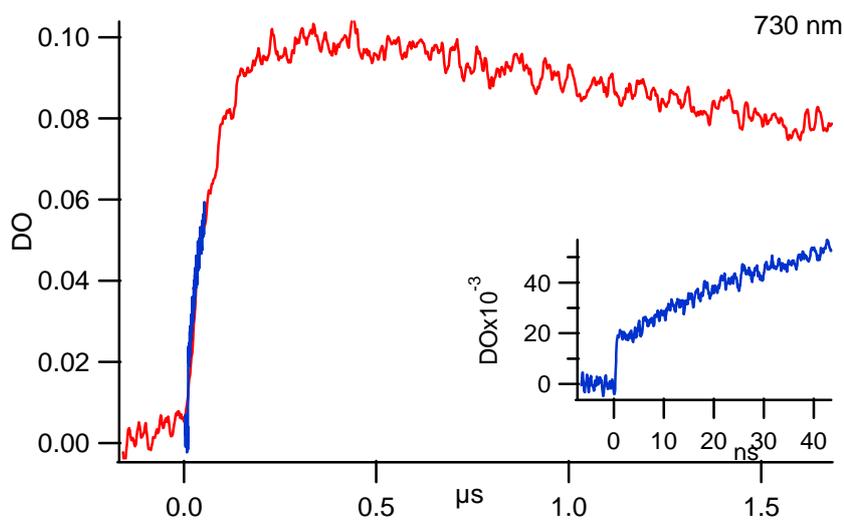
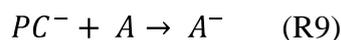
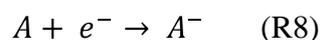
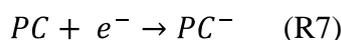


Fig.III-56 : Cinétique prise à 730 nm sur $2 \mu\text{s}$ (—) et 50 ns (—)

Sur la cinétique enregistrée sur une échelle de temps de 50 ns, la première formation est en fait due à la capture d'électrons par l'anthracène, en compétition avec le propylène carbonate qui intercepte aussi les électrons pour former PC⁻. Bien que PC ne soit pas un capteur aussi efficace que l'anthracène, sa concentration dans le solvant pur ([PC] ≈ 12 mol L⁻¹) lui permet d'intercepter une fraction importante des électrons issus de la radiolyse. Nous interprétons la formation lente supplémentaire de l'anion de l'anthracène, comme étant le résultat d'un transfert d'électrons depuis PC⁻ vers l'anthracène. La formation de A⁻ que nous observons ici n'est donc pas le résultat direct de la réaction R6, mais plutôt d'un mécanisme réactionnel de transfert d'électrons que nous pouvons représenter comme suit:



La formation totale par R8 et R9 s'effectue au bout de 500 ns après l'impulsion d'électrons, tandis que le déclin de A⁻ s'étend sur environ 60 μs (Figure III-57).

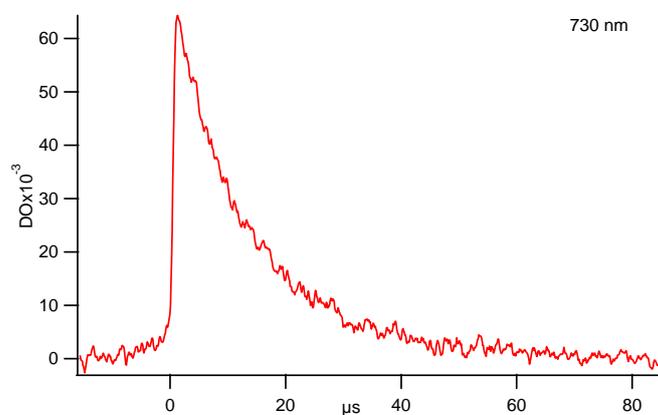


Fig.III-57 : Déclin total de A⁻ dans le PC enregistré à 730 nm

Nous avons ensuite cherché à mesurer la constante de vitesse de transfert d'électron entre PC⁻ et l'anthracène. Il s'agit d'observer la formation de A⁻ à 730 nm pour plusieurs concentrations d'anthracène dissoutes dans le propylène carbonate, soit 10⁻³ mol L⁻¹, 5 x 10⁻³ mol L⁻¹, 10⁻² mol L⁻¹ et 2 x 10⁻² mol L⁻¹ qui est la limite de solubilité de l'anthracène dans le propylène carbonate. La Figure III-58 montre la croissance enregistrée à 730 nm pour une concentration de 2 x 10⁻² mol L⁻¹ et une dose de 41,6 Gy/pulse dans le PC. A partir d'un test de croissance d'ordre un sur cette formation de A⁻ nous calculons que k_{obs} = 3,95 x 10⁷ s⁻¹.

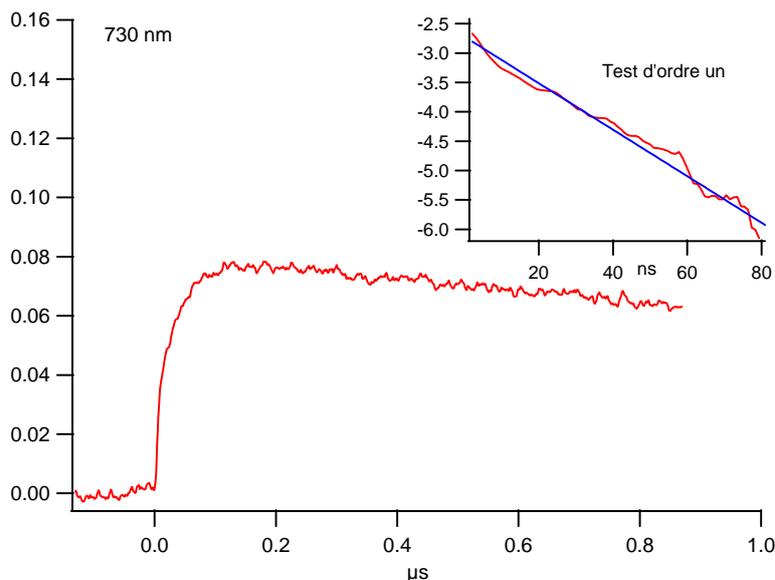


Fig.III-58 : Formation de A^- dans PC seul, enregistrée à 730 nm sur 1 μs et test de croissance d'ordre un, donnant la valeur de $k_{obs} = 3,95 \times 10^7 s^{-1}$. La concentration en A est de $2 \times 10^{-2} mol L^{-1}$.

Dose = 41,6 Gy/pulse

Sur la Figure III-59 nous avons porté k_{obs} en fonction des concentrations croissantes en A^- . La pente donne la valeur de la constante de vitesse de transfert d'électrons de PC^- vers l'anthracène (R9).

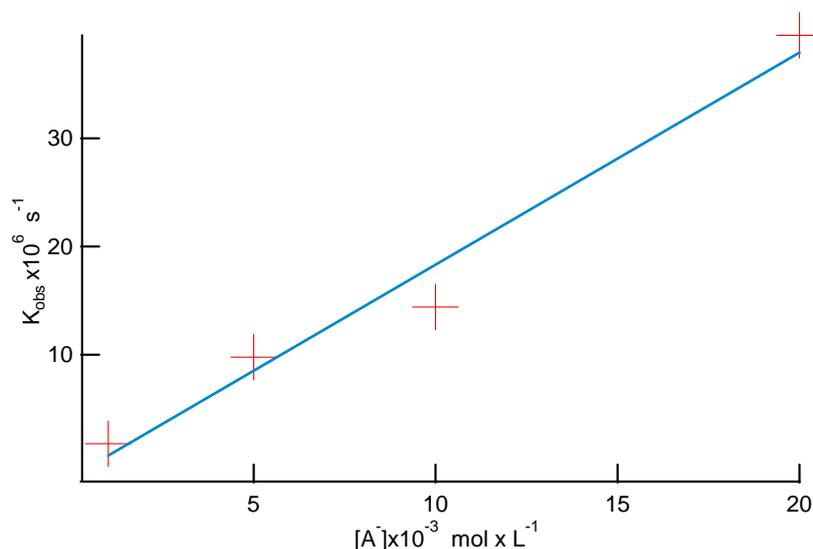


Fig.III-59 : Valeurs de k_{obs} en fonction de la concentration en A^-

Nous obtenons donc une valeur de la constante de vitesse de réaction de transfert d'électrons du PC^- vers l'anthracène (R9) qui est de :

$$k_9 = 1,95 \pm 0,23 \times 10^9 L mol^{-1} s^{-1}$$

Cette vitesse de transfert peut être comparée à d'autres constantes de vitesse rapportées dans la littérature.

b) Rendement radiolytique en A^-

Pour évaluer le rendement en A^- , nous devons calculer la quantité de A^- produit. Pour des solutions de PC à différentes concentrations d'anthracène, nous avons relevé la densité optique de A^- à 730 nm. Connaissant la dose déposée dans le propylène carbonate et le coefficient d'extinction de A^- donné par M. Szwarc⁽²⁵⁾ qui est de $\epsilon_{725\text{nm}} = 9900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, nous avons calculé le rendement en A^- . Sur la Figure III-60, nous avons porté les variations du rendement $G(A^-)$ en fonction de la concentration en anthracène.

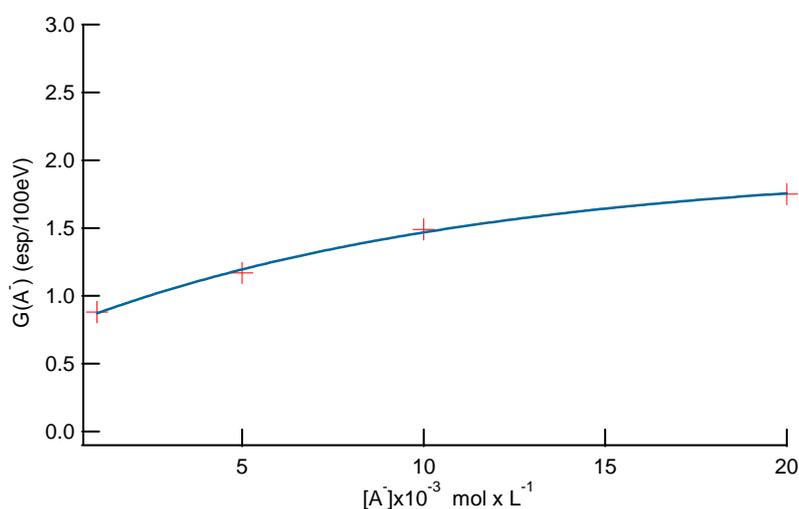


Fig.III-60 : Variation de $G(A^-)$ en fonction de la concentration d'anthracène

La solubilité de l'anthracène dans le propylène carbonate est limitée à $2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Au maximum, nous arrivons à un rendement maximum en A^- de $G(A^-) = 1,75 \text{ esp/100eV}$, ce qui correspond à $1,8 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$.

Nous constatons que la valeur du rendement en A^- calculée par la méthode de capture, est deux fois plus faible que celle donc trouvée dans le propylène carbonate pur ($G(PC^-) = 3,4 \text{ esp/100eV}$). Nous pouvons penser que toutes les charges n'ont pas été transférées à l'anthracène par R8 et R9, ce qui expliquerait ce faible rendement. Ou bien avec de telles concentration en anthracène nous n'avons pas intercepté tous les électrons, or sur la Figure III-60, la courbe semble atteindre un plateau ce qui peut signifier que nous avons atteint le maximum de capture d'électrons.

Pour expliquer cela, nous avons effectué des simulations en proposant un mécanisme de réactions. Le premier schéma réactionnel très simple consiste en la capture d'électrons par compétition entre PC et l'antracène sans qu'il y ait de transfert électronique entre PC⁻ et l'antracène. Néanmoins, ce simple mécanisme ne convient pas aux résultats expérimentaux obtenus, puisque quasiment tous les électrons sont captés par le PC. Dans le second schéma de réactions, nous envisageons toutes les réactions de capture et de transfert d'électrons. Le Tableau III-4 regroupe ces différentes réactions ainsi que leurs constantes de vitesse.

Tableau III-4 : Mécanisme de réaction d'antracène dans le propylène carbonate

Réaction	Equation	Cst de vitesse de réaction (mol L ⁻¹ s ⁻¹)	Réf
R1	PC + e ⁻ → PC ⁻	6 x 10 ⁷	Ce travail
R2	A + e ⁻ → A ⁻	3 x 10 ¹⁰	(7)
R3	PC ⁻ + A → A ⁻ + PC	1,9 x 10 ⁹	Ce travail
R4	PC ⁺ + e ⁻ → PC	2 x 10 ¹⁰	Supposée
R5	A ⁻ + A → A ₂ ⁻	1,1 x 10 ⁷	(26)
R6	A ⁻ + A ⁺ → 2A	2,6 x 10 ¹¹	(27)
R7	PC ⁻ + PC ⁺ → 2PC	2 x 10 ⁹	Supposée

Les conditions initiales suivantes : [A⁻] = 5 x 10⁻³ mol L⁻¹, dose dans le PC de 40,25 Gy/pulse conduisent, compte tenu du rendement calculé dans PC pur, à une concentration en PC⁻ de 1,22 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ que nous assimilons à la concentration initiale en électrons. Les signaux obtenus à partir de ces conditions et du mécanisme ci-dessus concernant la formation et le déclin de A⁻ sont présentés en concentration sur la Figure III-61 sur deux échelles de temps 2 μs et 500 ns.

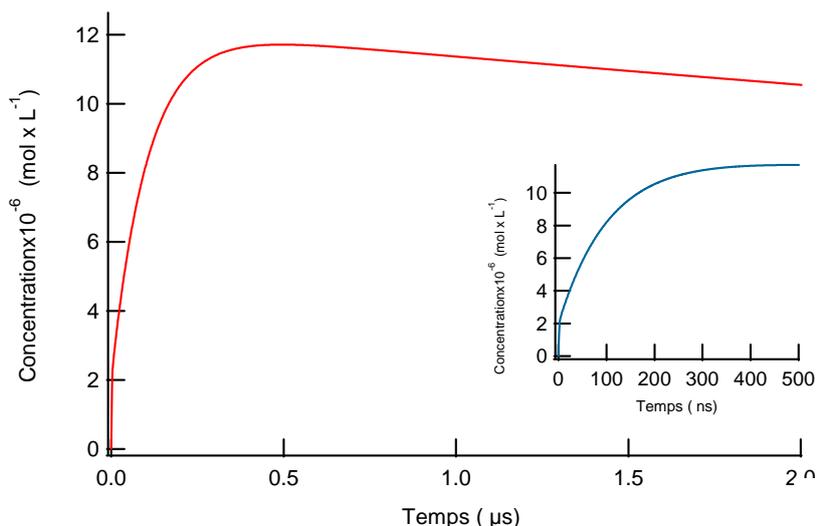


Fig.III-61 : Variations calculées de la concentration en A^- en fonction du temps

Nous constatons que dans ces conditions expérimentales, l’anthracène est réduit dans environ 500 ns où nous obtenons bien une concentration en A^- de $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Avec un coefficient d’extinction à 730 nm de $9900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (25), nous devrions obtenir une densité optique autour de la valeur $DO_{730\text{nm}} \approx 0,12$. Or, le signal obtenu expérimentalement à 730 nm (Figure III-62) présente exactement la même allure mais avec une absorbance deux fois plus faible, $DO_{730\text{nm}} = 0,06$. La Figure III-62 montre le signal expérimental pris à 730 nm, et le signal calculé et normalisé en densité optique par la valeur du coefficient à 730 nm calculé par Szwarc.

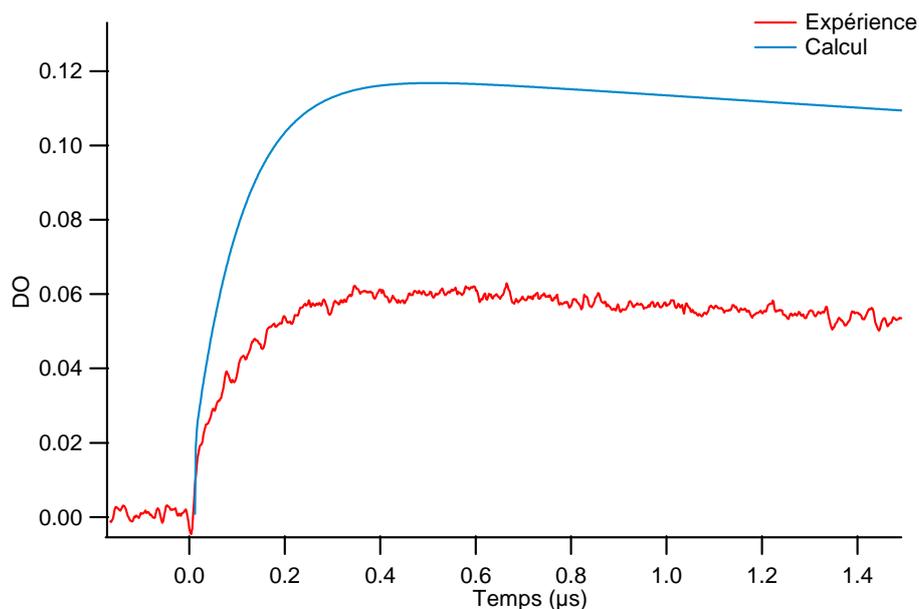


Fig.III-62 : Comparaison entre le signal expérimental et le signal calculé avec la valeur du coefficient

$$\epsilon(A^-) = 9900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Nous constatons que les signaux obtenus expérimentalement et ceux calculé, ont une forme semblable. Mais ils diffèrent en intensités, cela semble venir du coefficient d'extinction de A^- que nous avons utilisé pour calculer les signaux en densité optique. En effet, la valeur du coefficient calculée par Szwarc en 1964 dans le THF paraît être deux fois plus forte que la valeur qui permettrait de simuler nos résultats. Dans son travail, Szwarc ⁽²⁵⁾ explique que cette valeur a été calculée par approximations successives, en corrigeant la densité optique de A^- des absorptions dues à d'autres espèces ⁽²⁵⁾, sans aucun détail sur la méthode suivie ni sur les espèces qui absorbaient dans cette région. Ce coefficient est repris dans la littérature comme une valeur de référence pour l'anion de l'anthracène quels que soient les solvants. Seulement, dans un autre travail effectué par Shida ⁽²⁸⁾ en 1972, nous trouvons une autre valeur du coefficient de A^- qui est à 730 nm proche de $5000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Dans un précédent travail ⁽²⁹⁾, Shida avait calculé le rendement d'électrons solvatés dans le THF au moyen un autre capteur que l'anthracène. Connaissant donc le rendement dans ce solvant, à partir d'une solution d'anthracène il a ensuite estimé la valeur du coefficient de A^- .

c) Détermination du coefficient d'extinction de l'anion de l'anthracène dans l'éthanol

Afin de connaître la valeur exacte du coefficient d'extinction du radical anion de l'anthracène, nous avons décidé de le mesurer dans un autre solvant dans lequel le rendement et le coefficient de l'électron solvaté sont très bien connus, ainsi que toutes les constantes de vitesse des réactions de l'anthracène et de son anion. Nous avons choisi l'éthanol. Dans une solution de cet alcool contenant $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ en anthracène, nous avons enregistré le déclin total de A^- sur plusieurs échelles de temps depuis la nanoseconde jusqu'à $2 \mu\text{s}$ avec une dose de 44 Gy/pulse ce qui correspond à une concentration en électrons solvatés de $[e^-_{\text{solv}}] = 1,15 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ dans l'éthanol (Figure III-63).

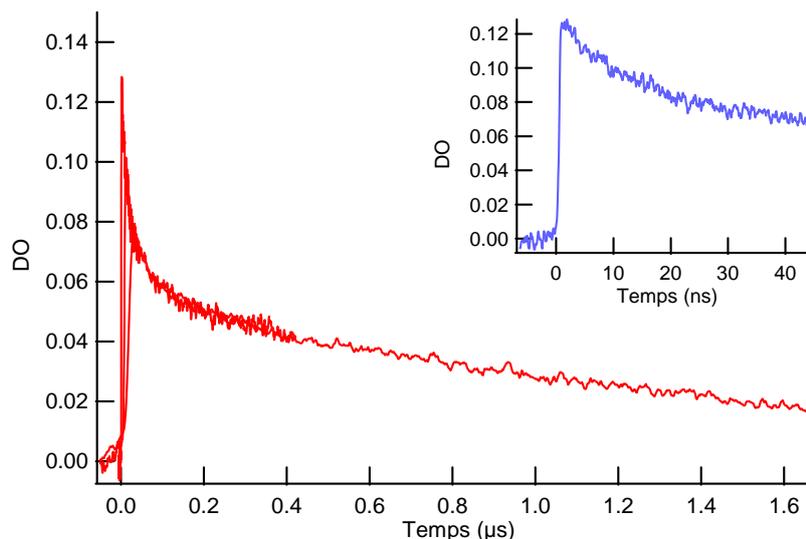


Fig.III-63 : Déclin total de A^- enregistré à 720 nm jusqu'à 2 μ s

Connaissant le mécanisme de réaction de l'antracène dans l'éthanol ainsi que les constantes de vitesse de toutes les réactions (car elles sont toutes disponibles dans la littérature), sachant de plus que nous avons déterminé avec précision dans le chapitre précédent le coefficient d'extinction et le rendement de l'électron solvaté dans l'éthanol, nous avons effectué des simulations de cinétiques pour retrouver la valeur du coefficient de A^- qui permette de reproduire le signal expérimental.

Le mécanisme réactionnel est présenté dans le tableau suivant (Tableau III-5) :

Tableau III-5 : Mécanisme de réaction de l'antracène dans l'éthanol

Réaction	Equation	k (mol L ⁻¹ s ⁻¹)	Réf
R1	$A + e^-_{\text{solv}} \rightarrow A^-$	$1,6 \times 10^{10}$	(30)
R2	$C_2H_5OH + A^- \rightarrow P$	$2,3 \times 10^4$	(31)
R3	$A^- + C_2H_5OH_2^+ \rightarrow AH + C_2H_5OH$	$3,7 \times 10^{10}$	(31)
R4	$e^-_{\text{solv}} + C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5OH^-$	7×10^3	(32)
R5	$e^-_{\text{solv}} + C_2H_5OH_2^+ \rightarrow H + C_2H_5OH$	2×10^{10}	(32)
R6	$A^- + A \rightarrow A_2^-$	$1,1 \times 10^7$	(26)
R7	$A^- + A^+ \rightarrow 2A$	$2,6 \times 10^{11}$	(27)

Les variations de concentrations de l'électron solvaté et de l'anion de l'antracène, calculées sur une échelle de 2 μ s sont présentées sur la Figure III-64.

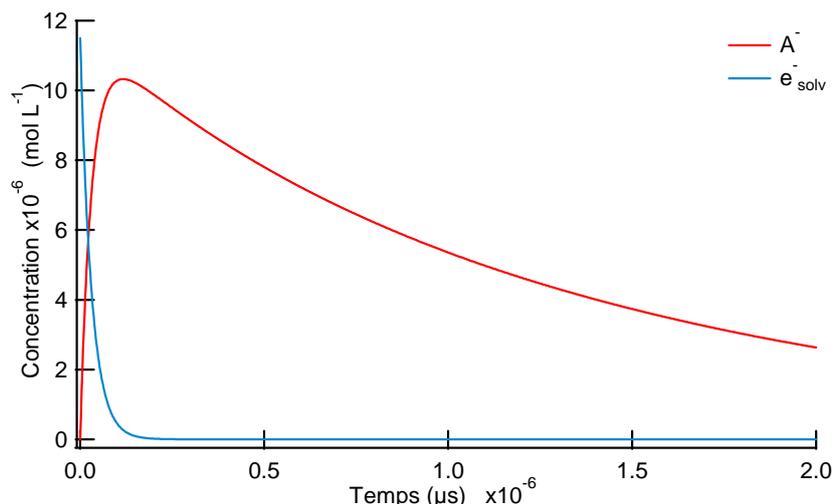


Fig.III-64 : Variations de la concentration de e^{·-}_{solv} et A^{·-} dans l'éthanol à partir des conditions expérimentales initiales et des données de la littérature.

Le déclin total que nous avons enregistré expérimentalement à 720 nm est la somme des absorbances des deux espèces e^{·-}_{solv} et A^{·-}. Pour reproduire ce déclin de l'absorbance, la concentration de chaque espèce doit être multipliée par son coefficient d'extinction molaire. Pour e^{·-}_{solv}, le coefficient a déjà été déterminé auparavant, soit $\epsilon_{720\text{nm}} = 10800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. En ce qui concerne A^{·-}, pour ajuster les courbes expérimentales, il nous a fallu multiplier la concentration par la valeur du coefficient d'extinction de $\epsilon_{720\text{nm}} = 5000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ c'est-à-dire la même valeur que celle calculée dans les travaux de Shida⁽²⁸⁾. Le coefficient de A^{·-} à 720 nm de 5000 L mol⁻¹ cm⁻¹, est presque deux fois plus faible que la valeur donnée par Szwarc, 9900 L mol⁻¹ cm⁻¹. La Figure III-65 montre que le signal calculé à 720 nm et normalisé en densité optique, s'ajuste d'une manière satisfaisante sur le déclin expérimental.

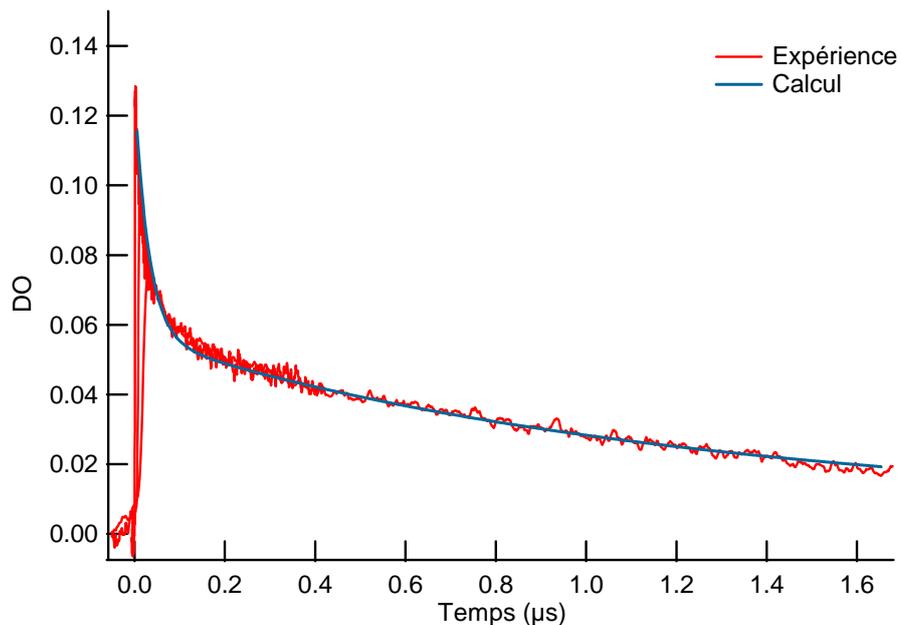


Fig.III-65 : Comparaison entre le déclin de A^- calculé et expérimental, enregistré dans l'éthanol à 720 nm. Solution d'éthanol contenant $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ d'anthracène. Dose = 41 Gy/pulse

d) Rendement radiolytique en A^- (suite et fin)

Revenons à la solution d'anthracène dans le PC. Si nous appliquons cette même valeur de $5000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ dans les cinétiques calculées pour PC en présence d'anthracène, nous simulons exactement nos signaux expérimentaux. Dans une solution de propylène carbonate contenant $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ d'anthracène, nous avons enregistré à nouveau la formation et le déclin du radical anion A^- dans d'autres conditions expérimentales ($[A] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, Dose = 43,6 Gy/pulse). La Figure III-66 montre la comparaison entre les signaux expérimentaux et calculés, effectuée sur deux échelles de temps différentes 5 μs et 500 ns.

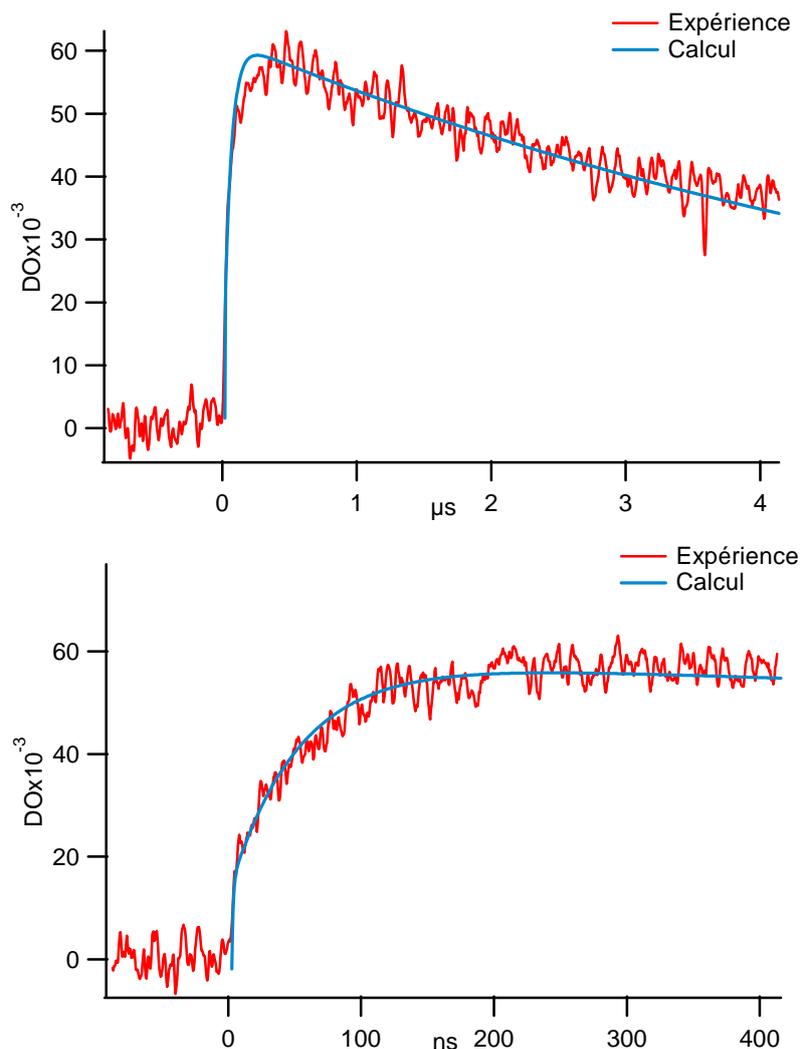


Fig.III-66 : Formation et déclin d'A⁻ calculé et expérimentale et normalisé avec le coefficient de 5000 L mol⁻¹ cm⁻¹ à 720 nm. Solution de PC avec : [A]= 0,01 mol L⁻¹, dose = 43,6 Gy/pulse

Nous constatons qu'avec les mêmes mécanismes que nous avons proposés, en changeant la valeur du coefficient d'extinction de A⁻, nous simulons très bien nos signaux expérimentaux. Ceci nous amène à recalculer la valeur du rendement en A⁻ en utilisant le nouveau coefficient de A⁻ de 5000 L mol⁻¹ cm⁻¹, nous retrouvons donc une valeur de :

$$G A^- = 3,5 \pm 0,3 \text{ (esp/100 eV)}$$

Si l'on considère que tous les électrons ayant échappés à la recombinaison géminée ont été « stockés » sur l'anthracène sous forme d'anion de l'anthracène, soit par capture directe soit par transfert via le PC⁻ alors cette valeur du rendement calculée par la méthode de capture après avoir réévalué le coefficient d'extinction de A⁻, est à

comparer avec celle que nous avons obtenue dans le PC pur : $G(PC^-)_{60 \text{ ns}} = 3,4 \pm 0,3$ (esp/100eV). Ces valeurs sont très proches compte tenu des incertitudes.

En l'absence de travaux de radiolyse sur les carbonates liquides notamment le propylène carbonate, nous pouvons comparer cette valeur à l'unique travail effectué par Hayon ⁽³³⁾ où par la même méthode de capture d'électrons, il avait estimé le rendement d'électrons qu'il considérait comme solvatés dans le propylène carbonate. Néanmoins, en choisissant l'antracène comme intercepteur d'électrons il avait pris le coefficient d'extinction donné par Szwarc, et par conséquent obtenu une valeur sous estimée en PC⁻. Avec une concentration de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ d'antracène dans le propylène carbonate et une dose de 80 Gy/pulse il était arrivé à un rendement de $G(A^-) = 2,25$ (esp/100eV). Nous avons voulu refaire la même expérience dans les mêmes conditions de dose que Hayon. A l'aide de l'accélérateur Febetron 706 nous avons travaillé avec une dose dans le PC de 85,1 Gy/pulse de 10 ns. Nous avons enregistré la formation complète de A^- dans une solution de propylène carbonate contenant une concentration d'antracène de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ afin d'intercepter toutes les charges. La Figure III-67 montre le signal enregistré à 730 nm, avec une absorbance maximale $DO = 0,14$.

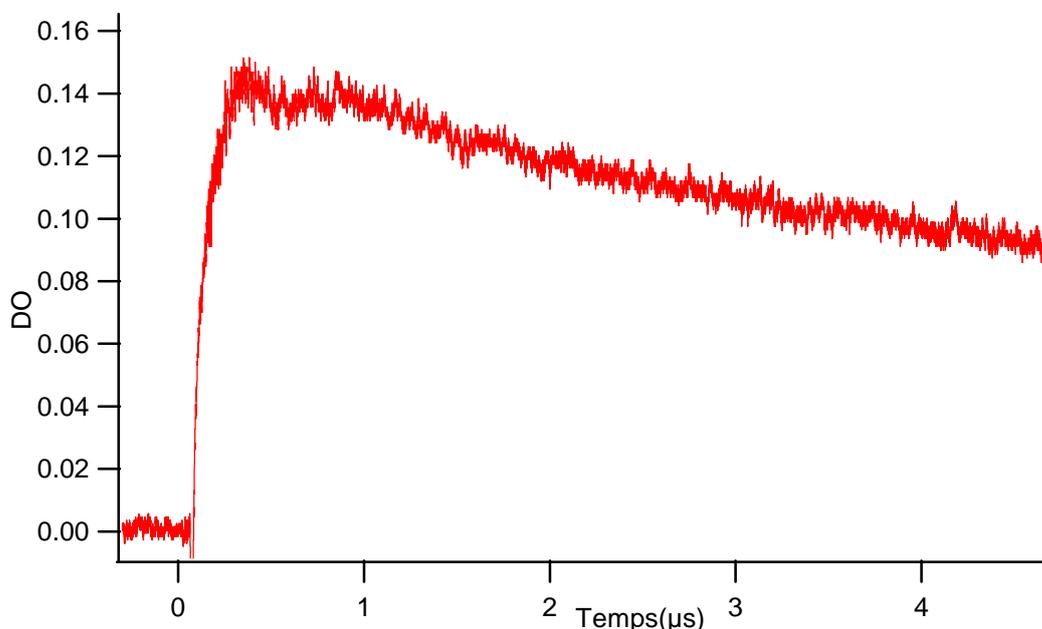


Fig.III-67 : Formation et déclin de A^- enregistré avec un Febetron 706 à 730 nm dans une solution de propylène carbonate en présence de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ d'antracène et une dose dans le PC de 85,1 Gy/pulse

Avec $DO_{730\text{nm}} = 0,14$ et $\varepsilon_{730\text{nm}} = 5000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, nous avons formé la concentration de A^- : $[A^-] = 0,14/5000 = 2,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

Nous avons : $[C] = D \times G$; $G = [A^-]/D = 2,8 \times 10^{-5} / 85,1$ ce qui donne :

$$G = 3,29 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$$

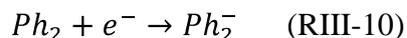
$$G(A^-) = 3,2 \pm 0,3 \text{ (esp/100eV)}$$

Nous constatons qu'en reprenant les mêmes conditions de plus forte dose de l'expérience effectuée par E. Hayon, nous retrouvons le même ordre de grandeur pour le rendement en PC^- , ceci explique qu'en prenant un rendement de $9900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ E. Hayon trouve une valeur sous-estimée du rendement de A^- .

Nous remarquons aussi qu'à la différence avec l'électron aqueux, dans le PC, la vitesse de réaction entre l'électron issu de l'ionisation et le propylène carbonate est presque quatre fois plus rapide. Dans le PC pur cette réaction est estimée à partir des simulations à $k(PC + e^-) = 6 \times 10^7 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

2. Biphényle

Le deuxième capteur que nous avons utilisé est le biphényle (Ph_2), un autre excellent intercepteur d'électrons dont l'anion formé par la réaction d'attachement, possède un spectre bien connu et étalonné⁽³⁴⁾. Celui-ci présente deux maximums à 410 nm et 640 nm. Nous cherchons, dans ce cas aussi, à observer la réaction de capture d'électrons dans le propylène carbonate (RIII-10).



Dans une solution de propylène carbonate contenant $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de biphényle, nous observons effectivement le spectre de Ph_2^- à différents temps de la réaction RIII-10 avec une dose dans le PC de 44 Gy/pulse .

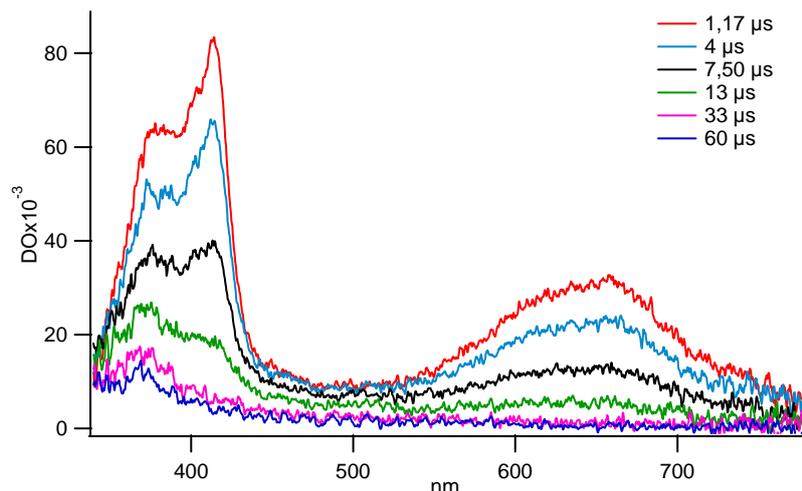


Fig.III-68 : Spectres de Ph₂⁻ pris à différents temps de la réaction (RIII-10). Dans une solution de PC contenant 0,1 mol L⁻¹ avec une dose de 44 Gy/pulse

La Figure III-68 montre le spectre d'absorption transitoire caractéristique de l'anion du biphényle, avec les deux bandes d'absorption à 410 nm et 640 nm. Néanmoins, nous notons aussi la présence d'une nouvelle bande d'absorption vers 365-370nm, attribuable à une espèce de longue durée de vie. En effet, le signal cinétique à 365 nm et celui de Ph₂⁻ à 640 nm normalisé à 365 nm sont différents (Figure III-69).

Le signal pris à 365 nm semble correspondre au déclin total de Ph₂⁻ auquel s'ajoute la participation d'une espèce qui reste stable sur 100 μs. Cette espèce possède une bande d'absorption dans la région spectrale de 360-400 nm est très semblable au spectre de PC⁻. A noter qu'en raison de l'absorption de cette solution de biphényle (<360nm) nous ne pouvons pas enregistrer plus loin dans l'UV.

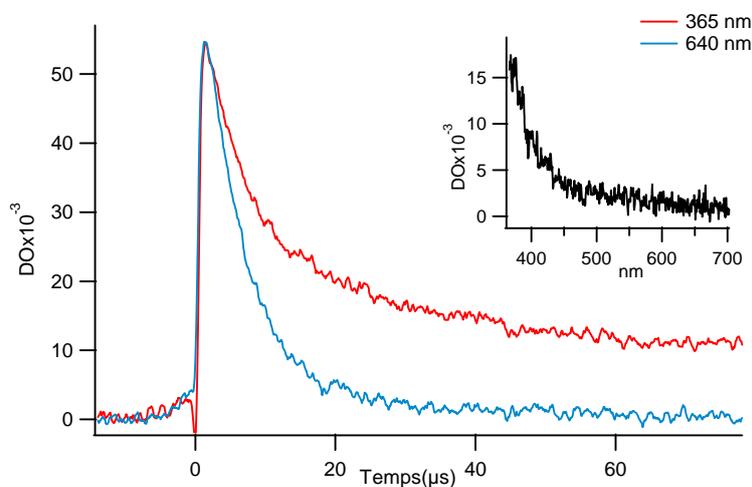


Fig.III-69 : Cinétiques à 365 nm et à 640 nm normalisé.
En encart : spectre pris à 33 μs

Lorsque nous effectuons un simple test cinétique de décroissance d'ordre un sur le déclin à 640 nm et à 365 nm en tenant compte d'une DO_{inf} , nous trouvons les valeurs suivantes: $k_{obs,365nm} = 1,32 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ et $k_{obs,640nm} = 1,9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. En fait, le déclin sur les vingt premières microsecondes correspond à la disparition de Ph_2^- .

Des observations à temps court nous ont permis de comprendre les processus en jeu. Nous avons effectué des enregistrements sur une échelle de temps de 50 ns et 500 ns. La Figure III-70 montre deux cinétiques prises à 360 nm et 410 nm, ainsi qu'un spectre enregistré à 40 ns après l'impulsion d'électrons, dans une solution de propylène carbonate contenant $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de biphenyle avec une dose de 50,7 Gy/pulse

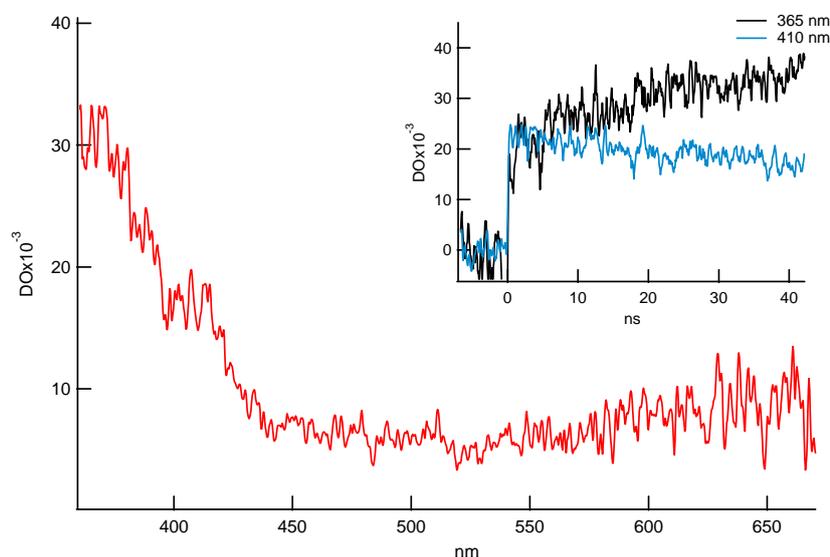
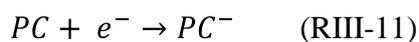
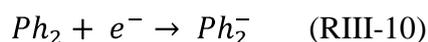


Fig.III-70 : Spectre enregistré à 40 ns après le pulse d'électrons dans le DEC en présence de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de biphenyle ainsi que les cinétiques à 365 nm et 410 nm. Dose = 50,7 Gy/pulse

Sur le spectre enregistré à 40 ns, le pic supplémentaire à 365 nm est déjà présent. La cinétique prise à cette longueur d'onde montre une première formation très rapide suivie d'une seconde plus lente, au contraire de celle de Ph_2^- à 410 nm qui décline lentement. La vitesse de disparition de Ph_2^- est en fait corrélée avec la seconde formation à 365 nm. Considérant que le spectre enregistré à $33\mu\text{s}$ après le déclin total de Ph_2^- , est celui du PC^- , nous attribuons le déclin de Ph_2^- à un transfert d'électrons vers PC donnant lieu à une formation supplémentaire de PC^- ce qui est le schéma inverse de ce que nous avons observé dans le cas de l'anthracène. Ce résultat peut être expliqué par le schéma réactionnel suivant :



En effet, à temps court la formation très rapide à la fois de PC^- selon la réaction (RIII-11) et de Ph_2^- par la réaction (RIII-10), montre qu'il existe une compétition entre le propylène carbonate et le biphényle pour l'interception des électrons. Ensuite, le Ph_2^- décline en transférant son électron au PC qui continue à croître, par la réaction (RIII-12).

Nous nous apercevons, que ces deux études d'interception d'électrons sont très complémentaires. D'une part l'anthracène dissout dans le propylène carbonate, s'est avéré moins efficace que le PC pour capter les électrons, et le transfert d'électron s'effectue du PC^- vers l'anthracène. D'autre part, le biphényle agit à l'inverse de l'anthracène, en interceptant très tôt les électrons pour les transférer au propylène carbonate. Ceci nous a non seulement aidé à comprendre les mécanismes de réactions dans le PC, mais va nous permettre d'estimer le potentiel redox du couple PC/PC^- . Afin donc, de localiser avec plus de précision ce potentiel redox, nous avons utilisé un autre intercepteur d'électrons qui est le naphthalène, un capteur aussi efficace que l'anthracène et le biphényle.

3. Naphthalène

Dans le cas de la radiolyse pulsée d'une solution de propylène carbonate contenant 10^{-3} mol L⁻¹ de naphthalène, nous n'avons observé aucune formation de l'anion du naphthalène, que ce soit à temps très court, ou bien sur une échelle de temps plus longue. Nous obtenons les mêmes résultats nous nous avons eus dans une solution de propylène carbonate pur.

Il semble donc que le naphthalène dissous dans le propylène carbonate, n'intercepte pas les électrons directement, mais aussi que lorsque PC^- décline, il ne transfère pas son électron au naphthalène. Ce résultat, en plus des données précédentes, nous permet de cerner un peu mieux la valeur du potentiel redox de PC/PC^- .

c) Détermination du potentiel redox PC/PC⁻

Etant donné que dans le cas de l'antracène, c'est PC⁻ qui transmet son électron à l'antracène pour former l'anion A⁻, cela indique que le potentiel de l'antracène est plus élevé que celui du PC⁻. En revanche en présence de biphényle, le transfert d'électrons s'effectue de l'anion Ph₂⁻ vers le propylène carbonate, ce qui prouve que dans ce cas, le potentiel redox du biphényle est inférieur à celui de PC⁻. A présent nous pouvons affirmer que le potentiel redox du propylène carbonate est inférieur à celui de l'antracène qui est $E^\circ(\text{Ant}/\text{Ant}^-) = -1,7 \text{ V}$ et supérieure à celui du biphényle $E^\circ(\text{Biph}/\text{Biph}^-) = -2,45 \text{ V}$. Or, nous avons le potentiel redox du naphthalène qui est $E^\circ(\text{Naph}/\text{Naph}^-) = -2,3 \text{ V}$ et comme il n'y a pas eu de transfert possible d'électron entre le naphthalène et le propylène carbonate, par conséquent le potentiel redox du PC⁻ est supérieur à celui du naphthalène. Dans les études concernant PC en solutions aqueuses, nous avons vu qu'en présence d'alcool, il n'y avait pas de réduction supplémentaire du PC par les radicaux de l'isopropanol dont le potentiel redox est de $-1,8 \text{ V}$. En rassemblant tous ces résultats, nous avons pu réaliser le schéma suivant qui permet de situer le potentiel redox du PC, par rapport à ce que nous avons pu étudier comme réactions concernant le propylène carbonate.

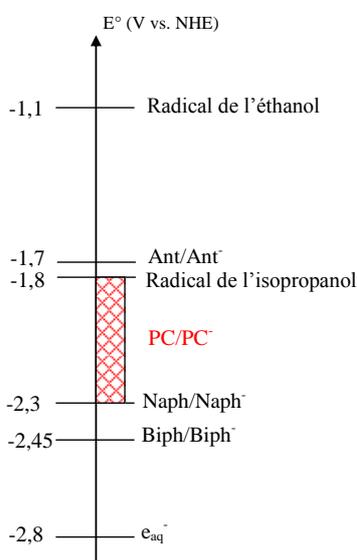


Fig.III-71 : Schéma représentatif, situant la valeur du potentiel redox du PC/PC⁻

III. Radiolyse pulsée du diéthyle carbonate et du diméthyle carbonate. Résultats préliminaires.

Cette partie est consacrée à la radiolyse de deux autres carbonates liquides, à savoir le diméthyle carbonate (DMC) et le diéthyle carbonate (DEC). Ce dernier a déjà été l'objet dans notre laboratoire d'une première étude lors d'un stage de Master ⁽³⁵⁾ effectué sur l'accélérateur FEBETRON, où les résultats obtenus montrent l'existence d'un électron solvaté par son spectre d'absorption situé dans l'infrarouge. Néanmoins, en raison de la variation de dose de l'accélérateur FEBETRON, et de la courte durée de vie des espèces observées, le spectre obtenu en enregistrant l'absorbance à différentes longueurs d'onde est assez peu précis. Nous avons donc décidé de reprendre l'étude de ces deux carbonates (DEC et DMC) avec plus de précision sur l'accélérateur ELYSE.

A. Diéthyle Carbonate seul :

1. Spectres d'absorption optique

Dans un premier temps, nous avons étudié la radiolyse du diéthyle carbonate pur, afin d'observer les espèces radiolytiques qui peuvent être produites sous irradiation. Pour cela, nous avons enregistré dans une solution de DEC sans purification préalable des spectres à différents temps. La Figure III-72 montre un spectre enregistré à temps court (1,5 ns)

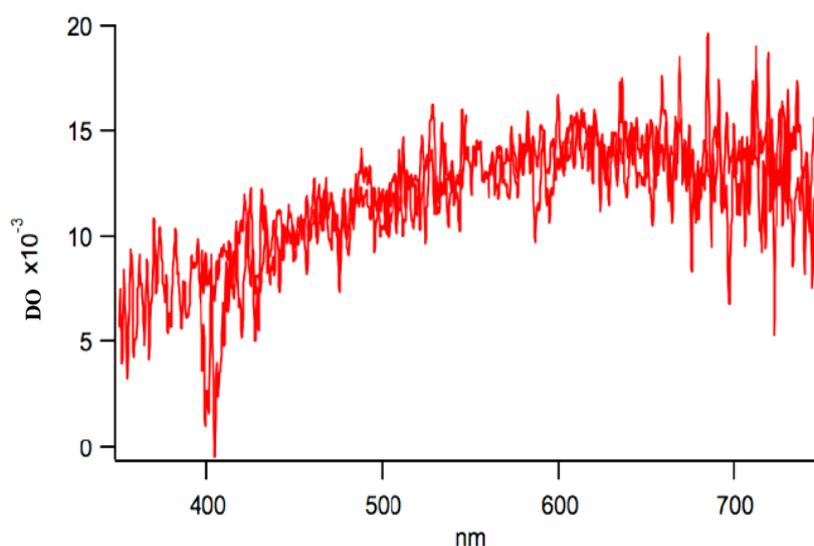


Fig.III-72 : Spectre enregistré dans le DEC à 1,5 ns après le pulse d'électrons. Dose = 43,7 Gy/pulse

Ce spectre enregistré entre 350 nm et 750 nm, montre une densité optique qui croît en fonction de la longueur d'onde avec un maximum vers 630 nm sans apparition d'autres pics ou épaulement nettement isolés.

A temps long (200 ns) le spectre enregistré dans le DEC est assez différent. En effet, nous observons que dans la partie visible supérieure à 350 nm la disparition presque totale de la bande trouvée à temps court. En revanche, dans la partie UV du spectre d'absorption transitoire, nous constatons la présence d'une nouvelle bande d'absorption avec un maximum vers 320 nm (Figure III-73).

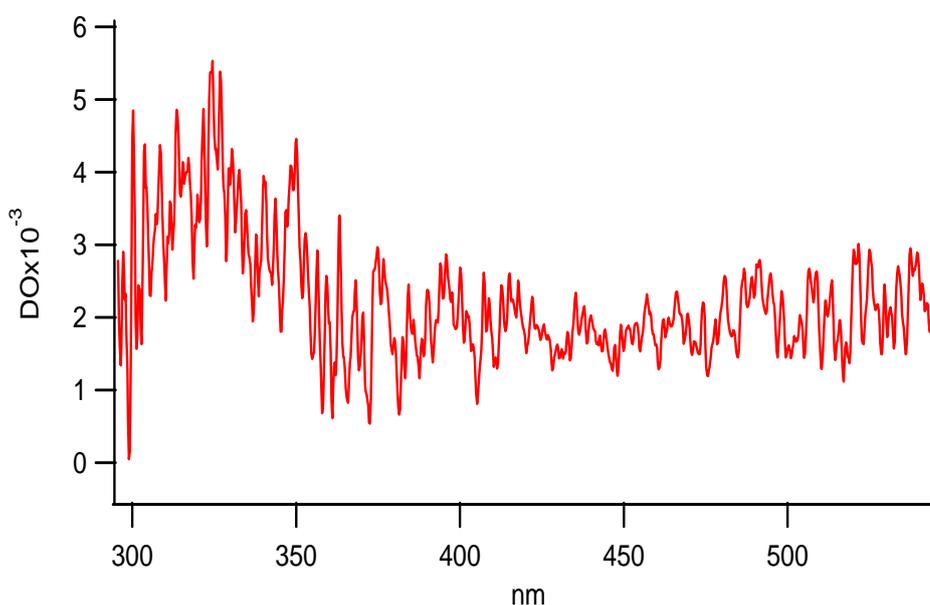


Fig.III-73 : Spectre enregistré dans le DEC à 200 ns après le pulse d'électrons

Ces deux spectres enregistrés à temps court et à temps long sont en faveur de l'existence de deux espèces radiolytiques. Une espèce possédant un spectre dans le visible formé très tôt, et une autre espèce avec un bande d'absorption loin dans l'ultraviolet et qui se forme plus tard après le pulse d'électrons.

2. Cinétiques à différentes longueurs d'onde

Afin de bien distinguer entre ces deux éventuelles espèces, nous observons les cinétiques aux différentes longueurs d'ondes. Sur une échelle totale de 50 ns nous avons observé une cinétique dans le visible à 570 nm et une autre dans l'UV à 320 nm.

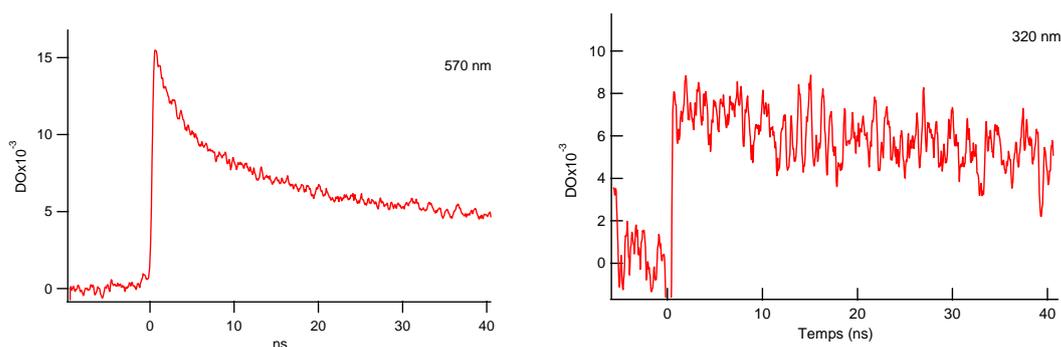


Fig.III-74 : Cinétiques enregistrées dans le DEC à 570 nm et 320 nm

Nous constatons sur la Figure III-74, qu'en effet la cinétique prise à 570 nm présente un seul déclin formé par une décroissance globale sur environ 30 ns, contrairement à celle prise à 320 nm, qui, elle montre une espèce qui se forme très rapidement puis évolue ensuite avec un léger déclin pendant les 40 ns qui suivent. Ceci est aussi en faveur de l'existence de deux espèces radiolytiques formées très tôt dans la radiolyse du DEC et qui possèdent des comportements cinétiques très différents.

Afin d'obtenir le spectre et le déclin pur de l'espèce qui absorbe dans le proche infrarouge, nous avons procédé à la déconvolution des signaux des deux éventuelles espèces. Nous avons pris à temps long, lorsque le déclin à temps court dans l'IR est achevé, le spectre avec la bande d'absorption dans l'UV. Par ailleurs nous avons pris l'évolution cinétique dans l'UV à 320 nm, là où la contribution de l'espèce qui absorbe dans l'IR est négligeable. A partir du produit de la cinétique (matrice colonne) et du spectre (matrice ligne), nous pouvons obtenir une matrice à deux dimensions qui est une image de type streak-camera qui constitue la contribution de cette espèce dans l'image streak-camera totale, expérimentale, enregistrée lors de la radiolyse du DEC.

En effet, en multipliant une cinétique par un spectre d'une seule espèce nous obtenons une image proportionnelle à la contribution de cette espèce dans le signal total. Pour obtenir la contribution réelle, il nous faut donc normaliser cette image à l'absorbance de cette espèce.

La Figure III-75 montre les images obtenues par la multiplication de la cinétique et du spectre de l'espèce enregistré dans l'UV et le visible, puis normalisée par rapport à la densité optique.

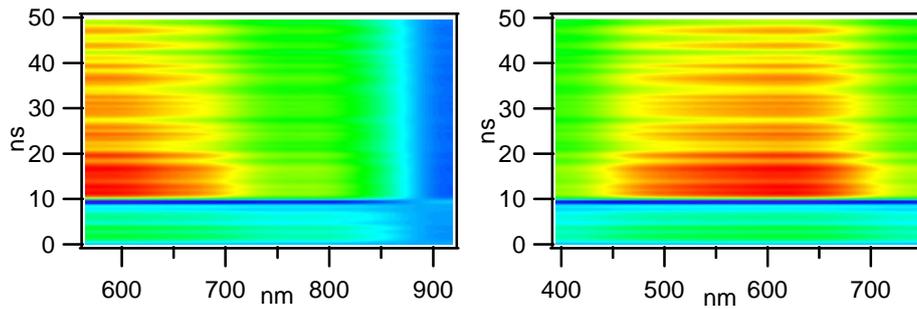


Fig.III-75 : Images constituant la contribution dans l'UV et dans le visible de l'espèce observée à 320 nm avec un large spectre.

A présent, la soustraction de la contribution de cette espèce des images streak totales enregistrées lors de l'expérience, nous permet d'accéder à la contribution de l'espèce présente dans le proche IR. La Figure III-76 montre les deux images obtenues après soustraction. Elles montrent la contribution de l'espèce absorbant dans le visible.

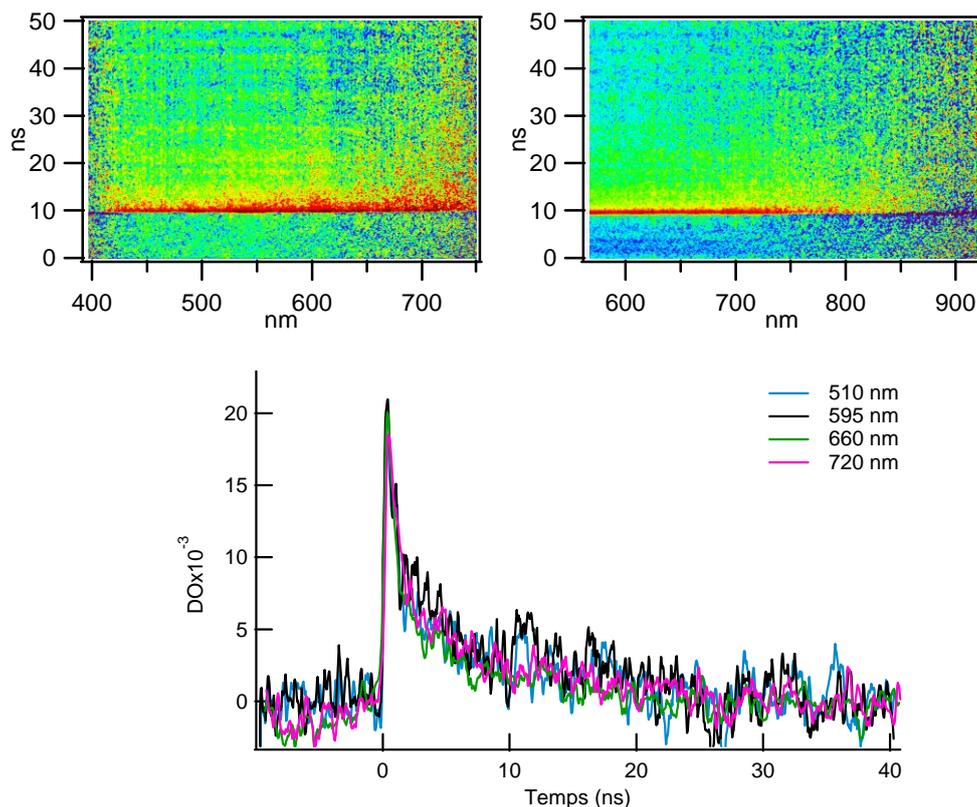


Fig.III-76 : Déclins pris sur l'image après soustraction de l'espèce absorbant dans l'UV

Nous constatons que tous les profils verticaux pris sur ces images à différentes longueurs d'onde entre 510 et 720 nm, donnent exactement la même cinétique, ce qui est favorable à l'attribution à une seule espèce radiolytique. Ceci nous permet de déterminer à la fois les spectres et les cinétiques de chacune de ces deux espèces.

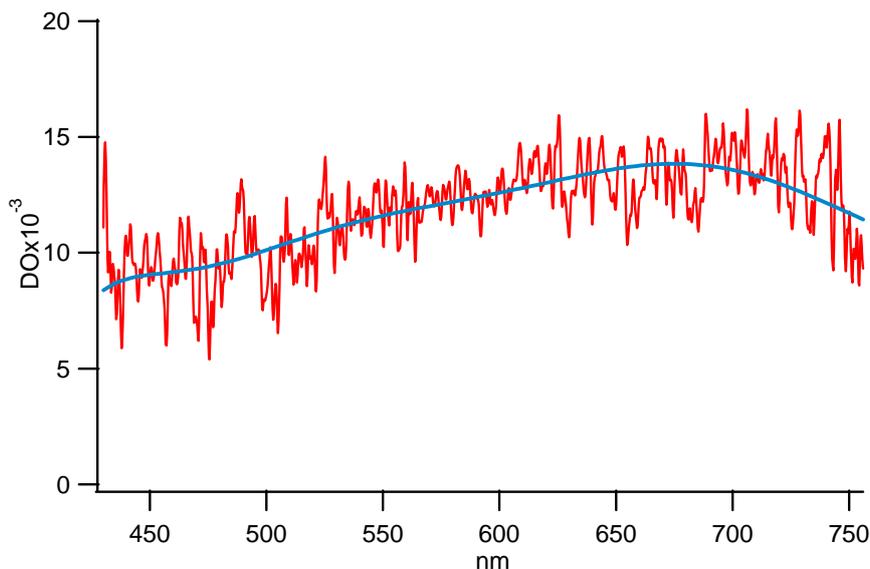


Fig.III-77 : Spectre d'absorption transitoire de l'espèce formée dans le visible.
 Dose = 43,7 Gy/pulse

La Figure III-77 montre le spectre de l'espèce qui absorbe dans le visible et proche infrarouge. Ce spectre pris à 1,5 ns après le pulse d'électrons, est proche de celui de la Figure III-73 si ce n'est que le maximum se situe autour de 650 nm. Son déclin présenté sur les Figures III-78 et III-76 montre d'abord une décroissance très rapide sur quelques nanosecondes puis un ralentissement sur les dizaines de nanosecondes qui suivent.

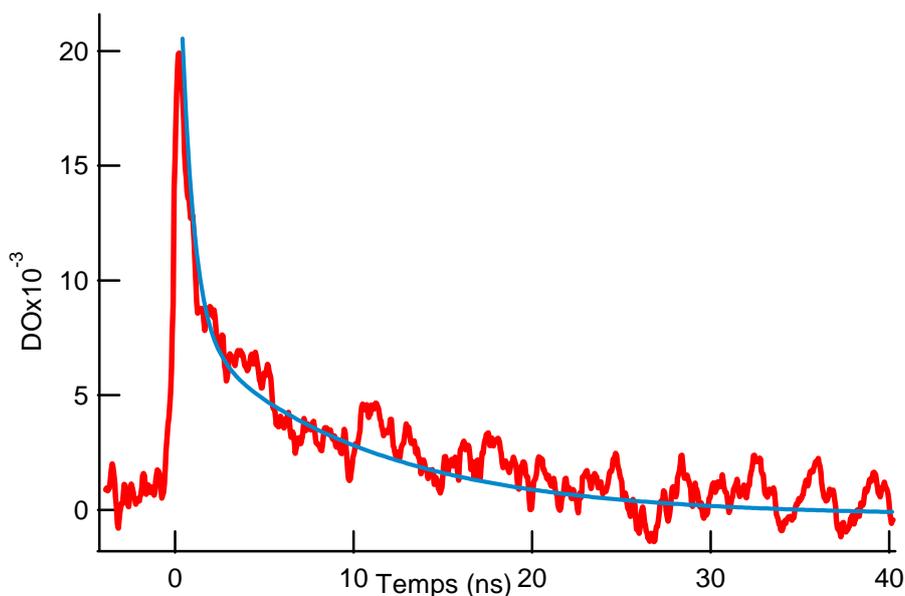


Fig.III-78 : Déclin obtenu en moyennant plusieurs signaux normalisé à 660 nm

Avec ces caractéristiques de déclin et de spectre caractérisé par une bande d'absorption très large se situant dans le visible/proche IR, cette espèce est susceptible d'être un électron solvaté. Afin de l'identifier et de confirmer l'hypothèse d'un électron solvaté nous avons étudié sa réactivité en présence d'un intercepteur d'électrons tel que le biphenyle.

B. Diéthyle carbonate en présence de biphenyle (Ph₂)

La Figure III-79 montre le spectre enregistré à 2 ns après l'impulsion d'électrons dans une solution de biphenyle d'une concentration de 10⁻² mol L⁻¹ dans le DEC. Nous observons bien le spectre caractéristique du radical anion du biphenyle formé très tôt par capture d'électrons, avec la bande à 640 nm et le pic à 410 nm que nous n'observons pas complètement en raison de l'absorption de la solution elle-même.

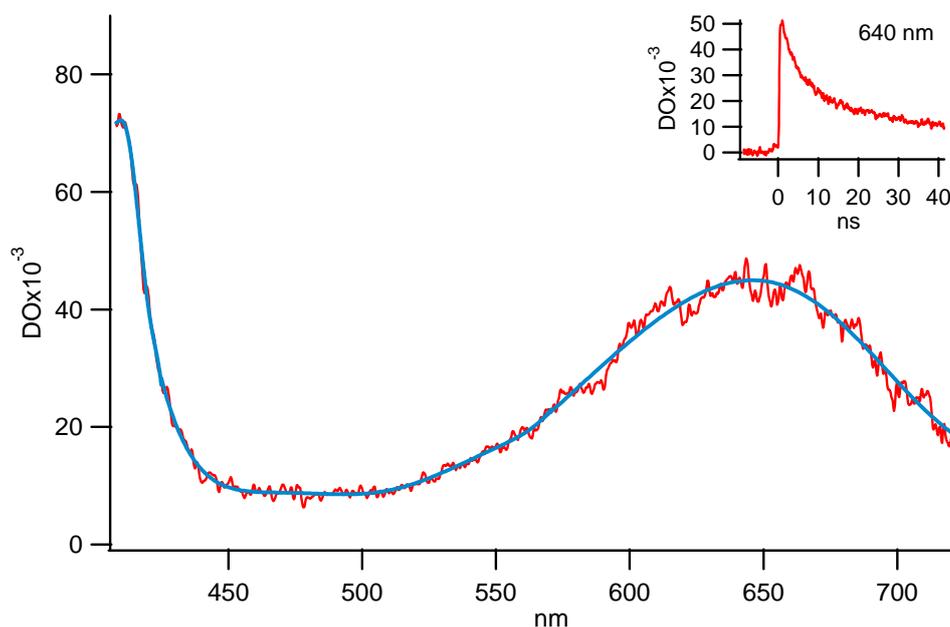


Fig.III-79 : Spectre d'absorption transitoire du radical anion Ph₂⁻ enregistré dans une solution de [Biph] = 10⁻² mol L⁻¹ avec une dose de 39 Gy/pulse

Nous avons aussi fait varier la concentration en biphenyle et enregistré les différentes cinétiques à 406 nm. Plusieurs concentrations de biphenyle dans le DEC ont été observées: 2,5 x 10⁻³ mol L⁻¹, 10⁻² mol L⁻¹ et 5 x 10⁻² mol L⁻¹. La Figure III-80 montre les déclinés obtenus à 406 nm pour les différentes concentrations en biphenyle.

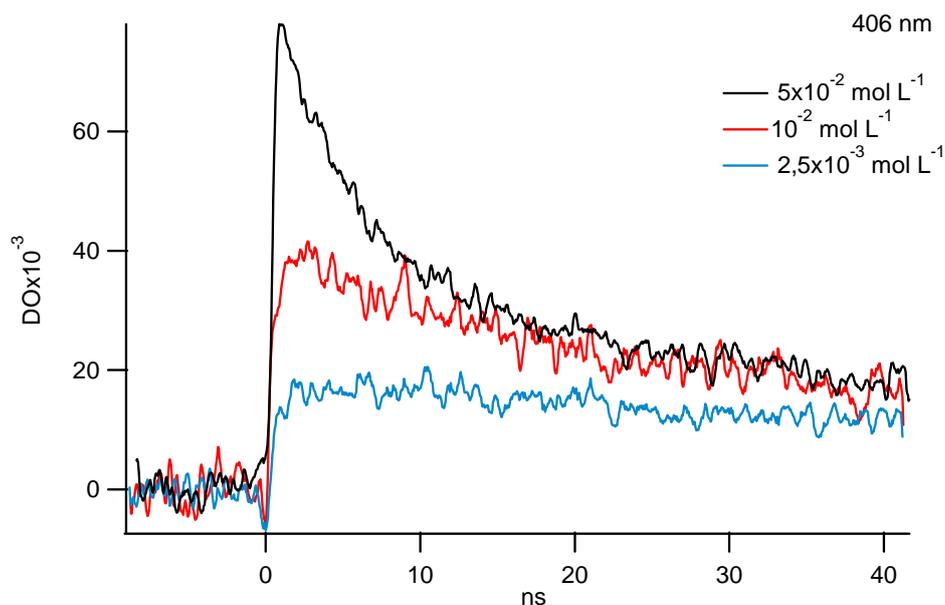


Fig.III-80 : Déclin de Ph_2^- dans le DEC à 406 nm pour les différentes concentrations en biphenyle.
Dose = 39 Gy/pulse.

La quantité du radical anion Ph_2^- formée à temps zéro augmente avec la concentration du biphenyle. Plus la solution est concentrée plus elle intercepte d'électrons issus de la radiolyse de DEC. En revanche, à 490 nm, dans cette région spectrale où le radical anion du biphenyle n'absorbe presque pas, le déclin paraît être indépendant de la concentration du Biphenyle. Nous retrouvons quasiment la même décroissance pour les trois concentrations de biphenyle (Figure III-81). Nous donnerons notre interprétation après avoir exposé nos études sur le DMC où nous ferons une conclusion commune au DEC et au DMC.

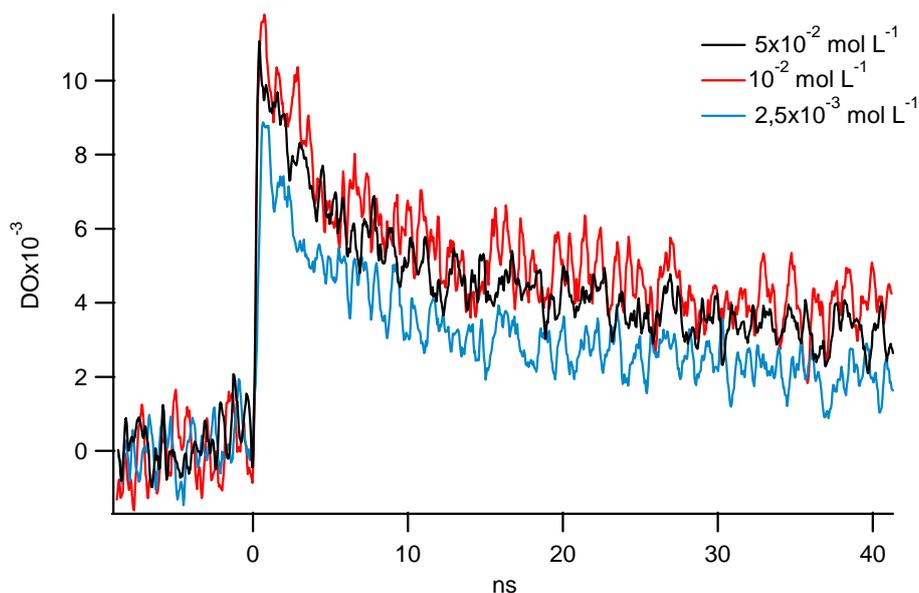


Fig.III-81 : Déclin enregistré dans le DEC à 490 nm pour les différentes concentrations en biphenyle.

Si au vu de ses caractéristiques de déclin et de spectre l'espèce dans l'infrarouge semble être un électron solvaté, en revanche les expériences de capture par le biphenyle se sont révélées vaines. Toutefois, le biphenyle utilisé en forte concentration, a permis d'intercepter des électrons révélés par la formation de Ph_2^- . On peut donc calculer une valeur du rendement en Ph_2^- qui correspondrait à une valeur minimum en électrons interceptés. En effet, avec la concentration en biphenyle de $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ et une dose de 39 Gy/pulse, nous avons à 640 nm une absorbance maximum $DO_{640\text{nm}} = 0,052$ ce qui correspond à la formation totale de Ph_2^- prise à 2 ns. Sachant que le coefficient d'extinction pour le radical anion du biphenyle à 640 nm et de $\epsilon_{640\text{nm}} = 12500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, nous calculons une concentration en Ph_2^- de :

$$Ph_2^- = \frac{0,056}{12500} = 4,48 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

Connaissant la concentration du radical anion du biphenyle formée et la dose déposée dans le milieu, nous pouvons à présent calculer un rendement radiolytique Ph_2^- :

$$G(Ph_2^-) = \frac{Ph_2^-}{DOSE} = 1,15 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$$

Ce qui donne :

$$G Ph_2^- = 1,1 \pm 0,1 \text{ (esp/100 eV)}$$

En présence de $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de biphenyle nous considérons avoir intercepté la majorité des électrons produits dans le DEC. Néanmoins, on ne peut pas exclure qu'une partie des électrons formés très tôt n'aient pas été interceptés par le biphenyle, par conséquent le rendement en électron serait supérieur ou égal au rendement du Ph_2^- . Ainsi, le rendement calculé correspond à une valeur minimale en rendement radiolytique d'électrons, soit :

$$G e_{sol}^- \geq 1,1 \pm 0,1 \text{ (esp/100 eV)}$$

Lors des expériences avec le biphenyle, il n'était pas possible d'observer l'espèce formée à 320 nm dans l'UV en raison de l'absorption du biphenyle dans le DEC ($\lambda > 350 \text{ nm}$). Deux espèces sont susceptibles de correspondre à cette bande d'absorption, DEC^+ ou DEC^- . Or, d'après des expériences effectuées dans le méthanol où le DEC est utilisé comme un soluté, aucun attachement électronique sur le DEC n'a pu être observé⁽³⁵⁾. Il est donc très peu probable qu'il s'agisse de l'anion DEC^- .

Par conséquent, il est possible que le spectre d'absorption transitoire enregistré dans l'UV soit celui du radical cation DEC^+ ou bien d'un radical résultant de sa réaction rapide avec le DEC (réaction ion-molécule), d'autant plus que le signal pris à 320 nm montre une formation très rapide dans le même temps que celui du déclin de l'espèce absorbant dans l'IR.

C. Diméthyle carbonate seul :

1. Spectres d'absorption optique

Avec la même procédure employée avec le DEC, nous avons d'abord dans une solution de DMC pur enregistré le spectre à temps court puis observer les différents déclinés pour les éventuelles espèces qui peuvent être détectées. La Figure III-82 montre le spectre enregistré dans le DMC à 3 ns avec une dose de 50,7 Gy/pulse.

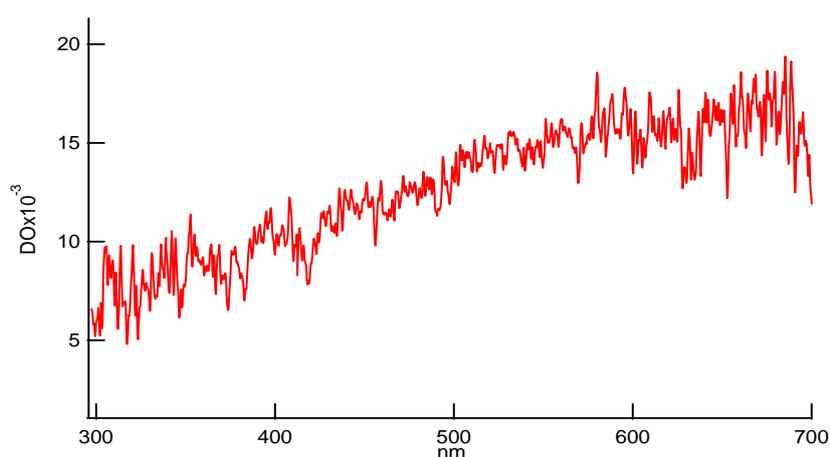


Fig.III-82 : Spectre enregistré dans le DMC à 3 ns après le pulse d'électron avec une dose de 50,7 Gy/pulse.

Ce spectre d'absorption transitoire enregistré à temps court, ne présente aucune bande d'absorption isolée. La densité optique enregistrée de 300 nm jusqu'à 700 nm est croissante en fonction de la longueur d'onde et qui continue à croître probablement dans l'infrarouge.

2. Cinétiques à différentes longueurs d'onde

Plusieurs cinétiques prises à différentes longueurs d'onde montrent des déclin assez divers. Sur la Figure III-83-a) nous observons les deux signaux pris dans le visible à 450 nm et 640 nm avec un même premier déclin sur 10 ns puis une légère différence sur les 30 dernières nanosecondes. Tandis que le signal à 280 nm sur Figure III-83-b) présente une formation rapide avec une absorbance qui décline légèrement sur 40 ns.

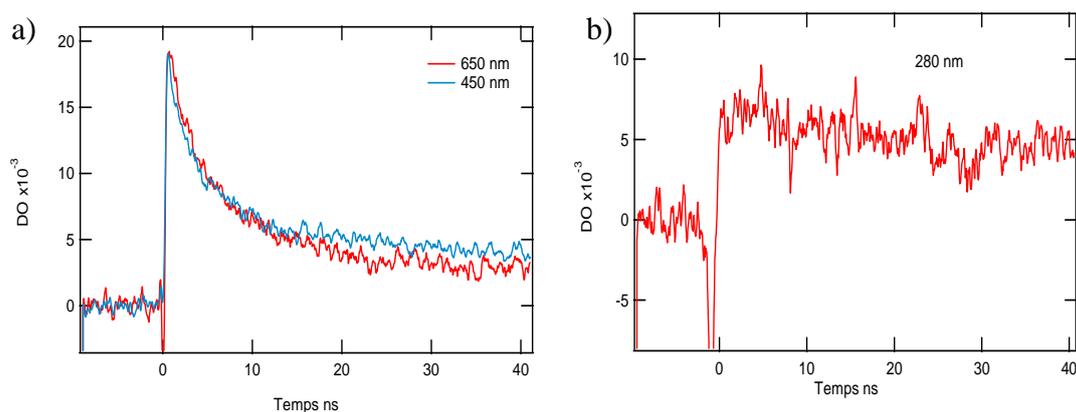


Fig.III-83 : Différentes cinétiques à diverses longueurs d'onde montrant de comportements différents

Les différentes cinétiques enregistrées, montre la présence de plusieurs espèces créées dans la radiolyse du DMC. Par analogie avec le DEC, nous supposons l'existence de deux espèces : l'une absorbant principalement dans l'UV avec une partie dans le visible et l'autre présente dans le visible et l'infrarouge. Nous procédons donc par la même manière qu'avec le DEC pour déconvoluer ces deux espèces. Nous prenons le signal cinétique à 280 nm ainsi que le spectre à temps long de l'espèce dans l'UV pour construire une image qui constitue sa contribution dans l'image Streak globale. En suite, la différence entre ces deux images nous permet d'accéder à l'image qui constitue la contribution de l'espèce détectée dans le visible, la Figure III- 84 montre le processus suivi et le résultat obtenu.

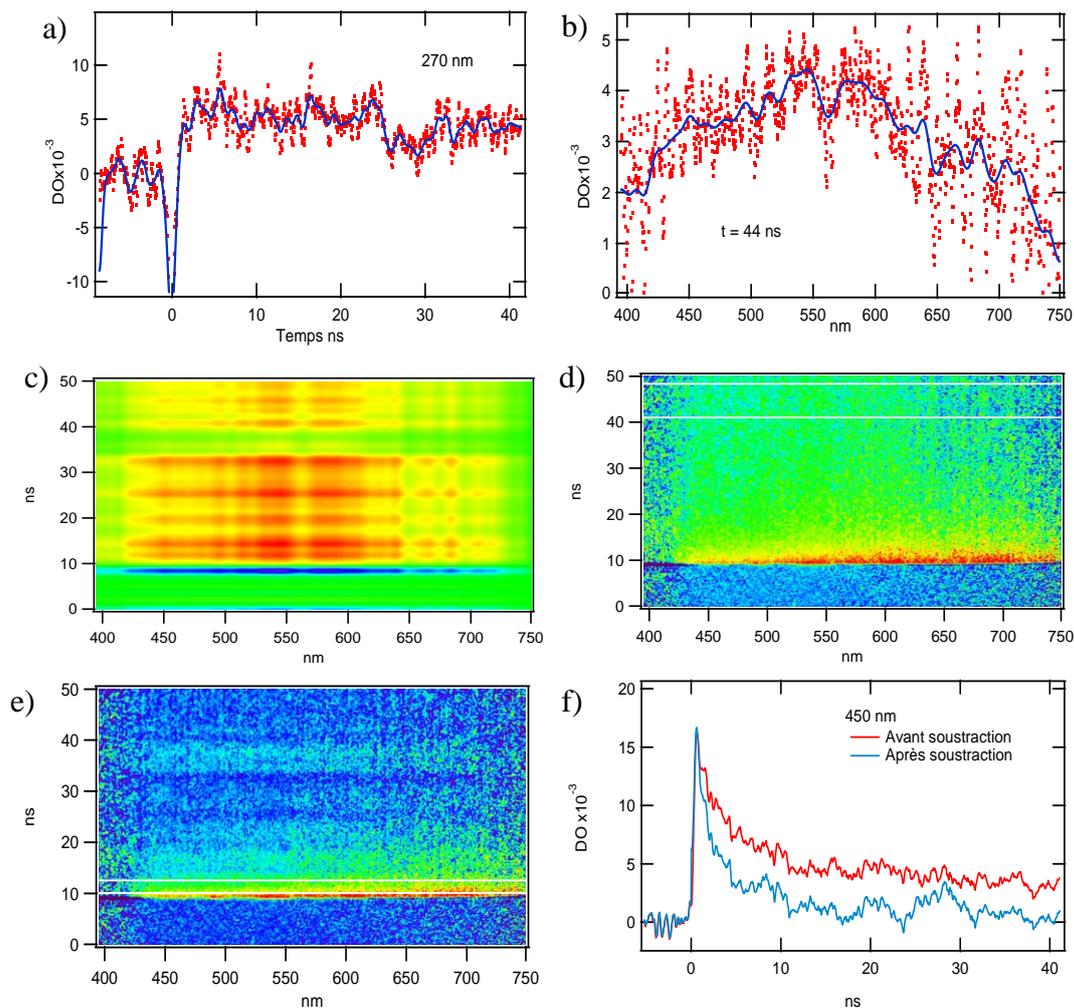


Fig.III-84 : a) signal de l'espèce formée dans l'UV à 270 nm, b) Le spectre de la même espèce pris à 44 ns, c) Image construite à partir de a) et b)
d) L'image expérimentale originale, e) Différence entre d) et c)
f) Comparaison entre le déclin à 450 nm avant et après soustraction de la composante de l'espèce absorbant dans l'UV.

La même opération est appliquée sur l'image streak enregistrée dans le proche infrarouge. Le spectre pris sur les deux images obtenues (ultraviolet et proche infrarouge) est présenté sur la Figure III-85.

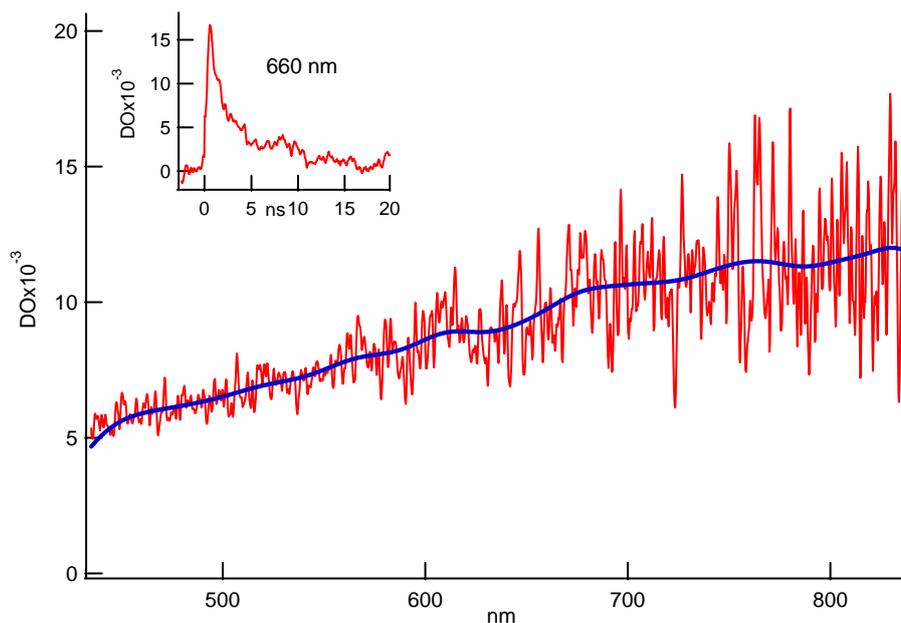


Fig.III-85: Spectre enregistré à 10 ns, appartenant à l'espèce formée dans le proche infrarouge.

Après soustraction de la composante de l'espèce formée essentiellement dans l'UV, nous retrouvons (Figure III-85) un spectre similaire à celui observé dans le DEC, si ce n'est qu'il continue à augmenter en allant vers l'infrarouge. *A priori* cette espèce pourrait être un électron solvaté. Pour le confirmer, nous cherchons à le faire réagir avec du biphényle. L'espèce formée dans le même temps dans l'ultraviolet, que nous n'avons pas identifiée, pourrait comme dans le DEC être le radical cation DMC^+ ou un radical issu de la réaction de ce cation primaire avec le solvant.

D. Diméthyle carbonate en présence de biphényle

Afin d'observer la réactivité de l'espèce absorbant dans le proche IR avec le Biphényle, nous avons étudié trois solutions concentrées à $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ et $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de biphényle avec une dose de 50,7 Gy/pulse. Dans le cas de la moins concentrée, nous n'avons observé aucun effet par rapport au DMC pur : pas de formation de l'anion du biphényle. Dans les deux plus concentrées, on observe, comme dans le DEC, l'anion Ph_2^- formé en quelques nanosecondes et en quantité croissante avec la concentration de Ph2. Le spectre à temps court caractéristique de Ph_2^- est montré dans la figure (Figure III-86). En raison de l'absorption de la solution, le spectre n'a été enregistré qu'à partir de 430 nm et nous n'observons que le pic à 640 nm.

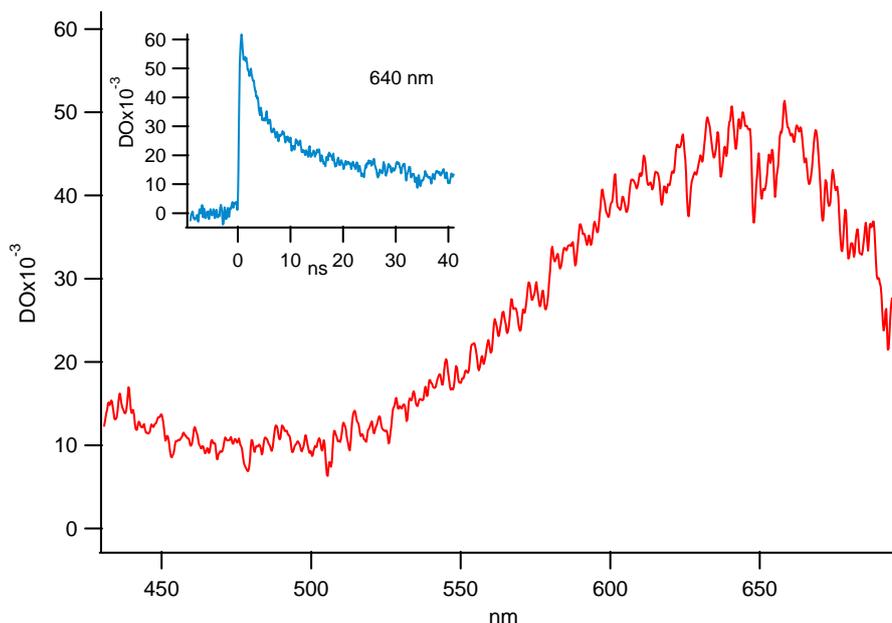


Fig.III-86: Spectre du radical anion du biphenyle enregistré à 3 ns après l'impulsion des électrons.
Dose = 50,7 Gy/pulse

A 640 nm, on observe que la décroissance de l'absorbance est constituée de deux déclin successifs. Ce déclin est un mélange du déclin des électrons solvatés qui ne semblent pas être interceptés par le biphenyle et de celui de Ph_2^- .

En effet, si nous comparons les cinétiques prises à 490 nm, là où le Ph_2^- n'absorbe pratiquement pas, dans le DMC pur et dans le DMC en présence de biphenyle (Figure III-87), nous constatons que le déclin à cette longueur d'onde est exactement le même. L'ajout du biphenyle ne semble pas avoir d'influence sur l'espèce qui décline à temps court.

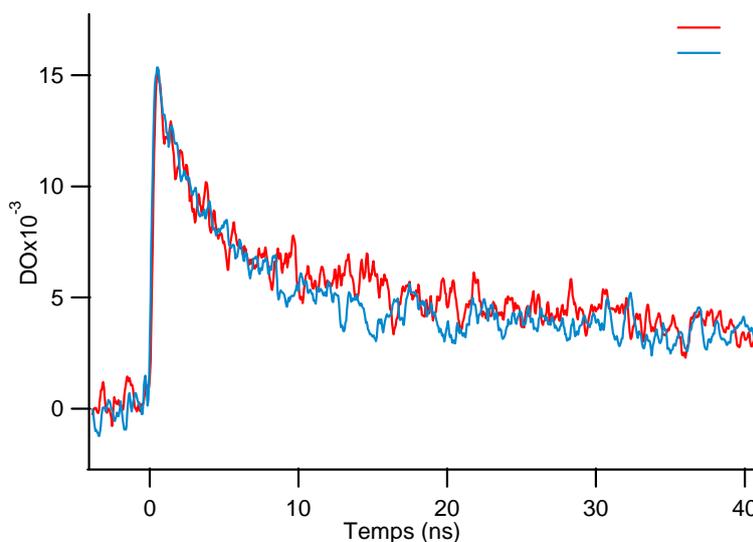


Fig.III-87: Déclin à 490 nm enregistré dans le DMC pur (—) et en présence de $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de biphenyle (—) avec une dose de 50,8 Gy/pulse

Nous retrouvons une situation similaire à celle du DEC, à savoir une espèce qui se forme dans le visible et le proche infrarouge, et une seconde formée dans le même temps dans l'ultraviolet susceptible d'être un radical issu du cation primaire DMC^+ .

Le cas du DMC est parfaitement similaire à celui du DEC notamment du point de vue de la réactivité du biphenyle avec les espèces radiolytiques. L'espèce observée à temps court ne semble pas être affectée par la présence de biphenyle et ce n'est qu'à des concentrations élevées de ce capteur que l'anion d'addition Ph_2^- est formé mais dans un temps si court qu'il est très difficile d'observer sa formation et d'évaluer une vitesse de réaction.

Ces résultats laissent penser que dans le DMC comme dans le DEC, les charges captées seraient des électrons interceptés avant solvatation (le biphenyle est connu pour avoir cette capacité à réagir avec des électrons dit « secs »). En revanche, l'absence de réactions avec l'espèce à temps court soulève un certain nombre de questions quant à sa nature exacte, car le biphenyle est aussi un excellent capteur d'électrons solvatés. Dans l'état actuel de nos études, il est impossible d'apporter une réponse définitive. Seules de futures expériences pourront confirmer ou non l'existence d'un électron solvaté dans ces deux solvants.

IV. Conclusion :

Dans cette deuxième partie de notre travail consacrée aux carbonates liquides, nous nous sommes intéressés à trois solvants : le diéthyle carbonate, le diméthyle carbonate et le propylène carbonate. Néanmoins, la majeure partie de ce chapitre concerne le propylène carbonate que nous avons étudié plus en détail que le DEC et le DMC. Notre intérêt s'est porté plus particulièrement sur ce solvant, en raison de son moment dipolaire très fort et de sa constante diélectrique élevée, ajouté à cela l'absence d'étude par radiolyse pulsée. Dans un premier temps nous avons observé, dans le solvant pur, les différentes espèces qui peuvent être détecté par nos moyens de mesure. Plusieurs spectres ont été enregistrés pour différents temps, ainsi que de différentes cinétiques à plusieurs longueurs d'onde. Cependant, en l'absence de précédents travaux, ces résultats ne permettaient pas d'attribuer ces signaux à une quelconque espèce. Pour progresser, nous avons effectué une série d'expériences où

le PC fut utilisé comme soluté en solution aqueuse. Dans ces expériences nous avons pu observer une espèce par son spectre dans l'UV qui se forme simultanément au déclin de e^-_{aq} avec la présence d'un point isobestique à 310 nm pendant la réaction. Nous avons alors attribué le spectre dans l'UV à l'anion d'addition PC^- .

Nous avons alors déterminé la constante de vitesse de réaction entre le PC et e^-_{aq} . La calibration en coefficient d'extinction du spectre de PC^- a alors été effectuée à partir du point isobestique formé avec l'électron solvaté. Le spectre de PC^- a ensuite été localisé dans la radiolyse du milieu pur et son rendement a pu être calculé à 60 ns puis à 3 nanosecondes. Ensuite, nous avons étudié la réaction du PC avec les radicaux OH^\bullet dont nous avons mesuré la constante de vitesse et identifié le produit que nous attribuons au radical PC^\bullet résultant de l'abstraction d'un H de la molécule de PC. Le spectre de PC^\bullet est lui aussi dans l'UV.

Une deuxième série d'expériences a été effectuée dans le propylène carbonate en présence de capteurs d'électrons tels que l'anthracène et le biphényle. Dans ces expériences nous avons mis en évidence non seulement les différents mécanismes de réactions et de transfert d'électrons qui peuvent avoir lieu dans le PC, mais aussi donné une estimation du rendement radiolytique en PC^- en accord avec celui calculé précédemment. Au passage, nous avons été amenés à réévaluer le coefficient d'extinction de l'anion de l'anthracène en milieu polaire à partir d'une étude dans l'éthanol. Grâce à des calculs de simulation de mécanismes réactionnels que nous avons proposés, nous avons pu déterminer certaines constantes de vitesse de réaction qui ne figurent pas dans la littérature. Enfin, en utilisant ces différents capteurs d'électrons (anthracène, biphényle, naphthalène) nous avons pu encadrer la valeur du potentiel redox du propylène carbonate.

Dans la dernière partie nous avons repris les travaux qui avaient été initiés lors d'un stage de master⁽³⁵⁾ sur l'accélérateur FEBETRON concernant le DEC et entamé une nouvelle série d'expérience sur le DMC. Lors de ces premières expériences effectuées sur l'accélérateur ELYSE avec notre système de détection, nous avons d'abord identifié aussi bien dans le DEC que dans DMC une espèce qui présente un large spectre dans le proche infrarouge possédant toutes les caractéristiques des spectres des électrons solvatés. Toutefois, la faible réactivité de cette espèce vis-à-vis du biphényle demande que de nouvelles investigations soient menées avant de

pouvoir affirmer qu'il s'agit bien d'un électron solvaté. Enfin, l'existence d'une autre espèce est décelée par un spectre d'absorption dans l'UV au comportement cinétique différent de celui de l'espèce dans l'IR. Ce pourrait être le cation primaire DEC^+ ou DMC^+ ou bien un radical issu de leurs réactions avec les molécules de leur solvant (réactions ion-molécule).

V. Bibliographie

1. E. A. Shaede, *Can. J. Chem.* Vol.50, 782-791 (1972).
2. J. Wang, Y. Zaho, K. Zhuo, R. Lin, *Can.J.Chem.* Vol.80, 753-760 (2002).
3. M. A. Pacheco and C. L. Marshall, *Energy & Fuels*, 11, 2-29 (1997).
4. Tundo and Selva, *Acc. Chem. Res.*, 35, 706-716 (2002).
5. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th, Edition.
6. S. Arai and L. M. Dorfman, *J. Chem. Phys*, 41, 2190 (1964).
7. E. A. Shaede, L. M. Dorfman, G. J. Flynn, D. C. Walker, *Can. J. Chem.*, 51(23), 3905-3913 (1973).
8. K. Y. Lam and J. W. Hunt, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 7, 317-338 (1975).
9. S. O. Nielsen, B. D. Michael, and E. J. Hart, *J. Phys. Chem.*, Vol. 80, No. 22, 2482-2488 (1976).
10. M. Bilde, T. E. Mogelberg, J. Sehested, O. J. Nielsen, T. J. Wallington, M. D. Hurley, S. M. Japar, M. Dill, V. L. Orkin, T. J. Buckley, R. E. Huie, and M. J. Kurylo *J. Phys. Chem. A*, 101, 3514-3525 (1997).
11. Willson, R. L., Greenstock, C. L., Adams, G. E., Wageman, R., and Dorfman, L. M., *Int. J. Rad. Phys. and Chem.* 3, 211 (1971).
12. *Nat. Stand. Ref. Data Ser.*, Nat. Bur. Stand. (U.S.), 43 (1973).
13. A. Shade, M. C. R. Symons, *Can.J.Chem.* Vol.51, 2492-2496 (1973).
14. H. Zeldes, R. Livingston, *J. Magn. Reson.*, vol.21, 109-113 (1976).
15. G. Scholes, M. Simic, *J. Phys. Chem.*, 68 (7), 1731-1737 (1964).
16. D. HEAD and D. C. WALKER, *Nature.*, 207, 517-518 (1965).
17. B. G. Ershov, E. Janata, M. S. Alam and A. V. Gordeev, *High Energy Chemistry Volume.*, 42, 1-6 (2008).
18. S. Gordon, E. J. Hart, M. S. Matheson, J. Rabani, and J. K. Thomas, *Discuss. Faraday Soc.*, 36, 193 (1963).
19. F. S. Diaton, S. R. Logan *Trans. Faraday Soc.*, 61, 715-722 (1965).
20. E. Janata and R. Schuler, *J. Phys. Chem.*, 86, 2078-2084 (1982).
21. G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, and A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17, 556 (1988).

22. P. Pagsberg, H. Christensen, J. Rabani, G. Nilsson, J. Fenger, S. O. Nielsen, *J. Phys. Chem.*, **73** (4), 1029–1038 (1969).
23. J. L. Weeks, J. Rabani, *J. Phys. Chem.*, **70** (7), 2100–2106 (1966).
24. G. V. Buxton and A. J. Elliot, *Radiat. Phys. Chem.*, Vol 27, No. 3, 241-243 (1986).
25. D. Gill, J. Jagur-Grodzinski and M. Szwarc, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 1424-1431 (1964).
26. M. A. Sami, *Radiat. Res.* **84**, 253-258 (1979).
27. S. Arai, A. Kira, M. Imamura, *J. Chem. Phys.*, **54**, 5073 (1971).
28. T. Shida and S. Iwata, *J. Chem. Phys.*, **56**, 2858 (1972).
29. T. Shida, *J. Phys. Chem.*, **73** (12), 4311–4314 (1969).
30. *Nat. Stand. Ref. Data Ser.*, NSRDS-NBS-42, (1972).
31. S. Arai and L. M. Dorfman, *J. Chem. Phys.*, **41**(7), 2190-2194 (1964).
32. J. W. Fletcher, P. J. Richards, W. A. Seddon, *Can. J. Chem.*, **48**(11), 1633-1638 (1970).
33. E. Hayon, *J. Chem. Phys.*, **53**, 2353 (1970).
34. Farhataziz and L. M. Perkey, *J. Phys. Chem.*, **80** (2), 122-126 (1976).
35. Rapport de stage de Philippe BABILOTTE, Juin 2006.

Conclusion et perspectives

Le travail présenté dans cette thèse, s'inscrit dans le domaine d'étude de l'interaction des rayonnements ionisants avec les liquides polaires tels que : l'eau, alcools et les carbonates organiques. Bénéficiant de l'installation de cinétique rapide ELYSE, ces études ont été menées en utilisant les techniques de la radiolyse impulsionnelle au moyen de l'accélérateur d'électrons et de la spectrophotométrie d'absorption résolue en temps dans le domaine de la picoseconde.

Ce travail est réparti principalement sur deux chapitres distincts. Le premier point abordé est l'étude des variations du rendement radiolytique de l'électron solvaté dans divers solvants. En effet, grâce au système de détection original monté sur l'accélérateur ELYSE, composé d'une lampe flash spécialement conçue pour cette détection et d'une streak-camera, nous avons, pour la première fois, enregistré l'évolution de l'absorbance de l'électron solvaté sur une échelle allant d'une dizaine de picosecondes à la centaine de nanosecondes dans : l'eau, le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol et le 1-butanol. Après les avoir été obtenues en rendement radiolytique, les différentes courbes ont ensuite été confrontées aux valeurs existant dans la littérature à temps long et à temps très court.

Dans le domaine de la nanoseconde, les courbes coïncident très bien avec les valeurs déterminées à un temps donné dans les travaux antérieurs. A la picoseconde nous obtenons des valeurs de rendement parfois assez différentes comme dans le méthanol où nous mesurons des valeurs plus élevées que celles déterminées par nos prédécesseurs. D'une manière générale, il devient intéressant d'essayer de comprendre ce qui dans chacun des travaux antérieurs entraîne des différences ou bien s'accorde avec nos mesures. Enfin nous avons pu montrer que nos valeurs de rendements à quelques dizaines de picosecondes dans ces six solvants évoluent en fonction de la constante diélectrique du milieu selon une loi exponentielle qui s'accorde très bien avec le modèle établi par J.P. Jay-Gérin, nous permettant d'estimer le rendement initial total en électrons, l'énergie de création de pair d'ions et la distance de thermalisation moyenne des électrons dans ces liquides.

Grâce à la détection par streak-camera, les spectres de l'électron solvaté dans le méthanol, le *n*-propanol, l'isopropanol et le 1-butanol ont pu être déterminés ainsi que leur maximum d'absorption avec une grande précision. A partir de la dose déposée dans le solvant et du rendement radiolytique de ces e^-_{solv} , les spectres ont été ensuite étalonnés en coefficient d'extinction molaire. Dans une deuxième partie et en raison des écarts existants entre les différentes valeurs de coefficient d'extinction molaire de la littérature pour l'eau et l'éthanol, nous avons alors mis à profit un autre avantage de la streak-camera qui, dans l'acquisition des spectres des espèces formée/disparues à différents temps d'une réaction, permet de déterminer avec précision les points isobestiques, lorsqu'ils existent. Dans le cas d'un intercepteur d'électrons, le méthylviologène (MV^{2+}), nous avons pu effectivement déterminer les points isobestiques résultant seulement de sa réduction par l'électron solvaté et ainsi étalonner le spectre des électrons solvatés dans l'eau et dans l'éthanol.

De cette façon, nous avons déterminé le coefficient d'extinction molaire maximum de l'électron aqueux $\epsilon_{715\text{nm}}$ égal à $20000 \pm 160 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, valeur proche de celle trouvée par Elliot et Ouellette mais en désaccord avec celle publiée plus récemment par D. Bartels à $22500 \pm 160 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ soit 10 % supérieure.

Pour l'éthanol, l'utilisation du méthylviologène nous a révélé, en plus de l'existence de points isobestiques, que ce dernier peut être réduit par l'un des radicaux produits par la radiolyse de l'alcool. Ceci nous a conduits à établir un mécanisme réactionnel afin d'expliquer les différentes étapes menant à cette formation supplémentaire en méthylviologène réduit (MV^{+}) issu de la réaction avec les radicaux de l'éthanol.

Ceci nous a permis de mesurer la constante de vitesse de la réaction entre l'électron solvaté et le méthylviologène dans l'éthanol, celle de la réduction de MV^{2+} par les radicaux de l'éthanol et celle de la réaction entre l'éthanol et le radical $C_2H_5O\cdot$. Nous avons pu aussi déterminer une valeur du rendement de ce dernier radical. La simulation numérique de ce mécanisme a permis de montrer que la formation supplémentaire relativement lente de MV^{+} influe peu sur l'observation de la réaction entre e^-_{solv} et MV^{2+} et confirme bien l'existence des points isobestiques permettant d'étalonner le spectre de l' e^-_{solv} en coefficient d'extinction molaire. La valeur du

coefficient d'extinction molaire réévaluée au maximum d'absorption de l'électron solvaté dans l'éthanol à 690 nm est $\epsilon_{690\text{nm}} = 11300 \pm 300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons entrepris pour la première fois l'étude des carbonates liquides par radiolyse pulsée. En plus d'être considérés comme des solvants verts, l'un des intérêts majeurs qui nous a motivés à étudier ces solvants réside dans le fait que l'électrolyte des piles Li-ion est constitué d'un mélange de ces carbonates liquides. C'est le cas des batteries de satellite sensées fonctionner pendant 15 ans sous rayonnement cosmique. Nous nous sommes donc intéressés à trois solvants, le diméthyle carbonate (DMC), le diéthyle carbonate (DEC) et le propylène carbonate (PC). Ce dernier constitue la majeure partie de cette étude.

En raison de son très fort moment dipolaire (4,9 D) et de sa constante diélectrique élevée (64), notre intérêt s'est porté particulièrement sur ce solvant. Nous avons d'abord voulu tester l'affinité électronique du Propylène Carbonate en étudiant sa réactivité en solutions aqueuses où nous avons effectivement observé l'interception de l'électron hydraté par le PC. Nous avons alors déterminé la constante de vitesse de la réaction entre le PC et e^-_{aq} . Dans ces mêmes expériences, en observant les différentes cinétiques dans l'UV, nous avons mis en évidence l'existence d'un point isobestique qui nous a permis d'identifier l'espèce formée PC^- . Pour déterminer exactement le spectre de PC^- dans l'eau, il a été nécessaire dans un premier temps de mesurer celui de l'électron hydraté entre 280 et 400 nm pour le soustraire du spectre expérimental. Nous avons ensuite étalonné ce spectre dû à PC^- . Par la suite, nous avons étudié la réaction du PC avec les radicaux OH^\bullet , une réaction qui a déjà été observé en phase gaz. Nous avons montré l'existence de cette réaction en solution et identifié le spectre de l'espèce produite qui est probablement un radical résultant de l'abstraction d'un H de la molécule de PC. Nous le désignons par PC^\bullet . Au moyen de la méthode de compétition, nous avons déterminé la constante de vitesse de réaction du PC avec les radicaux OH^\bullet .

Une deuxième série d'expérience a été effectuée dans le propylène carbonate en présence de plusieurs intercepteurs d'électrons capteurs d'électrons. Ces capteurs nous ont permis d'établir et de valider les différents mécanismes de réaction et de transfert d'électrons qui peuvent avoir lieu avec le PC. Ainsi, nous avons pu aussi

donner une première estimation du rendement radiolytique en PC^- et grâce à des calculs de simulation de mécanismes réactionnels proposés, nous avons estimé certaines constantes de vitesse de réaction qui n'étaient pas encore connues. Enfin, en utilisant des capteurs d'électrons de différentes caractéristiques (anthracène, biphenyle, naphthalène) nous avons évalué la valeur du potentiel redox de l'anion PC^- . Pour les deux autres solvants, nous avons d'abord repris des travaux qui avaient été initiés sur le DEC lors d'un stage de master effectué sur l'accélérateur FEBETRON, et nous avons effectué une nouvelle série d'expériences pour la première fois sur le DMC. Lors de cette étude réalisée sur l'accélérateur ELYSE, nous avons d'abord mis en évidence un spectre d'absorption qui en forme et en position dans l'IR présente les caractéristiques d'un électron solvaté qui serait présent dans le DEC et aussi dans le DMC. Par une technique de déconvolution des images streak, nous avons isolé ces spectres d'absorption qui se situent dans le proche infrarouge, et montré l'existence d'une espèce qui absorbe principalement dans l'UV et qui est susceptible d'être un radical. Toutefois, l'absence de réactivité de cette espèce vis-à-vis du biphenyle soulève un certain nombre de questions et appelle d'autres expériences afin de bien préciser sa nature.

Bien que dans le présent travail, d'importants résultats aient été obtenus, plusieurs points restent à traiter, en l'occurrence dans la première partie au sujet du coefficient d'extinction molaire de l'électron solvaté dans les différents solvants. Afin de calculer ce coefficient par d'autres moyens et en utilisant d'autres méthodes, nous avons installé un nouveau dispositif permettant d'effectuer des expériences à la fois de photolyse et de radiolyse. Désormais l'acheminement de deux faisceaux laser prélevés au niveau du tripleur de fréquence du laser, de longueurs d'onde 263 nm et 390 nm, nous permet de réaliser des expériences de photolyse tout en utilisant notre système de détection. Nous prévoyons de réaliser des expériences pour produire l' e^-_{solv} par photodétachement de molécules solutés pour faire réagir ce dernier avec le méthylviologène, notamment dans les alcools afin de ne pas être en présence des radicaux de l'éthanol réducteurs du méthylviologène. Dans ce sens quelques tests ont déjà été effectués dans l'éthanol, en utilisant le laser à 400 nm pour exciter la Méthylacridone. Concernant l'étude des carbonates liquides qui vient d'être entamée pour la première fois par le présent travail, il est nécessaire d'approfondir encore davantage les processus dans propylène carbonate en identifiant toutes les espèces

susceptibles de se produire et établir un modèle de radiolyse pour ce solvant. Enfin, afin comprendre réellement le comportement des batteries soumises au rayonnement cosmique, il est nécessaire d'étudier leur électrolytes dans de vraies conditions. Sachant que ces électrolytes sont composés généralement d'un mélange de carbonate, il faut donc, réaliser des expériences avec des solutions contenant les différents carbonates, avec des proportions différentes. Il sera aussi nécessaire de réaliser des études par radiolyse stationnaire au moyen de la source de rayonnement gamma du laboratoire afin d'identifier les produits stables qui se forment sous rayonnement.

Résumé :

Le travail présenté dans cette thèse, s'inscrit dans le domaine d'étude de l'interaction des rayonnements ionisants avec les liquides polaires. Bénéficiant de l'accélérateur d'électrons picoseconde ELYSE, les études ont été menées en utilisant les techniques de la radiolyse impulsienne associées à la spectrophotométrie d'absorption résolue en temps dans le domaine de la picoseconde.

Ce travail est réparti sur deux chapitres distincts. Le premier aborde l'étude la variation temporelle du rendement radiolytique de l'électron solvaté (e_{solv}) dans l'eau et les alcools simples. Grâce au système de détection original monté sur l'accélérateur ELYSE, composé d'une lampe flash spécialement conçue pour cette détection et d'une streak-camera utilisée pour la première fois en spectroscopie d'absorption, il a été possible d'enregistrer la totalité du déclin du rendement radiolytique de l'électron solvaté d'une façon continue dans un intervalle de temps allant de la dizaine de picoseconde à quelques centaines de nanoseconde. La capture de l'électron solvaté par le méthylviologène, a été mise à profit pour réévaluer le coefficient d'extinction molaire du spectre d'absorption de e_{solv} dans l'eau et l'éthanol à partir des points isobestiques qui apparaissent à l'intersection des spectres d'absorption de e_{solv} qui disparaît et de $MV^{+•}$ qui se forme au cours de la réaction.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des carbonates organiques liquides, tels que le diméthyle carbonate (DMC), le diéthyle carbonate (DEC) et le propylène carbonate (PC). Cette famille de carbonate qui n'a jamais été étudiée auparavant par radiolyse pulsée, entre dans la composition des électrolytes des batteries notamment au lithium. Les études ont été focalisées sur le PC au vu de ces caractéristiques physico-chimiques, notamment sa constante diélectrique très élevée (64) et son très fort moment dipolaire de 4,9 D. Les premiers résultats ont été obtenus d'abord sur des solutions aqueuses contenant du propylène carbonate afin d'observer les réactions de réduction et d'oxydation du PC par les espèces radiolytiques de l'eau (électron solvaté et radicaux $OH^•$). Puis après l'identification (spectrale et cinétique) de l'espèce formée par interaction avec le radical OH comme étant le radical $PC^•$ résultant de l'abstraction d'un H de la molécule de PC et l'espèce formée par interaction avec l'électron aqueux comme étant l'anion PC^- , d'autres mesures ont été effectuées dans le liquide pur ainsi qu'en présence de certains intercepteurs d'électrons (biphényle, anthracène, naphthalène). Elles ont permis d'accéder au rendement radiolytique de PC^- ainsi qu'à l'évaluation de son potentiel redox. Les premiers résultats sur le DEC et le DMC sont aussi exposés dans cette partie, portant dans un premier lieu sur le solvant pur et puis en présence de biphényle.

Mots clés : radiolyse pulsée, spectroscopie d'absorption transitoire, streak-camera, accélérateur ELYSE, carbonates organiques, électron solvaté, cinétique rapide.

Abstract

The work presented in this thesis belongs to the field of the interaction of radiation with polar liquids. Using the picosecond electron accelerator ELYSE, studies were conducted using the techniques of pulse radiolysis combined with absorption spectrophotometry Time-resolved in the field of a picosecond.

This work is divided into two separate chapters. The first study addresses the temporal variation of the radiolytic yield of solvated electron (e_{solv}) in water and simple alcohols. An original detection system mounted on the accelerator ELYSE, composed of a flash lamp specifically designed for the detection and a streak-camera used for the first time in absorption spectroscopy, it was possible to record the time-dependent radiolytic yields of the solvated electron from ten picoseconds to a few hundred nanoseconds. The capture of the electron solvated by methylviologen, was utilized to reevaluate the molar extinction coefficient of the absorption spectrum of e_{solv} in water and ethanol from isobestiques points which are at the crossroads absorption spectra of which disappears e_{solv} and $MV^{+•}$ which is formed during the reaction.

The second chapter is devoted to the study of liquid organic carbonates such as dimethyl carbonate (DMC), diethyl carbonate (DEC) and propylene carbonate (PC). This family of carbonate wich copose the electrolytes lithium batteries, has never been investigated by pulse radiolysis. The studies were focused on the PC in the light of these physicochemical characteristics, including its very high dielectric constant (64) and its strong dipole moment of 4.9 D. The first results were obtained on aqueous solutions containing propylene carbonate to observe the reactions of reduction and oxidation of PC by radiolytic species of water (solvated electron and OH^{\bullet} radicals). Then, after the identification (spectral and kinetic) of the species formed by interaction with the OH^{\bullet} radical as the PC^{\bullet} radical resulting from the abstraction of a H from the molecule of PC and the species formed by the interaction with electron as the anion aqueous PC^- , other measurements were made in the pure liquid and in the presence of some electron interceptors (biphenyl, anthracene, naphthalene). They allowed to access to the radiolytic yield of PC^- and the evaluation of its redox potential. The first results of the DEC and the DMC are also outlined in this section, with an initial place of the pure solvent and then in the presence of biphenyl.

Keywords: pulse radiolysis, transient absorption spectroscopy, streak-camera, ELYSE accelerator, organic carbonates, solvated electron, fast kinetics, radiolytic yield.