

Études des réactions primaires en solutions par la radiolyse pulsée picoseconde

Abdel Karim El Omar

▶ **To cite this version:**

Abdel Karim El Omar. Études des réactions primaires en solutions par la radiolyse pulsée picoseconde. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2013. Français. NNT : 2013PA112255 . tel-00931405

HAL Id: tel-00931405

https://theses.hal.science/tel-00931405

Submitted on 15 Jan 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

Soutenue le 04/11/2013

par

Abdel Karim EL OMAR

Études des Réactions Primaires en Solutions par la Radiolyse Pulsée Picoseconde

Directeur de thèse :	Mehran MOSTAFAVI	Professeur, LCP, Université Paris-Sud XI
Composition du jury :		
Président du jury :	Chantal HOUÉE-LEVIN	Professeur, LCP, Université Paris-Sud XI
Rapporteurs :	Philippe MOISY	Professeur, DEN/MAR/DRCP/DIR, CEA Marcoule
	Abel VIEIRA	Professeur, Nouvelle Université de Lisbonne
Examinateurs :	Vincent COBUT	Professeur, LERMA/LAMAp, Université de Cergy-Pontoise

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Madame Chantal HOUÉE-LEVIN ainsi que Messieurs Philipe MOISY, Abel VIEIRA et Vincent COBUT d'avoir accepté d'évaluer mon travail et de faire partie de mon jury.

Ma gratitude éternelle et mes remerciements les plus sincères vont à mon directeur de thèse, Monsieur Mehran MOSTAFAVI, qui m'a rendu passionné de chimie sous rayonnement. Grâce à son savoir et aux connaissances qu'il m'a transmis, sa disponibilité, son calme et la patience dont il a fait preuve durant la préparation de ma thèse au Laboratoire de Chimie Physique (LCP), j'ai passé les années de travail les plus agréables et les plus fructueuses.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur Uli SCHMIDHAMMER pour sa disponibilité, son professionnalisme et sa gentillesse. La réalisation des expériences ainsi que la détection des absorptions transitoires des espèces radiolytiques n'auraient pu être possibles sans son savoir-faire. De plus, l'impact de ses connaissances en optique et en chimie était d'une grande ampleur lors de la rédaction de ce manuscrit.

La forme actuelle de ce manuscrit n'aurait pu être possible sans toutes les corrections et tous les précieux conseils de Madame Jacqueline BELLONI. Le temps qu'elle m'a consacré pour les longues discussions et le savoir qu'elle m'a transmis m'ont aidé à mieux comprendre les travaux de recherche effectués. Aussi suis-je heureux de lui témoigner de mes sincères remerciements pour sa patience, sa gentillesse et sa disponibilité.

Je remercie tous ceux sans qui les études en thèse n'auraient pu être possibles : Monsieur Pierre JEUNESSE pour les réglages du montage optique de détection et pour la programmation du logiciel de traitement des données expérimentales, Monsieur Fabrice GOBERT pour les réglages et la maintenance du laser femtoseconde et Monsieur Jean-Philippe LARBRE pour les réglages, la maintenance de l'accélérateur d'électron picoseconde (ELYSE) ainsi que pour ses explications concernant le fonctionnement de l'accélérateur. Sans leur présence et leurs expertises, aucune expérience ne se serait réalisée.

Je remercie également Messieurs Pascal PERNOT, Bernard ROUSSEAU et Jay LaVERNE (Université Notre Dame, États-Unis) pour les simulations et les modélisations qu'ils ont réalisées afin de permettre une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels de formation des espèces étudiées ainsi qu'une bonne interprétation des phénomènes observés expérimentalement.

Toute ma reconnaissance va à Madame Anna BALCERZYK pour son accueil dès mon arrivée au laboratoire ainsi que pour les moments agréables qu'on a partagés au bureau. De plus, j'ai eu le plaisir d'assister à ses expériences, ce qui m'a aidé à comprendre rapidement le protocole expérimental suivi lors des irradiations et à commencer tôt avec mes propres expériences.

Par ailleurs, je remercie Monsieur Jun MA que j'ai eu le plaisir de connaitre durant ma dernière année de thèse. Son optimisme et ses encouragements m'ont beaucoup aidé lors de la rédaction de ce manuscrit.

Je tiens à remercier Madame Hynd REMITA et Monsieur Samy REMITA pour leur gentillesse et pour toutes les discussions scientifiques et / ou non-scientifique que j'ai eu le plaisir d'échanger avec eux.

Je remercie aussi Mesdames Marie-Françoise LECANU, Séverine BOURGUIGNON, Anne MOREL, Delphine LELIEVRE et Eve RANVIER pour leurs aides dans les procédures administratives ainsi que Messieurs Joël FRANÇOIS et Merciano DEAZEVEDO pour leur aide et leur gentillesse durant la préparation de ma thèse.

Mes remerciements vont aussi à mes amis et collègues que j'ai eu le plaisir de rencontrer au laboratoire. Merci à Priyanka, Anaïs, Mehdi, Youssef, Aurélie, Alexandre, Floriant, Zhe, Wafa, Srabanti, Zibin, Iftikhar, Mohamad, Rawand, Marta, Gilda, Iyad, Sébastien, Cécilia, Natalie, Fayçal et Fayçal.

Je tiens à remercier tous les amis que j'ai eu la chance de rencontrer en dehors du laboratoire et que je considère comme ma petite famille en France. Merci à Hadi, Mohamad, Elie, Nadim, Nour, Amro, Rami, Wissam, Omar. Je remercie également mes amis du programme de Master : Cesare, Ryan, Alan, Sujitraj, Sha, Lina, Shady, Anu et Ziad.

Enfin, je remercie du fond de mon cœur ma famille qui n'a jamais cessé de croire en moi tout au long de mon cursus, mes héros : mon père Fawaz, ma mère Khanom, mes frères Mohamad, Ahmad et Bilal et ma sœur Tasnim. Leurs encouragements sont la raison de ce que je suis devenu aujourd'hui.

Table des matières générale

Chapitre I : Introduction 1

Chapitre II : Etude Bibliographique et Contexte de l'Etude 7

1. Introduction 12

2. Radiolyse des solvants 12

2.1. Absorption d'énergie 13

2.1.a. Ionisation 14

2.1.b. Excitation 14

2.2. Etape non homogène 17

2.3. Etape homogène des réactions radiolytiques 18

3. Radiolyse de l'eau 20

3.1. Etapes de la cinétique non-homogène 21

3.1.a. Etape Physique de la radiolyse de l'eau 21

3.1.b. Etape Physico-chimique de la radiolyse de l'eau 21

3.1.c. Etape Chimique de la radiolyse de l'eau 22

3.2. Etapes de la cinétique homogène de la radiolyse de l'eau 23

4. Rendements Radiolytiques 24

4.1. Rendements radiolytiques initiaux, notés G°(X) 25

4.2. Rendements radiolytiques primaires, notés g(X) 25

4.3. Rendements radiolytiques globaux ou apparents, noté G(X) 25

5. Transfert d'Energie Linéique (TEL) ou pouvoir d'arrêt 25

6. Pouvoir de capture 28

7. Propriétés des radicaux de la radiolyse de l'eau à faible TEL (γ, e^-) 30

7.1. Electron hydraté 30

7.1.a. Spectre d'absorption de l'électron hydraté 31

7.1.b. Rendement radiolytique de l'électron hydraté 33

7.2. Radical hydroxyle 34

7.2.a. Spectre d'absorption du radical hydroxyle 36

7.2.b. Rendement radiolytique du radical hydroxyle 37

7.3. Atome d'hydrogène 38
7.3.a. Spectre d'absorption de l'atome d'hydrogène 39
7.3.b. Rendement radiolytique de l'atome d'hydrogène 40
8. Radiolyse de solutions aqueuses en présences de solutés 41
8.1. En présence d'oxygène 41
8.2. En milieu chloré 42
8.2.1. L'espèce $ClOH^{\bullet-}$ 42
8.2.1.a. Formation, disparition et propriétés de $ClOH^{\bullet-}$ 42
8.2.1.b. Spectre d'absorption de $ClOH^{\bullet-}$ 43
8.2.2. L'espèce $Cl_2^{\bullet-}$ 43
8.2.2.a. Formation, disparition et propriétés de $Cl_2^{\bullet-}$ 43
8.2.2.b. Spectre d'absorption de $Cl_2^{\bullet-}$ 45
8.2.3. L'espèce trichlorure « Cl_3^- » 46
8.3. En milieu bromé 47
8.3.1. Espèce $BrOH^{\bullet-}$ 47
8.3.1.a. Formation, disparition et propriétés de $BrOH^{\bullet-}$ 47
8.3.1.b. Spectre d'absorption de $BrOH^{\bullet-}$ 48
8.3.2. Espèce $Br_2^{\bullet-}$ 49
8.3.2.a. Formation, disparition et propriétés de $Br_2^{\bullet-}$ 49
8.3.2.b. Spectre d'absorption de $Br_2^{\bullet-}$ 52
8.3.3. Espèce tribromure « Br_3^- » 53
8.4. Solutions aqueuses d'acide nitrique 55
8.4.1. Irradiation de solutions diluées d'acide nitrique 56
8.4.2. Irradiation de solutions concentrées d'acide nitrique 57
8.4.3. Spectre d'absorption du radical nitrate 58
9. Réactivité de l'électron solvaté 59
9.1. Ethylène Glycol 61
10. Conclusions 63
Références 66
Chapitre III : Méthodes Expérimentales 73
1. Introduction 76
2. L'accélérateur d'électrons nanoseconde « Febetron » 79

2.1. Technique d'absorption transitoire nanoseconde 80
2.1.1. Lampe au xénon 82
2.1.2. Cellule d'irradiation 82
2.1.3. Oscilloscope et ordinateur 83
2.2. Calcul de la dose 83
3. Plateforme ELYSE – Accélérateur d'électrons picoseconde 85
3.1. Le laser 87
3.2. L'accélérateur d'électrons picoseconde 89
3.2.1. Photocathode 91
3.2.2. Canon HF et booster 93
3.2.3. Ligne de transport des électrons 94
3.2.4. Technique pompe - sonde 95
3.2.4.1. Génération du supercontinuum 99
3.2.4.2. Fibres optiques et spectrophotomètre 100
3.2.4.3. Mesure des absorptions transitoires 101
3.2.4.4. Cellule d'irradiation 103
4. Conclusion 104
Références 106
Chapitre IV : Détermination du Rendement Radiolytique du Radical Hydroxyle dans Les Grappes d'Ionisation de l'Eau 109
1. Introduction 112
2. Absorption transitoire par la silice fondue des fenêtres de la cellule de circulation 113
2.1. Cinétiques et spectre d'absorption transitoire de la silice fondue à l'échelle de la picoseconde 115
2.2. Calcul de la dose 119
2.3. Calcul du produit $\varepsilon_\lambda G(t)$ 121

3. Absorption transitoire et mesure directe du rendement radiolytique dépendant du temps du radical hydroxyle 123

3.1. Absorption transitoire du radical hydroxyle 124

3.2. Rendement radiolytique dépendant du temps du radical hydroxyle 126

3.3. Comparaison du résultat obtenu avec les résultats de la littérature 130

4. Conclusions 131

Références 134

Chapitre V : Radiolyse de Solutions Aqueuses Concentrées : Effets Direct et Indirect du Rayonnement Ionisant et Réaction Ultrarapide de Transfert d'Electron 137

1. Introduction 141

2. Etude des solutions concentrées de HNO_3 146

2.1. Calcul de la dose 147

2.2. Spectre d'absorption de HNO_3 148

2.3. Absorption transitoire de $NO_3^{\bullet}$ et analyse bayésienne des données expérimentales 150

2.4. Loi cinétique de l'électron hydraté et rendement radiolytique du radical nitrate 152

2.5. Irradiation à temps long 155

3. Milieu chloré 161

3.1. Facteur F et fractions f_s et f_w 162

3.2. Simulations de dynamiques moléculaires 163

3.3. Calcul de la dose par impulsion 166

3.4. Spectres d'absorptions transitoires 167

3.5. Cinétiques à 600 nm 169

3.6. Cinétiques à 370 nm 174

3.7. Modélisation des cinétiques 181

3.8. Rôle des cations alcalins et alcalino-terreux 187

3.9. Mécanisme réactionnel d'oxydation des ions Cl^- dans les solutions chlorées concentrées 188

4. Milieu bromé 189

4.1. Calcul de la dose dans l'eau pure 190

4.2. Calcul de la dose absorbée directement par les ions Br^- 191

4.3. Spectre d'absorption transitoire dans 6 mol L^{-1} Br^- 193

4.4. Absorptions transitoires observées à 260 et 370 nm dans la solution 6 mol L^{-1} Br^- 195

4.5. Modélisation des cinétiques 203

5. Conclusion 206

Références 208

Chapitre VI : Solvatation de l'Electron et sa Réactivité 211

1. Introduction 214

2. Solvatation de l'électron dans le propan-2-ol 215

2.1. Spectres et cinétiques de l'électron dans le propan-2-ol 216

2.2. Rendement radiolytique de l'électron solvaté dans le propan-2-ol en fonction du temps 219

3. Evolution du spectre de l'électron solvaté dans l'éthylène glycol pur 221

3.1. Rendement radiolytique de l'électron solvaté dans l'éthylène glycol 223

4. Comparaison de la solvatation de l'électron dans le propan-2-ol, l'éthylène glycol et l'eau 225

5. Réactivité de l'électron dans l'éthylène glycol en présence de solutés organiques 226

5.1 Mesures de la viscosité des solutions 229

5.2 Détermination des constantes de vitesse apparentes par radiolyse nanoseconde 230

5.3 Cinétiques rapides de l'électron solvaté à fortes concentrations de solutés 233

5.4 Simulations des cinétiques 241
6. Conclusion 248
Références 250
Chapitre VII : Conclusions Générales et Perspectives 253
Annexe I : Liste des Publications Parues au Cours de la Thèse 261
Annexe II : Produits Chimiques Utilisés 262

Chapitre I : Introduction

Depuis la découverte des radio-isotopes naturels et des rayons X à la fin du dix-neuvième siècle, la chimie sous rayonnement a émergé en tant que discipline qui sonde les changements induits dans un milieu suite à une absorption de ces rayonnements de grande énergie.[1]

En effet, la découverte des rayons X en 1895 par Roentgen, puis de la radioactivité en 1896 par Becquerel a été rendue possible par leur action chimique sur des plaques photographiques puis a permis d'observer les actions chimiques du rayonnement ionisant. Mais, ce domaine faisait partie encore de la Radiochimie et est resté sans nom propre jusqu'à ce que Milton Burton l'intitule en 1942 pour la première fois du nom de « Chimie sous rayonnement », distinguant cette discipline de la « Radiochimie » qui est la chimie des éléments radioactifs.[2,3] Pourtant, c'est à Pierre et Marie Curie que l'on doit le premier rapport concernant les effets chimiques du rayonnement ionisant grâce à leurs travaux sur les sources radioactives.[4]

De tous les effets induits par le rayonnement ionisant, les effets chimiques occupent une place très importante.[5] Ces effets ont été le sujet d'études intensives dès le début du vingtième siècle. Les chercheurs ont étudié les effets chimiques du rayonnement ionisant dans les différentes phases, gazeuse, aqueuse et solide.[5,6] Toutefois, grâce à ces études, la chimie sous rayonnement est devenue une science interdisciplinaire avec des interfaces avce la physique, la chimie, la biologie, avec des applications dans l'industrie. Et, comme dans toute science, les chercheurs n'ont eu de cesse de développer leurs outils afin de pouvoir déposer le rayonnement ionisant plus précisément et mieux étudier le milieu réactionnel en essayant d'étudier les espèces transitoires qui se créaient. Ce développement s'est manifesté par un raffinement des sources radioactives, la construction de tubes de rayons X plus performants jusqu'à ce que les accélérateurs de particules pulsés se révèlent comme les outils principaux d'irradiation au cours de la seconde moitié du siècle dernier.[4]

La chimie induite par les rayonnements ionisants est en effet très complexe puisque ces derniers engendrent des états excités et ionisés très réactifs. Nous devons donc identifier ces espèces de très courtes durées de vie. C'est pourquoi les chercheurs ont besoin d'outils adaptés pour suivre ces réactions très rapides.

De nos jours, les chercheurs disposent de différents types d'accélérateurs pulsés couvrant différentes échelles de temps de quelques centaines de femtosecondes jusqu'à la milliseconde.[7-10] Au cours de ma thèse, je me suis intéressé à la cinétique rapide et à la technique de la radiolyse pulsée, et c'est au « Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay » (LCP) que je me suis familiarisé avec ces techniques.

Le LCP est une unité mixte du CNRS (UMR 8000) et de l'Université Paris-Sud 11. C'est un laboratoire interdisciplinaire au niveau du CNRS dont les chercheurs, enseignants-chercheurs se regroupent en quatre groupes scientifiques :

1. BioPhysique : Biologie Physico-chimique;
2. RISMAS : Réactivité des Ions, Spectrométrie de Masse, Analyse et Spectroscopie;
3. TheoSim : Théorie et Simulation;
4. TEMiC : Transfert d'Electron en Milieu Condensé.

Trois de ces groupes, TEMiC, BioPhysique et TheoSim, apportent une contribution importante en chimie sous rayonnement.

Le LCP dispose également de deux plateformes de pointe pour des recherches en chimie sous rayonnements :

1. Source gamma : Source panoramique de Cobalt-60;
2. ELYSE : Centre de cinétique rapide picoseconde.

La plateforme ELYSE est conçue pour l'étude des réactions chimiques rapides, voire ultrarapides, du fait qu'elle dispose de :

1. Une chaîne laser femtoseconde assurant les tâches suivantes :
    a. Générer des paquets d'électrons par effet photoélectrique à partir d'une photocathode pour la radiolyse picoseconde;
    b. Générer un super-continuum utilisé comme sonde optique au niveau de la voie directe de l'accélérateur;
    c. Fournir des impulsions pour la femtochimie en phase condensée;
    d. Fournir des impulsions pour la femtochimie en phase gazeuse;
    e. Fournir des impulsions femtosecondes pour la génération des impulsions THz.[11]
2. Un accélérateur d'électrons picoseconde (le seul en Europe) délivrant des impulsions de quelques picosecondes synchronisées avec une analyse spectrophotométrique très rapide en émission ou en absorption.[8,9]

La présence de cette plateforme a rendu possible la réalisation de ma thèse. En effet, cette dernière couvre différentes thématiques se situant en plein cœur de la chimie physique fondamentale. Durant ces trois années que j'ai passées au LCP, j'ai étudié des réactions ultra-

rapides déclenchées par le rayonnement ionisant. J'ai entamé mes études par la mesure du rendement radiolytique du radical hydroxyle ($^{\bullet}OH$), une espèce fortement oxydante, d'une très courte durée de vie et dont la détection est difficile (faible coefficient d'absorption molaire). Grâce à ELYSE, ce rendement radiolytique a été déterminé pour la première fois par radiolyse picoseconde. Cette étude pour suivre une espèce de faible absorbance nous a menés à étudier d'abord l'absorbance induite dans les parois des cellules d'irradiation. Ainsi, le rendement radiolytique de l'espèce transitoire qui se crée lors de l'irradiation de la silice fondue (constituant majeur des fenêtres optiques) a été déterminé.

La deuxième thématique principale de cette thèse était l'investigation de l'effet direct de l'irradiation. L'effet direct est produit par l'énergie cédée par le rayonnement ionisant et absorbée par le soluté lui-même quand sa concentration est très importante. À cause de cet effet, la chimie ainsi que le mécanisme réactionnel diffèrent de ceux des solutions diluées, si bien que des espèces transitoires sont détectées et leurs rendements radiolytiques sont déterminés. L'étude des solutions très concentrées sous rayonnements ionisants apportent aussi à la compréhension de la chimie sous rayonnement à l'interface qui revêt une très grande importance. En particulier, nous avons mis en évidence l'implication du cation radicalaire $H_2O^{\bullet+}$ dans les réactions de transfert d'électron.

La troisième thématique est celle de la réactivité de l'électron solvaté avec des capteurs organiques présents dans un solvant. Nous avons souhaité trouver les conditions dans lesquelles on peut déterminer la constante de vitesse absolue de la réaction de l'électron solvaté (e_s^-) avec des solutés. En particulier, nous avons voulu comprendre si des réactions à distance sont possibles entre e_s^- et des capteurs organiques.

La quatrième thématique est celle de la solvatation de l'électron dans le propan-2-ol. Cette étude nous a permis à la fois d'observer le processus de solvatation de l'électron dans cet alcool et d'obtenir des signaux avec une très haute résolution dans ce solvant.

Ma thèse est donc consacrée à l'étude des réactions très rapides induites par les rayonnements ionisants et l'outil principal pour mener ces études a été le montage de radiolyse impulsionnelle picoseconde ELYSE du LCP. L'objectif a été de mettre à profit un montage de radiolyse picoseconde sophistiqué pour apporter des informations fondamentales sur les réactions dans les grappes d'ionisation.

Rérérences

1. Carmichael, I. Forward. In *Recent Trends in Radiation Chemistry;* Wishart, J. F.; Rao, B. S. M.; Eds.; World scientific Singapore, 2010, ix-xii.
2. Mozumder, A.; Hatano, Y. Introduction. In *Charged Particle and Photon Interactions with Matter: Chemical, Physicochemical, and Biological Consequences with Applications;* Mozumder, A.; Hatano, Y.; Eds.; CRC Press: New York, 2003, 1-8.
3. Mozumder, A. Introduction. In *Fundamentals of Radiation Chemistry;* Mozumder, A.; Eds.; Academic Press: San Diego, 1999, 1-4.
4. Wishart, J. F. Tools for Radiolysis Studies. In *Radiation Chemistry: From Basics to Applications in Material and Life Science;* Spotheim-Maurizot, M.; Mostafavi, M.; Douki, T.; Belloni, J.; Eds.; EDP Sciences: France, 2008, 17-34.
5. Lind, S. C. Radiation Chemistry of Gases. New York: Reinhold Publishing Corporation, **1961**.
6. Mund, W. L'action Chimique Des Rayons Alpha En Phase Gazeuse. Paris: Hermann, **1935**.
7. Yang, J.; Kondoh, T.; Kan, K.; Yoshida, Y. Ultrafast Pulse Radiolysis. *Nucl. Instrum. Meth. A,* **2011**, 629(1), 6-10.
8. Belloni, J.; Monard, H.; Gobert, F.; Larbre, J. P.; Demarque, A.; De Waele, V.; Lampre, I.; Marignier, J. L.; Mostafavi, M.; Bourdon, J. C.; et al. Elyse—a Picosecond Electron Accelerator for Pulse Radiolysis Research. *Nucl. Instrum. Meth. A,* **2005**, 539(3), 527-539.
9. Marignier, J. L.; de Waele, V.; Monard, H.; Gobert, F.; Larbre, J. P.; Demarque, A.; Mostafavi, M.; Belloni, J. Time-Resolved Spectroscopy at the Picosecond Laser-Triggered Electron Accelerator Elyse. *Radiat. Phys. Chem.,* **2006**, 75(9), 1024-1033.
10. Wishart, J. F.; Cook, A. R.; Miller, J. R. The Leaf Picosecond Pulse Radiolysis Facility at Brookhaven National Laboratory. *Review of Scientific Instruments,* **2004**, 75(11), 4359.
11. Jeunesse, P.; Schmidhammer, U. "On-the-Fly" Monitoring with a Single-Shot Terahertz Time-Domain Spectrometer. *Sensors Journal, IEEE,* **2013**, 13(1), 44-49.

Chapitre II : Etude bibliographique et contexte de l'étude

Table des matières

1. Introduction 12

2. Radiolyse des solvants 12

2.1. Absorption d'énergie 13

2.1.a. Ionisation 14

2.1.b. Excitation 14

2.2. Etape non homogène 17

2.3. Etape homogène des réactions radiolytiques 18

3. Radiolyse de l'eau 20

3.1. Etapes de la cinétique non-homogène 21

3.1.a. Etape Physique de la radiolyse de l'eau 21

3.1.b. Etape Physico-chimique de la radiolyse de l'eau 21

3.1.c. Etape Chimique de la radiolyse de l'eau 22

3.2. Etapes de la cinétique homogène de la radiolyse de l'eau 23

4. Rendements Radiolytiques 24

4.1. Rendements radiolytiques initiaux, notés G°(X) 25

4.2. Rendements radiolytiques primaires, notés g(X) 25

4.3. Rendements radiolytiques globaux ou apparents, noté G(X) 25

5. Transfert d'Energie Linéique (TEL) ou pouvoir d'arrêt 25

6. Pouvoir de capture 28

7. Propriétés des radicaux de la radiolyse de l'eau à faible TEL (γ, e^-) 30

7.1. Electron hydraté 30

7.1.a. Spectre d'absorption de l'électron hydraté 31

7.1.b. Rendement radiolytique de l'électron hydraté 33

7.2. Radical hydroxyle 34

7.2.a. Spectre d'absorption du radical hydroxyle 36

7.2.b. Rendement radiolytique du radical hydroxyle 37
7.3. Atome d'hydrogène 38
7.3.a. Spectre d'absorption de l'atome d'hydrogène 39
7.3.b. Rendement radiolytique de l'atome d'hydrogène 40
8. Radiolyse de solutions aqueuses en présences de solutés 41
8.1. En présence d'oxygène 41
8.2. En milieu chloré 42
8.2.1. L'espèce $ClOH^{\bullet-}$ 42
8.2.1.a. Formation, disparition et propriétés de $ClOH^{\bullet-}$ 42
8.2.1.b. Spectre d'absorption de $ClOH^{\bullet-}$ 43
8.2.2. L'espèce $Cl_2^{\bullet-}$ 43
8.2.2.a. Formation, disparition et propriétés de $Cl_2^{\bullet-}$ 43
8.2.2.b. Spectre d'absorption de $Cl_2^{\bullet-}$ 45
8.2.3. L'espèce trichlorure « Cl_3^- » 46
8.3. En milieu bromé 47
8.3.1. Espèce $BrOH^{\bullet-}$ 47
8.3.1.a. Formation, disparition et propriétés de $BrOH^{\bullet-}$ 47
8.3.1.b. Spectre d'absorption de $BrOH^{\bullet-}$ 48
8.3.2. Espèce $Br_2^{\bullet-}$ 49
8.3.2.a. Formation, disparition et propriétés de $Br_2^{\bullet-}$ 49
8.3.2.b. Spectre d'absorption de $Br_2^{\bullet-}$ 52
8.3.3. Espèce tribromure « Br_3^- » 53
8.4. Solutions aqueuses d'acide nitrique 55
8.4.1. Irradiation de solutions diluées d'acide nitrique 56
8.4.2. Irradiation de solutions concentrées d'acide nitrique 57
8.4.3. Spectre d'absorption du radical nitrate 58
9. Réactivité de l'électron solvaté 59

9.1. Ethylène Glycol 61
10. Conclusions 63
Références 66

II.1. Introduction

Ce chapitre présente un résumé bibliographique des travaux de recherches réalisés par différents groupes de recherches, majoritairement dans le domaine de la chimie sous rayonnement mais aussi dans le domaine de la photolyse, en relation avec les travaux que je vais présenter dans les chapitres des résultats.

En un premier temps, le mécanisme général de la radiolyse des solvants sera évoqué en détaillant les différentes étapes ainsi que les processus physico-chimiques ayant lieu à la suite de l'interaction d'un rayonnement ionisant avec un solvant de type RH.

Ensuite, le mécanisme détaillé de la radiolyse de l'eau pure sera introduit. Les espèces radicalaires et moléculaires seront mises en évidence par la présentation de leurs spectres d'absorption, leurs propriétés physico-chimiques, leurs réactivités ainsi que leurs rendements radiolytiques qui dépendent du temps.

Par la suite, la radiolyse des solutions aqueuses chlorées et bromées ainsi que les solutions d'acide nitrique diluées et concentrées seront introduites. Les différentes espèces produites par l'interaction du soluté avec les espèces radicalaires et moléculaires issues de la radiolyse de l'eau ainsi qu'à la suite de son interaction directe avec le rayonnement ionisant seront signalées.

La dernière partie de ce chapitre résumera l'état de l'art des réactions de transfert d'électron quand l'électron solvaté est considéré comme donneur d'électron. Ces réactions peuvent se produire à une distance plus grande que celle de contact dans les solvants visqueux.

II.2. Radiolyse de solvants

La radiolyse est la science qui étudie la destruction et la formation de nouvelles molécules dans un système donné suite à son interaction avec un rayonnement ionisant.

Deux critères sont à l'origine de notre compréhension de la nature de l'interaction du rayonnement ionisant avec la matière et de la distribution spatiale d'énergie dans le solvant étudié :

I. Données expérimentales :
   - Obtenues par les techniques stationnaires ;

- Obtenues par les techniques d'observation et de mesures très rapides et résolues en temps ;

II. Méthodes de modélisation et de simulation des évènements accessibles ou non à l'observation.

Donc, il est très important de rassembler des données afin de décrire avec précision la chimie induite dans un solvant par les rayonnements ionisants. Les données actuelles nous informent que la radiolyse des solvants passe par trois étapes majeures :

II.2.1. Absorption d'énergie

L'interaction du rayonnement ionisant avec le solvant se traduit par la production d'espèces chargées (électrons, cations et espèces excitées). En effet, un rayonnement ionisant est constitué soit de particules chargées ayant une grande énergie cinétique, soit de photons γ ou X produisant secondairement des électrons de grande énergie. En traversant un solvant, ces particules cèdent une partie de leur énergie aux molécules du solvant (ce qui conduit à l'ionisation ou l'excitation de ces derniers)[1] par l'interaction avec les électrons de leurs nuages électroniques.[2] Cette étape est extrêmement rapide et a lieu à des temps plus courts que 1 fs.

Les différentes interactions possibles entre un rayonnement ionisant et la matière sont les suivantes :

- Diffusion élastique sur les électrons de valence (effet Compton, diffusion Thomson) ;
- Diffusion inélastique sur les électrons de valence (excitation, ionisation) ;
- Diffusion élastique sur le noyau (diffusion Rutherford, diffusion proton-proton) ;
- Diffusion inélastique sur le noyau (diffusion de résonance nucléaire).[3]

Dans le cas où le rayonnement ionisant est un faisceau d'électrons de quelques centaines de keV jusqu'à une dizaine de MeV, l'interaction majoritaire est sous la forme d'une collision coulombienne inélastique.[4] Le rayonnement ionisant est absorbé de manière non-sélective par la matière,[5] c'est-à-dire qu'il perd une partie de son énergie initiale. En conséquence, cette interaction produit une trace constituée de grappes (contenant des espèces radiolytiques) tout au long du parcours des particules incidentes. La distribution spatiale des grappes dépend de la valeur du « Transfert d'Energie Linéique » (TEL) (section II.5).

Les molécules du solvant ayant absorbé de l'énergie du rayonnement ionisant passent, soit à l'état ionisé (formation d'ion positif ou cation parent) avec éjection d'un électron de leur nuage électronique, soit à un état excité[1] qui peut finir par se fragmenter. Dans les deux cas, l'interaction du rayonnement ionisant (qui dans notre cas est un faisceau d'électrons où l'électron incident est désignait comme électron primaire « e_p ») avec un solvant de type « RH » peut avoir lieu selon plusieurs modèles possibles :

II.2.1.a. Ionisation

On appelle l'étape pré-diffusionnelle l'étape inférieure à ~1 ps. En effet, les espèces formées par le rayonnement ne diffusent pas dans cet espace de temps. Par exemple, le coefficient de diffusion de l'ion H^+ dans l'eau est égal à $D_{H^+} = 9{,}1 \times 10^{-9}$ m^2 s^{-1})[6] . En 1 ps, l'ion H^+ parcourt donc une distance moyenne très faible, de moins de 1 Å.

L'ionisation du solvant RH donne lieu aux réactions suivantes :

Tableau II. 1. *Différents modèles d'ionisation des molécules d'un solvant RH.*[2,7]

RH ⟿

$RH^+ + e^-$	Simple ionisation	Réaction II.2. 1
$RH^{n+} + ne^-$	Ionisation multiple	Réaction II.2. 2
$RH^{**} \rightarrow RH^{\bullet +} + e^-$	Auto-ionisation	Réaction II.2. 3
$R^\bullet + H^+ + e^-$	Ionisation dissociative	Réaction II.2. 4
$R^- + H^+$	Formation de pair d'ion	Réaction II.2. 5
$RH^{+*} + e^- \rightarrow$	Ionisation (produit intermédiaire instable)	
- $R^\bullet + H^+ + e^-$	Fragmentation	Réaction II.2. 6
- $RH^{2+} + 2e^-$	Auto-ionisation	Réaction II.2. 7
- $RH^{\bullet +} + e^- + h\nu$	Radiation	Réaction II.2. 8

où e^- désigne l'électron secondaire, l'électron sec ou l'électron éjecté de la molécule du solvant suite à son ionisation.

II.2.1.b. Excitation

L'excitation de RH donne lieu aussi à plusieurs réactions possibles :

Tableau II. 2. *Différents modèles d'excitation des molécules d'un solvant RH.*[2,7]

RH →

RH*	Excitation simple	Réaction II.2. 9
$R^{\bullet} + H^{\bullet}$	Dissociation neutre	Réaction II.2. 10
$R^* + H^{\bullet}$	Dissociation vers un état excité neutre	Réaction II.2. 11

L'interaction du rayonnement ionisant avec un solvant RH se résume donc par la réaction globale suivante :

RH $\sim\!\!\!\rightarrow$ RH^* , $RH^{\bullet+}$, e^- Réaction II.2. 12

où :

- RH* résulte de l'excitation d'une molécule de solvant ;
- $RH^{\bullet+}$ et e^- résultent de l'ionisation d'une molécule de solvant.

Plus l'énergie des électrons secondaires décroît, plus la fraction dE/E de l'énergie transmise au milieu est grande, si bien qu'en fin de leur trajectoire les derniers évènements d'ionsisation et excitation sont produits dans de petits volumes appelés 'grappes' et le dépôt d'énergie est hautement non homogène. Comme nous venons de le préciser précédemment, toutes ces espèces sont présentes dans les grappes. Les électrons issus des évènements d'ionisation des molécules du solvant sont associés aux cations parents « $RH^{\bullet+}$ » et sont également dotés d'une faible énergie résiduelle qu'ils perdent après quelques évènement d'ionisation et d'excitation de molécules qui se trouvent à proximité des grappes. En conséquence, l'énergie cinétique de ces électrons secondaires sera ramenée à l'énergie thermique. Ce processus est appelé thermalisation et les électrons seront désormais des électrons thermalisés « e^-_{th} ».[8-13] Les électrons sont situés à une distance dite de thermalisation « r_{th} » du cation parent. Selon la valeur de cette distance, l'attraction coulombienne entre l'électron et le cation parent est plus ou moins forte et donc la recombinaison géminée est plus ou moins probable.[14] La polarité du solvant (constante diélectrique) joue un rôle également sur la vitesse et la probabilité de la réaction de recombinaison géminée.[15] En effet, dans le cas où le solvant est peu ou non-polaire, la recombinaison est plus rapide que dans le solvant où la constante diélectrique « ε » est élevée (solvant polaire). En se recombinant, la paire électron-ion reforme la molécule du solvant dans un état excité :

$RH^{\bullet+} + e^{-}_{th} \rightarrow RH^{*}$ Réaction II.2. 13

Les paires échappant à la recombinaison ont un rendement radiolytique dit rendement en ion libre « $G(e^{-}_{libre})$ ».[16] Nous pouvons également calculer la probabilité de survie des paires à la recombinaison géminée « P_{esc} » ou « $\varphi_0(r_0)$ » en se basant sur la « théorie classique d'Onsager ».[17] Cette probabilité de survie a l'expression suivante :

$$\phi_0(r_0) = \exp\left(-\frac{r_c}{r_0}\right)$$ Equation II.2. 1[17]

où :

- r_0 est la distance initiale entre les charges ;
- r_c est le rayon d'Onsager défini par :

$$r_c = \frac{e^2}{\varepsilon \kappa_B T}$$ Equation II.2. 2[17]

où :

- e est la charge d'électron ;
- ε est la constante diélectrique ;
- k_B est la constante de Boltzmann ;
- T est la température.

Par exemple dans l'eau, r_c = 7,1 Å.

L'équation II.1. 1 est valable en absence de champ électrique externe influençant les charges et donc elles se recombinent à une distance égale à zéro (d = 0).[14]

En présence de champ électrique externe « E », les paires sont mieux séparées par ce champ, et donc la probabilité de survie à la recombinaison géminée augmente, c'est-à-dire que la conductivité électrique du milieu est renforcée par la présence du champ E. Dans ce cas, la fonction de probabilité doit inclure dans son expression la contribution du champ E. L'expression la plus utilisée est celle proposé par Que et Rowlands en 1995 :

$$\varphi(r_0, E) = \exp(-a - b)\frac{1}{b}\sum_{l=1}^{\infty} l\left(\frac{b}{a}\right)^{\frac{l}{2}} I_l\left(2\sqrt{ab}\right)$$ Equation II.2. 3[18]

avec :

- $a = \frac{r_c}{r_0}$;
- $b = \frac{eEr_0}{\kappa_B T}$;
- I_l est la fonction modifiée de Bessel.

Les cations non recombinés ($RH^{\bullet+}$), appelés également trous positifs, peuvent réagir avec les molécules du solvant par transfert de proton :

$RH^{\bullet+} + RH \rightarrow R^{\bullet} + RH_2^{+}$ Réaction II.2. 14

où RH_2^{+} est la forme protonnée du solvant RH.

Quant à l'électron échappant à la recombinaison, son sort dépend fortement de la nature des molécules présentent dans le milieu.

a- Si les molécules possèdent une affinité pour l'électron (groupements cétone, sulfure, halogénure,…), ce dernier s'attache sur la molécule.[5] Certains attachements sont des attachements dissociatifs selon la réaction suivante :

$RX + e^{-} \rightarrow RX^{-} \rightarrow X^{-} + \text{fragment}$ Réaction II.2. 15

b- Si la molécule ne présente pas d'affinité pour l'électron (eau, alcool, ammoniac, éther,…), ce dernier sera stabilisé énergétiquement par la présence des molécules du solvant se trouvant à proximité.[5] Ce processus est appelé solvatation et l'électron est dit électron solvaté « e_s^{-} » (section II.7.1).

II.2.2. Etape non homogène

Durant cette étape, une fraction des espèces présentes dans les grappes réagissent entre elles rapidement en raison de leur proximité les unes des autres pour former des produits moléculaires (H_2, R_2) ainsi que des radicaux secondaires ($R^{\bullet}$, $H^{\bullet}$). Simultanément, les grappes commencent à se dilater par diffusion de leurs radicaux, ions et de leurs produits.[5] Néanmoins, ces espèces restent localement très concentrées et leurs réactions mutuelles sont plus favorisées que celles avec un soluté s'il est présent dans le milieu en faible concentration

(soluté dilué). Ces réactions mutuelles conduisent, par exemple, à la formation des espèces suivantes : RH, R^-, H_2. La réaction générale résumant cette étape est la suivante :

RH ⟿ e^-_s, RH_2^+, $H^\bullet$, $R^\bullet$, H_2, R_2 Réaction II.2. 16[19]

Il est important de signaler que dans certains cas, lorsque le solvant RH présente des doubles liaisons, le cation $RH^{\bullet+}$ s'additionne sur ces liaisons afin de former le cation dimère $(RH)_2^{\bullet+}$. Dans d'autres cas, lorsque les molécules du solvant présentent une affinité pour l'électron, l'anion $RH^{\bullet-}$ est formé. Ce dernier se complexe facilement avec une autre molécule RH et forme l'anion dimère $(RH)_2^{\bullet-}$. Dans les deux cas, $(RH)_2^{\bullet+}$ et $(RH)_2^{\bullet-}$ peuvent amorcer des chaînes de polymérisation $(RH)_n^{\bullet+}$ et $(RH)_n^{\bullet-}$.[20] A la fin de cette étape, les rendements radiolytiques des espèces sont dits rendements primaires.

II.2.3. Etape homogène des réactions radiolytiques

Le temps nécessaire pour atteindre l'étape homogène dépend du solvant et de la température. La figure suivante montre les résultats concernant l'effet de la température sur ce temps nécessaire dans l'eau et dans l'acide sulfurique à 0,4 mol L^{-1} obtenus par Sanguanmith *et al.* en 2012.[21]

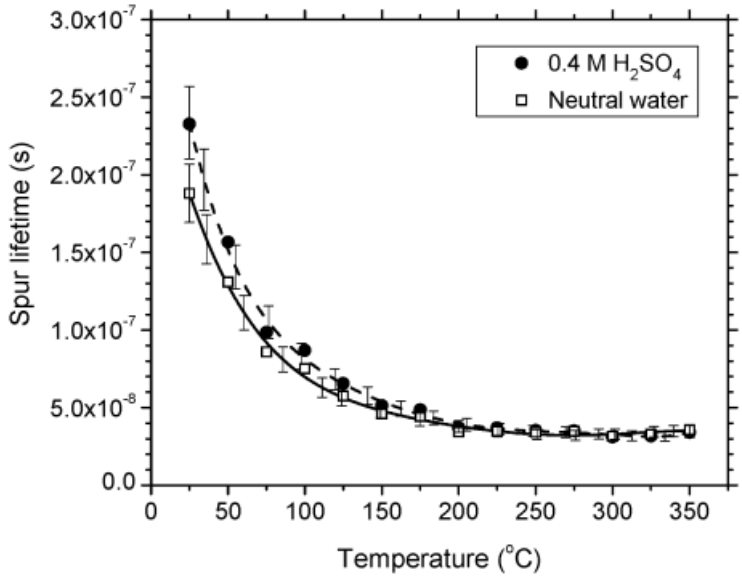


Figure II. 1 *Comparaison entre les temps de survie des grappes au sein de solutions irradiées d'eau pure et d'acide sulfurique à 0,4 mol L^{-1} en fonction de la température entre 25 et 350 °C.*[21]

Les espèces n'ayant pas réagi lors de l'étape précédente diffusent vers le solvant et leur distribution est désormais homogène.[5] Plus la température augmente, plus rapide est la

diffusion des espèces et donc, plus tôt l'étape homogène est atteinte. Les réactions inter-radicalaires ainsi que les réactions entre les radicaux et les produits moléculaires obéïssent aux lois de la cinétique homogène. Finalement, seuls les produits stables de la radiolyse sont présents.

Dans le cas où un soluté dilué « S » est présent dans le milieu, des réactions de captures spécifiques des radicaux libres sont désormais favorisées par des réactions entre le soluté et les produits radicalaires. Ces réactions entrent en compétition avec les réactions mutuelles inter-radicalaires et celles entre les radicaux et les produits moléculaires. Ces réactions de captures sont d'autant plus efficaces que la concentration du soluté dilué « S » est plus grande. L'oxygène de l'air est considéré comme étant un soluté dilué. Dans le cas de solutions non désaérées, l'oxygène de l'air peut réagir avec les électrons solvatés pour former le radical superoxyde « $O_2^{\bullet -}$»,[22] une espèce oxydante capable d'induire une réaction en chaîne détruisant des molécules RH du solvant.[23]

$e^-_{aq} + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -}$ $\quad k_{2.19} = 2 \times 10^{10}$ L mol^{-1} s^{-1} Réaction II.2. 17[22,24]

La **figure II. 2**,[25] résume les différent processus ayant lieu suite à l'absorption d'un rayonnement ionisant par un solvant RH et en présence d'un soluté dilué « S ».

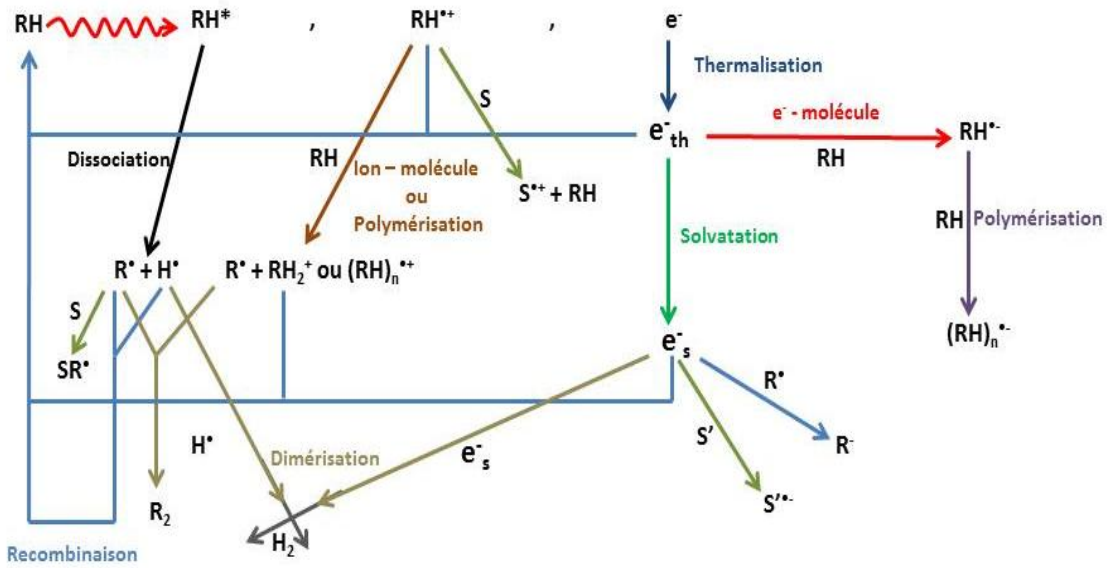


Figure II. 2 *Schéma résumant les processus chimiques déclenchés par l'absorption d'un rayonnement ionisant par un solvant noté RH.*[7,25]

II.3 Radiolyse de l'eau

En raison de son implication dans différents domaines de notre vie, l'eau est le solvant le plus étudié par la chimie sous rayonnement. En effet, l'eau représente 80 % de la masse de notre corps et lors des expositions aux rayonnements par accidents ou par la thérapie, c'est la radiolyse de l'eau qui est, en grande partie, responsable du déclenchement des processus chimiques. De plus, l'eau est utilisée comme agent de refroidissement des réacteurs nucléaires, et de ce fait, elle est exposée aux rayonnements ionisants, d'où l'intérêt fondamental de comprendre l'effet de ces rayonnements sur l'eau.[26]

D'un point de vue historique, les études des effets du rayonnement sur l'eau ont débuté en 1902 avec Giesel qui a observé la formation continue d'hydrogène et d'oxygène à partir d'une solution aqueuse de bromure de radium.[27-29] Quelques années plus tard, en 1914, Debierne suggère que l'eau se décompose en atome d'hydrogène « $H^{\bullet}$ » et en radical hydroxyle « $HO^{\bullet}$ » sous l'action du rayonnement ionisant et que ces derniers se recombinent pour donner H_2 et H_2O_2.[29,30] Pendant des années, cette hypothèse est restée sans confirmation car les sources d'irradiation et les techniques de mesures et de détection ne permettaient de mesurer que les produits stables et non les radicaux libres.

C'est pendant et après la deuxième guerre mondiale que le mécanisme de la radiolyse de l'eau fut étudié extensivement, notamment avec le « Projet Manhattan » aux Etats-Unis. Depuis 1960, la technique de la radiolyse pulsée (grâce au développement des accélérateurs pulsés) est devenue la technique la plus utilisée pour la réalisation de ces études,[29,31] puisqu'elle permet aux chercheurs d'observer directement les espèces radicalaires.

De nos jours, les étapes de la radiolyse de l'eau sont bien connues, expérimentalement et théoriquement.[32] A la suite de l'interaction des molécules avec un rayonnement ionisant, une première étape d'ionisation et d'excitation électronique avec éjection d'électron se produit. Avec le temps, d'autres espèces radicalaires et moléculaires se créent et le bilan global de cette interaction se présente selon la réaction II.2. 1:

$$H_2O \rightsquigarrow e^-_{aq}, HO^{\bullet}, H^{\bullet}, HO_2^{\bullet}, H_3O^+, OH^-, H_2O_2, H_2 \qquad \text{Réaction II.3. 1}$$

Le processus de la radiolyse de l'eau, c'est-à-dire sa décomposition, passe par deux étapes :

I. Etape de cinétique non-homogène, elle-même composée de trois étapes :
   - Etape Physique ;

- Etape Physico-chimique ;
- Etape Chimique.

II. Etape de cinétique homogène.

II.3.1. Etapes de cinétique non-homogène

II.3.1.a. Etape physique de la radiolyse de l'eau

Cette étape consiste en un transfert d'énergie des particules incidentes, ou ionisantes, aux molécules d'eau, ce qui résulte en une ionisation (réaction II.3. 2) ou une excitation électronique (réaction II.3. 3) de ces molécules avec une éjection d'un électron du cortège électronique des molécules ionisées. Cet électron est dit électron sec ou électron présolvaté « e^-_{pre} » possédant une énergie cinétique et considéré comme source secondaire d'irradiation. Lorsque l'énergie cinétique de cet électron est suffisante ($\geq$ 9 eV),[33] la perte d'énergie par ionisation de molécules d'eau prend lieu, alors que lorsque l'énergie est inférieure, les électrons éjectés excitent électroniquement les molécules d'eau.

La durée de cette étape dépend de l'énergie de la particule ionisante, mais en général elle prend fin en 10^{-16} s après le passage du rayonnement ionisant et à ce stade, les molécules ionisées, excitées ainsi que les électron sont groupés dans des grappes ou spurs.[32]

$H_2O \rightsquigarrow H_2O^{\bullet +} + e^-$ Réaction II.3. 2

$H_2O \rightsquigarrow H_2O^*$ Réaction II.3. 3

II.3.1.b. Etape Physico-chimique de la radiolyse de l'eau

Cette étape se produit à la fin de la première étape et dure jusqu'à 10^{-12} s après le passage du rayonnement ionisant. Au cours de celle-ci, différents processus ont lieu, tels que :

- Réaction ion-molécule (réaction II.3. 11);
- Relaxation dissociative (réactions II.3. 5, II.3. 6, II.3. 7, II.3. 8, II.3.9 et II.3.10);
- Attachement dissociatif (réaction II .3. 12) ;
- Auto-ionisation des états excités ;
- Thermalisation de l'électron sous-excitationnel (réaction II.3. 13);
- Diffusion du trou positif (réactions II.3. 4 et II.3. 11).

$H_2O^{\bullet+} + e^-_{pre} \rightarrow H_2O^*_{vib.}$ Réaction II.3. 4[33]

$H_2O^*_{vib.} \rightarrow H^\bullet + HO^\bullet$ Réaction II.3. 5

$H_2O^*_{vib.} \rightarrow H_2 + O^\bullet (^1D) \rightarrow H_2 + H_2O_2$ (ou $2HO^\bullet$) Réaction II.3. 6

$H_2O^*_{vib.} \rightarrow 2H^\bullet + O^\bullet (^3P)$ Réaction II.3. 7

$H_2O^*_{elec.} \rightarrow H^\bullet + HO^\bullet$ Réaction II.3. 8

$H_2O^*_{elec.} \rightarrow H_2 + O^\bullet (^1D) \rightarrow H_2 + H_2O_2$ (ou $2HO^\bullet$) Réaction II.3. 9

$H_2O^*_{elec.} \rightarrow 2H^\bullet + O^\bullet (^3P)$ Réaction II.3. 10

$H_2O^{\bullet+} + H_2O \rightarrow H_3O^+ + HO^\bullet$ Réaction II.3. 11

$e^-_{pre} + H_2O \rightarrow HO^\bullet + H^- \rightarrow HO^\bullet + H_2 + HO^-$ Réaction II.3. 12[34]

$e^-_{pre} + H_2O \rightarrow ... \rightarrow e^-_{hyd}$ Réaction II.3. 13

Les molécules d'eau à l'état excité se dissocient et contribuent à la formation des radicaux libres de la radiolyse de l'eau. Pourtant, les rendements radiolytiques de formation des espèces issues de cette dissociation sont faibles comparés à ceux issus de l'ionisation des molécules d'eau.

L'électron qui échappe à la réaction II.3. 4, soit s'attache à une molécule d'eau (réaction II .3. 12), soit cède son énergie cinétique aux molécules d'eau par un processus d'ionisation ou d'excitation électronique ou vibrationnelle jusqu'à ce que son énergie devienne égale à 0,025 eV ($E_{thermique} = k_BT$, avec k_B (constante de Boltzmann) = 8,617 x 10^{-5} eV.K^{-1} et T (température ambiante) = 298 K). A ce stade, l'électron est dit électron thermalisé « e^-_{th} » et son processus d'hydratation commence (réaction II .3. 13). Ce dernier processus consiste en ce que les molécules d'eau polaires s'orientent autour de la charge de l'électron, créant ainsi une cavité dont le rayon est d'environ 2,5 Å.[35,36] L'électron hydraté se trouve alors dans un état thermodynamiquement stable.

II.3.1.c Etape chimique de la radiolyse de l'eau

Cette étape suit directement l'étape physico-chimique précédente vers 10^{-12} s et s'achève vers 200 ns après le passage du rayonnement ionisant.[32] Elle est marquée, après la fin des processus de solvatation et de relaxation, par des réactions chimiques dans les grappes. Les espèces primaires, présente dans les grappes, réagissent mais aussi commencent à diffuser dans le milieu réactionnel,[29] entrainant la dilution des grappes jusqu'à ce que leur distribution spatiale devienne homogène dans le milieu irradié. Ce n'est qu'à la fin de ce stade que l'on peut parler de concentrations homogènes des espèces et appliquer ainsi les lois classiques de la cinétique homogène.

La concentration instantanée des espèces primaires (e^-_{hyd}, $HO^\bullet$, $H^\bullet$, H_3O^+) diminue donc selon trois processus survenant simultanément :

I. Réactions de recombinaisons : ces réactions sont plus importantes au début de l'étape chimique puisque les espèces sont fortement concentrées localement (réactions II.3. 14 et II.3. 22);
II. Diffusion des espèces jusqu'à l'homogénéisation totale du milieu irradié ;
III. Réactions avec le soluté « S » dans le milieu étudié : les solutés servent de capteurs des espèces primaires. L'efficacité de ces réactions est d'autant plus grande que la concentration des solutés est plus importante. On parle dans ce cas de 'pouvoir de capture' qui est le produit de la la concentration du soluté par la constante de vitesse de la réaction de capture d'une espèce primaire par un soluté ($k \times [S]$) (réactions II.3. 23 - II.3. 26).

$e^-_{hyd} + H_3O^+ \rightarrow H^\bullet + H_2O$	$k_{3.14} = 2{,}3 \times 10^{10}$ L mol^{-1} s^{-1}	Réaction II.3. 14[37]
$e^-_{hyd} + HO^\bullet \rightarrow HO^-$	$k_{3.15} = 3 \times 10^{10}$ L mol^{-1} s^{-1}	Réaction II.3. 15[37]
$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$	$k_{3.16} = 14 \times 10^{10}$ L mol^{-1} s^{-1}	Réaction II.3. 16[37]
$e^-_{hyd} + e^-_{hyd} + 2H_2O \rightarrow H_2 + 2HO^-$	$2k_{3.17} = 1{,}1 \times 10^{10}$ L mol^{-1} s^{-1}	Réaction II.3. 17[37]
$e^-_{hyd} + H^\bullet + H_2O \rightarrow H_2 + HO^-$	$k_{3.18} = 2{,}5 \times 10^{10}$ L mol^{-1} s^{-1}	Réaction II.3. 18[37]
$H^\bullet + H^\bullet \rightarrow H_2$	$2k_{3.19} = 1{,}55 \times 10^{10}$ L mol^{-1} s^{-1}	Réaction II.3. 19[37]
$H^\bullet + HO^\bullet \rightarrow H_2O$	$k_{3.20} = 1{,}5 \times 10^{10}$ L mol^{-1} s^{-1}	Réaction II.3. 20[38]
$HO^\bullet + HO^\bullet \rightarrow H_2O_2$	$2k_{3.21} = 1{,}1 \times 10^{10}$ L mol^{-1} s^{-1}	Réaction II.3. 21[37]
$e^-_{hyd} + H_2O_2 \rightarrow HO^\bullet + HO^-$	$k_{3.22} = 1{,}1 \times 10^{10}$ L mol^{-1} s^{-1}	Réaction II.3. 22[37]
$e^-_{hyd} + S_1 \rightarrow P_1$		Réaction II.3. 23[32]
$HO^\bullet + S_2 \rightarrow P_2$		Réaction II.3. 24[32]
$e^-_{hyd} + P_2 \rightarrow S_2$		Réaction II.3. 25[32]
$HO^\bullet + P_1 \rightarrow S_1 + HO^-$		Réaction II.3. 26[32]

II.3.2. Etapes de cinétique homogène de la radiolyse de l'eau

La diffusion des espèces présentent dans les grappes ainsi que la dilution de ces dernières résultent en une distribution homogène des espèces radicalaires et moléculaires dans le milieu irradié. Cette homogénéisation du milieu est achevée en 100 ns après le passage du

rayonnement ionisant et le bilan général de la radiolyse de l'eau peut être présenté selon la réaction II.3. 1 mentionnée ci-dessus.

La résume les différentes étapes ainsi que les principales réactions de la radiolyse de l'eau.

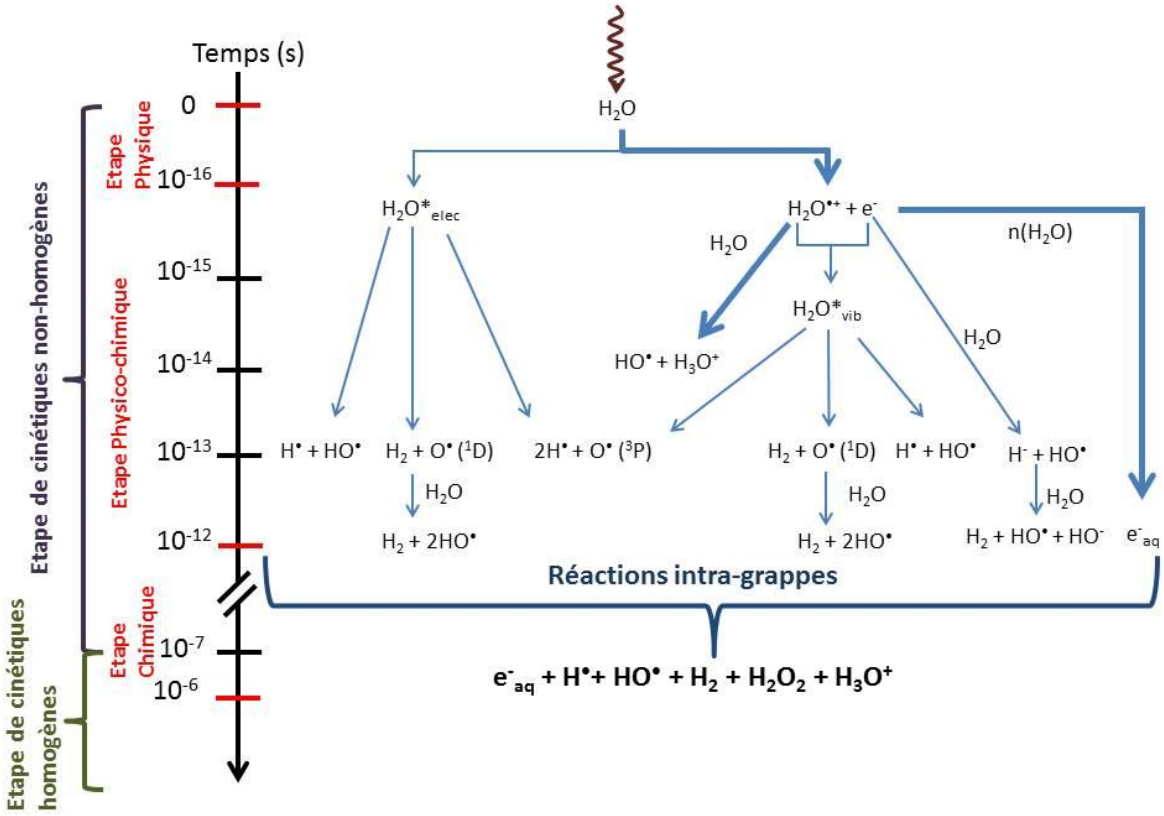


Figure II. 3 *Schéma général de la radiolyse de l'eau*[29,32]*. L'épaisseur des flèches indiquent les voies réactionnelles majeures. Les traits rouges au niveau de l'axe des temps définissent les débuts et les fins des différentes étapes de la phase de la cinétique non-homogène puis homogène.*

II.4. Rendements radiolytiques

Le rendement radiolytique $G_t(X)$ est un paramètre fondamental dans le domaine de la chimie sous rayonnement. Il est défini comme le nombre d'espèces formées ou disparues à un temps déterminé par unité d'énergie déposée dans le milieu étudié selon la formule suivante :

$$G = \frac{\text{Nombre d'espèces formées ou disparues}}{\text{100 eV absorbés}} \qquad \text{Equation II.4. 1}$$

De nos jours, le rendement radiolytique est exprimé en mol J^{-1}, qui est l'unité du système international. La conversion entre cette unité et l'ancienne unité (molécules $(100\ eV)^{-1}$) est illustrée dans l'équation dessous :

$1 \text{ molécule } \left(100 \text{ eV}\right)^{-1} = 1{,}036 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$ Equation II.4. 2

Pour un type de transfert d'énergie linéique (TEL) donné, correspondant au rayonnement ionisant choisi, le rendement radiolytique est déterminé au temps t après le dépôt d'énergie dans le milieu étudié par la relation suivante :

$$G_t(X) = \frac{[X]_t}{\rho \times D}$$ Equation II.4. 3

où :

- $[X]_t$ est la concentration de l'espèce X (en mol L^{-1}) au temps t ;
- ρ est la masse volumique du système irradié (en kg L^{-1}) ;
- D est la dose absorbée par le système (en J kg^{-1} ou Gy).

On distingue trois types de rendements radiolytiques :

II.4.1. Rendements radiolytiques initiaux, notés G°(X)

Ces rendements correspondent aux rendements radiolytiques des espèces produites à la fin de l'étape physicochimique de la radiolyse du système étudié, c'est-à-dire vers 10^{-12}s après le passage du rayonnement ionisant.[39] La difficulté de mesurer ces rendements est due à l'échelle temporelle ultra-courte durant laquelle ces espèces sont formées.

II.4.2. Rendements radiolytiques primaires, notés g(X)

Ces rendements correspondent aux rendements des espèces radicalaires et moléculaires qui ont échappé aux réactions dans les grappes vers 200 ns après le passage du rayonnement ionisant. Ces espèces sont distribuées de façon homogène dans le volume réactionnel mais n'ont pas commencé à réagir avec les solutés présents dans le milieu.[40]

II.4.3. Rendements radiolytiques globaux ou apparents, noté G(X)

Ces rendements correspondent aux rendements radiolytiques mesurés à un temps relativement long (quelques minutes) après le passage du rayonnement ionisant.[40] Ils correspondent essentiellement aux rendements des produits de réactions formés en radiolyse stationnaire.

II.5. Transfert d'Energie Linéique (TEL) ou pouvoir d'arrêt

Les effets chimiques du rayonnement dépendent du type de rayonnement utilisé ainsi que de son énergie, puisque l'importance des différents mécanismes du dépôt d'énergie mis en jeu

dans un système étudié changent avec la nature du rayonnement. D'un point de vue quantitatif, le transfert d'énergie linéique est défini comme la quantité d'énergie moyenne déposée par une particule incidente dans un milieu réactionnel par unité de longueur de son trajet. Le TEL est exprimé en keV μm^{-1} et son expression est la suivante :

$$TEL = -\left(\frac{dE}{dx}\right)$$ Equation II.5. 1

Les particules incidentes sont caractérisées par plusieurs paramètres physiques, reliés par différentes relations, tels que :

- L'énergie cinétique « E » ;
- La célérité « β » ;
- La charge effective « Z_{eff} ».

$$\beta = \sqrt{1-\left(\frac{Mc^2}{Mc^2+E}\right)}$$ Equation II.5. 2[41]

$$Z_{eff} = Z\left[1-\exp\left(125\beta Z^{(-2/3)}\right)\right]$$ Equation II.5. 3[41]

où :

- M est la masse de l'ion incident ;
- Z est le numéro atomique de l'ion incident ;
- c la célérité de la lumière dans le vide.

Le TEL d'un proton ou d'un ion peut ainsi être représenté par la formule de Bethe :

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{ion} = \frac{4\pi e^4}{mc^2}\left(N_{cible}Z_{cible}\right)\left(\frac{Z_{eff}^2}{\beta^2}\right)\ln\frac{2mc^2\beta^2}{I}$$ Equation II.5. 4[41]

où :

- m est la masse de l'électron ;
- e est la charge de l'électron,
- N_{cible} est la densité des atomes présents dans la cible ;
- Z_{cible} est le numéro atomique des atomes présents dans la cible ;
- I est le potentiel d'excitation moyen de la cible.

Le dépôt d'énergie d'une particule incidente est un processus hétérogène, ce qui justifie la dépendance des concentrations des espèces produites par la radiolyse sur la distribution spatiale de l'énergie déposée dans l'eau. Cette hétérogénéité dans la distribution des évènements du dépôt d'énergie donne lieu à la formation de grappes.[42] En effet, l'interaction entre le rayonnement ionisant et les molécules d'eau produit une trace tout au long de la trajectoire de la particule incidente. Plus l'énergie des électrons secondaires décroît, plus la fraction dE/E de l'énergie transmise au milieu est grande, si bien qu'en fin de leur trajectoire les derniers évènements d'ionsisation et excitation sont produits dans de petits volumes appelés 'grappes' et le dépôt d'énergie est hautement non homogène. (VOIR P. 15) La distribution spatiale des grappes dépend fortement du TEL de la particule incidente (équation II.5.4). Lorsque la valeur du TEL est faible (cas des irradiations par rayons gamma, X, ou par les faisceaux d'électron), les grappes sont isolées spatialement l'une de l'autre et les réactions entre les produits de la radiolyse se font lors de la diffusion de ces produits à partir des grappes : les rendements radiolytiques des espèces radicalaires sont importants et ceux des produits moléculaires sont plus faibles. En revanche, pour les TEL plus élevés (irradiations par ions lourds), les grappes sont plus rapprochées l'une de l'autre, ce qui favorise les réactions de recombinaison des espèces radicalaires entraînant une augmentation des rendements radiolytiques des espèces moléculaires aux dépens des espèces radicalaires. En d'autres termes, les valeurs des rendements radiolytiques des espèces radicalaires et moléculaire dépendent du TEL de la particule incidente.

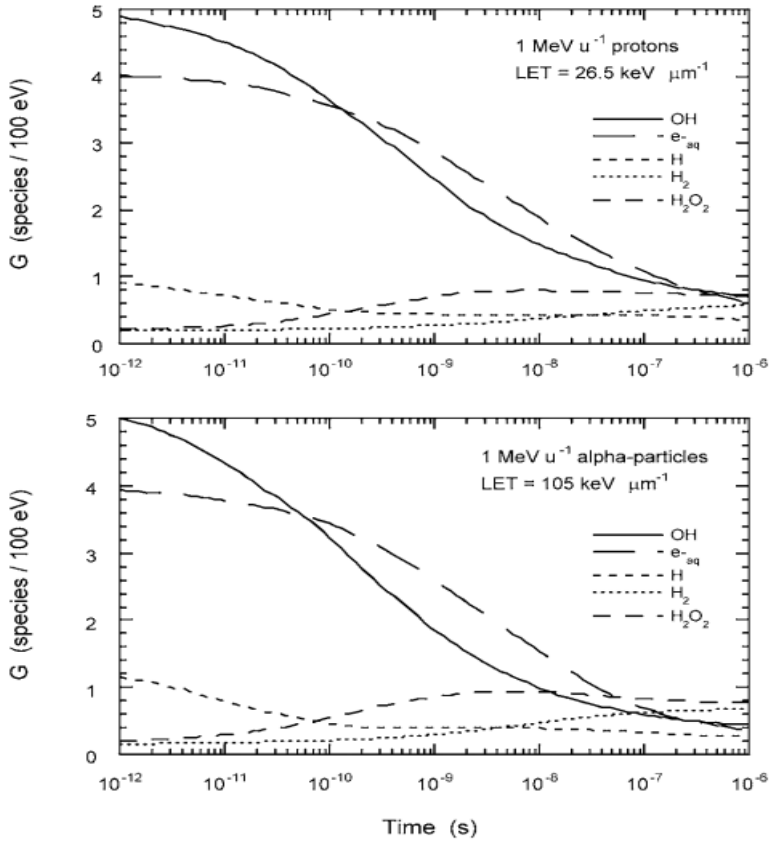


Figure II. 4 *Variation des rendements radiolytiques primaires des espèces radicalaires et moléculaires en fonction du TEL de la particule incidente.*[43]

Tous les résultats obtenus au cours de cette thèse ont été obtenus en utilisant des électrons dont l'énergie cinétique est de 6 à 8 MeV avec un TEL faible, égal à 0,18 keV/µm.[42]

II.6. Pouvoir de capture

Les « capteurs » sont les solutés « S » présents dans la solution, capables de réagir avec les espèces radicalaires « $R^{\bullet}$ » formées lors de l'irradiation de la solution afin de former un produit P (réaction II.6. 1).

$$R^{\bullet} + S \xrightarrow{k_{RS}} P$$ Réaction II.6. 1

Ce produit P ou l'un des sous-produits peut être quasi-stable ou stable et observable. L'utilisation d'un capteur dans les études de chimie sous rayonnement repose sur le fait que la méthode de capture, également appelée technique indirecte de mesure du rendement radiolytique, offre des utilités importantes:

- Bilan des mécanismes réactionnels dans les grappes ;

- Utilisation dans les techniques pulsées pour atteindre temps plus courts que l'impulsion disponible ;
- Etalonnage du coefficient d'absorption d'une espèce par comparaison avec une autre connue (point isobestique).

Le produit $k_{RS}\times[S]$ représente le « pouvoir de capture » du soluté S, caractérisant l'efficacité avec laquelle S réagit avec le radical $R^{\bullet}$ (réaction II.6. 1) et est exprimé en s^{-1} :

$$\text{Pouvoir de capture} = k_{RS}\times[S] \qquad \text{Equation II.6. 1}$$

Cette capture est en compétition avec les réactions intragrappes de l'espèce $R^{\bullet}$. Le rendement radiolytique de $R^{\bullet}$ dépend donc du temps écoulé depuis la fin de l'irradiation. L'inverse du pouvoir de capture donne une estimation du temps de capture du radical $R^{\bullet}$ en présence du soluté S (équation II.6. 2). Ce temps correspond approximativement au temps pour lequel on définit le rendement radiolytique.

$$t = \frac{1}{k_{RS}\times[S]_t} \qquad \text{Equation II.6. 2}$$

En utilisant le pouvoir de capture, nous pouvons donc déterminer le rendement radiolytique de $R^{\bullet}$ à un temps donné. Par exemple, des études récentes ont montré qu'une solution acide d'hexachlorure d'uranium $U^{IV}Cl_6^{2-}$ représente un système intéressant dans la détermination des rendements radiolytiques des espèces radicalaires issues de la radiolyse de l'eau.[44]

Lorsque la concentration du soluté augmente, le radical $R^{\bullet}$ est capté d'avantage par S à des temps plus courts, voire même dans les grappes, aux dépens des réactions de recombinaisons intragrappes. Le rendement radiolytique $g(R^{\bullet})$ diminue donc. La concentration du soluté est un facteur limitant, car, lorsque la concentration de ce dernier est grande, un changement dans le mécanisme des réactions dans les grappes peut avoir lieu. Par exemple, si S, présent en grande concentration, réagit avec le radical hydroxyle $HO^{\bullet}$, le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ne sera pas formé autant que dans l'eau pure selon la réaction II.3. 21.

II.7. Propriétés des radicaux de la radiolyse de l'eau à faible TEL (γ, e^- accélérés)

II.7.1. Electron hydraté

La première observation optique du spectre d'absorption intense de l'électron hydraté date de 1962. Hart et Boag[45] ainsi que Keene[46] ont observé simultanément le spectre de l'électron par l'utilisation de deux différentes techniques de mesures. Hart et Boag ont utilisé un spectrographe déclenché après une impulsion microseconde d'un accélérateur d'électrons dans l'eau pure dégazée ainsi que dans des solutions de carbonate de sodium (Na_2CO_3) dans l'eau et dans l'ammoniac. Le maximum du spectre observé était à 700 nm (**figure II. 4**).[45] Keene, de son côté, a utilisé un monochromateur, un photomultiplicateur et un oscilloscope et a observé la cinétique de l'électron hydraté, également dans l'eau pure.[46]

Les travaux pionniers et les résultats obtenus par Hart, Boag et Keene sur le spectre d'absorption de l'électron hydraté ont marqué l'histoire de la chimie sous rayonnement ainsi que de la chimie physique.[47] Depuis, de très nombreux groupes de recherches ont étudié la réactivité de cette espèce dans différents solvants (de polarités différentes) et sous différentes conditions de pression, température et de pH.[48]

L'électron hydraté (ou l'électron solvaté dans le cas où le solvant est autre que l'eau), est considéré comme étant un électron en excès entouré de molécules d'eau, polarisées autour de sa charge,[36] et dont le comportement ressemble à celui d'un anion solvaté ayant la même taille qu'un ion iodure (I^-).[32] L'espèce est fortement réductrice car son potentiel de réduction est E° (H_2O/e_s^-) = - 2,87 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène,[47,49] ce qui fait de cette entité une espèce très réactive, capable de réagir avec beaucoup d'autres espèces dont les potentiels de réduction sont supérieurs à celui de l'électron hydraté. Son mode de réaction peut être présenté sous forme de réaction de transfert d'électron, suivant la réaction:

$$e_s^- + S^n \rightarrow S^{n-1}$$ Réaction II.7. 1[32]

où n représente le nombre de charges positives du soluté réagissant avec l'électron solvaté.

Dans certains cas, la réaction II.7. 1 est suivie d'une dissociation de $S^{(n-1)+}$ (cas des molécules halogénées où n = 0) selon le modèle suivant :

$$e_s^- + CH_3Cl \rightarrow Cl^- + {}^{\cdot}CH_3$$ Réaction II.7. 2[32]

Néanmoins, l'électron hydraté n'est pas capable de réduire les cations métalliques alcalins, alcalinoterreux et de certains lanthanides.[47]

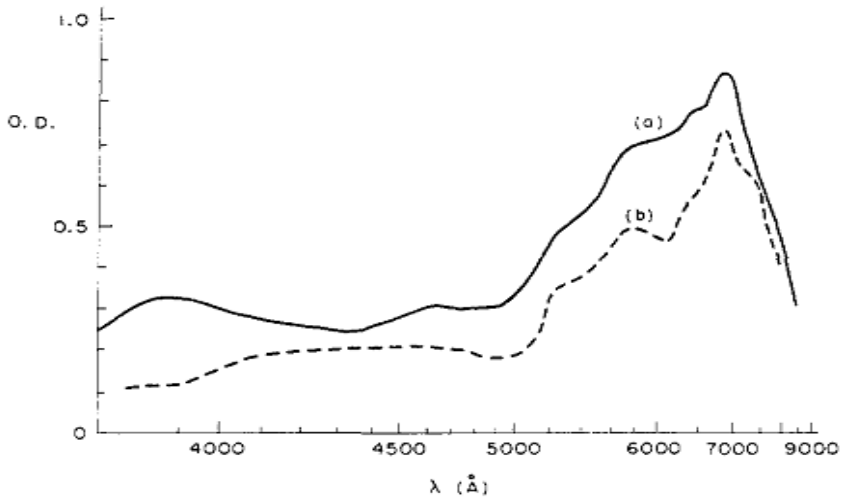


Figure II. 5 *Spectre d'absorption de l'électron hydraté dans une solution aqueuse de carbonate de sodium (0.05 M) (a) et dans l'eau pure (b).*[45]

II.7.1.a. Spectre d'absorption de l'électron hydraté

Le développement des techniques de détections (spectromètrie IR) ainsi que l'amélioration du temps de réponse des détecteurs ont permis progressivement aux chercheurs d'étudier l'électron solvaté dans différents solvants par la technique de la radiolyse impulsionnelle. Les travaux réalisés sur le spectre d'absorption de l'électron solvaté dans différents solvants ont été résumés par Dorfman et Jou en 1973. [50] La **figure II. 6** reprend la figure de ces auteurs complétée par des spectres d'électrons solvatés dans d'autres milieux étudiés depuis. .

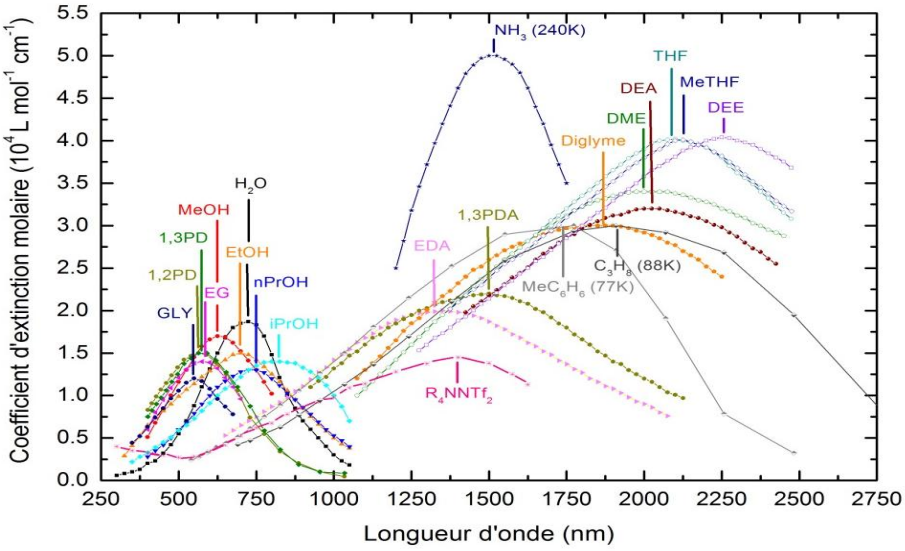


Figure II. 6 *Spectres d'absorption de l'électron solvaté dans différents solvant.*[47,50,51]

L'électron solvaté est caractérisé par son large spectre d'absorption, considéré comme la signature spécifique de cette espèce, qui rend possible l'étude de l'électron dans différents solvants.[39] Son maximum d'absorption se déplace du visible vers l'infrarouge lorsque la constante diélectrique « ε » du solvant baisse, rendant le solvant peu ou non polaire. D'autres paramètres tels que la pression et la température influencent la position du maximum d'absorption du spectre d'absorption de l'électron solvaté. Une montée en température résulte en un déplacement du maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes, alors qu'un accroissement de la pression résulte en un déplacement du maximum vers le bleu (longueurs d'ondes plus courtes).[52,53] La présence de métaux alcalins ou alcalinoterreux, sous leur forme cationique, tels que le sodium (Na^+), le potassium (K^+), le magnésium (Mg^{2+}) ou le terbium (Tb^{3+}) est également à l'origine du déplacement vers le bleu du spectre de l'électron solaté.[54]

Le spectre de l'électron hydraté est bien connu. Il présente un maximum d'absorption à 715 nm avec un coefficient d'absorption molaire de ε_{715nm} = 19130 L mol^{-1} cm^{-1}.[55,56] La valeur exacte du coefficient d'absorption molaire est encore en débat,[57,58] mais dans cette thèse, nous avons analysé nos différents résultats en utilisant cette valeur.

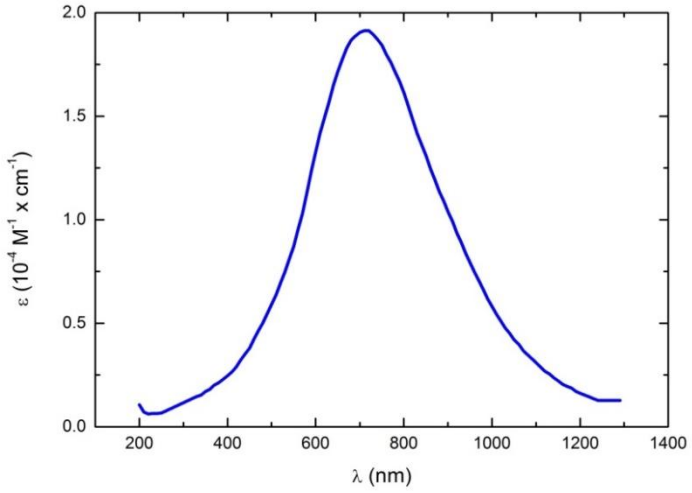


Figure II. 7 *Spectre d'absorption de l'électron solvaté dans l'eau à température et pression normales.*[55,56,59]

II.7.1.b. Rendement radiolytique de l'électron hydraté

Le rendement radiolytique de l'électron solvaté dépendant du temps peut être obtenu soit par méthode indirecte (méthode de capture de l'électron par un soluté de concentration variable) soit par méthode directe (radiolyse impulsionnelle), en exploitant le fait que l'électron hydraté possède un spectre d'absorption intense dans le domaine du visible et proche infra-rouge.

$$A = \varepsilon \times l \times c = \varepsilon \times l \times \rho \times D \times G \qquad \text{Equation II.7. 1}$$

où :

- l : est l'épaisseur de la cellule de mesure (parcours optique) en cm ;
- ρ : est la densité électronique de la solution en kg L^{-1} ;
- D : est la dose absorbée par la solution, (ou la quantité d'énergie absorbée par 1 kg de solution) en Gy.

La première étude du rendement radiolytique de l'électron solvaté dans plusieurs solvants a été réalisée en 1973 par Wolf et al., qui ont publié une valeur de $G(e^-_{hyd}) = 4{,}0 \pm 0{,}2$ molécules x $(100\ eV)^{-1}$ à 30 ps après le passage du rayonnement ionisant.[60] Au courant de la même année, Jonah et al. ont réalisé la même mesure et ont trouvé une valeur de $G(e^-_{hyd}) = 4{,}1 \pm 0.1$ molécules x $(100\ eV)^{-1}$ à plus de 200 ps après le passage du rayonnement ionisant.[61]

D'autres groupes ont également essayé de mesurer la valeur du rendement radiolytique de l'électron solvaté en comparant la densité optique observée à temps court avec celle observée à 10^{-7} s après le passage du rayonnement ionisant, sachant qu'à ce stade, la solution est

désormais homogène et la valeur du rendement radiolytique de l'électron est bien connue (G $\left(e^-_{hyd}\right)$ = 2,7 molécules x (100 eV)$^{-1}$) grâce aux mesures indirectes.[32]

Bartels *et al.* ont de leur côté réévalué la valeur du rendement radiolytique de l'électron à partir de son absorption transitoire entre 100 ps et 1 µs, et ils ont reporté, par extrapolation de leur résultat, la valeur de G(e^-_{hyd}) = 4,0 ± 0,2 molécules x (100 eV)$^{-1}$ à temps zéro « G°(e^-_{hyd}) ». [62] Cette valeur a été confirmée par Muroya *et al.* en 2005 par la technique de radiolyse impulsionnelle ultra-rapide avec un faisceau fourni par un canon à haute fréquence (HF) photo-déclenché par un laser excitant une photocathode. Leur valeur est de G(e^-_{hyd}) = 4,1 ± 0,2 molécules x (100 eV)$^{-1}$ à 20 ps après le passage du rayonnement ionisant.[63] La différence entre les valeurs du rendement radiolytique vient en partie de la valeur du coefficient d'absorption molaire de l'électron solvaté utilisée dans le calcul.

La figure suivante montre la valeur du rendement radiolytique en fonction du temps :

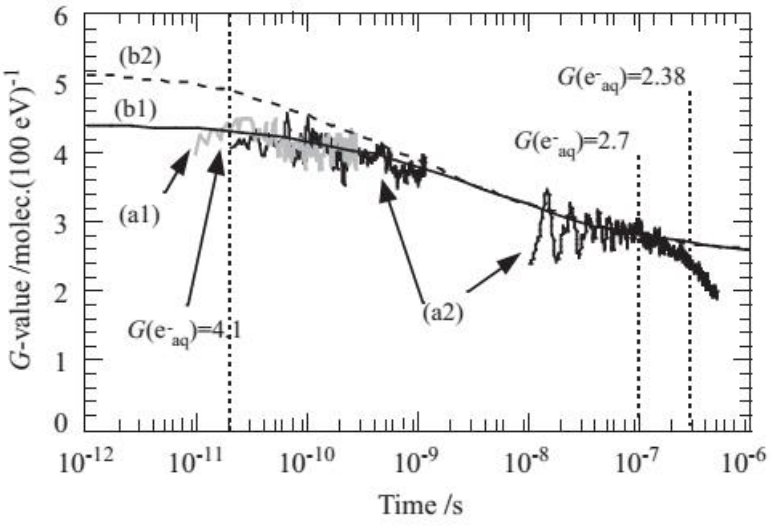


Figure II. 8 *Rendement radiolytique dépendant du temps de l'électron hydraté (a1 et a2) ainsi que les simulations Monte-Carlo (b1 et b2).*[63]

II.7.2. Radical hydroxyle

Le radical hydroxyle HO$^{\bullet}$ est une espèce très réactive, donc d'une très courte durée de vie. Elle constitue l'une des espèces primaires obtenues lors de la radiolyse de l'eau et la plus importante des espèces oxydées. La voie principale de formation de cette espèce est la réaction de transfert de proton depuis un trou positif « $H_2O^{\bullet+}$ » vers une molécule d'eau

(réaction II.3. 11). Néanmoins, ce radical $HO^{\bullet}$ peut se former également par dissociation de molécules d'eau excitées (réactions II.3. 5 et II.3. 8).

Le radical hydroxyle est une espèce fortement oxydante.[64] Son potentiel standard de réduction par rapport à l'électrode normale à hydrogène est de + 2,7 V en solution acide alors qu'il est de + 1,8 V en solution neutre.[37] Etant donné son potentiel standard de réduction, le radical $HO^{\bullet}$ réagit avec les espèces transitoires radicalaires et moléculaires issues de la radiolyse de l'eau selon les réactions suivantes :

$HO^{\bullet} + e^{-}_{hyd} \rightarrow HO^{-}$	$k_{3.15} = 3 \times 10^{10}$ L mol^{-1} s^{-1}	Réaction II.3. 15
$HO^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow H_2O$	$k_{3.20} = 1,5 \times 10^{10}$ L mol^{-1} s^{-1}	Réaction II.3. 20
$HO^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2$	$2k_{3.27} = 1,1 \times 10^{10}$ L mol^{-1} s^{-1}	Réaction II.3. 27
$HO^{\bullet} + H_2 \rightarrow H_2O + H^{\bullet}$	$k_{7.3} = 4,2 \times 10^{7}$ L mol^{-1} s^{-1}	Réaction II.7. 3
$HO^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{\bullet}$	$k_{7.4} = 2,7 \times 10^{7}$ L mol^{-1} s^{-1}	Réaction II.7. 4
$HO^{\bullet} + O_2^{\bullet-} \rightarrow HO^{-} + O_2$	$k_{7.5} = 8 \times 10^{9}$ L mol^{-1} s^{-1}	Réaction II.7. 5
$HO^{\bullet} + O^{\bullet-} \rightarrow HO_2^{\bullet-}$	$k_{7.6} < 2 \times 10^{10}$ L mol^{-1} s^{-1}	Réaction II.7. 6

En solution alcaline (basique), le radical $HO^{\bullet}$ est converti en radical $O^{\bullet-}$ selon la réaction suivante :

$$HO^{\bullet} + HO^{-} \underset{k_{-7.7} = 1,7 \times 10^{6}\ s^{-1}}{\overset{k_{7.7} = 1,2 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\rightleftharpoons}} H_2O + O^{\bullet-}$$

Réaction II.7. 7[32,37]

Le radical $O^{\bullet-}$ est une espèce oxydante également mais moins réactive que le radical $HO^{\bullet}$ et son potentiel standard de réduction est de + 1,78 V.[37]

Le radical $HO^{\bullet}$ oxyde les ions inorganiques et la réaction est souvent représentée comme une simple réaction de transfert d'électron (réaction II.7. 8), sachant que la technique de radiolyse pulsée montre bien la formation d'un complexe lors de la réaction du radical $HO^{\bullet}$ avec les les cations métalliques ou les ions inorganiques tels que les halogénures (réactions II.7. 9 et II.7. 10 respectivement).[5] Son caractère oxydant en fait un élément majeur dans les mesures de dosimétrie chimique des rayonnements ionisants. L'une de ces dosimétries est la dosimétrie de Fricke basée sur l'oxydation du cation ferreux (Fe^{2+}) en cation ferrique (Fe^{3+}) par réaction avec le radical $HO^{\bullet}$ (réaction II.7. 11).[65]

$$HO^{\bullet} + S^{n} \rightarrow S^{n+1} + HO^{-}$$

Réaction II.7. 8

$$HO^{\bullet} + X^{-} \rightarrow HOX^{\bullet -}$$ Réaction II.7. 9

$$HO^{\bullet} + M_{aq}^{n+} \rightarrow \left[M_{aq}^{n+}, HO^{\bullet} \right] \rightarrow M_{aq}^{(n+1)+} + HO^{-}$$ Réaction II.7. 10

$$HO^{\bullet} + Fe^{2+} \rightarrow HO^{-} + Fe^{3+}$$ Réaction II.7. 11

II.7.2.a. Spectre d'absorption du radical hydroxyle

La difficulté dans la détermination de son spectre d'absorption provient de deux paramètres :

- Petites valeurs de son coefficient d'absorption molaire ;
- Absorption dans le même domaine spectral que d'autres espèces transitoires telles que l'atome d'hydrogène « $H^{\bullet}$ » et le peroxyde d'oxygène « H_2O_2 ».

En 1966, Thomas *et al*. ont observé, à la suite de l'irradiation de l'eau par un accélérateur d'électrons microseconde, une faible absorption vers 300 nm, dont l'intensité est plus grande encore en passant vers les plus faibles longueurs d'ondes. Par la suite, le spectre obtenu entre 200 et 300 nm a été attribué au radical $HO^{\bullet}$.[66] D'autres groupes ont également réalisé des mesures dans le but d'obtenir le spectre d'absorption de ce radical, notamment avec Jayson *et al.* en 1973, Nielson *et al.* en 1976, Thomsen *et al.* en 2001 ainsi que Hesper et Herrmann en 2003.[67] Leurs résultats se sont montrés concordants. Le radical $HO^{\bullet}$ absorbe dans le domaine UV avec un maximum à 230 nm (ε_{230nm} = 580 L mol^{-1} cm^{-1}), tel qu'il est montré sur la **figure II. 8**.

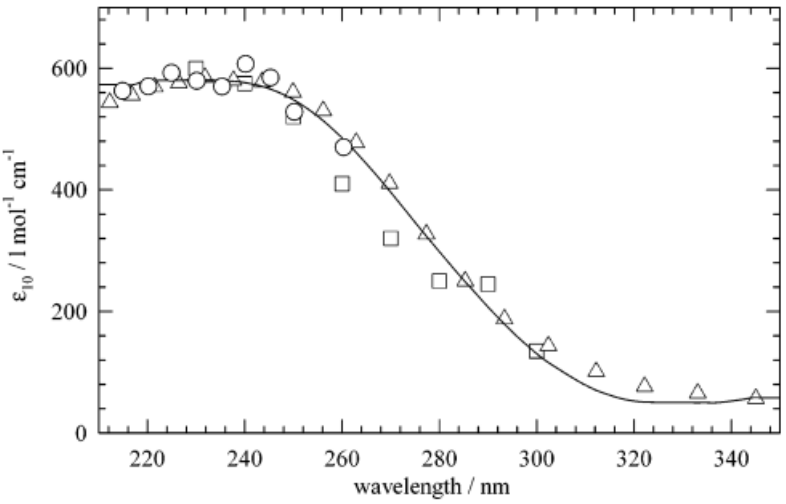


Figure II. 9 *Spectre d'absorption du radical $HO^{\bullet}$ dans l'eau, (-) : Hesper et Hermann, (□) : Jayson et al., (○) : Nielsen et al., (Δ) compilé par Hartmut Herrmann .*[67]

II.7.2.b. Rendement radiolytique du radical hydroxyle

Les petites valeurs du coefficient d'absorption molaire du radical $HO^{\bullet}$ ainsi que l'absorption de plusieurs espèces dans le même domaine UV sont à l'origine du peu d'études réalisées en radiolyse pulsée sur le rendement radiolytique de ce radical, $G(HO^{\bullet})$. Pratiquement, les valeurs connues concernant le rendement radiolytique du radical $HO^{\bullet}$ ont obtenues à partir des mesures indirectes utilisant des capteurs du radical $HO^{\bullet}$ tels que les ions formiate[68] et hexacyanoferrate[32] (réaction II.8. 12), et ensuite en mesurant le pouvoir de capture du soluté (section II.6). En faisant varier la quantité du capteur dans le milieu étudié, donc sa concentration, et en se basant sur une valeur référence du rendement radiolytique du radical $HO^{\bullet}$ ($G(HO^{\bullet}) = 2{,}8 \times 10^{-7}$ mol J^{-1}) à 100 ns après le passage du rayonnement ionisant (étapes des réactions en cinétique homogène), les chercheurs ont pu construire un diagramme regroupant toutes leurs mesures concernant la valeur du rendement radiolytique du radical $HO^{\bullet}$ à un temps donné (**figure II. 9**).

$$HO^{\bullet} + S \xrightarrow{k_{obs}} P^{\bullet} \qquad k_{obs} = k[S] \qquad \text{Réaction II.8. 12}$$

Jay-Gerin et Ferradini, au moyen de simulations Monte-Carlo, ont reporté la valeur de $4{,}7 \times 10^{-7}$ mol J^{-1} à 100 ps après le passage du rayonnement ionisant.[69] De Waele *et al.* ont utilisé la capture du radical $HO^{\bullet}$ par les ions Cl^{-}, et à partir des cinétiques enregistrées à 340 nm, ils ont estimé la valeur du rendement radiolytique du radical à $4{,}3 \times 10^{-7}$ mol J^{-1} à 100 ps après le passage du rayonnement ionisant,[25] ce qui est en concordance avec la valeur calculée. En 2011, nous avons effectué pour la première fois des mesures directes dans l'eau avec une résolution temporelle de 10 ps. Ces mesures seront présentées au chapitre IV.

Le facteur limitant dans la technique de mesures indirectes est la concentration du capteur. En effet, le rayonnement ionisant interagit avec les électrons de la matière en leur cédant une partie de son énergie. Par exemple, en considérant une constante de vitesse égale à 10^{10} L mol^{-1} s^{-1} pour la réaction d'un soluté S avec une espèce radicalaire $R^{\bullet}$, il faut une concentration de 10 mol L^{-1} pour pouvoir capter les radicaux à 10 ps, ce qui n'est pas possible étant donné que, lorsque la quantité du capteur devient importante, une partie de cette énergie cédée par le rayonnement ionisant sera absorbée directement par les molécules du capteur (soluté) et donc un nouveau terme doit être pris en compte qui est « l'effet direct du rayonnement ionisant ».[70] De plus, à ces concentrations, on n'a plus à faire à l'eau seule

puisque toutes les molécules d'eau sont en contact avec les solutés et le réseau de liaisons hydrogène est très perturbé.

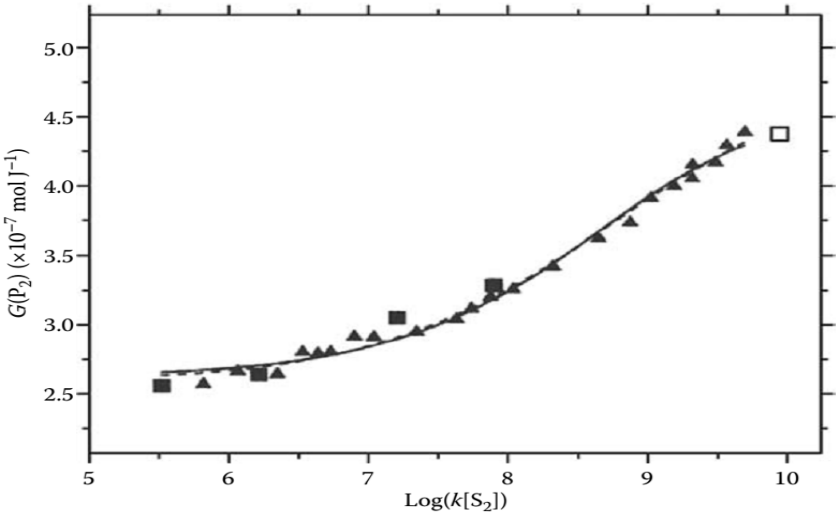


Figure II. 10 *Valeurs prédites du rendement radiolytique du radical HO• en fonction du pouvoir de capture. La ligne solide représente le meilleur ajustement des données.*[25]

La seule mesure directe du rendement radiolytique du radical HO• a été effectuée par Jonah *et al.* en utilisant un accélérateur d'électrons picoseconde avec une résolution temporelle de 200 ps. Ils reportent ainsi les valeurs de 6,1 x 10^{-7} et 0,74 x 10^{-7} mol J^{-1} à 200 ps et 3 ns respectivement après le passage du rayonnement ionisant.[71] Cependant, plusieurs erreurs ont entaché ces mesures que nous expliquerons plus loin.

II.7.3. Atome d'hydrogène

L'atome d'hydrogène H• est l'un des produits de la dissociation des molécules d'eau excitées à la suite du passage du rayonnement ionisant (réactions II.3. 5, II.3. 7, II.3. 8 et II.3. 10). C'est l'acide conjugué de l'électron hydraté et c'est l'espèce la plus réductrice en solution acide (réaction II.3. 14). Avec un potentiel de réduction de -2,3 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène, l'atome H• est moins réducteur que e^-_{hyd} et sa chimie est différente de celle de l'électron.[37]

L'atome H•, tout comme e^-_{hyd}, réagit par simple transfert d'électron avec les cations inorganiques ayant un potentiel de réduction supérieur à celui de H• mais à des vitesses de réactions inférieures à celle de e^-_{hyd} (réaction II.7. 13). Dans le cas de solutions fortement acides, l'atome H• peut réagir comme oxydant en formant un intermédiaire réactionnel

hybride qui se décompose en molécule d'hydrogène et la forme oxydée du soluté (réaction II.7. 14).

$Cu^{2+} + H^{\bullet} \rightarrow Cu^{+} + H^{+}$	$k_{7.13} = 4{,}2 \times 10^{7}$ L mol^{-1} s^{-1}	Réaction II.7. 13[72]
$Fe^{2+} + H^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+}H^{-} \xrightarrow{H^{+}} Fe^{3+} + H_2$	$k_{7.14} = 1{,}6 \times 10^{7}$ L mol^{-1} s^{-1}	Réaction II.7. 14[73]

L'atome $H^{\bullet}$ réagit avec les molécules organiques soit par arrachement d'atome d'hydrogène des molécules saturées (réaction II.3. 15), soit par addition sur les centres insaturés (réaction II.3. 16).[37]

$CH_3OH + H^{\bullet} \rightarrow {}^{\bullet}CH_2OH + H_2$	Réaction II.7. 15
$CH_2{=}CH_2 + H^{\bullet} \rightarrow {}^{\bullet}CH_2CH_3$	Réaction II.7. 16

L'atome $H^{\bullet}$ réagit également dans les grappes avec les autres espèces transitoires radicalaires et moléculaires.

$H^{\bullet} + e^{-}_{hyd} + H_2O \rightarrow H_2 + HO^{-}$	$k_{3.18} = 2{,}5 \times 10^{10}$ L mol^{-1} s^{-1}	Réaction II.3. 18[37]
$H^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow H_2$	$2k_{3.19} = 1{,}55 \times 10^{10}$ L mol^{-1} s^{-1}	Réaction II.3. 19[37]
$H^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O$	$k_{3.20} = 1{,}5 \times 10^{10}$ L mol^{-1} s^{-1}	Réaction II.2. 20[38]
$H^{\bullet} + O_2^{\bullet-} \rightarrow HO_2^{-}$	$k_{7.17} = 2 \times 10^{10}$ L mol^{-1} s^{-1}	Réaction II.7. 17[37]
$H^{\bullet} + O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet}$	$k_{7.18} = 2{,}1 \times 10^{10}$ L mol^{-1} s^{-1}	Réaction II.7. 18[37]
$H^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2$	$k_{7.19} = 8{,}5 \times 10^{9}$ L mol^{-1} s^{-1}	Réaction II.7. 19[37]
$H^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO^{\bullet}$	$k_{7.20} = 4{,}2 \times 10^{7}$ L mol^{-1} s^{-1}	Réaction II.7. 20[37]
$H^{\bullet} + HO^{-} \rightarrow H_2O + e^{-}_{hyd}$	$k_{7.21} = 2.2 \times 10^{7}$ L mol^{-1} s^{-1}	Réaction II.7. 21[37]

II.7.3.a. Spectre d'absorption de l'atome d'hydrogène

L'atome d'hydrogène, comme le radical hydroxyle, présente une faible absorption dans l'UV. En 1976, Nielson *et al.* , au moyen de la radiolyse pulsée microseconde, ont déterminé le spectre d'absorption de cet atome dans l'UV jusqu'à 188 nm (ε_{188nm} = 1647 L mol^{-1} cm^{-1}).[59]

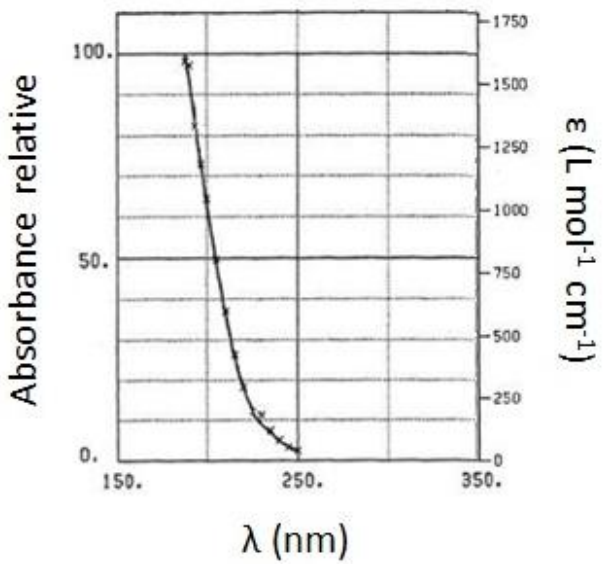


Figure II. 11 *Spectre d'absorption du radical $H^{\bullet}$ en solution aqueuse contenant 3,39 x 10^{-4} mol L^{-1} de $HClO_4$, 2,82 x 10^{-2} mol L^{-1} de H_2 et 4,5 x 10^{-5} mol L^{-1} de H_2O_2.*[39,59]

II.7.3.b. Rendement radiolytique de l'atome d'hydrogène

L'absorption dans l'UV lointain, les faibles valeurs des coefficients d'extinction molaires, ainsi que les comportements différents de l'atome $H^{\bullet}$ selon le milieu (espèce réductrice ou oxydante), rendent difficile la mesure du rendement radiolytique de l'atome $H^{\bullet}$, $G(H^{\bullet})$.[25] L'atome d'hydrogène est suivi par la méthode de capture et par mesure du rendement radiolytique de la molécule d'hydrogène moléculaire H_2 et donc, le rendement radiolytique de l'atome $H^{\bullet}$ est obtenu par soustraction de la valeur du rendement radiolytique de la molécule d'hydrogène en absence de capteur $G(H_2^{\circ})$ de la valeur totale du rendement radiolytique de H_2.[74]

En 2008, Herta Parajon *et al.* ont mesuré la valeur $G(H^{\bullet})$, en utilisant l'ion formiate (HCO_2^-) comme capteur à différentes concentrations allant jusqu'à 1 M et ils ont obtenu la valeur $G(H^{\bullet}) = 0,57 \times 10^{-7}$ mol J^{-1} à 5 ns après le passage du rayonnement ionisant.[75] Ils donnent sur la figure suivante la valeur du rendement radiolytique de la molécule d'hydrogène (ligne en pointillés) en présence de 10^{-3} mol L^{-1} de NO_3^- et en absence de formiate, alors que les lignes en gras représentent les résultats des simulations Monte-Carlo et les différents points représentent les données expérimentales obtenues après capture des atomes $H^{\bullet}$ par les ions formiate afin de produire la molécule d'hydrogène. En présence d'ions formiate, les atomes $H^{\bullet}$ sont captés pour former H_2 moléculaire. Ceci implique que le rendement radiolytique de H_2 ($G_t(H_2)$) est égal à $G_t(H_2) = G(H_2^{\circ}) + G(H^{\bullet})$.

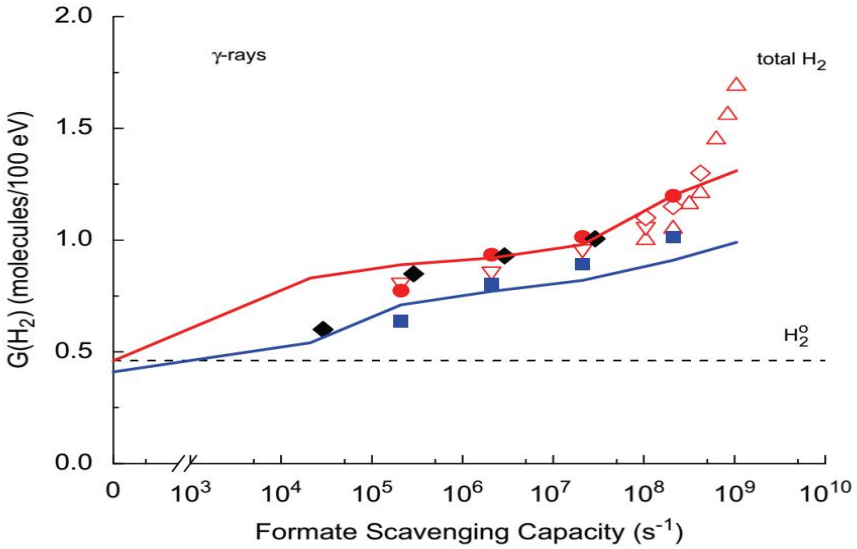


Figure II. 12 *Production de H_2 par radiolyse gamma de solutions aqueuses de formiate en fonction du pouvoir de capture des atomes $H^{\bullet}$ par l'ion formiate.*[75]

II.8. Radiolyse de solutions aqueuses en présence de solutés inorganiques

Le mécanisme de la radiolyse de l'eau est assez bien établi. L'interaction du rayonnement ionisant avec l'eau engendre la formation d'espèces radicalaires et moléculaires (e^-_{hyd}, $HO^{\bullet}$, H, H_2, H_2O_2, H_3O^+ et HO^-) issues de la décomposition des molécules d'eau. En présence d'un soluté, il existe une compétition entre les réactions radicalaires et de capture par S. Nous considérons ici les solutions très concentrées d'anions inorganiques. Dans ces solutions très concentrées, les réactions ont lieu à l'échelle de la picoseconde. Mais avant d'aborder ces solutions, il est utile de comprendre l'effet de la présence de l'oxygène dans les solutions.

II.8.1. En présence d'oxygène

L'oxygène O_2 est considéré comme un capteur des espèces radicalaires réductrices. En sa présence, certaines réactions ont un rôle important.

$e^-_{hyd} + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet-}$	$k_{2.19} = 2 \times 10^{10}$ L mol^{-1} s^{-1}	Réaction II.2. 17[22,24]
$H^{\bullet} + O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet}$	$k_{7.18} = 2{,}1 \times 10^{10}$ L mol^{-1} s^{-1}	Réaction II.7. 18[37]
$HO^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O$	$k_{7.4} = 2{,}7 \times 10^{7}$ L mol^{-1} s^{-1}	Réaction II.7. 4
$HO_2^{\bullet} + H_2O \rightarrow H_3O^+ + O_2^{\bullet-}$	$k_{8.1} = 8 \times 10^{5}$ L mol^{-1} s^{-1}	Réaction II.8. 1
$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$k_{8.2} = 8{,}4 \times 10^{5}$ L mol^{-1} s^{-1}	Réaction II.8. 2
$HO_2^{\bullet} + O_2^{\bullet-} \rightarrow HO_2^- + O_2$	$k_{8.3} = 9{,}6 \times 10^{7}$ L mol^{-1} s^{-1}	Réaction II.8. 3

$O_2^{\bullet-} + O_2^{\bullet-} + H_3O^+ \rightarrow HO_2^- + O_2 + H_2O$ $k_{8.4} = 1{,}8 \times 10^9$ L mol^{-1} s^{-1} Réaction II.8. 4

Selon la quantité d'oxygène présente dans le milieu réactionnel, les espèces réductrices sont captées plus ou moins rapidement (réactions II.2. 19 et II.7. 18). Une solution saturée en oxygène a une concentration de $1{,}3 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}. De même, une solution en présence d'air a une concentration de $2{,}7 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} en O_2. Compte tenu du pouvoir de capture, dans le cas de solutions saturées en O_2, l'électron hydraté et l'atome d'hydrogène seront captés en 44 et 37 ns, respectivement. Alors que, pour une solution simplement aérée, ces espèces réductrices seront captées en 185 et 176 ns, respectivement. Dans le cas de la radiolyse pulsée picoseconde, ces réactions n'ont donc pas d'influence sur le mécanisme primaire de la radiolyse de l'eau. Cela permet de mener les études en radiolyse pulsée picoseconde avec des solutions au contact de l'air, ce qui facilite les conditions de préparations des échantillons et leur circulation dans la cellule de mesure. Dans ce travail, nous avons donc choisi de faire nos mesures en présence d'air.

II.8.2. En milieu chloré

La radiolyse des solutions aqueuses contenant des concentrations plus ou moins importantes en ions halogénure a fait l'objet d'un nombre important de travaux dès les années 50, et la radiolyse pulsée de ces solutions a commencé très tôt, dans les années 60.

En milieu chloré et indépendamment de leur concentration, les ions Cl^- présents dans le milieu réagissent avec les espèces primaires issues de la radiolyse de l'eau afin de donner de nouvelles espèces oxydantes : $Cl^\bullet$, $Cl_2^{\bullet-}$, $ClOH^{\bullet-}$ et Cl_3^-.

II.8.2.1. L'espèce $ClOH^{\bullet-}$

II.8.2.1.a. Formation, disparition et propriétés de $ClOH^{\bullet-}$

L'espèce $ClOH^{\bullet-}$ est une entité transitoire et instable qui tend à disparaître pour former $Cl_2^{\bullet-}$ avec une vitesse dépendant de la concentration des ions chlorure et de celle des protons H_3O^+. $ClOH^{\bullet-}$ est une espèce oxydante dont le potentiel d'oxydo-réduction du couple ($ClOH^{\bullet-}$ / Cl^-, HO^-) a été mesuré en 1984 par Schwarz *et al.*, à 1,9 V_{ENH}.[76]

$HO^\bullet + Cl^- \rightleftharpoons ClOH^{\bullet-}$ Réaction II.8. 5[77]

$ClOH^{\bullet-} + H_3O^+ \rightleftharpoons Cl^\bullet + 2H_2O$ Réaction II.8. 6[77]

$Cl^\bullet + Cl^- \rightleftharpoons Cl_2^{\bullet-}$ Réaction II.8. 7[78]

Il est important de noter qu'en absence d'ion hydronium, le radical anion $Cl_2^{\bullet-}$ ne se forme pas selon la réaction II.8. 7.

II.8.2.1.b. Spectre d'absorption de $ClOH^{\bullet-}$

Le spectre de $ClOH^{\bullet-}$ fut établi par Jayson *et al.* en 1973 sur une large gamme de longueur d'onde (entre 230 et 450 nm). Le spectre présente un maximum à 350 nm avec un coefficient d'absorption molaire de (3700 ± 400) L mol^{-1} cm^{-1}.[77] en 1995, Buxton *et al.* ont réévalué la dosimétrie au thiocyanate, faite par Jayson *et al.* en l'étalonnant avec une chambre d'ionisation secondaire. Ce travail a permis à Buxton *et al.* de corriger le coefficient d'absorption molaire de $ClOH^{\bullet-}$ à 350 nm, qui est désormais de (4060 ± 450) L mol^{-1} cm^{-1}.[79]

Tableau II. 3 *Valeurs de* $G\varepsilon_{(SCN)_2^{\bullet-}}$ *à 475 nm lors des travaux de Jayson et al.*[77] *et de Buxton et al.*[79]

Groupe	$G\varepsilon_{(SCN)_2^{\bullet-}}\left(m^2J^{-1}\right)$	$\lambda(nm)$
Jayson *et al.* (1973)	$2{,}36 \times 10^{-4}$	475 nm
Buxton *et al.* (1995)	$2{,}59 \times 10^{-4}$	

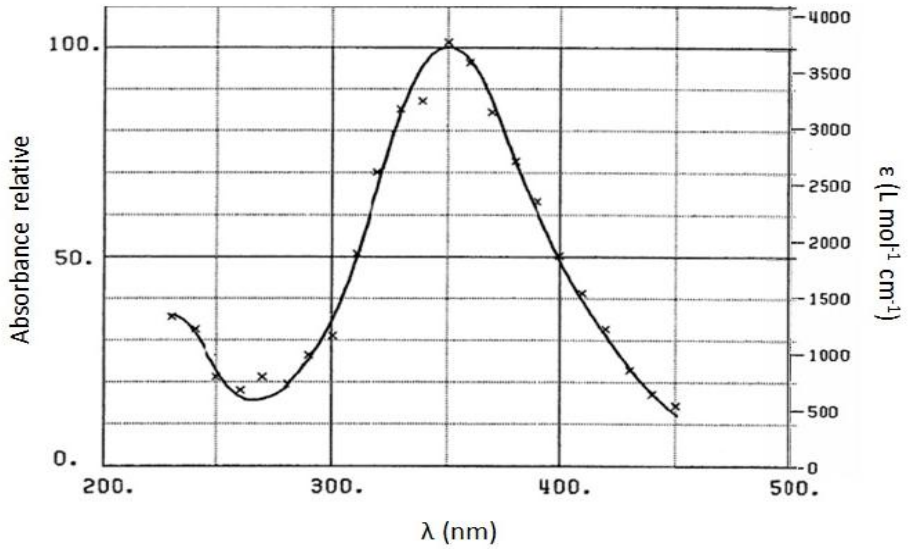


Figure II. 13 *Spectre d'absorption de* $ClOH^{\bullet-}$ *obtenu par irradiation d'une solution de NaCl à 3 mol* L^{-1} *en milieu neutre saturée soit par* N_2O *soit par* O_2.[77] *Les valeurs des coefficients d'extinction molaires « ε » sont corrigées par Buxton et al.*[79]

II.8.2.2. L'espèce $Cl_2^{\bullet-}$

II.8.2.2.a. Formation, disparition et propriétés de $Cl_2^{\bullet-}$

Dans le cas d'une solution chlorée diluée, l'ion Cl^- réagit avec le radical hydroxyle $HO^\bullet$ selon la réaction II.7. 5 pour former le radical anion $ClOH^{\bullet-}$.

$$HO^{\bullet} + Cl^{-} \underset{k_{-8.5} = 6{,}1 \times 10^{9}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\overset{k_{8.5} = 4{,}3 \times 10^{9}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\rightleftharpoons}} ClOH^{\bullet -}$$ Réaction II.8. 5[77]

Le radical anion $ClOH^{\bullet -}$ réagit avec les protons H_3O^+ pour former l'atome de chlore $Cl^{\bullet}$ selon la réaction II.7. 6. Etant très instable, l'atome $Cl^{\bullet}$ réagit avec un ion de Cl^- pour former le radical anion dichlorure $Cl_2^{\bullet -}$ selon la réaction II.7. 7.

$$ClOH^{\bullet -} + H_3O^{+} \underset{k_{-8.6} = 1{,}3 \times 10^{3}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\overset{k_{8.6} = 2{,}1 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\rightleftharpoons}} Cl^{\bullet} + 2H_2O$$ Réaction II.8. 6[77]

$$Cl^{\bullet} + Cl^{-} \underset{k_{-8.7} = 6 \times 10^{4}\ s^{-1}}{\overset{k_{8.7} = 8{,}5 \times 10^{9}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\rightleftharpoons}} Cl_2^{\bullet -}$$ Réaction II.8. 7[78]

Dans le cas d'une solution concentrée en chlorure, une partie de l'énergie cédée par le rayonnement ionisant dans le milieu est absorbée directement par les ions Cl^- (ionisation directe) pour former l'atome de chlore $Cl^{\bullet}$. Cette dernière espèce réagit selon la réaction II.8. 7 pour former le radical anion $Cl_2^{\bullet -}$.

$$Cl^{-} \rightsquigarrow Cl^{\bullet} + e^{-}$$ Réaction II.8. 8

Une autre voie de formation du radical-anion $Cl_2^{\bullet -}$ est un équilibre qui prend en compte la formation du trou positif $H_2O^{\bullet +}$ lors des étapes initiales de la radiolyse des molécules d'eau.

$$H_2O^{\bullet +} + Cl^{-} \rightleftharpoons Cl^{\bullet} + H_2O$$ Réaction II.8. 9

La réaction II.8. 9 entre en compétition avec la réaction de transfert de proton depuis le trou positif $H_2O^{\bullet +}$ vers une molécule d'eau selon la réaction II.3. 11 lorsque la solution aqueuse est fortement concentrée en soluté.

$$H_2O^{\bullet +} + H_2O \xrightarrow{k_{3.11} = 8 \times 10^{12}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} HO^{\bullet} + H_3O^{+}$$ Réaction II.3. 11

Le trou positif est une espèce fortement oxydante et la réaction de transfert de proton entre le trou positif et une molécule d'eau a lieu en moins de 100 fs (une valeur de 10 fs a été également reportée).[80] La constante cinétique de la réaction II.8. 9 est inconnue dans la littérature et la réaction elle-même est restée une hypothèse jusqu'à récemment.[81,82]

Le radical anion $Cl_2^{\bullet -}$ est une espèce instable dont la disparition se produit par les réactions de dismutation étudiées par Woods *et al.* en 1975, Navaratnam *et al.* en 1980, McElroy et Ferraudi, en 1990 et 1993.[83-86]

$$Cl_2^{\bullet-} + Cl_2^{\bullet-} \xrightarrow{k_{8.10} = 2 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}} Cl_3^- + Cl^-$$ Réaction II.8. 10[86]

$$Cl_2^{\bullet-} + Cl_2^{\bullet-} \xrightarrow{7 \times 10^7 \leq 2k_{8.11} \leq 2 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}} Cl_2 + 2Cl^-$$ Réaction II.8. 11[85]

Le radical anion $Cl_2^{\bullet-}$ présente à la fois un fort caractère oxydant et un faible pouvoir réducteur. Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction ont été étudiées par de nombreux groupes. Elles sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Tableau II. 4 *Potentiels d'oxydoréduction des couples d'oxydants et de réducteurs comprenant l'espèce $Cl_2^{\bullet-}$.*

Couples	E° (V_{ENH})	Référence
$Cl_2^{\bullet-}/2Cl^-$	2,3[87]	Malone et Endicott, 1972
	2,29[88]	Thornton et Laurence, 1973
	2,3[89]	Henglein, 1980
	2,09[76]	Schwarz et Dodson, 1984
$Cl_2/Cl_2^{\bullet-}$	0,6[87]	Malone et Endicott, 1972
	0,43[88]	Thornton et Laurence, 1973
	0,42[89]	Henglein, 1980

II.8.2.2.b. Spectre d'absorption de $Cl_2^{\bullet-}$

En 1957, $Cl_2^{\bullet-}$ fut identifié par Grossweiner et Matheson au sein de solutions aqueuses de chlorure de sodium. Leurs travaux de photolyse sur ces solutions ont abouti à l'observation d'une espèce transitoire absorbant dans l'UV avec un maximum d'absorption à 350 nm qu'ils ont attribué à l'espèce $Cl_2^{\bullet-}$.[90] En 1961, Delbecq *et al*. ont confirmé le même résultat à la suite de leurs travaux de radiolyse sur des cristaux de chlorure de potassium KCl .[91] Le spectre d'absorption de l'espèce $Cl_2^{\bullet-}$ a été l'objet d'études de plusieurs groupes au moyen de la radiolyse pulsée ou de la photolyse. En 1964, Anbar et Thomson ont établi les valeurs du coefficient d'absorption molaire de $Cl_2^{\bullet-}$ en milieu acide, dont la valeur à 340 nm (maximum d'absorption) est égale à $\varepsilon_{340nm} = 12500 \pm 1000$ L mol^{-1} cm^{-1}.[92] Cette valeur fut réévaluée et les valeurs obtenues sont aujourd'hui les suivantes : 9580 ± 100,[88] 8100,[84,93] 9000,[94] 9600[95] et 8800 ± 650 L mol^{-1} cm^{-1}.[96]

La **figure II. 14** présente le spectre d'absorption de $Cl_2^{\bullet-}$ réalisé par Jayson *et al.* en 1973, corrigé Buxton *et al.* en 1995 à la suite de leur réévaluation de la dosimétrie. En effet, la valeur du coefficient d'absorption molaire reporté par Jayson *et al*. à 340 nm est égale à ε_{340nm} = 8800 ± 500 L mol^{-1} cm^{-1}. En prenant en compte la différence de 10 % entre la valeur issue des travaux de Jayson *et a*l. et celle de Buxton *et al.,* la valeur du coefficient d'absorption molaire à 340 nm est désormais de ε_{340nm} = 9650 ± 550 L mol^{-1} cm^{-1}.

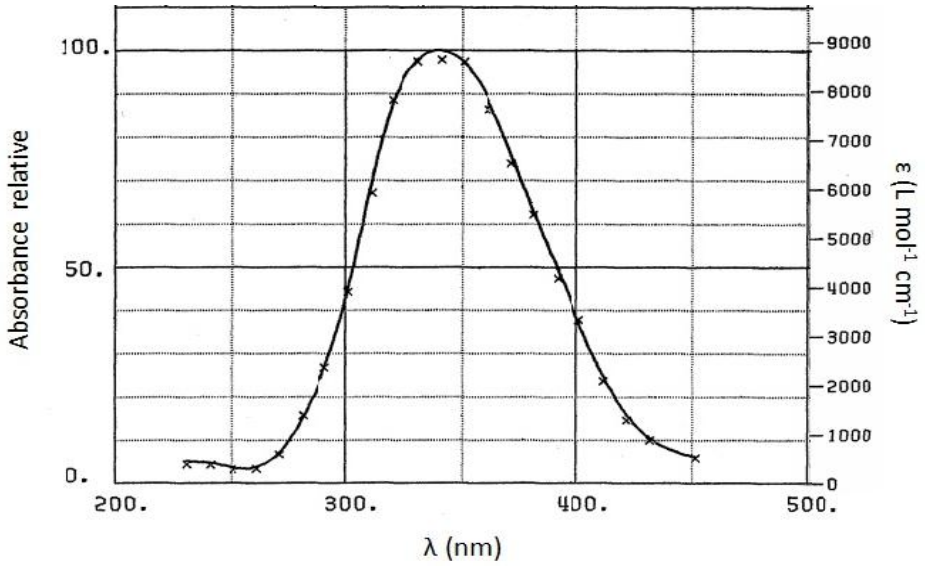


Figure II. 14 *Spectre d'absorption de $Cl_2^{\bullet-}$ obtenu par irradiation d'une solution de NaCl à 3 mol L^{-1} en milieu neutre saturé soit par N_2O soit par O_2.[77] Les valeurs des coefficients d'absorption molaires « ε » sont corrigées par Buxton et al.[79]*

II.8.2.3. L'espèce trichlorure Cl_3^-

Cl_3^- est l'espèce formée par réaction de dismutation de $Cl_2^{\bullet-}$ (réaction II.8. 10), tout en étant en équilibre avec Cl_2 selon la réaction II.8.12 (Réaction II.8. 8).[97]

$$Cl_2 + Cl^- \underset{k_{-8.12} = 1,1 \times 10^5\ s^{-1}}{\overset{k_{8.12} = 2 \times 10^4\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\rightleftharpoons}} Cl_3^- \qquad K_{eq} = \frac{k_{8.12}}{k_{-8.12}} = 0,18\ L\ mol^{-1}$$

Réaction II.8. 8[97]

Cet équilibre rend l'espèce Cl_3^- instable car il est en faveur de la formation de Cl_2. L'étude de la formation de Cl_3^-, ainsi que celle de Cl_2 qui est inhérente, ont permis d'obtenir le spectre d'absorption de la première espèce (**figure II. 15**).[98] Cl_3^- présente un large spectre d'absorption dont le maximum se situe à 220 nm avec un coefficient d'absorption molaire, estimé par Wang *et al*. en 1994, à ε_{220nm} = 10400 ± 200 L mol^{-1} cm^{-1}.[99] En 2002, après les travaux de Ershov *et al.,* la valeur du coefficient d'absorption molaire à 220 nm a été ramenée à 13500 ± 200 L mol^{-1} cm^{-1}.[98] Sur le spectre d'absorption présenté sur la **figure II. 14**, on distingue deux bandes d'absorption :

- Une première bande à 340 nm correspondant à l'espèce oxydante $Cl_2^{\bullet-}$ qui disparaît au cours du temps au profit de la seconde bande ;
- Une seconde bande à 220 nm correspondant à l'espèce Cl_3^-.

L'absorption de Cl_2 étant négligeable, le spectre d'absorption est entièrement attribué à Cl_3^- [98,99].

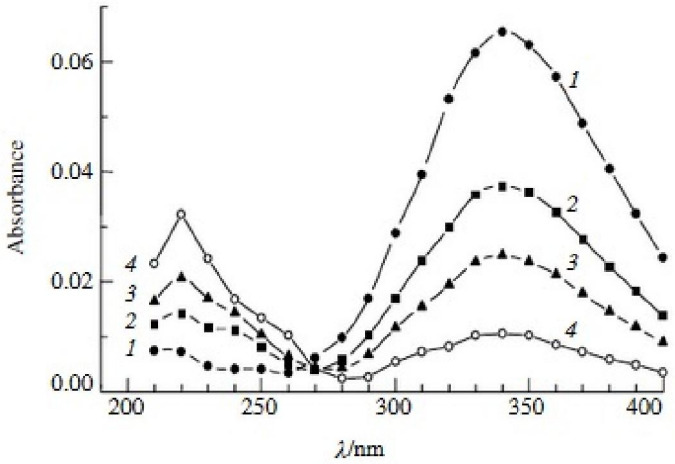


Figure II. 15 *Spectres d'absorption d'une solution de NaCl à 5 mol L^{-1}, saturée en N_2O à un pH de 3,3 correspondant à (1) : 1, (2) : 35, (3) : 80 et (4) : 250 µs après l'impulsion d'électrons.*[98]

II.8.3. En milieu bromé

L'oxydation des ions bromure a été aussi le sujet de nombreuses études réalisées sur des solutions aqueuses diluées ou concentrées, par radiolyse stationnaire et pulsée.[81,100-109] En milieu bromé, comme en milieu chloré et indépendamment de leur concentration, les ions Br^- présents dans le milieu réagissent avec les espèces primaires issues de la radiolyse de l'eau afin de donner de nouvelles espèces oxydantes : $Br^{\bullet}$, $Br_2^{\bullet-}$, $BrOH^{\bullet-}$ et Br_3^-.

II.8.3.1. L'espèce $BrOH^{\bullet-}$

II.8.3.1.a. Formation, disparition et propriétés de $BrOH^{\bullet-}$

L'espèce $BrOH^{\bullet-}$ est une entité transitoire qui se forme à la suite de l'oxydation des ions Br^- par le radical hydroxyle $HO^{\bullet}$ et qui tend à disparaître pour former $Br_2^{\bullet-}$ avec une vitesse dépendant de la concentration des ions bromure et de celle des protons H_3O^+ Cette espèce a été suggérée par Matheson *et al.*[101] en 1966 puis put être confirmée par Behar,[104] Zehavi et Rabani[103] en 1972. $BrOH^{\bullet-}$ est une espèce oxydante dont le potentiel d'oxydo-réduction du couple ($BrOH^{\bullet-}$ / Br^-, HO^-) a été mesuré en 1984 par Schwarz *et al.*, égal à 1,74 V_{ENH}.[76]

$$HO^{\bullet} + Br^- \underset{k_{-8.13} = 3{,}3 \times 10^7\ s^{-1}}{\overset{k_{8.13} = 1{,}06 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\rightleftharpoons}} BrOH^{\bullet-}$$

Réaction II.8. 9[103]

$$BrOH^{\bullet-} \underset{k_{-8.14} = 1,3 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\overset{k_{8.14} = 4,2 \times 10^{6}\ s^{-1}}{\rightleftharpoons}} Br^{\bullet} + HO^{-}$$ Réaction II.8. 10[103,110]

$$BrOH^{\bullet-} + Br^{-} \underset{k_{-8.15} = 2,7 \times 10^{6}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\overset{k_{8.15} = 1,9 \times 10^{8}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\rightleftharpoons}} Br_2^{\bullet-} + HO^{-}$$ Réaction II.8. 11[103,106]

$$BrOH^{\bullet-} + H_3O^{+} \underset{k_{-8.16} = 1,36\ s^{-1}}{\overset{k_{8.16} = 4,4 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\rightleftharpoons}} Br^{\bullet} \left(+ 2H_2O\right)$$ Réaction II.8. 12[103,111]

Il est important de noter ici que $BrOH^{\bullet-}$, contrairement au cas de $ClOH^{\bullet-}$, peut réagir avec l'anion halogénure pour former le radical anion diatomique. Cette réaction peut avoir lieu même à pH basique.

II.8.3.1.b. Spectre d'absorption de $BrOH^{\bullet-}$

Le radical-anion $BrOH^{\bullet-}$ fut identifié par la méthode de résonance de spin électronique (RSE) par Marov et Symons en 1971 grâce à leurs études de solutions gelées de métaux alcalins halogénés exposées aux rayonnements γ.[112] Pourtant, sa caractérisation spectrale n'était pas évidente et il a été suggéré que :

- cette espèce ne possède pas de spectre d'absorption optique ;[104]
- ou bien que son spectre d'absorption ne se distingue pas de celui de $Br_2^{\bullet-}$.[103]

Cette deuxième hypothèse était le sujet d'études menées par Zehavi et Rabani en 1972 sur différentes solutions de bromure de sodium ou de potassium sous différentes conditions expérimentales (saturation par N_2O, dégazage par l'argon, pH =2). Ils ont conclu que $BrOH^{\bullet-}$ possède un spectre d'absorption similaire à celui de $Br_2^{\bullet-}$, centré à 360 nm et dont le coefficient d'absorption molaire est plus petit que celui de $Br_2^{\bullet-}$. La relation entre les coefficients d'absorption molaire de ces deux espèces est $\left(\frac{\varepsilon_{BrOH^{\bullet-}}}{\varepsilon_{Br_2^{\bullet-}}}\right)_{\lambda_{max}=360\ nm} = 0,7$. Connaissant la valeur du coefficient d'absorption molaire de l'espèce $Br_2^{\bullet-}$ à 360, et en utilisant ce rapport, le coefficient d'absorption molaire de $BrOH^{\bullet-}$ à 360 est égal à $\varepsilon_{360nm} = 8000 \pm 2000\ L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$.

Très récemment, en 2013, Lampre *et al.* ont réalisé des études de radiolyse pulsée picoseconde sur des solutions dégazées de bromure de sodium en présence d'acétone. Grâce à leur montage de détection basé sur une caméra CCD (Charge-Coupled Device) de haute résolution, les calculs quantiques réalisés sur la transition électronique responsable de l'absorption des espèces $BrOH^{\bullet-}$ et $Br_2^{\bullet-}$ ainsi que l'analyse bayesienne des données, dont

l'intérêt est de surmonter les problèmes d'identification des espèces, le spectre d'absorption de l'espèce $BrOH^{\bullet-}$ a pu être déterminé (**figure II. 16**). Selon leurs résultats, l'espèce $BrOH^{\bullet-}$ présente un large spectre d'absorption centré à 352 nm et dont le coefficient d'absorption molaire est égal à $\varepsilon_{352nm} = 7800 \pm 400$ L mol^{-1} cm^{-1}.[109]

II.8.3.2. L'espèce $Br_2^{\bullet-}$

II.8.3.2.a. Formation, disparition et propriétés de $Br_2^{\bullet-}$

En solution aqueuse, l'espèce $Br_2^{\bullet-}$ se forme soit par effet indirect à la suite de l'ionisation du solvant après le passage du rayonnement ionisant, soit par effet direct à la suite de l'ionisation directe du soluté (ions Br^-), lorsque la concentration de ce dernier est suffisamment grande,.
Dans le cas d'une solution bromée diluée, l'ion Br^- réagit avec le radical hydroxyle $HO^\bullet$ selon la réaction II.7. 16 pour former le radical-anion $BrOH^{\bullet-}$. Instable, $BrOH^{\bullet-}$ tend à former l'atome $Br^\bullet$ soit par réaction de dissociation, soit par réaction avec H_3O^+ (réactions II.7. 17 et II.7. 19, respectivement).

$$HO^\bullet + Br^- \underset{k_{-8.13} = 3{,}3 \times 10^7\ s^{-1}}{\overset{k_{8.13} = 1{,}06 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\rightleftharpoons}} BrOH^{\bullet-}$$ Réaction II.8. 9[103]

$$BrOH^{\bullet-} \underset{k_{-8.14} = 1{,}3 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\overset{k_{8.14} = 4{,}2 \times 10^6\ s^{-1}}{\rightleftharpoons}} Br^\bullet + HO^-$$ Réaction II.8. 10[103,110]

$$BrOH^{\bullet-} + H_3O^+ \underset{k_{-8.16} = 1{,}36\ s^{-1}}{\overset{k_{8.16} = 4{,}4 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\rightleftharpoons}} Br^\bullet \ (+ 2H_2O)$$ Réaction II.8. 12[103,111]

L'atome $Br^\bullet$ constitue un précurseur de l'espèce $Br_2^{\bullet-}$ par sa réaction avec les ions Br^- selon la réaction suivante :

$$Br^\bullet + Br^- \underset{k_{-8.17} = 1{,}9 \times 10^4\ s^{-1}}{\overset{k_{8.17} = 1{,}2 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\rightleftharpoons}} Br_2^{\bullet-}$$ Réaction II.8. 17[113]

L'espèce $BrOH^{\bullet-}$ constitue également un précurseur de $Br_2^{\bullet-}$ par sa réaction avec les ions Br^- selon la réaction II.7. 18.

$$BrOH^{\bullet-} + Br^- \underset{k_{-8.15} = 2{,}7 \times 10^6\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\overset{k_{8.15} = 1{,}9 \times 10^8\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\rightleftharpoons}} Br_2^{\bullet-} + HO^-$$ Réaction II.8. 11[103,106]

Dans le cas d'une solution concentrée en bromure, une partie de l'énergie cédée par le rayonnement ionisant dans le milieu est absorbée directement par les ions Br^- (ionisation directe) pour former l'atome de brome $Br^\bullet$ (réaction II.8. 18). Cette dernière espèce, réagit ensuite selon la réaction II.8. 17 pour former le radical-anion $Br_2^{\bullet-}$.

$$Br^- \rightsquigarrow Br^\bullet + e^-$$ Réaction II.8. 18[81]

Comme dans le cas de solutions chlorées, une autre voie de formation du radical-anion $Br_2^{\bullet-}$ est un équilibre qui prend en compte la formation du trou positif $H_2O^{\bullet+}$ lors des étapes initiales de la radiolyse des molécules d'eau. $H_2O^{\bullet+}$ réagit avec les ions Br^- par transfert d'électron pour former l'atome $Br^\bullet$ selon la réaction II.8. 19.[81] Cette dernière réaction est en compétition avec la réaction de transfert de proton illustrée selon la réaction II.3. 11, et elle est d'autant plus importante que la concentration du soluté est plus grande.

$$H_2O^{\bullet+} + Br^- \rightleftharpoons Br^\bullet + H_2O$$ Réaction II.8. 19[81]

Selon les expériences réalisées par Sutton *et al.* en 1965 sur les solutions diluées,[114] le rendement radiolytique de formation de $Br_2^{\bullet-}$ est indépendant du pH quand sa valeur est entre 1 et 9,5. En milieu alcalin (pH $>$ 12,5), la valeur du rendement radiolytique de formation de $Br_2^{\bullet-}$ diminue à cause de la conversion des radicaux hydroxyle en $O^{\bullet-}$ selon la réaction II.7. 7.[32,37] En comparaison avec le radical hydroxyle $HO^\bullet$, $O^{\bullet-}$ ne réagit pas avec les ions Br^-, étant donné que les valeurs des potentiels d'oxydoréductions des couples $E°(O^{\bullet-}$; H_2O / $2OH^-)$ et $E°(Br^\bullet$ / $Br^-)$ sont égales par rapport à l'électrode normale à hydrogène à 1,87[89] et 2,2 V,[87] respectivement , ce qui induit une diminution du rendement radiolytique de formation de $Br_2^{\bullet-}$.

$$HO^\bullet + HO^- \underset{k_{-7.7} = 1,7 \times 10^6\ s^{-1}}{\overset{k_{7.7} = 1,2 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\rightleftharpoons}} H_2O + O^{\bullet-}$$ Réaction II.7. 7

L'autre paramètre influençant le rendement radiolytique de $Br_2^{\bullet-}$ est la concentration en ions bromure, Br^-. En effet, dans le cas de solutions diluées et selon la réaction II.8. 17, lorsque la valeur du rendement radiolytique de formation de $Br_2^{\bullet-}$ augmente, l'équilibre se déplace en faveur de la formation d'ions Br^- selon le principe de Le Chatelier, ce qui induit une diminution du rendement radiolytique de formation de l'espèce $Br_2^{\bullet-}$ et vice-versa. Alors que dans le cas de solutions concentrées, l'augmentation du rendement radiolytique de formation de $Br_2^{\bullet-}$ vient du fait que les radicaux hydroxyle $HO^\bullet$ sont captés par les ions Br^- (réaction II.8. 13), ce qui les empêche de se recombiner afin de produire le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (réaction II.3. 21) qui réagit, quant à lui, avec l'espèce $Br_2^{\bullet-}$ selon la réaction suivante :

$$Br_2^{\bullet-} + H_2O_2 \xrightarrow{k_{8.20} = 1,9 \times 10^6\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} H^+ + 2Br^- + HO_2$$ Réaction II.8. 20[114]

Le radical-anion $Br_2^{\bullet-}$ est une espèce instable et sa disparition se produit par plusieurs voies:

I. les réactions de dismutation conduisant à la formation de produits stables (Br_3^- et Br_2) pouvant être observés par radiolyse stationnaire. La constante de vitesse de la réaction

II.8. 21 varie entre 1,6 x 10^9 et 2,7 x 10^9 L mol^{-1} s^{-1} en fonction du pH et de la concentration en ions Br^- (force ionique) présents dans le milieu réactionnel (le pH se situe entre 1 et 7).[107,115]

$$Br_2^{\bullet-} + Br_2^{\bullet-} \xrightarrow{1,6\times10^9 \le k_{8.21} \le 2,7\times10^9 \text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}} Br_3^- + Br^-$$ Réaction II.8. 13[115]

$$Br_2^{\bullet-} + Br_2^{\bullet-} \xrightarrow{k_{8.22} = 2\times10^9 \text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}} Br_2 + 2Br^-$$ Réaction II.8. 14[115]

II. La réaction de réduction de l'espèce $Br_2^{\bullet-}$ par les atomes d'hydrogène $H^\bullet$ indépendamment du pH entre 1 et 4.

$$Br_2^{\bullet-} + H^\bullet \xrightarrow{k_{8.23} = 1,4\times10^{10} \text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}} H^+ + 2Br^-$$ Réaction II.8. 15[107]

III. La réaction de réduction de l'espèce $Br_2^{\bullet-}$ par les électrons solvatés. Cette réaction ne se produit pas en milieu acide car, dans ce milieu, les électrons solvatés réagissent préférentiellement avec les ions hydronium H_3O^+ présents dans le milieu pour former l'atome $H^\bullet$ (réaction II.3. 14) qui lui-même réagit avec l'espèce $Br_2^{\bullet-}$ selon la réaction II.8. 23.

$$e^-_{hyd} + H_3O^+ \xrightarrow{k_{3.14} = 2,3\times10^{10} \text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}} H^\bullet + H_2O$$ Réaction II.3. 14[37]

$$e^-_s + Br_2^{\bullet-} \xrightarrow{k_{8.24} = 1,1\times10^{10} \text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}} 2Br^-$$ Réaction II.8. 16[107]

Le radical-anion $Br_2^{\bullet-}$ présente à la fois un caractère oxydant et un faible pouvoir réducteur. Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction ont été étudiées par de nombreux groupes. Elles sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Tableau II. 5 *Potentiels d'oxydoréduction des couples d'oxydants et de réducteurs comprenant l'espèce* $Br_2^{\bullet-}$.

Couples	E° (V_{ENH})	Référence
$Br_2^{\bullet-}/2Br^-$	1,66[116]	Nadezhdin et Dunford, 1979
	1,9[87]	Malone et Endicott, 1972
	1,77[88]	Thornton et Laurence, 1973
	1,67[117]	Woodruff et Margerum, 1973
	1,45[118]	Frank *et al.,* 1976
	1,7[89]	Henglein, 1980
	1,63[76]	Schwarz et Dodson, 1984
	1,69[119]	Surdhar et Armstrong, 1986
	0,3[87]	Malone et Endicott, 1972

$Br_2/Br_2^{\bullet-}$	0,41[88]	Thornton et Laurence, 1973
	0,51[117]	Woodruff et Margerum, 1973
	0,68[118]	Frank *et al*., 1976
	0,43[89]	Henglein, 1980
	0,52[119]	Surdhar et Armstrong, 1986

II.8.3.2.b. Spectre d'absorption de $Br_2^{\bullet-}$

Le spectre d'absorption de l'espèce $Br_2^{\bullet-}$ a été l'objet d'étude de plusieurs groupes au moyen de la radiolyse pulsée ou de la photolyse. En 1957, $Cl_2^{\bullet-}$ fut identifié par Grossweiner et Matheson au sein de solutions aqueuses de bromure de potassium. Leurs travaux de photolyse sur ces solutions ont abouti à l'observation d'une espèce transitoire absorbant dans l'UV et le visible (spectre s'étendant entre 250 et 510 nm) ayant un maximum d'absorption à 365 nm qu'ils ont attribué à l'espèce $Br_2^{\bullet-}$.[90] En 1961, Delbecq *et al*. obtiennent le même résultat par leurs travaux de radiolyse par les rayons X sur des cristaux de bromure de potassium de potassium KBr.[91] De leur côté, Matheson *et al.* ont déterminé en 1966 la valeur du coefficient d'absorption de l'espèce $Br_2^{\bullet-}$ à son maximum (365 nm) d'après leurs études de radiolyse pulsée microseconde sur des solutions aqueuses de bromure de potassium. Cette valeur est égale à $\varepsilon_{365nm} = 7800 \pm 2000$ L mol^{-1} cm^{-1}.[101] En 1968, une étude photolytique de solutions aqueuses de bromure de potassium réalisée par Devonshire et Weiss a montré que le spectre de l'espèce $Br_2^{\bullet-}$ comportait également une seconde bande d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes. Celle-ci était composée de deux pics d'absorption à 700 et 760 nm, respectivement.

Le rapport des coefficients d'd'absorption molaire entre 360 et 700 nm est égal à $\left(\frac{\varepsilon_{365\,nm}}{\varepsilon_{700\,nm}}\right)_{Br_2^{\bullet-}} = 20$.[120] En 1972, Zehavi et Rabani ont montré, par leurs travaux de radiolyse pulsée nanoseconde sur des solutions aqueuses de bromure de sodium, que le maximum d'absorption de l'espèce $Br_2^{\bullet-}$ se situait à 360 nm avec un coefficient d'absorption molaire égal à $\varepsilon_{360nm} = 12000 \pm 1000$ L mol^{-1} cm^{-1}. Ils ont observé également une bande d'absorption moins intense, située entre 600 et 800 nm et ayant son pic maximal d'absorption vers 700 nm.[103] En 2013, à la suite de leurs études de radiolyse pulsée picoseconde réalisées sur des solutions de bromure de sodium, Lampre *et al.* ont montré que le maximum d'absorption de l'espèce $Br_2^{\bullet-}$ se situait à 354 nm avec un coefficient d'absorption molaire égal à $\varepsilon_{354nm} = 9600$

± 300 L mol^{-1} cm^{-1}.[109] La figure ci-dessous regroupe les spectres d'absorption des espèces $Br_2^{\bullet-}$ et $BrOH^{\bullet-}$ obtenues par Lampre *et al*.

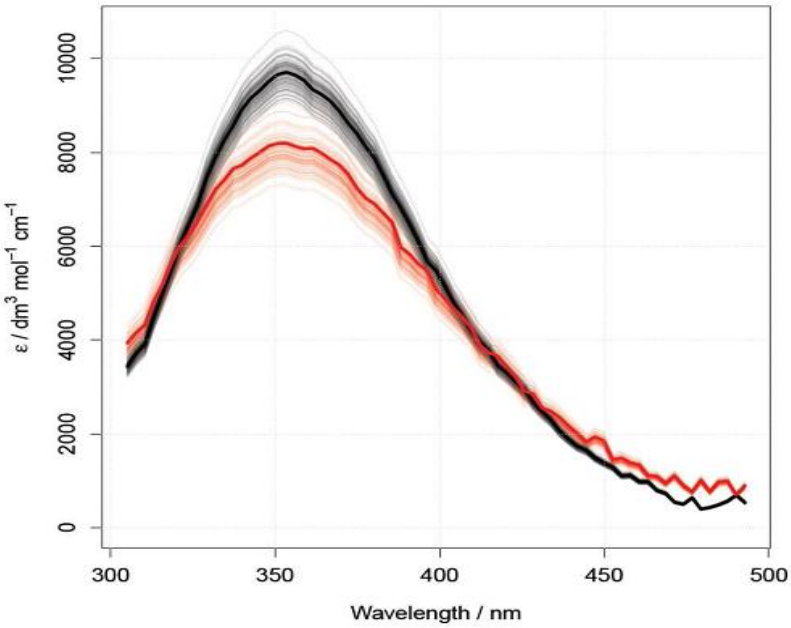


Figure II. 16 *Spectres d'absorption des espèces $Br_2^{\bullet-}$ (noir) et $BrOH^{\bullet-}$ (rouge) obtenues par analyse bayesienne. Les meilleurs fits sont représentés par les lignes en gras.*[109]

II.8.3.3. L'espèce tribromure « Br_3^- »

L'espèce Br_3^- est le produit stable de la radiolyse des solutions bromées. Elle est formée *via* deux réactions :

- Réaction de dismutation de l'espèce $Br_2^{\bullet-}$ (réaction II.8. 21) ;
- Réaction des ions Br^- avec l'espèce moléculaire Br_2 (réaction II.8. 24) qui montre clairement que la réaction est en faveur de la formation de Br_3^- et qu'elle est d'autant plus importante que la concentration en ion Br^- est grande. Br_2 est également formé lors de la réaction de dismutation de $Br_2^{\bullet-}$ (réaction II.8. 22).

$$Br_2^{\bullet-} + Br_2^{\bullet-} \xrightarrow{1,6\times10^9 \leq k_{8.21} \leq 2,7\times10^9 \text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}} Br_3^- + Br^- \qquad \text{Réaction II.8. } 13^{115}$$

$$Br_2^{\bullet-} + Br_2^{\bullet-} \xrightarrow{k_{8.22} = 2\times10^9 \text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}} Br_2 + 2Br^- \qquad \text{Réaction II.8. } 14^{115}$$

$$Br_2 + Br^- \underset{k_{-8.17}=5,5\times10^7 \text{ s}^{-1}}{\overset{k_{8.17}=9,6\times10^8 \text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}}{\rightleftharpoons}} Br_3^- \qquad K_{eq} = \frac{k_{8.17}}{k_{-8.17}} = 17,45 \text{ L mol}^{-1} \qquad \text{Réaction II.8. } 17^{97}$$

En 1988, D'Angelantonio *et al*.[107] ont observé la formation de Br_3^- à 265 nm et montré que l'intensité de cette absorption dépend à la fois du pH du milieu et de la concentration en ion Br^-, un résultat confirmé par Mirdamadi-Esfahani *et al.* en 2009 par radiolyse stationnaire.[108] Selon leur étude, D'Angelantonio *et al.* ont trouvé que :

- La valeur de la constante d'équilibre de la réaction II.8. 17 est égale à K_{eq} = 16,3 L mol^{-1} ;
- Le coefficient d'absorption molaire de Br_3^- à son maximum (265 nm) est égal à ε_{265nm} = 40000 L mol^{-1} cm^{-1}.

Il est à noter que la valeur de la constante d'équilibre trouvée par D'Angelantino *et al.* était un sujet de controverse car selon les études de plusieurs autres groupes, la valeur se situait entre 16,3 et 28,6 L mol^{-1}. Une réévaluation précise de cette constante fut réalisée en 1994 par Wang *et al*. montrant que la valeur exacte de la constante d'équilibre était de K_{eq} = 16,1 L mol^{-1}. Ils ont réévalué également la valeur du coefficient d'absorption molaire de Br_3^- à 265 nm qui est désormais égale à ε_{265nm} = 40900 ± 400 L mol^{-1} cm^{-1}. En 2001, Ershov *et al.*[121] ont utilisé la radiolyse pulsée nanoseconde au sein de solution de bromure de sodium et ont donné le spectre d'absorption de Br_3^- à différents temps après le passage du faisceau d'électron (**figure II. 17**). Ils ont donné également en 2002 une constante d'équilibre égale à K_{eq} = 17,45 L mol^{-1}.[97]

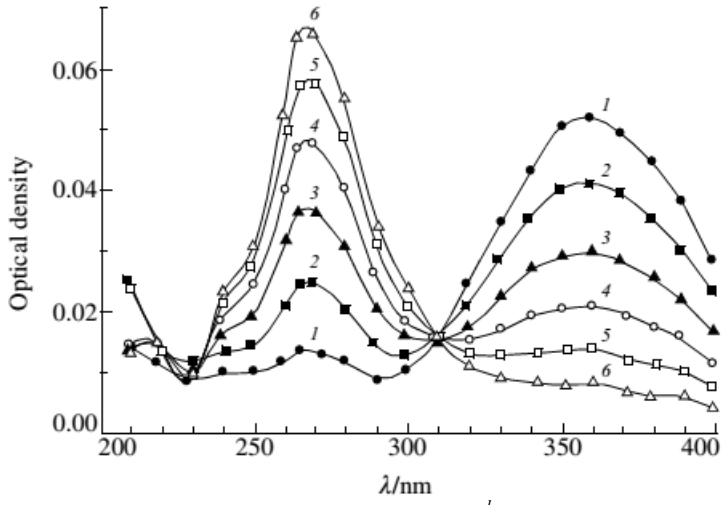


Figure II. 17 *Spectres d'absorption d'une solution de NaBr à 0,1 mol L^{-1}, saturée en N_2O à un pH de 3,3 correspondant à (1) : 1, (2) : 8, (3) : 24, (4) : 50, (5) : 100 et (6) : 250 ms après l'impulsion d'électrons.*[121]

En 2011, Balcerzyk *et al.*[122] ont publié une étude préliminaire de solutions concentrées en ions bromure par radiolyse picoseconde et stationnaire afin de comprendre l'effet direct du rayonnement ionisant sur le soluté.

- Les valeurs des rendements radiolytiques des espèces oxydantes (G_{ox}) ainsi que du rendement initial (G°) des radicaux issus de l'ionisation directe des ions Br^- ont été calculées ;

- L'évaluation quantitative précise de la dose absorbée directement par le soluté en fonction de sa concentration a été effectuée ;
- Un mécanisme d'oxydation des ions Br^- a été proposé (**figure II. 18**).

Le mécanisme reporté sur la figure suivante suggère la formation des ions Br_3^- à temps très court dans les grappes d'ionisation, mais cette formation n'a pas pu être observée expérimentalement.

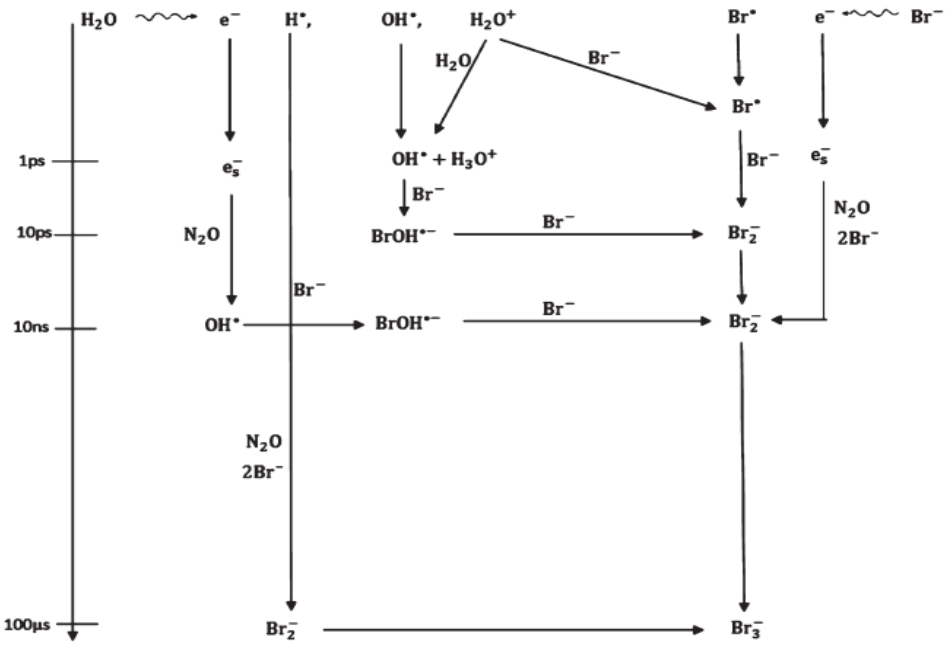


Figure II. 18 *Mécanisme d'oxydation directe et indirecte des ions Br^- suite à l'irradiation de solutions aqueuses concentrées de bromure de sodium saturée en N_2O. L'oxydation directe est obtenue suite à l'interaction du rayonnement ionisant avec les ions Br^- alors l'oxydation indirecte est le résultat des réactions chimiques entres les produits radicalaires de la radiolyse de l'eau et ions Br^-.*[122]

II.8.4. Solutions aqueuses d'acide nitrique

Les solutions aqueuses d'acide nitrique et plus précisément les solutions concentrées sont au cœur de l'industrie nucléaire. En effet, les solutions concentrées en HNO_3 sont utilisées dans le processus de traitement appelé PUREX qui est l'acronyme de l'anglais « Plutonium and Uranium Refining by Extraction ». Ce processus consiste en un traitement du combustible nucléaire usé par extraction du plutonium et de l'uranium afin de les réutiliser dans de nouveaux combustibles nucléaires. De ce fait, découle l'importance de comprendre l'effet du rayonnement ionisant sur ces solutions d'acide nitrique afin de pouvoir contrôler la dégradation radiolytique de ce solvant.

L'étude des solutions d'acide nitrique par radiolyse a commencé dans les années 1950 au Oak Ridge National Laboratory.[123] Les ions nitrate NO_3^- se sont révélés des capteurs efficaces, à la

fois, des électrons solvatés et pré-solvatés et donc, la compréhension de la chimie de ces solutions est une étape fondamentale dans la compréhension des mécanismes d'irradiation des solutions aqueuses de nitrate irradiées.[124]

L'irradiation de solution d'acide nitrique, aboutit à la formation des radicaux nitrate $NO_3^{\bullet}$. La formation, le rendement radiolytique et le déclin de ces radicaux, dans des solutions concentrées d'acide nitrique ou de nitrate de sodium, furent le sujet d'une étude de radiolyse pulsée nanoseconde en 1991 menée par Katsumura *et al*.[125]

II.8.4.1. Irradiation de solutions diluées d'acide nitrique

Suite à l'irradiation des solutions aqueuses diluées d'acide nitrique, les électrons solvatés e^-_s et les atomes d'hydrogène $H^{\bullet}$ réagissent avec les ions nitrate NO_3^- pour former les radicaux $NO_2^{\bullet}$ (réactions de réduction). La formation du radical $NO_2^{\bullet}$ a lieu *via* la formation d'espèces transitoires telless que $H_2NO_3^{\bullet}$, $HNO_3^{-\bullet}$ et $NO_3^{2-\bullet}$.

$$NO_3^- + e_s^- \xrightarrow{k_{8.26} = 9{,}7 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}} NO_3^{2-\bullet}$$ Réaction II.8. 26[126]

$$NO_3^- + H^{\bullet} \xrightarrow{k_{8.27} = 1 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}} HNO_3^{-\bullet}$$ Réaction II.8. 27[126]

$$NO_3^{2-\bullet} \underset{}{\overset{pK_1 = 4{,}8}{\rightleftharpoons}} HNO_3^{-\bullet} \underset{}{\overset{pK_2 = 7{,}5}{\rightleftharpoons}} H_2NO_3^{\bullet}$$ Réaction II.8. 28[126]

$$NO_3^{2-\bullet} + H_2O \xrightarrow{k_{8.29} = 1 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-s}} NO_2^{\bullet} + 2OH^-$$ Réaction II.8. 29[126]

$$HNO_3^{-\bullet} \xrightarrow{k_{8.30} = 2 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-s}} NO_2^{\bullet} + HO^-$$ Réaction II.8. 30[126]

$$H_2NO_3^{\bullet} \xrightarrow{k_{8.31} = 7 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}} NO_2^{\bullet} + H_2O$$ Réaction II.8. 31[126]

Le radical $NO_2^{\bullet}$ issu de la radiolyse des solutions diluées d'acide nitrique se recombine avec d'autres radicaux pour donner l'espèce N_2O_4 puis, à partir du déclin lent (disparition) de cette dernière molécule, les espèces HNO_2 et HNO_3 se forment par réaction d'hydrolyse.

$$NO_2^{\bullet} + NO_2^{\bullet} \underset{k_{-8.32} = 6 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}{\overset{k_{8.32} = 4{,}5 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}{\rightleftharpoons}} N_2O_4$$ Réaction II.8. 32[126]

$$N_2O_4 + H_2O \xrightarrow{k_{8.33} = 18 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}} HNO_2 + HNO_3$$ Réaction II.8. 33[126]

L'espèce moléculaire HNO_2 formée lors de la réaction II.8. 33 ainsi que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 influencent fortement :

- La dégradation du solvant ;
- Les états d'oxydation des cations métalliques présents dans le milieu ;
- Les conditions de corrosion du matériel.

Mais, la coexistence de ces deux espèces n'est pas possible en raison de la réaction suivante :

$$HNO_2 + H_2O_2 \longrightarrow HNO_3 + H_2O$$ Réaction II.8. 34[126]

II.8.4.2. Irradiation de solutions concentrées d'acide nitrique

Dans le cas de solutions concentrées d'acide nitrique, l'effet direct du rayonnement ionisant aboutissant à la formation du radical $NO_3^{\bullet}$ doit être pris en compte selon la réaction suivante :

$$NO_3^- \rightsquigarrow NO_3^{\bullet} + e^-$$ Réaction II.8. 35

Une deuxième voie de formation de ce radical est celle de la réaction du radical hydroxyle $HO^{\bullet}$ avec les molécules HNO_3 non dissociées selon la réaction suivante :

$$HO^{\bullet} + HNO_3 \xrightarrow{k_{8.36} = 1,4 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}} NO_3^{\bullet} + H_2O$$ Réaction II.8. 36[125]

Une troisième voie de formation suggère la réaction de l'ion NO_3^- avec le trou positif $H_2O^{\bullet+}$ issu de la radiolyse de l'eau, mais cette réaction restait une hypothèse non confirmée.

$$H_2O^{\bullet+} + NO_3^- \longrightarrow H_2O + NO_3^{\bullet}$$ Réaction II.8. 37[125]

La réaction II.8. 36 fût vérifiée par Katsumura *et al.* lors de l'irradiation de solution d'acide nitrique à 3 mol L^{-1} et de nitrate de sodium à 6 mol L^{-1} en présence et absence d'éthanol (capteur du radical hydroxyle). Les cinétiques qu'ils ont observées dans les solutions d'acide nitrique en absence d'éthanol montrent clairement qu'une formation lente du radical $NO_3^{\bullet}$ à 640 nm a lieu après une croissance rapide issue de la formation de ce radical par effet direct. Alors qu'en présence d'éthanol, seule la formation rapide est observée. D'autre part, les solutions de nitrate de sodium en présence et absence d'éthanol affichent une cinétique identique, ce qui met en évidence la sélectivité des radicaux hydroxyle qui ne réagissent qu'en présence de molécules non dissociées d'acide nitrique.

La radiolyse pulsée picoseconde est un moyen très efficace pour vérifier si la voie de formation de $NO_3^{\bullet}$ par $H_2O^{\bullet+}$ existe ou non. En effet, la durée de vie de $H_2O^{\bullet+}$ est très courte dans l'eau pure (< 100 fs) et donc, une information sur la quantité de $NO_3^{\bullet}$ formé à l'échelle picoseconde nous renseignerait mieux sur ses voies de formation que des mesures à l'échelle nano- ou microseconde. Mais, aucune expérience de radiolyse pulsée picoseconde n'a été entreprise avant cette thèse.

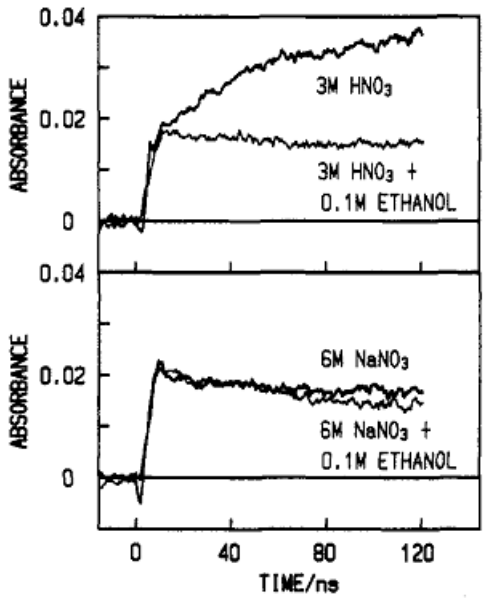


Figure II. 19 *Formation du radical $NO_3^{\bullet}$ à 640 nm au sein de solutions d'acide nitrique à 3 mol L^{-1} et de nitrate de sodium à 6 mol L^{-1} en présence et absence d'éthanol par radiolyse pulsée nanoseconde, la durée d'une pulsation étant de 10 ns.*[126]

II.8.4.3. Spectre d'absorption du radical nitrate

Le radical nitrate $NO_3^{\bullet}$ absorbe dans le visible. Son spectre d'absorption présente 3 pics dont le plus marqué est à 640 nm (**figure II. 20**). Néanmoins, la valeur du coefficient d'absorption molaire à 640 nm n'est pas bien établie. En 1991, Katsumura *et al.* ont publié que la valeur de ce coefficient d'absorption molaire à 640 nm était égale à $\varepsilon_{640nm} = 1300 \pm 100$ L mol^{-1} cm^{-1},[125] alors que Herman *et al.* ont donné, à la suite de leurs études photolytiques au sein de solutions de $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$, une valeur de $\varepsilon_{640nm} = 527 \pm 105$ L mol^{-1} cm^{-1}.[127] En 1993, deux autres groupes ont publié des valeurs du coefficient d'absorption molaire à 630 et 635 nm égales à $\varepsilon_{630nm} = 1350$ L mol^{-1} cm^{-1} et $\varepsilon_{635nm} = 1250 \pm 100$ L mol^{-1} cm^{-1}, respectivement.[128,129] Ces valeurs sont en accord avec la valeur trouvée par Katsumura *et al*.

Le spectre d'absorption enregistré est attribué uniquement au radical $NO_3^{\bullet}$.[128] En effet, l'espèce $NO_3^{2-\bullet}$ absorbe dans l'ultra-violet avec un maximum situé à 250 nm alors que l'espèce radicalaire $H_2NO_3^{\bullet}$ issue de la réaction II.8. 3 ne contribue pas à l'absorption à 640 nm.

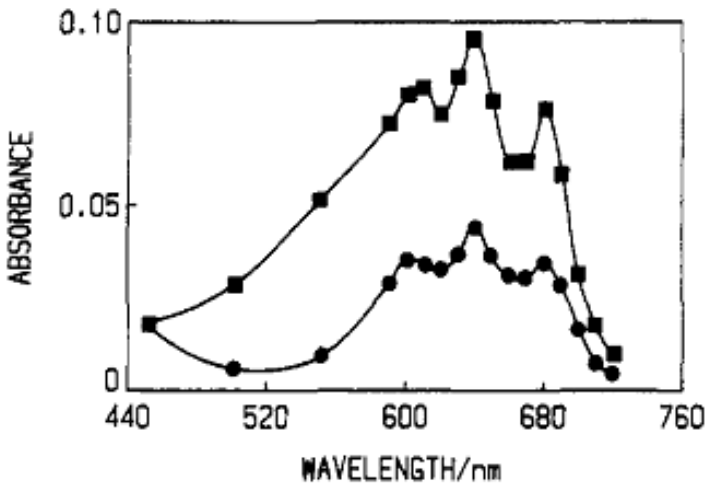


Figure II. 20 *Spectre d'absorption du radical $NO_3^{\bullet}$ dans l'acide nitrique à 6 mol L^{-1} (■) et dans le nitrate de sodium à 6 mol L^{-1} (●), 100 ns après le passage du faisceau d'électrons.*[125]

Cette signature optique peut être mise à profit lors des expériences de la radiolyse à l'échelle de la picoseconde afin d'obtenir des informations sur les mécanismes de formation du radical $NO_3^{\bullet}$.

II.9. Réactivité de l'électron solvaté

L'observation résolue en temps de l'électron solvaté en 1962[45] a permis aux chercheurs de déterminer les constantes de vitesses ainsi que d'établir les mécanismes réactionnels des réactions de cette espèce transitoire avec de très nombreux solutés.[50] La majorité de ces constantes de vitesses fut déterminée par mesure directe de l'absorption transitoire de l'électron solvaté.[130]

Dans le cas des réactions bimoléculaires, le transfert d'électron comporte deux étapes :

- approche diffusive des réactants ;
- réaction proprement dite du transfert d'électron.

Lorsque la constante de vitesse du transfert d'électron est plus faible que la constante de vitesse de diffusion, la cinétique réactionnelle est contrôlée par activation thermique. Dans ce cas, les paramètres thermodynamiques de la réaction peuvent être obtenus, en particulier en faisant varier la température.

Dans certains cas, lorsque la réaction est au contraire plus rapide que la diffusion, on ne peut pas tirer d'informations sur la réactivité. Cette situation se produit souvent pour les réactions

de e_s^-, car la plupart de ses réactions sont limitées par la diffusion. Par exemple, dans l'eau, c'est souvent le cas des réactions de l'électron hydraté :

$$e^-_{hyd} + Ag^+_{aq} \xrightarrow{k_{9.1} = 4{,}8 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} Ag^0_{aq}$$ Réaction II.9. 1[131]

Dans ce cas, il existe un moyen pour obtenir l'information sur la constante de vitesse du transfert d'électron.

Les conditions requises afin d'obtenir cette information sont :

- la présence d'une concentration importante dans l'un des deux réactants ;
- que le solvant soit visqueux.

Sous ces conditions, le déclin de l'électron solvaté présente une déviation du déclin mono-exponentiel qui peut durer pendant quelques centaines de picosecondes. Ce phénomène qui témoigne d'un transfert d'électron à distance est appelé « Effet Transitoire » et est observé à l'échelle de la picoseconde quand une partie importante des réactants se trouvent à des distances appréciables de e_s^-.

Plusieurs groupes de photochimistes ont observé l'extinction de fluorescence au sein des réactions de transfert d'électron en solution par la technique de comptage de photon résolu en temps. Les conditions expérimentales consistaient à ce que la réaction soit à température ambiante et que l'un des deux réactants (donneur ou accepteur d'électron) soit à l'état excité.[132-134]

En 1975, plusieurs groupes ont suggéré qu'en milieu à très faible température, l'électron solvaté pouvait réagir à des distances supérieures à celles du contact. En d'autres termes, la réaction pouvait avoir lieu *via* l'effet tunnel,[135,136] lorsque la diffusion des réactants est suffisamment lente. Ceci a pour conséquence une déviation importante du déclin mono-exponentiel dans les premières phases de la réaction.[137]

Pour observer la réactivité de l'électron solvaté, c'est-à-dire pour extraire des informations sur la vitesse de la réaction du transfert d'électron, le choix du solvant est primordial. Nous avons donc choisi de faire cette étude sur la réactivité de l'électron solvaté à température ambiante dans un milieu visqueux où la diffusion est lente. L'éthylène glycol est un bon candidat pour ce choix.

II.9.1 Ethylène Glycol

L'éthylène glycol (EG) est un liquide hygroscopique, incolore, transparent et visqueux, présentant les propriétés physico-chimiques suivantes :

- Formule moléculaire brute : $C_2H_6O_2$;
- Masse moléculaire : M = 62,07 g mol^{-1} ;
- Densité : 1,1135 g ml^{-1} à température ambiante ;
- Point de fusion : - 13 °C ;
- Point d'ébullition : 197,6 °C ;
- Viscosité : $\eta_{25°C}$ = 16,1 mPa.s ;
- Constante diélectrique : ε_r = 41,4.

A cause de la viscosité,de l'éthylène glycol, les valeurs des coefficients de diffusion des réactants présents dans le milieu sont très faibles. De plus, la constante diélectrique de ce solvant est plus petite que celle de l'eau, ce qui rend les attractions électrostatiques entre les charges plus fortes tout en permettant une solubilité importante des capteurs de e_s^-.

La radiolyse de l'éthylène glycol aboutit à la production d'électrons qui se solvatent en fonction du temps. Dans l'éthylène glycol, la solvatation peut être suivie par détection de l'absorption transitoire de l'électron solvaté. En effet, dans l'éthylène glycol, l'électron solvaté présente un large spectre d'absorption centré à 575 nm.[138] Durant la solvatation de l'électron, le spectre d'absorption de cette espèce se déplace vers le bleu, déplacement accompagné d'un rétrécissement jusqu'à ce qu'il se stabilise 50 picosecondes après le passage du rayonnement ionisant.[139]

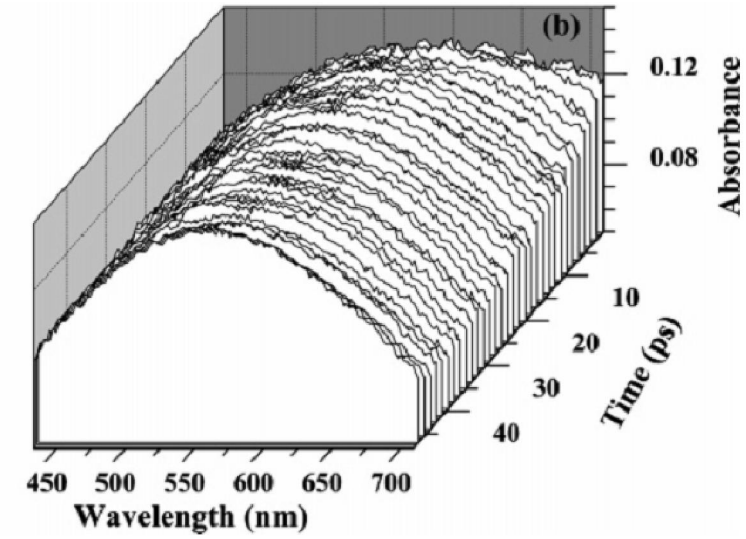


Figure II. *21* *Evolution temporelle du spectre d'absorption de l'électron solvaté dans l'éthylène glycol, après la photoionisation de ce dernier à 263 nm.*[139]

La première étude de réactions de transfert d'électron par radiolyse pulsée picoseconde à température ambiante dans l'éthylène glycol fut réalisée par Schmidhammer *et al.* en 2010 au sein de solutions concentrées en cations métaliques (Cu^{2+}, Pb^{2+} et Ni^{2+}).[140] Les résultats ont montré qu'une réaction de transfert d'électron entre l'électron solvaté et le cation métallique peut se produire à une distance allant jusqu'à 10 Å (**figure II. 22**).

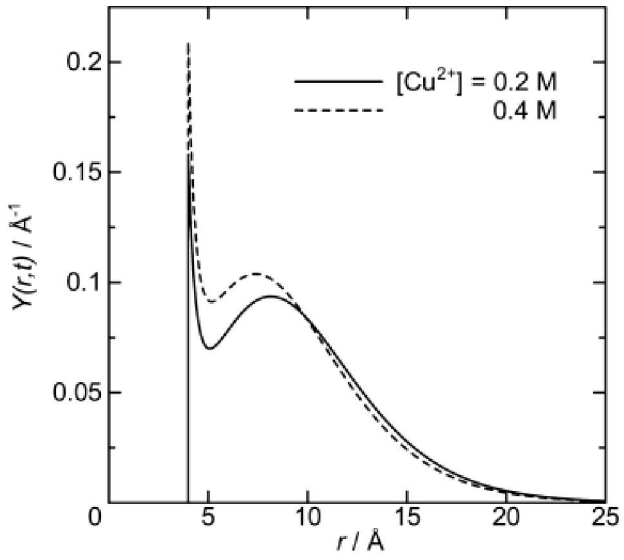


Figure II. 22 *Distribution de la distance de réaction de réduction du cuivre II par l'électron solvaté dans l'éthylène glycol. Deux concentrations différentes ont été utilisées (0,2 et 0,4 mol L^{-1}) afin de montrer l'effet de la concentration sur la distance de la réaction.*[140]

L'un des problèmes rencontrés lors de cette étude a été la complexation des cations métalliques. En effet, pour comprendre la réactivité de e^-_s, il est important de connaître la nature exacte de l'accepteur d'électron. Il est connu que dans l'éthylène glycol (EG), les cations métalliques se trouvent en équilibre avec des formes associées avec les contre-ions, et cela rend l'analyse des données plus difficile. Le choix de capteurs moléculaires non chargés permet de surmonter cette difficulté. Nous avons donc mené une étude sur la cinétique de réduction de plusieurs molécules organiques neutres par l'électron solvaté dans EG. A partir des mesures du déclin de l'électron solvaté, nous avons déduit la dynamique de la réaction à l'échelle picoseconde.

II.10. Conclusions

Les évènements primaires ayant lieu à la suite de l'interaction du rayonnement ionisant avec la matière sont pour leur majorité des évènements qui ont lieu dans un espace de temps très court. Afin de les étudier et de les comprendre, la radiolyse pulsée, donnant accès à des échelles de temps ultra-courtes, s'est imposée comme outil fondamental dans les études de la chimie sous rayonnement, notamment au niveau de :

- La compréhension du comportement de différents solvants vis-à-vis de leurs interactions avec les rayonnements ionisants ;
- La nature et les propriétés physico-chimiques des espèces radicalaires et moléculaires formées dotées, généralement, de courtes durées de vie ;
- Les mécanismes de formation des espèces radicalaires et moléculaires ainsi que leurs mécanismes réactionnels ;
- La détermination des constantes de vitesses absolues des différentes réactions.

Le résumé bibliographique présenté dans ce chapitre regroupe les différents résultats obtenus par différents groupes de recherches utilisant pour la majorité les méthodes de photolyse, radiolyse stationnaire ou radiolyse pulsée nanoseconde. Les différents modèles proposés par ces groupes doivent encore être vérifiés et validés aux échelles de temps inférieurs à la nanoseconde (picoseconde et femtoseconde) afin d'acquérir une compréhension complète des différents phénomènes ainsi que de compléter les modèles de simulations proposés.

L'accélérateur d'électrons picoseconde « ELYSE » du Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay (LCP), seul accélérateur d'électrons picoseconde en Europe dédié à la radiolyse, est un outil puissant et performant permettant l'étude des réactions chimiques ultrarapides. Au courant de ma thèse, j'ai utilisé cet accélérateur et ses systèmes de détection dans le but d'étudier plusieurs thématiques de recherches à la picoseconde. Les thématiques que j'ai étudiées sont présentées par des cercles sur la figure suivante :

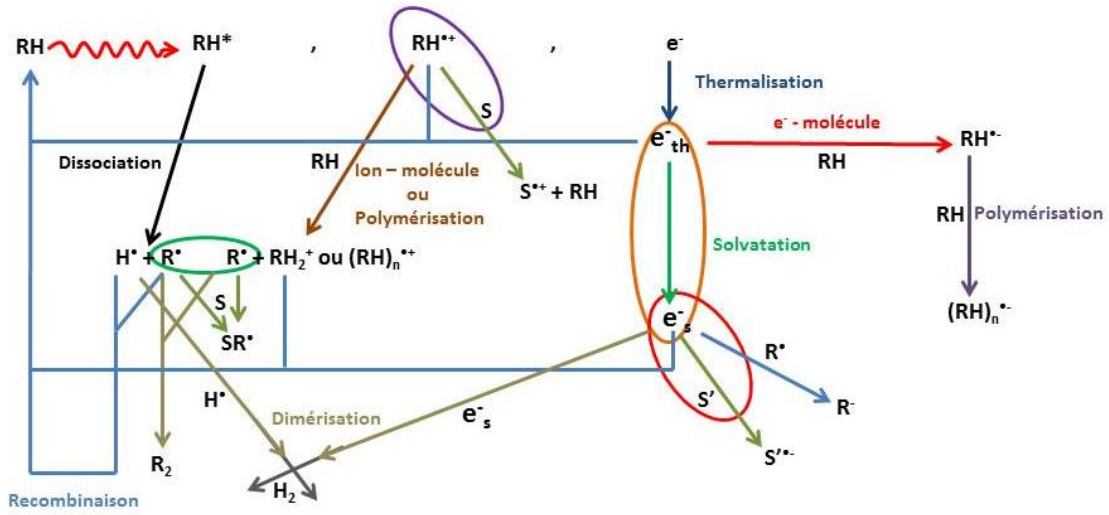


Figure II. 23 *Schéma résumant les processus chimiques déclenchés par l'absorption d'un rayonnement ionisant par un solvant noté RH. Les cercles désignent les processus étudiés au courant de cette thèse.*

Les différents résultats obtenus sont présentés dans les chapitres suivants. Ces résultats concernent :

- La détermination du rendement radiolytique du radical hydroxyle $HO^{\bullet}$ en fonction du temps à l'échelle de la picoseconde (cercle vert) ;
- Etude de l'effet direct du rayonnement ionisant sur les solutions aqueuses concentrées ainsi que la vérification de la réaction de transfert d'électron ultrarapide entre le soluté et le trou positif $H_2O^{\bullet+}$ issu de la radiolyse primaire de l'eau (cercle violet) ;
- Etude à température ambiante de la réaction de transfert d'électron entre un électron solvaté (donneur d'électron) et un soluté organique (accepteur d'électron) en milieu visqueux (cercle rouge) ;
- Etude à température ambiante de la solvatation de l'électron dans l'éthylène glycol et dans le propan-2-ol (cercle orange).

Mais avant tout, dans un premier chapitre, je vais décrire l'accélérateur d'électrons, son fonctionnement et les systèmes de détection que j'ai utilisés pour obtenir les résultats expérimentaux.

Références

1. Hatano, Y.; Mozumder, A. Introduction. In *Charged Particle and Photon Interactions with Matter;* Eds.; CRC Press: 2003, 1-8.
2. Larry, T. Ionization and Secondary Electron Production by Fast Charged Particles. In *Charged Particle and Photon Interactions with Matter;* Mozumder, A.; Hatano, Y.; Eds.; CRC Press: 2003, 31-74.
3. Fahrner, W. R. Chapter 9 an Overview of Radiation-Matter Interactions. In *Instabilities in Silicon Devices;* Gérard, B.; André, V.; Eds.; North-Holland: 1999, 553-637.
4. Laverne, J. A.; Mozumder, A. Penetration of Low-Energy Electrons in Water. *Radiat Res,* **1983**, 96(2), 219-234.
5. BUXTON, G. V. An Overview of the Radiation Chemistry of Liquids. In *Radiation Chemistry: From Basics to Applications in Material and Life Sciences;* Spotheim-Maurizot, M.; Mostafavi, M.; Douki, T.; Belloni, J.; Eds.; EDP SCIENCES: 2008, 3-16.
6. Nesic, S.; Postlethwaite, J.; Olsen, S. An Electrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solutions. *Corrosion,* **1996**, 52(4), 280-294.
7. Belloni, J.; Marignier, J. L. Electron-Solvent Interaction: Attachment Solvation Competition. *Int. J. Radiat. Appl. Instrum., Part C., Radiat. Phys. Chem.,* **1989**, 34(1), 157-171.
8. Gauduel, Y.; Pommeret, S.; Migus, A.; Antonetti, A. Femtosecond Dynamics of Geminate Pair Recombination in Pure Liquid Water. *J. Phys. Chem.,* **1989**, 93(10), 3880-3882.
9. Gauduel, Y.; Pommeret, S.; Yamada, N.; Migus, A.; Antonetti, A. Femtosecond Attachment of Excess Electron to the Water Pool of Aerosol Ot Reversed Micelles. *J. Am. Chem. Soc.,* **1989**, 111(13), 4974-4980.
10. Pommeret, S.; Antonetti, A.; Gauduel, Y. Electron Hydration in Pure Liquid Water. Existence of Two Nonequilibrium Configurations in the near-Infrared Region. *J. Am. Chem. Soc.,* **1991**, 113(24), 9105-9111.
11. Gauduel, Y.; Pommeret, S.; Antonetti, A. Early Formation of Electron-Radical Pairs in a Polar Protic Liquid: Evidence of Ultrafast Concerted Electron-Proton Transfers. *J. Phys. Chem.,* **1993**, 97(1), 134-142.
12. Lian, R.; Crowell, R. A.; Shkrob, I. A. Solvation and Thermalization of Electrons Generated by above-the-Gap (12.4 Ev) Two-Photon Ionization of Liquid H2O and D2O. *J. Phys. Chem. A,* **2005**, 109(8), 1510-1520.
13. Mozumder, A. Chapter 8 - Electron Thermalization and Related Phenomena. In *Fundamentals of Radiation Chemistry;* Eds.; Academic Press: San Diego, 1999, 247-284.
14. Wojcik, M.; Tachiya, M. Computer Simulation of Geminate Recombination in Non-Crystalline Polymer Solids. *Res Chem Intermed,* **2009**, 35(4), 531-541.
15. Schmidt, K. H. Conductivity and Geminate Ion Recombination in Irradiated Hydrocarbons: Model Calculations. *Chem. Phys. Lett.,* **1983**, 103(2), 129-132.
16. Freeman, G. R. Electron Thermalization Distances in Liquids and Dense Gases: Data for a New Theory of Multibody Interactions. *Radiat. Phys. Chem.,* **1997**, 49(1), 1-4.
17. Onsager, L. Initial Recombination of Ions. *Phys. Rev.,* **1938**, 54(8), 554-557.
18. Que, W.; Rowlands, J. A. X-Ray Photogeneration in Amorphous Selenium: Geminate Versus Columnar Recombination. *Phys. Rev. B,* **1995**, 51(16), 10500-10507.
19. Shkrob, I. A.; Sauer Jr, M. C.; Trifunac, A. D. Radiation Chemistry of Organic Liquids: Saturated Hydrocarbons. In *Studies in Physical and Theoretical Chemistry;* Charles, D. J.; Rao, B. S. M.; Eds.; Elsevier: 2001, 175-221.
20. O'Donnell James, H. Radiation Chemistry of Polymers. In *The Effects of Radiation on High-Technology Polymers;* Eds.; American Chemical Society: 1989, 1-13.
21. Sanguanmith, S.; Meesungnoen, J.; Muroya, Y.; Lin, M.; Katsumura, Y.; Jay-Gerin, J. P. On the Spur Lifetime and Its Temperature Dependence in the Low Linear Energy Transfer Radiolysis of Water. *Phys. Chem. Chem. Phys.,* **2012**, 14(48), 16731-16736.
22. Keene, J. P. The Absorption Spectrum and Some Reaction Constants of the Hydrated Electron. *Radiat Res,* **1964**, 22(1), 1-13.
23. Bielski, B. H. J.; Richter, H. W. A Study of the Superoxide Radical Chemistry by Stopped-Flow Radiolysis and Radiation Induced Oxygen Consumption. *J. Am. Chem. Soc.,* **1977**, 99(9), 3019-3023.
24. Bielski, B. H. J.; Cabelli, D. E.; Arudi, R. L.; Ross, A. B. Reactivity of HO2/O2- Radicals in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data,* **1985**, 14(4), 1041-1100.
25. De Waele, V.; Lampre, I.; Mostafavi, M. Time-Resolved Study on Nonhomogeneous Chemistry Induced by Ionizing Radiation with Low Linear Energy Transfer in Water and Polar Solvents at Room

Temperature. In *Charged Particle and Photon Interactions with Matter: Recent Advances; Applications, and Interfaces;* Hatano, Y.; Katsumura, Y.; Mozumder, A.; Eds.; CRC Press: Boca Raton, 2010, 289-324.

26. Ershov, B. G.; Gordeev, A. V. A Model for Radiolysis of Water and Aqueous Solutions of H2, H2O2 and O2. *Radiat. Phys. Chem.,* **2008**, 77(8), 928-935.
27. Giesel, F. Uber Radium Und Radioactive Stoffe. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.,* **1902**, 35, 3608-3611.
28. Giesel, F. Uber Den Emanationskörper Aus Pechblende. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.,* **1903**, 36, 342-347.
29. Le Caër, S. Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H2 Production under Ionizing Radiation. *Water,* **2011**, 3(1), 235-253.
30. Debierne, A. Recherches Sur Les Gaz Produits Par Les Substances Radioactives. Décomposition De L'eau. *Ann. Phys. (Paris),* **1914**, 2, 97-127.
31. Keene, J. P. Kinetics of Radiation-Induced Chemical Reactions. *Nature,* **1960**, 188(4753), 843-844.
32. Buxton, G. V. The Radiation Chemistry of Liquid Water: Principles and Applications. In *Charged Particle and Photon Interactions with Matter, Chemical, Physicochemical, and Biological Consequences with Applications;* Mozumder, A.; Hatano, Y.; Eds.; CRC Press: New York, 2003, 331-363.
33. Kaplan, I. G.; Miterev, A. M.; Sukhonosov, V. Y. Simulation of the Primary Stage of Liquid Water Radiolysis. *Int. J. Radiat. Appl. Instrum., Part C., Radiat. Phys. Chem.,* **1990**, 36(3), 493-498.
34. Faraggi, M.; Désalos, J. Effect of Positively Charged Ions on the "Molecular" Hydrogen Yield in the Radiolysis of Aqueous Solutions. *International Journal for Radiation Physics and Chemistry,* **1969**, 1(3), 335-344.
35. Nicolas, C.; Boutin, A.; Levy, B.; Borgis, D. Molecular Simulation of a Hydrated Electron at Different Thermodynamic State Points. *J. Chem. Phys.,* **2003**, 118(21), 9689-9696.
36. Mostafavi, M.; Lampre, I. The Solvated Electron: A Singular Chemical Species. In *Radiation Chemistry: From Basics to Applications in Material and Life Sciences;* Spotheim-Maurizot, M.; Mostafavi, M.; Douki, T.; Belloni, J.; Eds.; EDP SCIENCES: 2008, 35-52.
37. Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B. Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals (°OH/°O-) in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data,* **1988**, 17(2), 513-886.
38. Buxton, G. V.; Elliot, A. J. Temperature Dependence of the Rate Constant for the Reaction H + OH in Liquid Water up to 200 °C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.,* **1993**, 89(3), 485-488.
39. Balcerzyk, A. *Steady State and Picosecond Pulse Radiolysis Study of Highly Concentrated Aqueous Solutions.* Ph.D. Thesis, Université Paris-Sud 11, **2011**.
40. Crumière, F. *Etude De L'effet De Tel Lors De La Radiolyse De L'eau : Rendements Radiolytiques De L'hydrogène Moléculaire.* Ph.D. Thesis, Université de Nantes, **2012**.
41. Shinichi, Y.; Mitsumasa, T.; Gérard, B.; Yosuke, K. Radiation Chemistry of Liquid Water with Heavy Ions: Steady-State and Pulse Radiolysis Studies. In *Charged Particle and Photon Interactions with Matter: Recent Advances; Applications, and Interfaces;* Hatano, Y.; Katsumura, Y.; Mozumder, A.; Eds.; CRC Press: Boca Raton, 2010, 325-354.
42. Meesungnoen, J.; Jay-Gerin, J.-P. Radiation Chemistry of Liquid Water with Heavy Ions: Monte Carlo Simulation Studies. In *Charged Particle and Photon Interactions with Matter: Recent Advances; Applications, and Interfaces;* Hatano, Y.; Katsumura, Y.; Mozumder, A.; Eds.; CRC Press: Boca Raton, 2010, 355-400.
43. Uehara, S.; Nikjoo, H. Monte Carlo Simulation of Water Radiolysis for Low-Energy Charged Particles. *Journal of radiation research,* **2006**, 47(1), 69-81.
44. Atinault, E.; De Waele, V.; Fattahi, M.; LaVerne, J. A.; Pimblott, S. M.; Mostafavi, M. Aqueous Solution of Ucl62− in O2 Saturated Acidic Medium: An Efficient System to Scavenge All Primary Radicals in Spurs Produced by Irradiation. *J. Phys. Chem. A,* **2009**, 113(6), 949-951.
45. Hart, E. J.; Boag, J. W. Absorption Spectrum of the Hydrated Electron in Water and in Aqueous Solutions. *J. Am. Chem. Soc.,* **1962**, 84(21), 4090-4095.
46. Keene, J. P. Absorption Spectra in Irradiated Water and Some Solutions: Optical Absorptions in Irradiated Water. *Nature,* **1963**, 197(4862), 47-48.
47. Mostafavi, M. L'électron Solvaté, Un Bref Aperçu. In *Réactions Ultrarapides En Solution : Approches Expérimentales Et Théoriques;* Mostafavi, M.; Gustavsson, T.; Eds.; CNRS Editions: Paris, 2006, 337-355.
48. Mostafavi, M.; Lampre, I. An Overview of Solvated Electrons: Recent Advances. In *Recent Trends in Radiation Chemistry;* Wishart, J. F.; Rao, B. S. M.; Eds.; World Scientific: Singapore, 2010, 21-58.
49. Schwarz, H. A. Free Radicals Generated by Radiolysis of Aqueous Solutions. *Journal of Chemical Education,* **1981**, 58(2), 101.

50. Dorfman, L. M.; Jou, F. Y. Optical Absorption Spectrum of the Solvated Electron in Ethers and in Binary Liquid Systems. In *Electrons in Fluids;* Jortner, J.; Kestner, N. R.; Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, 1973, 447-459.
51. Torche, F.; El Omar, A. K.; Babilotte, P.; Sorgues, S.; Schmidhammer, U.; Marignier, J.-L.; Mostafavi, M.; Belloni, J. Picosecond Pulse Radiolysis of the Liquid Diethyl Carbonate. *J. Phys. Chem. A,* **2013**, 117(42), 10801-10810.
52. Bartels, D. M.; Takahashi, K.; Cline, J. A.; Marin, T. W.; Jonah, C. D. Pulse Radiolysis of Supercritical Water. 3. Spectrum and Thermodynamics of the Hydrated Electron. *J. Phys. Chem. A,* **2005**, 109(7), 1299-1307.
53. Lin, M.; Kumagai, Y.; Lampre, I.; Coudert, F.-X.; Muroya, Y.; Boutin, A.; Mostafavi, M.; Katsumura, Y. Temperature Effect on the Absorption Spectrum of the Hydrated Electron Paired with a Lithium Cation in Deuterated Water. *J. Phys. Chem. A,* **2007**, 111(18), 3548-3553.
54. Bonin, J.; Lampre, I.; Mostafavi, M. Absorption Spectrum of the Hydrated Electron Paired with Nonreactive Metal Cations. *Radiat. Phys. Chem.,* **2005**, 74(5), 288-296.
55. Jou, F.-Y.; Freeman, G. R. Shapes of Optical Spectra of Solvated Electrons. Effect of Pressure. *J. Phys. Chem.,* **1977**, 81(9), 909-915.
56. Hug, G. L. Optical Spectra of Nonmetallic Inorganic Transient Species in Aqueous Solution. *Natl. Stand. Ref. Data Ser. (U. S., Natl. Bur. Stand.),* **1981**, NSRDS-NBS 69, 52.
57. Hare, P. M.; Price, E. A.; Bartels, D. M. Hydrated Electron Extinction Coefficient Revisited. *J. Phys. Chem. A,* **2008**, 112(30), 6800-6802.
58. Torche, F. *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.* Ph.D. Thesis, Université Paris-Sud 11, **2012**.
59. Nielsen, S. O.; Michael, B. D.; Hart, E. J. Ultraviolet Absorption Spectra of Hydrated Electrons, Hydrogen, Hydroxyl, Deuterium, and Hydroxyl-D Radicals from Pulse Radiolysis of Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem.,* **1976**, 80(22), 2482-2488.
60. Wolff, R. K.; Bronskill, M. J.; Aldrich, J. E.; Hunt, J. W. Picosecond Pulse Radiolysis. Iv. Yield of the Solvated Electron at 30 Picoseconds. *J. Phys. Chem.,* **1973**, 77(11), 1350-1355.
61. Jonah, C. D.; Hart, E. J.; Matheson, M. S. Yields and Decay of the Hydrated Electron at Times Greater Than 200 Picoseconds. *J. Phys. Chem.,* **1973**, 77(15), 1838-1843.
62. Bartels, D. M.; Cook, A. R.; Mudaliar, M.; Jonah, C. D. Spur Decay of the Solvated Electron in Picosecond Radiolysis Measured with Time-Correlated Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A,* **2000**, 104(8), 1686-1691.
63. Muroya, Y.; Lin, M.; Wu, G.; Iijima, H.; Yoshii, K.; Ueda, T.; Kudo, H.; Katsumura, Y. A Re-Evaluation of the Initial Yield of the Hydrated Electron in the Picosecond Time Range. *Radiat. Phys. Chem.,* **2005**, 72(2-3), 169-172.
64. Janik, I.; Bartels, D. M.; Jonah, C. D. Hydroxyl Radical Self-Recombination Reaction and Absorption Spectrum in Water up to 350 °C. *J. Phys. Chem. A,* **2007**, 111(10), 1835-1843.
65. Woods, R. J.; Pikaev, A. K. Selected Topics in Radiation Chemistry. In *Applied Radiation Chemistry : Radiation Processing;* Woods, R. J.; Pikaev, A. K.; Eds.; Wiley: New York, 1994, 165-210.
66. Thomas, J. K.; Rabani, J.; Matheson, M. S.; Hart, E. J.; Gordon, S. Absorption Spectrum of the Hydroxyl Radical1. *J. Phys. Chem.,* **1966**, 70(7), 2409-2410.
67. Herrmann, H. Kinetics of Aqueous Phase Reactions Relevant for Atmospheric Chemistry. *Chem. Rev.,* **2003**, 103(12), 4691-4716.
68. Draganic, I.; Nenadovic, M. T.; Draganic, Z. D. Radiolysis of HCOOH + O2 at Ph 1.3-13 and the Yields of Primary Products In .Gamma. Radiolysis of Water. *J. Phys. Chem.,* **1969**, 73(8), 2564-2571.
69. Jay-Gerin, J.-P.; Ferradini, C. A New Estimate of the •OH Radical Yield at Early Times in the Radiolysis of Liquid Water. *Chem. Phys. Lett.,* **2000**, 317(3–5), 388-391.
70. Katsumura, Y. Radiation Chemistry of Concentrated Inorganic Aqueous Solutions. In *Radiation Chemistry: Present and Future Trends;* Jonah, C. D.; Rao, B. S. M.; Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2001, 163-174.
71. Jonah, C. D.; Miller, J. R. Yield and Decay of the Hydroxyl Radical from 200ps to 3ns. *J. Phys. Chem.,* **1977**, 81(21), 1974-1976.
72. Mićić, O.; Draganić, I. A Study of Some Free-Radical Reactions in Aqueous γ Radiolysis by Direct Measurements of Cu+ Intermediates During Irradiation. *J. Phys. Chem.,* **1966**, 70(7), 2212-2219.
73. Rothschild, W. G.; Allen, A. O. Studies in the Radiolysis of Ferrous Sulfate Solutions. Iii. Air-Free Solutions at Higher Ph. *Radiat Res,* **1958**, 8(2), 101-110.

74. Appleby, A.; Schwarz, H. A. Radical and Molecular Yields in Water Irradiated By .Gamma.-Rays and Heavy Ions. *J. Phys. Chem.,* **1969**, 73(6), 1937-1941.
75. Huerta Parajon, M.; Rajesh, P.; Mu, T.; Pimblott, S. M.; LaVerne, J. A. H Atom Yields in the Radiolysis of Water. *Radiat. Phys. Chem.,* **2008**, 77(10–12), 1203-1207.
76. Schwarz, H. A.; Dodson, R. W. Equilibrium between Hydroxyl Radicals and Thallium(II) and the Oxidation Potential of Hydroxyl(aq). *J. Phys. Chem.,* **1984**, 88(16), 3643-3647.
77. Jayson, G. G.; Parsons, B. J.; Swallow, A. J. Some Simple, Highly Reactive, Inorganic Chlorine Derivatives in Aqueous Solution. Their Formation Using Pulses of Radiation and Their Role in the Mechanism of the Fricke Dosimeter. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases,* **1973**, 69(0), 1597-1607.
78. Buxton, G. V.; Bydder, M.; Salmon, G. A. Reactivity of Chlorine Atoms in Aqueous Solution Part 1the Equilibrium Cl°+Cl-Cl2. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.,* **1998**, 94(5), 653-657.
79. Buxton, G. V.; Stuart, C. R. Re-Evaluation of the Thiocyanate Dosimeter for Pulse Radiolysis. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.,* **1995**, 91(2), 279-281.
80. Garrett, B. C.; Dixon, D. A.; Camaioni, D. M.; Chipman, D. M.; Johnson, M. A.; Jonah, C. D.; Kimmel, G. A.; Miller, J. H.; Rescigno, T. N.; Rossky, P. J.; et al. Role of Water in Electron-Initiated Processes and Radical Chemistry: Issues and Scientific Advances. *Chem. Rev.,* **2005**, 105(1), 355-390.
81. Balcerzyk, A.; LaVerne, J.; Mostafavi, M. Direct and Indirect Radiolytic Effects in Highly Concentrated Aqueous Solutions of Bromide. *The journal of physical chemistry. A,* **2011**, 115(17), 4326-4333.
82. Balcerzyk, A.; Schmidhammer, U.; El Omar, A. K.; Jeunesse, P.; Larbre, J.-P.; Mostafavi, M. Picosecond Pulse Radiolysis of Direct and Indirect Radiolytic Effects in Highly Concentrated Halide Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. A,* **2011**, 115(33), 9151-9159.
83. Woods, R. J.; Lesigne, B.; Gilles, L.; Ferradini, C.; Pucheault, J. Pulse Radiolysis of Aqueous Lithium Chloride Solutions. *J. Phys. Chem.,* **1975**, 79(24), 2700-2704.
84. Navaratnam, S.; Parsons, B. J.; Swallow, A. J. Some Reactions of the Dichloride Anion Radical. *Radiat. Phys. Chem.,* **1980**, 15(2–3), 159-161.
85. McElroy, W. J. A Laser Photolysis Study of the Reaction of Sulfate(1-) with Chloride and the Subsequent Decay of Chlorine(1-) in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem.,* **1990**, 94(6), 2435-2441.
86. Ferraudi, G. Magnetic Field Effects on the Rates of Chlorine Molecule(1-) and Bromine Molecule(1-) Reactions: The Dependence of the Rates of Radical Disproportionation and Oxidation of Manganese(Ii) Complexes on Field Intensity. *J. Phys. Chem.,* **1993**, 97(11), 2793-2797.
87. Malone, S. D.; Endicott, J. F. Photochemical Behavior of Cobalt Complexes Containing Macrocyclic (N4) Ligands. Oxidation-Reduction Chemistry of Dihalogen Radical Anions. *J. Phys. Chem.,* **1972**, 76(16), 2223-2229.
88. Thornton, A. T.; Laurence, G. S. Kinetics of Oxidation of Transition-Metal Ions by Halogen Radical Anions. Part Ii. The Oxidation of Cobalt(Ii) by Dichloride Ions Generated by Flash Photolysis. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions,* **1973**, 0(16), 1632-1636.
89. Henglein, A. Energetics of Reactions of O−Aq and of O−-Transfer Reactions between Radicals. *Radiat. Phys. Chem.,* **1980**, 15(2–3), 151-158.
90. Grossweiner, L. I.; Matheson, M. S. The Kinetics of the Dihalide Ions from the Flash Photolysis of Aqueous Alkali Halide Solutions. *J. Phys. Chem.,* **1957**, 61(8), 1089-1095.
91. Delbecq, C. J.; Hayes, W.; Yuster, P. H. Absorption Spectra of F2-, Cl2-, Br2-, and I2- in the Alkali Halides. *Phys. Rev.,* **1961**, 121(4), 1043-1050.
92. Anbar, M.; Thomas, J. K. Pulse Radiolysis Studies of Aqueous Sodium Chloride Solutions1. *J. Phys. Chem.,* **1964**, 68(12), 3829-3835.
93. Gilbert, C. W.; Ingalls, R. B.; Swallow, A. J. Pulse Irradiation of Aqueous Solutions Containing Ferrous and Chloride Ions: Reaction between Cl2- and HO2. *Radiation Physics and Chemistry (1977),* **1977**, 10(4), 221-225.
94. Nagarajan, V.; Fessenden, R. W. Flash Photolysis of Transient Radicals. 1. X2- with X = Cl, Br, I, and Scn. *J. Phys. Chem.,* **1985**, 89(11), 2330-2335.
95. Adams, D. J.; Barlow, S.; Buxton, G. V.; Malone, T. M.; Salmon, G. A. Evaluation of the Stability Constant of Cl2°− in Neutral Aqueous Solution. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.,* **1995**, 91(18), 3303-3305.
96. Poskrebyshev, G. A.; Huie, R. E.; Neta, P. The Rate and Equilibrium Constants for the Reaction No3• + Cl- <-> No3- + Cl• in Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. A,* **2003**, 107(12), 1964-1970.
97. Ershov, B. G.; Kelm, M.; Janata, E.; Gordeev, A. V.; Bohnert, E. Radiation-Chemical Effects in the near-Field of a Final Disposal Site: Role of Bromine on the Radiolytic Processes in Nacl-Solutions. *Radiochim Acta,* **2002**, 90(9-11_2002), 617-622.

98. Ershov, B. G.; Janata, E.; Kelm, M.; Gordeev, A. V. Formation and Absorption Spectra of X3-Ions Upon the Radiation-Chemical Oxidation of Cl-in the Presence of Br-(Cl, Br = X) in Aqueous Solution. *Mendeleev Communications,* **2002**, 12(2), 55-57.
99. Wang, T. X.; Kelley, M. D.; Cooper, J. N.; Beckwith, R. C.; Margerum, D. W. Equilibrium, Kinetic, and Uv-Spectral Characteristics of Aqueous Bromine Chloride, Bromine, and Chlorine Species. *Inorganic Chemistry,* **1994**, 33(25), 5872-5878.
100. Rafi, A.; Sutton, H. C. Radiolysis of Aerated Solutions of Potassium Bromide. *Trans. Faraday Soc.,* **1965**, 61(0), 877-890.
101. Matheson, M. S.; Mulac, W. A.; Weeks, J. L.; Rabani, J. The Pulse Radiolysis of Deaerated Aqueous Bromide Solutions1. *J. Phys. Chem.,* **1966**, 70(7), 2092-2099.
102. Farhataziz. Cobalt-60 Γradiolysis of Solutions of Potassium Bromide in 0.8n Sulfuric Acid. *J. Phys. Chem.,* **1967**, 71(3), 598-602.
103. Zehavi, D.; Rabani, J. Oxidation of Aqueous Bromide Ions by Hydroxyl Radicals. Pulse Radiolytic Investigation. *J. Phys. Chem.,* **1972**, 76(3), 312-319.
104. Behar, D. Pulse Radiolysis Studies on Br- in Aqueous Solution. Mechanism of Br2- Formation. *J. Phys. Chem.,* **1972**, 76(13), 1815-1818.
105. Treinin, A.; Hayon, E. Charge Transfer Spectra of Halogen Atoms in Water. Correlation of the Electronic Transition Energies of Iodine, Bromine, Chlorine, Hydroxyl, and Hydrogen Radicals with Their Electron Affinities. *J. Am. Chem. Soc.,* **1975**, 97(7), 1716-1721.
106. Mamou, A.; Rabani, J.; Behar, D. On the Oxidation of Aqueous Br- by Oh Radicals, Studied by Pulse Radiolysis. *J. Phys. Chem.,* **1977**, 81(15), 1447-1448.
107. D'Angelantonio, M.; Venturi, M.; Mulazzani, Q. G. A Re-Examination of the Decay Kinetics of Pulse Radiolytically Generated Br-2 Radicals in Aqueous Solution. *Int. J. Radiat. Appl. Instrum., Part C., Radiat. Phys. Chem.,* **1988**, 32(3), 319-324.
108. Mirdamadi-Esfahani, M.; Lampre, I.; Marignier, J.-L.; de Waele, V.; Mostafavi, M. Radiolytic Formation of Tribromine Ion Br3− in Aqueous Solutions, a System for Steady-State Dosimetry. *Radiat. Phys. Chem.,* **2009**, 78(2), 106-111.
109. Lampre, I.; Marignier, J.-L.; Mirdamadi-Esfahani, M.; Pernot, P.; Archirel, P.; Mostafavi, M. Oxidation of Bromide Ions by Hydroxyl Radicals: Spectral Characterization of the Intermediate BrOH•–. *J. Phys. Chem. A,* **2013**, 117(5), 877-887.
110. Lind, J.; Shen, X.; Eriksen, T. E.; Merenyi, G.; Eberson, L. One-Electron Reduction of N-Bromosuccinimide. Rapid Expulsion of a Bromine Atom. *J. Am. Chem. Soc.,* **1991**, 113(12), 4629-4633.
111. Kläning, U. K.; Wolff, T. Laser Flash Photolysis of Hcio, Cio−, Hbro, and Bro− in Aqueous Solution. Reactions of Cl- and Br-Atoms. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie,* **1985**, 89(3), 243-245.
112. Marov, I.; Symons, M. C. R. Unstable Intermediates. Part Lxxxii. Electron Spin Resonance Spectra of the Species Br2-, I2-, BrOH-, and IOH- in [Gamma]-Irradiated Frozen Aqueous Solutions of Alkali-Metal Halides. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical,* **1971**, 0(0), 201-204.
113. Merenyi, G.; Lind, J. Reaction Mechanism of Hydrogen Abstraction by the Bromine Atom in Water. *J. Am. Chem. Soc.,* **1994**, 116(17), 7872-7876.
114. Sutton, H. C.; Adams, G. E.; Boag, J. W.; Michael, B. D. Radical Yields and Kinetics in the Pulse Radiolysis of Potassium Bromide Solutions. In *Pulse Radiolysis;* Ebert, M.; Keene, J. P.; Swallow, A.; Eds.; Academic Press: Manchester, England, 1965, 61-81.
115. Neta, P.; Robert, E. H.; Alberta, B. R. Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data,* **1988**, 17(3), 1027-1284.
116. Nadezhdin, A.; Dunford, H. B. Horseradish Peroxidase. Xxxiv. Oxidation of Compound Ii to I by Periodate and Inorganic Anion Radicals. *Canadian Journal of Biochemistry,* **1979**, 57(8), 1080-1083.
117. Woodruff, W. H.; Margerum, D. W. Thermochemical Parameters of Aqueous Halogen Radicals. *Inorganic Chemistry,* **1973**, 12(4), 962-964.
118. Frank, A. J.; Grätzel, M.; Henglein, A.; Janata, E. Kinetics of the Heterogeneous Electron Transfer Reaction of Triplet Pyrene in Micelles to Br2− Radicals in Aqueous Solution. *International Journal of Chemical Kinetics,* **1976**, 8(6), 817-824.
119. Surdhar, P.; Armstrong, D. A. Redox Potentials of Some Sulfur-Containing Radicals. *J. Phys. Chem.,* **1986**, 90(22), 5915-5917.
120. Devonshire, R.; Weiss, J. J. Nature of the Transient Species in the Photochemistry of Negative Ions in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem.,* **1968**, 72(11), 3815-3820.

121. Ershov, B. G.; Gordeev, A. V.; Janata, E.; Kelm, M. Radiation-Chemical Oxidation of Bromide Ions and Formation of Tribromide Ions in Weakly Acidic Aqueous Solutions. *Mendeleev Communications,* **2001**, 11(4), 149-150.
122. Balcerzyk, A.; LaVerne, J.; Mostafavi, M. Direct and Indirect Radiolytic Effects in Highly Concentrated Aqueous Solutions of Bromide. *J. Phys. Chem. A,* **2011**, 115(17), 4326-4333.
123. Polevoi, P.; Ross, A. B. Bibliographies on Radiation Chemistry: X. Radiolysis of Concentrated Inorganic Acids. *Int. J. Radiat. Appl. Instrum., Part C., Radiat. Phys. Chem.,* **1987**, 29(2), 161-174.
124. Wolff, R. K.; Bronskill, M. J.; Hunt, J. W. Picosecond Pulse Radiolysis Studies. Ii. Reactions of Electrons with Concentrated Scavengers. *J. Chem. Phys.,* **1970**, 53(11), 4211-4215.
125. Katsumura, Y.; Jiang, P. Y.; Nagaishi, R.; Oishi, T.; Ishigure, K.; Yoshida, Y. Pulse Radiolysis Study of Aqueous Nitric Acid Solutions: Formation Mechanism, Yield, and Reactivity of No3 Radical. *J. Phys. Chem.,* **1991**, 95(11), 4435-4439.
126. Katsumura, Y. Application of Radiation Chemistry to Nuclear Technology. In *Charged Particle and Photon Interactions with Matter, Chemical, Physicochemical, and Biological Consequences with Applications;* Mozumder, A.; Hatano, Y.; Eds.; CRC Press: New York, 2003, 697-728.
127. Herrmann, H.; Exner, M.; Zellner, R. The Absorption Spectrum of the Nitrate (NO3) Radical in Aqueous Solution. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie,* **1991**, 95(5), 598-604.
128. Loegager, T.; Sehested, K. Formation and Decay of Peroxynitrous Acid: A Pulse Radiolysis Study. *J. Phys. Chem.,* **1993**, 97(25), 6664-6669.
129. Del Giacco, T.; Baciocchi, E.; Steenken, S. One-Electron Oxidation of Alkylbenzenes in Acetonitrile by Photochemically Produced Nitrate Radical: Evidence for an Inner-Sphere Mechanism. *J. Phys. Chem.,* **1993**, 97(21), 5451-5456.
130. Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B. *J. Phys. Chem. Ref. Data,* **1988**, 17, 513.
131. Janata, E.; Henglein, A.; Ershov, B. G. First Clusters of Ag+ Ion Reduction in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem.,* **1994**, 98(42), 10888-10890.
132. Song, L.; Dorfman, R. C.; Swallen, S. F.; Fayer, M. D. Influence of Diffusion on Photoinduced Electron Transfer. *J. Phys. Chem.,* **1991**, 95(9), 3454-3457.
133. Song, L.; Swallen, S. F.; Dorfman, R. C.; Weidemaier, K.; Fayer, M. D. Photoinduced Electron Transfer and Geminate Recombination in Solution. *J. Phys. Chem.,* **1993**, 97(7), 1374-1382.
134. Iwai, S.; Murata, S.; Tachiya, M. Ultrafast Fluorescence Quenching by Electron Transfer and Fluorescence from the Second Excited State of a Charge Transfer Complex as Studied by Femtosecond up-Conversion Spectroscopy. *J. Chem. Phys.,* **1998**, 109(14), 5963-5970.
135. Dainton, F. S.; Pilling, M. J.; Rice, S. A. Theoretical Model of Electron Scavenging in Irradiated Glassy Media Based on a Tunnelling Mechanism. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics,* **1975**, 71(0), 1311-1321.
136. Pilling, M. J.; Rice, S. A. Theoretical Model for Diffusion Controlled Reactions of Solvated Electrons, Incorporating a Tunnelling Mechanism. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics,* **1975**, 71(0), 1563-1571.
137. Ushiyama, H.; Takatsuka, K. Very Fast Tunneling in the Early Stage of Reaction Dynamics. *J. Phys. Chem. A,* **2005**, 109(51), 11807-11814.
138. Lin, M.; Mostafavi, M.; Muroya, Y.; Han, Z.; Lampre, I.; Katsumura, Y. Time-Dependent Radiolytic Yields of the Solvated Electrons in 1,2-Ethanediol, 1,2-Propanediol, and 1,3-Propanediol from Picosecond to Microsecond. *J. Phys. Chem. A,* **2006**, 110(40), 11404-11410.
139. Soroushian, B.; Lampre, I.; Bonin, J.; Pernot, P.; Pommeret, S.; Mostafavi, M. Solvation Dynamics of the Electron Produced by Two-Photon Ionization of Liquid Polyols. 1. Ethylene Glycol. *J. Phys. Chem. A,* **2006**, 110(5), 1705-1717.
140. Schmidhammer, U.; Pernot, P.; Waele, V. D.; Jeunesse, P.; Demarque, A.; Murata, S.; Mostafavi, M. Distance Dependence of the Reaction Rate for the Reduction of Metal Cations by Solvated Electrons: A Picosecond Pulse Radiolysis Study. *J. Phys. Chem. A,* **2010**, 114(45), 12042-12051.

Chapitre III : Méthodes Expérimentales

Table des matières

1. Introduction 76

2. L'accélérateur d'électrons nanoseconde « Febetron » 79

2.1. Technique d'absorption transitoire nanoseconde 80

2.1.1. Lampe au xénon 82

2.1.2. Cellule d'irradiation 82

2.1.3. Oscilloscope et ordinateur 83

2.2. Calcul de la dose 83

3. Plateforme ELYSE – Accélérateur d'électrons picoseconde 85

3.1. Le laser 87

3.2. L'accélérateur d'électrons picoseconde 89

3.2.1. Photocathode 91

3.2.2. Canon HF et booster 93

3.2.3. Ligne de transport des électrons 94

3.2.4. Technique pompe - sonde 95

3.2.4.1. Génération du supercontinuum 99

3.2.4.2. Fibres optiques et spectrophotomètre 100

3.2.4.3. Mesure des absorptions transitoires 101

3.2.4.4. Cellule d'irradiation 103

4. Conclusion 104

Références 106

III.1. Introduction

Depuis le premier article sur des effets chimiques des rayonnements ionisants publié par Pierre et Marie Curie, les chercheurs ont eu besoin d'instruments capables de délivrer ces rayonnements dans la matière de la façon la plus précise. En un premier temps, cette tâche a été effectuée grâce au développement des sources d'irradiation stationnaire telles que les sources de cobalt-60 et de césium-137, délivrant des rayons ionisants de type gamma « γ » et grâce à la construction de tubes à rayons-X.[1-3] Pourtant, ces dispositifs d'irradiation donnent peu d'informations sur :

- la nature des espèces transitoires créées lors de l'interaction du rayonnement ionisant avec le milieu étudié ;
- les constantes de vitesses de formation et de réactions des espèces radicalaires et moléculaires de courtes durées de vie en raison de l'impossibilité d'accéder aux échelles de temps correspondantes ;
- les mécanismes réactionnels des espèces formées dans la matière irradiée, qui ne peuvent être que spéculés ;
- par conséquent souvent aussi les rendements radiolytiques des espèces primaires formées et disparues dont la déterminaion dépend du mécanisme supposé.

A partir des années 1960, se sont développés des instruments permettant la génération d'impulsions d'électrons de grande énergie et de haute fréquence de répétition dans le but de former en un temps court une quantité détectable d'espèces transitoires et ainsi de pouvoir suivre leurs déclins en temps réel pendant leurs réactions, grâce à des systèmes spectrophotométriques rapides synchronisés. Ainsi, la radiolyse impulsionnelle est née et s'est montrée comme l'outil indispensable pour les études de l'évolution temporelle des espèces chimiques à courtes durée de vie. L'utilisation en 1962 de la radiolyse pulsée microseconde synchronisée avec la spectrophotométrie résolue en temps a permis la détection directe de l'électron solvaté dans l'eau.[4,5]

Après l'observation de l'électron hydraté et la détermination de son spectre d'absorption, les chercheurs ont pu étudier, par cette technique de radiolyse pulsée, les propriétés physico-chimiques et la réactivité de très nombreuses espèces transitoires formées dans le milieu irradié et participant aussi comme intermédiaires réactionnels de réactions chimiques. En conséquence, une grande quantité d'informations fut produite sur les espèces radicalaires et

moléculaires de courte durée de vie.[6,7] Cependant, la résolution temporelle des processus pouvant être observés dépend essentiellement de la durée d'impulsion d'électrons, la résolution de la méthode de détection devant être plus courte que l'impulsion.[8,9] Pour cela, les accélérateurs ont évolué vers des machines plus performantes délivrant des impulsions de plus en plus courtes et donc de plus en plus puissantes pour permettre un seuil détectable. Simultanément, les systèmes de détection ont également connu d'importants développements dans le but d'améliorer leur résolution ainsi que leur temps de réponse.

Les premiers accélérateurs d'électrons, vers 1960-70, étaient des machines électrostatiques d'impulsion microseconde , puis vint la construction d'accélérateurs d'électrons nanoseconde de types « Febetron » à émission de champ délivrant des impulsions uniques d'électrons de 3 à 50 ns.[8] Par la suite, des accélérateurs linéaires d'électrons de type Linac à impulsions répétitives d'environ 20 ps ont été adaptés à la radiolyse pulsée. Le terme Linac désigne un déplacement linéaire entre des séries de paires de plaques de plus en plus longues de particules chargées dont l'accélération est fournie par un champ électromagnétique alternatif appliqué aux plaques. La trajectoire linéaire lors du déplacement des particules, tels que les électrons, les protons, les ions…, évite la perte d'énergie cinétique des particules, qui est observée au contraire en cas de trajectoire circulaire (Synchrotron).[10] Puis dans les années 1990, une nouvelle conception d'accélérateur compact déclenché par impulsion laser picoseconde excitant une photocathode a permis la génération de faisceaux d'électrons picoseconde.[1]

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour accélérer les faisceaux de particules chargées. En effet, l'accélération des particules requiert l'application d'un champ électrique de type continu (potentiel électrostatique) ou oscillant en fonction du temps et de l'espace. Ce dernier type de champ électrique est produit par :

- onde radioélectrique (onde radio), qui est une onde électromagnétique, de fréquence inférieure à 300 GHz ;
- micro-onde, qui est une onde électromagnétique dont la fréquence est située entre 1 et 300 GHz ;
- rayonnement laser.

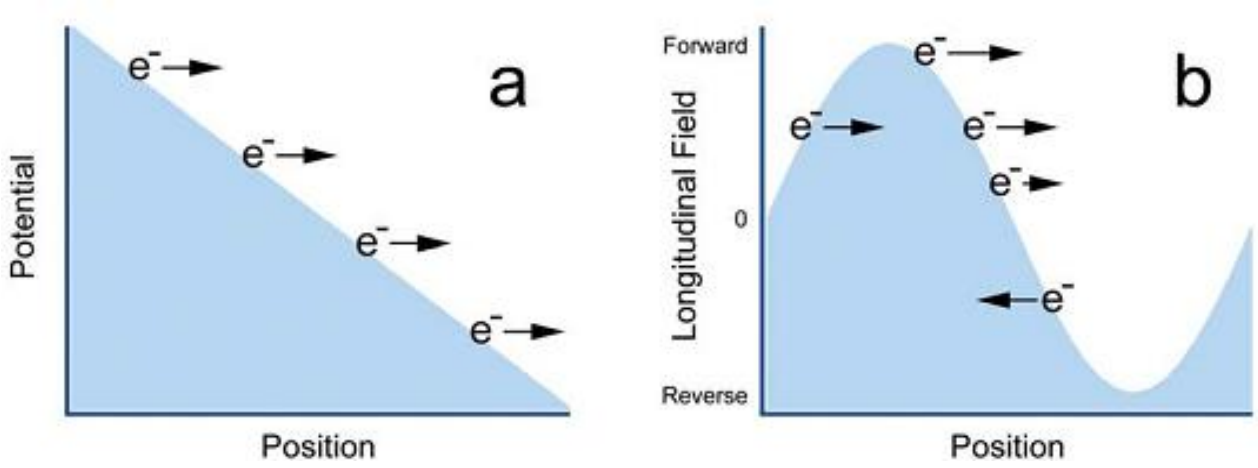


Figure III. 1 *Schémas descriptifs des champs électromagnétique électrostatique (a) et oscillant (b) utilisés dans l'accélération des électrons.*[1]

Il existe quatre types d'accélérateur couramment utilisés en radiolyse pulsée :

- Accélérateur Van de Graaff : il développe et maintient un champ électrostatique continu par transport de charge (généralement des électrons) sur une région de matériel non conducteur entre deux terminaux situés respectivement à potentiel zéro et à haut potentiel. L'énergie du faisceau d'électrons est égale à 2 – 5 MeV, la durée de l'impulsion est égale à 10 ns – 5 µs et la dose déposée, par impulsion, dans le milieu peut atteindre 4 kGy ;
- Febetron : basé sur un générateur d'impulsion de type Marx-Bank, où un haut potentiel (0,6 – 2,3 MV) est généré afin de charger parallèlement une série de condensateurs. La décharge des condensateurs se produit en série à travers un tube cathodique. Selon le nombre de condensateurs, l'énergie du faisceau d'électrons est égale à 0,6 – 2,3 MeV, la durée d'impulsion est de quelques nanosecondes et la dose déposée par impulsion peut atteindre 20 kGy ;
- Linac : il utilise un champ oscillant. La section accélératrice est constituée d'une série de cavités résonantes pour les micro-ondes et les ondes radioélectriques dont les fréquences les plus communes se situent entre 1 et 3 GHz. Au sein de ces machines, les particules chargées sont accélérées en fonction de leurs positions sur la fonction sinusoïdale des ondes employées (**figure III. 1**).
- Injecteurs de particules photo-déclenchées : Un métal, ou mieux un semi-conducteur, utilisé comme photocathode joue le rôle de générateur d'électrons. Une impulsion de laser ultraviolet est envoyée vers la photocathode pour générer un paquet d'électrons qui par la suite seront accélérés par application d'ondes radioélectriques. L'énergie du

faisceau d'électrons peut être très variable, de quelques MeV à quelques centaines de MeV, la durée d'impulsion est d'une centaine de fs à une dizaine de ps, et la dose déposée dans le milieu est de quelques Gy à quelques dizaines de Gy.[1-3]

De nos jours, des accélérateurs d'électrons de 200 femtosecondes sont en cours de développement (Université d'Osaka). Ces accélérateurs sont basés sur le concept spectroscopique de vitesse équivalente des électrons responsables des phénomènes étudiés et de la lumière d'analyse (ralentie par l'indice de réfraction du milieu) en compensant la distance traversée grâce à un angle imposé à l'impulsion d'électrons: le faisceau d'électrons et la sonde lumineuse peuvent ainsi coïncider en chaque point d'un petit volume dans la solution au cours de la progression du temps. L'énergie du faisceau d'électrons de l'accélérateur de l'université d'Osaka qui fonctionne sur ce principe est d'environ 30 MeV et la durée de l'impulsion est égale à ~200 fs.[11-13]

Tous les résultats qui seront présentés dans ce manuscrit ont été obtenus à partir des études réalisées sur les deux accélérateurs d'électrons du LCP, le Febetron (nanoseconde) et ELYSE (accélérateur de type photodéclenché picoseconde). Les caractéristiques de ces deux types d'accélérateurs seront détaillées dans les sections suivantes.

III.2. L'accélérateur d'électrons nanoseconde « Febetron »

Au cours de ce travail, nous avons utilisé l'accélérateur d'électrons nanoseconde « Febetron » pour certaines expériences dans le but de déterminer les constantes de vitesse de la réaction de l'électron solvaté dans l'éthylène glycol avec des capteurs organiques. En effet, le Laboratoire de Chimie Physique (LCP) d'Orsay dispose d'un Febetron 706 construit par la société « Field Emission Corporation », délivrant une impulsion d'électrons de 3 ns à mi-hauteur.

Le Febetron 706 est constitué de 30 condensateurs pouvant être chargés en parallèle avec une tension de 30 kV. Le cœur du Febetron contient le gaz SF_6 dont le rôle est d'éviter les perturbations électro-magnétiques. L'application d'une surtension sur le premier condensateur déclenche une décharge en série très rapide successivement de tous les condensateurs suivants. Cette décharge en cascade est communiquée à un tube à émission de champ sous vide où les charges émises seront concentrées sur des pointes situées à 1 mm d'une mince feuille de tungstène relié à la terre et constituant la fenêtre de sortie du faisceau d'électrons.

La différence de potentiels entre les pointes et la feuille de tungstène (potentiel zéro) est à l'origine de l'arrachement et de l'accélération des électrons traversant la fenêtre de sortie en face de laquelle se situent les échantillons à étudier. On peut faire varier la dose d'irradiation déposée par l'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon par l'interposition de diaphragmes entre la fenêtre de sortie des électrons et l'échantillon. Ces diaphragmes sont constitués de disques troués, dont le diamètre du trou varie entre 2 et 25 mm, et sont doublés d'une feuille en inox permettant la diffusion des électrons.[2,3,14]

Les principales caractéristiques technique du Febetron 706 sont les suivantes :

- Energie des électrons en sortie : 600 keV ;
- Intensité du courant (maximum) : 7000 A ;
- Durée d'impulsion à mi-hauteur : 3 ns
- Nombre d'électrons par impulsion : $n=\frac{\tau \times i}{e}=\frac{\left(3\times10^{-9}\ s\right)\times\left(7000\ A\right)}{\left(1,6\times10^{-19}\ J\right)}\approx10^{14}$ électrons ;
- Energie du faisceau : $E_e \times n_e = (600 \times 10^3 \times 1,6 \times 10^{-19}\ J) \times 10^{14} = 9,6\ J$;
- Dose par impulsion : 20 à 2000 Gy ;
- Temps minimum entre deux impulsions : ~120 s.[3,15,16]

III.2.1. Technique d'absorption transitoire nanoseconde

Lors de la radiolyse nanoseconde des différents échantillons, la détection des espèces transitoires est réalisée en utilisant la spectrophotométrie résolue en temps, c'est-à-dire une détection rapide basée sur l'enregistrement d'un courant photo-électrique produit dans un photomultiplicateur. En effet, le montage de détection couplé au Febetron 706 est constitué de l':

- Lampe au xénon (L) ;
- Monochromateur (M) ;
- Photomultiplicateur (P) ;
- Oscilloscope (D) ;
- Système de synchronisation (S) ;
- Ordinateur (O) ;
- Cellule d'irradiation (C).

La **figure III. 2** représente le montage de détection couplé au Febetron 706.[17]

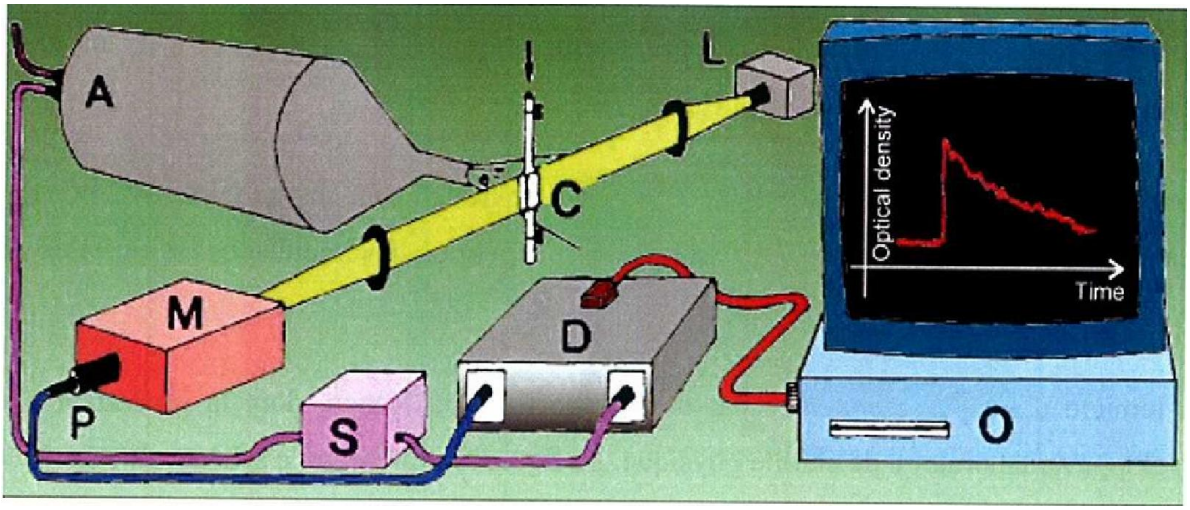


Figure III. 2 *Montage de détection résolue en temps couplé à l'accélérateur d'électron nanoseconde. Le montage est constitué d'une lampe au xénon (L), d'une cellule d'irradiation (C), d'un monochromateur (M), d'un photomultiplicateur (P), d'un système de synchronisation (S), d'un oscilloscope (D), et d'un ordinateur.*[17]

La lumière provenant de la lampe au xénon (L), focalisée à travers un miroir elliptique, est envoyée dans la cellule d'irradiation perpendiculairement au sens du déplacement du faisceau d'électrons. Afin de s'affranchir des variations de dose importantes d'une impulsion à l'autre, la lumière traversant la cellule d'irradiation est ensuite divisée en deux faisceaux par un miroir semi-réfléchissant (ou lame séparatrice, non présentée sur la **figure III. 2**) pour disposer d'une absorbance de référence à une longueur d'onde donnée et un temps donné, l'autre étant réservé à la mesure. Chacun des faisceaux de lumière obtenus est envoyé vers un monochromateur et un photomultiplicateur (MP1 et MP2) afin de suivre l'évolution temporelle de l'absorption transitoire à deux différentes longueurs d'onde. Chacun des deux monochromateurs, dont le domaine spectral est situé entre 270 et 1000 nm, est utilisé pour sélectionner une longueur d'onde d'intérêt à partir du faisceau de lumière (lumière blanche) constitué d'une large gamme de longueurs d'onde, alors que les photomultiplicateurs, dont le temps de réponse est de 1 ns, sont utilisés pour compter le nombre de photons présents dans le faisceau de lumière transmise à travers l'échantillon irradié et transformer le signal lumineux en un courant électrique proportionnel. A noter que ces appareils sont précédés de filtres optiques neutres dont le rôle est d'éviter la saturation par la lumière incidente et de filtres pour éliminer les longueurs d'onde harmoniques. Ensuite les deux signaux obtenus par MP1 et MP2 sont visualisés sur l'oscilloscope. Le système de synchronisation présent dans le montage est mis en place afin de démarrer l'analyse faite par l'oscilloscope brièvement avant

l'envoi du faisceau d'électrons. Finalement les signaux électriques obtenus par l'oscilloscope sont envoyés vers un ordinateur où ils seront convertis en signaux numériques. La variation en fonction du temps de l'intensité de la lumière entre l'intensité initiale (I_0) et l'intensité du signal (It), après le passage de la lumière d'analyse dans la cellule d'irradiation) est convertie en variation de l'absorbance et analysée.

III.2.1.1. Lampe au xénon

La source de lumière utilisée pour sonder les échantillons durant les irradiations est une lampe au xénon de puissance égale à 75 W, refroidie en permanence par une circulation d'eau. La lampe est synchronisée avec le déclenchement de l'impulsion d'électrons. En effet, juste avant la décharge des condensateurs, la lampe reçoit une surtension, et elle délivre un flash intense de lumière blanche et continue sur une durée de 100 µs. La lumière produite par cette lampe est focalisée, par une lentille, au centre de la cellule de mesure sur la zone où l'irradiation est homogène afin d'explorer les différents évènements élémentaires ayant lieu après le passage du rayonnement ionisant.[2,15]

III.2.1.2. Cellule d'irradiation

La cellule d'irradiation est une cellule transparente, faite en quartz, n'émettant pas de fluorescence suite à son irradiation et permettant la réalisation de mesures dans l'UV. En raison de la faible pénétration des électrons (voir chapitre II), l'épaisseur de la paroi d'entrée des électrons dans la cellule de mesure est égale à 0,2 mm. La lumière d'analyse est envoyée dans la cellule perpendiculairement au sens de déplacement des électrons sachant que le parcours optique de la cellule est égal à 1 cm. La cellule dispose d'une entrée couplée à un réservoir et d'une sortie permettant le renouvellement de la solution après chaque tir. La solution est d'abord placée dans le réservoir situé au-dessus de la cellule de mesure. Celui-ci est constitué de deux entrées et d'une sortie rendant possible le dégazage par l'azote des solutions étudiées afin d'éviter les réactions parasites avec l'oxygène (voir chapitre II). Lors du dégazage, les deux entrées du réservoir sont utilisées pour dégazer respectivement l'intérieur et la surface de la solution. Le montage de la cellule d'irradiation est représenté sur la **figure III. 3**.[18]

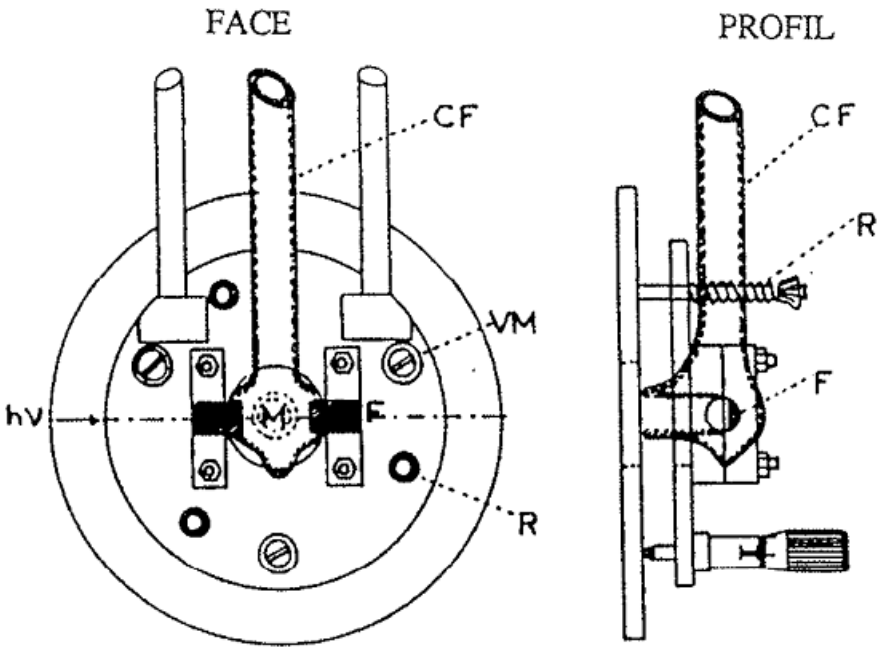


Figure III. 3 *Montage de la cellule d'irradiation utilisée dans les expériences de radiolyse pulsée nanoseconde. La figure montre la vue de face de la cellule ainsi que sa vue de profil. CF : Cellule Febetron, VM : Vis Micrométrique, F : Fenêtre optique, R : Ressort de positionnement de la cellule.*[18]

III.2.1.3. Oscilloscope et ordinateur

L'oscilloscope associé au montage de détection des expériences en radiolyse nanoseconde est un Tektronix 640, de fréquence maximale de 500 MHz et capable d'enregistrer 4 signaux simultanément. Après conversion des intensités lumineuses en signaux électriques par les photomultiplicateurs, les signaux sont envoyés sur l'oscilloscope. Ces signaux électriques sont eux-mêmes convertis en signaux numériques par l'intermédiaire d'un ordinateur lié à l'oscilloscope et sont traités par le logiciel IGOR.

III.2.2. Calcul de la dose

Nous avons mené des expériences de radiolyse pulsée nanoseconde dans l'éthylène glycol (solvant) en présence de capteurs organiques (soluté) afin de déterminer les constantes de vitesse apparentes des réactions de l'électron solvaté avec ces solutés. L'une des grandes difficultés rencontrées lors des expériences de radiolyse nanoseconde par le Febetron était la fluctuation de la dose absorbée par les échantillons. En effet, lors de l'utilisation du Febetron 706, des paramètres tels que la tension, la pression du gaz SF_6 dans l'accélérateur et la position de la cellule d'irradiation peuvent avoir une influence sur l'énergie de l'impulsion unique du faisceau d'électrons. Pour cela, un contrôle de la dose avant et après chaque

expérience a été effectué. Dans notre cas, ce contrôle consistait à vérifier la valeur de l'absorbance initiale de l'électron solvaté dans l'éthylène glycol pur à 575 nm.

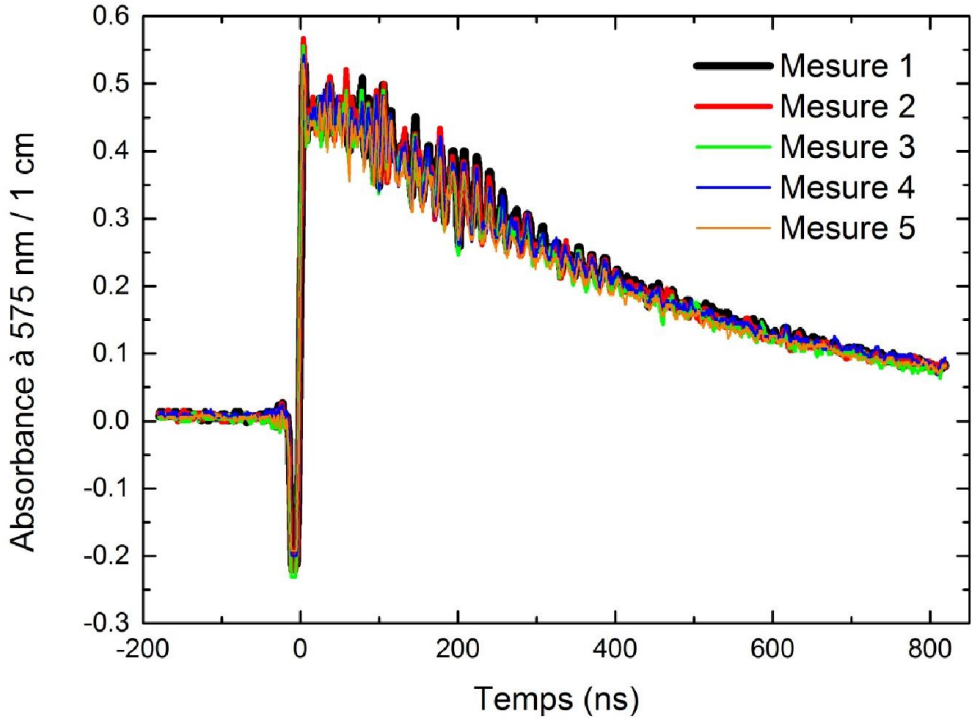


Figure III. 4 *Contrôle de l'absorbance initiale de l'électron solvaté dans l'éthylène glycol pur à 575 nm suite au passage d'une impulsion d'électrons nanoseconde.*

Comme le montre la figure III. 4, la stabilité de la dose déposée dans le milieu irradié est vérifiée grâce au contrôle de l'absorbance transitoire de l'électron solvaté au niveau de plusieurs mesures, sachant que l'échantillon irradié est renouvelé avant chaque tir.

Dans le cas où le dépôt de la dose est réalisé dans l'eau, la dose peut être calculée directement à partir de l'absorbance de l'électron hydraté à 100 ns après le dépôt d'énergie selon l'équation III. 1.

$$A(100\ ns) = \varepsilon_{e_s^-}(\lambda) \times l \times c(100\ ns) = \varepsilon \times l \times \rho \times D \times G_{e_s^-}(100\ ns) \qquad \text{Equation III. 1}$$

où :

- l : parcours optique dans la cellule de mesure (parcours optique) de 1 cm ;
- ρ : densité électronique de la solution en kg L^{-1} ;
- D : dose absorbée par la solution, (ou la quantité d'énergie absorbée par 1 kg de solution) en Gy ;

- $G_{e_s^-}(100\ ns)$: rendement radiolytique de l'électron solvaté dans l'eau à 100 ns après le passage du rayonnement ionisant, dont la valeur est de 2,8 x 10^{-7} mol J^{-1} ;[19]
- $A(100\ ns)$: Absorbance de l'électron solvaté dans l'eau à 100 ns après le passage du rayonnement ionisant ;
- $\varepsilon_{e_s^-}(\lambda)$: coefficient d'absorption molaire de l'électron hydraté en fonction de la longueur d'onde d'intérêt, dont les valeurs sont connues, en L mol^{-1} cm^{-1}.[20-22]

III.3. Plateforme ELYSE – Accélérateur d'électrons picoseconde

Récemment, les chercheurs ont éprouvé beaucoup d'intérêt à pouvoir utiliser des impulsions d'électrons intenses et ultracourtes dans leurs études de radiolyse pulsée. Ceci est devenu possible durant la dernière décennie grâce au développement de nouveaux types d'accélérateurs. Les faisceaux d'électrons produits par ces installations sont fournis par des canons de haute fréquence (HF) photodéclenchés par des impulsions laser UV.

L'accélérateur d'électrons est photodéclenché. C'est-à-dire que le processus de production des électrons est la photoémission : une impulsion laser vient éclairer une cathode d'où sort le paquet d'électons. La photocathode peut être un métal (Cu ou Mg) ou un semi-conducteur (Cs_2Te). L'énergie est à ce stade faible mais les électrons sont déjà groupés dans un temps court. Le concept sur lequel se base cette nouvelle génération d'accélérateurs est différent de celui utilisé dans les accélérateurs linéaires classiques où les électrons sont produits par effet photo-ioniques à partir d'une cathode chauffée continûment.[1,3]

Malgré les grands avantages offerts par ces installations au niveau des études des cinétiques ultrarapides et des mécanismes chimiques élémentaires ayant lieu à une échelle de temps ultra-court, il n'existe de nos jours que quelques accélérateurs linéaires à photocathode dans le monde entier. En effet, le coût élevé requis pour la construction, le blindage des salles, et la maintenance de ce type d'accélérateur, ainsi que leurs complexités opérationnelles sont à l'origine de la rareté de ces installations. De fait, les centres de recherche équipés d'accélérateurs picoseconde à photocathode sont :

- Laboratoire national de Brookhaven « BNL », Upton, Etats-Unis ;
- Laboratoire de recherche en ingénierie nucléaire, Tokai-Mura, Japon ;

- Université d'Osaka ; Osaka, Japon ;
- Sumitomo Heavy Industries, Tokyo, Japon ;
- Université Waseda, Tokyo, Japon,
- Université de Paris-Sud 11, Orsay, France.[8]

La plateforme ELYSE du laboratoire de Chimie Physique (LCP) d'Orsay, est l'unique plateforme en Europe dotée d'un accélérateur d'électrons picoseconde. ELYSE tient son nom du mot Grec « Lysis » (dégradation) par les électrons. La conception et la construction de l'accélérateur ont été réalisées par le Laboratoire de l'Accélérateur Linéaire (LAL) de l'université Paris-Sud 11. La plateforme a été inaugurée en 2001 et le premier faisceau d'électrons picoseconde a été obtenu en 2002. La mise en route des expériences de radiolyse pulsée par ELYSE a été effective en 2004.[3,8,9]

Cette plateforme comporte un laser femtoseconde utilisé pour déclencher une photocathode située à l'entrée du canon HF de l'accélérateur d'électrons picoseconde utilisé pour les expériences de radiolyse pulsée. La synchronisation entre le laser et le faisceau d'électrons offre aux chercheurs la possibilité de réaliser des expériences pompe – sonde avec une très grande résolution. En effet, la technique pompe – sonde utilise deux impulsions synchronisées :[8,9,23]

- Pompe : faisceau d'électrons initiant la réaction à étudier (excitation du milieu réactionnel) ;
- Sonde : impulsion lumineuse moins intense que la pompe et décalée temporellement par rapport à elle. La sonde sert uniquement à analyser le système après excitation, par observation de l'absorption transitoire du milieu irradié.

La **figure III. 5** représente une vue générale de l'accélérateur d'électrons picoseconde :

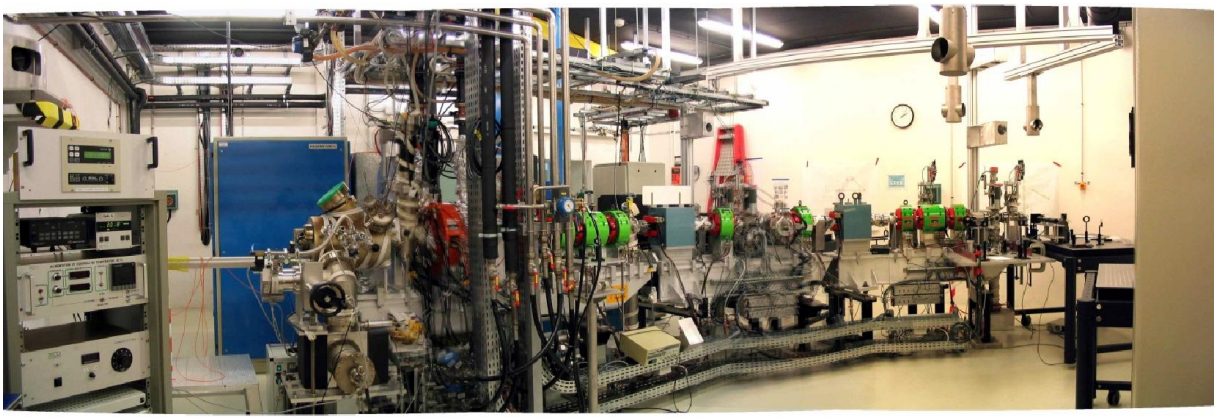


Figure III. 5 *Vue panoramique de l'accélérateur d'électrons picoseconde de la plateforme ELYSE.*

III.3.1. Le Laser

La chaine laser femtoseconde située au rez-de-chaussée du LCP, basée sur un système commercial de la société « Amplitude Technologies », possède deux voies indépendantes et assure plusieurs fonctions simultanément :

- Source de photons impulsionnelle femtoseconde pour les expériences de photochimie et de photophysique ;
- Source pour la génération des électrons pour les expériences de radiolyse.
- Sonde pour les mesures d'absorption transitoire durant les expériences de radiolyse et de photolyse ;
- Source des impulsions femtoseconde pour la génération des impulsions THz ;[24]

La **figure III. 6** représente le schéma général de la chaine laser femtoseconde d'ELYSE.

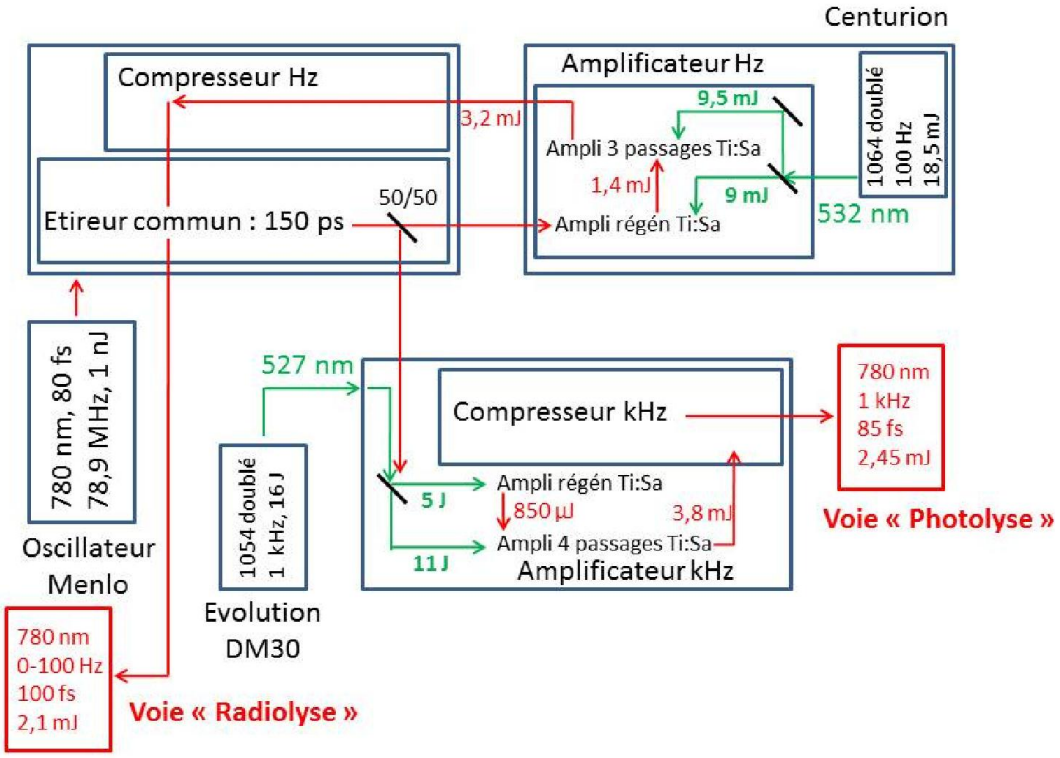


Figure III. 6 *Schéma général de la chaine laser femtoseconde d'ELYSE.*

L'oscillateur fibré de Menlo, comprenant une fibre optique dopée à l'erbium, fournit un faisceau laser synchronisé en externe à 78,91 MHz par l'horloge maitre de l'accélérateur. Cette horloge permet de synchroniser le laser et les différents éléments de l'accélérateur. Le faisceau fourni par la fibre optique à ~1560 nm traverse un cristal doubleur afin d'obtenir en sortie une impulsion à 780 nm, d'une durée de 80 fs et d'une énergie de 1 nJ. L'énergie des impulsions étant insuffisante pour les besoins expérimentaux, les impulsions seront par la suite étirées puis amplifiées en énergie. L'amplification en énergie des impulsions est basée sur le principe de l'amplification à dérive de fréquence. En effet, suite à la génération d'une impulsion laser, cette dernière sera envoyée vers un étireur à réseaux où la durée de l'impulsion sera allongée à 150 ps. Le faisceau étiré sera, par la suite, divisé en deux par une lame séparatrice 50/50 et en envoyé sur deux parties différentes destinées respectivement à l'accélérateur (radiolyse) et l'autre aux expériences de photolyse. Les impulsions destinées à la partie radiolyse seront amplifiées, en deux étapes, par deux amplificateurs de type régénératif et multi-passages, les deux étant pompés par un laser à 532 nm. En un premier temps, les impulsions arrivent dans l'amplificateur régénératif où sera sélectionnée une seule impulsion afin qu'elle soit amplifiée en énergie. En revanche, les impulsions non sélectionnées seront perdues. A la sortie de l'amplificateur régénératif, l'impulsion a une

énergie de 1,4 mJ. Ensuite, cette impulsion est envoyée vers l'amplificateur multi-passages (trois passages dans un cristal de Ti:Sa) où l'énergie par impulsion à la sortie de l'amplificateur est de 3,2 mJ, pour une durée de l'impulsion toujours de 150 fs. Finalement, l'impulsion est envoyée vers un compresseur à réseaux où la durée de l'impulsion est réduite à 100 fs. En conclusion, à la sortie de la partie radiolyse de la chaine laser, les impulsions ont les caractéristiques suivantes :[2,3,8,9]

- Longueur d'onde : 780 nm ;
- Energie : 2,1 mJ ;
- Durée : 100 fs ;
- Fréquence de répétition : entre 0 et 100 Hz.

III.3.2. L'accélérateur d'électrons picoseconde

Après la génération des impulsions amplifiées en énergie, ces dernières sont envoyées vers l'accélérateur placé au deuxième sous-sol du LCP à travers un trou réalisé dans le blindage composé de béton et de plomb qui enveloppe la salle d'irradiation et sépare le laser femtoseconde de l'accélérateur picoseconde. La **figure III. 7** montre le schéma général de l'accélérateur d'électrons picoseconde d'ELYSE.[8]

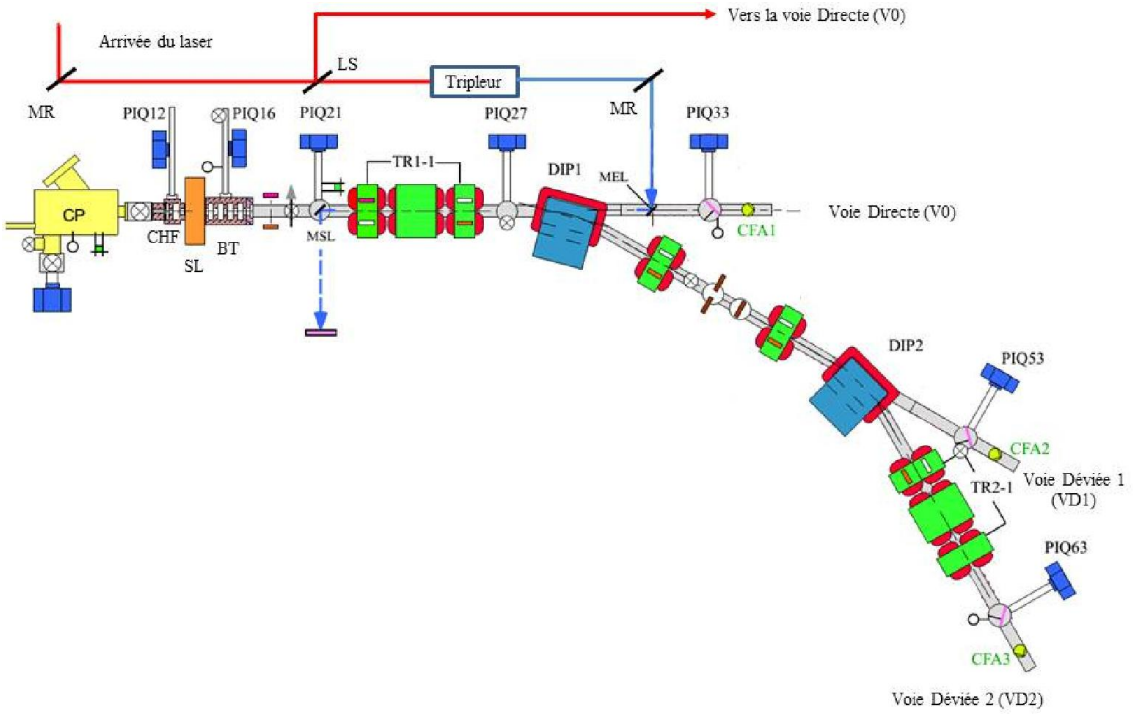


Figure III. 7 *Schéma général de l'accélérateur d'électrons d'ELYSE. Avec, MR : miroir réfléchissant, LS : lame séparatrice, MEL : miroir d'entrée du laser, MSL : miroir de sortie du laser, CP : chambre de préparation de la cathode, CHF : canon HF, SL : solénoïde, BT : booster, PIQ : pompe ionique, TR : triplet de quadripôles, DIP : dipôle, CFA : coupe de faraday.*[8]

Les impulsions laser arrivant dans la salle machine sont envoyées, par un miroir réfléchissant (MR) vers une lame séparatrice (LS) 70/30 où le faisceau est divisé en deux parties : la première sert comme sonde au niveau de la voie directe de l'accélérateur alors que la deuxième partie est envoyée vers un tripleur afin de générer des impulsions à 263 nm. Les impulsions à 263 nm sont par la suite envoyées à l'intérieur de l'accélérateur, par un jeu de miroirs réfléchissants, jusqu'à la photocathode, où les électrons sont produits. Afin d'obtenir des photoélectrons dont la résolution temporelle est quasi identique à celle des impulsions laser incidentes, ces dernières sont injectées quasi-perpendiculairement sur la photocathode. Les impulsions injectées sur la photocathode ont chacune une énergie de ~20 µJ. L'énergie est mesurée au niveau d'une cathode virtuelle située à l'extérieur de l'accélérateur juste en face d'un miroir de sortie du laser, permettant ainsi de contrôler le centrage du laser.

Les électrons produits par la photocathode sont par la suite accélérés en deux étapes : la première accélération est réalisée au niveau du canon HF (CHF), alors que la seconde est au niveau du booster (BT). Finalement les électrons accélérés peuvent être transportés vers l'une des trois voies de sortie de l'accélérateur : la voie directe (V0), la voie déviée 1 (VD1) ou la voie déviée 2 (VD2).

III.3.2.1. Photocathode

Les accélérateurs d'électrons picoseconde photodéclenchés utilisent des photocathodes comme source d'électrons. La photosensibilité des photocathodes dépend du type de matériau utilisé dans leurs préparations. En effet, les photocathodes peuvent être soit un métal (Mg ou Cu) soit un semi-conducteur (Cs_2Te, CsI) et leurs photo-activation se situe généralement dans l'UV.[1] Dans le cas d'ELYSE, la photocathode est constituée d'un support en cuivre (cathode) recouvert d'une fine couche de tellurure de césium (Cs_2Te) (**figure III. 8**).



Figure III. 8 *Photocathode avec dépôt de Cs_2Te dans la chambre de préparation.*

Le choix de la photocathode en Cs_2Te est justifié par son efficacité quantique (QE ou η) très élevée, de 0,25 % électrons par photon à 263 nm (soit presque 100 fois plus que pour un métal).[25]

Cependant, en raison de l'oxydation rapide du tellurure de césium à l'air, la photocathode doit être préparée sous ultra-vide dans une chambre de préparation connectée directement avec l'accélérateur. La préparation de la photocathode consiste en une évaporation de Te puis de Cs à partir de chromate de césium ($CrCs_2O_4$) et de tellure solide dont la fusion est assurée par deux résistances localisées, chacune, dans un creuset. Simultanément, la cathode en cuivre est chauffée à 120 °C. En un premier temps, le creuset de tellure est placé devant la cathode

protégée par un cache qui est ensuite enlevé lorsque la vitesse d'évaporation/condensation est stabilisée. Dès la stabilisation de la vitesse d'évaporation de Te, le dépôt de ce dernier sur la cathode peut être réalisé. Ensuite, la même procédure est appliquée sur le second creuset avant le dépôt de Cs sur la cathode. La stabilisation de la vitesse d'évaporation de Te et de Cs ainsi que leurs vitesses de déposition sont contrôlées par une microbalance à quartz (**figure III. 10**).

Comme le montre la **figure III. 9**,[26] la photoémission de la photocathode peut être résumée en trois étapes :[27]

- Excitation d'électrons. Un électron situé dans la bande de valence passe dans la bande de conduction lorsqu'il est excité par un photon dont l'énergie est supérieure à 3,3 eV qui est l'énergie nécessaire pour franchir la bande interdite.
- Transport de l'électron vers la surface ;
- Emission de l'électron dans le vide. A la surface du semi-conducteur, l'électron doit franchir un potentiel appelé affinité électronique (AE) égale à 0,2 eV, donnée par la différence entre le niveau du vide et le niveau minimal de la bande de conduction. En conséquence, l'énergie seuil de photoémission d'un électron dans le vide est : $E_s = E_g + AE = 3,5$ eV.

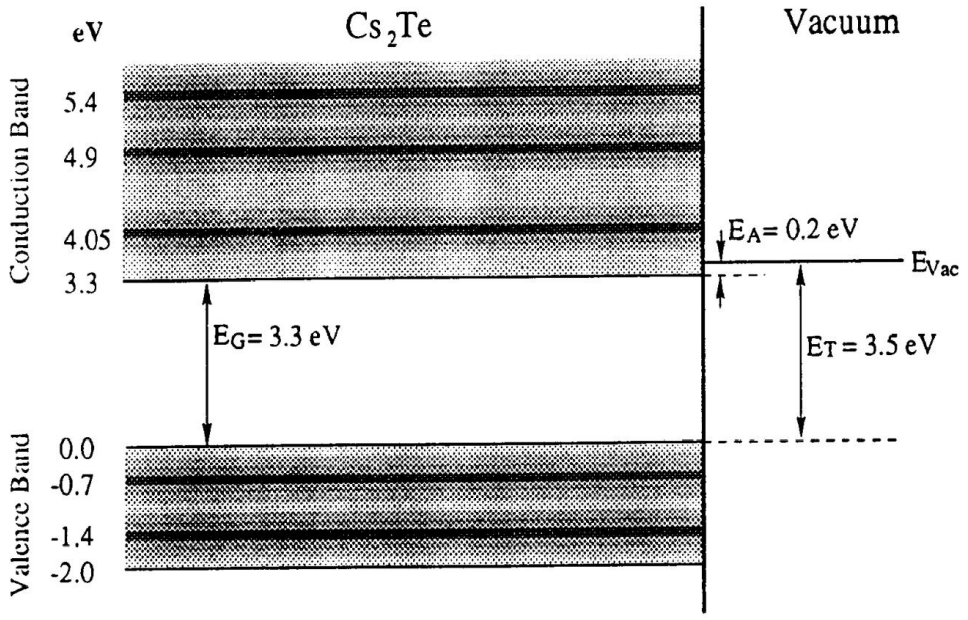


Figure III. 9 *Structure des bandes de tellure de césium. Les maximums des états de densité sont représentés par des traits noirs. E_{vac} : le niveau minimum du vide situé à 3,5 eV au-dessus du niveau maximum de la bande de valence, E_T : l'énergie seuil nécessaire pour l'émission d'un électron dans le vide, E_A : affinité électronique situé entre le niveau minimum de la bande de conduction et le niveau minimum du vide, E_G : l'énergie nécessaire pour affranchir la bande interdite du Cs_2Te.*[26]

La charge extractible de la photocathode (Q), est située entre 1 et 5 nC,[9] alors que celle des photoélectrons dépend strictement du diamètre du pointé du faisceau laser. Elle est donnée par la formule suivante :

$$Q = 2{,}1 \times E_{\lambda} \times \eta$$ Equation III. 2[8]

avec :

- Q : charge extractible de la photocathode, en nC ;
- E_{λ} : énergie de l'impulsion laser à 263 nm, en µJ ;
- η : efficacité quantique, en %.

L'avant-dernière photocathode a servi de source d'électrons pour mes expériences. Celle-ci a été caractérisée par une grande stabilité de son courant émis pendant 4 ans de fonctionnement.

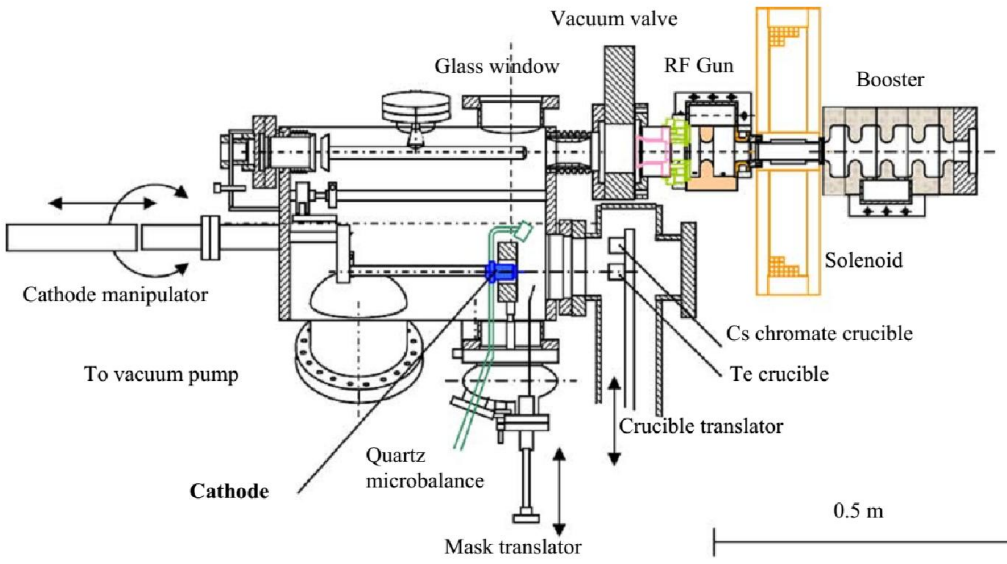


Figure III. 10 *Chambre de préparation de la photocathode couplée à la section accélératrice des électrons émis.*[8]

III.3.2.2. Canon HF et booster

La **figure III. 10** montre la chambre de préparation de la photocathode couplée à la section accélératrice des électrons.[8]

Après l'iimpact du faisceau laser sur la photocathode, les électrons éjectés par cette dernière sont accélérés en deux étapes. En un premier temps, les électrons sont émis dans un canon HF (CHF) dans lequel les électrons sont soumis à un champ haute fréquence de 3 GHz, fourni par

un klystron TH2130 (puissance 20 MW). A ce stade, les électrons sont synchronisés avec une alternance positive du champ HF appliqué à l'intérieur dans la cavité. En conséquence, les électrons sont accélérés et leur énergie, à la sortie du canon, atteint 4 MeV. A la sortie du canon, les électrons sont focalisés dans le booster (deuxième composant HF) par un solénoïde (SL).

La deuxième étape d'accélération des électrons a lieu dans le booster (BT). En effet, le booster est équipé d'un atténuateur de puissance et d'un déphaseur afin de faire varier la phase de l'onde HF en fonction de celle appliquée au sein de la première cavité HF (canon HF). En conséquence, une variation de la puissance du champ HF au sein de la deuxième cavité HF (booster) implique une variation de l'énergie des électrons dont la valeur, à la sortie du booster, est située entre 4 et 9 MeV.[2,3,8]

III.3.2.3. Ligne de transport des électrons

Après l'accélération des électrons jusqu'à l'énergie souhaitée, le faisceau peut être transporté jusqu'à l'une des trois voies de sortie (**figure III. 7**) :

- Voie directe (V0) : en aval de la section d'accélération d'électrons ;
- Voie déviée 1 (VD1) : à 30° de la section d'accélération d'électrons ;
- Voie déviée 2 (VD2) : à 60 ° de la section d'accélération d'électrons.

La focalisation du faisceau est assuré par les triplets de quadripôles (TR1 et TR2) alors que la déviation de l'angle de transport est assurée par des dipôles (DIP) dont les caractéristiques sont :

- Angle de torsion : 30° ;
- Rayon de courbure : 500 mm.

Ces déviations magnétiques permettent de mieux sélectionner les électrons en vitesse, en éliminant les plus rapides et les plus lents de la distribution. Une impulsion d'électrons plus monocinétiques permet de raccourcir l'impulsion (au prix d'une intensité un peu plus faible du faisceau).

La section efficace du faisceau d'électrons peut être vérifiée, après les fenêtres de sortie, par l'interposition devant les électrons d'un écran de YAG/Ce (Grenat d'yttrium et d'aluminium dopé au cérium). L'image de la section efficace est par la suite enregistrée par une caméra CCD (en Anglais : charge-coupled device, en Français : dispositif à transfert de charge) (**figure III. 11**).[9]

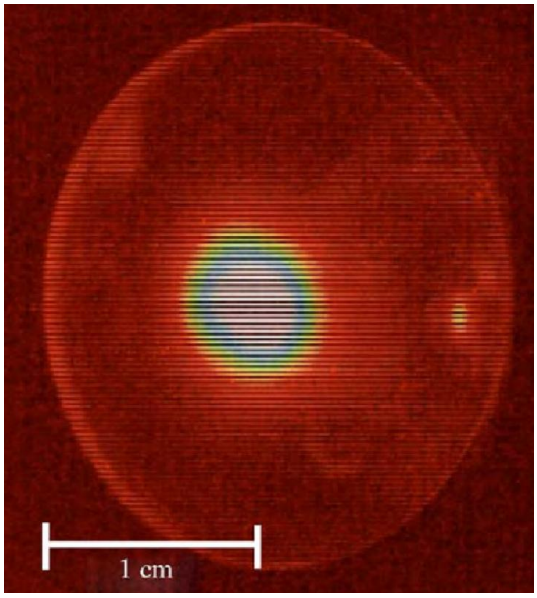


Figure III. 11 *section efficace du faisceau d'électrons sur une lame de YAG/Ce enregistrée par une caméra CCD. La lumière observée sur la lame est la lumière Cerenkov.*[9]

La lumière enregistrée sur la lame YAG/Ce par la caméra CCD est due au passage des électrons à travers la lame. Cette lumière, dite lumière Cerenkov, doit son nom à son découvreur, Pavel Cerenkov. En effet, lorsqu'une particule relativiste (telle que les électrons) se déplaçant à la vitesse de la lumière dans le vide, traverse un milieu dont l'indice est différent de celui du vide, la particule relativiste se déplace plus rapidement que la lumière dans le milieu, et en conséquence, elle franchit le « mur de la lumière » (même principe que le mur du son) en émettant un flash lumineux, dit lumière Cerenkov.[3,28]

Sous conditions optimales, le pointé du faisceau d'électrons est d'une symétrie circulaire. La couleur blanche observée au niveau de la section efficace indique que la plus grande charge est située au centre du pointé.

Les résultats présentés dans ce manuscrit sont obtenus à partir des expériences réalisées sur la voie directe.

III.3.2.4. Technique Pompe - Sonde

Cette technique est adaptée des montages employés en photolyse par laser pulsé où le faisceau laser sert à la fois pour exciter le milieu en provoquant des réactions chimiques et pour observer les variations de l'absorbance en fonction du temps.

En effet, tous les détecteurs (à l'exception importante de la *streak camera*, montée sur la voie déviée 2), tels que les photomultiplicateurs ou les photodiodes utilisables à la nanoseconde, ont des temps de réponse bien plus longs que l'impulsion picoseconde et les phénomènes à étudier et ne pouvaient donc plus suivre directement les variations picoseconde d'un signal.

On se sert donc, pour sonder le système qui évolue très rapidement, d'impulsions courtes répétitives et reproductibles du laser qui n'éclairent le système que par des flashs successifs très brefs (la réponse est donc intégrée pendant ce temps très court). Les photodiodes ont elles aussi un temps de réponse trop lent, mais la déformation du signal qu'elles produisent est toujours de même forme. Simplement, on exploite le fait que, malgré cette déformation (qui est relaxée avant le flash suivant), l'intensité et la surface du signal électrique émis par rapport au temps sont rigoureusement proportionnelles à l'intensité de la lumière reçue pendant la durée de la très courte impulsion d'analyse.

Le principe de ces systèmes a lui-même hérité de la vielle méthode (depuis le XIXème siècle) des secteurs tournant à grande vitesse, qui ouvraient de courtes fenêtres de lumière pour impressionner des plaques photos, alternées avec des zones d'écran comme des *shutters*. Cette méthode permettait de mesurer des durées de vie de fluorescence et vitesses d'extinction par soluté. L'impression photo intégrait aussi tous les effets de la lumière reçue pendant l'ouverture de la fenêtre de temps.

Dans le cas d'ELYSE, l'impulsion laser produit d'abord l'impulsion d'électrons. C'est donc un système pompe électrons-sonde laser. Comme nous le montre la **figure III. 7**, le faisceau laser arrivant dans la salle machine est divisé en deux parties par une lame séparatrice 70/30. La première partie (70 % du faisceau parent) est envoyé dans un tripleur pour générer des impulsions à 263 nm qui sont envoyées vers la photocathode. La deuxième partie (30 % du faisceau parent) est envoyée vers la voie directe de sortie d'électrons où elle sert de sonde des évènements primaires ayant lieu dans les solutions étudiées suite au passage du faisceau d'électrons qui sert de pompe. La **figure III. 12** montre le montage de détection pompe – sonde installé au niveau de la voie directe de sortie d'électrons.

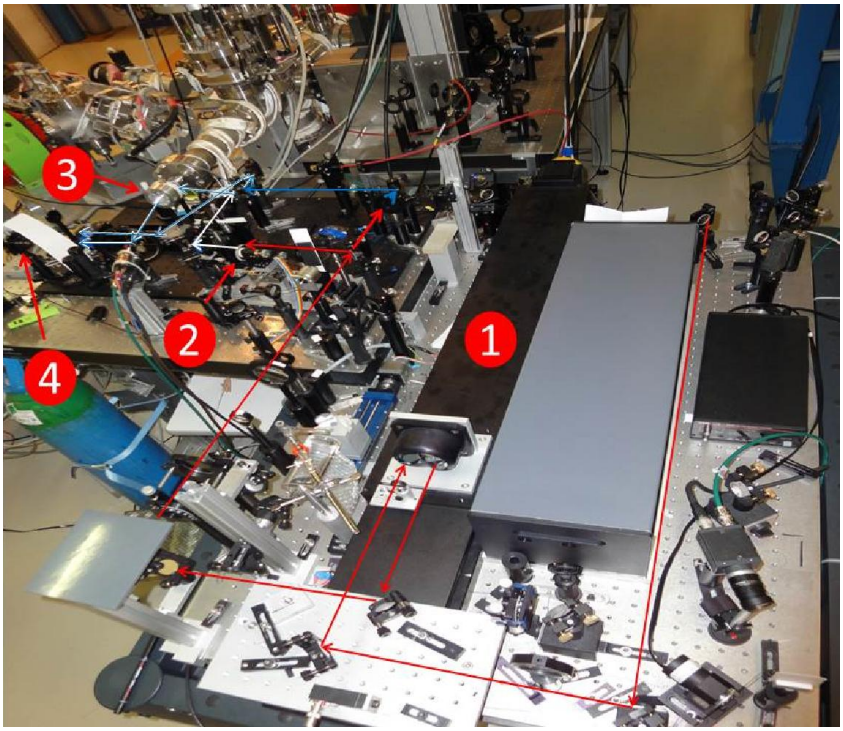


Figure III. 12 *Montage pompe – sonde installé sur la voie directe de l'accélérateur d'électron picoseconde d'ELYSE. Avec, (1) : Ligne de retard de l'impulsion laser, (2) : cristal de fluorure de calcium (CaF_2), (3) : cellule d'irradiation située en face de la sortie des électrons et (4) : fibres optiques. Les flèches indiquent le sens de propagation du faisceau , la couleur rouge est pour les faisceau à 780 nm, la blanche est pour le supercontinuum (lumière blanche) et la bleue est pour le faisceau à 263 nm.*

A l'arrivée du faisceau laser sur le montage de détection installé sur la voie directe de sortie des électrons, le laser en envoyé en un premier temps sur une ligne de retard (1) de 1 m de long. Cette ligne de retard automatisée, équipée de deux miroirs mobiles sur un chariot le long de la ligne et réfléchissant le faisceau laser-sonde, assure l'arrivée du faisceau au niveau de l'échantillon à différents temps (Δt) décalés après le passage du faisceau d'électrons (équation III. 3).

$$\Delta t = \frac{d}{V}$$ Equation III. 3

où :

- Δt : temps d'arrivée du laser, en s ;
- d : distance à laquelle se trouvent les miroirs réfléchissants de la ligne à retard, en m ;
- V : vitesse de déplacement du faisceau laser (~vitesse de la lumière), en m s^{-1}.

Ensuite, comme le montre la **figure III. 12**, le laser est envoyé par un autre jeu de miroirs réfléchissants fixes jusqu'à la table optique principale, où le faisceau est divisé en partie par un miroir polarisant. La première partie est envoyée vers un cristal (2) afin de générer la lumière sonde dite « supercontinuum » alors que la deuxième traverse deux lames dont les

rôles respectifs sont de générer le deuxième et le troisième harmoniques correspondant respectivement aux longueurs d'onde 394 et 263 nm.

Le spectre du supercontinuum dépend de la nature du cristal utilisé (voir section 3.2.4.1). Dans la **figure III. 12**, le cristal utilisé est un fluorure de calcium (CaF_2), qui produit à la sortie un faisceau de lumière blanche couvrant les longueurs d'onde du visible entre 350 et 780 nm.

Ensuite, le continuum généré et le faisceau à 263 nm coïncident en un même point sur une lame séparatrice 50/50, où ils seront divisés en deux parties. La première partie passe derrière la cellule d'irradiation (3) constituée de silice fondue, tandis que la deuxième partie est envoyée vers un miroir réfléchissant. Derrière la cellule d'irradiation se situe un miroir mince, de 200 µm d'épaisseur, placé à 45° devant la fenêtre de sortie des électrons, sur lequel la première partie du faisceau (visible + 263 nm) est réfléchie dans l'axe même du faisceau d'électrons, c'est-à-dire que le continuum de lumière d'analyse et le faisceau d'électrons sont colinéaires. La deuxième partie du faisceau, réfléchie par le miroir ne traverse pas la cellule et sert de lumière de référence. Par la suite, les deux parties du continuum sont envoyées chacune dans une fibre optique (4) de 15 m de long vers une salle de détection contigue à la salle blindée d'irradiation, où les sorties des fibres sont couplées à un spectrophotomètre associé à une caméra CCD. A noter que :

- Le choix de longues fibres optiques est destiné à éviter les interférences électromagnétiques lors de l'acquisition des absorptions transitoires ;
- Le type du spectrophotomètre varie selon le domaine d'absorption des espèces présentes en solutions (UV-Vis ou IR). Le spectrophotomètre convertit la lumière blanche en ses longueurs d'onde constitutives;
- La caméra CCD permet le stockage des données expérimentales de l'absorbance normalisée par rapport à la référéence en fonction de la longueur d'onde dans deux zones du détecteur CCD, d'où la possibilité de reconstituer la totalité des spectres d'absorption indépendamment des fluctuations coup à coup du faisceau d'électrons.

Finalement les données expérimentales sont enregistrées par un ordinateur et traitées par le logiciel « Labview » développé par la société « National Instrument », sachant que ce même logiciel est également utilisé dans le contrôle des paramètres d'acquisition utilisés.

III.3.2.4.1. Génération du supercontinuum

L'interaction d'une impulsion de laser ultracourte et intense avec certains milieux condensés transparents peut devenir fortement non-linéaire à cause de la modification des propriétés temporelle, spatiale et spectrale de l'impulsion. La présentation spectrale de la modification spatio-temporelle se résume en une apparition d'une large bande de fréquences qui peut s'étendre de l'ultra-violet à l'infrarouge. Ces modifications sont mises à profit pour générer le supercontinuum (lumière blanche) dont on a besoin pour l'analyse specrophotométrique de l'échantillon et qui est caractérisé par son large domaine spectral couvrant une multitude de longueurs d'onde.

Les différents processus responsables de ces changements sont :

- Dispersion : La propagation du faisceau laser dans le milieu condensé est accompagnée par la création d'un champ électrique dans le milieu induisant un changement de l'indice de réfraction du milieu. En conséquence, le milieu se comporte comme une lentille de focalisation du faisceau et donc, l'intensité du pic dans la région de focalisation augmente jusqu'à ce que le faisceau se fracture en filaments ;[29]
- Automodulation de phase : Egalement induite par le changement d'indice de réfraction du milieu, où un décalage de phase dans l'impulsion est observé qui est à l'origine de la modification du spectre en fréquence de l'impulsion ;[29]
- Mélange à quatre ondes : L'application d'un premier champ électrique induit une polarisation oscillante dans l'indice de réfraction qui est à l'origine d'un changement de phase du spectre en fréquence (f_1). L'application d'un second champ induit une nouvelle polarisation de l'indice de réfraction et éventuellement un nouveau déphasage du spectre en fréquence (f_2) est obtenu. L'interférence entre les deux phases cause la sommation et la soustraction des harmoniques de fréquences. Par la suite, l'application d'un troisième champ modifie également la polarisation et la troisième phase de fréquence (f_3) interagit avec les deux autres champs. En conséquence, un troisième paramètre est rajouté à la sommation et la soustraction des harmoniques et donc un quatrième champ est créé. [30]

$$f_4 = f_1 + f_2 \pm f_3 \qquad \text{Equation III. 4}$$

- Diffusion Raman : Diffusion inélastique d'un photon induisant la modification de la fréquence de la lumière se propageant dans le milieu condensé.

Deux cristaux ont été utilisés pour la génération de supercontinuum, au niveau de la voie directe de sortie d'électrons, selon le domaine d'absorption des espèces transitoires étudiées. Le premier cristal est en flurorure de calcium (CaF_2) permettant la génération d'un supercontinuum couvrant la totalité du domaine visible ainsi qu'une partie du proche UV, soit de 340 à 900 nm.

Le deuxième cristal utilisé est un YAG permettant la génération d'un supercontinuum s'étendant entre 600 et 1600 nm.

Lors d'une expérience, le type de cristal utilisé implique également un type de fibres optiques et de spectrophotomètre utilisés. La **figure III. 13** montre des exemples de spectres des supercontinuums visible et IR générés respectivement par les cristaux CaF_2 et YAG.

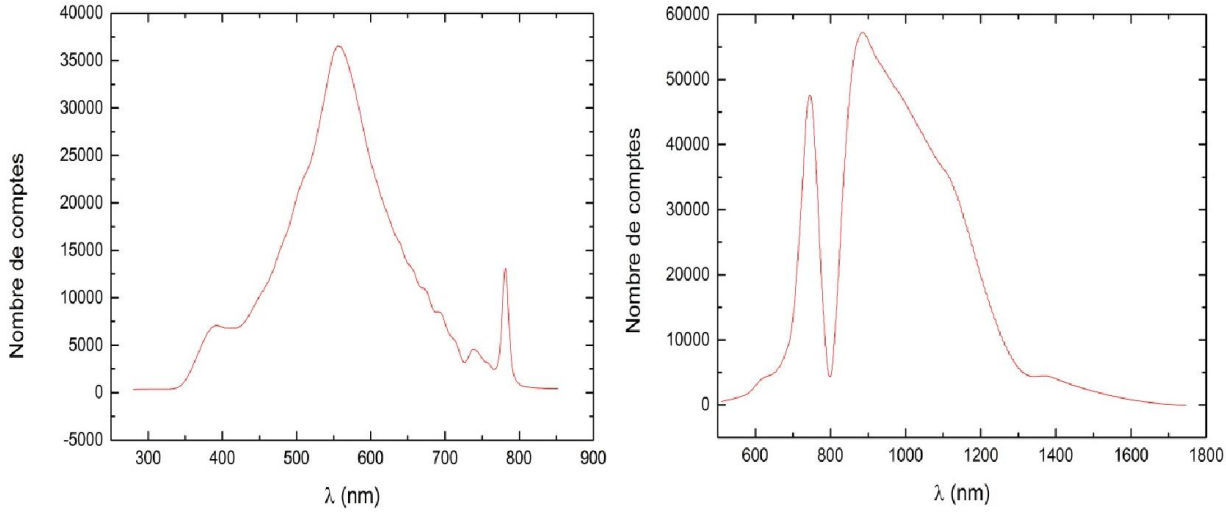


Figure III. 13 *Spectres des supercontinuums. Figure gauche : spectre du supercontinuum visible généré dans le cristal CaF_2, Figure droite : spectre du supercontinuum IR généré dans le cristal YAG, un filtre spécial permet de couper la longueur d'onde fondamentale du laser autour de 800 nm.*

III.3.2.4.2. Fibres optiques et spectrophotomètre

Pour chaque supercontinuum utilisé correspond un spectrophotomètre et des fibres optiques adaptés au domaine de longueurs d'onde. Lors de l'utilisation du cristal de CaF_2 dans la génération du continuum dans le visible, le spectrophotomètre utilisé est un Shamrock SR-303i qui fonctionne dans les domaines de l'UV et du visible. A l'arrivée du signal et de la référence dans le spectrophotomètre, la lumière est séparée en ses longueurs d'onde constitutives, et les signaux sont par la suite dispersés sur une caméra CCD (Newton DU920NBU, Andor technology) dont les caractéristiques techniques sont les suivantes :

- Nombre de pixels : 1024 x 255 ;

- Taille d'un pixel : 26 x 26 µm ;
- Contribution du courant d'obscurité à l'absorption transitoire : 3×10^{-4} ;
- Largeur du domaine de longueur d'onde : 200 – 1100 nm.

Les données provenant du signal et de la référence sont enregistrées chacune sur une zone séparée de la caméra CCD, permettant l'enregistrement des spectres transitoires indépendamment des fluctuations coup à coup du faisceau d'électrons.[31]

Le second spectromètre est constitué de deux barrettes de photodiodes InGaAs (arsénure d'indium et de gallium) comme détecteur. Les avantages d'utilisation des détecteurs de type InGaAs sont :

- Une haute résolution temporelle de réponse ;
- Une grande efficacité quantique ;
- Un faible courant d'obscurité (interférence électronique).

Dans notre cas, les photodiodes sont modifiées par une couche sensible à des longueurs d'onde plus courte que 1000 nm.

III.3.2.4.3. Mesure des absorptions transitoires

Afin de mesurer l'absorption transitoire,induite dans l'échantillon étudié à chaque instant Δt, 4 signaux sont donc requis :

- Le signal et la référence, produits par l'excitation de l'échantillon par le faisceau d'électrons, correspondant aux intensités de lumière respectives $I_{sig.}$ et $I_{ref.}$;
- Le signal et la référence, en absence d'excitation de l'échantillon par le faisceau d'électrons, correspondant aux intensités de lumière respectives $I^0_{sig.}$ et $I^0_{ref.}$;
- La lumière parasite due à l'effet Cerenkov ($I_{cer.}$). L'intensité de la lumière Cerenkov est mesurée en présence de la pompe (faisceau d'électrons) et en absence de la sonde ;
- L'intensité du courant d'obscurité ($I_{obs.}$) due aux signaux parasites induits par les interférences électroniques des instruments présents en salle d'irradiation. L'intensité de ce signal est mesurée en absence de la pompe et de la sonde.[32]

Donc l'absorption transitoire à un délai de temps Δt, déterminé par la position de la ligne à retard, est donnée par l'équation III. 5 :

$$A(t)=\log\left(\frac{\frac{\left(I^{0}_{ref.}-I_{obs.}\right)}{\left(I^{0}_{sig.}-I_{obs.}\right)}}{\frac{\left(I_{ref.}-I_{obs.}\right)}{\left(I_{sig.}-I_{obs.}-I_{cer.}\right)}}\right)$$

Equation III. 5

A partir de l'obtention des données expérimentales, le logiciel Labview traite ces données et les convertit en une matrice contenant les informations sur les valeurs de l'absorption transitoire en fonction du temps et de la longueur d'onde. Ces données sont par la suite utilisées dans la reconstitution du spectre d'absorption ou de la cinétique.

Une cinétique représente une séquence de points espacés par une valeur de temps fixe. Par exemple, la **figure III. 14** montre une cinétique type de l'électron hydraté dans l'eau. Celle-ci est représentée par une séquence de 266 points espacés l'un de l'autre par un pas de 15 ps, ce qui fait une mesure cinétique sur une fenêtre de 4 ns. De plus, la valeur de l'absorption transitoire à chaque délai de temps représente la moyenne de 5 acquisitions consécutives, ce qui fait qu'une seule cinétique est équivalente à 5 simples cinétiques avec une seule acquisition par délai.

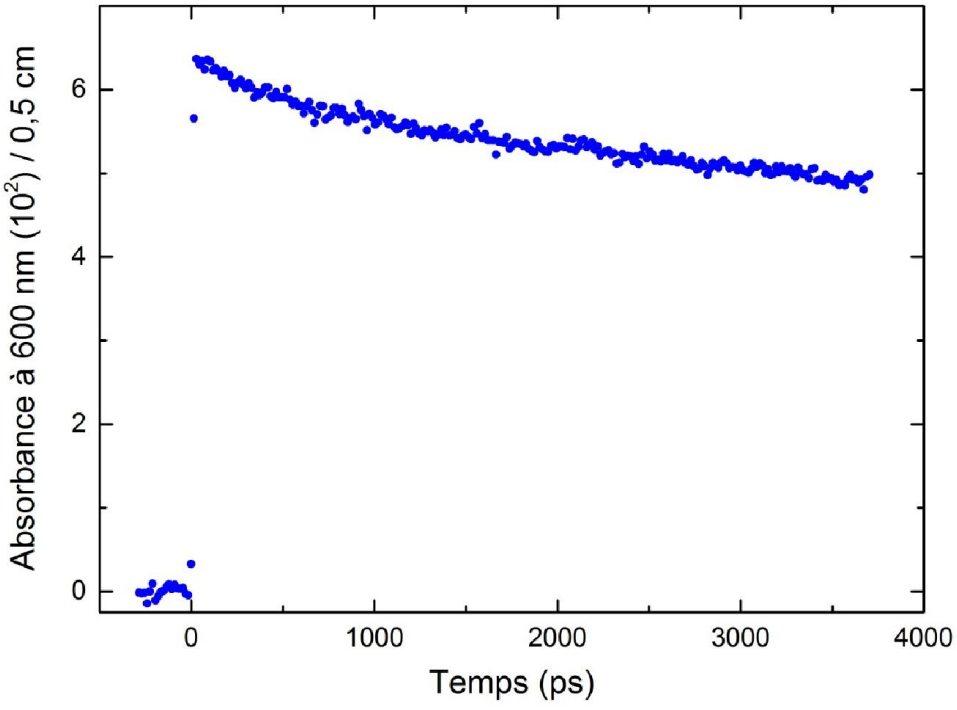


Figure III. 14 *Cinétique de l'électron solvaté dans l'eau pure à 600 nm.*

De plus, à partir de la cinétique présentée dans la **figure III. 14**, la dose déposée dans l'eau peut être calculée à partir de l'absorption initiale de l'électron (A = 0,062), et des valeurs du coefficient d'absorption molaire à 600 nm[20-22] et du rendement radiolytique initial de l'électron hydraté à 15 ps, qui sont respectivement égale à 13306 L mol^{-1} cm^{-1} et 4,25 x 10^{-7} mol J^{-1}. La dose est obtenue à partir de l'équation III. 1 à temps égal à 15 ps, sachant que la longueur du trajet optique est égale 0,5 cm. La valeur de la dose par impulsion est de 22 Gy.

III.3.2.4.4. Cellule d'irradiation

La cellule d'irradiation utilisée lors de nos études est une cellule à circulation, où la solution étudiée est constamment renouvelée lors de l'irradiation. Le corps de la cellule est en téflon, alors que ses deux fenêtres (d'entrée et de sortie) sont en silice fondue de 1 mm d'épaisseur, et la longueur du trajet optique dans la cellule est de 0,5 cm. La **figure III. 15** montre la cellule d'irradiation utilisée lors des mesures pompe – sonde.



Figure III. 15 *Cellule d'irradiation de la voie directe (V0).*

La cellule est dotée d'une entrée et d'une sortie de solution afin de garantir un renouvellement permanent de solutions dans la cellule lors des irradiations dans le but d'éviter l'accumulation des espèces transitoires dans la zone traversée par la sonde. L'entrée de la cellule est reliée à une pompe péristaltique de type ISMATEC qui, à son tour est reliée à la sortie d'un sélecteur de solutions lui-même possédant 4 entrées. Lors d'une expérience, nous pouvons donc permuter entre 4 solutions différentes. La sortie de la cellule d'irradiation est reliée à un réservoir de collecte des solutions irradiées. Des tuyaux en téflon assurent la liaison entre les

différentes composantes du système. La pompe et le sélecteur sont contrôlables à distance à partir de la salle de détection, notamment le type de la solution irradiée (ou l'eau pure pour la dosimétrie) ainsi que son débit .

La cellule de circulation utilisée a une forme cylindrique avec un diamètre de 2,5 cm, c'est-à-dire que la cellule peut contenir un volume de 2,45 ml :

$$V_{cel} = \pi \times r^2 \times h \qquad \text{Equation III. 6}$$

où :

- V_{cel} : volume de solution contenu dans la cellule, en L ;
- r : rayon de la cellule, en m ;
- h : hauteur de la cellule, en m.

Selon nos conditions expérimentales, le débit de circulation est de 12,5 ml / min et la fréquence de l'accélérateur est de 10 Hz, et 0,02 ml de solution sont donc renouvelés dans la cellule après chaque impulsion d'électrons. Ce choix de débit est justifié par l'absence de bulles d'air observés dans la cellule à des vitesses de débit plus important.

III.4. Conclusion

Le laboratoire de Chimie Physique (LCP) d'Orsay dispose d'un centre de cinétique rapide regroupant un Febetron 706 pour les mesures à l'échelle nanoseconde, d'un accélérateur d'électrons photodéclenché, équipé d'un canon HF et d'un laser femtoseconde, les deux derniers étant destinés aux échelles de temps subnanoseconde. L'accélérateur d'électrons picoseconde d'ELYSE est un outil performant pour l'étude des réactions chimiques ultrarapides. La synchronisation inhérente à ce type d'instrument entre l'accélérateur déclenché par le laser, qui sert à produire les électrons, et la ligne d'analyse par le laser également utilisé dans les mesures d'absorption transitoire, donne la possibilité aux chercheurs d'effectuer des expériences pompe – sonde à l'échelle picoseconde, comme c'est le cas sur la voie directe de sortie des électrons.

Les caractéristiques techniques de l'accélérateur d'électrons picoseconde d'ELYSE pour la voie directe sont :

- Durée d'impulsion d'électrons : 5 – 15 ps ;
- Durée d'impulsion laser : ~120 fs ;
- Charge des électrons par impulsion : 2 – 5 nC ;
- Energie par impulsion : 4 – 8 MeV ;

- Fréquence de répétition : 1 – 25 Hz ;
- Détection spectrale à 260 nm et de 340 nm à 1600 nm.

Grâce à la haute résolution temporelle de ces systèmes de détection ainsi qu'à leurs faibles courants d'obscurité, les incertitudes sur les mesures sont inférieures à 10^{-3} en densité optique. En conséquence, il a été possible pour nous :

- De déterminer le rendement radiolytique initial du radical hydroxyle par mesure directe dans l'eau pure (chapitre IV) ;
- D'étudier l'effet direct des solutions fortement concentrées en soluté, d'élaborer les mécanismes réactionnels des espèces créées dans ces solutions et de valider la réaction ultrarapide de l'espèce oxydée de l'eau ($H_2O^{\bullet+}$) avec les molécules de soluté (chapitre V) ;
- D'étudier la dynamique de solvatation de l'électron dans les solvants organiques et la dépendance de la constante de vitesse de la réaction de transfert d'électron en fonction de la distance séparant l'électron solvaté du soluté en milieu visqueux (chapitre VI).

Références

1. Wishart, J. F. Tools for Radiolysis Studies. In *Radiation Chemistry: From Basics to Applications in Material and Life Science;* Spotheim-Maurizot, M.; Mostafavi, M.; Douki, T.; Belloni, J.; Eds.; EDP Sciences: France, 2008, 17-34.
2. Balcerzyk, A. *Steady State and Picosecond Pulse Radiolysis Study of Highly Concentrated Aqueous Solutions.* Ph.D. Thesis, Université Paris-Sud 11, **2011**.
3. Torche, F. *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.* Ph.D. Thesis, Université Paris-Sud 11, **2012**.
4. Hart, E. J.; Boag, J. W. Absorption Spectrum of the Hydrated Electron in Water and in Aqueous Solutions. *J. Am. Chem. Soc.,* **1962**, 84(21), 4090-4095.
5. Keene, J. P. Absorption Spectra in Irradiated Water and Some Solutions: Optical Absorptions in Irradiated Water. *Nature,* **1963**, 197(4862), 47-48.
6. Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B. Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals (°OH/°O-) in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data,* **1988**, 17(2), 513-886.
7. Wardman, P. Reduction Potentials of One-Electron Couples Involving Free Radicals in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data,* **1989**, 18(4), 1637-1755.
8. Belloni, J.; Monard, H.; Gobert, F.; Larbre, J. P.; Demarque, A.; De Waele, V.; Lampre, I.; Marignier, J. L.; Mostafavi, M.; Bourdon, J. C.; et al. Elyse—a Picosecond Electron Accelerator for Pulse Radiolysis Research. *Nucl. Instrum. Meth. A,* **2005**, 539(3), 527-539.
9. Marignier, J. L.; de Waele, V.; Monard, H.; Gobert, F.; Larbre, J. P.; Demarque, A.; Mostafavi, M.; Belloni, J. Time-Resolved Spectroscopy at the Picosecond Laser-Triggered Electron Accelerator Elyse. *Radiat. Phys. Chem.,* **2006**, 75(9), 1024-1033.
10. Wangler, T. P. Introduction. In *Rf Linear Accelerators;* Wangler, T. P.; Eds.; John Wiley & Sons, INC.: United Sates of America, 1998, 1-34.
11. Yang, J.; Kondoh, T.; Norizawa, K.; Yoshida, Y.; Tagawa, S. Breaking Time-Resolution Limits in Pulse Radiolysis. *Radiat. Phys. Chem.,* **2009**, 78(12), 1164-1168.
12. Yang, J.; Kan, K.; Kondoh, T.; Yoshida, Y.; Tanimura, K.; Urakawa, J. Femtosecond Pulse Radiolysis and Femtosecond Electron Diffraction. *Nucl. Instrum. Meth. A,* **2011**, 637(1), S24-S29.
13. Yang, J.; Kondoh, T.; Kan, K.; Yoshida, Y. Ultrafast Pulse Radiolysis. *Nucl. Instrum. Meth. A,* **2011**, 629(1), 6-10.
14. Gray Conference, U. o. S. 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 / Edited by G. E. Adams, E. M. Fielden, and B. D. Michael. [London] : [New York]: Institute of Physics ; Wiley, **1975**.
15. Delaire, J. *Etude Par Radiolyse Pulsée À La Nanoseconde Des Espèces Transitoires Formées Dans Des Liquides Polaires Et Non Polaires.* Ph.D. Thesis, Université Paris-Sud 11, **1973**.
16. Mirdamadi Esfahani, M. *Effets De L'environnement Sur Les Propriétés Physico-Chimiques Des Atomes D'argent Et Des Nanoparticules Mono-Et Bimétalliques À Base D'or : Étude Par Radiolyse Pulsée Et Stationnaire* Ph.D. Thesis, Université Paris-Sud 11, **2009**.
17. Belloni-Cofler, J.; Amblard, J.; Marignier, J.-L.; Mostafavi, M. Photography Revealed: The Principles of Development. *Endeavour,* **1991**, 15(1), 2-9.
18. Saito, E.; Belloni, J. All-Silica Cell for Pulse Radiolysis Studies of Liquid Crystals with Low-Energy (600 keV) Electrons. *Rev. Sci. Instrum.,* **1976**, 47(5), 629-630.
19. Buxton, G. V. The Radiation Chemistry of Liquid Water: Principles and Applications. In *Charged Particle and Photon Interactions with Matter, Chemical, Physicochemical, and Biological Consequences with Applications;* Mozumder, A.; Hatano, Y.; Eds.; CRC Press: New York, 2003, 331-363.
20. Nielsen, S. O.; Michael, B. D.; Hart, E. J. Ultraviolet Absorption Spectra of Hydrated Electrons, Hydrogen, Hydroxyl, Deuterium, and Hydroxyl-D Radicals from Pulse Radiolysis of Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem.,* **1976**, 80(22), 2482-2488.
21. Jou, F.-Y.; Freeman, G. R. Shapes of Optical Spectra of Solvated Electrons. Effect of Pressure. *J. Phys. Chem.,* **1977**, 81(9), 909-915.
22. Hug, G. L. Optical Spectra of Nonmetallic Inorganic Transient Species in Aqueous Solution. *Natl. Stand. Ref. Data Ser. (U. S., Natl. Bur. Stand.),* **1981**, NSRDS-NBS 69, 52.

23. Belloni, J.; Gaillard, M.; Monard, H.; Mostafavi, M.; Lampre, I.; Remita, H.; Marignier, J. L.; Bourdon, J. C.; Garvey, T. L'accélérateur D'électrons Picoseconde Elyse À orsay. *J. Phys. IV France,* **2003**, 108, 243-245.
24. Jeunesse, P.; Schmidhammer, U. "On-the-Fly" Monitoring with a Single-Shot Terahertz Time-Domain Spectrometer. *Sensors Journal, IEEE,* **2013**, 13(1), 44-49.
25. Chevallay, E.; Durand, J.; Hutchins, S.; Suberlucq, G.; Wurgel, M. Photocathodes Tested in the Dc Gun of the Cern Photoemission Laboratory. *Nucl Instrum Meth A,* **1994**, 340(1), 146-156.
26. Flöttmann, K. (1997). *Estimation of the Thermal Emittance of Electrons Emitted by Cesium Telluride Photocathodes*. Paper presented at the FEL conference, Beijing, China.
27. Powell, R. A.; Spicer, W. E.; Fisher, G. B.; Gregory, P. Photoemission Studies of Cesium Telluride. *Phys. Rev. B,* **1973**, 8(8), 3987-3995.
28. Čerenkov, P. A. Visible Radiation Produced by Electrons Moving in a Medium with Velocities Exceeding That of Light. *Phys. Rev.,* **1937**, 52(4), 378-379.
29. Chiao, R. Y.; Gustafson, T. K.; Kelley, P. L. Self-Focusing of Optical Beams. In *Self-Focusing: Past and Present;* Boyd, R.; Lukishova, S.; Shen, Y. R.; Eds.; Springer New York: 2009, 129-143.
30. Hanik, N. Effect of Four-Wave-Mixing on Optical Frequency-Division-Multiplexed Systems: Comparison of Exact Numerical Analysis and Approximation. *J.O.C.,* **1997**, 18(4), 126.
31. Schmidhammer, U.; Pernot, P.; Waele, V. D.; Jeunesse, P.; Demarque, A.; Murata, S.; Mostafavi, M. Distance Dependence of the Reaction Rate for the Reduction of Metal Cations by Solvated Electrons: A Picosecond Pulse Radiolysis Study. *J. Phys. Chem. A,* **2010**, 114(45), 12042-12051.
32. De Waele, V.; Lampre, I.; Mostafavi, M. Time-Resolved Study on Nonhomogeneous Chemistry Induced by Ionizing Radiation with Low Linear Energy Transfer in Water and Polar Solvents at Room Temperature. In *Charged Particle and Photon Interactions with Matter: Recent Advances; Applications, and Interfaces;* Hatano, Y.; Katsumura, Y.; Mozumder, A.; Eds.; CRC Press: Boca Raton, 2010, 289-324.

Chapitre IV : Détermination du Rendement Radiolytique du Radical Hydroxyle dans Les Grappes d'Ionisation de l'Eau

Table des matières

1. Introduction 112

2. Absorption transitoire par la silice fondue des fenêtres de la cellule de circulation 113

2.1. Cinétiques et spectre d'absorption transitoire de la silice fondue à l'échelle de la picoseconde 115

2.2. Calcul de la dose 119

2.3. Calcul du produit $\varepsilon_\lambda G(t)$ 121

3. Absorption transitoire et mesure directe du rendement radiolytique du radical hydroxyle dépendant du temps 123

3.1. Absorption transitoire du radical hydroxyle 124

3.2. Rendement radiolytique dépendant du temps du radical hydroxyle 126

3.3. Comparaison du résultat obtenu avec les résultats de la littérature 130

4. Conclusions 131

Références 134

IV.1. Introduction

Par l'action du rayonnement ionisant, les molécules d'eau se décomposent en espèces radicalaires et moléculaires (e^-_s, $OH^\bullet$, $H^\bullet$, H_2 et H_2O_2). La formation de ces espèces a lieu dans les grappes et leurs rendements radiolytiques 100 ns après le passage du rayonnement ionisant sont bien établis.

En revanche, les rendements radiolytiques initiaux de ces espèces ne sont pas connus à l'exception de celui de l'électron hydraté ($G(e^-_s) = 4{,}2 \times 10^{-7}$ mol J^{-1}) qui a été déterminé en 2000 par Bartels *et al.* par leurs travaux de radiolyse pulsée picoseconde dans l'eau pure.[1] Muroya *et al.* ont revisité cette valeur en 2005 et donné la valeur de $4{,}25 \times 10^{-7}$ mol J^{-1} à 20 ps après le passage du rayonnement ionisant.[2]

Le radical hydroxyle est une espèce oxydante très réactive, donc dotée d'une courte durée de vie, dont le rendement radiolytique intial ($G(HO^\bullet)$) reste un sujet de controverse. Sa courte durée de vie ainsi que son très faible coefficient d'absorption molaire dans l'ultra-violet rendent difficile l'étude directe de son rendement à temps très court. C'est pour cette raison qu'il n'existe pas de consensus sur la valeur de ce dernier à l'échelle picoseconde. Comme nous l'avons vu au chapitre II, la méthode de capture a été utilisée pour estimer l'évolution du rendement radiolytique du radical $HO^\bullet$, mais ces mesures ne sont pas valables à des temps courts. La seule mesure directe du rendement radiolytique du radical $HO^\bullet$ fut réalisée par Jonah et Miller en 1977 par radiolyse pulsée de l'eau pure et de solutions d'acide perchlorique ($HClO_4$) à 4 M, et ils ont donné une valeur de $6{,}1 \times 10^{-7}$ mol J^{-1} à 200 ps après le passage du faisceau d'électrons.[3] De leur côté, Jay-Gerin et Ferradini ont calculé une valeur de $4{,}7 \times 10^{-7}$ mol J^{-1} à 100 ps après le passage du faisceau d'électrons,[4] alors que Pimblott et LaVerne, par modélisation stochastique de la radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses par un faisceau d'électrons de 1 MeV, ont donné la valeur de de $5{,}77 \times 10^{-7}$ mol J^{-1} à 1 ps.[5] La différence entre les valeurs obtenues par les différents groupes provient, entre autres, de l'évaluation du rendement radiolytique de l'électron hydraté estimé à $G(e^-_s) = 4{,}95 \times 10^{-7}$ par Jonah et Miller ou Pimblott et LaVerne mais à $4{,}25 \times 10^{-7}$ mol $J^{-}1$ par Jay-Gerin et Ferradini.[6] Une étude des solutions concentrées en ion chlorure (Cl^-) en milieu neutre et acide (1 M HCl) par radiolyse pulsée picoseconde montre les cinétiques de formation des espèces $ClOH^{\bullet-}$ et $Cl_2^{\bullet-}$ à 340 nm correspondant à la capture de radical hydroxyle. L'analyse de cinétiques obtenues plus récemment au laboratoire a montré que le rendement radiolytique du radical hydroxyle est

égal à $G(HO^{\bullet}) = 4,3 \times 10^{-7}$ mol J^{-1} à 100 ps après le passage du rayonnement ionisant.[7,8] Cette détermination indirecte par méthode de capture est en accord avec la valeur théorique de Jay-Gerin et Ferradini. Néanmoins, la méthode de capture présente deux inconvénients qui limitent son usage :

- Effet direct du rayonnement ionisant sur le soluté présent dans le solvant ;
- Capture des électrons pré-solvatés.[9-11]

Ces deux points changent la cinétique des réactions dans les grappes d'ionisation et modifient les rendements radiolytiques par rapport à l'eau pure.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la détermination directe par radiolyse pulsée picoseconde du rendement radiolytique du radical hydroxyle $HO^{\bullet}$. Les absorbances sont obtenues simultanément dans l'ultra-violet pour observer $HO^{\bullet}$ et dans le proche infra-rouge pour observer e^{-}_{aq}.

IV.2. Absorption transitoire par la silice fondue des fenêtres de la cellule de circulation

Les particules incidentes de hautes énergies comme les faisceaux d'électrons peuvent modifier les propriétés des matériaux. Ils sont d'ailleurs utilisés dans la transformation de la matière telle que le micro-usinage et la nano-lithographie. D'un autre côté, l'interaction du rayonnement ionisant avec les composantes optiques peut causer leur modification ou même une dégradation irréversible.

La silice fondue est un matériel utilisé dans les applications optiques visant les domaines de l'ultra-violet et du visible. L'effet de l'interaction du rayonnement ionisant avec les fenêtres optiques en silice fondue a été étudié après la découverte des rayons X. En 1925, Hopwood et Mayneord ont montré que l'exposition de la silice fondue aux rayons X cause un noircissement de la surface, ce qui indique la formation d'espèces, qui disparaissent ensuite lentement par recombinaison sous l'effet d'un échauffement. De leur côté, Yokota en 1952[12] ainsi que Cohen 1957[13] ont signalé la coloration de la silice fondue lorsqu'elle est exposée à des sources d'irradiation stationnaires. En 1976, Nielson *et al.* ont évoqué une absorption transitoire dans la silice fondue et montré que la détermination correcte des spectres d'absorption des espèces radicalaires dans l'ultra-violet doit prendre en compte la contribution

de la silice fondue à l'absorbance totale (**figure IV. 1**).[14] La même suggestion est signalée par Jonah et Miller en 1977 lors de leurs travaux de la détermination directe du rendement radiolytique du radical hydroxyle par radiolyse pulsée picoseconde.[3] En 2006, Janata a montré les effets de deux séries d'impulsions d'électrons générées par un accélérateur d'électrons nanoseconde (20 et 200 impulsions) de 3,8 MeV et d'une durée d'irradiation à mi-hauteur de 10 ns sur une fenêtre de silice fondue de 1 mm, ainsi que le spectre d'absorption transitoire à différents temps après l'irradiation.[15] Il a observé que le spectre d'absorption s'étend de l'ultra-violet jusqu'au proche Infra-rouge, et que le maximum d'absorption est vers 250 nm. Janata évoque la formation de différents centres colorés dont le déclin s'achève au bout de quelques secondes. Cependant, les déclins ne sont pas homothétiques à toutes les longueurs d'onde, reflétant la diversité des natures des espèces formées.

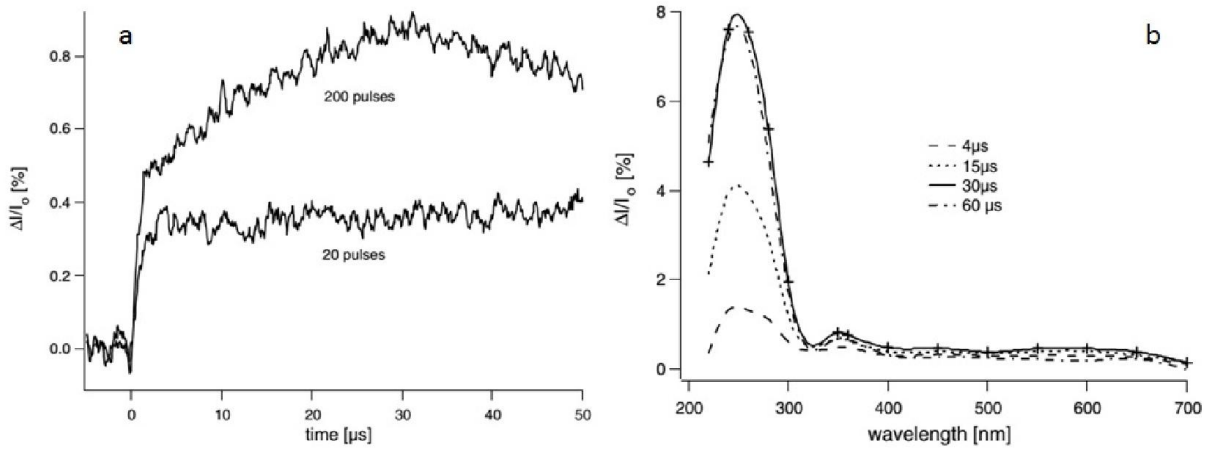


Figure IV. 1 *(a) : absorption transitoire en fonction du temps à 360 nm enregistrée suite à deux séries d'électrons de 20 et 200 impulsions. (b) : évolution temporelle du spectre d'absorption transitoire des centres colorés issus de l'irradiation de la silice fondue.*[15]

Plusieurs études ont mentionné les processus dans la silice ayant lieu à différentes échelles de temps en fonction du système d'excitation employé. En 2007, Bulgakova *et al.* [16] ont montré qu'une impulsion laser ultracourte déclenche une série de processus physiques ayant des caractéristiques temporelles variées et qu'à l'échelle de la femtoseconde, des électrons libres sont générés. En plus, dans le cas de faible fluence énergétique, la relaxation des électrons ainsi que des réseaux d'électrons a lieu aux échelles de la femto- et de la picoseconde.

IV.2.1. Cinétiques et spectre d'absorption transitoire de la silice fondue à l'échelle de la picoseconde

Afin de garantir la reproductibilité des résultats de radiolyse pulsée picoseconde sur les fenêtres de silice fondue de la cellule optique, en présence ou en absence d'eau, les mesures ont été enregistrées plusieurs fois sur plusieurs jours. Les différents résultats qui sont présentés ci-dessous représentent les moyennes de 50 mesures de l'évolution temporelle, en précisant que chaque délai temporel représente lui-même la moyenne de 10 mesures consécutives pour un seul enregistrement. Les résultats se sont montrés reproductibles car, en fonction de la longueur d'onde, la même amplitude et la même cinétique ont été enregistrées après irradiation d'anciennes ou de nouvelles fenêtres de silice fondue. La figure suivante illustre le montage pompe-sonde utilisé dans ce travail. A l'entrée de la cellule optique de circulation, les trois faisceaux sont colinéaires. Au moyen d'un miroir réfléchissant, une partie des faisceaux sondes traversant la cellule (signal) sont déviés et envoyés vers un spectrophotomètre au moyen d'une fibre optique UV-Vis. Une autre partie des faisceaux sondes est envoyée directement vers le spectrophotomètre sans traverser la cellule pour servir de référence (non-montrée sur la **figure IV. 2**). Puis en appliquant la loi de Beer-Lambert, la valeur de l'absorbance résultant de la silice est obtenue.

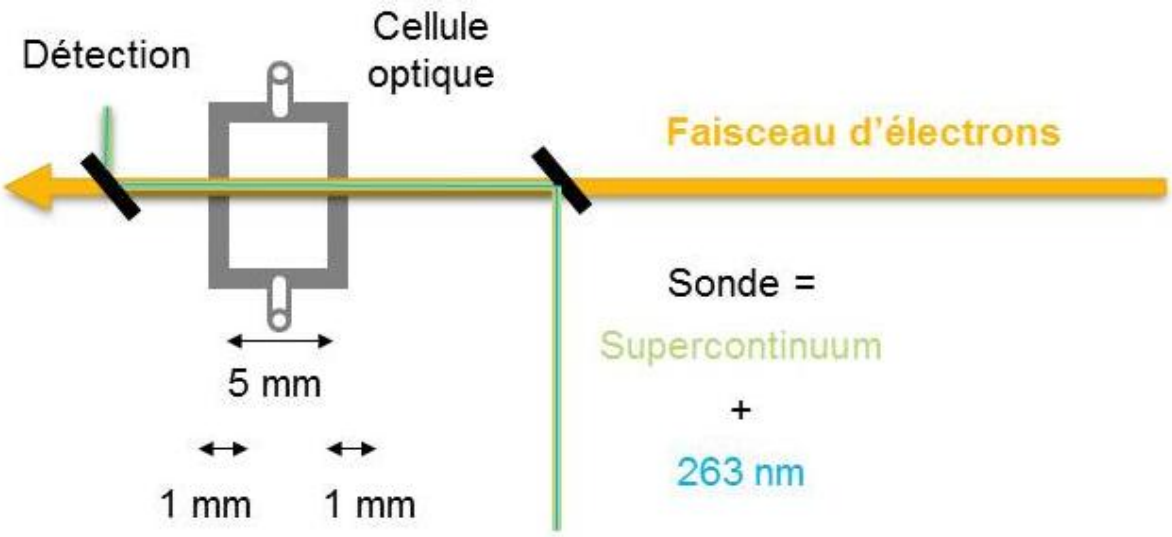


Figure IV. 2 *Montage pompe-sonde utlisé dans les mesures d'absorption transitoire picoseconde de la silice fondue. La trait jaune représente le faisceau d'électrons, la trait vert représente le supercontinuum issu du faisceau fondamental du laser par effet d'optique non linéaire et le trait bleu représente la lumière sonde à 266 nm.*

La figure suivante représente le spectre d'absorption transitoire normalisé de la cellule optique en absence d'eau, enregistré simultanément avec le troisième harmonique du laser (263 nm) et le supercontinuum à 50 picosecondes après le passage du faisceau d'électrons.[17]

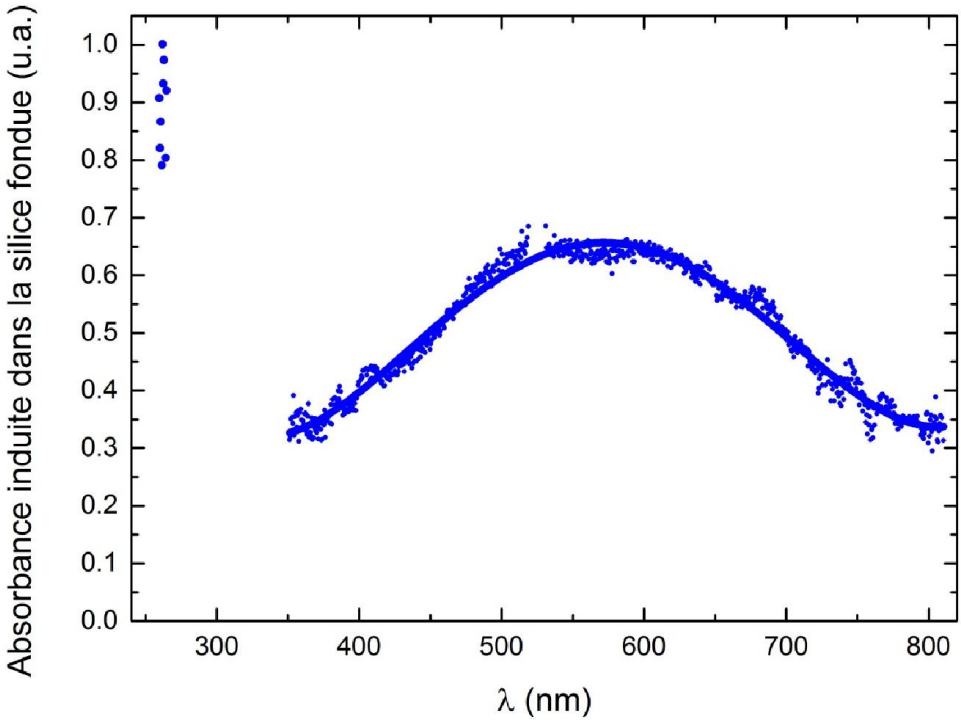


Figure IV. 3 *Spectre d'absorption transitoire normalisé à 263 nm de la silice fondue enregistré à 50 ps après l'excitation par l'impulsion d'électrons.*[17]

La **figure IV. 3** montre clairement que le spectre est composé d'au moins deux bandes d'absorption :

- Une large bande d'absorption symétrique dans le visible, dont le maximum se situe à 590 nm et dont les côtés descendent à la limite du niveau de la détection ;
- Une deuxième bande dans l'UV représentant une absorption intense de la silice fondue irradiée.

Les observations du spectre présenté ci-dessus, issu d'une irradiation de la silice fondue par une seule impulsion d'électrons picoseconde, sont en assez bon accord avec les résultats de Janata,[15] obtenus lors d'une irradiation par 20 impulsions d'électrons nanoseconde et selon lesquels (**figure IV. 1(b)**), les spectres enregistrés à l'échelle de la microseconde montrent une absorption importante à 260 nm. De plus, ils présentent une absorption faible dans le

visible avec une structure un peu différente de la nôtre, au niveau de sa forme (une seule large bande d'absorption) et de son maximum d'absorption à 590 nm.

Les cinétiques de l'absorbance de la cellule optique irradiée en présence ou en absence d'eau ont été enregistrées simultanément à trois longueurs d'onde : 263, 392 et 782 nm correspondant au triplet, au doublet et au fondamental du faisceau laser, respectivement.

En un premier temps, les cinétiques reportées sur la **figure IV. 4** correspondent aux absorbances issues de l'irradiation de la cellule optique vide. Les cinétiques enregistrées à 392 et 782 nm correspondent aux longueurs d'onde extrêmes du système de détection dans le visible. Elles sont identiques et homothétiques par rapport à la sensibilité du système de détection, ce qui met en évidence la présence des mêmes espèces transitoires responsables de l'absorption dans tout ce domaine spectral. Elles représentent également un déclin rapide dans les premières 100 ps, correspondant à une perte de ~ 40% de l'absorbance initiale suivie d'un déclin modéré à l'échelle de quelques nanosecondes. Quant à la cinétique enregistrée à 263 nm, elle présente un déclin rapide dans les premières 400 ps correspondant à une perte de ~50% de l'absorbance initiale suivie par un déclin plus modéré sur le reste de l'échelle temporelle.

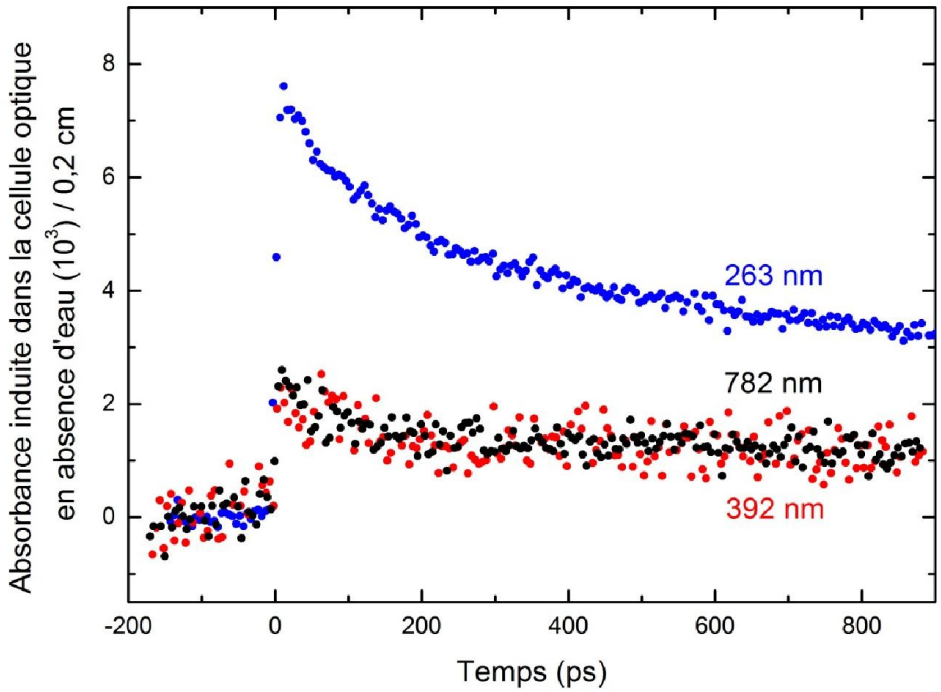


Figure IV. 4 *Cinétiques enregistrées à 263 (bleu), 392 (rouge) et 782 nm (noir) après l'irradiation par un faisceau d'électrons picoseconde d'une cellule optique vide ayant 2 fenêtres en silice fondue d'épaisseur de 0,1 cm chacune et un parcours optique de 0,5 cm.*[17]

Les déclins à ces trois longueurs d'onde s'achèvent sur des échelles temporelles non accessibles par notre système de détection. En plus, la cinétique à 263 nm est différente de celles enregistrées à 392 et 782 nm, ce qui met en évidence la présence d'une deuxième espèce transitoire responsable de l'absorption dans l'UV.

En un second temps, les cinétiques des absorbances aux mêmes longueurs d'onde (260, 392 et 782 nm) portées sur la **figure IV. 5** ont été enregistrées après irradiation de la cellule optique en présence d'eau, sous les mêmes conditions expérimentales que pour la cellule vide :

- énergie des électrons incidents ;
- charge des électrons ;
- dose déposée dans le milieu (section IV.2.2).

Afin d'éviter l'accumulation des espèces radiolytiques de l'eau, le volume d'eau présent dans la cellule était renouvelé en maintenant un flux d'eau continu. Les absorbances enregistrées à 392 et 782 nm correspondent majoritairement à celle de l'électron hydraté présentant des cinétiques identiques à celles obtenues par d'autres groupes de recherches tels que Jonah et Miller[3] en 1977, Bartels et al.[1] en 2000, Balcerzyk *et al.*[10] en 2011. Quant à la cinétique enregistrée à 263 nm, elle est issue de l'absorption de différentes espèces :

- électron hydraté e^-_{hyd} ;
- radical hydroxyle $HO^\bullet$;
- silice fondue (selon la **figure IV. 4**).

En effet, les autres espèces radiolytiques, telles que $H^\bullet$ et H_2O_2, n'absorbent pas ou très peu à ces longueurs d'ondes.[14] Ceci est mis en évidence par la comparaison entre les absorptions transitoires enregistrées à 263 nm qui montre que l'amplitude et les cinétiques sont différentes en présence et en absence d'eau dans la cellule optique. Le rapport entre les amplitudes initiales enregistrées directement après le passage du faisceau d'électrons, en absence et en présence d'eau, est égal à 32 à 782 nm, 5 à 392 nm et 1,7 à 263 nm.

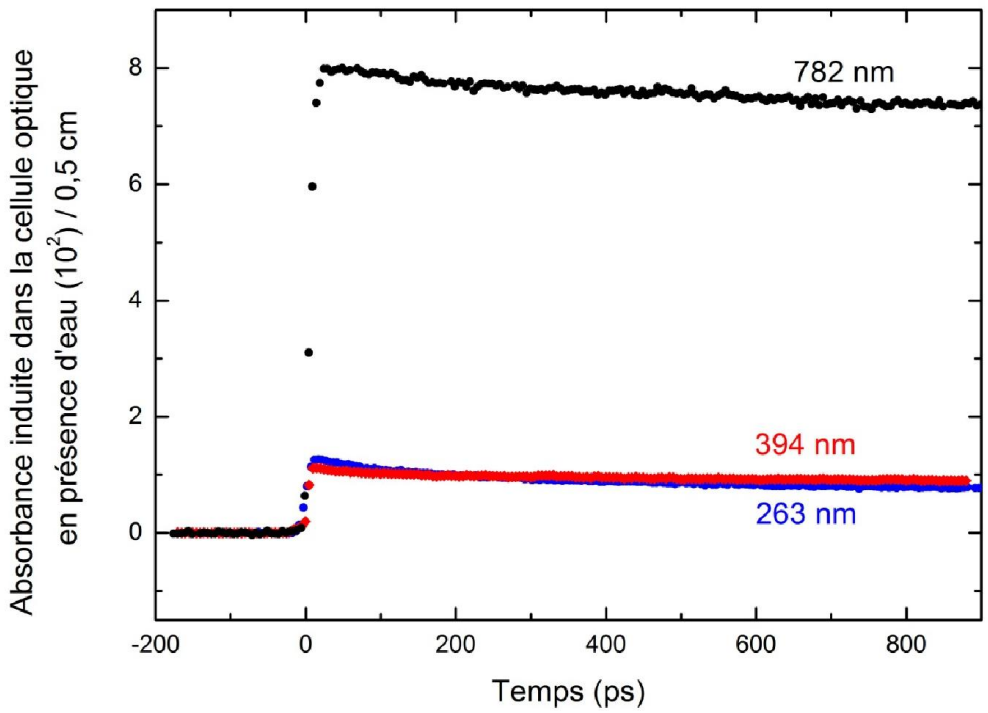


Figure IV. 5 *Cinétiques enregistrées à 263 (bleu), 392 (rouge) et 782 nm (noir) après l'irradiation par un faisceau d'électrons picoseconde d'une cellule optique ayant 2 fenêtres en silice fondue d'épaisseur de 0,1 cm chacune et un parcours optique de 0,5 cm en présence d'eau.*[17]

IV.2.2. Calcul de la dose

Grâce à son spectre intense d'absorption dans le visible et proche IR, l'électron hydraté, par l'intermédiaire de son absorption transitoire, est pris comme référence dans le calcul de la dose déposée dans l'eau. Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance (A) est exprimée selon l'équation suivante :

$$A(\lambda, t) = \varepsilon(\lambda) l c_{e_s^-}(t) \qquad \text{Equation IV. 1}$$

où :

- $\varepsilon(\lambda)$ est le coefficient d'extinction molaire à une longueur d'onde déterminée en L mol^{-1} cm^{-1} ;
- l est le parcours optique en cm^{-1} ;
- $c_{e_s^-}(t)$ est la concentration de l'espèce à un temps t, en mol L^{-1}.

Dans le cas de la radiolyse pulsée, la concentration est celle des électrons hydratés présents dans l'eau après le passage du faisceau d'électrons. La concentration des électrons hydratés est liée à la dose déposée dans l'eau selon l'équation IV. 2.

$$c_{e_s^-}(t) = \rho D_w G_{e_s^-}(t) \qquad \text{Equation IV. 2}$$

où :

- D_w est la dose déposée dans l'eau, c'est-à-dire la quantité d'énergie absorbée par un kilogramme d'eau en J Kg^{-1} ou Gy ;
- $G_{e_s^-}(t)$ est le rendement radiolytique des électrons hydratés à un temps donné après le passage du rayonnement ionisant en mol J^{-1} ;
- ρ : est la densité électronique de la solution en kg L^{-1}.

La densité électronique d'une solution est exprimée par la formule suivante :

$$\rho = \rho_s \times \frac{M_{H_2O}}{M_s} \times \frac{Ne^-(s)}{Ne^-(H_2O)} \qquad \text{Equation IV. 3}$$

où :

- ρ_s est la masse volumique de la solution en g mL^{-1} ;
- M est la masse molaire en g mol^{-1} ;
- Ne^- est le nombre d'électrons de la molécule.

La relation qui lie la dose à l'absorbance est donc:

$$A_{obs}(t, \lambda) = \varepsilon(\lambda) l \rho D_w G(t) \qquad \text{Equation IV. 4}$$

Par exemple, sur la **figure IV. 5**, la cinétique enregistrée à 782 nm après l'irradiation de la cellule optique en présence d'eau est attribuée à l'électron hydraté. Après soustraction de la contribution de la cellule vide à cette longueur d'onde, l'absorbance initiale à 782 nm est égale à $A_{782\,nm} = 0{,}08$. Connaissant la valeur du coefficient d'absorption molaire à cette longueur d'onde $\left(\varepsilon_{782nm} = 17025 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}\right)$[18], la valeur du parcours optique (l = 0,5 cm), la valeur de la densité électronique (ρ = 1 g mL^{-1}) ainsi que la valeur du rendement radiolytique de l'électron hydraté à 15 ps après le passage du rayonnement ionisant $\left(G_{15ps}\left(e^-_{hyd}\right) = 4{,}25 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}\right)$,[1,2] la dose déposée dans l'eau peut être calculée et est

égale dans ce cas à 22,5 Gy. La même dose en Gy est également déposée dans la silice fondue car elle représente la quantité d'énergie déposée par 1 kg de silice, ce qui, compte tenu de la densité électronique de la silice, correspond à 44,5 J L^{-1}.

IV.2.3. Calcul du produit ε(λ)G(t)

Le produit $\varepsilon_\lambda G(t)$ est déduit de l'absorption transitoire (A_{obs} (t, λ)) observée expérimentalement à une longueur d'onde (λ) déterminée selon la formule suivante issue de l'équation IV. 4 :

$$\varepsilon(\lambda)G(t)=\frac{A_{obs}(t,\lambda)}{l\rho D_w} \qquad \text{Equation IV. 5}$$

La valeur du parcours optique varie selon les conditions expérimentales :

- en présence d'eau, l = 0,5 cm ;
- en absence d'eau, l = 0,2 cm.

La figure suivante présente la variation des produits ε(λ)G(t) de l'électron hydraté et de la silice fondue seule à 782 nm en fonction du temps.

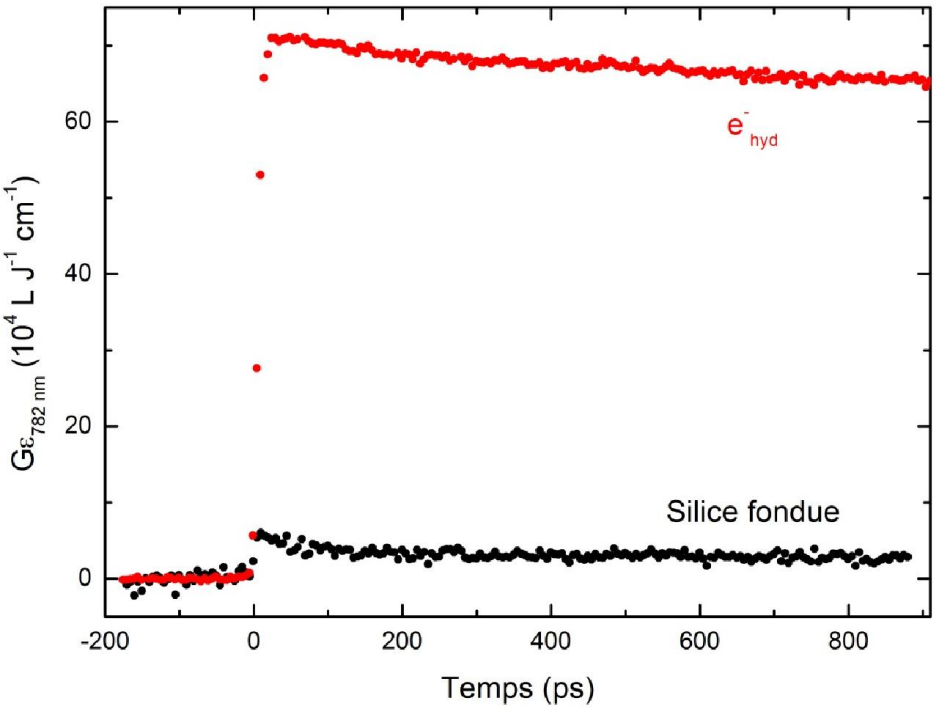


Figure IV. 6 *Produit $\varepsilon_\lambda G(t)$ à 782 nm en fonction du temps. Comparaison entre l'électron hydraté dans la cellule de silice et la silice fondue seule.*[17]

Le produit $\varepsilon_\lambda G(t)$ de l'électron hydraté a été obtenu par soustraction de la contribution de la silice fondue de l'absorbance transitoire totale à 782 nm $\left(A_{obs}(782\ nm, t) = A_{e^-_{hyd}}(t) + A_{silice}(t)\right)$, puis par la division par $\rho D_w l$. A cette longueur d'onde, la contribution des fenêtres de la cellule optique est presque négligeable par rapport à la contribution de l'électron hydraté. A 263 nm en revanche, la contribution de la cellule est même prépondérante par rapport à la faible absorbance du radical hydroxyle.

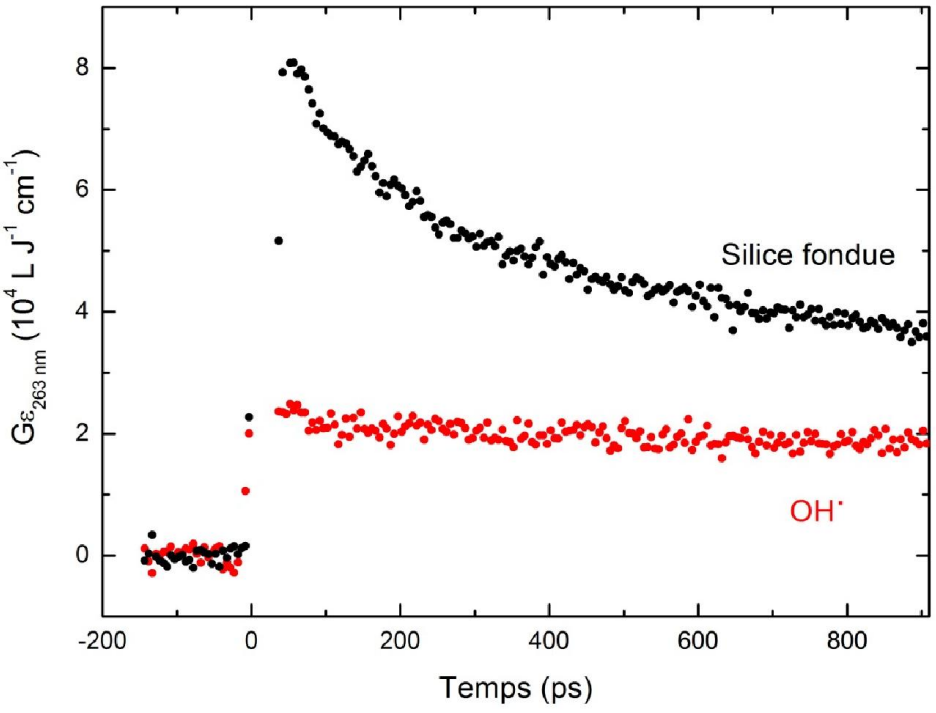


Figure IV. 7 *Produit $\varepsilon_\lambda G(t)$ à 263 nm en fonction du temps. Comparaison entre les absorbances du radical hydroxyle et de la silice fondue seule.*[17]

A 263 nm, l'absorption transitoire est due à l'absorption de trois espèces :

- électron hydraté e_{hyd}^- ;
- radical hydroxyle $HO^\bullet$;
- espèce dans la silice fondue.

A cette longueur d'onde, l'atome $H^\bullet$ absorbe également, mais son coefficient d'absorption molaire est égal à 15 L mol^{-1} cm^{-1}, et donc sa contribution est négligeable, d'autant plus que

son rendement radiolytique est plus faible.[14] Afin d'illustrer le produit ε(λ)G(t) du radical HO•, les contributions de la silice et de l'électron hydraté doivent être soustraites :

- La contribution de la silice fondue est soustraite directement, compte tenu que son absorption transitoire à 263 nm est connue expérimentalement (**figure IV. 4**).
- La contribution de l'électron hydraté à 263 nm est soustraite par application du rapport entre les coefficients d'absorption molaires à 263 et 782 nm à l'absorption transitoire mesurée à 782 nm selon l'expression suivante :

$$A_{e^-_{hyd}}(263\ nm, t) = A_{e^-_{hyd}}(782\ nm, t) \times \frac{\varepsilon_{263nm}}{\varepsilon_{782nm}} \qquad \text{Equation IV. 6}$$

Le coefficient d'absorption molaire à 263 nm est égal à $\varepsilon_{263nm} = 620\ L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$.[14]

La **figure IV. 7** montre que la valeur du produit de ε(λ)G(t) à 263 nm est égale à $8,4 \times 10^{-4}$ L J^{-1} cm^{-1} pour les espèces de la silice fondue et $2,4 \times 10^{-4}$ L J^{-1} cm^{-1} pour le radical hydroxyle c'est-à-dire que la contribution de la silice fondue est 3,5 fois plus importante que celle du radical hydroxyle. L'exemple du radical HO• avec sa faible absorption dans l'UV[19] montre clairement que la contribution de la silice fondue peut être parfois plus importante que celle des espèces radicalaires présentes dans le milieu irradié. Donc, en général, l'absorption induite dans la silice fondue doit être soustraite afin de corriger l'absorption transitoire totale obtenue expérimentalement dans le but d'obtenir l'absorption transitoire « nette » de l'espèce d'intérêt. Cette étude nous a menés à concevoir pour l'avenir de nouvelles cellules dont la contribution à l'absorption transitoire observée expérimentalement en radiolyse picoseconde serait négligeable.

IV.3. Absorption transitoire et mesure directe du rendement radiolytique du radical hydroxyle dépendant du temps

Cette partie concerne la détermination directe du rendement radiolytique du radical HO• dépendant du temps par la technique pompe-sonde. L'étude est effectuée de la même façon que précédemment pour les fenêtres en silice fondue de la cellule d'absorption :

- Elle est réalisée à temps long et à temps court, équivalents aux fenêtres temporelles totales de de 4 ou 1 ns , avec des pas de 15 et 5 ps, respectivement ;

- Chaque pas est la moyenne de 10 valeurs obtenues par mesure et les résultats ci-dessous représentent la moyenne de 40 mesures obtenues sur plusieurs jours différents de fonctionnement de l'accélérateur ;
- La cellule d'absorption est une cellule de circulation composée de deux fenêtres en silice fondue de 1 mm d'épaisseur chacune avec un parcours optique de 0,5 cm ;
- Les irradiations ont été réalisées en présence ou absence d'eau ;
- Les cinétiques ont été enregistrées simultanément à 782 et 263 nm, correspondant aux énergies fondamentale et triplée des photons du laser.

IV.3.1. Absorption transitoire du radical hydroxyle

Les cinétiques (sur 4 ns ou 1 ns) obtenues à 782 nm montrent que l'absorption induite par les fenêtres de la cellule optique est beaucoup plus faible que celle enregistrée en présence d'eau. Elle est attribuée à l'absorption de l'électron hydraté ayant un grand coefficient d'absorption molaire à cette longueur d'onde (**Fig. IV.6**).

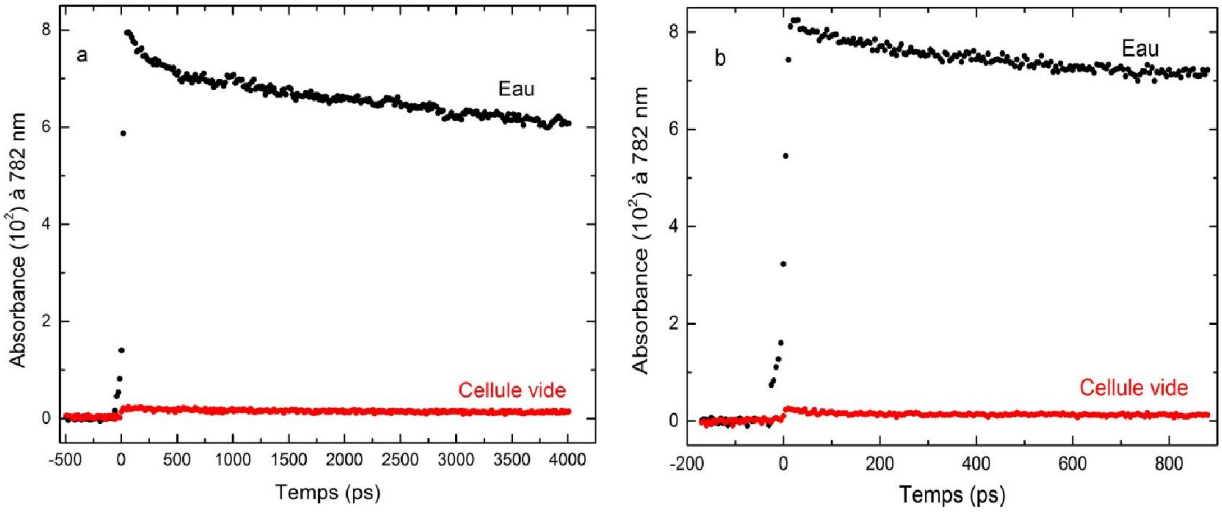


Figure IV. 8 *Mesures pompe-sonde à 782 nm de la cellule optique en absence (rouge) et en présence d'eau (noir). Les mesures longues (figure a) et courtes (figure b) sont effectuées sous les mêmes conditions expérimentales avec les données enregistrées chaque pas de 15 et 5 ps respectivement.*[20]

La dose dans l'eau est calculée à partir de l'absorption initiale à 782 nm (A = 0,08). Après soustraction de la contribution de la cellule vide, selon l'équation IV. 4 et en considérant que le rendement radiolytique de l'électron hydraté à 15 ps après le passage du rayonnement ionisant est de $\left(G_{15ps}\left(e^-_{hyd}\right) = 4{,}2 \times 10^{-7}\ \text{mol J}^{-1}\right)$[1], la dose calculée est égale à 22,5 Gy.

Simultanément, les cinétiques à échelles totales de temps de 40 et 1 ns sont enregistrées à 263 nm. A cette longueur d'onde, la contribution de la cellule optique est importante.

Les cinétiques observées à 782 et 263 nm sont différentes, car la cinétique à 263 nm est plus rapide, reflétant la présence d'autres espèces qu'à 782 nm.

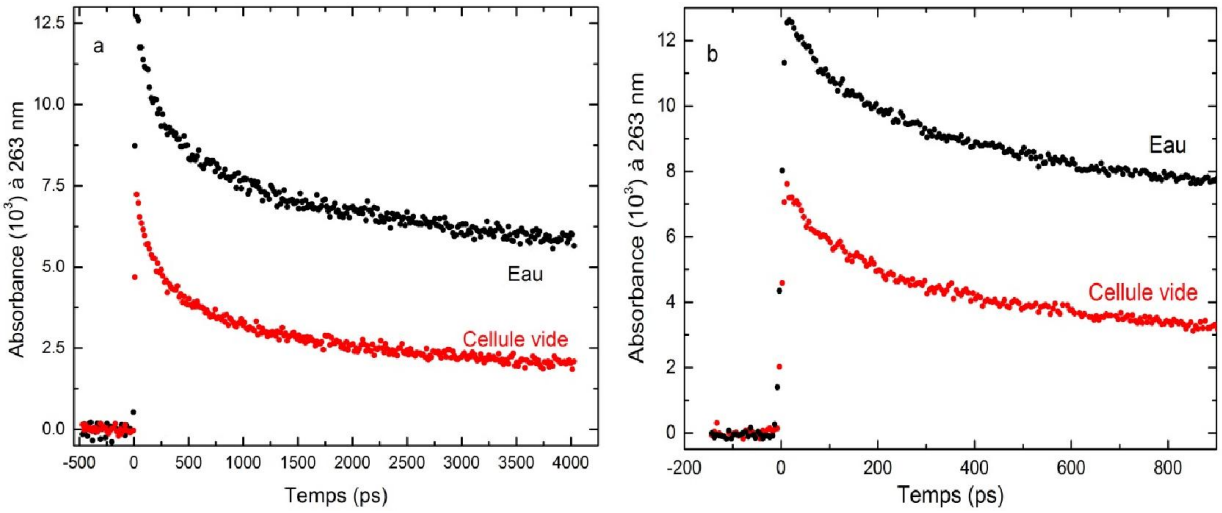


Figure IV. 9 *Mesures pompe-sonde à 263 nm de la cellule optique en absence (rouge) et en présence d'eau (noir). Les mesures longues sur 4 ns (figure a) et courtes sur 1 ns (figure b) sont effectuées dans les mêmes conditions expérimentales, avec les données enregistrées chaque pas de 15 et 5 ps respectivement.*[20]

A 263 nm, l'électron hydraté e_{hyd}^-, le radical hydoxyle $HO^\bullet$, l'atome d'hydrogène $H^\bullet$, le peroxyde d'oxygène H_2O_2 et les espèces formées lors de l'irradiation de la silice fondue absorbent. Cependant, les coefficients d'absorption molaire de l'atome d'hydrogène et du peroxyde d'oxygène (15 et 12 L mol^{-1} cm^{-1}, respectivement) sont très faibles par rapport à celui du radical hydroxyle à cette même longueur d'onde (460 L mol^{-1} cm^{-1}).[14,21] En effet, compte-tenu de leurs faibles coefficients d'absorption molaire à 263 nm et de leurs rendements, les contributions de $H^\bullet$ et H_2O_2 à l'absorption transitoire totale à 263 nm sont plus faibles que 1% et sont considérées comme négligeables, contrairement à la contribution des fenêtres irradiées de la cellule optique qui représente 61,5 % de l'absorption totale observée. Par conséquent, l'absorbance observée à 263 nm dans la cellule optique en présence d'eau est essentiellement le résultat des contributions de l'électron hydraté, du radical hydroxyle et des espèces produites dans les fenêtres en silice fondue de la cellule optique. En d'autres termes, l'absorption transitoire à 263 nm peut être désormais exprimée par l'équation suivante :

$$A_{obs}^{\lambda=263nm}(t) = A_{e_{hyd}^-}^{\lambda=263nm}(t) + A_{HO^\bullet}^{\lambda=263nm}(t) + A_{\text{silice fondue}}^{\lambda=263nm}(t)$$
$$= \left(G_{e_{hyd}^-}(t)\varepsilon(\lambda = 263\ nm) + G_{HO^\bullet}(t)\varepsilon(\lambda = 263\ nm)\right) D_w l_w + A_{\text{silice fondue}}^{\lambda=263nm}(t)$$

Equation IV. 7

Où :

- D_w est la dose par impulsion dans l'eau (D_w = 22,5 Gy) ;
- l_w est le parcours optique dans la cellule d'irradiation en présence d'eau (l_w = 0,5 cm) ;
- $A_{\text{silice fondue}}^{\lambda=263nm}(t)$ est la contribution des espèces de la cellule optique en absence d'eau ;
- G_t est le rendement radiolytique dépendant du temps en mol J^{-1}.

IV.3.2. Rendement radiolytique dépendant du temps du radical hydroxyle

Connaissant les valeurs du coefficient d'absorption molaire de l'électron hydraté à 782 et 263 nm (17025 et 620 L mol^{-1} cm^{-1}, respectivement),[14,18] la contribution de l'électron hydraté à l'absorption transitoire à 263 nm est déterminée à partir de l'équation IV. 6. Les contributions de l'électron hydraté et de la cellule vide peuvent alors être soustraites de l'absorption transitoire observée à 263 nm selon l'équation IV. 7 pour obtenir l'absorption transitoire du radical hydroxyle. De plus, connaissant la valeur du coefficient d'absorption molaire du radical $HO^\bullet$ à 263 nm[14] ($\varepsilon_{263\ nm}$ = 460 L mol^{-1} cm^{-1}), le rendement radiolytique du radical $HO^\bullet$ en fonction du temps ($G_{HO^\bullet}(t)$) peut donc être déduit.

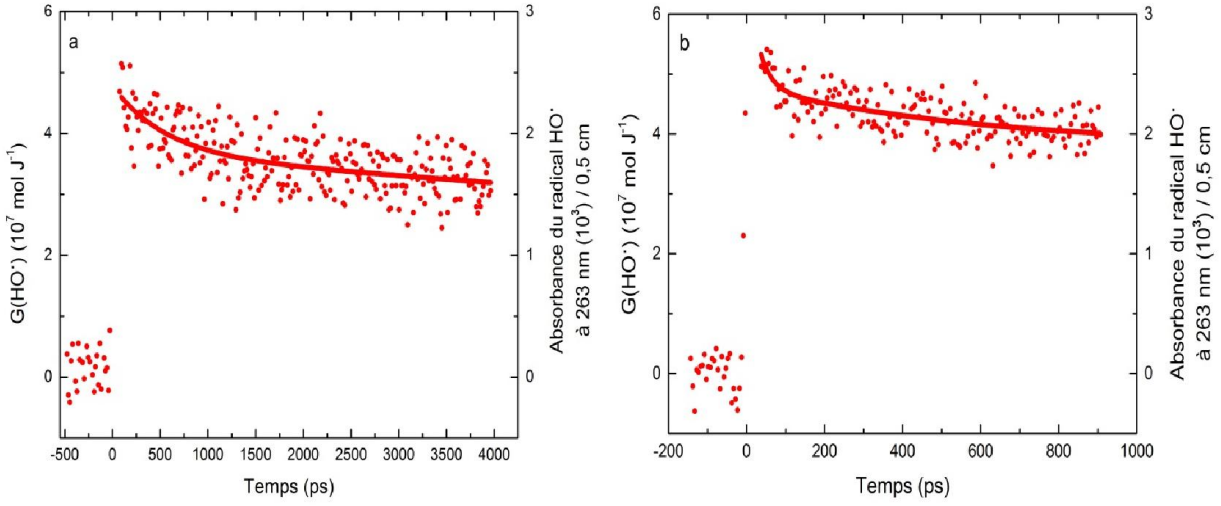


Figure IV. *10* *Absorbances du radical $HO^\bullet$ sur 4 ns (figure a) et 1 ns (figure b) obtenues selon l'équation IV. 7 utilisant les signaux reportés dans les **figures IV. 8** et **IV. 9**. Le rendement radiolytique dépendant du temps (axe des ordonnées à gauche) est déduit de l'absorption transitoire (axe des ordonnées à droite).*

Les résultats en fonction du temps aux échelles de temps de 4 et 1 ns sur le rendement radiolytique du radical $HO^{\bullet}$ présentés sur la figure IV.10 sont en bon accord. On remarque seulement que la valeur initiale du rendement radiolytique / absorption du radical $HO^{\bullet}$ selon l'enregistrement long est légèrement inférieure à celle du scan court. Ceci s'explique par :

- Différence de pas, 15 et 5 ps, entre les enregistrements aux échelles de 4 et 1 ns, respectivement. Les pas plus petits au niveau des mesures donnent plus de précision au niveau de l'absorption initiale ainsi qu'au début du déclin ;
- Soustraction de la contribution de la cellule vide selon les conditions expérimentales. Il est important de noter que la correction de l'absorption transitoire observée à 263 nm par la soustraction de la contribution de la cellule vide n'est pas une opération simple, comme elle est illustrée plus haut dans ce chapitre. En effet, l'absorption induite dans les fenêtres de la cellule n'est pas exactement la même en présence et en absence d'eau, car en présence d'eau la diffusion du faisceau d'électrons doit aussi être prise en compte. La diffusion du faisceau d'électrons dans la cellule d'irradiation en présence d'eau, à cause du changement d'indice du milieu, a pour conséquence une diminution de la dose dans le centre de la cellule. Donc, l'absorption induite dans la seconde fenêtre de la cellule est plus petite que celle induite dans la même fenêtre en absence d'eau présentées dans les **figures IV. 8** et **IV. 9**. Selon notre traitement, nous avons considéré cet effet comme négligeable.

Les données obtenues pour le radical $HO^{\bullet}$ sur les échelles de 4 et 1 ns ont été comparées avec la courbe ajustée d'une fonction biexponentielle convoluée avec une fonction de réponse gaussienne. Un traitement bayésien des données a été également réalisé afin de déterminer l'incertitude.[22-24]

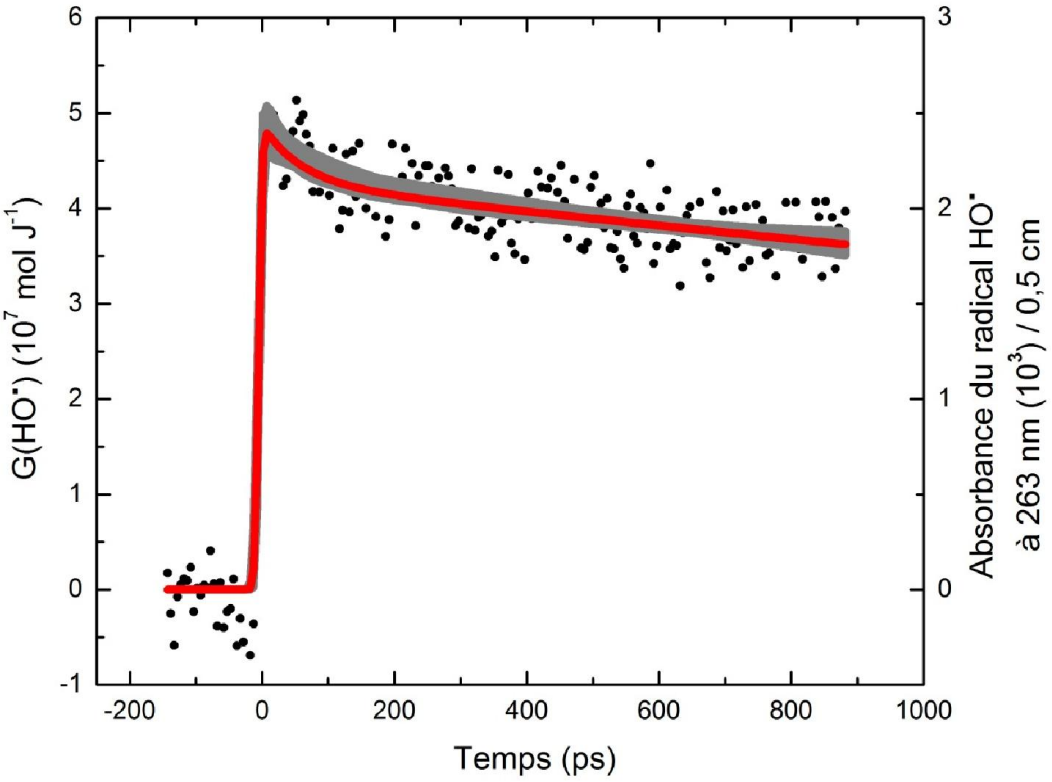


Figure IV. 11 *Rendement radiolytique dépendant du temps (axe des ordonnées à gauche) et absorption transitoire (axes des ordonnées à droite) du radical HO• à temps court. La ligne rouge représente le meilleur ajustement des données expérimentales avec une fonction biexponentielle. La région grise représente l'incertitude de l'ajustement.*[20]

Pour l'enregistrement sur l'échelle des temps la plus courte (figure ci-dessus), le rendement radiolytique du radical HO• au maximum de ce modèle à 15 ps après le passage du rayonnement ionisant est égal à $G_{15ps}\left(HO^{\bullet}\right) = \left(4{,}8 \pm 0{,}12\right) \times 10^{-7}$ mol J^{-1}. Cette valeur est compatible avec celle obtenue sur l'échelle des temps de 4 ns, qui est égale à $G_{15ps}\left(HO^{\bullet}\right) = \left(5{,}02 \pm 0{,}14\right) \times 10^{-7}$ mol J^{-1}.[20] Remarquons que l'ajustement conduit à une valeur initiale plus élevée dans ce cas, alors que la valeur mesurée était au contraire plus petite que sur 1 ns.

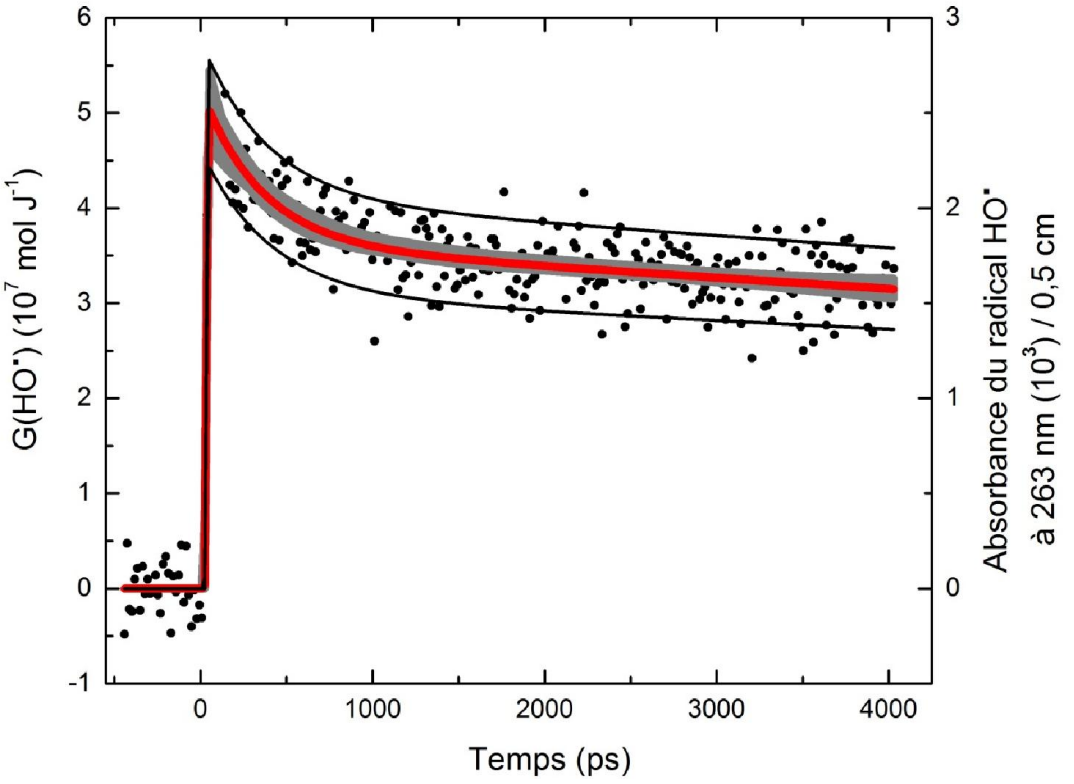


Figure IV. 12 *Rendement radiolytique dépendant du temps (axe des ordonnées à gauche) et absorption transitoire (axes des ordonnées à droite) du radical HO• à temps long. La ligne rouge représente le meilleurajustement des données expérimentales selon une fonction biexponentielle et la région grise représente l'incertitude de l'enregistrement. Les lignes noires représentent le déclin du radical HO• en considérant un rapport des coefficients d'absorption molaire du radical HO• et de l'électron hydraté 10 % plus ou moins élevé que les valeurs reportées dans la littérature.*[20]

Du fait que la résolution est meilleure dans le cas d'un enregistrement sur une échelle de temps plus courte, nous considérons que la valeur du rendement radiolytique du radical HO• obtenu dans ces conditions $\left(4{,}8 \pm 0{,}12\right) \times 10^{-7}$ mol J^{-1} est plus proche de la réalité que celle obtenue à temps long $\left(5{,}02 \pm 0{,}14\right) \times 10^{-7}$ mol J^{-1}.

Il est important de noter que ce rendement dépend des valeurs des coefficients d'absorption molaire choisis pour l'électron hydraté et le radical hydroxyle. En 2008, Hare *et al.,* à partir de leur étude de la réaction de l'électron hydraté avec le méthyl viologène (MV^{2+}),[25] ont donné pour le coefficient d'absorption molaire de l'électron hydraté une valeur plus grande que celle que nous avons utilisée $\left(\left(\varepsilon_{e^-_{hyd}}^{\lambda=720nm}\right) = 22700 \pm 500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}\right)$. Mais cette valeur est encore en débat. Pour ce travail, nous avons donc utilisé une valeur plus conventionnelle, dont la valeur maximale du coefficient d'extinction molaire est à 715 nm (19130 L mol^{-1} cm^{-1}).[18]

Comme les écarts entre les valeurs du coefficient d'absorption molaire de l'électron hydraté de la littérature sont de ± 10 % par rapport à celle utilisée dans cette étude, nous avons inclus cette incertitude sur le rendement radiolytique du radical HO$^{\bullet}$ dans la **figure IV. 12**. La valeur initiale du rendement radiolytique du radical HO$^{\bullet}$ à 15 ps est alors égale à $(5{,}0 \pm 0{,}5) \times 10^{-7}$ mol J^{-1}.

IV.3.3. Comparaison du résultat obtenu avec les résultats de la littérature

Le déclin du radical HO$^{\bullet}$ pendant 4 ns, représentant notre fenêtre de mesure temporelle, est plus rapide que celui de l'électron hydraté. Ceci indique que les réactions dans les grappes des deux espèces sont différentes. A 4 ns après le passage du rayonnement ionisant, 76% des électrons hydratés observés à 15 ps sont présents dans l'eau, alors que la fraction correspondante est seulemnt de 62% pour le radical HO$^{\bullet}$.

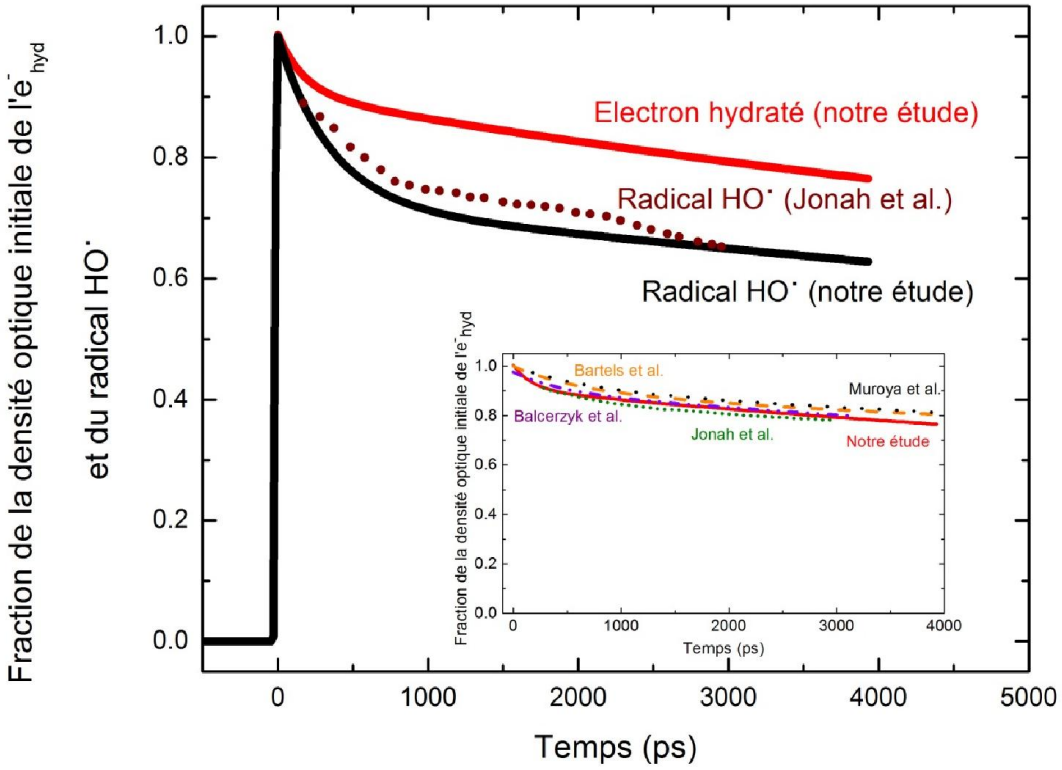


Figure IV. 13 *Déclins normalisés de l'électron hydraté et du radical HO. Les traits pleins représentent les ajustements des déclins dans cette étude. La ligne pointillée représente les données expérimentales par Jonah et Miller.*[3] *En encart sont portés les déclins de l'électron hydraté dans la littérature par Bartels et al. (orange),*[1] *Muroya et al. (noir),*[26] *Jonah et Miller (vert)*[3] *et Balcerzyk et al. (violet)*[10] *comparés au déclin dans cette étude.*

Selon la figure IV.13 en encart, le déclin de l'électron hydraté dans ce travail coïncide avec ceux publiés dans la littérature par d'autres groupes.[1,3,10,26] Le déclin du radical $HO^{\bullet}$ obtenu lors de cette étude est comparé à celui obtenu par Jonah et Miller normalisé à 180 ns après le passage du rayonnement ionisant. Le déclin de Jonah et Miller en 1977 est différent du nôtre en 2011. Ceci s'explique par l'amélioration des systèmes de détection dans l'intervalle des années entre 1977 et 2011.

IV.4. Conclusions

La radiolyse impulsionnelle picoseconde a montré qu'une impulsion d'électrons induit une absorption transitoire dans les fenêtres de la cellule optique due à la formation de différents états d'électrons-trous. L'existence de ces différents centres s'appuie sur la présence de différentes bandes d'absorption dans le spectre d'absorption transitoire ainsi que sur la différence du comportement cinétique en fonction de la longueur d'onde.

Afin d'inhiber cette absorption transitoire induite dans la silice fondue, deux solutions sont proposées :

- L'utilisation d'un jet de solutions qui supprimerait l'utilisation des cellules optiques ;
- Utilisation de cellules optiques dont les fenêtres sont plus minces que celles utilisées dans notre étude : l'absorbance de la cellule dans ce cas serait négligeable.

Dans les cas autres cas, cette absorption ne peut pas être négligée dans le domaine de l'UV, où différentes espèces ayant de faibles coefficients d'absorption molaire sont formées, telles que $HO^{\bullet}$, $H^{\bullet}$ et H_2O_2. Par conséquent, l'absorption transitoire induite dans la silice a été soigneusement étudiée et prise en compte afin de garantir un traitement fiable des données. Ce traitement a été appliqué dans le cas de notre étude concernant la détermination du rendement radiolytique dépendant du temps du radical $HO^{\bullet}$.

En effet la détermination de ce rendement était au centre de plusieurs études antérieures utilisant majoritairement la méthode indirecte basée sur la capture du radical $HO^{\bullet}$ par une autre espèce dans le but de former un produit ayant un coefficient d'absorption plus important que celui du radical $HO^{\bullet}$ et donc plus facilement détectable. Une étude basée sur cette technique, utilisant une solution concentrée en ion Cl^- à 2 mol L^{-1}, a donné une valeur du

rendement égale à $G(OH^{\bullet}) = 4,3 \times 10^{-7}$ mol J^{-1} à 100 ps après le passage du rayonnement ionisant. Cette valeur est en accord avec notre mesure résolue en temps.[7,8] Néanmoins, pour accéder à des échelles de temps plus courtes, la quantité du soluté devrait être très importante et dans ce cas, l'effet direct du rayonnement ionisant devrait être également pris en compte. Cet effet aurait également des influences sur le mécanisme de la radiolyse de l'eau pure (capture du précurseur du radical $HO^{\bullet}$). [9,10] L'intérêt majeur de notre étude a été l'utilisation de la radiolyse pulsée comme outil de détermination directe du rendement radiolytique dépendant du temps du radical $HO^{\bullet}$. L'unique mesure de ce genre qui a été publiée par Jonah et Miller en 1977 était limitée à 200 ps après le passage du faisceau d'électrons et donnait une valeur de $6,1 \times 10^{-7}$ mol J^{-1}.[3] Dans notre étude actuelle, la résolution temporelle du système de détection est bien meilleure (15 ps), la technique pompe-sonde nous garantit la réduction des erreurs causées par la fluctuation spatiale du faisceau laser (sonde) ainsi que les variations au niveau de l'intensité et de la forme du faisceau d'électrons. En tenant compte en outre de la contribution de la cellule de circulation à l'absorption transitoire observée à 263 nm, l'absorption transitoire du radical $HO^{\bullet}$ a pu être déduite ainsi que son rendement radiolytique dépendant du temps ($G_t(HO^{\bullet})$) dont la valeur à 15 ps après le passage du faisceau d'électron est égale à $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-7}$ mol J^{-1}.

Les résultats obtenus dans cette étude constituent un élément majeur dans l'amélioration des codes de simulations de la radiolyse de l'eau en général et plus spécifiquement lors des premières étapes suivant l'interaction du rayonnement ionisant avec les molécules d'eau. En effet, selon certains codes de simulation, la valeur calculée du rendement radiolytique du radical $HO^{\bullet}$ est égal à $5,77 \times 10^{-7}$ mol J^{-1}.[5] Cette valeur représente une différence de 16,8 % avec la nôtre. En d'autres termes, la réduction de la valeur théorique de 16,8 %, afin qu'elle soit en accord avec notre valeur mesurée expérimentalement, aura un impact important sur les autres déterminations des rendements radiolytiques des espèces de faible absorption dans l'UV. En conséquence, les déclins de e^-_{hyd} et du radical $HO^{\bullet}$ contribueront à réduire les incertitudes concernant les mesures des rendements radiolytiques de l'atome d'hydrogène $H^{\bullet}$ et de l'hydrogène moléculaire H_2. En effet, l'électron hydraté est le précurseur de l'atome $H^{\bullet}$ et l'un des précurseurs de la molécule H_2 selon les réactions suivantes :

$e^-_{hyd} + H_3O^+ \rightarrow H^{\bullet} + H_2O$	$k_1 = 2,3 \times 10^{10}$ L mol^{-1} s^{-1}	Réaction IV. 1[27]
$e^-_{hyd} + e^-_{hyd} + 2H_2O \rightarrow H_2 + 2HO^-$	$2k_2 = 1,1 \times 10^{10}$ L mol^{-1} s^{-1}	Réaction IV. 2[27]

Donc, connaissant le rendement radiolytique de l'électron hydraté dans l'eau, on peut atteindre une meilleure estimation des rendements radiolytiques de l'atome $H^{\bullet}$ et de la molécule H_2. De plus, l'ion hydronium est également un précurseur de l'atome $H^{\bullet}$. L'ion H_3O^+, comme l'atome $HO^{\bullet}$, est un produit de la réaction de transfert de proton entre le trou positif et une molécule d'eau selon la réaction:

$$H_2O^{\bullet+} + H_2O \xrightleftharpoons{k_3 = 8 \times 10^{12}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} HO^{\bullet} + H_3O^+ \qquad \text{Réaction IV. 3}$$

Selon la réaction IV. 3, le rendement radiolytique de l'ion H_3O^+ est égal à celui du radical hydroxyle et une estimation plus précise du rendement radiolytique de l'atome $H^{\bullet}$ pourrait donc,être obtenue (réaction IV. 1) ainsi qu'une estimation plus raffinée du rendement radiolytique de la molécule H_2 puisque l'atome $H^{\bullet}$ est également un précurseur de la molécule H_2 selon la réaction :

$$H^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow H_2 \qquad 2k_4 = 1{,}55 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1} \qquad \text{Réaction IV. 4}$$

La connaissance des rendements des espèces radicalaires lors de la radiolyse de l'eau nous donne accès à une meilleure compréhension de la chimie induite dans ces processus primaires ainsi qu'une meilleure compréhension quantitative des espèces radicalaires et moléculaires issues de l'interaction du rayonnement ionisant avec les molécules d'eau.

Rérérences

1. Bartels, D. M.; Cook, A. R.; Mudaliar, M.; Jonah, C. D. Spur Decay of the Solvated Electron in Picosecond Radiolysis Measured with Time-Correlated Absorption Spectroscopy†. *J. Phys. Chem. A,* **2000**, 104(8), 1686-1691.
2. Muroya, Y.; Lin, M.; Wu, G.; Iijima, H.; Yoshii, K.; Ueda, T.; Kudo, H.; Katsumura, Y. A Re-Evaluation of the Initial Yield of the Hydrated Electron in the Picosecond Time Range. *Radiat. Phys. Chem.,* **2005**, 72(2-3), 169-172.
3. Jonah, C. D.; Miller, J. R. Yield and Decay of the Hydroxyl Radical from 200ps to 3ns. *J. Phys. Chem.,* **1977**, 81(21), 1974-1976.
4. Jay-Gerin, J.-P.; Ferradini, C. A New Estimate of the •OH Radical Yield at Early Times in the Radiolysis of Liquid Water. *Chem. Phys. Lett.,* **2000**, 317(3–5), 388-391.
5. Pimblott, S. M.; LaVerne, J. A. Stochastic Simulation of the Electron Radiolysis of Water and Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. A,* **1997**, 101(33), 5828-5838.
6. Buxton, G. V. The Radiation Chemistry of Liquid Water: Principles and Applications. In *Charged Particle and Photon Interactions with Matter, Chemical, Physicochemical, and Biological Consequences with Applications;* Mozumder, A.; Hatano, Y.; Eds.; CRC Press: New York, **2003**, 331-363.
7. De Waele, V.; Lampre, I.; Mostafavi, M. Time-Resolved Study on Nonhomogeneous Chemistry Induced by Ionizing Radiation with Low Linear Energy Transfer in Water and Polar Solvents at Room Temperature. In *Charged Particle and Photon Interactions with Matter: Recent Advances; Applications, and Interfaces;* Hatano, Y.; Katsumura, Y.; Mozumder, A.; Eds.; CRC Press: Boca Raton, **2010**, 289-324.
8. Atinault, E.; De Waele, V.; Schmidhammer, U.; Fattahi, M.; Mostafavi, M. Scavenging of and OH Radicals in Concentrated Hcl and Nacl Aqueous Solutions. *Chem. Phys. Lett.,* **2008**, 460(4–6), 461-465.
9. Balcerzyk, A.; LaVerne, J.; Mostafavi, M. Direct and Indirect Radiolytic Effects in Highly Concentrated Aqueous Solutions of Bromide. *The journal of physical chemistry. A,* **2011**, 115(17), 4326-4333.
10. Balcerzyk, A.; Schmidhammer, U.; El Omar, A. K.; Jeunesse, P.; Larbre, J.-P.; Mostafavi, M. Picosecond Pulse Radiolysis of Direct and Indirect Radiolytic Effects in Highly Concentrated Halide Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. A,* **2011**, 115(33), 9151-9159.
11. Balcerzyk, A. *Steady State and Picosecond Pulse Radiolysis Study of Highly Concentrated Aqueous Solutions.* Ph.D. Thesis, Université Paris-Sud 11, **2011**.
12. Yokota, R. Color Centers in Fused Quartz. *J. Phys. Soc. Jpn.,* **1952**, 7, 316-321.
13. Cohen, A. J. Neutron Specific Color Center in Fused Silica and an Impurity Band of Identical Wavelength. *Phys. Rev.,* **1957**, 105(4), 1151-1155.
14. Nielsen, S. O.; Michael, B. D.; Hart, E. J. Ultraviolet Absorption Spectra of Hydrated Electrons, Hydrogen, Hydroxyl, Deuterium, and Hydroxyl-D Radicals from Pulse Radiolysis of Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem.,* **1976**, 80(22), 2482-2488.

15. Janata, E. Transient Absorption in Fused Silica Induced by Trains of High-Energy Electron Pulses. *Chem. Phys. Lett.,* **2006**, 417(1–3), 170-172.

16. Bulgakova, N. M.; Burakov, I. M.; Meshcheryakov, Y. P.; Stoian, R.; Rosenfeld, A.; Hertel, I. V. Theoretical Models and Qualitative Interpretations of Fs Laser Material Processing. *J Laser Micro Nanoen,* **2007**, 2(1), 76-86.

17. Schmidhammer, U.; El Omar, A. K.; Balcerzyk, A.; Mostafavi, M. Transient Absorption Induced by a Picosecond Electron Pulse in the Fused Silica Windows of an Optical Cell. *Radiat. Phys. Chem.,* **2012**, 81(11), 1715-1719.

18. Jou, F.-Y.; Freeman, G. R. Shapes of Optical Spectra of Solvated Electrons. Effect of Pressure. *J. Phys. Chem.,* **1977**, 81(9), 909-915.

19. Hug, G. L. Optical Spectra of Nonmetallic Inorganic Transient Species in Aqueous Solution. *Natl. Stand. Ref. Data Ser. (U. S., Natl. Bur. Stand.),* **1981**, NSRDS-NBS 69, 52.

20. El Omar, A. K.; Schmidhammer, U.; Jeunesse, P.; Larbre, J.-P.; Lin, M.; Muroya, Y.; Katsumura, Y.; Pernot, P.; Mostafavi, M. Time-Dependent Radiolytic Yield of OH• Radical Studied by Picosecond Pulse Radiolysis. *J. Phys. Chem. A,* **2011**, 115(44), 12212-12216.

21. Herrmann, H. Kinetics of Aqueous Phase Reactions Relevant for Atmospheric Chemistry. *Chem. Rev.,* **2003**, 103(12), 4691-4716.

22. Schmidhammer, U.; Pernot, P.; Waele, V. D.; Jeunesse, P.; Demarque, A.; Murata, S.; Mostafavi, M. Distance Dependence of the Reaction Rate for the Reduction of Metal Cations by Solvated Electrons: A Picosecond Pulse Radiolysis Study. *J. Phys. Chem. A,* **2010**, 114(45), 12042-12051.

23. Soroushian, B.; Lampre, I.; Bonin, J.; Pernot, P.; Pommeret, S.; Mostafavi, M. Solvation Dynamics of the Electron Produced by Two-Photon Ionization of Liquid Polyols. 1. Ethylene Glycol. *J. Phys. Chem. A,* **2006**, 110(5), 1705-1717.

24. Bonin, J.; Lampre, I.; Pernot, P.; Mostafavi, M. Solvation Dynamics of Electron Produced by Two-Photon Ionization of Liquid Polyols. Ii. Propanediols. *J. Phys. Chem. A,* **2007**, 111(23), 4902-4913.

25. Hare, P. M.; Price, E. A.; Bartels, D. M. Hydrated Electron Extinction Coefficient Revisited. *J. Phys. Chem. A,* **2008**, 112(30), 6800-6802.

26. Muroya, Y.; Lin, M.; de Waele, V.; Hatano, Y.; Katsumura, Y.; Mostafavi, M. First Observation of Picosecond Kinetics of Hydrated Electrons in Supercritical Water. *J. Phys. Chem. Lett.,* **2009**, 1(1), 331-335.

27. Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B. Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals (°OH/°O-) in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data,* **1988**, 17(2), 513-886.

Chapitre V : Radiolyse de Solutions Aqueuses Concentrées : Effets Direct et Indirect du Rayonnement Ionisant et Réaction Ultrarapide de Transfert d'Electron

Table des matières

1. Introduction 141

2. Etude des solutions concentrées de HNO_3 146

2.1. Calcul de la dose 147

2.2. Spectre d'absorption de HNO_3 148

2.3. Absorption transitoire de $NO_3^{\bullet}$ et analyse bayésienne des données expérimentales 150

2.4. Loi cinétique de l'électron hydraté et rendement radiolytique du radical nitrate 152

2.5. Irradiation à temps long 155

3. Milieu chloré 161

3.1. Facteur F et fractions f_s et f_w 162

3.2. Simulations de dynamiques moléculaires 163

3.3. Calcul de la dose par impulsion 166

3.4. Spectres d'absorptions transitoires 167

3.5. Cinétiques à 600 nm 169

3.6. Cinétiques à 370 nm 174

3.7. Modélisation des cinétiques 181

3.8. Rôle des cations alcalins et alcalino-terreux 187

3.9. Mécanisme réactionnel d'oxydation des ions Cl^- dans les solutions chlorées concentrées 188

4. Milieu bromé 189

4.1. Calcul de la dose dans l'eau pure 190

4.2. Calcul de la dose absorbée directement par les ions Br^- 191

4.3. Spectre d'absorption transitoire dans 6 mol L^{-1} Br^- 193

4.4. Absorptions transitoires observées à 260 et 370 nm dans la solution 6 mol L^{-1} Br^- 195

4.5. Modélisation des cinétiques 203

5. Conclusion..... 206

Références..... 208

V.1. Introduction

La transformation de l'eau et des solutions aqueuses diluées sous l'effet d'impulsions d'irradiation constitue un sujet d'étude dont les débuts datent d'il y a 50 ans, l'un des premiers systèmes étudiés étant les solutions d'halogénures. Ces travaux ont été motivés par la nécessité de comprendre les mécanismes de la radiolyse de l'eau et par la variété des applications dans les domaines chimiques et biologiques.[1,2] L'interaction du rayonnement ionisant avec les solutions d'halogénures X^- diluées se traduit par la formation d'espèces oxydées, telles que $XOH^{\bullet -}$, $X_2^{\bullet -}$ et X_3^-, dont les rendements radiolytiques peuvent être estimés, au début de l'étape des cinétiques homogènes à ~100 ns après le dépôt d'énergie dans la solution, à partir de ceux des espèces radicalaires issues de la décomposition de l'eau. Les constantes de vitesse des réactions de formation de ces espèces peuvent être déterminées à ce stade également.[3,4]

Les électrons hydratés et le radical hydroxyle sont les produits radicalaires les plus importants de la radiolyse de l'eau en raison de leurs rendements les plus élevés et de leurs réactivités. Les valeurs des rendements radiolytiques de l'électron hydraté observés à la picoseconde ont été bien établies grâce aux travaux respectifs de Bartels *et al.* en 2000 et Muroya *et al.* en 2005. Le rendement radiolytique de l'électron hydraté à 20 ps après le passage du rayonnement ionisant est égal à $G_{e^-_{hyd}}(20\ \text{ps}) = 4{,}2 \times 10^{-7}\ \text{mol J}^{-1}$.[5,6] Quant au radical hydroxyle, la difficulté des mesures est due à sa faible absorption dans l'UV.

Nous avons pu déterminer dans le chapitre précédent que le rendement radiolytique du radical $HO^{\bullet}$ à 15 picosecondes après le passage du rayonnement ionisant est égal à $G_{HO^{\bullet}}(15\ \text{ps}) = 4{,}8 \times 10^{-7}\ \text{mol J}^{-1}$.[7]

Les mécanismes de la radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses diluées sont maintenant assez bien établis à l'exception de quelques étapes ayant lieu à des échelles de temps inférieures à la picoseconde. Néanmoins, peu d'informations sont connues concernant la radiolyse de solutions aqueuses concentrées. En effet, dans ces solutions, de nouveaux phénomènes surviennent avec la probabilité accrue d'une interaction directe du rayonnement ionisant avec le soluté. De plus, la chimie de la radiolyse de l'eau peut être modifiée en cas de présence d'un soluté en grande quantité en raison des interactions éventuelles entre les produits radicalaires issus de la décomposition des molécules d'eau et les molécules du soluté,

conduisant à la formation de nouvelles espèces radicalaires à des échelles de temps ultracourtes. Malgré de nombreuses études menées sur les installations de radiolyse micro- et nanoseconde, l'effet direct du rayonnement ionisant sur les solutés présents à fortes concentrations n'a pas été jusqu'ici quantitativement établi. De plus, la compréhension de cet effet est fondamentale en raison de son importance pour les exigences pratiques de la technologie de l'énergie nucléaire ainsi que pour la radiothérapie.

En présence d'un soluté en grande concentration dans le milieu irradié, l'énergie cédée lors du passage du rayonnement ionisant n'est pas absorbée uniquement par les molécules du solvant, mais également par les molécules du soluté, ce qui mène à la formation d'espèces radicalaires et moléculaires nouvelles sous l'action directe du rayonnement ionisant sur le soluté. En d'autres termes, il s'agit de deux phénomènes qui vont coexister et dont les réactions ultérieures des espèces transitoires vont interférer. L'absorption de l'énergie est proportionnelle aux fractions d'électron du soluté « f_s » et du solvant « f_w » qui représentent les probabilités de capture de l'énergie par le soluté ou le solvant. Par conséquent, compte tenu de la dose additionnelle absorbée par le soluté, la dose totale absorbée doit être déduite de la dose dans l'eau pure, corrigée par le rapport des densités électroniques moyennes, autrement dit par le « facteur F ». Par exemple, la valeur de ce coefficient pour des solutions de la dosimétrie de Fricke est de 1,004.[8] En effet, à cause de la présence des ions de concentrations non négligeables qu'elles contiennent, les solutions de dosimétrie de Fricke absorbent une dose de 1,004 fois plus forte que l'eau pure.

Par exemple, les formules sont les suivantes pour une solution aqueuse concentrée d'acide nitrique:

$$f_s = f_{HNO_3} = \left(\frac{Z_{HNO_3}\, p}{A_{HNO_3}}\right)\left(\frac{Z_{HNO_3}\, p}{A_{HNO_3}} + \frac{Z_{H_2O}(100\text{-}p)}{A_{H_2O}}\right)^{-1}$$

$$= \frac{M_{HNO_3} \times Z_{HNO_3}}{\left(\left(M_{HNO_3} \times Z_{HNO_3}\right) + \left(M_{H_2O} \times Z_{H_2O}\right)\right)}$$

Equation V. 1[9]

$$1 = f_s + f_w$$

Equation V. 2[10]

$$F = \rho_{sol}\left(\frac{Z_{HNO_3} \times p}{A_{HNO_3}} + \frac{Z_{H_2O}(100 - p)}{A_{H_2O}}\right)\left(\frac{Z_{H_2O} \times 100}{A_{H_2O}}\right)^{-1}$$

Equation V. 3[9]

où :

- M_{HNO_3} et M_{H_2O} représentent les molarités mesurées respectives de HNO_3 et de H_2O ;
- Z_{HNO_3} et Z_{H_2O} sont les nombres totaux d'électrons respectifs des molécules HNO_3 et H_2O ;
- A_{HNO_3} et A_{H_2O} sont les numéros atomiques respectifs des molécules du soluté et de l'eau ;
- f_s et f_w représentent les fractions d'électrons respectives du soluté et de l'eau, soit la probabilité pour que le soluté ou l'eau absorbent de l'énergie et donc ces fractions n'ont pas d'unité ;
- p est la masse du soluté par 100 g de solution ;
- ρ_{sol} est la masse volumique de la solution en kg L^{-1}.

Par la suite, , le facteur F, comme indiqué ci-dessus, sera utilisé afin de corriger la dose dans l'eau et dans le but de calculer celle absorbée par la solution :

$$D_s\left(J\,L^{-1}\right) = F\left(kg\,L^{-1}\right) \times D_w\left(J\,kg^{-1}\right) \qquad \text{Equation V. 4}$$

Cette notion d'ionisation directe du soluté nous mène finalement à la formule exprimant quantitativement le produit « P » issu de l'ionisation directe du soluté ainsi que de l'ionisation de l'eau :

$$G(P) = G_s f_s + G_w f_w = G_s f_s + G_w (1\text{-}f_s) \qquad \text{Equation V. 5}^{10}$$

où G_s et G_w sont les rendements radiolytiques respectifs de l'ionisation du soluté et de l'eau. Il est important de noter que le rendement radiolytique dépend du temps. En conséquence, pour les mesures par la méthode de la radiolyse pulsée, il faut donc spécifier le temps auquel la mesure a été faite.

La première étude de l'effet direct a eu lieu au sein de solutions acides nitriques fortement concentrées en contact avec les rayonnements ionisants, ces solutions étant utilisées dans le processus « PUREX » afin d'extraire l'uranium et le plutonium des combustibles nucléaires pour les réutiliser à nouveau.[11-15] De même, ces solutions seront également utilisées dans le traitement des combustibles nucléaires issus des réacteurs nucléaires de 4ème génération et donc, outre l'effet indirect du rayonnement ionisant, l'effet direct sur les solutions concentrées

devra être pris également en compte. De plus, l'étude de la chimie de ces solutions constitue un élément majeur et fondamental dans la compréhension des effets primaires de la radiolyse de l'eau car les ions nitrate représentent un capteur efficace à la fois des électrons hydratés et pré-hydratés.[16]

D'autre part, l'étude des solutions diluées en ions nitrate a été détaillée dans le chapitre II. Dans le cas des solutions concentrées et sous l'effet direct du rayonnement ionisant, les ions nitrates NO_3^- s'oxydent et produisent les radicaux nitrate $NO_3^\bullet$ et des électrons secondaires selon la réaction suivante :

$$NO_3^- \rightsquigarrow NO_3^\bullet + e^- \qquad \text{Réaction V. 1}$$

Le premier mécanisme de formation du radical $NO_3^\bullet$ au sein des solutions concentrées en ions nitrate a été proposé à la suite des études réalisées par radiolyse pulsée microseconde.[17,18] Selon ces études, le mécanisme est composé de deux réactions consécutives :

$$NO_3^- \rightarrow NO_2^- + {}^\bullet O^\bullet \qquad \text{Réaction V. 2}$$

$${}^\bullet O^\bullet + NO_3^- + H^+ \rightarrow NO_3^\bullet + HO^\bullet \qquad \text{Réaction V. 3}$$

Ensuite, l'étude des solutions de nitrate de sodium à 3 et 6 M par radiolyse pulsée nanoseconde et l'observation de la formation du radical nitrate au sein de l'impulsion d'électrons a conduit à un second mécanisme de formation de ce radical impliquant l'ionisation directe des ions nitrate (réaction V. 1).[15]

De plus, la possibilité de capture du trou positif (précurseur du radical hydroxyle) par un ion nitrate a été également évoquée sans qu'il n'y ait d'évidence expérimentale qu'elle se produise.[15] La réaction de capture serait la suivante :

$$H_2O^{\bullet+} + NO_3^- \longrightarrow H_2O + NO_3^\bullet \qquad \text{Réaction V. 4}$$

Le radical hydroxyle peut également réagir avec les molécules HNO_3 non dissociées selon la réaction suivante :

$$HO^\bullet + HNO_3 \xrightarrow{k_5 = 1{,}4 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}} NO_3^\bullet + H_2O \qquad \text{Réaction V. 5}^{15}$$

A partir de la constante de vitesse de la réaction V. 5 qui est faible, nous pouvons conclure que cette réaction n'est pas contrôlée par la diffusion et que, même dans le cas de solutions concentrées, le radical $NO_3^\bullet$ ne peut être observé qu'à partir de quelques nanosecondes. Par

exemple, dans le cas de solutions concentrées en ion nitrate à 6 mol L^{-1}, et en supposant que toutes les molécules d'acide ne sont pas dissociées, le radical $NO_3^{\bullet}$ peut être observé à partir de 1,2 ns.

Donc, en supposant la validité des réactions proposées dans la littérature (pour le reste des réactions, voir chapitre II), on trouve que le radical $NO_3^{\bullet}$ ne peut être formé à l'échelle picoseconde que par :

- L'effet direct du rayonnement ionisant au sein de solutions d'acide nitrique concentrées ;
- Capture des trous positifs par les ions nitrate.

Ces deux hypothèses ont été étudiées au courant de ma thèse par radiolyse pulsée picoseconde et les résultats obtenus sont présentés dans ce chapitre.

Outre le processus de traitement des combustibles nucléaires, il existe une autre situation où des solutions concentrées sont soumises au rayonnement ionisant, lorsque les déchets radioactifs des centrales sont stockés dans des entrepôts qui, dans l'avenir, seront des mines profondes de sels ou d'argile. En conséquence, plusieurs études ont été menées sur l'effet direct du rayonnement ionisant, notamment sur la quantification de cet effet sur les solutions concentrées en halogénures. Les résultats obtenus ont montré que le rendement radiolytique de l'effet direct sur les solutions aqueuses contenant des ions Cl^- ou I^- est respectivement égal à 7×10^{-7} et $7{,}3 \times 10^{-7}$ mol J^{-1}.[9,19-21] De leur côté, Balcerzyk *et al.* ont montré, par leurs études par radiolyse stationnaire des solutions concentrées de bromure de sodium, qu'au sein d'une solution à 6 M en ion Br^-, 40 % de la dose déposée par le milieu sont absorbés directement par le soluté, ce qui entraîne une ionisation directe de ce dernier.[22] Cependant, l'un des problèmes majeurs que ces études ont rencontré était le manque d'informations concernant les rendements radiolytiques des radicaux libres issus de la radiolyse de l'eau à l'échelle de la picoseconde.

Les solutions aqueuses fortement concentrées en ions bromure ou chlorure sont apparues comme de bons candidats pour étudier l'effet direct du rayonnement ionisant sur les solutés au moyen de la radiolyse pulsée picoseconde. Nous avons étudié ses systèmes et les résultats obtenus couvrent les points suivants :

- Quantification de l'effet direct du rayonnement ionisant sur les solutés ;
- Observation des espèces transitoires, radicalaires et moléculaires, issus de l'interaction du soluté avec les produits de la décomposition de l'eau ;
- Mécanismes de radiolyse de solutions concentrées en ions chlorure ou bromure ;
- Observation de la formation d'espèces qui normalement se forment à l'échelle microseconde comme l'ion Br_3^- ;
- Effet du cation présent dans le milieu ;
- Existence de la réaction ultrarapide du transfert d'électron entre un trou positif et une molécule de soluté.

V.2. Etude des solutions concentrées de HNO_3

Comme nous l'avons vu lors de la section précédente, la radiolyse de solutions d'acide nitrique aboutit à la formation du radical $NO_3^{\bullet}$ via l'un des quatre mécanismes possibles :

- Effet direct du rayonnement ionisant (réaction V. 1) ;
- Dissociation de l'ion NO_3^- (réactions V. 2 et 3) ;
- Capture des trous positifs (réaction V. 4) ;
- Réaction des molécules HNO_3 non-dissociées avec les radicaux hydroxyle (réaction V. 5).

Les constantes de vitesses des réactions ayant lieu lors de la radiolyse des solutions diluées d'acide nitrique sont bien déterminées (voir chapitre II). De fait, selon les valeurs de ces constantes de vitesses, le radical $NO_3^{\bullet}$ ne peut se former à l'échelle de la picoseconde que par l'effet direct ou par la capture des trous positifs.

La radiolyse pulsée picoseconde est la technique de choix qui permet de différencier les différentes voies de formation d'une espèce à cette échelle de la picoseconde. En conséquence, cette partie est consacrée aux résultats de la première étude de radiolyse pulsée picoseconde des solutions d'acide nitrique de concentrations égales à 1 ; 3,5 et 7 mol L^{-1}.

V.2.1. Calcul de la dose

Toutes les irradiations ont été effectuées dans la même cellule d'irradiation et à la même position relative à la sortie de l'accélérateur afin que la dose déposée dans les milieux réactionnels soit déterminée avec précision.

La dose a été calculée à partir de l'absorption transitoire observée dans l'eau pure à 640 nm après soustraction de la contribution des fenêtres de la cellule d'irradiation (voir chapitre IV) à la même longueur d'onde.

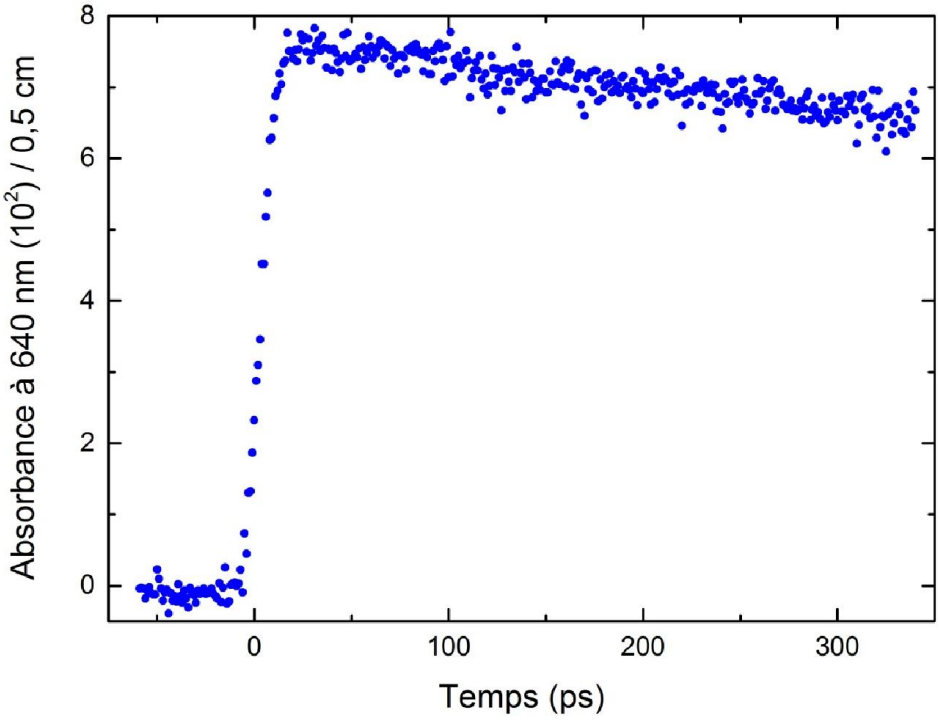


Figure V. 1 *Absorption transitoire observée dans l'eau pure à 640 nm, après soustraction de la contribution de la silice fondue, suite au passage du faisceau d'électrons.*

A partir de l'absorbance initiale observée sur la **figure V. 1** (7,95 x 10^{-2}), la dose dans l'eau pure D_w a pu être calculée sachant que :

- $\varepsilon_{e^-_{hyd}}(640\ nm) = 16497\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$;[23]
- $G_{15ps}(e^-_{hyd}) = 4{,}25 \times 10^{-7}\ mol\ J^{-1}$.[5,6]

$$D_w = \frac{A_{obs}(t,\lambda)}{\varepsilon_{e^-_{hyd}}(\lambda)\, l\, \rho\, G_{e^-_{hyd}}(t)}$$

$$= \frac{7{,}95 \times 10^{-2}}{16497 \times 0{,}5 \times 4{,}25 \times 10^{-7}} \qquad \text{Equation V. 6}$$

$$D_w = 21{,}4 \text{ Gy}$$

Néanmoins, les solutions étudiées dans ce chapitre sont des solutions fortement concentrées en HNO_3 dont les concentrations varient entre 1 et 7 mol L^{-1}. , Il est donc important de noter que la dose est non seulement absorbée par l'eau mais également par le soluté directement. En conséquence, afin de bien calculer la dose absorbée par l'une des solutions étudiées, il est important de corriger la dose absorbée par l'eau pure par le facteur F selon l'équation V. 4.

A partir de l'équation V. 3, le facteur F peut être calculé pour chacune des solutions. Par exemple, pour la solution d'acide nitrique à 7 mol L^{-1}, le facteur F sera :

$$F = \rho_{sol}\left(\frac{Z_{HNO_3} \times p}{A_{HNO_3}} + \frac{Z_{H_2O}(100 - p)}{A_{H_2O}}\right)\left(\frac{Z_{H_2O} \times 100}{A_{H_2O}}\right)^{-1}$$

$$= \rho_{sol}\left(\frac{Z_{NO_3^-} \times p}{A_{HNO_3}} + \frac{Z_{H_2O}(100 - p)}{A_{H_2O}}\right)\left(\frac{Z_{H_2O} \times 100}{A_{H_2O}}\right)^{-1} \qquad \text{Equation V. 7}$$

$$= 1{,}22\left(\frac{32 \times 36{,}15}{63} + \frac{10(100 - 36{,}15)}{18}\right)\left(\frac{10 \times 100}{18}\right)^{-1}$$

$$= 1{,}18$$

Les valeurs du facteur F en fonction de la concentration de la solution en acide nitrique sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau V. 1 *Valeurs du facteur F en fonction de la concentration de la solution en HNO_3.*

$[NO_3^-]$ (mol L^{-1})	ρ_{sol} (g ml^{-1})	F
1	1,03	1,02
3,5	1,12	1,1
7	1,22	1,18

V.2.2. Spectre d'absorption de HNO_3

Les travaux de radiolyse pulsée nanoseconde de Katsumura *et al.* en 1991 ont montré que le radical $NO_3^{\bullet}$ absorbe dans le visible et que sa signature spectrale consiste en une bande

d'absorption ayant trois pics à ~ 600, ~ 640 et ~ 680 nm. Donc, notre première démarche dans cette étude consistait à vérifier la formation du radical $NO_3^{\bullet}$ à l'échelle de la picoseconde. La **figure V. 2** présente le spectre d'absorption transitoire obtenue à 200 ps après le passage du rayonnement ionisant dans la solution d'acide nitrique à 7 mol L^{-1}.

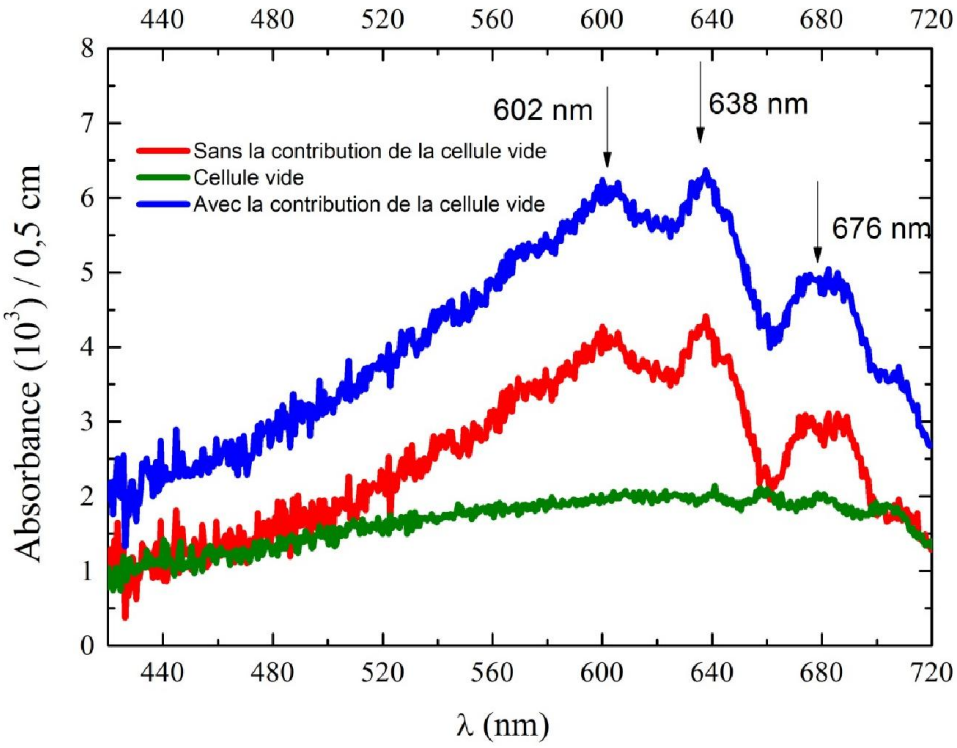


Figure V. 2 *Spectres d'absorption transitoires enregistrés à 200 ps après le passage du rayonnement ionisant au sein d'une solution d'acide nitrique à 7 mol L^{-1} (bleu) et des fenêtres de la cellule de circulation vide (vert). Le spectre rouge, provenant de la solution d'acide nitrique est obtenu par soustraction de la contribution de la cellule vide à partir du spectre bleu.*

Le spectre d'absorption transitoire enregistré à 200 ps après le passage du rayonnement ionisant dans la solution d'acide nitrique à 7 mol L^{-1} présente 3 maxima d'absorption à 602, 638 et 676 nm. Néanmoins, comme nous l'avons vu lors du chapitre IV, les fenêtres en silice fondue absorbent aussi à ces longueurs d'onde et leur contribution à l'absorption transitoire doit être prise en compte.[7] En conséquence, cette contribution, représentée par un spectre vert sur la figure ci-dessus, a été soustraite du spectre total observé. Le résultat obtenu étant représenté par le spectre rouge qui, présente les mêmes maxima distinctifs que le spectre total. Ces trois maxima sont en parfait accord avec le spectre du radical nitrate publié dans la littérature.[15] Donc, le radical $NO_3^{\bullet}$ a bien été formé à l'échelle picoseconde.

V.2.3. Absorption transitoire de $NO_3^{\bullet}$ et analyse bayésienne des données expérimentales

Les cinétiques à 640 nm enregistrées directement après le passage du rayonnement ionisant sont représentées sur la **figure V. 3** :

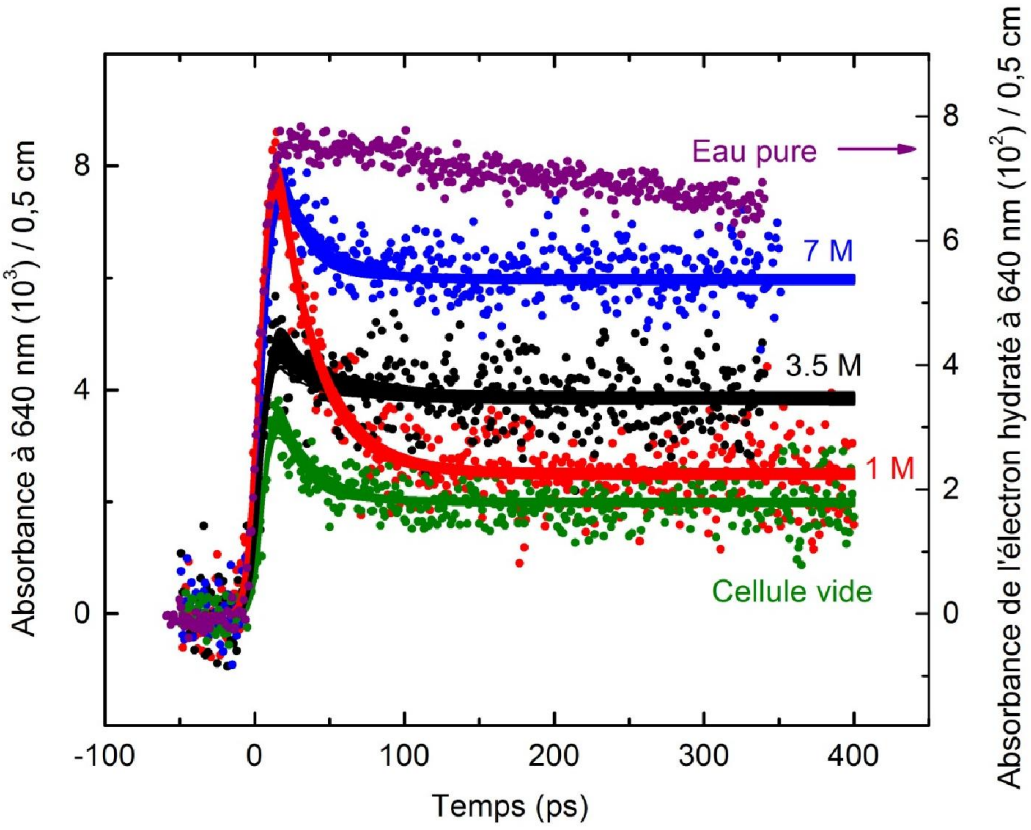


Figure V. 3 *Cinétiques à 640 nm enregistrées directement après le passage du faisceau d'électrons dans l'eau (axe des ordonnées à droite), dans des solutions de HNO_3 à 1 ; 3,5 et 7 mol L^{-1}, ainsi qu'au sein de la cellule vide (axe des ordonnées à gauche). Les lignes ont été tracées par analyse bayésienne utilisant une équation multi-exponentielle associée à une fonction de réponse gaussienne. L'épaisseur des lignes représente les incertitudes du modèle.*

Le signal observé dans l'eau pure correspond à l'absorption de l'électron hydraté. L'absorption transitoire des solutions acides est environ dix fois moins importante que celle observée dans l'eau pure. Comme le montre la **figure V. 3**, dans les solutions concentrées d'acide nitrique, le radical $NO_3^{\bullet}$ et l'espèce transitoire issue de la radiolyse de la silice fondue sont les seules espèces absorbant à 640 nm, à l'exception de la solution à 1 mol L^{-1} où le déclin rapide s'achevant au bout de 150 ps correspond à l'électron solvaté réagissant avec les protons de l'acide ainsi qu'avec les ions NO_3^- selon les réactions suivantes :

$$e^-_{hyd} + H_3O^+ \xrightarrow{k_6 = 2{,}3 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} H^\bullet + H_2O$$ Réaction V. 6[24]

$$e^-_{hyd} + NO_3^- \xrightarrow{k_7 = 9{,}7 \times 10^{9}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} NO_3^{2-\bullet}$$ Réaction V. 7[25]

La contribution de la cellule vide est presqu'aussi grande que les absorbances enregistrées au sein des solutions d'acide nitrique, d'où la nécessité de soustraire cette contribution.

Les données expérimentales des trois échantillons ainsi que celle de la cellule vide ont été ajustées par une superposition de fonctions mono-exponentielles associées à une fonction de réponse gaussienne dont la largeur à mi-hauteur est de 12 ± 2 ps. Les résultats des ajustements sont représentés par des lignes solides sur la **figure V. 3** et les incertitudes sur les ajustements par l'épaisseur de leur trait. La soustraction de la contribution de la cellule vide ainsi que le calcul de la dose déposée dans les trois solutions ont été effectuées par simulation Monte-Carlo. Après ces deux traitements, les cinétiques à 640 nm montrant uniquement l'absorption du radical $NO_3^\bullet$ pour les trois différentes concentrations sont présentées sur la **figure V. 4** :

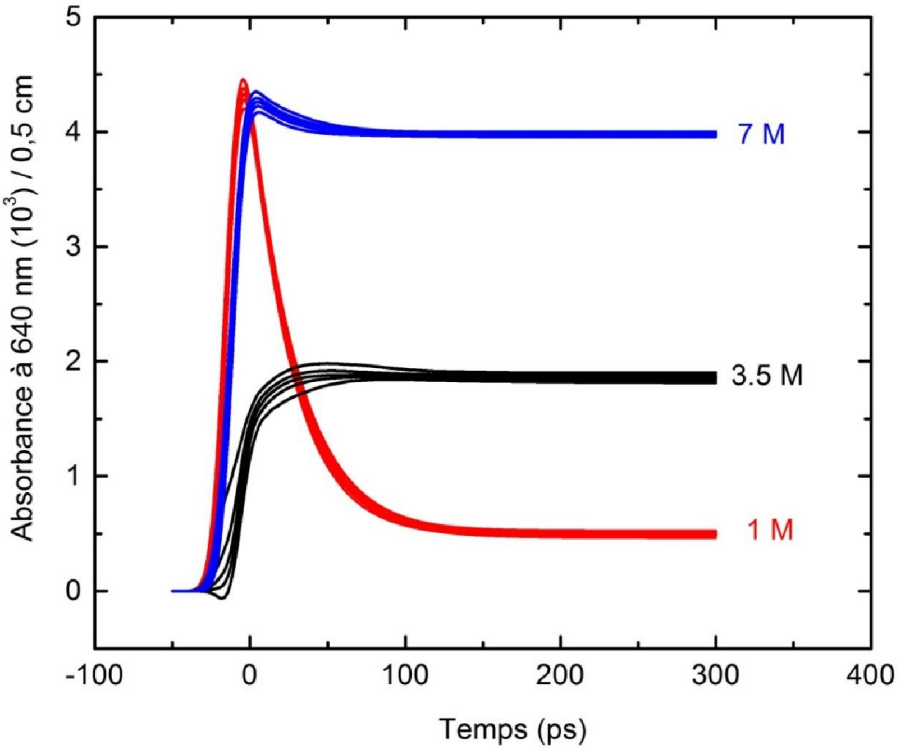


Figure V. 4 *Cinétiques enregistrées à 640 nm dans les solutions d'acide nitriques à 1 ; 3,5 et 7 mol L^{-1} après la soustraction de la contribution de l'absorbance des fenêtres de la cellule de circulation et après calcul de la dose absorbée par chacune des solutions à partir de leurs facteurs F respectifs.*

Comme nous l'avons vu sur la **figure V. 3**, la **figure V. 4** montre un déclin rapide observé au sein de la solution d'acide nitrique à 1 mol L^{-1} qui est dû à l'électron solvaté. Ce déclin s'achevant au bout de 150 ps après le passage du rayonnement ionisant est suivi d'une stabilisation de l'absorption transitoire (plateau). Dans la solution d'acide nitrique à 3,5 mol L^{-1}, nous observons uniquement la formation d'espèces absorbant à 640 nm et dont l'absorption transitoire atteint un plateau 100 ps après le passage du rayonnement ionisant. Dans la solution d'acide nitrique à 7 mol L^{-1}, la formation d'espèces absorbant à 640 nm est très importante, comme l'indique la croissance rapide de l'absorption transitoire durant l'impulsion d'électrons. Cette croissance est suivie d'un déclin bref d'une durée totale de ~ 45 ps après le passage du rayonnement ionisant. Ce déclin peut être expliqué par une soustraction excessive de la contribution de la cellule vide car que le temps de montée des espèces formées dans les deux milieux n'est pas le même. Néanmoins, ce déclin en absorbance ne représente que 5% de l'amplitude totale du signal obtenu, et le plateau observé suite à ce déclin est ~ 2 fois plus important que celui observé dans la solution à 3,5 mol L^{-1}. Cette observation peut être expliquée par la différence en concentration entre les deux solutions, ce qui fait que la quantité de radicaux $NO_3^{\bullet}$ formée durant l'impulsion d'électrons dans la solution à 7 mol L^{-1} est deux fois plus grande que celle formée dans la solution à 3,5 mol L^{-1}.

V.2.4. Loi Cinétique de l'électron hydraté et rendement radiolytique du radical nitrate

Le déclin de l'électron hydraté dans les milieux étudiés est dû aux réactions en compétition de l'électron avec les ions H_3O^+ et NO_3^- (réactions V. 6 et V.7), ce qui nous permet d'établir la loi cinétique de la réaction de l'électron hydraté :

$$-\frac{d\left[e^-_{hyd}\right]}{dt} = k_6\left[e^-_{hyd}\right]\left[H_3O^+\right] + k_7\left[e^-_{hyd}\right]\left[NO_3^-\right]$$

$$= \left[e^-_{hyd}\right]\left(k_6\left[H_3O^+\right] + k_7\left[NO_3^-\right]\right)$$

$$= \left[e^-_{hyd}\right] \times k_{app.}$$

$$-\frac{d\left[e^-_{hyd}\right]}{dt} = \left[e^-_{hyd}\right] \times k_{app.} \qquad \text{Equation V. 8}$$

$$\int_{t=0}^{t} \frac{d\left[e^-_{hyd}\right]}{\left[e^-_{hyd}\right]} = -k_{app.} \int_{t=0}^{t} dt$$

$$\ln\left[e^-_{hyd}\right]_{\left[e^-_{hyd}\right]_{t=0}}^{\left[e^-_{hyd}\right]_t} = -k_{app.} \times t\Big]_0^t$$

$$\left[e^-_{hyd}\right]_t = \left[e^-_{hyd}\right]_{t=0} \times \exp\left(-k_{app.} \times t\right)$$

L'expression ci-dessus représente une loi cinétique de pseudo-premier ordre dont l'ajustement pour la solution d'acide nitrique à 1 mol L^{-1} résulte en une valeur de la constante de vitesse apparente « $k_{app.}$ » égale à $3{,}3 \times 10^{10}$ s^{-1}.

Dans le cas des solutions d'acide nitrique à 3,5 et 7 mol L^{-1}, le déclin de l'électron hydraté est trop rapide pour être observé. Mais, il peut être calculé à partir de l'expression de la constante de vitesse apparente qui est la suivante :

$$k_{app.} = k_6\left[H_3O^+\right] + k_7\left[NO_3^-\right] \qquad \text{Equation V. 9}$$

Par la suite, le temps de demi-vie de l'électron hydraté dans les 3 solutions d'acide nitrique peut être calculé sachant que :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{k_{app.}} \qquad \text{Equation V. 10}$$

Pourtant, ce modèle de calcul doit être validé afin que l'on puisse l'utiliser. En conséquence, nous l'avons comparé au modèle ajusté pour la solution de 1 mol L^{-1} en HNO_3 :

$$k_{app.} = 2{,}3 \times 10^{10} \times 1 + 9{,}7 \times 10^{9} \times 1$$

$$k_{app.} = 3{,}27 \times 10^{10}\ s^{-1}$$

Donc, en comparant les deux valeurs obtenues par deux approches différentes, nous trouvons un bon accord entre la méthode de calcul de l'équation V.10 et celle de l'ajustement Bayésien. Nous pouvons donc par la suite appliquer le modèle de calcul sur les deux autres solutions.

Le tableau suivant regroupe les valeurs des temps de demi-vie observés et calculés :

Tableau V. 2 *Comparaison des valeurs observées du temps de demi-vie de l'électron hydraté en fonction de la concentration en ion NO_3^- à celles obtenues par méthode de calcul.*

$[NO_3^-]$ (mol L^{-1})	$t_{1/2}$ observé (ps)	$t_{1/2}$ calculé (ps)
1	21	21
3,5	<5	6
7	<5	3

De plus, l'ion NO_3^- est un bon capteur des électrons pré-solvatés selon la réaction suivante, plus rapide même que la solvatation :

$$e_{ps}^- + NO_3^- \xrightarrow{k_{11} = 4,5 \times 10^{12}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} NO_3^{2-\bullet}$$ Réaction V. 8[16,26]

C'est pourquoi, le déclin de l'électron hydraté ne peut pas être observé par notre système de détection dans les solutions d'acide nitrique à 3,5 et 7 mol L^{-1}, alors que nous observons uniquement la formation du radical $NO_3^\bullet$.

Connaissant la dose absorbée par les solutions ainsi que le coefficient d'absorption molaire du radical $NO_3^\bullet$ à 640 ($\varepsilon_{NO_3^\bullet}(640\ nm) = 1300\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$), nous pouvons calculer la valeur du rendement radiolytique de formation du radical $NO_3^\bullet$ dans le milieu réactionnel après le déclin total de l'électron hydraté. Par exemple, dans le cas de la solution d'acide nitrique à 7 mol L^{-1}, le calcul de la valeur de ce rendement est présenté ci-dessous :

$$G_{exp}(NO_3^\bullet) = \frac{A_{t=200ps}}{\varepsilon_{NO_3^\bullet}(640nm) \times l \times D_w \times F}$$ Equation V. 11

$$= \frac{4,7 \times 10^{-3}}{1300 \times 0,5 \times 21,4 \times 1,18} = 2,85 \times 10^{-7} mol\ J^{-1}$$

Les valeurs des rendements radiolytiques des trois solutions sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau V. 3 *Calcul du rendement radiolytique de formation du radical $NO_3^{\bullet}$ « G_{exp} ($NO_3^{\bullet}$) », dans chacun des trois systèmes, à partir de l'absorbance observée à 200 ps après le passage du rayonnement ionisant.*

$[NO_3^-]$ (mol L^{-1})	$A_{t=200\ ps}$ 10^{-3}	G_{exp} ($NO_3^{\bullet}$) 10^{-7} mol J^{-1}
1	0,5	0,36
3,5	1,85	1,33
7	4,7	2,85

Ces valeurs de rendements ont été comparées avec celles obtenues par Katsumura *et al.* en 1991. En effet, suite à leurs étude de radiolyse pulsée nanoseconde sur des solutions d'acide nitrique de 3 et 6 mol L^{-1}, Katsumura *et al.* ont reporté une croissance rapide en absorption suivie d'une formation plus longue (voir chapitre II). Cette formation rapide a été attribuée à la formation immédiate du radical $NO_3^{\bullet}$ et les rendements radiolytiques donnés pour les solutions à 3 et 6 mol L^{-1} sont respectivement 0,94 et 1,5 x 10^{-7} mol J^{-1}. Ces rendements sont plus petits que ceux que nous avons trouvés pour les solutions de 3,5 et 7 mol L^{-1} (voir Tableau V.3).

Selon la littérature (ref ???),[27] le radical $NO_3^{\bullet}$ se désintègre selon une réaction de premier ordre avec une constante de vitesse de 9,5 x 10^2 s^{-1}. Mais, en raison de cette très faible constante de vitesse, la désintégration ne peut pas avoir d'effet à l'échelle picoseconde et donc, la différence entre nos valeurs et celles de Katsumura *et al.* ne peut pas être attribuée à une désintégration du radical $NO_3^{\bullet}$.

V.2.5. Irradiation à temps long

Afin de renforcer notre argument sur l'absence d'effet de la désintégration du radical $NO_3^{\bullet}$ à l'échelle de la picoseconde, une irradiation à temps long (fenêtre temporelle de 4 ns) d'une solution à 7 mol L^{-1} a été réalisée dans les mêmes conditions que celle à fenêtre de 1 ns. Par la suite, le même traitement des données que celui détaillé dans la section V.2.3 a été appliqué afin d'obtenir la contribution du radical $NO_3^{\bullet}$. Le résultat du traitement est présenté dans la **figure V. 5** :

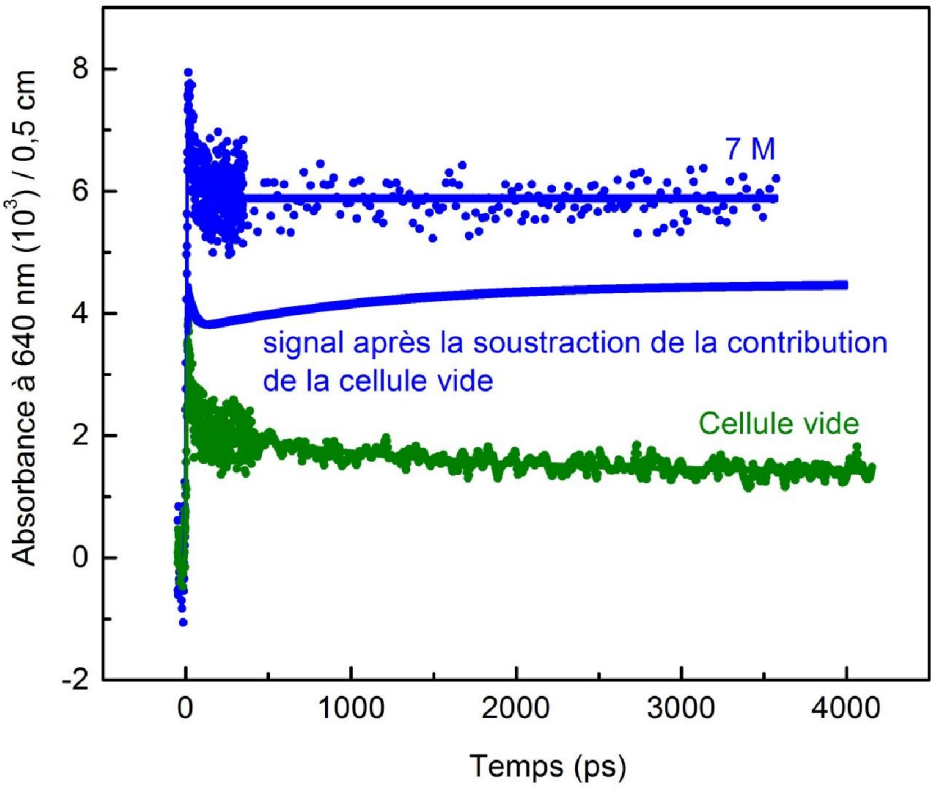


Figure V. 5 *Cinétique enregistrée à 640 nm dans la cellule vide (vert) et en présence de solution d'acide nitrique de 7 mol L^{-1} (bleu). La ligne bleue représente la contribution du radical $NO_3^{\bullet}$ après la soustraction de la contribution de la cellule vide.*

Selon la **figure V. 5**, aucune dégradation du signal du radical $NO_3^{\bullet}$ n'a été observée durant 4 ns. Au contraire, une croissance en amplitude de l'absorption transitoire a été remarquée après le passage du faisceau d'électrons.

En effet, Katsumura *et al*. ont considéré que leurs résultats peuvent être ajustés avec un rendement initial d'ionisation des ions NO_3^- égal 4,9 x 10^{-7} mol J^{-1} ou en considérant une capture du trou positif par des molécules d'eau (réaction V. 8) ou par des ions NO_3^- (réaction V. 4), avec un rendement en $H_2O^{\bullet+}$ égal à 5,1 x 10^{-7} mol J^{-1} et en considérant que la constante de vitesse de la réaction V. 4 est dix fois plus grande que celle de la réaction V. 9.

Leur conclusion n'excluait pas le mécanisme de capture de trou positif par les ions NO_3^-, à condition qu'il ne soit pas le processus dominant.

$$H_2O^{\bullet+} + H_2O \xrightleftharpoons{k_9 = 8 \times 10^{12}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} HO^{\bullet} + H_3O^+$$ Réaction V. 9

Nous avons donc vérifié cette hypothèse en estimant en un premier temps la dose absorbée directement par les ions NO_3^- en tenant en compte de la fraction d'électrons du soluté « f_s » (équation V. 1). Pour cela, nous avons commencé par calculer la quantité d'eau présente dans le milieu à partir de la masse volumique de chaque solution.

Par exemple, pour la solution à 7 mol L^{-1}, la masse volumique est égale à 1,22 g ml^{-1} (tableau V. 1) et la masse de soluté dans 1 L est de :

$$C = \frac{m_{HNO_3}}{M_{HNO_3} \times V}$$

$$m_{HNO_3} = C \times M_{HNO_3} \times V$$

$$= 7 \times 63 \times 1 = 441 \text{ g}$$

Donc, connaissant la masse de soluté présente dans 1 L, nous pouvons calculer la masse d'eau et par la suite calculer la concentration en eau dans la solution.

$$\rho_{sol} = 1{,}22 \text{g ml}^{-1} = 1220 \text{ g L}^{-1} = m_{HNO_3} + m_{H_2O}$$

$$m_{H_2O} = 1220 - 441 = 779\text{g}$$

$$C_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O} \times V} = \frac{779}{18 \times 1} = 43{,}28 \text{ mol L}^{-1}$$

Par la suite, l'application numérique de l'équation V. 1 nous donne le facteur suivant :

$$f_s = f_{HNO_3} = \frac{M_{HNO_3} \times Z_{HNO_3}}{\left(\left(M_{HNO_3} \times Z_{HNO_3}\right) + \left(M_{H_2O} \times Z_{H_2O}\right)\right)}$$

$$= \frac{7 \times 32}{\left((7 \times 32) + (43{,}28 \times 10)\right)} = 0{,}34$$

Le tableau suivant regroupe les valeurs de la fraction d'électrons en fonction de la concentration du soluté ainsi que le rapport de la concentration d'eau sur la concentration du soluté.

Tableau V. 4 *fraction d'électron de HNO_3 en fonction de la concentration en soluté. Le rapport de la quantité d'eau sur la quantité de soluté est également présenté.*

$[NO_3^-]$ (mol L^{-1})	$[H_2O] / [NO_3^-]$	f_s
1	53,2	0,06
3,5	14	0,19
7	6,18	0,34

Selon le tableau ci-dessus, nous constatons clairement que la quantité d'eau diminue avec l'augmentation de la concentration du soluté et que l'effet direct du rayonnement ionisant devient appréciable lorsque la concentration en HNO_3 est plus grande que 1 mol L^{-1}.

De plus, selon Katsumura *et al.,* la capture des trous positifs n'est pas un processus majeur. Donc, connaissant la valeur de la dose absorbée par le soluté et en supposant que la formation des radicaux $NO_3^{\bullet}$ est le résultat de l'effet direct uniquement (réaction V. 1), nous avons calculé le rendement radiolytique d'ionisation des ions NO_3^- « G_s » selon l'équation V. 5.

Pour la solution à 7 mol L^{-1}, G_s est égal à :

$$G_{exp}\left(NO_3^{\bullet}\right) = G_s f_s + G_w f_w = G_s f_s + 0$$

$$G_s = \frac{G_{exp}\left(NO_3^{\bullet}\right)}{f_s} = \frac{2{,}85 \times 10^{-7}}{0{,}34} = \left(8{,}3 \pm 0{,}5\right) \times 10^{-7} \text{mol J}^{-1}$$

Le rendement d'ionisation direct de NO_3^- de chaque solution est présenté dans le tableau suivant :

Tableau V. 5 *Rendement radiolytique d'ionisation des ions NO_3^- en tenant compte de la dose absorbée par le soluté et en considérant que l'ionisation est le résultat de l'effet direct uniquement.*

$[NO_3^-]$ (mol L^{-1})	G_s 10^{-7} mol J^{-1}
1	6 ± 0,5
3,5	7 ± 0,5
7	8,3 ± 0,5

Les rendements obtenus sont plus grands que ceux obtenues à l'échelle picoseconde dans l'eau pure ou dans les solutions aqueuses halogénées dont les valeurs respectives sont 4,25 et 4,85 x 10^{-7} mol J^{-1}. En conséquence, la formation du radical $NO_3^{\bullet}$ n'est pas dû uniquement à l'effet direct du rayonnement uniquement, i.e, nous devons considérer un processus ultrarapide dépendant de la concentration en soluté et ayant lieu durant l'impulsion d'électron. Ce processus ne peut être que celui de captures des trous positifs par les ions nitrates. Récemment, Shkrob et al., ont considéré que le radical $NO_3^{\bullet}$ est formé par capture de $H_2O^{\bullet+}$ suite à leurs travaux sur le liquide ionique d'imidazolium.[28] Dans ce cas, le rendement radiolytique de formation de $NO_3^{\bullet}$ sera :

$$G_{exp}\left(NO_3^{\bullet}\right) = G_s f_s + G_w f_w \alpha$$ Equation V. 12

où α représente la fraction des trous positifs oxydant les ions NO_3^-.

Le radical cation $H_2O^{\bullet+}$ est fortement oxydant et en présence de grandes quantités d'acide nitrique, la réaction de transfert d'électron (réaction V. 4) sera en compétition avec la réaction de transfert de proton (réaction V. 9) s'achevant dans l'eau pure en 10 fs.[3,29] En effet, comme le montre le tableau V. 4, la quantité d'eau diminue lorsque la quantité de soluté augmente et la probabilité de présence d'une molécule d'eau à proximité d'un trou positif diminue alors que celle d'avoir un ion à proximité du trou augmente. Par exemple, la solution d'acide nitrique à 7 mol L^{-1} contient 14 mol L^{-1} en ions (anion et cation) et ~ 43 mol L^{-1} en eau, alors qu'une solution d'eau pure à une concentration en eau est de 55,6 mol L^{-1}. Donc, la réaction V. 4 peut « rivaliser » avec la réaction V. 8 et un transfert direct de charge de NO_3^- à $H_2O^{\bullet+}$ peut être proposé.

En supposant un rendement d'ionisation direct de 4,5 x 10^{-7} mol J^{-1} et en connaissant le rendement de formation de $NO_3^{\bullet}$, nous pouvons calculer le rendement de capture de trous positifs « αG_w ». Par la suite, le trou positif est le précurseur du radical hydroxyle mais son rendement n'est pas connu jusqu'à présent (voir chapitre II). Cependant, connaissant la valeur du rendement radiolytique du radical hydroxyle que nous avons déterminé récemment, nous pouvons calculer α. Pour la plus forte concentration étudiée, ce rendement est de :

$$G_{exp}\left(NO_3^{\bullet}\right) = G_s f_s + G_w f_w \alpha$$

$$\alpha G_w = \frac{G_{exp}\left(NO_3^{\bullet}\right) - G_s f_s}{f_w}$$

$$= \frac{G_{exp}\left(NO_3^{\bullet}\right) - G_s f_s}{\left(1 - f_s\right)}$$

$$= \frac{2{,}85 \times 10^{-7} - 4{,}5 \times 10^{-7} \times 0{,}34}{1 - 0{,}34}$$

$$\alpha G_w = 2 \times 10^{-7} \text{mol J}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{2 \times 10^{-7} \text{mol J}^{-1}}{G_w}$$

$$= \frac{2 \times 10^{-7} \text{mol J}^{-1}}{4{,}85 \times 10^{-7} \text{mol J}^{-1}}$$

$$\alpha = 0{,}43$$

Les valeurs du rendement de capture des trous positifs en fonction de la concentration de HNO_3 ainsi que ceux de la fraction des trous positifs oxydant les ions NO_3^- sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau V. 6 *Rendement radiolytique d'oxydation des ions NO_3^- par les radicaux cations $H_2O^{\bullet+}$ et pourcentage de trou positifs captés par les ions NO_3^- en fonction de la concentration en ion NO_3^- présente dans le milieu.*

$[NO_3^-]$ (mol L^{-1})	αG_w 10^{-7} mol J^{-1}	α (%)
1	0,1	2
3,5	0,59	12
7	2	43

La réaction de transfert d'électron est une réaction majeure dont l'effet doit être pris en compte en présence de fortes concentrations en ions NO_3^-. Une estimation de la constante de vitesse de cette réaction peut être faite à partir de la valeur calculée de α. En effet, compte tenu de la compétition entre les deux réactions V. 4 et V. 9, α représente la probabilité de capture d'un trou par un ion NO_3^-, donc :

$$V_{totale} = V_{V.4} + V_{V.9}$$
$$= k_4\left[H_2O^{\bullet+}\right] + k_9\left[H_2O^{\bullet+}\right] \qquad \text{Equation V. 13}$$

$$\alpha = \frac{V_{V.4}}{V_{totale}}$$

$$= \frac{k_4\left[H_2O^{\bullet+}\right]}{k_4\left[H_2O^{\bullet+}\right] + k_9\left[H_2O^{\bullet+}\right]} = \frac{k_4}{k_4 + k_9}$$

A partir de l'équation ci-dessus, et connaissant les valeurs de α de toutes les solutions ainsi que k_9, k_4 peut être calculée :

$$k_4 = \alpha\left(k_4 + k_9\right)$$
$$k_4\left(1 - \alpha\right) = \alpha k_9$$
$$k_4 = \frac{0{,}43 \times 8 \times 10^{12}}{1 - 0{,}43}$$
$$= 6 \times 10^{12}\ \text{L mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

Il est important de noter que la valeur de k_9 peut être modifiée en milieu acide et que notre estimation de k_4 est basée sur la valeur de k_9 dans l'eau pure. Néanmoins, la valeur de k_4 trouvée montre que les deux constantes de vitesse sont du même ordre de grandeur, et donc, que la formation rapide, au sein de l'impulsion d'électrons, du radical $NO_3^{\bullet}$ est due à deux processus:

- Ionisation directe des ions NO_3^- ;
- Capture des radicaux anions $H_2O^{\bullet+}$ par les ions NO_3^-.

Finalement, la croissance observée sur la **figure V. 5** après le passage du rayonnement ionisant, est due à la réaction des molécules HNO_3 non-dissociées avec les radicaux hydroxyle selon la réaction V. 5.

Plus d'investigations sont requises afin de valider complétement l'importante contribution de la réaction du transfert d'électron vers $H_2O^{\bullet+}$. Pourtant, nous ne pouvons pas aller vers des concentrations supérieures en HNO_3 afin que la réaction V. 5 joue un rôle plus important et permette donc d'accéder à des temps très courts, y compris à la formation des radicaux $NO_3^{\bullet}$ au sein de l'impulsion d'électrons. Alors, nous avons décidé d'étudier cette réaction de transfert d'électron en milieu fortement halogéné.

V.3. Milieu chloré

Dans cette partie, nous présentons l'étude par radiolyse pulsée picoseconde des solutions chlorées concentrées. Toutes les solutions étaient saturées à l'air puisque, comme nous

l'avons vu lors du chapitre II, les réactions des radicaux avec l'oxygène ne peuvent pas se produire à l'échelle picoseconde.

L'étude portera sur différents sels de chlore ayant des concentrations variées en ion Cl^- allant de 0,5 M à 8 M :

- NaCl à 0,5 ; 1 ; 2 ; 4 et 5,5 M ;
- NaCl à 1 M + 1 M $HClO_4$;
- LiCl à 5,5 M ;
- KCl à 4 M ;
- $MgCl_2$ à 4 M (8 M en ion Cl^-).

V.3.1. Facteur F et fractions f_s et f_w

La présence de concentrations élevées de sels métalliques en milieu aqueux influence la quantité d'eau présente dans le milieu, car plus la quantité de sel est importante, moins la quantité d'eau est grande. Cette quantité peut être calculée à partir de la masse volumique de la solution qui est mesurée lors de la préparation des solutions et comparée à celles trouvées dans la littérature. De plus, le facteur F et les fractions f_s et f_w seront calculés selon les équations V. 1- 3 en fonction de la composition de la solution.

Tableau V. 7 *Composition chimique des différentes solutions étudiées par radiolyse pulsée picoseconde et leurs masses volumiques, facteur de dose F et fractions d'électron f_s et f_w.*[30]

Composition	Cl^- (mol L^{-1})	Eau (mol L^{-1})	Masse volumique (g ml^{-1})	F	f_s	f_w
Eau pure	0	55,56	1	1	0	1
NaCl	0,5	55	1,02	1,016	0,025	0,975
NaCl	1	54,1	1,016	1,03	0,05	0,95
NaCl	2	52,95	1,07	1,054	0,096	0,904
NaCl	4	50,34	1,14	1,108	0,182	0,818
NaCl	5,5	49,36	1,21	1,165	0,24	0,76
NaCl + 1 M $HClO_4$	1,0	54,1	1,016	1,03	0,05	0,95
LiCl	5,5	42,6	1,105	1,07	0,205	0,795
KCl	4	48,43	1,17	1,13	0,23	0,77
$MgCl_2$	8	24,82	1,26	1,156	0,426	0,574

A partir des données groupées dans le tableau V.7, nous pouvons constater que l'effet direct du rayonnement ionisant diminue quand la concentration de NaCl diminue et devient négligeable pour des concentrations inférieures à 2 M lorsque les valeurs de la fraction f_s deviennent négligeables par rapport à la celles de f_w et que la quantité d'eau présente dans le milieu est quasi-inchangée.

V.3.2. Simulations de dynamiques moléculaires

Il a été important d'avoir une idée sur la structure des ions en solutions très concentrées. Les calculs effectués par M. Bernard ROUSSEAU, directeur de recherche au LCP, sont présentés dans le tableau V.2. Ceux-ci montrent qu'une quantité importante de soluté entraîne en effet une quantité d'eau moins importante, comparée à celles présentes dans des systèmes plus dilués. Donc, afin de comprendre l'effet de l'ajout d'un soluté à haute concentration sur la structure locale d'eau, des simulations de dynamique moléculaire ont été faites pour les solutions de NaCl dont la concentration varie entre 0 et 5,5 M. Le modèle utilisé est le SPC/Fw[31] qui représente une variante flexible et améliorée du model SPC/E[32] (extended simple point charge model), sachant que tous les deux découlent du modèle parent SPC (simple point charge) qui simule les interactions au sein de systèmes contenant des molécules polaires polarisables. Le modèle SPC/Fw a été paramétré afin de mieux refléter les propriétés dynamiques et diélectriques de l'eau désordonnée. Donc, ce modèle nous donne une image précise sur la distribution radiale des paires oxygène-oxygène en fonction de la distance, c'est-à-dire que ce système prédit la distance entre deux molécules d'eau consécutive.

Le champ de force des ions Na^+ et Cl^- utilisé est celui qui a été proposé en 2004 par Wheeler et Newman, qui ont réalisé des simulations à trois concentrations 1, 2,5 et 4 M afin d'introduire un système diffusionnel utilisant la dynamique moléculaire.[33] La simulation a utilisé le code de calcul « Newton », élaboré au Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay par Bernard ROUSSEAU, utilisant les dynamiques moléculaires d'équilibre et hors équilibre.[34] Les systèmes utilisés contenaient 12, 49, 103 et 145 molécules de NaCl avec respectivement 1321, 1297, 1297 et 1302 molécules d'eau dans le but de préparer les concentrations de 0,5 ; 2 ; 4 et 5,5 mol L^{-1}. Les solutions sont ensuite équilibrées dans un ensemble canonique, puis dans un ensemble isotherme-isobare (ou ensemble NPT qui est un ensemble de mécanique

statistique à température, pression et nombre de particules « N » constants). Les trajectoires sont ensuite accumulées dans l'ensemble canonique pendant 1 ns afin de calculer la fonction de distribution radiale « g(r) ». Les nombres de coordination entre les deux espèces désignées par i et j dans le code sont dérivés à partir de la fonction de distribution radiale des espèces correspondantes « $g_{ij}(r)$ », comme le nombre moyen de molécules j présentes dans une sphère de rayon r_{min} à partir d'une molécule arbitraire i à l'origine « $n_i^j(r_{min})$ » dont l'expression est développée ci-dessous :

$$n_i^j(r_{min}) = 4\pi\rho_j \int_0^{r_{min}} g_{ij}(r) r^2 dr \qquad \text{Equation V. 14}$$

où :

- ρ_j représente la densité de particules j dans le système ;
- r_{min} correspond au premier minimum de la fonction de distribution radiale.

Donc, les simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées dans le but de comprendre les configurations des différentes espèces présentes dans ces systèmes avant l'irradiation et pour déterminer la structure de la première couche de solvatation de molécules d'eau dans une zone correspondant aux expériences de radiolyse pulsée.

Les différentes masses volumiques des solutions ont été calculées et comparées aux valeurs expérimentales reportées par Rogers et Pitzer en 1982.[35] Ces valeurs sont reportées dans le tableau suivant :

Tableau V. 8 *Masse volumique expérimentale et calculée, nombres moyens de molécules d'eau ou d'ions autour d'une molécule d'eau N_{Eau}^x et valeur de r_{min} calculée par dynamique moléculaire selon l'équation V. 8.*[30]

NaCl (mol L^{-1})	Masse volumique expérimentale,[35] ρ_{exp} (kg L^{-1})	Masse volumique calculée, ρ_{cal} (kg L^{-1})	$(\rho_{cal}-\rho_{exp})/\rho_{exp}$ (%)	Eau		Na^+		Cl^-	
				r_{min} (Å)	N_{eau}^{eau}	r_{min} (Å)	N_{eau}^{Na}	r_{min} (Å)	N_{eau}^{Cl}
0	0,998	1,012 ± 0,001	1,4	3,31	4,41	-	-	-	-
0,5	1,019	1,030 ± 0,001	1,1	3,27	4,24	3,18	0,05	3,82	0,06
2	1,078	1,083 ±	0,5	3,23	3,86	3,18	0,21	3,82	0,26

		0,001							
4	1,152	1,147 ± 0,0025	-0,4	3,15	3,19	3,18	0,41	3,82	0,55
5,5	1,2	1,185 ± 0,0025	-1,25	3,11	2,76	3,18	0,55	3,82	0,76

Les valeurs des masses volumiques expérimentales et calculées figurant dans le tableau ci-dessus montrent la validité des calculs, même s'ils reflètent une petite surestimation à faible concentration de soluté, et une sous-estimation à haute concentration de soluté de la masse volumique. Ces différences entre valeurs calculées et expérimentales sont considérées comme négligeables car la plus grande différence est de 1,4%.

Les fonctions de distributions radiales pour les paires eau-eau obtenues à partir des calculs en dynamique moléculaire sont présentées sur la **figure V. 6** :

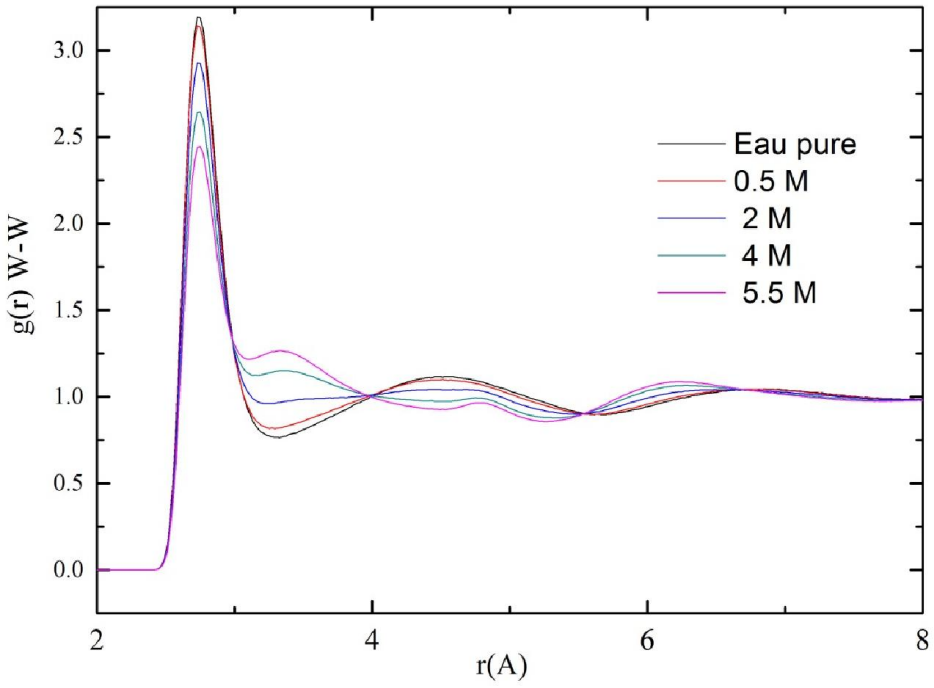


Figure V. 6 *Fonction de distribution radiale « g(r) » des paires eau-eau à différentes concentrations de solutions de NaCl. La fonction g(r) de l'eau pure a été ajoutée pour comparaison.*[30] *Les simulations ont été effectuées par Bernard Rousseau.*

La **figure V. 6** montre que la structure locale de l'eau est modifiée par l'ajout du sel, et cette observation est en accord avec des études précédentes.[36-38] L'intensité du premier pic à 2,8 Å,

qui correspond aux molécules liées par des liaisons hydrogène, décroît avec l'ajout de sel. Le nombre de coordination des molécules d'eau (tableau 3) calculé entre r = 0 et le premier minimum local ($r = r_{min}$) décroît de 4,41 dans l'eau pure à 2,76 en présence de 5,5 mol L^{-1} de sel. Donc, la probabilité de trouver deux molécules d'eau à proximité l'une de l'autre décroît avec l'ajout d'une quantité croissante de sel. Comme le montre le tableau 3, les molécules d'eau quittant la première couche de coordination sont remplacées progressivement par des ions de sodium et de chlore en fonction de la quantité de sel ajouté.

Le second pic de la fonction de distribution radiale d'une paire eau-eau évolue vers le premier pic lorsque la concentration du sel est croissante. Ce comportement est en accord avec les observations de Mancinelli *et al*. qui ont utilisé la dynamique moléculaire associée à une structure améliorée du potentiel empirique pour obtenir la fonction de distribution radiale en se basant sur la diffraction de neutrons.[37]

Finalement, la structure locale est perturbée sur une distance allant jusqu'à 7 Å. Cette perturbation influencera la probabilité d'avoir une réaction de transfert de proton entre une molécule H_2O et le trou positif $H_2O^{\bullet+}$ issu de la radiolyse de l'eau.

V.3.3. Calcul de la dose par impulsion

La dose a été calculée à partir de l'absorbance initiale, à 15 ps, de l'électron hydraté à 600 nm suite à l'enregistrement, dans l'eau pure, de la cinétique à cette longueur d'onde. La cinétique de l'électron est obtenue à partir de la cinétique totale dans l'eau après soustraction de la contribution de la silice des parois de la cellule comme on l'a vu dans le chapitre IV. La cinétique de l'électron hydraté à 600 nm est représentée dans la **figure V. 7** :

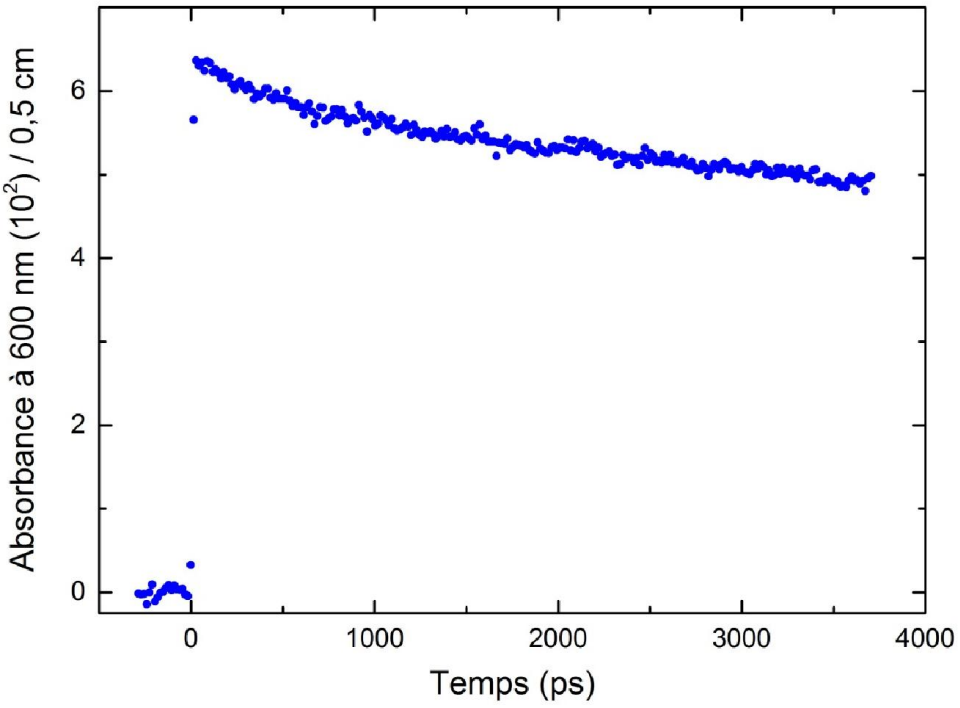


Figure V. 7 *Absorption transitoire de l'électron hydraté dans l'eau à 600 nm suite au passage du faisceau d'électrons.*

A partir de la **figure V. 7**, l'absorbance initiale de l'électron hydraté à 600 nm est égale à : $A_{e^-_{hyd}}(15ps) = 6{,}36 \times 10^{-2}$. Donc, connaissant la valeur du parcours optique dans la cellule d'irradiation, le rendement radiolytique de l'électron hydraté à 15 ps ainsi que son coefficient d'absorption molaire à 600 nm, la dose déposée dans l'eau peut être calculée selon l'équation suivante :

$$A(\lambda,t) = \varepsilon_\lambda l c(t) = \varepsilon_\lambda l D_w G(t) \qquad \text{Equation V. 15}$$

c'est-à-dire:

$$D_w = \frac{A(\lambda,t)}{\varepsilon_\lambda l G(t)} = \frac{6{,}36 \times 10^{-2}}{13306 \times 0{,}5 \times 4{,}25 \times 10^{-7}} = 22{,}5 \text{ Gy}$$

V.3.4. Spectres d'absorption transitoire

L'irradiation des différentes solutions aqueuses de chlorure donne lieu à de larges bandes d'absorption transitoire ayant leur maximum vers 700 nm, ce qui met en évidence la

formation de l'électron hydraté dans le milieu irradié. Une deuxième bande est également observée dans le proche UV et celle-ci est attribuée aux espèces oxydées $ClOH^{\bullet-}$ et $Cl_2^{\bullet-}$. La **figure V. 8** regroupe les spectres d'absorption normalisés des différentes solutions étudiées lors de ce travail:

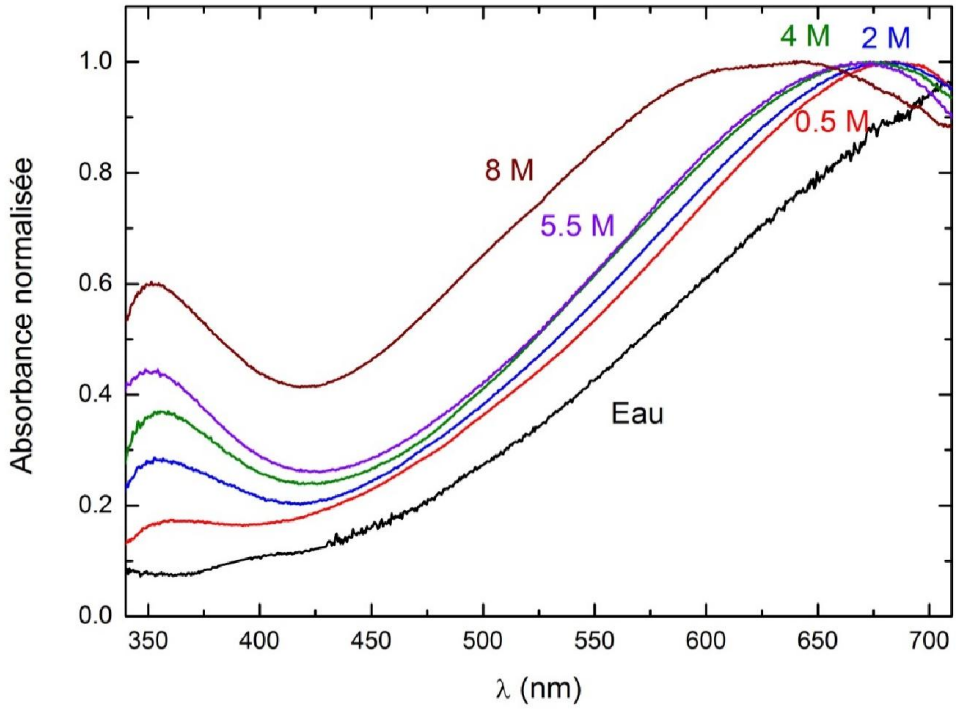


Figure V. 8 *Spectres d'absorption transitoire normalisés des différentes solutions de chlorure, enregistrés directement après le passage du faisceau d'électrons picoseconde.*

Sur la **figure V. 8**, nous observons que l'intensité de la bande autour de 360 nm est d'autant plus importante que la concentration en ion Cl^- est plus grande, ce qui indique la formation d'une quantité plus importante des anions-radicaux $ClOH^{\bullet-}$ et $Cl_2^{\bullet-}$. De plus, un déplacement vers le bleu de la bande d'absorption de l'électron solvaté est également observé, sans changement de la forme de la bande et il est d'autant plus important que la concentration de la solution de chlorure de sodium est plus grande. Les valeurs du déplacement en fonction de la concentration en ion Cl^- sont groupées dans le tableau V.9 :

Tableau V. 9 *Valeur du déplacement du maximum du spectre d'absorption de l'électron hydraté en fonction de la concentration du soluté présent dans le milieu.*

$[Cl^-]$ (M)	λ_{max} (nm)	$\Delta\lambda(nm) = \lambda_{eau,max} - \lambda_{solution,max}$
0	715	0
0,5	786	29
2	684	31
4	675	40
5,5	668	47
8	645	70

Le déplacement est dû à la présence des cations dans le milieu réactionnel qui ne sont pas réduits par les électrons hydratés, car le potentiel redox du couple M^{2+}/M^{+} est plus bas que celui de l'électron hydraté, mais qui s'associent à l'électron hydraté. En 2005, Bonin *et al.* ont réalisé une étude photolytique détaillée de l'effet des cations métalliques mono-, bi-, et trivalents sur le spectre de l'électron hydraté et ont trouvé que :

- En présence de cations métalliques, une interaction électrostatique entre le cation et l'électron hydraté se produit résultant en une formation de paires de type (e^-_{hyd} , M^{n+}) modifiant les états fondamental et excité de l'électron, donc la position du maximum d'absorption ;
- Le déplacement vers les petites longueurs d'onde du spectre d'absorption de l'électron dépend de la taille du cation (densité de charge, soit. une charge plus grande induit un déplacement plus important du spectre vers le bleu), ainsi que du degré de dissociation du sel (une dissociation incomplète résulte en un écrantement partiel de la charge du cation, soit moindre est le degré de dissociation, moindre sera le nombre de paires formées et donc plus faible sera le déplacement du spectre).[39]

V.3.5. Cinétiques à 600 nm

A l'exception de la cinétique enregistrée en présence d'acide perchlorique, les cinétiques obtenues à 600 nm des différentes solutions aqueuses irradiées sont homothétiques et sont

attribuées à l'électron hydraté. Le déclin de l'électron hydraté à cette longueur d'onde est dû à sa réactivité dans les grappes. La **figure V. 9** montre les cinétiques obtenues à 600 nm en fonction du temps et de la concentration en ion Cl^-.

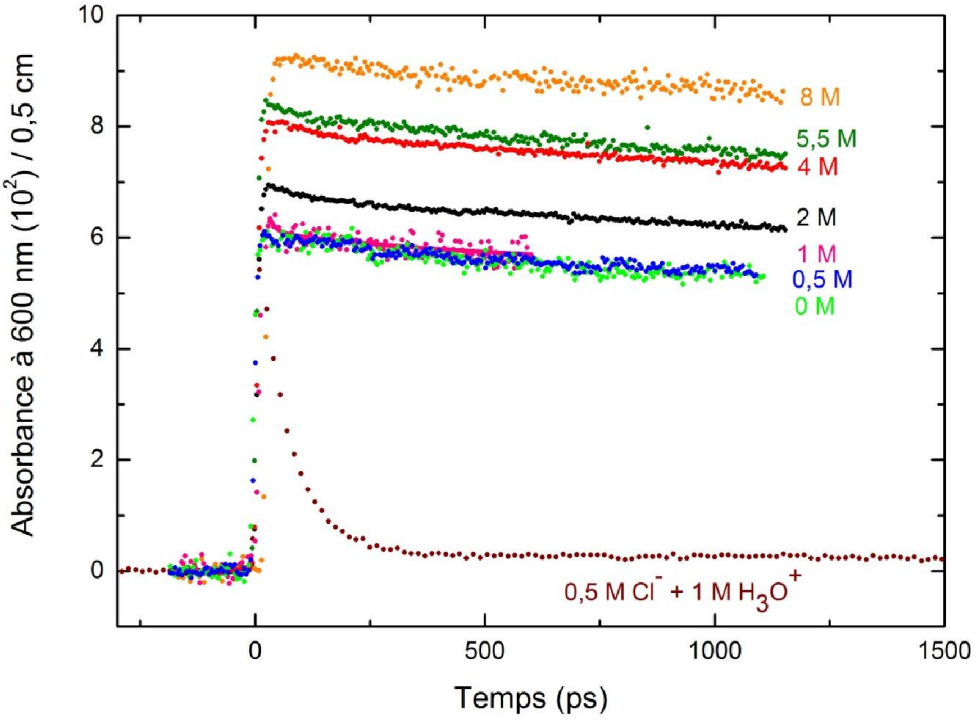


Figure V. 9 *Déclins non normalisés observés dans des solutions aqueuses et dans l'eau pure, enregistrés à 600 nm mais après soustraction de la contribution des fenêtres de la cellule d'irradiation.*[30]

Les cinétiques présentées ci-dessus sont les cinétiques brutes obtenues avant normalisation et après soustraction de la contribution des fenêtres de la cellule d'irradiation. En effet, comme nous l'avons indiqué dans le chapitre II, nous avons montré que l'absorption transitoire induite dans la silice fondue ne peut pas être négligée et doit être prise en considération dans la radiolyse pulsée picoseconde des solutions, afin de mieux déterminer les rendements radiolytiques dépendant du temps des différentes espèces transitoires.[7] L'absorption transitoire induite dans les fenêtres de la cellule d'irradiation est présentée sur la **figure V. 10** :

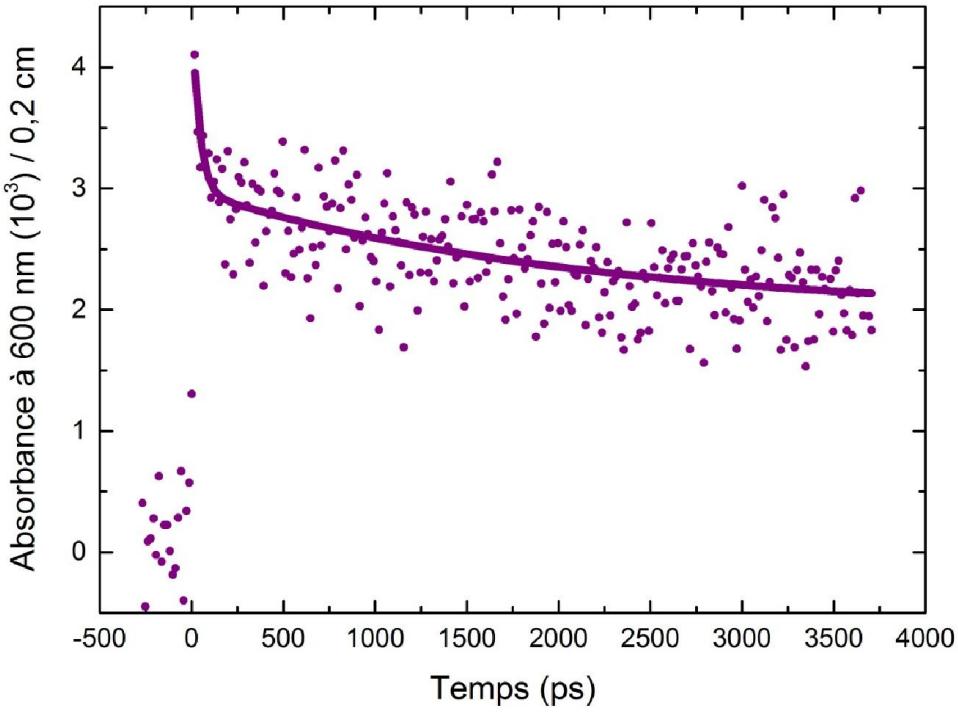


Figure V. 10 *Absorption transitoire induite dans les fenêtres en silice fondue de la cellule d'irradiation en absence de solution.*

La **figure V. 9** montre qu'à l'exception de la solution acide, la forme du déclin à 600 nm ne dépend pas de la concentration de la solution en ion Cl^-. Au sein des solutions acides, l'électron hydraté réagit rapidement avec les ions hydronium selon la réaction V. 6.

De plus, une différence au niveau des absorbances, également observable sur la **figure V. 8**, indique que la croissance de l'absorbance à 600 nm est liée aux quantités croissantes de soluté présentes dans le milieu. Cette croissance est due à :

- Une différence dans la valeur de la dose absorbée par le milieu. La dose (D) (en J L^{-1}) absorbée par un système doit être corrigée en effet par le facteur F, puisque, comme nous l'avons vu, la densité électronique du milieu change ;
- Les spectres d'absorption des solutions sont déplacés vers le bleu et donc leurs valeurs du coefficient d'absorpion molaire à 600 nm ne sont pas les mêmes que celles de l'électron hydraté dans l'eau pure. Par exemple, le spectre d'absorption de la solution de NaCl à 5,5 mol L^{-1} est déplacé de 47 nm vers le bleu par rapport à celui de l'électron hydraté dans l'eau pure. Selon la **figure V. 8**, son maximum est désormais

vers 668 nm. Pourtant la valeur du coefficient d'absorption molaire à cette longueur d'onde est égale à celle de l'électron hydraté dans l'eau pure à 715 nm.

La normalisation des signaux par le facteur F (par division par le facteur F), dont la valeur en fonction de la concentration est présentée dans le tableau V. 1, ainsi que par le coefficient d'absorption molaire, est présentée sur la **figure V. 11.** On voit qu'elle donne la même cinétique pour toutes les solutions.

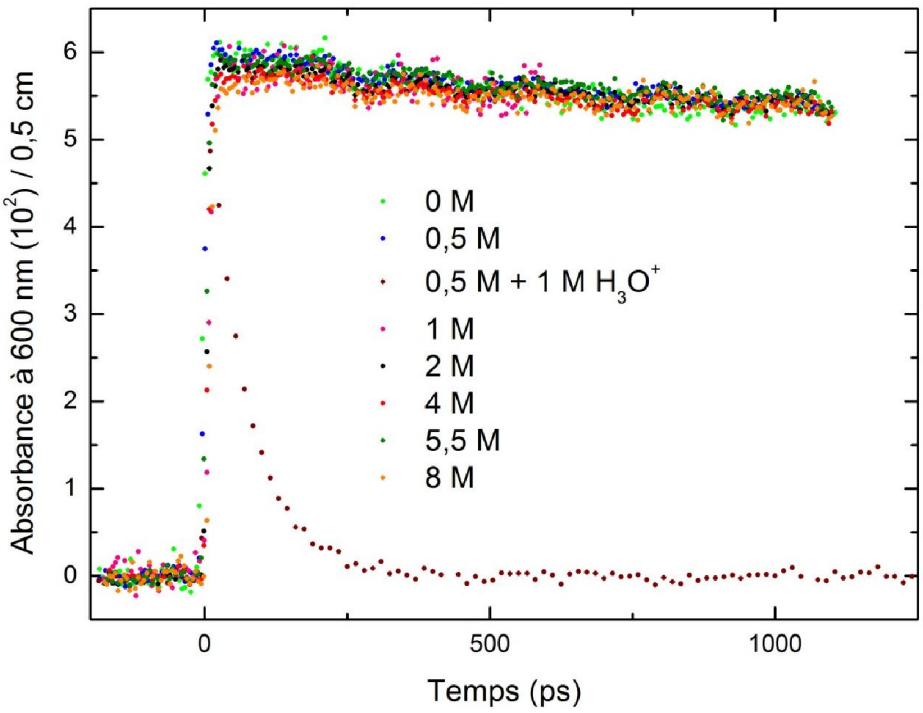


Figure V. 11 *Déclins normalisés par le facteur F, observés dans les solutions aqueuses de chlorure concentrées et dans l'eau pure, enregistrés à 600 nm après soustraction de la contribution des fenêtres de la cellule d'irradiation.*

Il est très intéressant de constater que le déclin de l'électron solvaté n'est pas modifié par la présence du sel. En effet, les réactions les plus importantes de l'électron solvaté dans les grappes sont :

$$e^-_{hyd} + H_3O^+ \xrightarrow{k_6 = 2{,}3 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} H^\bullet + H_2O$$ Réaction V. 6[24]

$$e^-_{hyd} + HO^\bullet \xrightarrow{k_{10} = 3 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} HO^-$$ Réaction V. 10[24]

$$e^-_{hyd} + e^-_{hyd} + 2H_2O \xrightarrow{k_{11} = 1{,}1 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} H_2 + 2HO^-$$ Réaction V. 11[24]

$$e^-_{hyd} + H^\bullet + H_2O \xrightarrow{k_{12} = 2{,}5 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} H_2 + HO^-$$ Réaction V. 12[24]

A partir des constantes de vitesse des réactions données ci-dessus ainsi que des quantités des espèces présentes dans les grappes, nous pouvons constater que la réaction V. 10 est la plus importante. Dans les solutions concentrées en sel, le radical $HO^{\bullet}$ est remplacé par $ClOH^{\bullet-}$ ou par $Cl_2^{\bullet-}$ selon les réactions suivantes :

$$HO^{\bullet} + Cl^- \underset{k_{-13} = 6{,}1 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}{\overset{k_{13} = 4{,}3 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}{\rightleftharpoons}} ClOH^{\bullet-} \qquad \text{Réaction V. 13}$$

$$Cl^{\bullet} + Cl^- \underset{k_{-14} = 6 \times 10^4 \text{ s}^{-1}}{\overset{k_{14} = 8{,}5 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}{\rightleftharpoons}} Cl_2^{\bullet-} \qquad \text{Réaction V. 14}$$

Selon la réaction V. 13, l'équilibre est en faveur de la formation du radical $HO^{\bullet}$ et donc, les réactions dans les grappes ne sont pas affectées par la concentration du sel présent dans le milieu.

En utilisant les valeurs des absorbances transitoires présentées sur la **figure V. 11** et en appliquant la valeur adéquate du coefficient d'absorption molaire en fonction du degré de déplacement du spectre d'absorption d'une solution, nous pouvons obtenir le rendement radiolytique de l'électron hydraté en fonction du temps et en fonction de la concentration en soluté. Ce rendement est le même pour toutes les solutions et il est présenté sur la **figure V. 12** :

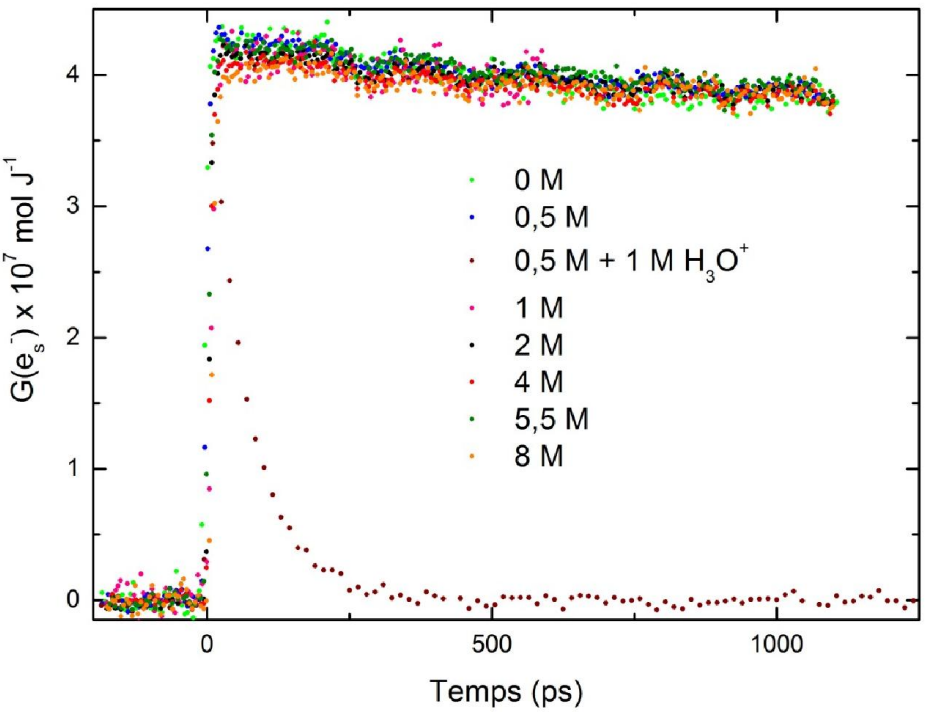


Figure V. 12 *Rendement radiolytique de l'électron hydraté dépendant du temps, calculé pour diverses solutions aqueuses. Ce rendement est obtenu après la normalisation par le facteur F et en tenant compte du degré de déplacement de la bande d'absorption (changement de coefficient d'absorption molaire).*

A partir de la **figure V. 12**, le rendement de l'électron à 15 ps après le passage du rayonnement ionisant est égal à $G_{e^-_{hyd}}(15ps) = 4{,}25 \times 10^{-7}\ mol\ J^{-1}$. Cette valeur est en parfait accord avec la valeur publiée par Bartels *et al.* en 2000 et puis par Muroya *et al.* en 2005.[5,6] Dans le cas de solutions aqueuses concentrées, l'électron hydraté est formé *via* deux mécanismes :

- Détachement d'un électron d'une molécule d'eau (réaction V. 15) ;
- Détachement d'un électron (oxydation) de l'ion Cl^- (réaction V. 16).

$H_2O \rightsquigarrow H_2O^{\bullet+} + e^-$ Réaction V. 15

$Cl^- \rightsquigarrow Cl^{\bullet} + e^-$ Réaction V. 16

Les électrons détachés issus de l'ionisation seront par la suite thermalisés et enfin hydratés selon la réaction suivante :

$e^- \rightarrow ... \rightarrow e^-_{hyd}$ Réaction V. 17

Le fait qu'on trouve le même rendement signifie que, même si le mécanisme de formation de e_s^- est modifié, sa cinétique de disparition, au moins sur les premières nanosecondes, ne change pas.

V.3.6. Cinétiques à 370 nm

Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, en milieu chloré et indépendamment de leur concentration, les ions Cl^- présents dans le milieu réagissent avec les espèces primaires issues de la radiolyse de l'eau afin de donner de nouvelles espèces oxydantes : $Cl^{\bullet}$, $Cl_2^{\bullet-}$, $ClOH^{\bullet-}$ et Cl_3^-. Les espèces radicalaires anioniques $ClOH^{\bullet-}$ et $Cl_2^{\bullet-}$ présentent des spectres d'absorption transitoire relativement similaires et donc, lors de cette étude, l'absorption transitoire de ces deux espèces étaient enregistrées, simultanément, à 370 nm. Les cinétiques obtenues à cette longueur d'onde sont présentées sur la **figure V. 13** :

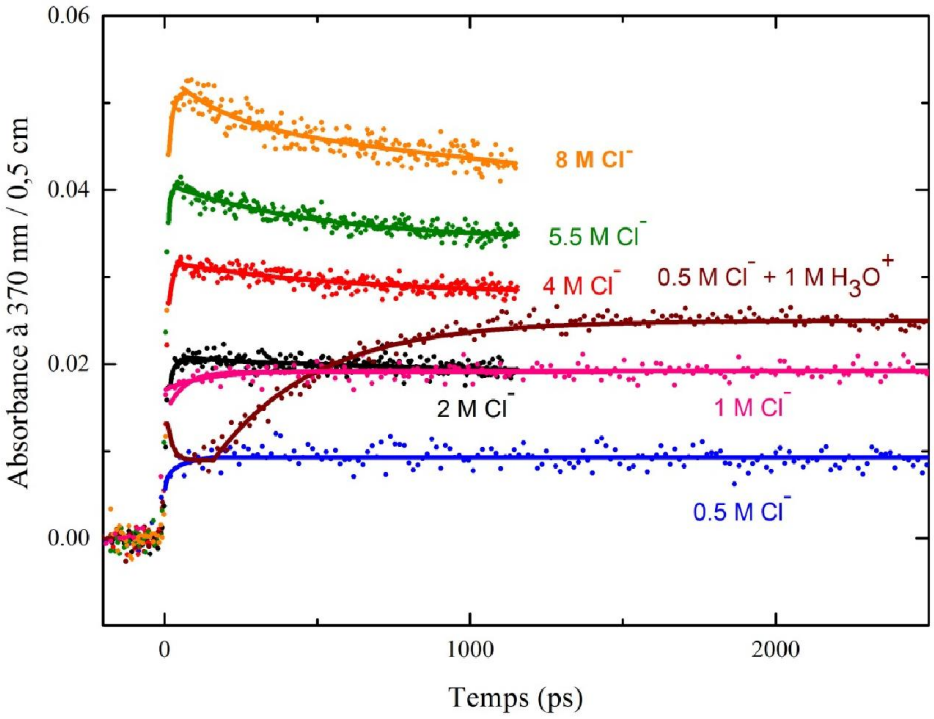


Figure V. 13 *Absorption transitoire observée à 370 nm dans des solutions aqueuses concentrées en ion Cl⁻.*

Les cinétiques enregistrées à 370 nm résultent de la somme des absorbances transitoires des espèces oxydées $ClOH^{\bullet-}$ et $Cl_2^{\bullet-}$, de l'électron hydraté ainsi que celle induite dans les fenêtres de la cellule d'irradiation. Afin d'obtenir la cinétique correspondant uniquement aux espèces oxydées, les cinétiques des autres espèces présentes doivent être soustraites. L'absorbance des électrons hydratés à 370 nm est obtenue à partir de celle enregistrée à 600 nm où seul l'électron solvaté absorbe (**figure V. 11**), et à laquelle on a appliqué, pour la calculer, le rapport des coefficients d'absorption molaire à 600 et 370 nm selon l'équation suivante :

$$A_{e^-_{hyd}}(370\ nm) = A_{e^-_{hyd}}(600\ nm) \times \frac{\varepsilon_{e^-_{hyd}}(370\ nm)}{\varepsilon_{e^-_{hyd}}(600\ nm)} \qquad \text{Equation V. 16}$$

avec :

- $\varepsilon_{e^-_{hyd}}(370\ nm) = 2013{,}6\ L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$;
- $\varepsilon_{e^-_{hyd}}(600\ nm) = 13306\ L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$.[23,40]

Les valeurs du coefficient d'absorption molaire de l'électron solvaté présentées ci-dessus en fonction de la longueur d'onde correspondent à celle en présence de l'eau pure. En présence

de sel, le déplacement du spectre d'absorption comme indiqué dans le tableau V. 9 doit être pris en compte. Par exemple, dans le cas d'une solution de chlorure de sodium à 5,5 M :

- $\varepsilon_{e^-_{hyd}}^{NaCl(5,5M)}(600\ nm) = \varepsilon_{e^-_{hyd}}^{H_2O}(647\ nm) = 17010\ L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$;
- $\varepsilon_{e^-_{hyd}}^{NaCl(5,5M)}(370\ nm) = \varepsilon_{e^-_{hyd}}^{H_2O}(417\ nm) = 2890{,}7\ L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$.

Après la soustraction des contributions de l'électron hydraté et des fenêtres de la cellule d'irradiation (voir le chapitre IV), les signaux étaient divisée par le facteur F présenté dans le tableau V. 7 dans le but de calculer la dose absorbée par chacune des solutions étudiées. Les cinétiques correspondant aux espèces oxydées sont présentées dans la **figure V. 14** :

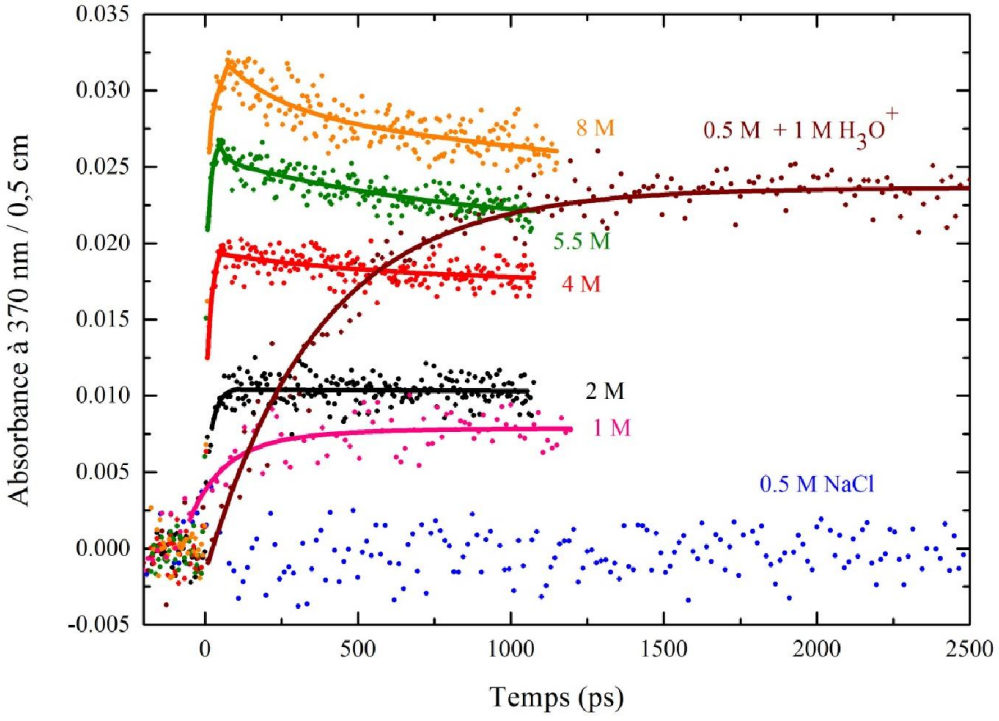


Figure V. 14 *Absorption transitoire des espèces oxydées de l'ion Cl- observée à 370 nm au sein de solutions aqueuses concentrées suite à la soustraction des contributions de l'électron hydraté et des fenêtres de la cellule d'irradiation. Le facteur F a été utilisé pour corriger la dose absorbée par chacune des solutions.*

Les cinétiques observées dans les solutions ne contenant pas d'acide sont différentes les unes des autres. L'absorbance initiale de la solution de chlorure de sodium à 0,5 mol L^{-1} est très faible et quasiment située dans le bruit de fond, tandis que celle de la solution à 8 mol L^{-1} en ion Cl^- ($MgCl_2$ à 4 M), est la plus grande. En plus, pour cette dernière solution, la croissance en absorption est très rapide et s'achève durant l'impulsion des électrons, alors que dans le cas des solutions à 1 et 2 mol L^{-1} en ion Cl^-, les maxima d'absorptions respectifs ne sont atteints

qu'à 500 et 150 ps après l'impulsion. La solution contenant 0,5 mol L^{-1} en ion Cl^- en présence de 1 mol L^{-1} d'acide présente, quant à elle, une croissance de l'absorbance relativement lente s'achevant à 1,5 ns après l'impulsion. L'absorbance atteint par la suite un plateau et sa valeur reste constante jusqu'à environ 3,5 ns où elle commence à décroître.

A 370 nm, le coefficient d'absorption molaire de l'espèce oxydée $ClOH^{\bullet-}$ (3500 L mol^{-1} cm^{-1}) est deux fois plus petit que celui de $Cl_2^{\bullet-}$ (7300 L mol^{-1} cm^{-1}).[41] De plus, la décomposition de $ClOH^{\bullet-}$ est plus rapide que la réaction de capture du radical $HO^\bullet$ par un ion Cl^- et donc, l'équilibre de la réaction est en faveur de la formation du radical $HO^\bullet$.

$$HO^\bullet + Cl^- \underset{k_{-13} = 6,1 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}{\overset{k_{13} = 4,3 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}{\rightleftharpoons}} ClOH^{\bullet-} \qquad \text{Réaction V. 13}$$

Le résultat de cet équilibre montre bien qu'en cas de solutions aqueuses neutres, les radicaux $HO^\bullet$ ne sont pas convertis en $ClOH^{\bullet-}$ dans leur totalité. Une estimation de la quantité du radical hydroxyle capturée peut être obtenue en considérant uniquement l'effet de capture par les ions Cl^- selon la réaction réversible V. 13. La capture correspond à la croissance initiale en absorbance montrée sur la **figure V. 14**.

$$K_{eq} = \frac{k_{10}}{k_{-10}} = \frac{4,3 \times 10^9}{6,1 \times 10^9} = \frac{[ClOH^{\bullet-}]}{[HO^\bullet] \times [Cl^-]} \qquad \text{Equation V. 17}$$

A partir de l'équation ci-dessus, et connaissant la concentration en ion Cl^- dans chacune des solutions étudiées, le rapport $\frac{[ClOH^{\bullet-}]}{[HO^\bullet]}$ peut donc être calculé. Les valeurs du rapport en fonction de la concentration en ion Cl^- sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau V. 10 *Estimation de la quantité du radical hydroxyle capturé. Gcal et Acal sont les rendements et l'absorbance calculés à partir de l'estimation de capture par les ions Cl-. Aobs est l'absorbance observé à 370 suite au traitement des données expérimentales (**figure V. 14**).*

$[Cl^-]$ (M)	$[ClOH^{\bullet-}]/[HO^\bullet]$	$G_{cal}(ClOH^{\bullet-})$ 10^7 mol J^{-1}	10^3 A_{cal} à 370 nm	10^3 A_{obs} à 370 nm	A_{obs}/A_{cal}
0,5	0,31	1,15	4,5	< 4,5	< 1
1	0,62	1,86	7,3	7,5	1,02
2	1,25	2,69	10,6	11,8	1,1
4	2,49	3,4	13,6	20	1,47
5,5	3,43	3,75	14,8	26,7	1,8
8	4,98	4,04	15,9	32,5	2,04

Apartir des valeurs calculées du rapport $\frac{[ClOH^{\bullet-}]}{[HO^{\bullet}]}$ en fonction de la concentration en ion Cl^-, le rendement radiolytique initial en $ClOH^{\bullet-}$ ($G_{cal}(ClOH^{\bullet-})$) peut par la suite être calculé. En effet, le rapport $\frac{[ClOH^{\bullet-}]}{[HO^{\bullet}]}$ est le rapport entre la quantité des radicaux $HO^{\bullet}$ capturée par les ions Cl^- et la quantité des radicaux $HO^{\bullet}$ libres dans le milieu. En plus, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, nous avons déterminé le rendement radiolytique du radical hydroxyle en fonction du temps, dont la valeur à 20 ps est égale à $G(HO^{\bullet})_{20\ ps} = 4.85 \times 10^{-7}$ mol J^{-1}.[7] Ce rendement représente le rendement radiolytique total des radicaux hydroxyle que l'on peut exprimer par :

$$G_{tot.}(HO^{\bullet}) = G_{lib.}(HO^{\bullet}) + G_{cap.}(HO^{\bullet}) \qquad \text{Equation V. 18}$$

$G_{lib.}(HO^{\bullet})$ et $G_{cap.}(HO^{\bullet})$ sont respectivement les rendements radiolytiques des radicaux hydroxyle capturés ou non par les ions Cl^-. De plus, les radicaux hydroxyle capturés constituent les précurseurs de l'espèce $ClOH^{\bullet-}$ formée, selon l'équation V. 18 qui peut être également exprimée par :

$$G_{tot.}(HO^{\bullet}) = G_{lib.}(HO^{\bullet}) + G(ClOH^{\bullet-}) \qquad \text{Equation V. 19}$$

A partir de cette nouvelle équation, le rendement radiolytique de l'espèce $ClOH^{\bullet-}$ peut être calculé sachant que ce dernier est égal à $G_{lib.}(HO^{\bullet})$ multiplié par la probabilité qu'un radical hydroxyle soit capturé par un ion Cl^- :

$$G(ClOH^{\bullet-}) = G_{lib.}(HO^{\bullet}) \times \frac{[ClOH^{\bullet-}]}{[HO^{\bullet}]} \qquad \text{Equation V. 20}$$

En conséquence, l'équation V. 13 peut être intégrée dans l'équation V. 12 afin d'obtenir l'expression du rendement radiolytique des radicaux hydroxyle non capturés par les ions Cl^- :

$$G_{tot.}\left(HO^{\bullet}\right) = G_{lib.}\left(HO^{\bullet}\right) + G\left(ClOH^{\bullet-}\right)$$

$$G_{tot.}\left(HO^{\bullet}\right) = G_{lib.}\left(HO^{\bullet}\right) + G_{lib.}\left(HO^{\bullet}\right) \times \frac{\left[ClOH^{\bullet-}\right]}{\left[HO^{\bullet}\right]}$$

$$G_{tot.}\left(HO^{\bullet}\right) = G_{lib.}\left(HO^{\bullet}\right)\left(1 + \frac{\left[ClOH^{\bullet-}\right]}{\left[HO^{\bullet}\right]}\right) \qquad \text{Equation V. 21}$$

$$G_{lib.}\left(HO^{\bullet}\right) = \frac{G_{tot.}\left(HO^{\bullet}\right)}{\left(1 + \frac{\left[ClOH^{\bullet-}\right]}{\left[HO^{\bullet}\right]}\right)}$$

Par exemple, pour une concentration de 5,5 mol L^{-1} en ion Cl^-, $G_{cal}(ClOH^{\bullet-})_{20ps}$ est égal à :

$$G_{lib.}\left(HO^{\bullet}\right) = \frac{G_{tot.}\left(HO^{\bullet}\right)}{\left(1 + \frac{\left[ClOH^{\bullet-}\right]}{\left[HO^{\bullet}\right]}\right)} \qquad \text{Equation V. 22}$$

$$= \frac{4{,}85 \times 10^{-7}}{(1 + 3{,}43)} = 1{,}095 \times 10^{-7} \text{mol J}^{-1}.$$

Finalement, connaissant $G_{lib.}\left(HO^{\bullet}\right)$, $G\left(ClOH^{\bullet-}\right)$ peut être calculé selon l'une des trois équations V. 18 – 20. Les valeurs de $G\left(ClOH^{\bullet-}\right)$ sont présentées dans le tableau V. 10.

$$G\left(ClOH^{\bullet-}\right) = G_{lib.}\left(HO^{\bullet}\right) \times \frac{\left[ClOH^{\bullet-}\right]}{\left[HO^{\bullet}\right]} \qquad \text{Equation V. 23}$$

$$= 1{,}095 \times 10^{-7} \times 3{,}43 = 3{,}75 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}.$$

Dans le but de vérifier la validité de notre hypothèse supposant la formation d'espèces oxydées uniquement par capture des radicaux $HO^{\bullet}$, nous avons calculé l'absorbance (A_{cal}) à partir de la valeur calculée de $G\left(ClOH^{\bullet-}\right)$ et nous l'avons comparée à l'absorbance expérimentale (A_{obs}) présentée dans la **figure V. 14**.

$$A_{ClOH^{\bullet-}}\left(370\,nm, 20\,ps\right) = \varepsilon_{ClOH^{\bullet-}}\left(370\,nm\right) 1\,D\,G_{ClOH^{\bullet-}}\left(20\,ps\right) \qquad \text{Equation V. 24}$$

En reprenant notre exemple, l'absorbance calculée pour une solution à 5,5 M en Cl^- est égale à :

$$A_{ClOH^{\bullet-}}(370\ nm\ ,\ 20\ ps) = \varepsilon_{ClOH^{\bullet-}}(370\ nm)\ l\ D\ G_{ClOH^{\bullet-}}(20\ ps)$$
$$= 3500 \times 0,5 \times 22,5 \times 3,75 \times 10^{-7} = 0,0148.$$ Equation V. 25

Les valeurs des deux absorbances calculée et observée ainsi que le rapport des deux absorbances sont présentés dans le tableau V. 10. Nous pouvons constater que pour une concentration en ion Cl^- supérieure à 1 mol L^{-1}, une différence existe entre les valeurs calculées et observées et que cette différence est plus importante lorsque la concentration des ions Cl^- est plus grande. Par exemple, pour la solution de $MgCl_2$ à 4 mol L^{-1}, la valeur calculée est ~ 2 fois plus petite que celle observée. On peut donc conclure qu'à 370 nm et à forte concentration en ion Cl^-, deux espèces oxydées sont présentes : $ClOH^{\bullet-}$ et $Cl_2^{\bullet-}$. La quantité du radical anion $Cl_2^{\bullet-}$ formé durant l'impulsion d'électrons est d'autant plus importante que la quantité d'ions Cl^- est grande. Cette observation peut être expliquée en supposant deux voies de formation de cette espèce qui sont :

- L'ionisation directe des ions Cl^- (réaction V. 16) ;
- Oxydation d'ion Cl^- par le trou positif $H_2O^{\bullet+}$ selon la réaction suivante :

$$Cl^- + H_2O^{\bullet+} \rightarrow Cl^{\bullet} + H_2O$$ Réaction V. 18

Les réactions de formation du radical $Cl^{\bullet}$ sont suivies de la réaction suivante :

$$Cl^{\bullet} + HO^- \underset{k_{-19} = 2,3 \times 10^1\ s^{-1}}{\overset{k_{19} = 1,8 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-s}}{\rightleftharpoons}} ClOH^{\bullet-}$$ Réaction V. 19[42]

En présence de solutions acides ou neutres, la réaction équilibrée V. 10 joue un rôle marginal en raison de sa compétition avec la réaction rapide de transfert des protons :

$$ClOH^{\bullet-} + H_3O^+ \xrightarrow{k_{20} = 2,1 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} Cl^{\bullet} + 2H_2O$$ Réaction V. 20[41]

La réaction est en faveur de la formation du radical $Cl^{\bullet}$ qui réagira par la suite avec un ion Cl^- afin de donner le radical anion $Cl_2^{\bullet-}$ selon la réaction suivante :

$$Cl^{\bullet} + Cl^- \underset{k_{-11} = 6 \times 10^4\ s^{-1}}{\overset{k_{11} = 8,5 \times 10^9\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\rightleftharpoons}} Cl_2^{\bullet-}$$ Réaction V. 14

Cette formation de $Cl_2^{\bullet-}$ est illustrée clairement sur la **figure V. 14** où, dans le cas de la solution acide, la conversion des radicaux anions $ClOH^{\bullet-}$ est lente et s'achève en 1,5 ns après le passage du rayonnement ionisant. Néanmoins, l'intensité du signal est proche de celle de la solution de $MgCl_2$ à 4 mol L^{-1} pour qui, la réaction V. 13 est en faveur de la formation du radical $ClOH^{\bullet-}$. Donc l'irradiation de solutions contenant une grande quantité d'ion Cl^- résulte

en une formation des deux espèces oxydées $ClOH^{\bullet-}$ et $Cl_2^{\bullet-}$ dont les quantités dépendent de celle du soluté.

V.3.7. Modélisation des cinétiques

Afin de comprendre le comportement des différentes espèces en fonction des cinétiques observées à 600 et 370 nm, un modèle déterministe non homogène permettant l'étude de la chimie au sein d'une grappe isolée a été établi par Jay LaVerne. Ce modèle comporte plusieurs équations différentielles étalées sur les échelles de temps allant de la picoseconde jusqu'à la microseconde et traitées par le logiciel FACSIMILE. Les distributions spatiales sont prises d'après le module de l'eau pure comme référence afin d'obtenir des résultats en accord avec les valeurs de rendements radiolytiques du radical $HO^{\bullet}$ ($4{,}85 \times 10^{-7}$ mol J^{-1}) et de l'électron hydraté ($4{,}2 \times 10^{-7}$ mol J^{-1}) à 20 ps après passage du rayonnement ionisant. Le meilleur accord avec les données expérimentales donne, à 1 ps après le passage du rayonnement ionisant, les rendements radiolytiques suivants :

Tableau V. 11 *Rendements radiolytiques des espèces radicalaires et moléculaires, obtenue par le logiciel FACSIMILE et constituant le meilleur accord avec les données expérimentales.*

Espèces	Rendement radiolytique initial (10^{-7} mol J^{-1})
e_{hyd}^-	4,4
$HO^{\bullet}$	5
$H_3O^{\bullet+}$	4,4
$H^{\bullet}$	0,3
H_2	0,16

De plus, le rayon initial de la distribution de l'électron hydraté, utilisé dans ce modèle, est de 2,8 nm alors que celui de toutes les autres espèces est égal à 0,8 nm.

La modélisation de l'oxydation des ions Cl^- a été réalisée en considérant les réactions suivantes :

$$HO^{\bullet} + Cl^- \underset{k_{-13} = 6{,}1 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}{\overset{k_{13} = 4{,}3 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}{\rightleftharpoons}} ClOH^{\bullet-} \qquad \text{Réaction V. 13}^{41}$$

$$Cl^{\bullet} + HO^{-} \underset{k_{-19} = 2{,}3 \times 10^{1}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\overset{k_{19} = 1{,}8 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-s}}{\rightleftharpoons}} ClOH^{\bullet -}$$ Réaction V. 19[42]

$$ClOH^{\bullet -} + H_3O^{+} \underset{k_{-20} = 1{,}3 \times 10^{3}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\overset{k_{20} = 2{,}1 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\rightleftharpoons}} Cl^{\bullet} + 2H_2O$$ Réaction V. 20[41]

$$Cl^{\bullet} + Cl^{-} \underset{k_{-14} = 6 \times 10^{4}\ s^{-1}}{\overset{k_{14} = 8{,}5 \times 10^{9}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\rightleftharpoons}} Cl_2^{\bullet -}$$ Réaction V. 14[43]

$$Cl_2^{\bullet -} + Cl_2^{\bullet -} \xrightarrow{k_{21} = 2 \times 10^{9}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} Cl_3^{-} + Cl^{-}$$ Réaction V. 21[44]

$$Cl^{\bullet} + Cl_2^{\bullet -} \xrightarrow{k_{22} = 6{,}3 \times 10^{8}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} Cl_3^{-}$$ Réaction V. 22[45]

$$Cl^{-} + Cl_2 \underset{k_{-23} = 5 \times 10^{4}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\overset{k_{23} = 1 \times 10^{4}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\rightleftharpoons}} Cl_3^{-}$$ Réaction V. 23[46]

$$Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet} \xrightarrow{k_{24} = 8{,}8 \times 10^{7}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} Cl_2$$ Réaction V. 24[45]

$$Cl^{\bullet} + e_{hyd}^{-} \xrightarrow{k_{25} = 1 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} Cl^{-}$$ Réaction V. 25[47]

$$Cl_2^{\bullet -} + e_{hyd}^{-} \xrightarrow{k_{26} = 1 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} 2Cl^{-}$$ Réaction V. 26[47]

$$Cl_3^{-} + e_{hyd}^{-} \xrightarrow{k_{27} = 3 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} Cl^{-} + Cl_2^{\bullet -}$$ Réaction V. 27

$$Cl^{\bullet} + H^{\bullet} \xrightarrow{k_{28} = 1 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} Cl^{-} + H^{+}$$ Réaction V. 28[47]

$$Cl_2^{\bullet -} + H^{\bullet} \xrightarrow{k_{29} = 8 \times 10^{9}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} 2Cl^{-} + H^{+}$$ Réaction V. 29[47]

$$Cl_3^{-} + H^{\bullet} \xrightarrow{k_{30} = 1 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} Cl^{-} + Cl_2^{\bullet -} + H^{+}$$ Réaction V. 30

$$Cl_2^{\bullet -} + HO_2^{\bullet} \xrightarrow{k_{31} = 1 \times 10^{9}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} 2Cl^{-} + O_2 + H^{+}$$ Réaction V. 31[48]

Les constantes de vitesse des réactions V. 27 et V. 29 ont été estimées à partir de réactions similaires avec d'autres types d'halogènes.[41-48]

Les coefficients de diffusions des différentes espèces formées sont les suivants :

Tableau V. 12 *Coefficients de diffusion des espèces oxydées de l'ion Cl⁻.*

Espèces	Coefficients de diffusion (10^{-5} cm² s^{-1})
$Cl^{\bullet}$	2,1
$ClOH^{\bullet -}$	1,1
$Cl_2^{\bullet -}$	1,2
Cl_3^{-}	1,1
Cl_2	1,1

En supposant une additivité entre les effets direct et indirect du rayonnement ionisant, le rendement radiolytique des espèces oxydées est exprimé selon l'équation V. 5. Les valeurs des fractions f_s et f_w, en fonction de la quantité d'ion Cl^-, sont indiquées dans le tableau V. 7 et G_s, qui représente l'ionisation directe de Cl^-, est supposé égal à celui de l'ionisation de l'eau qui est égal à $4{,}4 \times 10^{-7}$ mol J^{-1}.

Les résultats obtenus avec ce modèle pour la solution de NaCl à 5,5 mol L^{-1} sont représentés sur la **figure V. 15** :

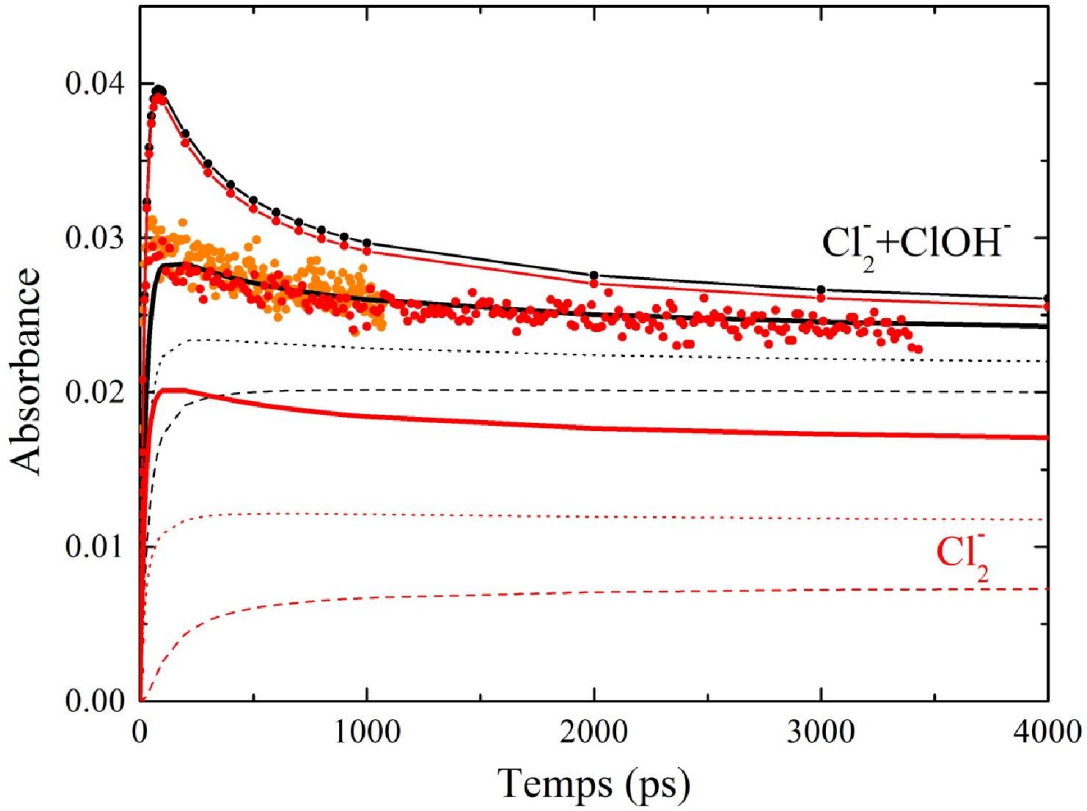


Figure V. 15 *Comparaison du déclin de l'absorbance observée expérimentalement (donnée en points orange et rouge pour les cinétiques respectives sur 1 ns et 4 ns) avec les simulations du modèle de réactions dans les grappes : modèle de l'eau pure en absence d'effet direct (ligne noire en gros pointillés) ; modèle de l'eau pure en présence d'effet direct (ligne noire en petits pointillés) ; avec ionisation directe de Cl⁻ et capture de 30% des trous positifs par les ions Cl⁻ (ligne noire) ; avec ionisation directe de Cl⁻ et capture de 95% des trous positifs par les ions Cl⁻ (ligne + points).Les courbes rouges situées en bas de la figure représentent le radical anion $Cl_2^{\bullet-}$.*

Les rendements radiolytiques ont été convertis en absorbance dans le modèle de prédiction présenté ci-dessus, sur la base des coefficients d'absorption molaire connus à 370 nm de $ClOH^{\bullet-}$ (3500 L mol^{-1} cm^{-1}) et $Cl_2^{\bullet-}$ (7300 L mol^{-1} cm^{-1}),. Egalement les rendements prédits du radical anion $Cl_2^{\bullet-}$ sont présentés en pointillés rouges. Le modèle de l'eau (gros pointillés

noirs), qui correspond à une absence d'effet direct du rayonnement ionisant, présente une lente croissance et prédit un maximum d'absorbance situé considérablement en dessous des données expérimentales présentées en pointillés rouge et orange qui symbolisent respectivement les cinétiques sur 1 ns et sur 4 ns. Par la suite, l'effet direct de l'ionisation des ions Cl^- produisant $Cl^\bullet$ et e_{hyd}^- a été inclus en considérant que 24% (solution à 5,5 M en ion Cl^-, voir tableau V. 7) de l'énergie est absorbée directement par le soluté. Le modèle, représenté par de petits pointillés noirs, montre tout comme dans l'eau une lente croissance et prédit un maximum d'absorbance situé en dessous des données expérimentales et au-dessus de celle du modèle de l'eau pure. En conséquence, afin que le modèle ait une absorbance similaire à celle des données expérimentales, la production des radicaux anions $ClOH^{\bullet-}$ et $Cl_2^{\bullet-}$ doit être plus rapide et plus importante dans le milieu, c'est-à-dire que. la capture des trous positifs $H_2O^{\bullet+}$ par les ions Cl^- doit être prise en compte. En effet, selon le modèle, le processus dominant est celui de la capture des radicaux $HO^\bullet$ présenté par la réaction V. 13, et cette réaction est suivie par les réactions V. 20 et V. 19 pour donner le radical anion $Cl_2^{\bullet-}$. Mais ce processus est accompagné d'un second qui résulte de l'ionisation directe des ions Cl^- selon la réaction V. 16 suivie par la réaction V. 14 afin de former également l'espèce $Cl_2^{\bullet-}$. Néanmoins, ces deux processus ne sont pas suffisants pour expliquer la croissance rapide et la quantité importante en $ClOH^{\bullet-}$ et $Cl_2^{\bullet-}$. En conséquence, étant donnée la quantité importante en ions Cl^- (5,5 M) présents dans le milieu, une réaction entre une espèce issue de la décomposition des molécules d'eau avec les ions Cl^- est également possible. Cette espèce a un caractère oxydant et réagit très rapidement avec les ions Cl^-. Nous en concluons que cette espèce est le plus probablement le trou positif $H_2O^{\bullet+}$. Cette réaction de transfert d'électron entre le trou positif (accepteur d'électron) et un ion Cl^- (donneur d'électron) est en compétition avec la réaction ultrarapide de transfert de proton (réaction V. 9), ce qui explique la croissance rapide de l'absorbance à 370 nm dans les données expérimentales. Ce modèle, représenté par une ligne noire, est en accord avec les simulations de dynamique moléculaire (voir section V.4.2) qui montrent que la probabilité d'avoir deux molécules d'eau en contact décroît lorsque la quantité du sel augmente. C'est-à-dire qu'en présence d'une quantité croissante d'ions Cl^-, la probabilité d'une réaction de transfert d'électron vers un trou positif depuis un ion Cl^- augmente alors que celle d'une réaction de transfert de proton entre le trou positif et une molécule d'eau diminue.

$$H_2O^{\bullet+} + H_2O \xrightleftharpoons{k_9 = 8 \times 10^{12}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} HO^{\bullet} + H_3O^{+}$$ Réaction V. 9

$$H_2O^{\bullet+} + Cl^- \rightleftharpoons Cl^{\bullet} + H_2O$$ Réaction V. 32

Le radical $Cl^{\bullet}$ issu de la réaction ci-dessus réagit par la suite avec un ion Cl^- pour former l'espèce $Cl_2^{\bullet-}$ selon la réaction V. 14. La réaction V. 32, comme la réaction V. 9, est une réaction ultrarapide qui prend lieu instantanément et à distance de contact, d'où la difficulté de l'inclure dans notre modèle de simulation. Afin de surmonter cette difficulté ,et compte tenu que la quantité d'eau présente dans le milieu est moins importante que celle présente dans l'eau pure ou dans les systèmes aqueux ayant une concentration de sel inférieure à 5,5 mol L^{-1}, la quantité de radical $HO^{\bullet}$ issu de la décomposition de l'eau a été diminuée (symbolisant une réduction de la quantité de molécules d'eau décomposées) et celle des radicaux $Cl^{\bullet}$ a été augmentée afin de compenser cette diminution. Deux valeurs ont été testées afin de déterminer la meilleure valeur de capture des trous positifs par des ions Cl^-. La valeur de la fraction captée était soit égale à 30% soit 95% des trous positifs. Le premier modèle considérant une capture à 95% des trous positifs est représenté par les lignes et points. La ligne + points rouges concerne uniquement les radicaux anions $Cl_2^{\bullet-}$ produits tandis que la noire concerne les espèces $ClOH^{\bullet-}$ et $Cl_2^{\bullet-}$. Le modèle qui s'ajuste le mieux aux données expérimentales est celui basé sur une ionisation directe des ions Cl^- avec 24% d'énergie déposée directement dans le soluté et une capture de 30% des trous $H_2O^{\bullet+}$ par les ions Cl^-. Donc, la fraction de capture des trous positifs dépend de la concentration initiale en ions Cl^-. Aucun effet direct ni variation de la quantité de molécules d'eau décomposées ne sont observés lorsque la concentration en ions Cl^- est inférieure à 1 mol L^{-1}.

La capture des trous positifs par les ions Cl^- résulte en une formation d'espèces oxydées autres que le radical hydroxyle, qui participent ensuite également à l'évolution des grappes. En conséquence, nous avons comparé les cinétiques observées de l'électron hydraté et du radical hydroxyle à celles prédites par le modèle, le résultat étant présenté sur la **figure V. 16**. Dans l'eau pure, le rendement radiolytique du radical hydroxyle est gouverné par deux processus en compétition :

- Réaction du radical $HO^{\bullet}$ avec les radicaux libres issus de la radiolyse de l'eau
- Diffusion à l'extérieur des grappes.

Les réactions majeures du radical hydroxyle sont sa réaction avec l'électron hydraté (réaction V. 7) et sa réaction de recombinaison produisant le peroxyde d'hydrogène.

$$HO^{\bullet} + HO^{\bullet} \xrightarrow{2k_{31} = 1,1 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} H_2O_2$$ Réaction V. 33

En milieu chloré, la formation de $Cl_2^{\bullet -}$ prend quelques dizaines de picosecondes, mais son déclin est similaire à celui du radical $HO^{\bullet}$. Néanmoins, dans ce milieu, $Cl_2^{\bullet -}$ est l'espèce dominante réagissant durant cette échelle de temps comme la montre le modèle sur la **figure V. 15**. En effet, de même que le radical $HO^{\bullet}$, $Cl_2^{\bullet -}$ peut :

- réagir avec l'électron hydraté (réaction V. 23) ;
- se recombiner avec un autre radical-anion $Cl_2^{\bullet -}$ pour former l'anion Cl_3^- (réaction V. 18).

Le modèle présenté sur la **figure V. 16** montre que la vitesse de formation des ions Cl_3^- est similaire à celle de la formation de la molécule H_2O_2. En conséquence, les solutions aqueuses de fortes concentrations en ions Cl^- peuvent être utilisées pour convertir les radicaux $HO^{\bullet}$ en d'autres espèces oxydées sur des échelles de temps ultracourtes.

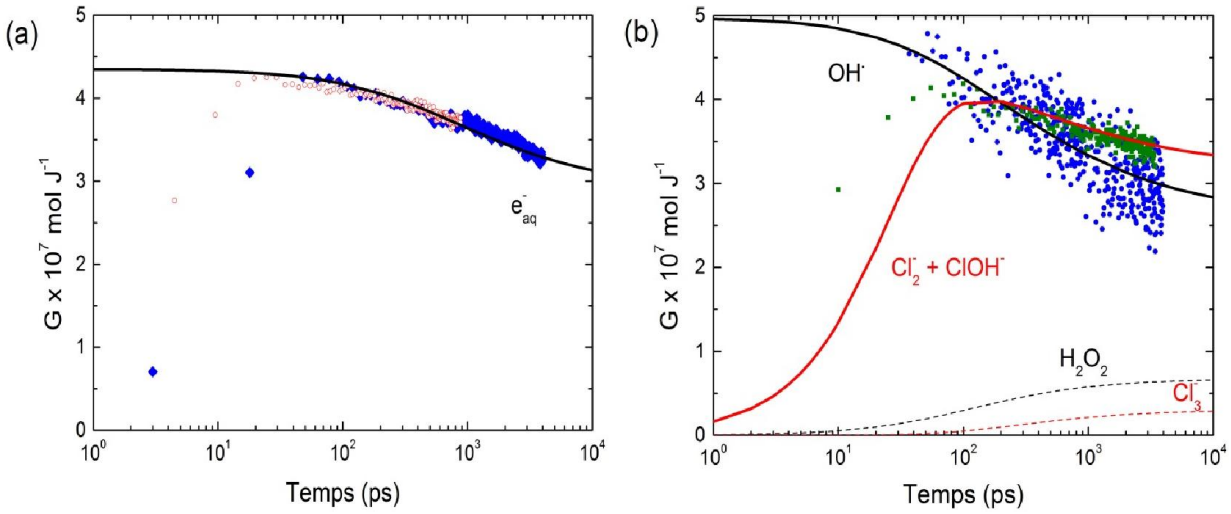


Figure V. 16 *(a) Rendement radiolytique de l'électron hydraté dans l'eau pure sur l'échelle de1 ns (rouge) et de 4 ns long (bleu) en fonction du temps. (b) Rendement radiolytique du radical hydroxyle observé dans l'eau en fonction du temps (bleu) et rendement radiolytique de la somme des rendements des espèces $ClOH^{\bullet -}$ et $Cl_2^{\bullet -}$ dans une solution aqueuse de NaCl à 5,5 mol L^{-1}. Les modèles prédits sont présentés par des lignes solides pour le déclin de $HO^{\bullet}$ (ligne noire) et la formation du peroxyde d'hydrogène (ligne en pointillés noirs) dans l'eau pure et pour le déclin de $ClOH^{\bullet -}$ et $Cl_2^{\bullet -}$ (ligne rouge) et formation de Cl_3^- dans une solution aqueuse contenant 5,5 mol L^{-1} en ions Cl^-.*

V.3.8. Rôle des cations alcalins et alcalino-terreux

Ensuite, nous avons étudié l'effet du cation sur la cinétique des espèces oxydées de l'ion Cl^-. La **figure V. 17** représente les cinétiques des espèces oxydées, obtenues avec différents cations :

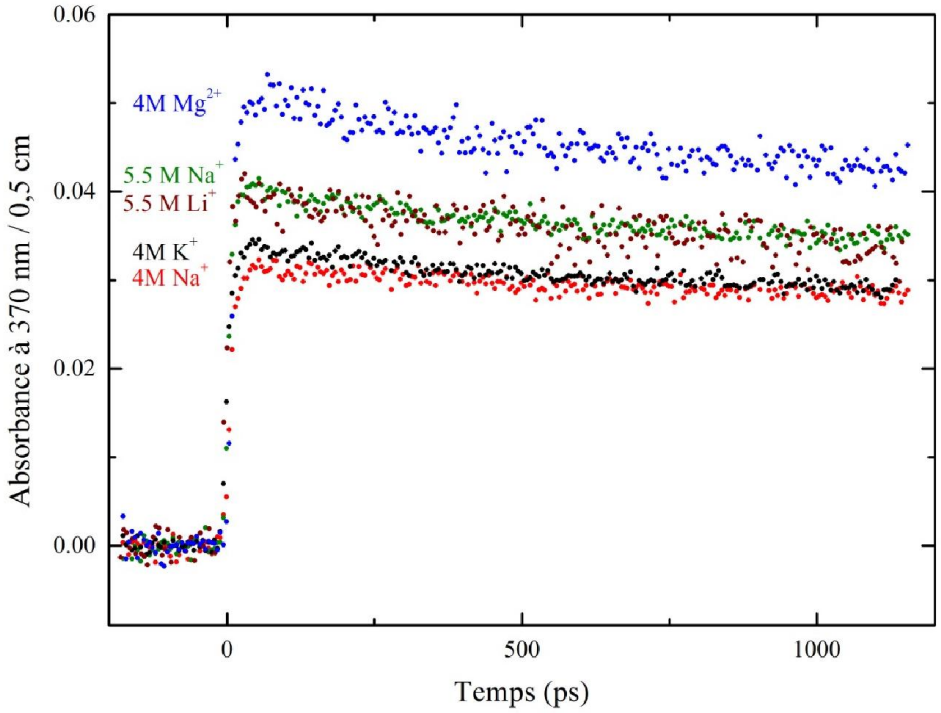


Figure V. 17 *Absorptions transitoires des espèces oxydées de l'ion Cl^-, observées à 370 nm dans des solutions aqueuses contenant 4 ; 5,5 et 8 mol L^{-1} Cl^- en présence de différents cations.*

Les solutions irradiées sont le chlorure de sodium à 4 et 5,5 mol L^{-1}, le chlorure de potassium à 4 mol L^{-1}, le chlorure de lithium à 5,5 mol L^{-1} ainsi que le chlorure de magnésium à 4 mol L^{-1}. Les déclins et les amplitudes sont les mêmes pour les solutions de NaCl et KCl à 4 mol L^{-1} et pour les solutions NaCl et LiCl à 5,5 mol L^{-1}. L'amplitude de l'absorbance de la solution $MgCl_2$ est plus grande que celle des autres solutions en raison de la plus grande concentration d'ions Cl^- présents (8 mol L^{-1} en ions Cl^-). Ces observations montrent que le cation, même s'il absorbe lui-même une quantité de l'énergie déposée par le rayonnement ionisant, n'a aucun effet sur les cinétiques des espèces oxydées de l'ion Cl^-. On en conclut que, après que l'énergie a été absorbée par les cations présents dans le milieu et les a ionisés, les espèces cationiques (Na^{2+}, K^{2+}, Li^{2+}, Mg^{3+}) transfèrent sans doute leur charge instantanément à une molécule d'eau ou à un ion Cl^-. Selon ce processus, les produits cationiques (Na^{2+}, K^{2+}, Li^{2+}, Mg^{3+}) sont instables dans l'eau qu'ils oxydent instantanément ainsi que les ions Cl^-, en

revenant à leur état d'oxydation initial, et en formant respectivement le trou positif $H_2O^{\bullet+}$ et les radicaux $Cl^{\bullet}$. En cas de solutions très concentrées, la formation de paires est importante et l'énergie absorbée par la paire (Na^+, Cl^-) est directement transférée à l'ion cl^- de cette paire et sert essentiellement à l'ioniser.

$NaCl \sim\!\!\!\rightarrow (NaCl)^* \rightarrow (NaCl)^+ + e^- \rightarrow Na^+ + Cl^{\bullet} + e^-$ Réaction V. 34

Le cation est donc un ion spectateur ne jouant aucun rôle dans ces systèmes, à part son interaction électrostatique avec l'électron hydraté résultant en un déplacement du spectre d'absorption de l'électron vers le bleu.

V.3.9. Mécanisme réactionnel d'oxydation des ions Cl^- dans les solutions chlorées concentrées

La **figure V. 18** résume le mécanisme d'oxydation des ions Cl^- dans les solutions chlorées aqueuses par les rayonnements ionisants. Lorsque la concentration en ion Cl^- est inférieure à 1 mol L^{-1}, l'énergie déposée par le rayonnement ionisant est majoritairement absorbée par le solvant qui est l'eau. La radiolyse de l'eau aboutit à la formation de radicaux libres, telles que le radical hydroxyle qui oxyde les ions Cl^- en radicaux anions $ClOH^{\bullet-}$. En milieu neutre, ce radical représente la seule étape d'oxydation des ions Cl^-. En milieu acide, Les radicaux anions $ClOH^{\bullet-}$ réagissent avec les ions hydronium pour former les radicaux $Cl^{\bullet}$ (réaction V. 20) qui à leur tour réagisssent avec les ions Cl^- pour former les radicaux anions $Cl_2^{\bullet-}$ (réaction V. 14).

Lorsque la concentration en ions Cl^- devient égale ou supérieure à 1 mol L^{-1}, les ions Cl^- sont directement oxydés en radicaux $Cl^{\bullet}$ par le rayonnement ionisant avec éjection d'électrons secondaires car la quantité d'énergie absorbée directement par le soluté devient importante. Puis le radical $Cl^{\bullet}$ réagit avec un ion Cl^- pour former le radical anion $Cl_2^{\bullet-}$ qui par une réaction de dismutation donne naissance à l'ion Cl_3^- (réaction V. 21). Nous n'avons pas pu observer cette réaction de dismutation dans les grappes puisque Cl_3^- absorbe loin dans l'UV avec un faible coefficient d'absorption (voir chapitre II). En revanche, dans le cas de Br_3^-, cette observation est moins difficile.

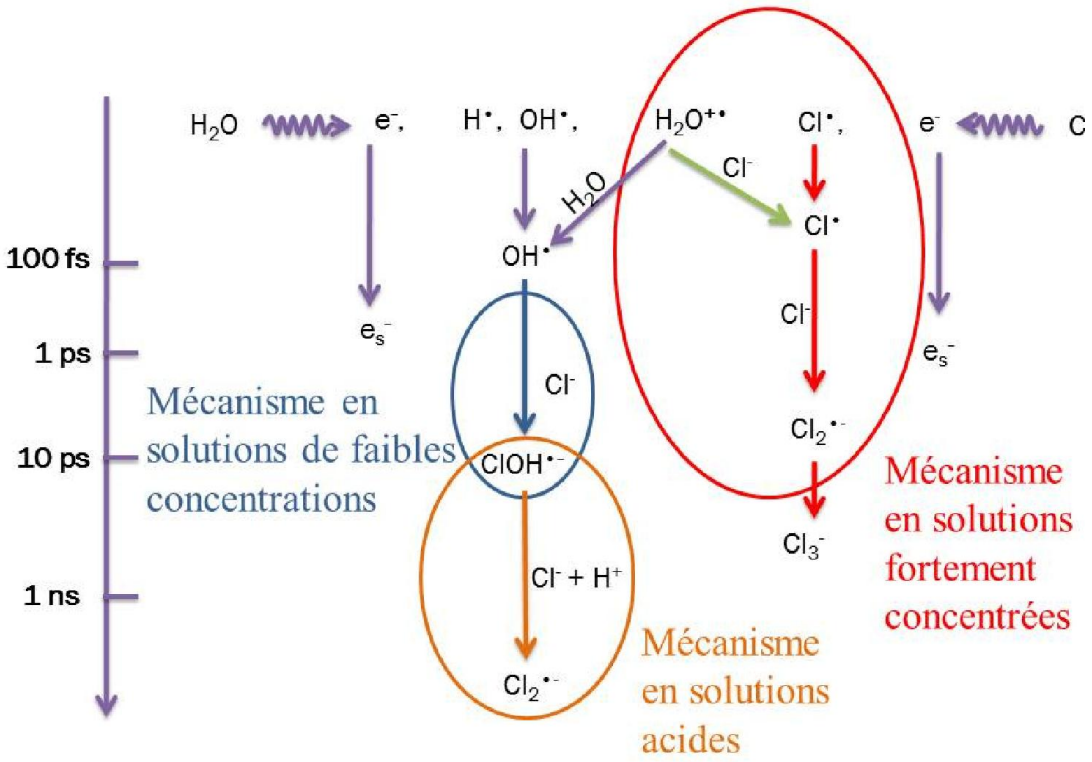


Figure V. 18 *Mécanisme d'oxydation des ions Cl^- dans les solutions chlorées aqueuses diluées et concentrées.*

V.4. Milieu bromé

Après avoir observé l'effet direct du rayonnement ionisant sur les systèmes des chlorures, nous avons étudié cet effet sur les systèmes d'ions bromure. En effet, selon notre étude publiée en 2011 sur les effets direct et indirect du rayonnement ionisant sur les solutions halogénées fortement concentrées, nous avons trouvé que les solutions fortement concentrées en ions Br^- présentent une grande similarité avec les solutions de chlorure. Cependant, il existe deux différences entre les deux systèmes qui sont les suivantes :

- formation de l'espèce oxydée $Br_2^{\bullet-}$ même en milieu neutre, c'est-à-dire que le milieu acide n'est pas nécessaire, contrairement à ce que nous avons vu dans le cas des solutions de chlorure;
- l'espèce Br_3^- est une espèce stable alors que l'espèce Cl_3^- ne l'est pas.

$$Cl_2 + Cl^- \underset{k_{-35} = 1{,}1 \times 10^5\ s^{-1}}{\overset{k_{35} = 2 \times 10^4\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\rightleftharpoons}} Cl_3^- \qquad K_{eq} = \frac{k_{35}}{k_{-35}} = 0{,}18\ L\ mol^{-1} \qquad \text{Réaction V. 35}^{49}$$

$$Br_2 + Br^- \underset{k_{-36} = 5{,}5 \times 10^7\ s^{-1}}{\overset{k_{36} = 9{,}6 \times 10^8\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\rightleftharpoons}} Br_3^- \qquad K_{eq} = \frac{k_{36}}{k_{-36}} = 17{,}45\ L\ mol^{-1}$$

Réaction V. 36[49]

Dans cette étude, nous avons étudié la formation, par radiolyse pulsée picoseconde, de la formation de l'espèce Br_3^- dans une solution aqueuse de bromure de sodium à 6 mol L^{-1}.

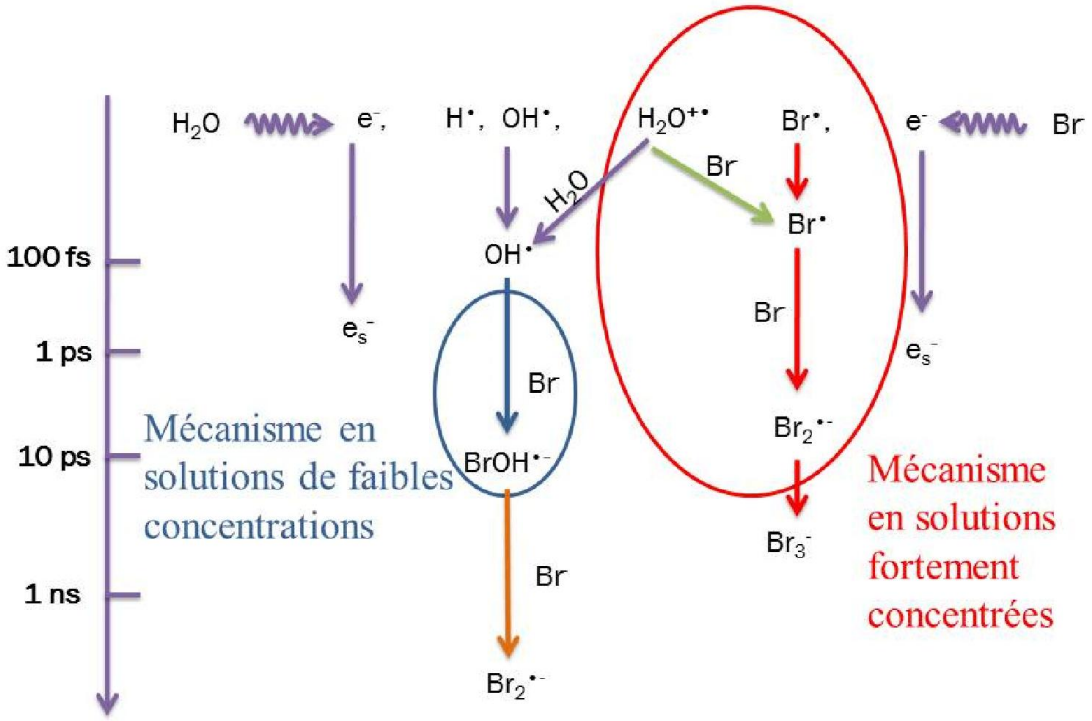


Figure V. 19 *Mécanisme d'oxydation des ions Br dans les solutions bromées aqueuses diluées et concentrées.*

V.4.1. Calcul de la dose dans l'eau pure

Comme dans chaque étude, la dose a été calculée à partir de l'absorption transitoire de l'électron hydraté dans l'eau pure après le passage du rayonnement ionisant et après soustraction de la contribution des fenêtres de la cellule d'irradiation.[50] La cinétique de l'électron obtenue à 600 nm, juste avant les expériences sur les solutions de bromure, est la suivante :

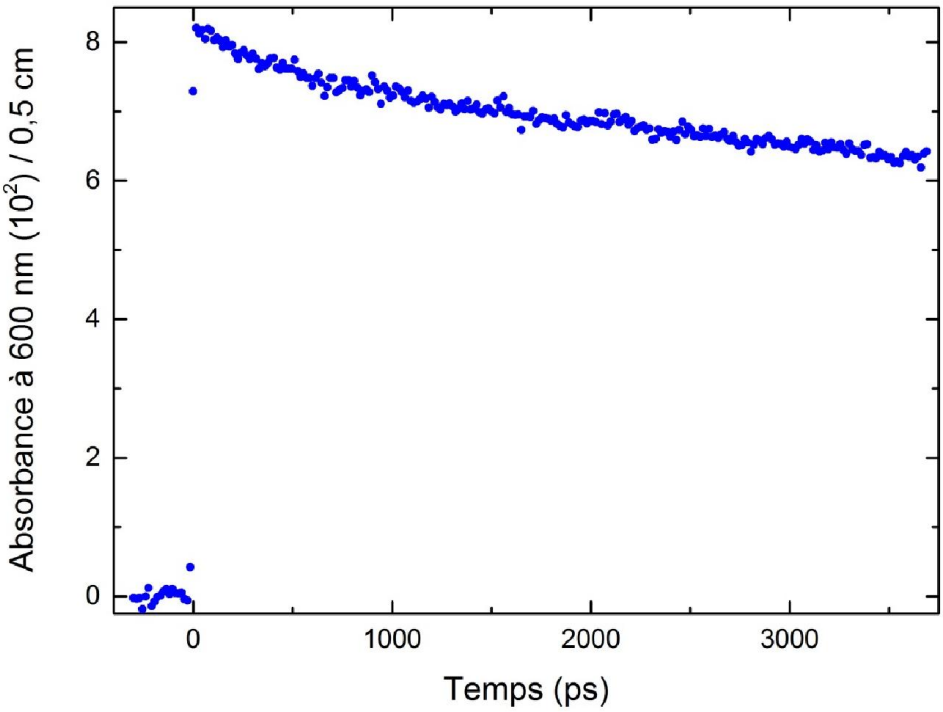


Figure V. 20 *Absorption transitoire de l'électron hydraté enregistrée à 600 nm dans l'eau pure après soustraction de la contribution de la cellule vide.*

A partir de l'équation V. 6 la dose déposée dans l'eau est égale à :

$$D_w = \frac{A_{obs}\left(t_{15\,ps}, 600\ nm\right)}{\varepsilon_{e^-_{hyd}}\left(600\ nm\right) l\, \rho\, G_{e^-_{hyd}}\left(15\ ps\right)} = \frac{8{,}2 \times 10^{-2}}{13306 \times 0{,}5 \times 4{,}25 \times 10^{-7}} = D_w = 29\ Gy$$

V.4.2. Calcul de la dose absorbée directement par les ions Br^-

Après l'enregistrement de l'absorption transitoire de l'électron hydraté dans l'eau pure, nous avons enregistré l'absorption de ce dernier dans une solution de NaBr à 6 mol L^{-1} à la même longueur d'onde, car à 600 nm, après soustraction de la contribution des espèces transitoire issue de l'irradiation des fenêtres en silice fondue de la cellule d'irradiation, l'absorption transitoire observée est due uniquement à l'électron hydraté. Cette absorption est présentée dans la **figure V. 21** :

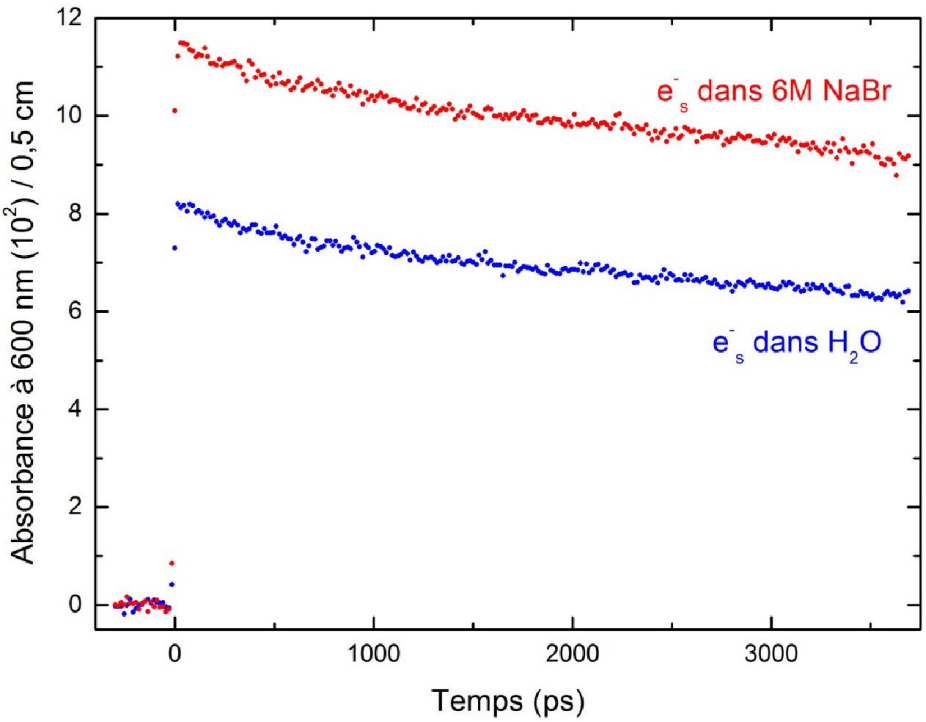


Figure V. 21 *Absorption transitoire de l'électron hydraté dans 6 mol L^{-1} NaBr après soustraction de la contribution de la cellule vide, mais non normalisée par rapport à la dose. Cette absorption est comparée à celle obtenue dans l'eau pure.*

Comme dans les systèmes de chlorures, nous observons que dans les solutions concentrées en ion Br^-, l'amplitude de l'absorption transitoire de l'électron hydraté est plus importante que celle observée dans l'eau pure, ce qui met en évidence l'ionisation directe des ions Br^- par le rayonnement ionisant selon la réaction suivante :

$$Br^- \rightsquigarrow Br^{\bullet} + e^- \qquad \text{Réaction V. 37}$$

En conséquence, une correction de la dose absorbée doit être appliquée pour tenir compte de la densité électronique du soluté « F » selon l'équation V. 3, sachant que la masse volumique de la solution est égale à 1,4 g ml^{-1}. La valeur du facteur F est égale à :

$$F = \rho_{sol}\left(\frac{Z_{NaBr} \times p}{A_{NaBr}} + \frac{Z_{H_2O}(100 - p)}{A_{H_2O}}\right)\left(\frac{Z_{H_2O} \times 100}{A_{H_2O}}\right)^{-1}$$

$$= 1{,}4\left(\frac{46 \times 44{,}1}{102{,}9} + \frac{10(100 - 44{,}1)}{18}\right)\left(\frac{10 \times 100}{18}\right)^{-1}$$

$$F = 1{,}3 \text{ g ml}^{-1}$$

Par la suite, si nous divisons l'absorption transitoire observée à 600 nm dans 6 mol L^{-1} NaBr par le facteur F, nous constatons que la cinétique se superpose avec celle observée dans l'eau pure **(figure V. 22)**, depuis la valeur initiale et dans tout le déclin. Ceci indique clairement que l'excès en absorption constaté sur la **figure V. 21** pour la solution de bromure est dû uniquement à une différence de dose et à l'effet direct du rayonnement ionisant.

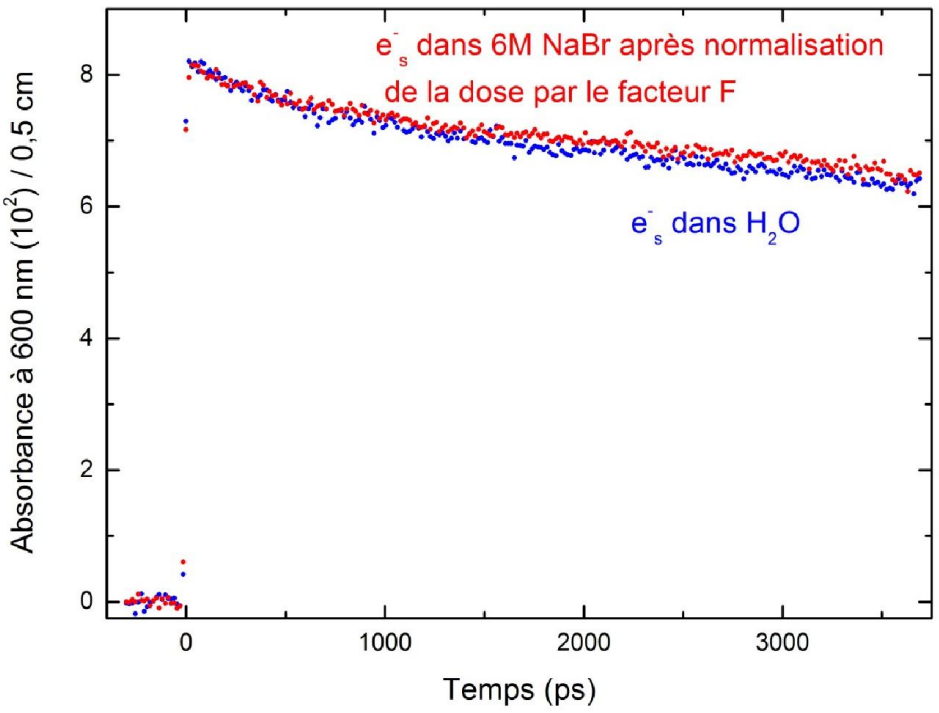


Figure V. 22 *Absorption transitoire de l'électron hydraté dans 6 mol L^{-1} NaBr après soustraction de la contribution de la cellule vide et après correction par le facteur F. Cette absorption est comparée à celle obtenue dans l'eau pure.*

V.4.3. Spectre d'absorption transitoire dans 6 mol L^{-1} Br^-

Comme dans le cas des solutions de chlorures, l'étude la radiolyse de la solution de NaBr a été réalisée par la technique pompe-sonde où :

- le faisceau d'électrons était utilisé pour exciter la solution afin de créer les différentes espèces radicalaires et moléculaires dans le milieu ;
- le faisceau laser était envoyé vers le cristal de CaF2 (voir chapitre III), pour générer le supercontinuum permettant l'observation, entre 350 et 782 nm, de l'évolution des différentes espèces créées dans le milieu ;

- Une partie du faisceau laser est envoyée vers un générateur du troisième harmonique dans le but de générer un faisceau à 263 nm nous permettant d'observer l'espèce Br_3^- absorbant dans cette zone.

L'irradiation de la solution aqueuse de bromure de sodium donne lieu à une large bande d'absorptions ayant son maximums à 680 nm mettent en évidence la formation de l'électron solvaté dans le milieu irradié. Une deuxième bande est également observée dans le proche UV et celle-ci est attribuée aux espèces oxydées $BrOH^{\bullet-}$ et $Br_2^{\bullet-}$. La **figure V. 23** regroupe les spectres d'absorptions normalisées de la solution de NaBr et de l'eau pure lors de cette étude :

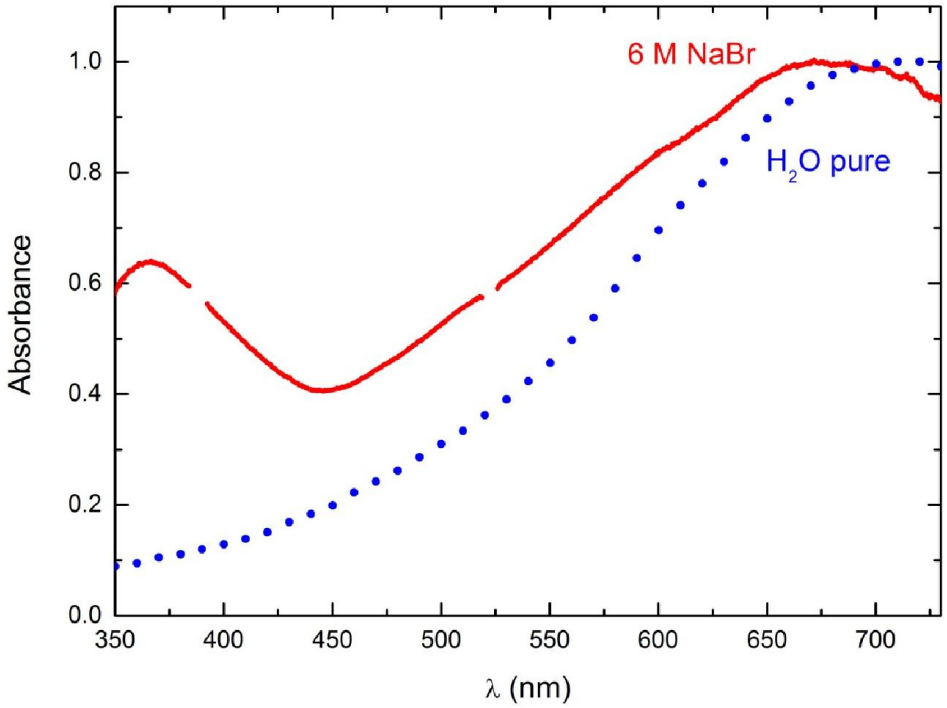


Figure V. 23 *Spectres d'absorption transitoire normalisés de la solution de bromure de sodium à 6 mol L^{-1} et de l'eau pure, enregistrés directement après le passage du faisceau d'électrons picoseconde.*

Comme dans le cas des solutions de chlorure concentrées, le maximum d'absorption de l'électron solvaté dans 6 mol L^{-1} NaBr est déplacé vers le bleu d'une valeur de 35 nm par rapport à celui observé dans l'eau pure, qui est, quant à lui, centré à 715 nm. Ce déplacement vers le bleu est dû à l'interaction électrostatique entre les cations Na^+ présents dans le milieu et les électrons solvatés.[39,51,52]

V.4.4. Absorptions transitoires observées à 260 et 370 nm dans la solution 6 mol L^{-1} Br^-

Outre l'absorption transitoire observée à 600 nm, les cinétiques ont été également enregistrées simultanément à 260 et 370 nm où absorbent respectivement Br_3^- et $BrOH^{\bullet-}$ et $Br_2^{\bullet-}$.

La cinétique enregistrée à 370 nm contient les contributions des espèces oxydées de Br^- ($BrOH^{\bullet-}$ et $Br_2^{\bullet-}$), la contribution de la cellule vide ainsi que celle de l'électron hydraté. La **figure V. 24** présente la cinétique enregistrée à 370 nm et corrigée par le facteur F ainsi que les contributions de la cellule d'irradiation de l'électron hydraté à la même longueur d'onde :

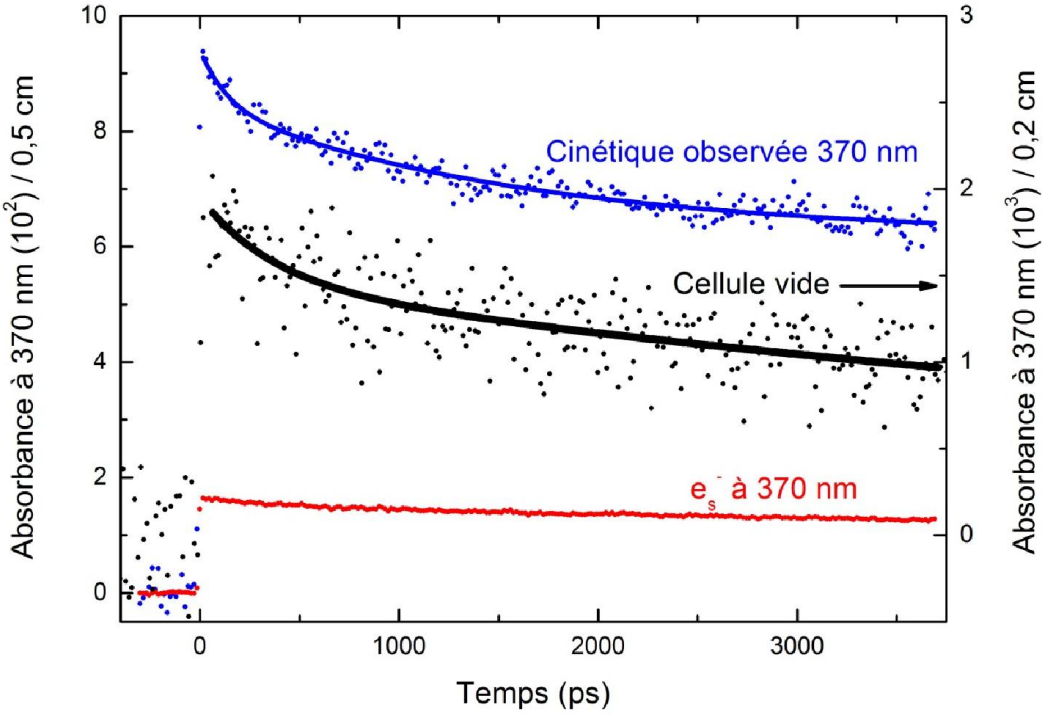


Figure V. 24 *Axe gauche : cinétique enregistrée à 370 nm des espèces oxydées de Br- (bleu) et corrigée par le facteur F ainsi que la contribution de l'électron hydraté (rouge). Axe droit : cinétique enregistrée à 370 nm des espèces transitoires issues de l'irradiation des fenêtres de la cellule vide (noir).*

L'absorbance transitoire induite dans les fenêtres de la cellule d'irradiation est ~ 67 fois plus petite que l'absorption totale observée à 370 nm. Pourtant, dans le but de minimiser les incertitudes de calculs sur les rendements radiolytiques des différentes espèces, il est important de soustraire cette contribution. L'absorption transitoire de l'électron hydraté est obtenue, selon l'équation V. 16, à partir de son absorbance à 600 nm et en tenant compte du déplacement de son maximum d'absorption observé sur la figure V. 21 :

$$A_{e^-_{hyd}}(370\ nm) = A_{e^-_{hyd}}(600\ nm) \times \frac{\varepsilon_{e^-_{hyd}}(370\ nm)}{\varepsilon_{e^-_{hyd}}(600\ nm)} \qquad \text{Equation V. 16}$$

Dans le cas de la solution de NaBr à 6 mol L^{-1}, nous avons donc :

- $\varepsilon^{NaBr(6M)}_{e^-_{hyd}}(600\ nm) = \varepsilon^{H_2O}_{e^-_{hyd}}(635\ nm) = 16128\ L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$;
- $\varepsilon^{NaBr(6M)}_{e^-_{hyd}}(370\ nm) = \varepsilon^{H_2O}_{e^-_{hyd}}(405\ nm) = 2550{,}6\ L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$.

Par la suite, l'absorption transitoire due uniquement aux espèces oxydées de l'ion Br^- est obtenue par application de l'expression suivante :

$$A_{totale}(t, 370\ nm) = A_{e.o.}(t, 370\ nm) + A_{c.v.}(t, 370\ nm) + A_{e^-_s}(t, 370\ nm)$$
$$A_{e.o.}(t, 370\ nm) = A_{totale}(t, 370\ nm) - \left(A_{c.v.}(t, 370\ nm) + A_{e^-_s}(t, 370\ nm)\right) \qquad \text{Equation V. 26}$$

avec :

- $A_{e.o.}$ (t, 370 nm) est l'absorption transitoire des espèces oxydées de Br^- ;
- $A_{c.v.}$ (t, 370 nm) est l'absorption induite dans la cellule vide
- $A_{e^-_s}(t, 370\ nm)$ est l'absorption de l'électron hydraté à 370 nm dans la solution de NaBr à 6 mol L^{-1}.

En conséquence l'absorption transitoire due uniquement aux espèces oxydées de Br^- est présentée dans la **figure V. 25** :

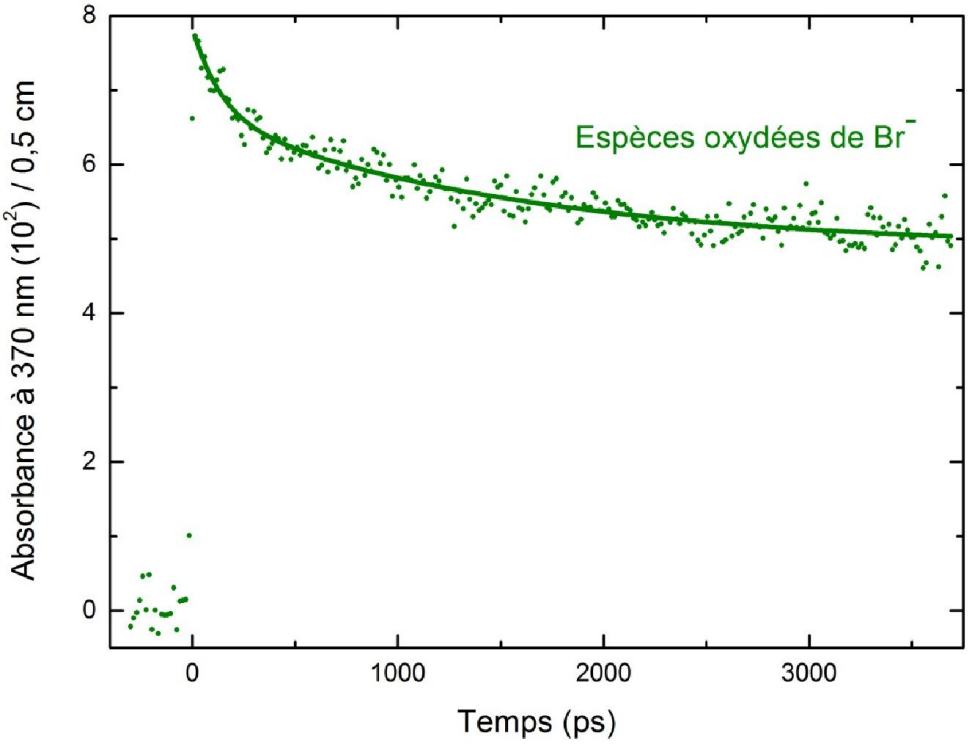


Figure V. 25 *Absorption transitoire à 370 nm des espèces oxydées de l'ion Br^- après la soustraction des contributions de l'électron hydraté et de la cellule vide et la correction par le facteur F.*

Le même traitement a été effectué pour la cinétique obtenue à 260 nm afin d'obtenir l'absorption transitoire due uniquement à l'espèce Br_3^-, c'est-à-dire qu'à partir de l'absorption transitoire totale enregistrée à 260, nous avons soustrait les contributions de l'électron hydraté et de la cellule vide à cette même longueur d'onde. Il est important de noter que :

$$\varepsilon_{e^-_{hyd}}^{NaBr(6M)}(260\ nm) = \varepsilon_{e^-_{hyd}}^{H_2O}(295\ nm) = 1445{,}3\ L\ mol^{-1}\ cm^{-1}.$$

L'absorption transitoire totale enregistrée à 260 nm ainsi que les contributions de la cellule vide et de l'électron hydraté sont présentées dans la **figure V. 26** :

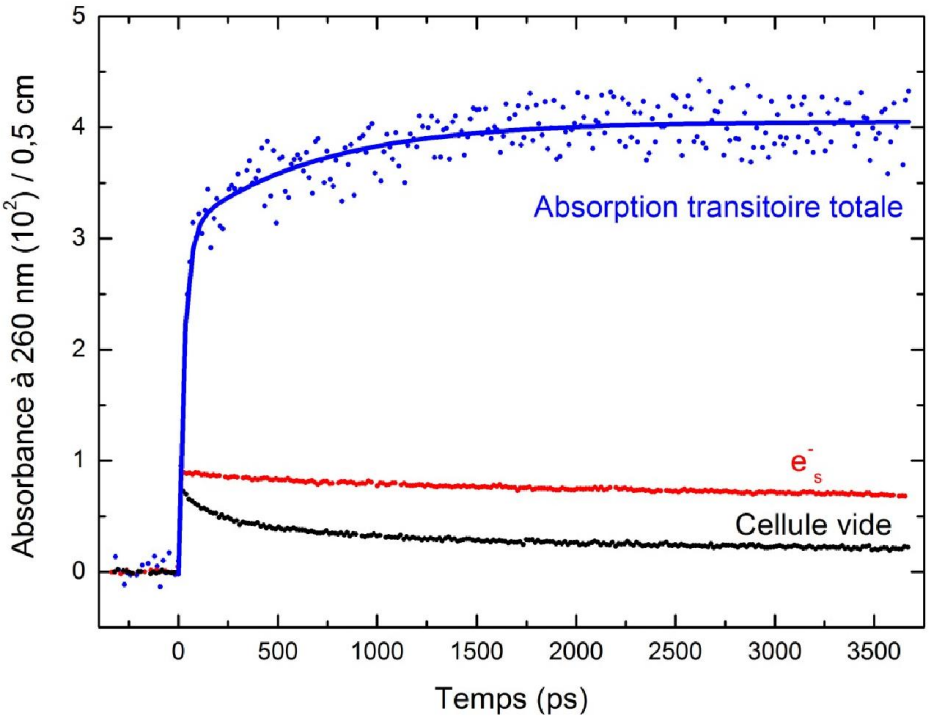


Figure V. 26 *Absorption transitoire totale enregistrée à 260 nm (bleu) ainsi que les contributions de l'électron hydraté (rouge) et de la cellule vide (noir). La ligne bleue représente un guide pour l'oeil.*

Donc, l'absorption transitoire due uniquement à l'anion Br_3^- est obtenue en appliquant l'équation V. 26 à 260 nm :

$$A_{totale}(t, 260\ nm) = A_{Br_3^-}(t, 260\ nm) + A_{c.v.}(t, 260\ nm) + A_{e_s^-}(t, 260\ nm)$$

$$A_{Br_3^-}(t, 260\ nm) = A_{totale}(t, 260\ nm) - \left(A_{c.v.}(t, 260\ nm) + A_{e_s^-}(t, 260\ nm)\right)$$

Les cinétiques de l'absorption transitoire de l'électron hydraté à 600 nm, des espèces oxydées de l'ion Br^- à 370 nm et de Br_3^- à 260 nm sont illustrées sur la **figure V. 27** :

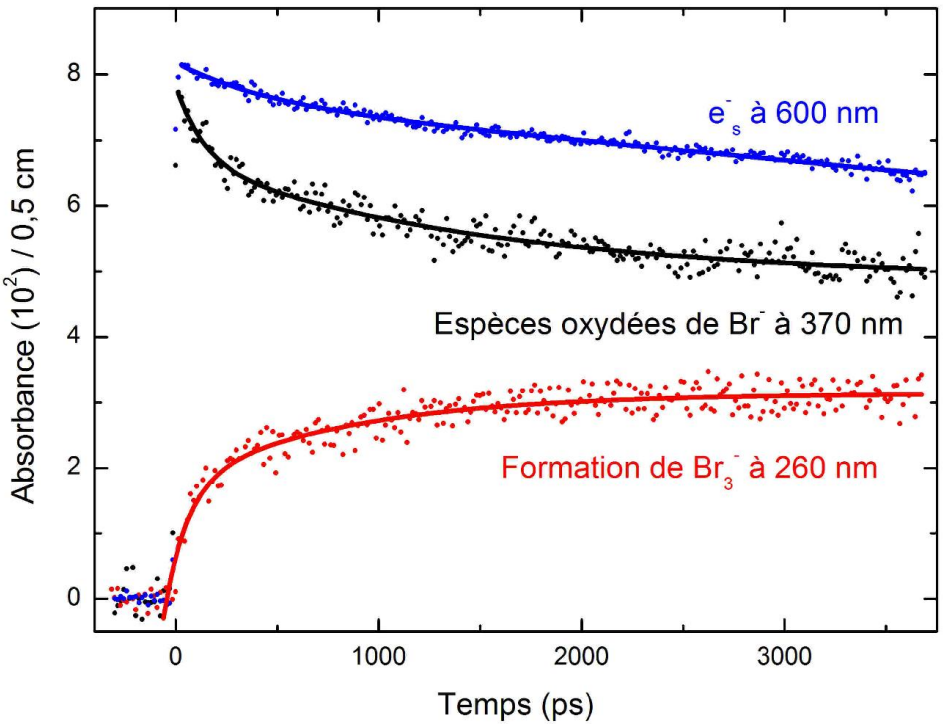


Figure V. 27 *Cinétiques enregistrées à 600, 370 et 260 nm concernant respectivement le déclin de l'électron solvaté (bleu), le déclin des espèces oxydées de l'ion Br- (noir) et la formation de Br3- (rouge).*

Après avoir obtenu la cinétique de formation de l'ion Br_3^- à 260 nm et connaissant son coefficient d'absorption molaire (36000 L mol^{-1} cm^{-1})[53], le facteur F (1,3 g ml^{-1}) et la dose déposée dans l'eau (Dw = 29 Gy), ainsi que la valeur du parcours optique (0,5 cm), nous avons calculé la valeur du rendement radiolytique de formation de Br_3^- en fonction du temps.

$$G_{Br_3^-}(t) = \frac{A_{Br_3^-}(t, 260\ nm)}{\varepsilon_{Br_3^-}(260\ nm) \times l \times D_w \times F}$$ Equation V. 27

Le rendement radiolytique de formation de Br_3^- dépendant du temps est présenté sur la **figure V. 28** :

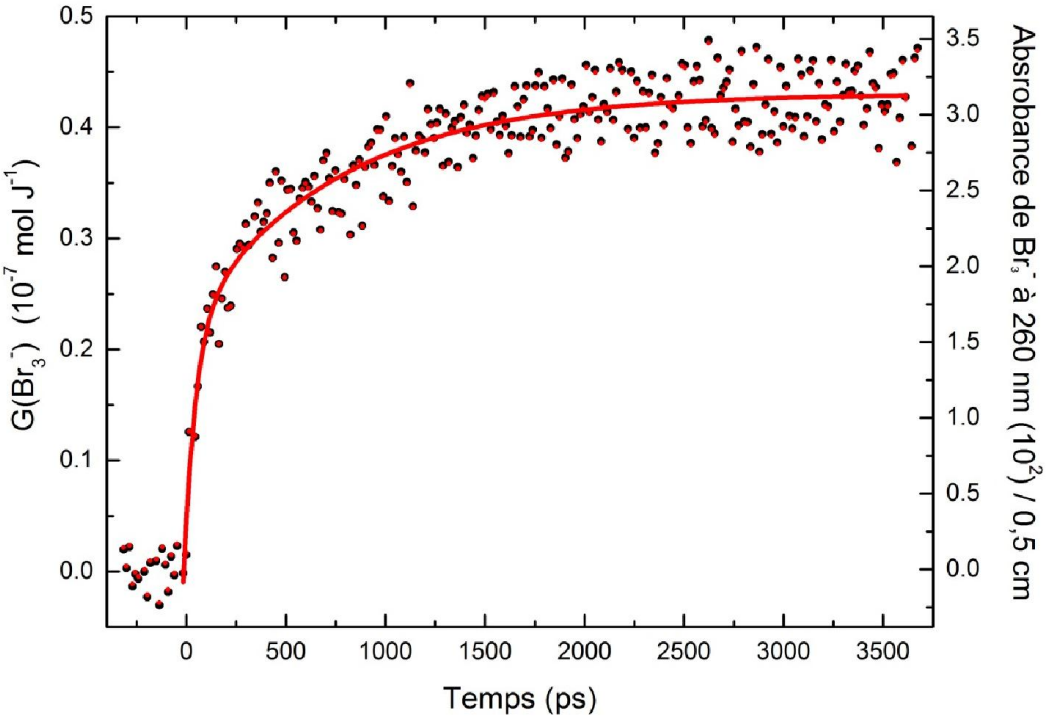


Figure V. 28 *Rendement radiolytique de formation de Br_3^- dans la solution de NaBr 6 mol L^{-1} en fonction du temps.*

Les **figures V. 27-28** montrent que la formation rapide de l'ion Br_3^- à 260 nm a lieu en même temps que la disparition des espèces oxydées de l'ion Br^- à 370 nm, indiquant que ce dernier est le précurseur de Br_3^-. Nous rappelons que dans le cas des solutions concentrées de Cl^-, nous n'avons pas pu observer la formation de Cl_3^-. Cette cinétique de formation de Br_3^- atteint un plateau vers 3,5 ns après le passage du rayonnement ionisant. Les réactions possibles de formation de l'ion Br_3^- sont les suivantes :

$$Br_2^{\bullet-} + Br_2^{\bullet-} \xrightarrow{1{,}6\times10^9 \le k_{38} \le 2{,}7\times10^9\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} Br_3^- + Br^- \qquad \text{Réaction V. 38}$$

$$Br_2^{\bullet-} + Br^{\bullet} \xrightarrow{k_{39}=5\times10^9\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} Br_3^- \qquad \text{Réaction V. 39}$$

La réaction V. 38 représente la réaction de dismutation du radical anion $Br_2^{\bullet-}$ alors que la réaction V. 39 concerne la capture du radical $Br^{\bullet}$ par $Br_2^{\bullet-}$. Dans ces deux réactions, ,le radical $Br_2^{\bullet-}$ est le précurseur de la formation de Br_3^-. L'observation de Br_3^- sur l'échelle de 1 ns reflète la présence d'une quantité importante de $Br_2^{\bullet-}$ à la fin de l'impulsion d'électrons. Le radical anion $Br_2^{\bullet-}$ est formé selon les réactions suivantes :

$$HO^{\bullet} + Br^{-} \underset{k_{-40} = 3,3 \times 10^{7}\ s^{-1}}{\overset{k_{40} = 1,06 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\rightleftharpoons}} BrOH^{\bullet -}$$ Réaction V. 40[54]

$$BrOH^{\bullet -} \underset{k_{-41} = 1,3 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\overset{k_{41} = 4,2 \times 10^{6}\ s^{-1}}{\rightleftharpoons}} Br^{\bullet} + HO^{-}$$ Réaction V. 41[54,55]

$$BrOH^{\bullet -} + H_3O^{+} \underset{k_{-42} = 1,36\ s^{-1}}{\overset{k_{42} = 4,4 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\rightleftharpoons}} Br^{\bullet} \ (+ 2H_2O)$$ Réaction V. 42[42,54]

$$BrOH^{\bullet -} + Br^{-} \underset{k_{-43} = 2,7 \times 10^{6}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\overset{k_{43} = 1,9 \times 10^{8}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\rightleftharpoons}} Br_2^{\bullet -} + HO^{-}$$ Réaction V. 43[54,56]

$$Br^{\bullet} + Br^{-} \underset{k_{-44} = 1,9 \times 10^{4}\ s^{-1}}{\overset{k_{44} = 1,2 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\rightleftharpoons}} Br_2^{\bullet -}$$ Réaction V. 44[57]

Cependant les processus de diffusion des espèces est relativement lente pour que ces réactions puissent avoir lieu à quelques picosecondes. Par exemple, compte tenu de la grande quantité en ion Br^{-}, la réaction V. 44 est considérée comme réaction de pseudo-premier ordre, donc :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{k_{44} \times [Br^{-}]} = \frac{\ln(2)}{1,2 \times 10^{10} \times 6} = 9,6\ ps$$

Pourtant, en présence de solutés en grandes concentrations, la dose déposée dans le milieu est absorbée par l'eau et par le soluté. Donc, une correction prenant en compte la densité de la solution et les densités électroniques du soluté et de l'eau doit être appliquée.[9] L'absorption directe de l'énergie par le soluté, pendant le passage du faisceau d'électrons, conduit à temps courts à la formation d'espèces très réactives dont la réaction avec les produits issus de la décomposition de l'eau et avec les molécules d'eau peut modifier fortement les cinétiques. L'absorbance initiale observée à 370 nm peut être due aux formations rapides de $Br_2^{\bullet -}$ et de $BrOH^{\bullet -}$ selon les réactions respectives V. 44 et V. 40. Alors, puisque l'oxydation des ions Br^{-} est due aux effets direct et indirect, nous pouvons exprimer le rendement radiolytique d'oxydation des ions Br^{-} « $G_{ox}^{Br^{-}}$ » par l'équation V. 5 :

$$G_{ox}^{Br^{-}} = f_s G_s + f_w G_w$$

Les valeurs de fs et de fw sont obtenues selon les équations V. 1 et V. 2.

Pour une solution de NaBr à 6 mol L^{-1}, f_s et f_w sont égaux à :

$$f_s = f_{NaBr} = \frac{M_{NaBr} \times Z_{NaBr}}{\left(\left(M_{NaBr} \times Z_{NaBr}\right) + \left(M_{H_2O} \times Z_{H_2O}\right)\right)}$$

$$= \frac{46 \times 6}{\left(\left(46 \times 6\right) + \left(43{,}48 \times 10\right)\right)} = 0{,}38$$

$1 = f_s + f_w$

$f_w = 1 - f_s = 1 - 0{,}38 = 0{,}62$

Comme nous l'avons vu dans les deux autres milieux (de chlorures ou d'acide nitrique), en présence de grandes concentrations de soluté, la quantité d'eau présente dans le milieu diminue ainsi que la probabilité d'avoir une paire eau-eau, alors que la probabilité d'avoir un ion (Na^+ ou Br^-) à proximité d'une molécule d'eau augmente.

En considérant les deux effets direct et indirect, l'absorbance initiale observée à 370 nm peut être calculée selon l'équation suivante :

$$A_{tot.}\left(t, 370nm\right) = A_{dir}\left(t, 370nm\right) + A_{indir.}\left(t, 370nm\right) \qquad \text{Equation V. 28}$$

Ensuite, l'ionisation directe du soluté (réaction V. 37) aboutit à la formation du radical $Br^{\bullet}$ (précurseur de $Br_2^{\bullet -}$) et d'un électron secondaire, donc G_s est égal au rendement radiolytique des électrons hydratés qui est égal à $4{,}2 \times 10^{-7}$ mol J^{-1}.[5,6] L'effet indirect concerne l'ionisation de l'eau et donc la valeur maximale du rendement radiolytique de l'ionisation de l'eau doit être égale à celle du radical hydroxyle que nous avons déterminée récemment (voir chapitre IV) et dont la valeur est égale à $4{,}85 \times 10^{-7}$ mol J^{-1}.[7] Donc, l'équation V. 28 peut être écrite sous la forme suivante :

$$A_{tot.}\left(t, 370nm\right) = A_{dir}\left(t, 370nm\right) + A_{indir.}\left(t, 370nm\right)$$

$$= A_{Br_2^{\bullet -}}\left(t, 370nm\right) + A_{BrOH^{\bullet -}}\left(t, 370nm\right)$$

$$= \left(\varepsilon_{Br_2^{\bullet -}}\left(370nm\right) l F D_w f_s G_s\right) + \left(\varepsilon_{BrOH^{\bullet -}}\left(370nm\right) l F D_w f_w G_w\right)$$

où :

- $\varepsilon_{Br_2^{\bullet -}}\left(370nm\right) = 8840$ L mol^{-1} cm^{-1} ;
- $\varepsilon_{BrOH^{\bullet -}}\left(370nm\right) = 7742$ L mol^{-1} cm^{-1}.[58]

Directement après le passage du rayonnement ionisant, l'application numérique de l'équation ci-dessus nous donne une absorption initiale égale à :

$$A_{tot.}(15, 370nm) = \left(\varepsilon_{Br_2^{\bullet-}}(370nm)\, l F D_w f_s G_s\right) + \left(\varepsilon_{BrOH^{\bullet-}}(370nm)\, l F D_w f_w G_w\right)$$

$$= l F D_w \left[\left(\varepsilon_{Br_2^{\bullet-}}(370nm)\, f_s G_s\right) + \left(\varepsilon_{BrOH^{\bullet-}}(370nm)\, f_w G_w\right)\right]$$

$$= 0,5 \times 1,3 \times 29\left[\left(8840 \times 0,38 \times 4,25 \times 10^{-7}\right) + \left(7742 \times 0,62 \times 4,85 \times 10^{-7}\right)\right]$$

$$= 0,069$$

Pourtant, la valeur calculée de l'absorption initiale à 370 nm directement après le passage du faisceau d'électrons est plus petite que la valeur observée sur la **figure V. 27** (0,069 < 0,078). En conséquence il existe une autre voie de formation rapide d'espèces oxydées de Br^- qui est, comme dans le cas des autres systèmes que nous avons étudiés, la capture des trous positifs $H_2O^{\bullet+}$ par les ions Br^- pour former les radicaux $Br^\bullet$ qui, suite à sa formation, se convertit rapidement en $Br_2^{\bullet-}$ selon la réaction V. 44.

$$Br^- + H_2O^{\bullet+} \longrightarrow Br^\bullet + H_2O$$ Réaction V. 45

V.4.5. Modélisation des cinétiques

Un modèle déterministe non homogène permettant l'examination de la chimie au sein d'une grappe isolée a été établi par Monsieur Jay LaVerne afin de comprendre le comportement des différentes espèces en fonction de la cinétique à 370 nm, Ce modèle comporte plusieurs équations différentielles étalée sur les échelles de temps allant de la ps jusqu'à 4 ns et traitées par le logiciel FACSIMILE. Les distributions spatiales ont pris le module de l'eau pure comme module de référence afin d'obtenir de résultats en accord avec les valeurs de rendements radiolytiques du radical $HO^\bullet$ (4,85 x 10^{-7} mol J^{-1}) et de l'électron hydraté (4,25 x 10^{-7} mol J^{-1}) à 15 ps après passage du rayonnement ionisant.

La modélisation de l'oxydation des ions Br^- a été réalisée en considérant les réactions suivantes :

$$HO^\bullet + Br^- \underset{k_{-40} = 3,3 \times 10^7\ s^{-1}}{\overset{k_{40} = 1,06 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\rightleftharpoons}} BrOH^{\bullet-}$$ Réaction V. 40[54]

$$BrOH^{\bullet-} + H_3O^+ \xrightarrow{k_{42} = 4,4 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} Br^\bullet\ (+ 2H_2O)$$ Réaction V. 42[42,54]

$$BrOH^{\bullet-} \underset{k_{-41} = 1,3 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\overset{k_{41} = 4,2 \times 10^6\ s^{-1}}{\rightleftharpoons}} Br^\bullet + HO^-$$ Réaction V. 41[54,55]

$$Br^{\bullet} + Br^{-} \underset{k_{-44} = 1,9 \times 10^{4}\ s^{-1}}{\overset{k_{44} = 1,2 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\rightleftharpoons}} Br_2^{\bullet -}$$ Réaction V. 44[57]

$$Br_2^{\bullet -} + Br_2^{\bullet -} \xrightarrow{1,6 \times 10^{9} \leq k_{38} \leq 2,7 \times 10^{9}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} Br_3^{-} + Br^{-}$$ Réaction V. 38

$$Br_2^{\bullet -} + Br^{\bullet} \xrightarrow{k_{39} = 5 \times 10^{9}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} Br_3^{-}$$ Réaction V. 39

$$Br_2 + Br^{-} \underset{k_{-36} = 5,5 \times 10^{7}\ s^{-1}}{\overset{k_{36} = 9,6 \times 10^{8}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\rightleftharpoons}} Br_3^{-}$$ Réaction V. 36

$$Br^{\bullet} + Br^{\bullet} \xrightarrow{k_{46} = 5 \times 10^{9}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} Br_2$$ Réaction V. 46

$$Br^{\bullet} + e^{-}_{hyd} \xrightarrow{k_{47} = 1 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} Br^{-}$$ Réaction V. 47

$$Br_2^{\bullet -} + e^{-}_{hyd} \xrightarrow{k_{48} = 1,3 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} 2Br^{-}$$ Réaction V. 48

$$Br_3^{-} + e^{-}_{hyd} \xrightarrow{k_{49} = 2,7 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} Br^{-} + Br_2^{\bullet -}$$ Réaction V. 49

$$Br^{\bullet} + H^{\bullet} \xrightarrow{k_{50} = 1 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} Br^{-} + H^{+}$$ Réaction V. 50

$$Br_2^{\bullet -} + H^{\bullet} \xrightarrow{k_{51} = 1,4 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} 2Br^{-} + H^{+}$$ Réaction V. 51

$$Br_3^{-} + H^{\bullet} \xrightarrow{k_{52} = 1,2 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} Br^{-} + Br_2^{\bullet -} + H^{+}$$ Réaction V. 52

$$Br_2^{\bullet -} + HO_2^{\bullet} \xrightarrow{k_{53} = 1 \times 10^{8}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} 2Br^{-} + O_2 + H^{+}$$ Réaction V. 53

$$Br_2^{\bullet -} + HO_2^{\bullet} \xrightarrow{k_{54} = 1 \times 10^{8}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} 2Br^{-} + O_2 + H^{+}$$ Réaction V. 54

$$Br_3^{-} + HO_2^{\bullet} \xrightarrow{k_{55} = 1 \times 10^{7}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} Br_2^{\bullet -} + Br^{-} + O_2 + H^{+}$$ Réaction V. 55

$$BrOH^{\bullet -} + Br^{-} \underset{k_{-43} = 2,7 \times 10^{6}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\overset{k_{43} = 1,9 \times 10^{8}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}}{\rightleftharpoons}} Br_2^{\bullet -} + HO^{-}$$ Réaction V. 43

$$Br^{-} + H \xrightarrow{k_{56} = 1,7 \times 10^{6}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} HBr^{-}$$ Réaction V. 56

$$HBr^{-} + H^{+} \xrightarrow{k_{57} = 1,1 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}} Br^{\bullet} + H_2$$ Réaction V. 57

Les coefficients de diffusion des différentes espèces formées sont les suivants :

Tableau V. 13 *Coefficients de diffusion des espèces oxydées de l'ion Br^-.*

Espèces	Coefficients de diffusion (10^{-5} cm² s^{-1})
$Br^{\bullet}$	2,1
$BrOH^{\bullet -}$	1,1
$Br_2^{\bullet -}$	1,2
Br_3^{-}	1,1

Br_2	1,1

Les mêmes valeurs des rendements radiolytiques utilisés pour les systèmes de chlorures ont été employées pour ce système. Selon les résultats obtenus, le meilleur modèle correspondant aux résultats expérimentaux est celui tenant compte de :

- L'effet direct du rayonnement ionisant en se basant sur les fractions d'électrons f_s et f_w respectivement égale à 0,38 et 0,62 ;
- La capture de 60 % des trous positifs par les ions Br^-.

Dans l'eau pure, les réactions les plus importantes ayant lieu dans les grappes sont celles de l'électron hydraté et du radical hydroxyle, tandis que dans 6 mol L^{-1} NaCl, la chimie change car de nouvelles espèces réactives sont formées. En effet, la formation de $Br_2^{\bullet-}$ dans cette solution ayant lieu durant l'impulsion d'électrons, consomme pratiquement la totalité des radicaux hydroxyle ainsi que leurs précurseurs. Comme $Br_2^{\bullet-}$ est une espèce oxydante, nous pouvons l'assimiler à un pseudo-radical hydroxyle.

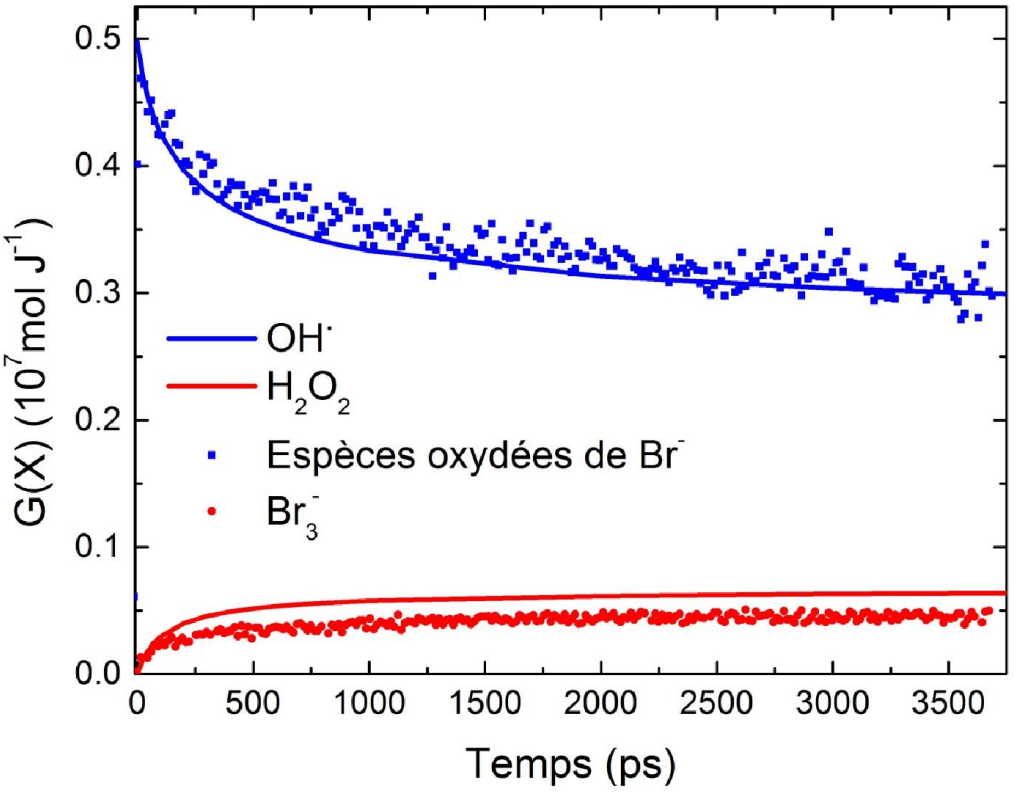


Figure V. 29 *Déclin expérimental des espèces oxydées de Br- (pointillés bleus) et formation de Br_3^- (pointillés rouges) dans NaBr à 6 mol L^{-1}, comparés aux résultats du modèle de simulation du radical $HO^\bullet$ (ligne bleue) et de H_2O_2 (ligne rouge) dans l'eau pure.*

La **figure V. 29** montre que le modèle calculé pour le rendement du radical $HO^{\bullet}$ dans l'eau pure correspond à la cinétique de $Br_2^{\bullet-}$ dans 6 mol L^{-1} de Br^- , confirmant ainsi nos observations ainsi que les simulations en dynamique moléculaire indiquant le remplacement des radicaux $HO^{\bullet}$ par des espèces oxydées lorsque la solution est fortement concentrée.[30] De plus, l'une des réactions majeures du radical $HO^{\bullet}$ dans l'eau pure est sa recombinaison pour former l'espèce moléculaire H_2O_2 dont la cinétique de formation initiale selon le modèle s'ajuste parfaitement avec celle de Br_3^-. Le rendement radiolytique de chacune de ces deux dernières espèces atteint un plateau dont la valeur dans le cas du peroxyde d'hydrogène est supérieure à celle de Br_3^-. Cela est dû au fait que dans la solution 6 mol L^{-1} une partie des radicaux anions $BrOH^{\bullet-}$ est présente à 1 ns et cette partie ne contribue pas à la formation de $Br_3^{\bullet-}$. Finalement, notons que le déclin de $Br_2^{\bullet-}$ n'est pas seulement dû à la réaction de dismutation, mais en grande partie aussi à la réaction avec e_s^- (réaction V. 48)

V.5. Conclusion

La radiolyse pulsée picoseconde basée sur la technique pompe-sonde constitue une méthode d'étude efficace des réactions ayant lieu dans les solutions concentrées sous irradiation. L'analyse précise des cinétiques observées dans les solutions concentrées d'acide nitrique, de NaBr et dans les solutions concentrées en ion Cl^- montre que l'effet direct du rayonnement ionisant est un processus majeur dont la contribution devient importante lorsque la concentration du soluté en solution est supérieure à 1 mol L^{-1}. Les espèces oxydées $NO_3^{\bullet}$, $Br_2^{\bullet-}$ et $Cl_2^{\bullet-}$ sont formées pendant l'impulsion d'électrons à la suite de l'absorption par leurs solutés respectifs d'une partie de la dose déposée dans le milieu. De plus, les modèles cinétiques classiques tenant compte des effets direct et indirect ne peuvent pas expliquer les quantités importantes d'espèces oxydées présentes dans le milieu directement après le passage du faisceau d'électrons. Nous avons pu montrer que cette différence entre les données expérimentales et théoriques était en fait due à la capture des trous positifs par les anions du soluté. En effet, selon les simulations en dynamique moléculaire, la présence de grandes concentrations de solutés implique une diminution de la quantité d'eau présente dans le milieu, c'est-à-dire que la probabilité de trouver une paire eau-eau diminue par rapport à la probabilité de trouver une paire eau-anion. Donc, la réaction de transfert d'électron vers un trou positif depuis un ion est de plus en plus probable et est également en compétition avec la

réaction ultrarapide de transfert de proton entre un trou positif et une molécule d'eau. La mise en évidence de la capture de $H_2O^{\bullet+}$ par NO_3^- n'a pas été facile à cause de la faible absorbance de $NO_3^{\bullet}$ mais dans le cas de solutions concentrées de Cl^- ou Br^- la capture de $H_2O^{\bullet+}$ a été observée sans conteste. De plus, l'observation de la formation de Br_3^- dans les grappes a confirmé la présence de cette réaction ultra-rapide dans les solutions concentrées. En conséquence, les espèces formées peuvent influencer fortement la chimie induite lors de la radiolyse de l'eau car en présence de très grandes concentrations de solutés, les espèces oxydées remplacent complétement les radicaux $HO^{\bullet}$. Cette observation est confirmée par les modèles cinétiques qui montrent que les cinétiques des espèces oxydées sont similaires à celle du radical hydroxyle. Ces études menées sur une installation de radiolyse picoseconde permettent de mettre fin aux controverses antérieures qui existaient lorsque les solutions concentrées étaient étudiées dans différents laboratoires à l'échelle de seulement la nanoseconde.

Références

1. Hatano, Y.; Katsumura, Y.; Mozumder, A. Introduction. In *Charged Particle and Photon Interactions with Matter: Recent Advances; Applications, and Interfaces;* Hatano, Y.; Katsumura, Y.; Mozumder, A.; Eds.; CRC Press: Boca Raton, 2010, 1-7.
2. Spotheim-Maurizot, M.; Mostafavi, M.; Douki, T.; Belloni, J. Radiation Chemistry: From Basics to Applications in Material and Life Science. France: EDP Sciences, **2008**.
3. De Waele, V.; Lampre, I.; Mostafavi, M. Time-Resolved Study on Nonhomogeneous Chemistry Induced by Ionizing Radiation with Low Linear Energy Transfer in Water and Polar Solvents at Room Temperature. In *Charged Particle and Photon Interactions with Matter: Recent Advances; Applications, and Interfaces;* Hatano, Y.; Katsumura, Y.; Mozumder, A.; Eds.; CRC Press: Boca Raton, 2010, 289-324.
4. Buxton, G. V. The Radiation Chemistry of Liquid Water: Principles and Applications. In *Charged Particle and Photon Interactions with Matter, Chemical, Physicochemical, and Biological Consequences with Applications;* Mozumder, A.; Hatano, Y.; Eds.; CRC Press: New York, 2003, 331-363.
5. Bartels, D. M.; Cook, A. R.; Mudaliar, M.; Jonah, C. D. Spur Decay of the Solvated Electron in Picosecond Radiolysis Measured with Time-Correlated Absorption Spectroscopy†. *J. Phys. Chem. A,* **2000**, 104(8), 1686-1691.
6. Muroya, Y.; Lin, M.; Wu, G.; Iijima, H.; Yoshii, K.; Ueda, T.; Kudo, H.; Katsumura, Y. A Re-Evaluation of the Initial Yield of the Hydrated Electron in the Picosecond Time Range. *Radiat. Phys. Chem.,* **2005**, 72(2-3), 169-172.
7. El Omar, A. K.; Schmidhammer, U.; Jeunesse, P.; Larbre, J.-P.; Lin, M.; Muroya, Y.; Katsumura, Y.; Pernot, P.; Mostafavi, M. Time-Dependent Radiolytic Yield of OH• Radical Studied by Picosecond Pulse Radiolysis. *J. Phys. Chem. A,* **2011**, 115(44), 12212-12216.
8. Ma, C. M.; Nahum, A. E. Correction Factors for Fricke Dosimetry in High-Energy Electron Beams. *Physics in Medicine and Biology,* **1993**, 38(3), 423.
9. Pucheault, J.; Ferradini, C.; Julien, R.; Deysine, A.; Gilles, L.; Moreau, M. Radiolysis of Concentrated Solutions. 1. Pulse And .Gamma. Radiolysis Studies of Direct and Indirect Effects in Lithium Chloride Solutions. *J. Phys. Chem.,* **1979**, 83(3), 330-336.
10. Katsumura, Y. Radiation Chemistry of Concentrated Inorganic Aqueous Solutions. In *Radiation Chemistry: Present and Future Trends;* Jonah, C. D.; Rao, B. S. M.; Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2001, 163-174.
11. Matthews, R. W.; Mahlman, H. A.; Sworski, T. J. Elementary Processes in the Radiolysis of Aqueous Nitric Acid Solutions. Determination of Both Goh and Gno3. *J. Phys. Chem.,* **1972**, 76(19), 2680-2684.
12. Daniels, M. Radiation Chemistry of the Aqueous Nitrate System. Iii. Pulse Electron Radiolysis of Concentrated Sodium Nitrate Solutions. *J. Phys. Chem.,* **1969**, 73(11), 3710-3717.
13. Kozłowska-Milner, E.; Broszkiewicz, R. K. Pulse Radiolysis of Hno3 and Hno3(Aq). *Radiation Physics and Chemistry (1977),* **1978**, 11(5), 253-260.
14. Kozłowska-Milner, E. Réactivité De "Trous" En Radiolyse Pulsée Des Solutions Nitrates En Présence D'acides. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part A. Applied Radiation and Isotopes,* **1987**, 38(7), 517-520.
15. Katsumura, Y.; Jiang, P. Y.; Nagaishi, R.; Oishi, T.; Ishigure, K.; Yoshida, Y. Pulse Radiolysis Study of Aqueous Nitric Acid Solutions: Formation Mechanism, Yield, and Reactivity of No3 Radical. *J. Phys. Chem.,* **1991**, 95(11), 4435-4439.
16. Wolff, R. K.; Bronskill, M. J.; Hunt, J. W. Picosecond Pulse Radiolysis Studies. Ii. Reactions of Electrons with Concentrated Scavengers. *J. Chem. Phys.,* **1970**, 53(11), 4211-4215.
17. Daniels, M. Radiolysis and Photolysis of the Aqueous Nitrate System. In *Radiation Chemistry;* Hart, E. J.; Eds.; AMERICAN CHEMICAL SOCIETY: WASHINGTON, D. C., 1968, 153-163.
18. Jiang, P.-Y.; Nagaishi, R.; Yotsuyanagi, T.; Katsumura, Y.; Ishigure, K. [Gamma]-Radiolysis Study of Concentrated Nitric Acid Solutions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.,* **1994**, 90(1), 93-95.
19. Hadjadj, A.; Julien, R.; Pucheault, J.; Ferradini, C.; Hickel, B. Radiolysis of Concentrated Solutions. 2. Pulse And .Gamma.-Radiolysis Studies of Direct and Indirect Effects in Lithium Iodide Solutions. *J. Phys. Chem.,* **1982**, 86(23), 4630-4634.
20. Woods, R. J.; Lesigne, B.; Gilles, L.; Ferradini, C.; Pucheault, J. Pulse Radiolysis of Aqueous Lithium Chloride Solutions. *J. Phys. Chem.,* **1975**, 79(24), 2700-2704.

21. Schuler, R. H.; Hartzell, A. L.; Behar, B. Track Effects in Radiation Chemistry. Concentration Dependence for the Scavenging of Hydroxyl by Ferrocyanide in Nitrous Oxide-Saturated Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem.,* **1981**, 85(2), 192-199.
22. Balcerzyk, A.; LaVerne, J.; Mostafavi, M. Direct and Indirect Radiolytic Effects in Highly Concentrated Aqueous Solutions of Bromide. *J. Phys. Chem. A,* **2011**, 115(17), 4326-4333.
23. Jou, F.-Y.; Freeman, G. R. Shapes of Optical Spectra of Solvated Electrons. Effect of Pressure. *J. Phys. Chem.,* **1977**, 81(9), 909-915.
24. Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B. Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals (°Oh/°O-) in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data,* **1988**, 17(2), 513-886.
25. Katsumura, Y. Application of Radiation Chemistry to Nuclear Technology. In *Charged Particle and Photon Interactions with Matter, Chemical, Physicochemical, and Biological Consequences with Applications;* Mozumder, A.; Hatano, Y.; Eds.; CRC Press: New York, 2003, 697-728.
26. Wayne, R. P.; Barnes, I.; Biggs, P.; Burrows, J. P.; Canosa-Mas, C. E.; Hjorth, J.; Le Bras, G.; Moortgat, G. K.; Perner, D.; Poulet, G.; et al. The Nitrate Radical: Physics, Chemistry, and the Atmosphere. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics,* **1991**, 25(1), 1-203.
27. Dogliotti, L.; Hayon, E. Transient Species Produced in the Photochemical Decomposition of Ceric Salts in Aqueous Solution. Reactivity of Nitrogen Oxide and Hydrogen Compd. With Oxygen and Sulfur (Hso4) Free Radicals. *J. Phys. Chem.,* **1967**, 71(12), 3802-3808.
28. Shkrob, I. A.; Marin, T. W.; Chemerisov, S. D.; Wishart, J. F. Radiation and Radical Chemistry of NO3–, Hno3, and Dialkylphosphoric Acids in Room-Temperature Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B,* **2011**, 115(37), 10927-10942.
29. Garrett, B. C.; Dixon, D. A.; Camaioni, D. M.; Chipman, D. M.; Johnson, M. A.; Jonah, C. D.; Kimmel, G. A.; Miller, J. H.; Rescigno, T. N.; Rossky, P. J.; et al. Role of Water in Electron-Initiated Processes and Radical Chemistry: Issues and Scientific Advances. *Chem. Rev.,* **2005**, 105(1), 355-390.
30. El Omar, A. K.; Schmidhammer, U.; Rousseau, B.; LaVerne, J.; Mostafavi, M. Competition Reactions of H2o•+ Radical in Concentrated Cl– Aqueous Solutions: Picosecond Pulse Radiolysis Study. *J. Phys. Chem. A,* **2012**, 116(47), 11509-11518.
31. Wu, Y.; Tepper, H. L.; Voth, G. A. Flexible Simple Point-Charge Water Model with Improved Liquid-State Properties. *J. Chem. Phys.,* **2006**, 124(2), 024503-024512.
32. Berendsen, H. J. C.; Grigera, J. R.; Straatsma, T. P. The Missing Term in Effective Pair Potentials. *J. Phys. Chem.,* **1987**, 91(24), 6269-6271.
33. Wheeler, D. R.; Newman, J. Molecular Dynamics Simulations of Multicomponent Diffusion. 1. Equilibrium Method. *J. Phys. Chem. B,* **2004**, 108(47), 18353-18361.
34. Van-Oanh, N.-T.; Houriez, C.; Rousseau, B. Viscosity of the 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imide Ionic Liquid from Equilibrium and Nonequilibrium Molecular Dynamics. *Phys. Chem. Chem. Phys.,* **2010**, 12(4), 930-936.
35. Rogers, P. S. Z.; Pitzer, K. S. Volumetric Properties of Aqueous Sodium Chloride Solutions. *J. Phys. Chem. Ref. Data,* **1982**, 11(1), 15-81.
36. Chandra, A. Effects of Ion Atmosphere on Hydrogen-Bond Dynamics in Aqueous Electrolyte Solutions. *Phys. Rev. Lett.,* **2000**, 85(4), 768-771.
37. Mancinelli, R.; Botti, A.; Bruni, F.; Ricci, M. A.; Soper, A. K. Perturbation of Water Structure Due to Monovalent Ions in Solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.,* **2007**, 9(23), 2959-2967.
38. Carrillo-Tripp, M.; Saint-Martin, H.; Ortega-Blake, I. A Comparative Study of the Hydration of Na+ and K+ with Refined Polarizable Model Potentials. *J. Chem. Phys.,* **2003**, 118(15), 7062-7073.
39. Bonin, J.; Lampre, I.; Mostafavi, M. Absorption Spectrum of the Hydrated Electron Paired with Nonreactive Metal Cations. *Radiat. Phys. Chem.,* **2005**, 74(5), 288-296.
40. Hug, G. L. Optical Spectra of Nonmetallic Inorganic Transient Species in Aqueous Solution. *Natl. Stand. Ref. Data Ser. (U. S., Natl. Bur. Stand.),* **1981**, NSRDS-NBS 69, 52.
41. Jayson, G. G.; Parsons, B. J.; Swallow, A. J. Some Simple, Highly Reactive, Inorganic Chlorine Derivatives in Aqueous Solution. Their Formation Using Pulses of Radiation and Their Role in the Mechanism of the Fricke Dosimeter. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases,* **1973**, 69(0), 1597-1607.
42. Kläning, U. K.; Wolff, T. Laser Flash Photolysis of HClO, ClO−, HBrO, and BrO− in Aqueous Solution. Reactions of Cl- and Br-Atoms. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie,* **1985**, 89(3), 243-245.

43. Buxton, G. V.; Bydder, M.; Salmon, G. A. Reactivity of Chlorine Atoms in Aqueous Solution Part 1the Equilibrium Cl°+Cl-Cl2. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.,* **1998**, 94(5), 653-657.
44. Ferraudi, G. Magnetic Field Effects on the Rates of Chlorine Molecule(1-) and Bromine Molecule(1-) Reactions: The Dependence of the Rates of Radical Disproportionation and Oxidation of Manganese(Ii) Complexes on Field Intensity. *J. Phys. Chem.,* **1993**, 97(11), 2793-2797.
45. Wu, D.; Wong, D.; Di Bartolo, B. Evolution of Cl−2 in Aqueous Nacl Solutions. *Journal of Photochemistry,* **1980**, 14(4), 303-310.
46. Bjergbakke, E.; Draganic, Z. D.; Sehested, K.; Draganic, I. G. Radiolytic Products in Waters .2. Computer-Simulation of Some Radiolytic Processes in Nature. *Radiochim Acta,* **1989**, 48(1-2), 73-77.
47. Draganić, I. G.; Bjergbakke, E.; Draganić, Z. D.; Sehested, K. Decomposition of Ocean Waters by Potassium-40 Radiation 3800 Ma Ago as a Source of Oxygen and Oxidizing Species. *Precambrian Research,* **1991**, 52(3–4), 337-345.
48. Navaratnam, S.; Parsons, B. J.; Swallow, A. J. Some Reactions of the Dichloride Anion Radical. *Radiat. Phys. Chem.,* **1980**, 15(2–3), 159-161.
49. Ershov, B. G.; Kelm, M.; Janata, E.; Gordeev, A. V.; Bohnert, E. Radiation-Chemical Effects in the near-Field of a Final Disposal Site: Role of Bromine on the Radiolytic Processes in Nacl-Solutions. *Radiochim Acta,* **2002**, 90(9-11_2002), 617-622.
50. Schmidhammer, U.; El Omar, A. K.; Balcerzyk, A.; Mostafavi, M. Transient Absorption Induced by a Picosecond Electron Pulse in the Fused Silica Windows of an Optical Cell. *Radiat. Phys. Chem.,* **2012**, 81(11), 1715-1719.
51. Anbar, M.; Hart, E. J. The Effect of Solvent and of Solutes on the Absorption Spectrum of Solvated Electrons1a. *J. Phys. Chem.,* **1965**, 69(4), 1244-1247.
52. Wolff, R. K.; Aldrich, J. E.; Penner, T. L.; Hunt, J. W. Picosecond Pulse Radiolysis. V. Yield of Electrons in Irradiated Aqueous Solution with High Concentrations of Scavenger. *J. Phys. Chem.,* **1975**, 79(3), 210-219.
53. Ershov, B. G.; Gordeev, A. V.; Janata, E.; Kelm, M. Radiation-Chemical Oxidation of Bromide Ions and Formation of Tribromide Ions in Weakly Acidic Aqueous Solutions. *Mendeleev Communications,* **2001**, 11(4), 149-150.
54. Zehavi, D.; Rabani, J. Oxidation of Aqueous Bromide Ions by Hydroxyl Radicals. Pulse Radiolytic Investigation. *J. Phys. Chem.,* **1972**, 76(3), 312-319.
55. Lind, J.; Shen, X.; Eriksen, T. E.; Merenyi, G.; Eberson, L. One-Electron Reduction of N-Bromosuccinimide. Rapid Expulsion of a Bromine Atom. *J. Am. Chem. Soc.,* **1991**, 113(12), 4629-4633.
56. Mamou, A.; Rabani, J.; Behar, D. On the Oxidation of Aqueous Br- by OH Radicals, Studied by Pulse Radiolysis. *J. Phys. Chem.,* **1977**, 81(15), 1447-1448.
57. Merenyi, G.; Lind, J. Reaction Mechanism of Hydrogen Abstraction by the Bromine Atom in Water. *J. Am. Chem. Soc.,* **1994**, 116(17), 7872-7876.
58. Lampre, I.; Marignier, J.-L.; Mirdamadi-Esfahani, M.; Pernot, P.; Archirel, P.; Mostafavi, M. Oxidation of Bromide Ions by Hydroxyl Radicals: Spectral Characterization of the Intermediate BrOH•–. *J. Phys. Chem. A,* **2013**, 117(5), 877-887.

Chapitre VI : Solvatation de l'Electron et sa Réactivité

Table des matières

1. Introduction 214

2. Solvatation de l'électron dans le propan-2-ol 215

2.1. Spectres et cinétiques de l'électron dans le propan-2-ol 216

2.2. Rendement radiolytique de l'électron solvaté dans le propan-2-ol en fonction du temps..... 219

3. Evolution de l'électron solvaté dans l'éthylène glycol pur 221

3.1. Rendement radiolytique de l'électron solvaté dans l'éthylène glycol..... 223

4. Comparaison de la solvatation de l'électron dans le propan-2-ol et dans l'éthylène glycol 225

5. Réactivité de l'électron dans l'éthylène glycol en présence de solutés organiques 226

5.1 Mesures de la viscosité des solutions 229

5.2 Détermination des constantes de vitesse apparentes par radiolyse nanoseconde . 230

5.3 Cinétiques rapides de l'électron solvaté à fortes concentrations de solutés 233

5.4 Simulations des cinétiques 241

6. Conclusion..... 248

Références..... 250

VI.1. Introduction

La mise en évidence en 1962 de l'électron solvaté et l'observation résolue en temps de ses réactions au moyen de la radiolyse pulsée a rendu possible la détermination des constantes de vitesse ainsi que des mécanismes réactionnels de cette espèce avec une grande variété de solutés.[1-5] De plus, beaucoup d'études se sont concentrées sur les mécanismes de thermalisation, localisation et solvatation de l'électron en excès dans les solvants et plus particulièrement dans l'eau.[6] Néanmoins, en raison de la résolution temporelle limitée des précédents systèmes de détection, la solvatation de l'électron a été étudiée dans les alcools en raison de leur grande viscosité, leur diversité et leur faible point de gel.[7] L'étude de la solvatation de l'électron dans les alcools a commencé dans les années 1970, tout d'abord par radiolyse pulsée microseconde à basse température,[8,9] ensuite par radiolyse picoseconde[10,11] et photoionisation femtoseconde à température ambiante.[6,7,12-16]

En solution, l'interaction du rayonnement ionisant avec les molécules de la solution est à l'origine de la formation d'électrons qui sont par la suite entourés par des molécules de dipôle orienté de la solution (réorganisation) afin de le stabiliser (solvatation). Durant la solvatation de l'électron à pression et température fixées, son spectre d'absorption est marqué par un déplacement de son maximum vers le bleu. Généralement, la solvatation de l'électron dans un solvant est expliquée par un, ou même parfois les deux modèles suivants :[8,12,17,18]

- Mécanismes en étapes : présence d'un nombre limité d'espèces successives, ayant chacune un spectre d'absorption bien défini structuralement, indépendamment du temps, telles que l'électron « chaud », l'électron « sec » et l'électron pré-solvaté ;
- Dans le second modèle, on considère que l'électron, en interaction de plus en plus forte avec le solvant, se trouve dans un puits de potentiel de profondeur variable, et donc change continuellement de spectre d'absorption tout au long de sa solvatation jusqu'à trouver un état stable

L'étude en 1999 de Zhang *et al*. a montré que la structure du liquide joue un rôle important dans la solvatation de l'électron.[10] L'étude a conclu que dans le cas d'un alcool secondaire, l'énergie d'activation de solvatation d'un électron est égale à l'énergie d'une liaison hydrogène entre deux molécules du solvant. En conséquence, la réorganisation des molécules de l'alcool secondaire autour d'un électron nécessite la rupture de ces liaisons hydrogène.[19]

De leurs côtés, Scheidt et Laenen ont conclu, d'après leur étude de l'ionisation du méthanol, que la relaxation de l''électron est accompagnée d'une importante réorganisation des molécules de méthanol situées à proximité afin que les groupements hydroxyle puissent se réorienter vers l'électron. En d'autres termes, la réorientation des groupements OH influencent fortement la rupture des liaisons hydrogène.[18]

Cette observation a été également mentionnée par l'équipe de Mostafavi *et al.* qui, dans leurs travaux sur les polyols, ont conclu que la solvatation de l'électron ne peut pas être expliquée uniquement par la viscosité et que la structure moléculaire d'un solvant avec les groupements OH jouent un rôle majeur dans ce processus de solvatation.[6,7,16] Par exemple, ils ont montré que la solvatation de l'électron dans le glycérol est très rapide malgré sa très grande viscosité.

Dans ce chapitre, nous allons étudier tout d'abord la solvatation de l'électron en excès dans le propan-2-ol (CH_3-CHOH-CH_3) et dans l'éthylène glycol (HO-CH_2-CH_2-OH) par la méthode de la radiolyse pulsée picoseconde avant de traiter la réactivité de l'électron solvaté dans ce dernier solvant.

VI.2. Solvatation de l'électron dans le propan-2-ol

Sachant que les spectres transitoires d'absorption dans un solvant donnent des informations fondamentales sur la dynamique de solvatation de l'électron ainsi que sur sa réactivité en présence d'un soluté, la solvatation de l'électron a été étudiée dans le propan-2-ol par radiolyse pulsée picoseconde. Grâce à la mise en place du nouveau système de détection (voir chapitre III), nous avons pu enregistrer l'évolution du spectre d'absorption de l'électron solvaté dans le propan-2-ol entre 700 et 1500 nm dès la fin de l'impulsion de 7 ps. Contrairement aux études réalisées par d'autres groupes où le spectre de l'électron était établi à partir de seulement quelques longueurs d'onde, les spectres dans ce travail, enregistrés toutes les 2 ps, sont constitués de 266 points, c'est-à-dire qu'ils sont établis à partir de 266 longueurs d'onde entre 700 et 1500 nm.

VI.2.1. Spectres et cinétiques de l'électron dans le propan-2-ol

Les électrons ont été produits dans le propan-2-ol par des impulsions d'électrons d'une durée de 7 ps. L'évolution temporelle du spectre d'absorption transitoire de l'électron a été suivie par la technique pompe – sonde. Chaque spectre est constitué de 266 points, et l'absorption transitoire est donc enregistrée toutes les 3 nm. A partir des données expérimentales, le spectre d'absorption de l'électron dans le propan-2-ol a été établi en fonction du temps. La **figure VI. 1** montre la variation en intensité (du bleu vers le rouge) de l'absorbance transitoire de l'électron dans le propan-2-ol en fonction de l'énergie de la lumière incidente et du temps après le passage de l'impulsion d'électrons.

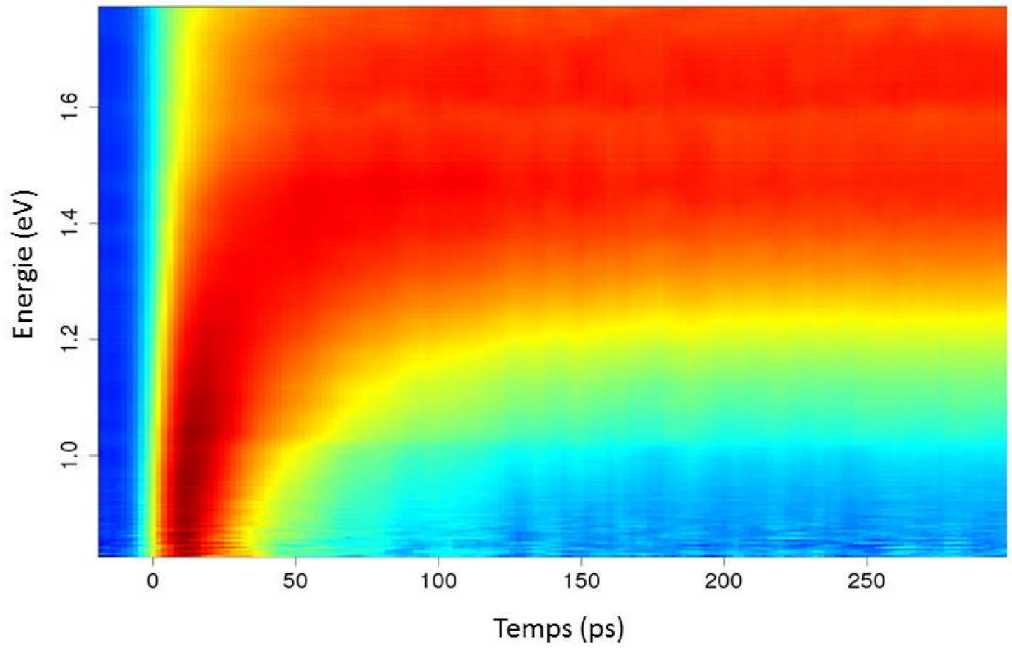


Figure VI. 1 *Données complètes obtenues par une caméra CCD dans le proche IR après l'impulsion d'électrons dans le propan-2-ol. Les absorbances entre 1 et 1.6 eV (600 et 1500 nm) sont mesurés toutes les 2 ps. L'intensité de l'absorbance est symbolisée par des couleurs et croît du bleu au rouge.*

Pour une meilleure visualisation des données présentées dans la **figure VI. 1**, nous avons sélectionné quelques données expérimentales représentant les spectres d'absorption transitoire à différents temps après l'impulsion (**figure VI. 2**).

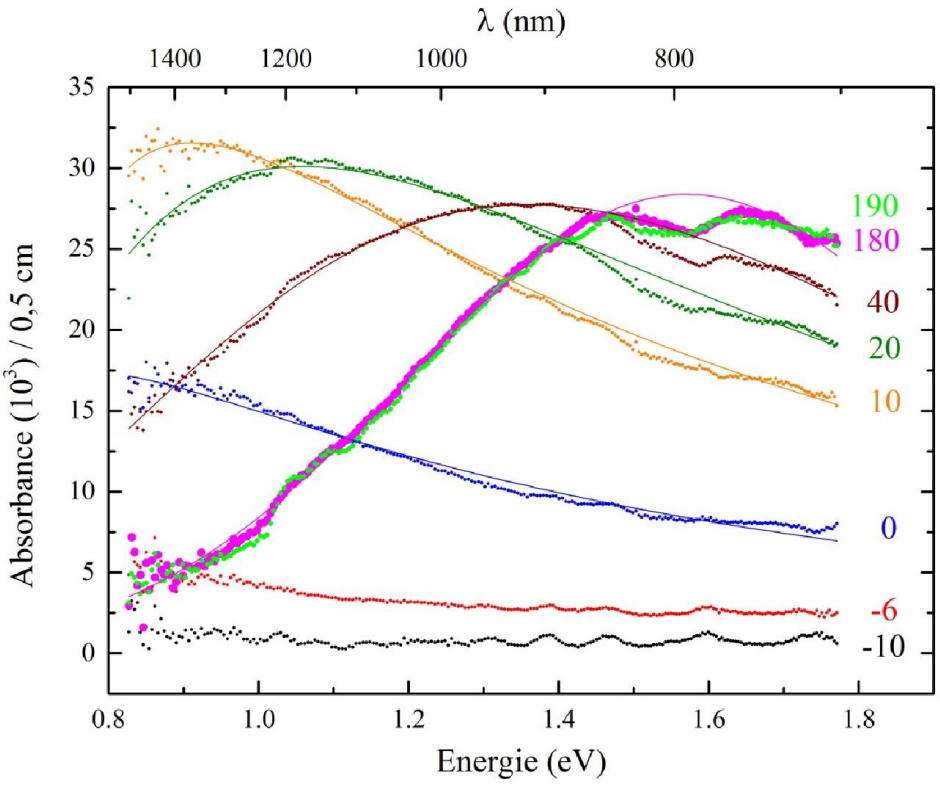


Figure VI. 2 *Quelques spectres d'absorption transitoire de l'électron dans le propan-2-ol en fonction du temps. L'axe des abscisses du bas montre les valeurs de l'énergie en eV de la transition alors que celui du haut affiche les longueurs d'onde correspondantes.*

Selon la **figure VI. 2**, nous observons durant le passage de l'impulsion d'électrons (0 ps) un large spectre d'absorption couvrant la totalité de la plage de longueurs d'onde observées et dont le maximum se situe à une longueur d'onde supérieure à notre limite maximale de détection, qui est de 1500 nm (0,85 eV). Par la suite, à 10 ps après le passage de l'impulsion, nous observons que le maximum d'absorption s'est déplacé vers des plus petites longueurs d'onde (déplacement vers le bleu) et est désormais situé à 1380 nm (0,9 eV). Ce déplacement du maximum d'absorption vers les plus faibles longueurs d'onde se poursuit avec le temps et le maximum d'absorption se trouve à 1150 (1,1 eV), 900 (1,38 eV) et 795 nm (1,56 eV) respectivement à 20, 40 et 180 ps après le passage du faisceau d'électrons. A ~180 ps après le passage de l'impulsion d'électrons, le maximum d'absorption ne se déplace plus et est centré à 795 nm (1,56 eV). Le spectre large et asymétrique, obtenu à 180 ps est bien la signature de l'électron solvaté dans le propan-2-ol car son maximum d'absorption est en parfait accord avec les valeurs dans la littérature.[20]

Nous avons tracé la cinétique de la solvatation de l'électron à quelques longueurs d'onde (**figure VI. 3**) :

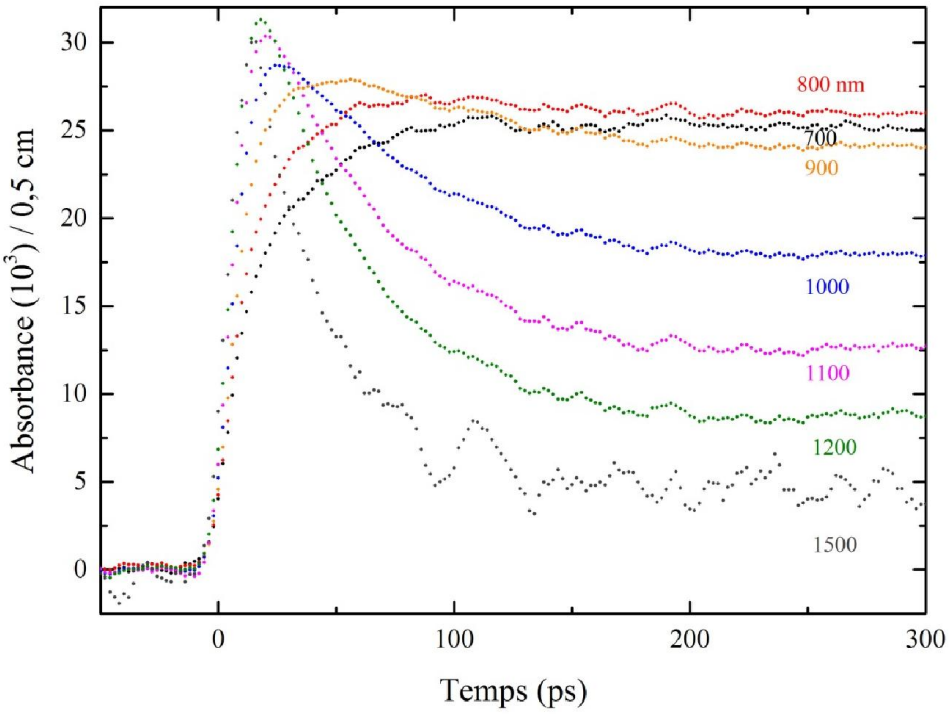


Figure VI. 3 *Cinétiques de la solvatation de l'électron dans le propan-2-ol en fonction de la longueur d'onde.*

Les cinétiques obtenues montrent clairement qu'après le passage de l'impulsion électronique une croissance brusque est observée pour les grandes longueurs d'onde suivie d'un déclin d'autant plus rapide que la longueur d'onde est grande. L'absorption transitoire se stabilise par la suite à ~180 ps après le passage du faisceau d'électrons. Le déclin observé dans l'IR est accompagné d'une croissance lente de l'absorption transitoire dans le proche IR et l'absorption transitoire est la plus importante pour la cinétique à 800 nm. De plus, le déclin dans l'IR et dans le proche IR (900 et 800 nm) ne montrent aucun point isobestique, ce qui signifie que le déclin exclut la transformation stoechiométrique d'une espèce en une autre. Par conséquent, au cours de sa solvatation, l'électron en excès trouve une position thermodynamique de plus en plus stable, mais ce processus de solvatation coexiste certainement avec d'autres réactions de l'électron plus ou moins solvaté. Dans notre fenêtre d'observation, le puits de solvatation s'approfondit de 0,7 eV.

VI.2.2. Rendement radiolytique de l'électron solvaté dans le propan-2-ol en fonction du temps

Nous avons cherché à connaitre l'évolution avec le temps du rendement radiolytique de l'électron complètement solvaté dès les temps très courts que nous permettent l'installation ELYSE. La cinétique de l'absorbance de l'électron solvaté dans le propan-2-ol a été enregistrée à 600 nm sur 4 ns après soustraction de la contribution de la cellule vide à cette même longueur d'onde (voir chapitre IV). Selon cette cinétique, l'absorption transitoire croît durant les 100 premières ps, puis décroit pendant les 4 ns qui sont notre fenêtre temporelle de détection la plus longue (voir chapitre III).

A partir de cette absorbance, nous avons calculé le rendement radiolytique de l'électron solvaté dans le propan-2-ol en fonction du temps.

Comme pour les études précédentes, la dose par impulsion d'électrons de 7 ps a été établie d'abord dans l'eau. **La figure VI. 4** montre la cinétique de l'électron hydraté à 600 nm.

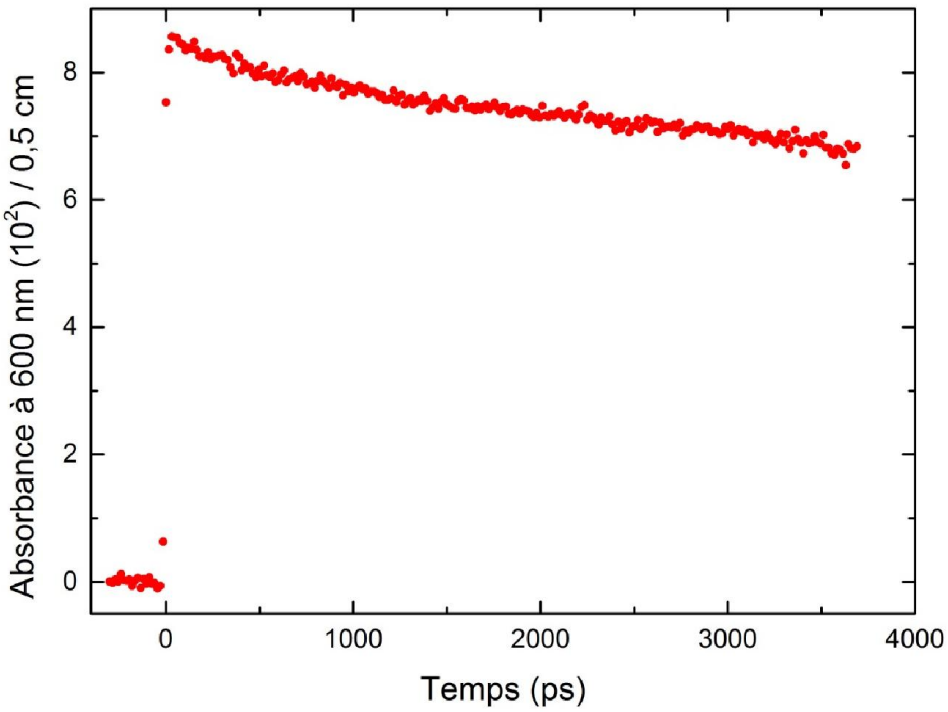


Figure VI. 4 *Absorption transitoire de l'électron hydraté à 600 nm.*

A partir de l'absorbance initiale observée sur la **figure VI. 4** (8,56 x 10^{-2}) la dose a pu être calculée sachant que :

- $\varepsilon_{e^-_{hyd}}(600\ nm) = 13306\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$;[21]

- $G_{15ps}\left(e^-_{hyd}\right) = 4{,}25 \times 10^{-7}$ mol J^{-1} .[22,23]

$$D_w = \frac{A_{obs}(t,\lambda)}{\varepsilon_{e^-_{hyd}}(\lambda)\, l\, \rho\, G_{e^-_{hyd}}(t)} \qquad \text{Equation VI. 1}$$

$$= \frac{8{,}56 \times 10^{-2}}{13306 \times 0{,}5 \times 4{,}25 \times 10^{-7}}$$

$$D_w = 30 \text{ Gy}$$

Connaissant la valeur de la dose déposée dans l'eau, nous pouvons calculer le rendement de l'électron solvaté dans le propan-2-ol à partir de l'équation VI. 2 :

$$G_{e^-_{sol}}(t) = \frac{A_{obs}(t,\lambda)}{\varepsilon^{propan-2-ol}_{e^-_s}(600 \text{ nm})\, l\, \rho D_w} \qquad \text{Equation VI. 2}$$

sachant que :

- $\varepsilon^{propan-2-ol}_{e^-_s}$ (600 nm) est égal à 9100 L mol^{-1} cm^{-1} ;[3,24]
- ρ est la densité électronique du solvant dont l'équation est :

$$\rho = \rho_s \times \frac{M_{H_2O}}{M_s} \times \frac{Ne^-(s)}{Ne^-(H_2O)} \qquad \text{Equation VI. 3}$$

où :

- ρ_s est la masse volumique du propan-2-ol, égale à 0,785 g mL^{-1} ;
- Ms et M_{H_2O} sont les masses molaires respectives du solvant et de l'eau, respectivement égales à 60 et 18 g mol^{-1} ;
- Ne^- est le nombre d'électrons de la molécule, et sa valeur pour le solvant et pour l'eau est respectivement de 34 et 10.

La **figure VI. 5** montre le rendement radiolytique de l'électron solvaté dans le propan-2-ol en fonction du temps comparé à celui de l'électron hydraté.

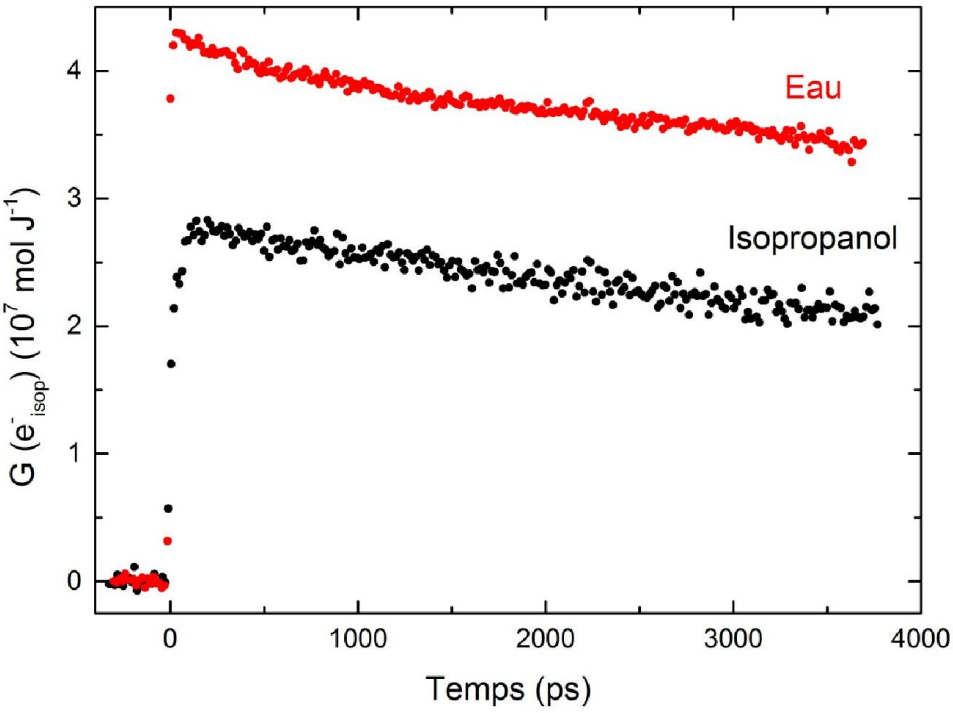


Figure VI. 5 *Rendement radiolytique de l'électron solvaté dans le propan-2-ol (isopropanol) en fonction du temps (noir) comparé à celui de l'électron hydraté (rouge).*

A partir de la **figure VI. 5**, le rendement radiolytique initial à 10 ps de l'électron solvaté dans le propan-2-ol est égal 2,8 x 10^{-7} mol J^{-1}. Cette valeur représente 66% de celle de l'électron hydraté. Cette différence peut être expliquée par la faible constante diélectrique du propan-2-ol comparée à celle de l'eau dont la valeur est respectivement 19,9 et 78,4. Donc, dans le propan-2-ol, les attractions coulombiennes sont plus importantes que dans l'eau et l'électron pré-solvaté se recombine plus favorablement avec son cation. Ainsi, une partie appréciable des électrons formés se recombine avant la solvatation complète.

VI.3. Evolution du spectre de l'électron solvaté dans l'éthylène glycol pur

Dans une étude précédente, Schmidhammer *et al*. ont étudié l'évolution spectrale et temporelle de l'absorption électronique de l'électron solvaté dans l'ethylène glycol (EG) dans le visbile entre les échelles pico- et nanosecondes, afin de déterminer la fonction de déclin S(t) de l'électron solvaté. Ce déclin est dû, aux temps ultracourts, aux réactions dans les grappes, suivies des réaction de l'électron avec le cation parent du solvant, éventuellement avec le solvant lui-même.[25] Les résultats de Schmidhammer *et al.* ont montré que durant quelques dizaines de picosecondes après le passage du rayonnement ionisant, un déplacement

a lieu vers le bleu du maximum d'absorption de l'électron solvaté accompagné d'un rétrécissement de la bande d'absorption, indiquant ainsi que la solvatation de l'électron est en cours. Ces observations, comme le montre la **figure VI. 6**,[25] s'achèvent à ~50 ps après le passage du faisceau d'électrons par suite de la stabilisation du spectre de l'électron solvaté dont le maximum se situe à 575 nm.[26,27] On peut donc considérer que sur notre montage, 50 ps après l'impulsion d'électrons, l'électron solvaté dans EG est la seule espèce présente en solution.

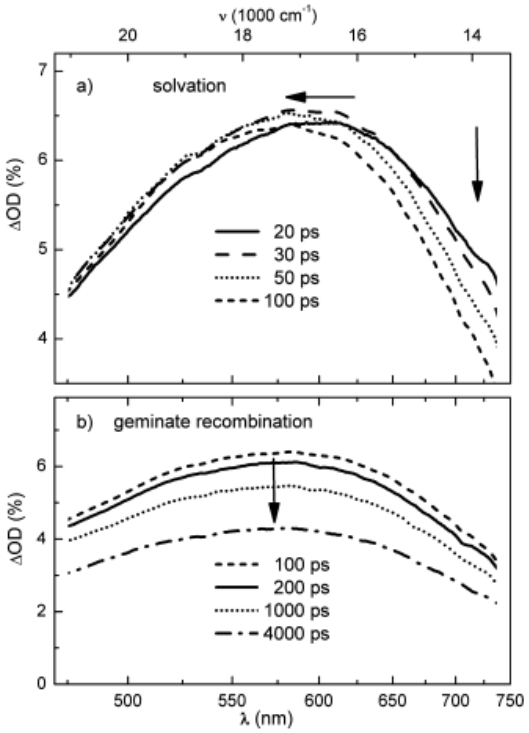


Figure VI. 6 *Evolution spectrale de l'absorption transitoire dans l'éthylène glycol après le passage du faisceau d'électrons : (a) évolution au cours des premières 100 ps, (b) spectre d'absorption à différents temps entre 100 ps et 4 ns après le passage du faisceau d'électrons.*[25]

Par la suite, la cinétique de l'électron solvaté dans l'éthylène glycol pur à 575 nm a été enregistrée. Le déclin de l'absorption représente la diminution de la population des électrons solvatés en raison de leur réaction de recombinaison géminée avec le radical cation parent. Les données expérimentales sont bien reproduites par la fonction S(t) dont l'expression est la suivante :

$$S(t) = 0{,}08\exp\left(-t/0{,}43\right) + 0{,}41\exp\left(-t/4{,}87\right) + 0{,}5\exp\left(-t/1000\right) \qquad \text{Equation VI. 4}$$

avec t en nanoseconde.

La dernière fonction exponentielle représente le déclin à temps long, dont la constante a été fixée à 1 µs. Néanmoins, cette constante n'a pas d'influence significative sur la qualité de l'ajustement des données expérimentales puisque notre fenêtre d'étude est de seulement 4 ns.

La **figure VI. 7** représente le déclin de l'électron solvaté dans EG pur, observé à 575 nm ainsi que l'ajustement obtenu selon la fonction S(t) :

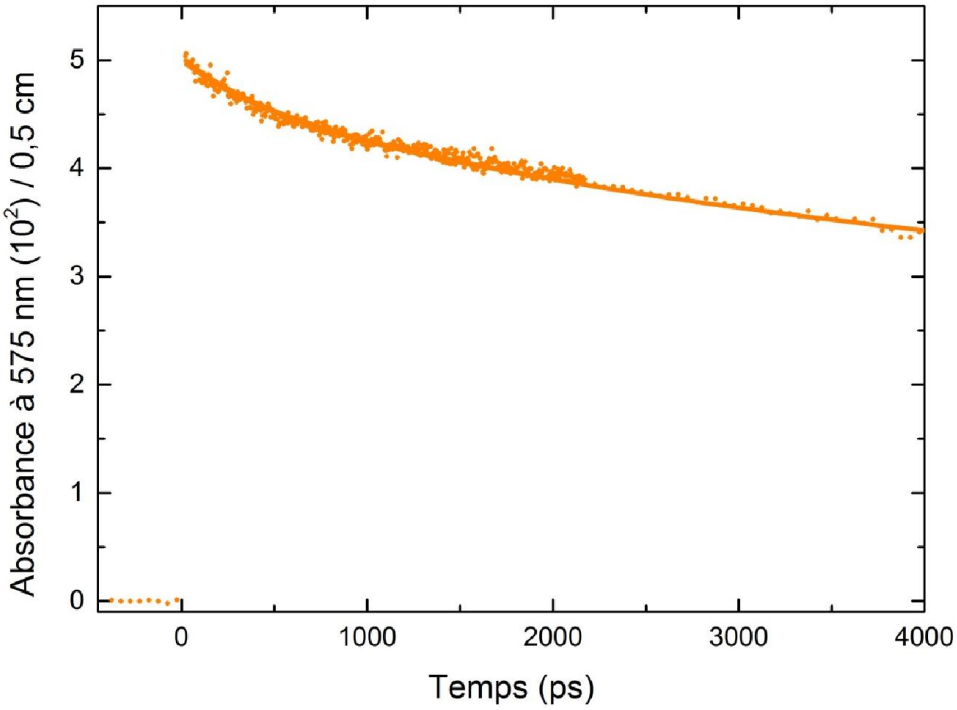


Figure VI. 7 *Déclin de l'électron solvaté dans l'éthylène glycol observé à 575 nm entre 50 ps et 4 ns après le passage du faisceau d'électrons (pointillés). La ligne solide représente la reproduction du déclin expérimental par la fonction S(t).*

VI.3.1. Rendement radiolytique de l'électron solvaté dans l'éthylène glycol

Comme dans la section VI. 2.3, le rendement radiolytique de l'électron solvaté dans l'éthylène glycol est calculé à partir de son absorption initiale à 50 ps après le passage du faisceau d'électrons, sachant que la dose déposée dans l'eau (D_w) est de 22,5 Gy. Ce rendement est donné par l'équation VI. 2 :

$$G_{e_s^-}(t) = \frac{A_{obs}(t, \lambda)}{\varepsilon_{e_s^-}^{EG}(575\ nm)\ l\ \rho D_w}$$

sachant que :

- $\varepsilon_{e_s^-}^{EG}$ (575 nm) est égal à 14000 L mol^{-1} cm^{-1} ;[3,24]
- ρ est la densité électronique du solvant donnée par l'équation VI. 3.

$$\rho = \rho_s \times \frac{M_{H_2O}}{M_s} \times \frac{Ne^-(s)}{Ne^-(H_2O)}$$

$$= 1{,}113 \times \frac{18}{62} \times \frac{34}{10} = 1{,}1 \text{ g mL}^{-1}$$

La **figure IV . 8** montre le rendement radiolytique de l'électron solvaté dans EG en fonction du temps, en comparaison avec celui de l'électron hydraté.

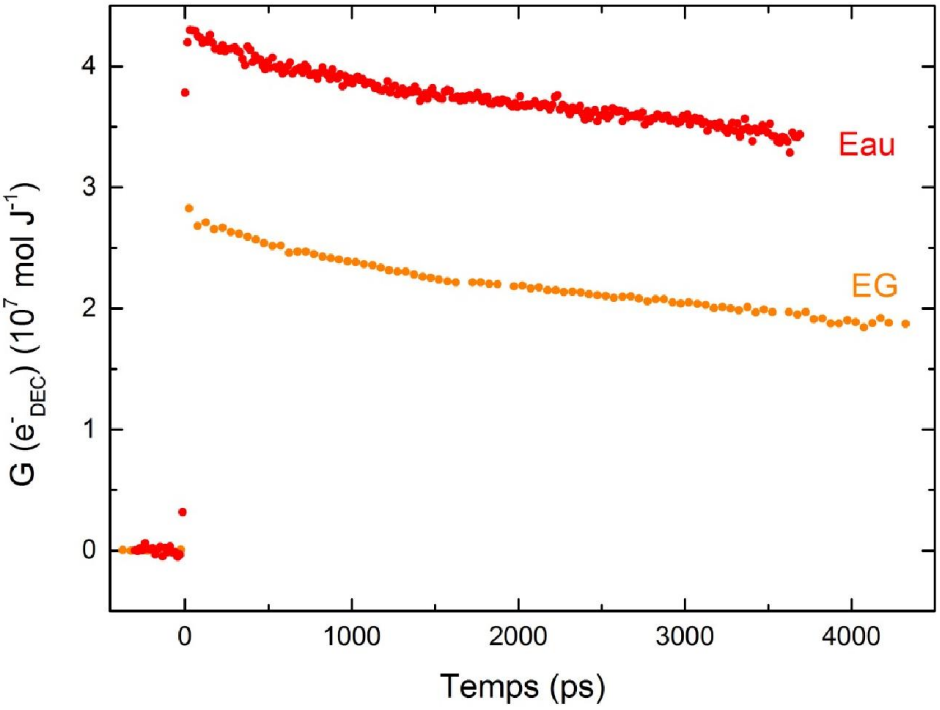


Figure VI. 8 *Rendement radiolytique de l'électron solvaté dans EG en fonction du temps, comparé au rendement radiolytique de l'électron hydraté.*

Le rendement radiolytique initial de l'électron solvaté dans EG est égal 2,82 x 10^{-7} mol J^{-1}. Cette valeur représente 66% de celle de l'électron hydraté. Cette différence peut être expliquée par la faible constante diélectrique de l'éthylène glycol comparée à celle de l'eau dont la valeur est respectivement 37 et 78 ,4. Donc, comme nous l'avons vu dans le cas du propan-2-ol, les attractions coulombiennes dans EG sont plus importantes que dans l'eau et l'électron pré-solvaté se recombine plus favorablement avec son cation.

VI.4. Comparaison de la solvatation de l'électron dans le propan-2-ol, l'éthylène glycol et l'eau

Selon nos observations sur la solvatation de l'électron dans le propan-2ol et dans l'éthylène glycol, nous pouvons établir le tableau suivant :

Tableau VI. 1 *Comparaison de la viscosité, temps de solvatation de l'électron, temps de demi-vie de l'électron et la densité des groupements entre le propan-2-ol, éthylène glycol et l'eau.*

Solutions	Viscosité (mPa x s ou cP)	Temps de solvatation $\tau_{1/2}$ (ps)	Densité des groupements HO (mol L^{-1})
Propan-2-ol	2,37	22,6	13
Ethylène glycol	16,06	1,7[7,16]	36
Eau	1	0.03[28]	111

La densité de la liaison HO en fonction du solvant étudié est donnée par l'équation VI. 5 :

$$d_{OH} = N_{OH} \times [\text{solvant}] \qquad \text{Equation VI. 5}$$

avec :

- N_{OH} : nombre de groupements OH par molécule,
- [solvant] : concentration du solvant pur en mol L^{-1}.

Selon le tableau VI. 5, la viscosité de l'eau est la plus faible alors qu'elle est la plus importante pour l'éthylène glycol. Donc, si l'on essaie de raisonner en se basant uniquement sur ce paramètre, on voit que le temps de solvatation de l'électron n'augmente pas comme la viscosité.

D'un autre côté, si l'on se base sur la densité des liaisons OH dans les trois solvants, nous trouvons que : $d_{OH}^{eau} \rangle d_{OH}^{EG} \rangle d_{OH}^{Isop.}$. Cet ordre est en accord avec l'ordre croissant de la vitesse de solvatation de l'électron. En revanche, il est clair que la durée de solvatation de l'électron dépend du nombre de groupements OH présents à proximité, nombre lui-même lié au nombre préexistant de cavités pouvant accueillir les électrons en excès.

Nous avons comparé également les cinétiques normalisées au point initial de l'absorbance de l'électron dans ces trois solvants (**figure IV. 9**) :

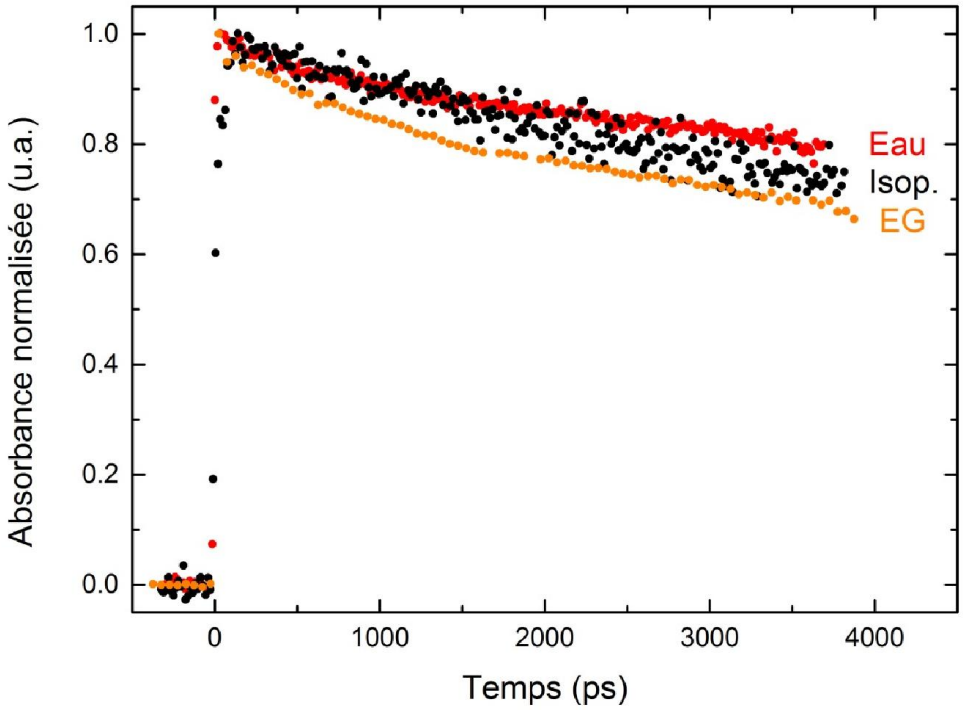


Figure VI. 9 *Comparaison entre les cinétiques normalisées de l'électron solvaté observé dans l'eau (rouge), l'éthylène glycol (orange) et le propan-2-ol (noire).*

La **figure VI. 9** montre que dans notre fenêtre temporelle de détection, 76 % des électrons hydratés sont présents à 4 ns après le passage du faisceau d'électrons alors que dans le cas du propan-2-ol et de l'éthylène glycol, ce pourcentage est respectivement de 72 et 68 %.

Afin de pouvoir étudier la réactivité de l'électron solvaté dans l'un des alcools étudiés ci-dessus pour la comparer à celle, bien connue, de e^-_{aq},[29] la durée de solvatation doit être bien plus courte que notre fenêtre de détection (4 ns), ce qui n'est pas le cas du propan-2-ol. Nous observerons donc la réactivité de l'électron dans l'éthylène glycol, entre 50 ps, où il est complètement solvaté, et 4 ns. Comme on le verra plus loin dans ce chapitre, un autre intérêt de EG est que sa viscosité est bien plus grande que celle de l'eau.

VI.5. Réactivité de l'électron dans l'éthylène glycol en présence de solutés organiques

Depuis les premières observations résolues en temps de l'électron solvaté en 1962 au moyen de la radiolyse pulsée, beaucoup de groupes de recherche se sont lancés dans les études de la détermination des constantes de vitesse ainsi que des mécanismes réactionnels de cette espèce

avec une grande variété de solutés.[1-5] La majorité de ces constantes de vitesse ont été déterminées à partir de l'une des deux méthodes suivantes :

- Méthode directe : mesure de l'absorption transitoire de l'électron solvaté et suivi de son déclin en fonction du temps ;
- Méthode indirecte : capture de l'électron solvaté par un soluté, i.e. réaction de transfert d'électron en compétition avec une réaction de constante de vitesse bien connue.[29]

En général, une réaction bimoléculaire de transfert d'électron en solution est composée de deux étapes consécutives :

- Diffusion des réactifs à laquelle on peut attribuer une constante de vitesse k_d ;
- Transfert d'électron avec une constante de vitesse $k_{t.e.}$.

En conséquence, la survie de l'électron solvaté dépend de la vitesse de rencontre de ce dernier avec une autre espèce et de la constante de vitesse de la réaction du transfert d'électron entre les deux entités. Si le temps nécessaire à la réaction de transfert d'électron (proportionnel à $1/k_{t.e.}$) est plus long que celui nécessaire à la diffusion des espèces (en $1/k_d$), les cinétiques globales sont contrôlées par l'activation thermique de la réaction au contact. Les paramètres thermodynamiques de la réaction peuvent être obtenus en effectuant des mesures à des températures différentes. Alors que, si la réaction de transfert d'électron est très rapide, le processus est limité par la diffusion et l'étude de l'évolution temporelle de la réaction ne peut pas révéler d'informations sur le processus du transfert d'électron. Parfois, la réaction globale peut même être plus rapide que la réaction contrôlée par la diffusion si le transfert d'électron a lieu à une distance plus grande que la distance de contact. Ce processus appelé « effet transitoire » peut être observé dans les solutions à température ambiante aux échelles inférieures à la nanoseconde en présence d'une concentration importante des réactifs, c'est-à-dire que ce phénomène peut être observé dans un solvant visqueux si la concentration de l'un des réactifs est suffisamment grande.[25]

Au cours des dernières 25 années, plusieurs groupes de photochimistes ont étudié cet effet sur les réactions de transfert d'électron en solution *via* l'observation résolue en temps de la désactivation (quenching) de fluorescence en solution.[30-32] La dépendance de la constante de vitesse de la réaction de transfert d'électron sur la séparation du couple donneur-accepteur d'électron a été prise en considération, soit selon l'équation de Marcus,[33] soit selon une constnte de vitesse phénoménologique.[34,35] Toutes ces études ont été réalisées à température

ambiante et les molécules présentes dans le milieu (donneurs et accepteurs d'électrons) étaient formées dans un état excité.

En 2010, pour la première fois au « LCP », il a été montré qu'à température ambiante l'électron solvaté pouvait réagir avec un effet transitoire.[25] L'étude a été réalisée dans l'éthylène glycol (EG) en présence de cations métalliques ($Cu(ClO_4)_2$, $Pb(ClO_4)_2$ et $Ni(ClO_4)_2$) à haute concentration. Les cinétiques obtenues ont été ajustées en utilisant une équation diffusionnelle dépendante du temps comprenant un terme dépendant de la distance. L'analyse des données a montré que :

- Une réaction de transfert d'électron peut avoir lieu à une grande distance ;
- Le système dont la réaction est la plus exothermique est celui présentant l'effet transitoire le plus important et la réaction peut avoir lieu jusqu'à une distance de 10 Å séparant le couple donneur accepteur.
- Si l'énergie de Gibbs de la réaction de transfert d'électron est faible, l'effet transitoire est absent et la réaction a lieu uniquement au contact.

Néanmoins, l'un des problèmes rencontrés dans cette étude était le choix des ions perchlorate (ClO_4^-) dans le milieu. En effet, comme la constante diélectrique de l'éthylène glycol est petite (37 comparé à 80 dans l'eau), les ions ClO_4^- peuvent complexer les cations métalliques bivalents et ce sont ces complexes qui servent de capteurs de l'électron solvaté.[36] De plus, plusieurs équilibres de complexation coexistent. Par exemple, dans le cas de Cu^{II}, on peut former Cu^{2+}, $CuClO_4^+$ et $Cu(ClO_4)_2$. L'existence de ces équilibres rendait l'analyse des résultats expérimentaux compliquée.

Afin de mieux comprendre un transfert d'électron à grande distance, nous avons étendu l'étude précédente en choisissant des capteurs organiques neutres en absence d'interaction coulombienne dans une paire donneur-accepteur d'électron. Les capteurs étudiés sont les suivants :

- Dichlorométhane : CH_2Cl_2 ;
- Trichlorométhane : $CHCl_3$;
- Tribromométhane : $CHBr_3$;
- Nitrométhane : CH_3NO_2 ;
- Acétone : CH_3COCH_3.

La réaction de l'électron solvaté avec les composés halogénés est une réaction de substitution nucléophile où l'électron solvaté remplace un halogène :

$$RX_n + e_s^- \rightarrow RX_{n-1}^{\bullet} + X^-$$ Réaction VI. 1

Tandis que dans le cas du nitrométhane et de l'acétone la réaction de transfert d'électron est une réaction d'addition nucléophile :

$$(CH_3)_2CO + e_s^- \rightarrow (CH_3)_2CO^{\bullet -}$$ Réaction VI. 2

$$CH_3NO_2 + e_s^- \rightarrow CH_3NO_2^{\bullet -}$$ Réaction VI. 3

Les concentrations de capteurs utilisées lors de cette étude étaient de 0,2 et 0,4 mol L^{-1} à l'exception de $CHCl_3$ pour qui la concentration était de 0,1 mol L^{-1}.

VI.5.1. Mesures de la viscosité des solutions

Après la dissolution des capteurs organiques dans l'éthylène glycol, la viscosité cinématique des différentes solutions a été mesurée par un viscosimètre de type « Ubbelhode » à température ambiante. La valeur obtenue est le résultat de la moyenne de 5 mesures de cette viscosité pour chacune des solutions étudiées. Par la suite, la viscosité dynamique a été obtenue en multipliant la valeur de la viscosité cinématique par la masse volumique du solvant selon l'équation suivante :

$$\mu = \nu \times \rho$$ Equation VI. 6

où:

- μ est la viscosité dynamique (en Pa x s) ;
- ν est la viscosité cinématique (en m^2 x s^{-1}) ;
- ρ est la masse volumique du solvant (en kg x m^{-3}). Dans ce cas, elle est égale à 1,113 kg x m^{-3}.

Les valeurs de la viscosité dynamique en fonction du type de solution à 0,4 mol L^{-1} sont reportées dans le tableau suivant :

Tableau VI. 2 *Valeur de la viscosité dynamique en fonction du type de la solution organique à température ambiante.*

Solution (0,4 mol L^{-1})	Viscosité dans l'éthylène glycol (mPa x s ou cP)
CH_2Cl_2	20,8
$CHCl_3$	21
$CHBr_3$	21
CH_3NO_2	20,9
CH_3COCH_3	21

VI.5.2. Détermination des constantes de vitesse apparentes par radiolyse nanoseconde

En présence de capteur, le déclin de l'électron solvaté est une réaction de second ordre. Les constantes de vitesse des réactions dans l'éthylène glycol ne sont pas toujours connues. Afin de déterminer les constantes de vitesse, les cinétiques ont été étudiées en un premier temps par radiolyse pulsée nanoseconde en utilisant l'accélérateur d'électrons « Febetron 706 » d'impulsion de 3 ns (voir chapitre III). En effet, en présence d'un capteur, la réaction de ce dernier avec l'électron solvaté est une réaction de pseudo-premier ordre en raison de la concentration en large excès du capteur présent dans le milieur réactionnel. Cette réaction est en compétition avec la réaction de recombinaison géminée de l'électron avec son cation parent.

$$-\frac{d\left[e_s^-\right]_t}{dt} = k\left[e_s^-\right]_t [S]_t + k\left[e_s^-\right]\left[X^{\bullet+}\right] = k_{app.}\left[e_s^-\right]_t + \varepsilon$$

$$\int_{t=0}^{t} \frac{d\left[e_s^-\right]_t}{\left[e_s^-\right]_t} = -k_{app.} \int_{t=0}^{t} dt \qquad \text{Equation VI. 7}$$

$$\ln\left(\left[e_s^-\right]_t\right) - \ln\left(\left[e_s^-\right]_{t=0}\right) = -k_{app.} \times t$$

$$\left[e_s^-\right]_t = \left[e_s^-\right]_{t=0} \times \exp\left(-k_{app.} \times t\right)$$

Le déclin de l'électron solvaté dans EG a été observé à 575 nm en présence de capteurs dont on a fait varier la concentration entre 0 et 10 mmol L^{-1}.

Sous nos conditions d'irradiation (voir chapitre III), le déclin total de l'électron solvaté dans l'éthylène glycol pur prend plus d'une microseconde avant de s'achèver, alors qu'il est plus rapide en présence de concentrations croissantes de capteurs.

La figure **VI. 10** représente le déclin de l'électron solvaté observé à 575 nm en fonction de la concentration en nitrométhane :

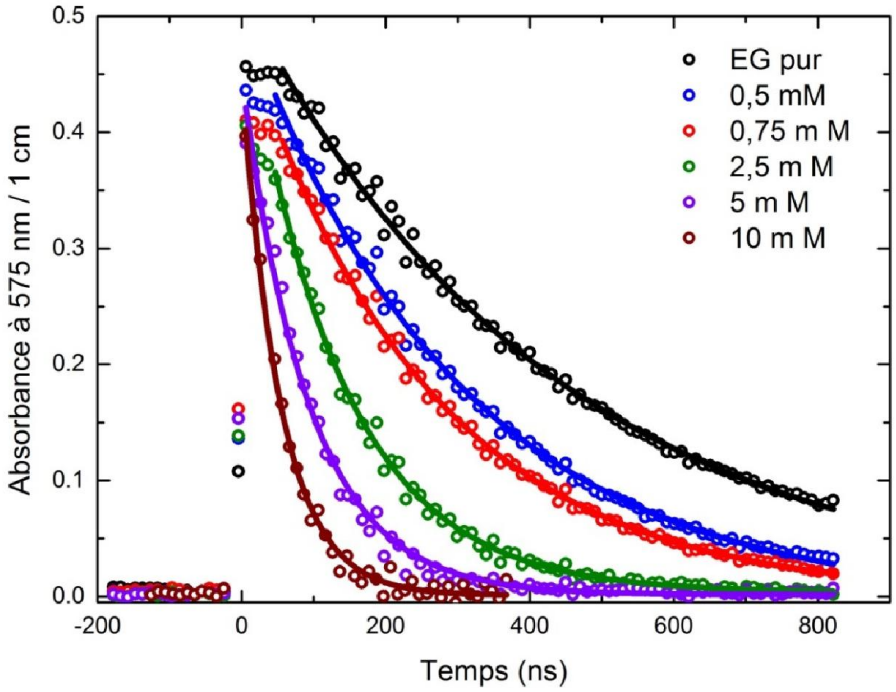


Figure VI. 10 *Cinétiques observée à 575 nm de l'électron solvaté en présence de différentes concentrations de nitrométhane.*

La **figure VI. 11** représente la dépendance de la constante de vitesse apparente de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration en soluté présent dans le milieu pour le nitrométhane, le dichlorométhane et l'acétone :

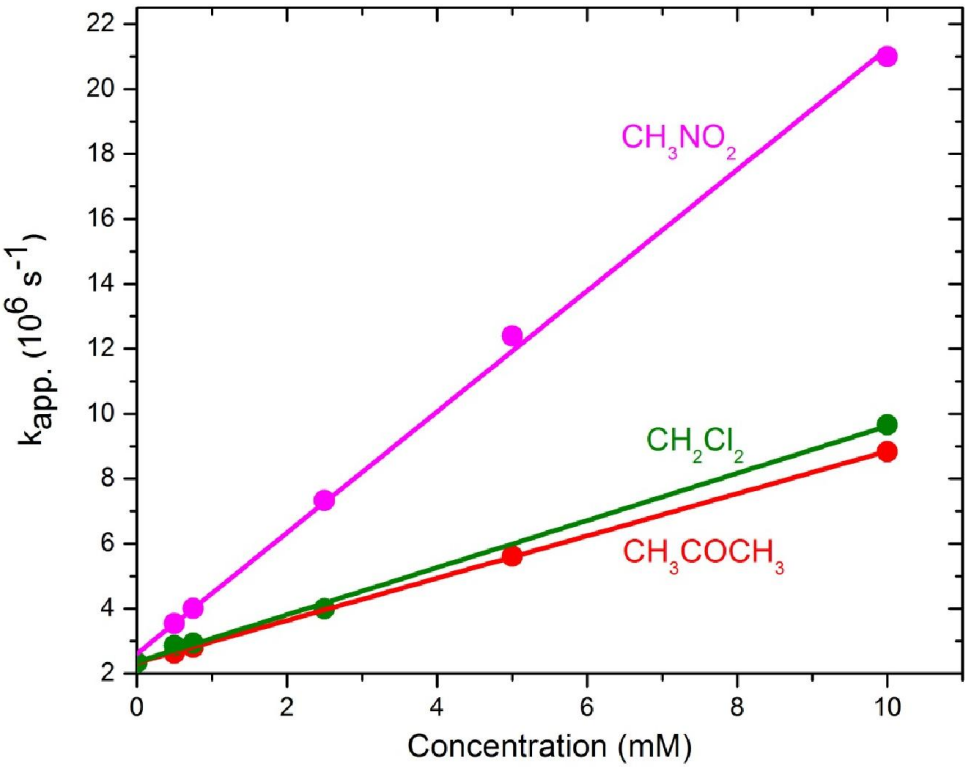


Figure VI. 11 *Variations des constantes de vitesse de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration en capteur pour les réactions de l'électron solvaté avec $CHNO_3$, CH_2Cl_2 et CH_3COCH_3 dans EG.*

La relation entre les constantes de vitesses apparentes et la concentration du capteur est linéaire et la pente est la constante de vitesse du second ordre. Les valeurs des constantes de vitesse du second ordre sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau VI. 3 *Constantes de vitesse de second ordre des réactions de l'électron solvaté avec les solutés dans l'éthylène glycol. Les valeurs de ces constantes sont comparées à celles reportées dans la littérature pour les mêmes solutés dans l'eau (k_{eau}).*

Solution	$k_{eau} \times 10^{-10}$ $M^{-1}\ s^{-1}$	$k_{EG} \times 10^{-9}$ $M^{-1}\ s^{-1}$
CH_2Cl_2	0,63[26]	0,68 ± 0,1
$CHCl_3$	1,4 ± 0,1[37]	-
$CHBr_3$	2,6 ± 0,1[37]	-
CH_3COCH_3	0,65 ± 0,1[29]	0,65 ± 0,1

CH_3NO_2	2,2[27]	1,9 ± 0,3

Comme le montre le tableau ci-dessus, la constante de vitesse apparente de la réaction du transfert d'électron depuis l'électron solvaté vers le capteur organique a été déterminée pour les solutions de dichlorométhane, nitrométhane et acétone. Comparées aux constantes de vitesse de la réaction homologue dans l'eau, remarquons que la réaction est environ dix fois plus lente dans l'éthylène glycol. L'ordre de grandeur des constantes de vitesse indique clairement que dans l'éthylène glycol, la réaction de transfert d'électron entre l'électron solvaté et le capteur organique, n'est pas contrôlée par la diffusion.

VI.5.3. Cinétiques rapides de l'électron solvaté à fortes concentrations de solutés

Par la radiolyse pulsée picoseconde, nous avons étudié en un premier temps la solution de trichlorométhane en faisant varier la concentration du soluté. Les concentrations utilisées sont égales à 0,1 ; 0,2 et 0,4 mol L^{-1}. Les cinétiques obtenues à 575 nm sont représentées sur la **figure VI. 12**

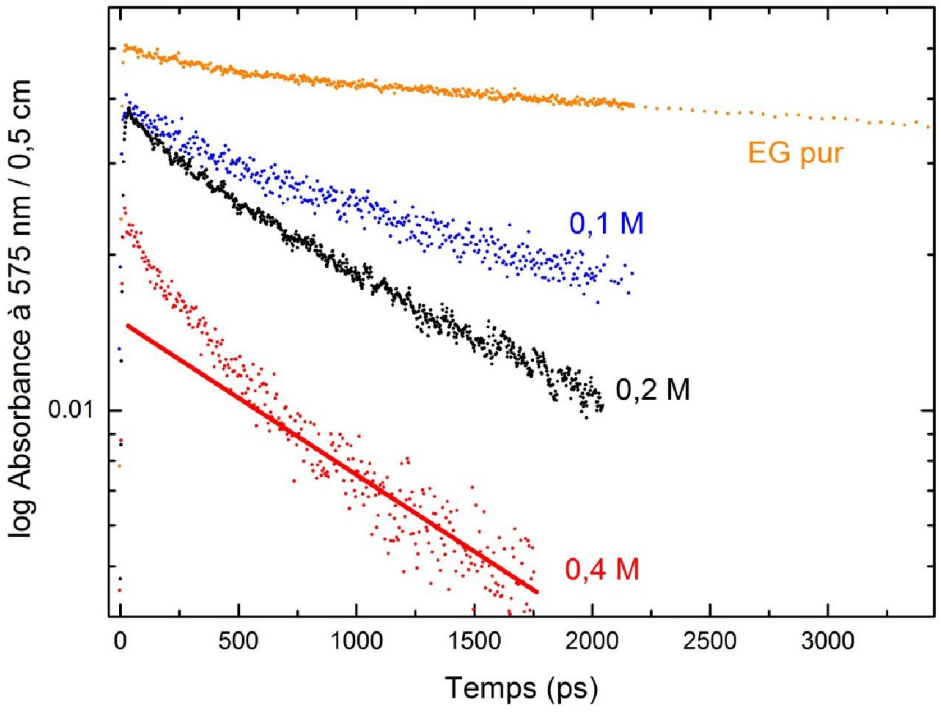


Figure VI. 12 *Représentation logarithmique des cinétiques de déclin de l'électron solvaté observées à 575 nm dans l'éthylène glycol pur et en présence de trichlorométhane à différentes concentrations. La ligne solide représente la partie linéaire de la cinétique.*

La **figure VI. 12** montre que, contrairement aux résultats obtenus par radiolyse pulsée nanoseconde (**figure VI. 10**), la constante de pseudo-premier ordre obtenue n'est pas proportionnelle à la concentration du trichlométhane. De plus, l'absorption initiale à 50 ps décroit avec l'augmentation de la concentration du capteur. Elle est de 0,04 ; 0,037 et 0,022 pour les concentrations respectives de 0,1 ; 0,2 et 0,4 mol L^{-1}. Cette diminution de l'absorption initiale est due à la réaction du soluté avec les électrons pré-solvatés durant l'impulsion d'électrons. La capture la plus efficace des électrons pré-solvatés a lieu dans la solution à 0,4 mol L^{-1} où ~ 50 % des électrons pré-solvatés sont captés par le soluté.

Puisque l'effet transitoire recherché doit être le plus important en présence de 0,4 mol L^{-1} de $CHCl_3$, nous avons utilisé aussi cette concentration dans l'étude des autres capteurs organiques. Les différentes solutions contenant 0,4 mol L^{-1} de capteurs organiques ont été irradiées sous les mêmes conditions expérimentales. Les cinétiques de l'électron solvaté, enregistrées à 575 nm en fonction du type de capteur organique et après la soustraction de la contribution des fenêtres de la cellule d'irradiation à la même longueur d'onde (voir chapitre IV), sont représentées sur la **figure VI. 13**. De plus, l'absorption initiale de toutes les cinétiques est à 50 ps après le passage du faisceau d'électrons.

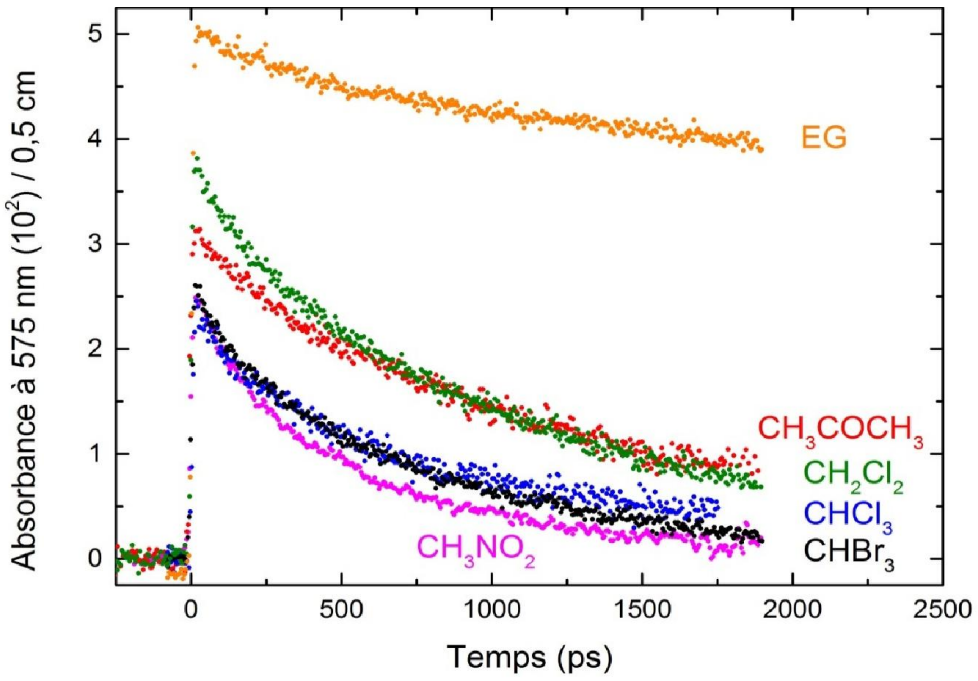


Figure VI. 13 *Cinétiques de déclin de l'électron solvaté enregistrées à 575 nm dans EG en présence de 0,4 mol L^{-1} de capteur. L'absorption transitoire des fenêtres de la cellule d'irradiation a été soustraite de l'absorption transitoire totale.*

Il est important de noter qu'en présence de capteurs concentrés, ces derniers peuvent réagir rapidement avec les électrons pré-solvatés. L'efficacité de cette capture peut être évaluée par simple comparaison de l'absorption initiale, à 50 ps, de l'électron solvaté en présence de capteur avec celle observée dans le solvant pur. Les rapports des absorptions initiales en présence et absence de capteurs à 0,4 mol L^{-1} sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau VI. 4 *Rapports des absorbances initiales en présence et absence de capteurs à 0,4 mol L^{-1} en fonction de la nature du soluté*

Solution	Concentration (M)	Absorption à 50 ps	Rapport
EG	---	0,048	1
CH_2Cl_2	0,4	0,036	0,75
CH_3COCH_3	0,4	0,029	0,6
$CHBr_3$	0,4	0,024	0,5
CH_3NO_2	0,4	0,023	0,48
$CHCl_3$	0,4	0,022	0,46

La cinétique de déclin de l'électron solvaté dans l'éthylène glycol dépend du capteur présent dans le milieu réactionnel. A partir des valeurs classées dans le tableau ci-dessus, nous pouvons constater que le nitrométhane, le trichlorométhane et le tribromométhane sont les capteurs les plus efficaces de l'électron pré-solvaté, alors que le dichlorométhane est le moins efficace.

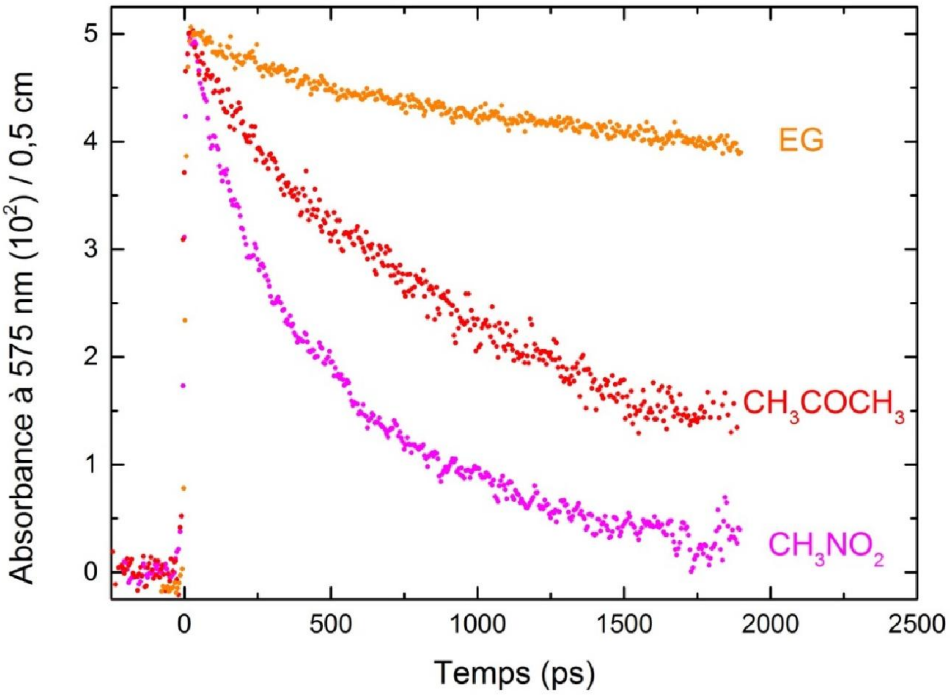


Figure VI. 14 *Comparaison des cinétiques de déclin de l'électron solvaté enregistré dans l'éthylène glycol à 575 nm en absence et présence de CH_3COCH_3 ou de CH_3NO_2. Les absorbances initiales ont été normalisées à celle enregistrée dans le solvant pur.*

Pour une meilleure comparaison, trois cinétiques ont été représentées sur la **figure VI. 14** :

- cinétique de l'électron solvaté dans le solvant pur ;
- cinétique de l'électron solvaté dans EG en présence d'acétone ;
- cinétique de l'électron solvaté dand l'EG en présence de nitrométhane.

Les absorbances initiales ont été normalisées à celle de l'électron dans EG pur. La cinétique de déclin de l'électron en présence d'acétone est la plus lente. En absence de capteur, le déclin de l'électron est dû principalement à la recombinaison géminée de l'électron solvaté avec son cation parents. Pourtant le déclin est lent et même à ~1,7 ns, la quantité d'électrons perdus représente 16 % seulement de la quantité initiale. Mais en présence de capteurs, la perte est nettement plus importante. En présence de nitrométhane, 90 % de la quantité initiale d'électrons solvatés est consommée au bout de 1,7 ns alors que la perte est de 70 % en présence d'acétone. En conséquence, même en présence du capteur organique d'électrons solvatés le plus faible (acétone), la contribution à la cinétique de la recombinaison géminée peut être négligée face à la réaction de capture.

Afin de rechercher l'existence de l'effet transitoire pour chacune des solutions étudiées, les cinétiques présentées sur la **figure VI. 13** ont été tout d'abord multipliées par des facteurs de normalisation arbitraires et ensuite reportées sur une échelle logarithmique :

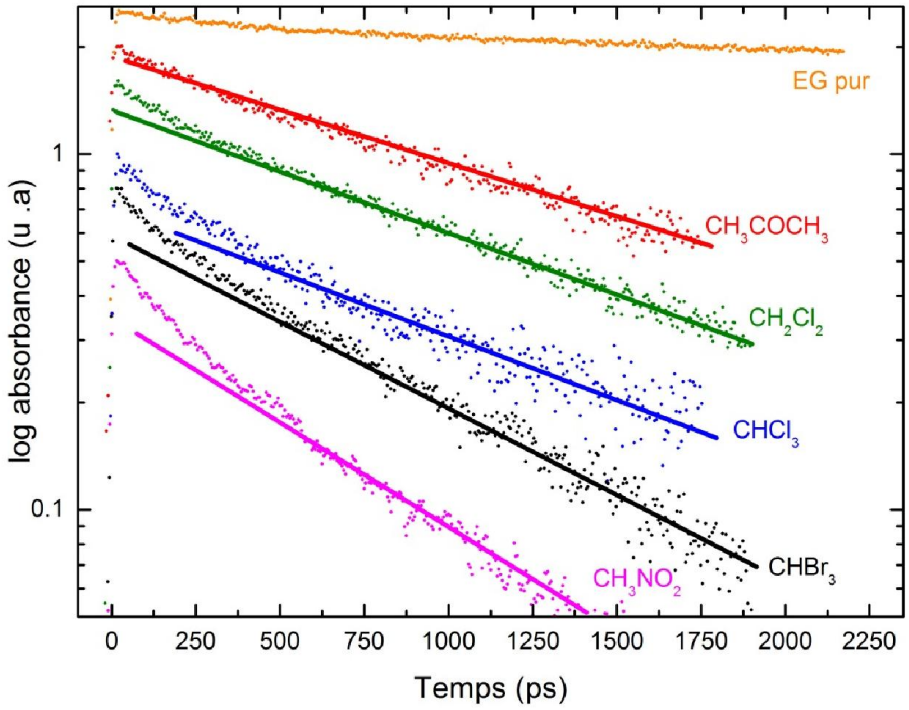


Figure VI. 15 *Présentation logarithmique des cinétiques de déclin de la* ***figure VI. 13****. Les cinétiques ont été multipliées par des facteurs de normalisations arbitraires. Les lignes solides représentent la loi de pseudo-premier ordre que la cinétique doit suivre en cas d'une vitesse constante.*

Comme nous l'avons vu dans la section VI.4, en présence de capteurs à fortes concentrations, la cinétique suit une loi de pseudo-premier ordre qui, dans le cas d'une présentation logarithmique, a pour forme une ligne droite. La déviation des cinétiques représentées dans la **figure VI. 15** par rapport aux lignes droites, extrapolées à partir des cinétiques à temps longs, indique l'existence d'un effet transitoire. La durée de cet effet par rapport au capteur présent en solution ainsi que l'amplitude de la déviation de l'absorption initiale à 50 ps par rapport à une loi de pseudo-premier ordre sont indiquées dans le tableau IV. 5 :

Tableau VI. 5 *Durée de l'effet transitoire en fonction du type du capteur organique présent en solution et dont la concentration est égale à 0,4 mol L^{-1}.*

Solution	Concentration (M)	Durée de l'effet transitoire ± 50 ps (en ps)	ΔA : amplitude de déviation à 50 ps
CH_2Cl_2	0,4	480	0,002
CH_3COCH_3	0,4	200	0,002
$CHBr_3$	0,4	580	0,004
CH_3NO_2	0,4	650	0,008
$CHCl_3$	0,4	500	0,005

Les **figures VI. 13 et IV. 15** indiquent que les différences observées dans les cinétiques de déclin de l'électron solvaté en fonction du type du capteur utilisé sont influencées par la réaction de transfert d'électron dans le milieu :

- Les déclins les plus rapides sont observés pour les solutions contenant le nitrométhane et le tribromométhane alors que le plus lent est dans la solution d'acétone ;
- Le temps de demie-réaction pour lequel la concentration d'électrons solvaté est réduite de moitié est de 320, 480, 520, 830, et 930 ps pour les capteurs nitrométhane, bromométhane, chlorométhane, dichlorométhane et acétone ; respectivement;
- L'amplitude de l'effet transitoire et sa durée ne sont pas les mêmes pour les différents capteurs. Par exemple, l'effet transitoire dure 650 ps pour la solution de nitrométhane alors qu'il est de 200 ps pour l'acétone. De plus, l'effet transitoire est important pour le trichloro- et le tribromométhane alors qu'il est modéré pour le dichlorométhane ;
- La vitesse de capture de l'électron solvaté n'est pas corrélée à celle de capture de l'électron présolvaté. Par exemple, le trichlorométhane est capteur efficace des électrons présolvatés mais réagit plus lentement avec les électrons solvatés si on le compre au tribromométhane et au nitrométhane (voir tableau VI. 3).

En conséquence, il n'existe pas de simple corrélation entre la diminution du rendement initial en électrons solvatés dans EG en présence d'un capteur et la constate de vitesse de la réaction de ce capteur avec l'électron solvaté.

De plus, comme nous l'avons vu sur la **figure VI. 15**, la représentation logarithmique des cinétiques montre qu'elles ne suivent pas une fonction linéaire contrairement à ce qui est attendu dans le cas d'une réaction de pseudo-premier ordre. Cette déviation, dont l'amplitude et la durée augmente avec la concentration du capteur, est due à la réaction à distance de l'électron solvaté avec le capteur.

Généralement, les réactions de transfert d'électron en conditions homogènes sont décrites par l'équation de Marcus impliquant la constante de réaction k (r) :

$$k(r)=\frac{2\pi}{\hbar}J_0^2\exp\left[-\beta(r-r_0)\right]\times\frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}}\exp\left[-\frac{(\Delta G+\lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right] \qquad \text{Equation VI. 8}$$

où :

- J_0 est l'élément de matrice de couplage électronique à $r = r_0$;
- r_0 est la distance de contact fixée à 4 Å ;
- β est le coefficient d'atténuation ;
- ΔG est l'énergie de Gibbs en eV,
- λ est l'énergie de réorganisation en eV ;
- k_B est la constante de Botzmann égale à $1{,}381 \times 10^{-23}$ J K^{-1}.

Selon cette équation, ΔG, λ, J_0 et β sont les éléments-clés dans la détermination de la constante de vitesse de la réaction de transfert d'électron. L'énergie de réorganisation regroupe les énergies de réorganisation interne et du solvant. L'énergie de réorganisation du solvant est exprimée par l'équation suivante :

$$\lambda_s=\frac{e^2}{2}\left(\frac{1}{\varepsilon_{op}}-\frac{1}{\varepsilon_s}\right)\left(\frac{1}{r_a}+\frac{1}{r_b}-\frac{2}{r}\right) \qquad \text{Equation VI. 9}$$

où :

- e est la charge d'électron en eV ;
- a et b sont les rayons respectifs du donneur et de l'accepteur en Å ;
- r est un paramètre variable représentant la distance à laquelle la réaction de transfert a eu lieu. Sa valeur varie entre 5 et 15 Å ;
- ε_{op} et ε_s sont respectivement les constantes diélectriques optique et statique du solvant.

La valeur des tailles des capteurs utilisés dans cette étude varie peu de l'un à l'autre, et, est estimée selon la méthode d'Eward.[38] En conséquence, les valeurs de l'énergie de

réorganisation du solvant ne sont pas très différentes alors que l'énergie de réorganisation interne peut l'être.

Selon une première approximation, l'énergie de Gibbs peut avoir un rôle majeur dans la dynamique de la réaction de transfert d'électron. Cette énergie est estimée à partir des potentiels d'oxydo-réduction des couples organiques dans leurs réactions avec l'électron solvaté dont le potentiel d'oxydo-réduction dans l'eau est égal à E° (H_2O/e_s^-) = -2,87 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène.[24,39]

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ \qquad \text{Equation VI. 10}$$

où :

- n est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction d'oxydo-réduction ;
- F est la constante de Faraday égale à $9,65 \times 10^4$ C mol^{-1}

Les valeurs du différentiel du potentiel d'oxydo-réduction sont présentées dans le tableau VI .6.

Tableau VI. 6 *Potentiel Red-Ox des différents capteurs utilisés dans cette étude. Les potentiels de CH_2Cl_2, $CHCl_3$ et $CHBr_3$ sont définis dans le diméthylformacide alors que ceux de CH_3NO_2 et CH_3COCH_3 sont définis dans l'eau. L'énergie de Gibbs a été estimée à partir des potentiels Red-OX.*

Couple	Potentiel Red-Ox $\Delta E°$ (V_{ENH})	Energie de Gibbs estimée, ΔG (eV)
$CH_2Cl_2/CH_2Cl^\bullet$, Cl^-	-0,8	2,1
$(CH_3)_2CO/(CH_3)_2CO^{\bullet-}$	-2,1	0,8
$CHBr_3/CHBr_2^\bullet$, Br^-	-0,46	2,4
$CH_3NO_2/CH_3NO_2^{\bullet-}$	-0,8	2,1
CHCl3/$CHCl_2^\bullet$, Cl^-	-0,6	2,3

Il est important de noter que les valeurs du potentiel d'oxydo-réduction de la réaction des capteurs organiques avec l'électron solvaté sont obtenues dans le diméthylthylformacide pour CH_2Cl_2, $CHCl_3$ et $CHBr_3$ et dans l'eau pour l'e_s^-, CH_3COCH_3 et CH_3NO_2. Mais il est connu

que ces valeurs changent peu en fonction des solvants polaires et dans notre discussion nous portons surtout attention aux valeurs relatives des potentiels Red-Ox des différents complexes. L'énergie de Gibbs la plus basse est celle de l'acétone (0,8 eV) alors que la plus grande est celle du tribromométhane (2,4 eV). La réaction de transfert d'électron en présence de $CHBr_3$ pourraitt donc avoir lieu à une distance plus grande que dans le cas de l'acétone, où cette réaction a pratiquement lieu à distance de contact.

En revanche, selon la **figure VI. 13**, la constante de vitesse de la réaction de transfert d'électron augmente selon l'ordre : $CH_3COCH_3 < CH_2Cl_2 < CHCl_3 < CHBr_3 < CH_3NO_2$ qui n'est pas en accord complet avec l'ordre de croissance des énergies de Gibbs. En effet, à partir des valeurs des énergies de Gibbs, la réaction de transfert d'électron à distance serait plus favorable pour $CHCl_3$ et $CHBr_3$ que pour CH_3NO_2 alors que les données expérimentales selon le tableau VI.5 montrent le contraire. Donc, l'énergie de Gibbs n'est pas le seul paramètre qui peut expliquer la distance à laquelle la réaction de transfert d'électron peut avoir lieu. De fait, les réductions de l'acétone et du nitrométhane n'impliquent pas une dissociation de la bande de liaison. En conséquence, la variation de l'énergie de réorganisation interne ne doit pas être importante et la valeur de l'énergie de réorganisation est imposée par l'énergie de réorganisation du solvant, ce qui n'est pas le cas des composés halogénés (voir section I). De plus, quatre des cinq réactions étudiées (à l'exception de l'acétone) peuvent être situées dans la « région inverse de Marcus » où l'énergie de Gibbs peut jouer un rôle plus important que l'énergie de réorganisation. En négligeant les effets quantiques dans cette région, la vitesse de la réaction de transfert d'électron augmente proportionnellement à l'énergie de réorganisation, c'est-à-dire que λ_s peut influencer le transfert d'électron à distance.

VI.5.4. Simulations des cinétiques

En présence de capteurs d'électrons en solution, le déclin de l'absorption transitoire de l'électron solvaté est dû à la réaction de capture de ce dernier qui est en compétition avec la réaction de recombinaison géminée de l'électron avec son cation parent (trou positif). Ce déclin est représenté par la fonction P(t) dont l'expression est la suivante :

$$P(t)=S(t)\exp\left(-4\pi c_0 \int_d^{\infty}\left[1-U(r,t)r^2 dr\right]\right)$$ Equation VI. 11

où :

- S(t) représente la probabilité de survie de l'électron à la recombinaison géminée (section 3) ;
- Le terme exponentiel représente le déclin dû à la réaction de capture de l'électron par le soluté ;
- c_0 est la concentration du soluté ;
- d est la plus petite distance d'approche entre l'électron solvaté et le soluté ;
- U(r,t) représente la probabilité de survie d'une paire (e_s^-—soluté) à un temps t et une distance r donnée.

Il est important de noter que la fonction P(t) n'est pas compatible avec le traitement des cinétiques réactionnelles dans des grappes multiples. En effet, les cinétiques de recombinaison géminée, décrites par S(t), peuvent changer quand la concentration du soluté présent en solution est égale à 0,4 mol L^{-1}. Dans ce cas une simulation Monte Carlo est nécessaire. Il n'existe pas d'informations suffisantes concernant la structure et la dynamique des grappes dans l'éthylène glycol. Notre analyse est donc limitée aux paires électron-cation isolées.

A partir de la définition de la fonction U(r,t), nous pouvons constater qu'elle dépend des coefficients de diffusion des donneurs et d'accepteurs d'électrons ainsi que de la constante de vitesse de premier ordre de la réaction par la relation de Smoluchowski dépendant du temps ,plus le terme de la réactivité :

$$\frac{\partial U(r,t)}{\partial t}=D\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right]U(r,t)-k(r)U(r,t)$$ Equation VI. 12

où :

- D est la somme des coefficients de diffusion des réactifs en $cm^2\ s^{-1}$,
- k(r) est la constante de vitesse de premier ordre dont l'expression exacte n'est pas connue mais peut être approximée par une fonction phénoménologique exponentielle :

$$k(r)=A\exp\left[-b(r-d)\right]$$ Equation VI. 13

où :

- A et b sont des paramètres d'ajustement libres d'unités respectives s^{-1} et $Å^{-1}$;
- d est un paramètre fixe égal à 4 Å

La dépendance exponentielle en fonction de la distance reflète le terme $\exp\left[-\beta\left(r-r_0\right)\right]$ de l'équation VI. 8. Les équations VI. 13 et 14 ont été résolues en utilisant la méthode de Crank-Nicholson tout en précisant les conditions limites appropriées.

La fonction P(t) a été ajustée aux cinétiques expérimentales par la méthode de traitement Bayésien effectué par Pascal PERNOT, directeur de recherche au LCP, dans le but de déterminer la fonction de distribution de distance de réaction Y(r) regroupant tous les paramètres-clés intervenant dans la cinétique de l'électron solvaté, soient S, A, D et b.

$$Y\left(r\right)= 4\pi r^2 c_0 k\left(r\right)\int_0^{\infty} q\left(r\,,\,t\right)P\left(t\right)d\left(t\right) \qquad \text{Equation VI. 14}$$

où q(r,t) est l'équivalent de l'équation VI. 8.

L'intérêt de l'analyse Bayésienne est de trouver un ensemble de solutions compatibles avec les données expérimentales, c'est-à-dire, on doit déduire la probabilité d'un évènement à partir des probabilités d'autres évènements déjà évalués. Selon le théorème de Bayes, la fonction de densité de probabilité est :

$$P\left(A,b,D,S \mid Y\right) \alpha\, P\left(Y \mid A,b,D,S\right)p\left(A,b,D,S\right) \qquad \text{Equation VI. 15}$$

où :

- $P\left(Y \mid A,b,D,S\right)$ représente la différence entre les modèles et les données expérimentales ;
- $p\left(A,b,D,S\right)$ représente la densité de probabilité définissant *a priori* notre connaissance, au préalable, des paramètres A, b, S, D.

En effet, en statistiques Bayésiennes, cette densité de probabilité représente la distribution d'une quantité inconnue traitée comme variable arbitraire subordonnée aux données expérimentales.

Dans le code de simulation utilisé, A et S ont été représentés par les distributions logarithmiques uniformes respectives Logunif (10^8,10^{13}) et Logunif(10^1,10^6). Une distribution uniforme a été attribuée à b, Unif (0,3) alors que la meilleure estimation du coefficient de

diffusion D est égale à 0,18 x 10^{-5} cm² s^{-1}. Par la suite la fonction de densité de probabilité est obtenue par utilisation de la méthode des chaînes de Markov Monte Carlo (MCMC) et de l'algorithme de Metropolis-Hastings.[40]

Comme l'électron se solvate dans l'éthylène glycol à 50 ps après le passage du rayonnement ionisant, toutes les analyses effectuées se réfèrent à t ≥ 50 ps. L'absorption initiale de toutes les cinétiques a été normalisée à 1 pour une meilleure clarté et les ajustements obtenus sont représentés sur la **figure VI. 16**.

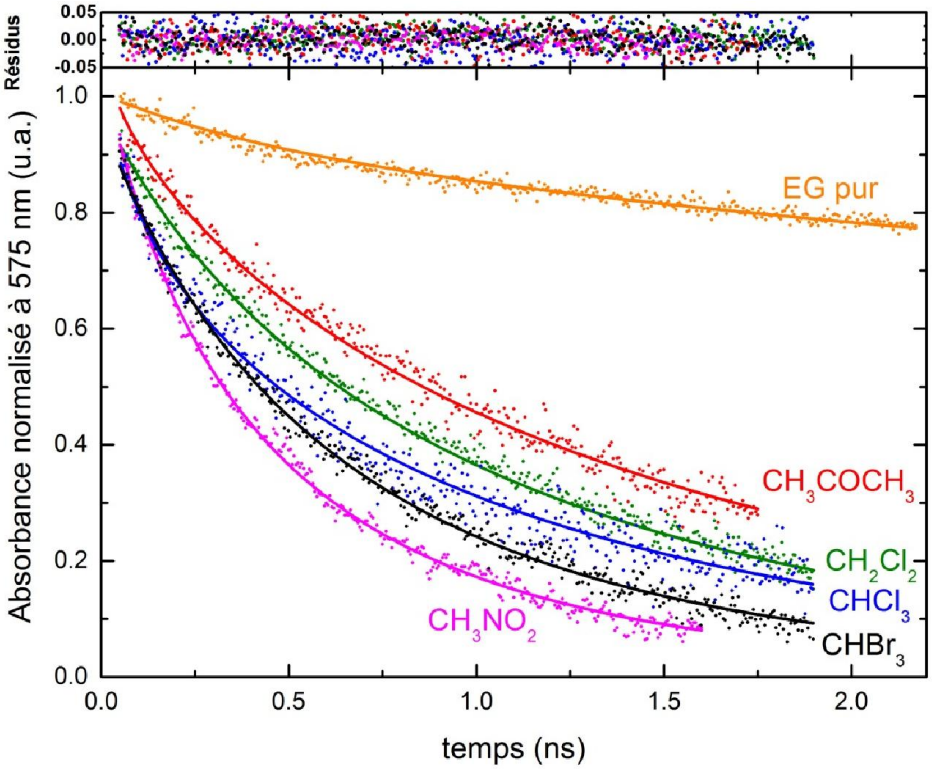


Figure VI. 16 *Cinétiques de déclin de l'électron solvaté observées à 575 nm dans l'éthylène glycol pur et en présence de capteurs organiques de concentration égale à 0,4 mol L^{-1}. Les lignes solides représentent les meilleurs ajustements obtenus par analyse Bayésienne alors que celle de l'électron dans le solvant pur est obtenue selon l'équation IV. 2. Les résidus sont présentés également.*

La contribution du déclin de l'électron solvaté par recombinaison géminée est faible comparée à la réaction de capture, mais on en a tenu compte. Par exemple, dans l'éthylène glycol pur, un déclin de 9 % de l'absorption initiale est observé durant les 500 premières picosecondes alors qu'il est de 60 % en présence de 0,4 mol L^{-1} de nitrométhane. De plus, l'acétone capte 40 % des électrons présolvatés à comparer avec 25 % pour le dichlorométhane. Mais l'effet transitoire est plus important pour ce dernier. En revanche, ces observations ne peuvent pas être dues à un changement dans la distribution des populations

des espèces présentes dans le milieu réactionnel, mais à l'effet du régime transitoire issu de la réaction de capture de l'électron.

A partir des meilleurs ajustements obtenus, les valeurs des paramètres ajustables A et b en fonction du capteur utilisé sont présentées dans le tableau VI. 7.

Tableau VI. 7 *Valeurs des paramètres ajustables A et b, des simulations bayésiennes en fonction du types de capteurs présent dans le milieu réactionnel, obtenus par utilisation de la méthode MCMC.*

Solution	A $s^{-1}/10^9$	b $Å^{-1}$
CH_2Cl_2	1,61 ± 0,1	0,46 ± 0,02
$CHCl_3$	4,9 ± 1	0,7 ± 0,06
$CHBr_3$	1,51 ± 0,1	0,33 ± 0,01
CH_3COCH_3	26,3 ± 1,3	4,53 ± 0,48
CH_3NO_2	2,7 ± 0,1	0,36 ± 0,01

Ces valeurs représentent les meilleurs paramètres avec lesquels les cinétiques ont pu être ajustées. Ceci est confirmé par la faible dispersité des résidus issus de la simulation MCMC.

A et b seront ensuite utilisés pour la détermination de la constante de vitesse de pseudo-premier ordre k(r) selon l'équation VI. 13, sachant que l'on a fait varier la distance r entre 4 et 20 Å. Les résultats obtenus sont présentés sur la **figure VI. 17**.

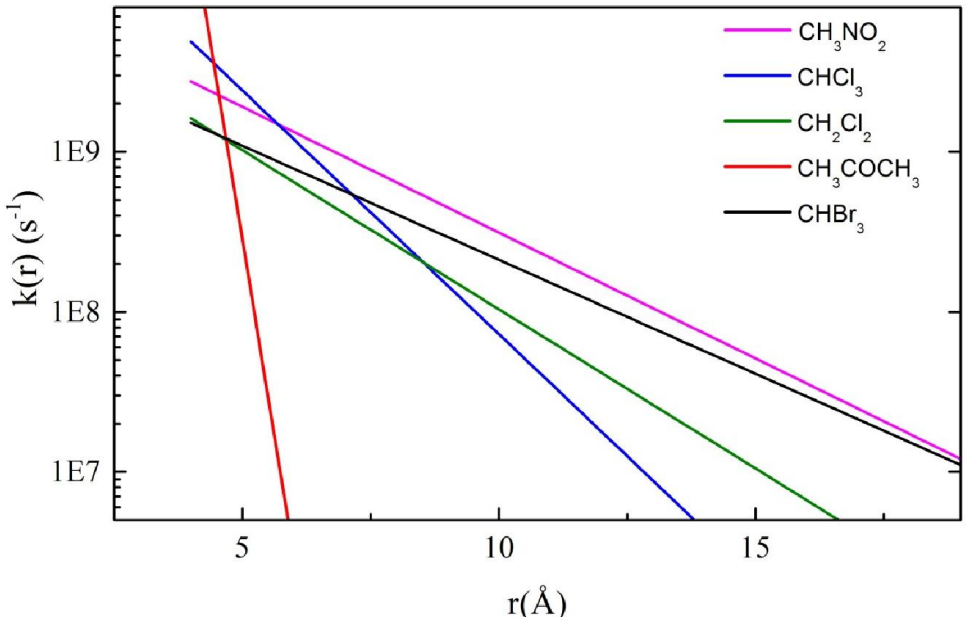


Figure VI. 17 *Constante de vitesse de pseudo-premier ordre k(r) de la réaction de l'électron solvaté avec les capteurs organiques dans l'éthylène glycol en fonction de la distance.*

La constante de vitesse k(r) dépend du type de capteur employé. En effet, en présence d'acétone, k(r) décroît fortement lorsque la distance augmente, indiquant que la réaction a lieu à la distance de contact, alors que la décroissance est lente en présence de nitrométhane ou de bromoforme et la réaction peut avoir lieu jusqu'à une distance égale à 10 Å. Lorsque la distance est inférieure à 8,5 Å, k(r) de CH_2Cl_2 est la plus faible parmi les composés halogénés alors qu'elle est plus grande que celle de $CHCl_3$ lorsque la distance de séparation est plus importante. La valeur de k(r) avec $CHCl_3$ est égale à celle de $CHBr_3$ à 7,5 Å alors qu'elle est plus grande à $r < 7,5$ Å et est plus petite à $r > 7,5$ Å. A petite distance de séparation, les valeurs de k(r) sont les plus importantes, indiquant que les paires les plus proches réagissent en premier, par la suite leurs fractions diminuent laissant la place à la réaction des paires séparées par une distance r. Ceci est confirmé par la détermination de la fonction de distribution des distances de réactions Y(r) qui a été obtenue à partir de l'équation VI. 15.

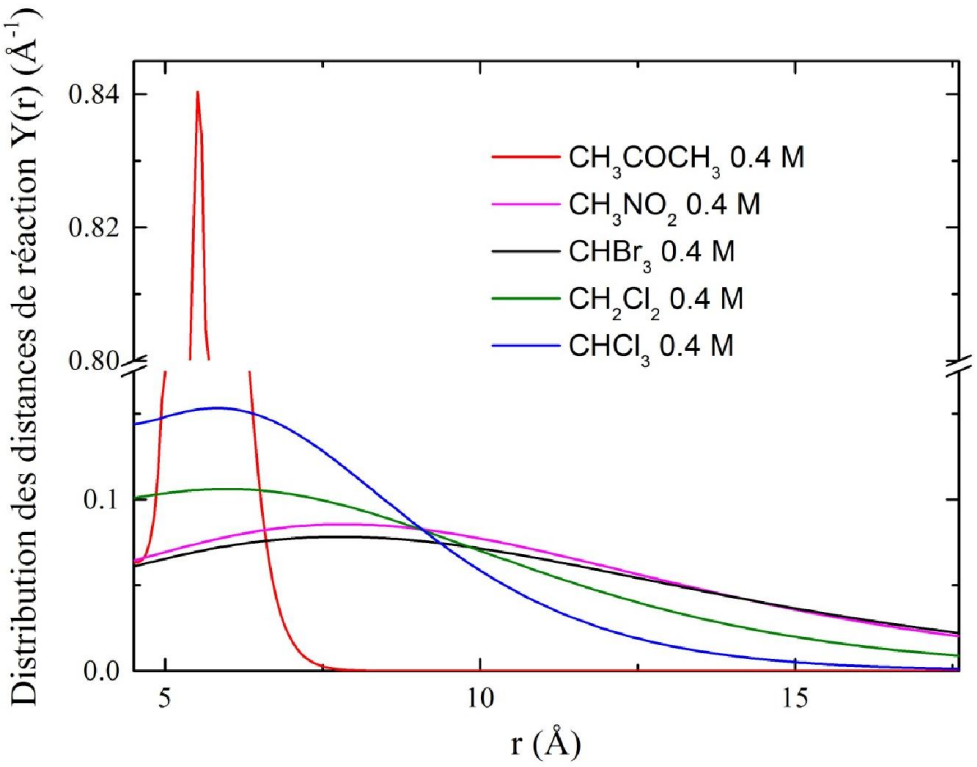


Figure VI. 18 *Distribution des distance de réaction Y(r) en présence de 0,4 mol L^{-1} de capteurs organiques. La distance de contact est fixée à 4 Å.*

Les maxima des bandes sur la **figure VI. 18** indiquent la valeur de distance maximale calculée à laquelle la réaction peut avoir lieu. Cette distance maximale r_{max} dépend du type du capteur présent dans le milieu réactionnel et sa valeur est donnée dans le tableau VI. 8.

Tableau VI. 8 *Distance maximale calculée de séparation des réactifs à laquelle la réaction peut avoir lieu.*

Solution	r_{max} Å
CH_2Cl_2	6,2
$CHCl_3$	6
$CHBr_3$	7,8
CH_3COCH_3	5,5
CH_3NO_2	7,9

Les valeurs du tableau VI. 11 confirment les résultats présentés dans la **figure VI. 11**. En effet, en présence d'acétone, la réaction a lieu à distance de contact entre l'électron et la molécule d'acétone, alors que dans le cas de $CHBr_3$ et CH_3NO_2 la distance maximale pour laquelle la réaction peut avoir lieu est de ~ 8 Å. De plus, la distribution des distances de réaction pour $CHCl_3$ et CH_2Cl_2 montre que la réaction est plus importante à une distance supérieure à 8,5 Å pour ce dernier.

VI.6. Conclusion

Premièrement, la mise en place d'un nouveau système de détection nous a permis de réaliser des mesures pompe – sonde dans le proche IR. Ainsi, la dynamique de solvatation de l'électron dans le propan-2-ol a été observée par radiolyse pulsée picoseconde. La cinétique de solvatation de l'électron dans le propna-2-ol est complétement achevée en 200 ps. La différence dans la durée de la solvatation ne peut pas être expliquée uniquement par la viscosité du solvant. Un autre facteur influençant la vitesse de solvatation est la densité des groupements OH présents à proximité. En s'orientant vers l'électron, ces groupements induisent une rupture des liaisons H et une réorganisation des molécules du solvant, c'est-à-dire que des puits de potentiel se forment pour accueillir les électrons solvatés. La présence d'un grand nombre de groupements OH entraîne la préexistence d'un nombre important de puits de potentiel favorables, d'où la vitesse de solvatation élevée dans l'eau par exemple. Dans le cas du propan-2-ol, l'énergie potentielle du puits dans lequel l'électron est localisé décroît de plus de 0,7 eV entre 10 ps et sa solvatation totale.

Deuxièmement, l'étude par radiolyse pulsée picoseconde de la réactivité de l'électron solvaté en milieu visqueux (dans notre cas l'éthylène glycol) en présence de concentrations élevées en solutés organiques montre que la réaction de transfert d'électron ente l'électron solvaté et les solutés organiques peut avoir lieu à une distance plus grande que celle du contact entre les deux espèces. Ce mécanisme se manifeste par un régime transitoire ayant lieu dans l'échelle de temps subnanoseconde. Les simulations des cinétiques de l'absorbance enregistrée à 575 nm, à partir de 50 ps après le passage du faisceau d'électrons, montrent que la constante de réaction de capture de l'électron par le soluté dépend de la distance de séparation entre ces deux entités et que la réaction peut, dans certains cas, avoir lieu lorsque la distance de séparation est égale à 10 Å. En revanche, dans le but de mieux analyser et comprendre le

mécanisme réactionnel, il est important de comprendre la distribution et la dynamique des espèces dans les grappes d'ionisation dans EG en développant un code de simulation Monte Carlo. Néanmoins, nos observations confirment d'une manière satisfaisante les résultats obtenus pour la réaction de e_s^- dans EG avec les cations métalliques.

On peut donc affirmer que l'électron solvaté peut réagir à distance et que sa réactivité dépend fortement du potentiel ΔG de la réaction. Même si nous n'avons pas pu aller plus loin sur l'expression de la constante de vitesse donnée par Marcus, les simulations avec une constante de vitesse phénoménologique sont en accord avec les tendances exprimées par la loi de Marcus pour le transfert d'électron. C'est-à-dire que la réaction avec l'acétone qui est thermodynamiquement la moins favorable a lieu au contact et celle qui est très favorable et ne demande pas de réorganisation importante, soit la réaction avec le nitrométhane, a lieu à très grande distance.

Références

1. Hart, E. J.; Boag, J. W. Absorption Spectrum of the Hydrated Electron in Water and in Aqueous Solutions. *J. Am. Chem. Soc.,* **1962**, 84(21), 4090-4095.
2. Keene, J. P. Absorption Spectra in Irradiated Water and Some Solutions: Optical Absorptions in Irradiated Water. *Nature,* **1963**, 197(4862), 47-48.
3. Dorfman, L. M.; Jou, F. Y. Optical Absorption Spectrum of the Solvated Electron in Ethers and in Binary Liquid Systems. In *Electrons in Fluids;* Jortner, J.; Kestner, N. R.; Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, 1973, 447-459.
4. Belloni, J.; Marignier, J. L. Electron-Solvent Interaction: Attachment Solvation Competition. *Int. J. Radiat. Appl. Instrum., Part C., Radiat. Phys. Chem.,* **1989**, 34(1), 157-171.
5. Mostafavi, M.; Lampre, I. An Overview of Solvated Electrons: Recent Advances. In *Recent Trends in Radiation Chemistry;* Wishart, J. F.; Rao, B. S. M.; Eds.; World Scientific: Singapore, 2010, 21-58.
6. Bonin, J.; Lampre, I.; Pernot, P.; Mostafavi, M. Solvation Dynamics of Electron Produced by Two-Photon Ionization of Liquid Polyols. Ii. Propanediols. *J. Phys. Chem. A,* **2007**, 111(23), 4902-4913.
7. Bonin, J.; Lampre, I.; Pernot, P.; Mostafavi, M. Solvation Dynamics of Electron Produced by Two-Photon Ionization of Liquid Polyols. Iii. Glycerol. *J. Phys. Chem. A,* **2008**, 112(9), 1880-1886.
8. Baxendale, J. H.; Wardman, P. Direct Observation of Solvation of the Electron in Liquid Alcohols by Pulse Radiolysis. *Nature,* **1971**, 230(5294), 449-450.
9. Chase, W. J.; Hunt, J. W. Solvation Time of the Electron in Polar Liquids. Water and Alcohols. *J. Phys. Chem.,* **1975**, 79(26), 2835-2845.
10. Zhang, X.; Lin, Y.; Jonah, C. D. Anion and Electron Solvation in Alcohols. *Radiat. Phys. Chem.,* **1999**, 54(5), 433-440.
11. Zhang, X.; Jonah, C. D. Electron Solvation in 1-Propanol and 2-Propanol as a Function of Temperature. *Chem. Phys. Lett.,* **1996**, 262(5), 649-655.
12. Shi, X.; Long, F. H.; Lu, H.; Eisenthal, K. B. Electron Solvation in Neat Alcohols. *J. Phys. Chem.,* **1995**, 99(18), 6917-6922.
13. Assel, M.; Laenen, R.; Laubereau, A. Dynamics of Excited Solvated Electrons in Aqueous Solution Monitored with Femtosecond-Time and Polarization Resolution. *J. Phys. Chem. A,* **1998**, 102(13), 2256-2262.
14. Lampre, I.; Bonin, J.; Soroushian, B.; Pernot, P.; Mostafavi, M. Formation and Solvation Dynamics of Electrons in Polyols. *Journal of Molecular Liquids,* **2008**, 141(3), 124-129.
15. Lampre, I.; Pernot, P.; Bonin, J.; Mostafavi, M. Comparison of Solvation Dynamics of Electrons in Four Polyols. *Radiat. Phys. Chem.,* **2008**, 77(10-12), 1183-1189.
16. Soroushian, B.; Lampre, I.; Bonin, J.; Pernot, P.; Pommeret, S.; Mostafavi, M. Solvation Dynamics of the Electron Produced by Two-Photon Ionization of Liquid Polyols. 1. Ethylene Glycol. *J. Phys. Chem. A,* **2006**, 110(5), 1705-1717.
17. Hirata, Y.; Mataga, N. Solvation Dynamics of Electrons Ejected by Picosecond Dye Laser Pulse Excitation of P-Phenylenediamine in Several Alcoholic Solutions. *J. Phys. Chem.,* **1990**, 94(23), 8503-8505.
18. Scheidt, T.; Laenen, R. Ionization of Methanol: Monitoring the Trapping of Electrons on the Fs Time Scale. *Chem. Phys. Lett.,* **2003**, 371(3–4), 445-450.
19. Abramczyk, H.; Kroh, J. Spectroscopic Properties of the Solvated Electron in Water, Alcohols, Amines, Ethers and Alkanes. *Radiat. Phys. Chem.,* **1994**, 43(3), 291-297.
20. Arai, S.; Sauer, J. M. C. Absorption Spectra of the Solvated Electron in Polar Liquids: Dependence on Temperature and Composition of Mixtures. *J. Chem. Phys.,* **1966**, 44(6), 2297-2305.
21. Jou, F.-Y.; Freeman, G. R. Shapes of Optical Spectra of Solvated Electrons. Effect of Pressure. *J. Phys. Chem.,* **1977**, 81(9), 909-915.
22. Bartels, D. M.; Cook, A. R.; Mudaliar, M.; Jonah, C. D. Spur Decay of the Solvated Electron in Picosecond Radiolysis Measured with Time-Correlated Absorption Spectroscopy†. *J. Phys. Chem. A,* **2000**, 104(8), 1686-1691.
23. Muroya, Y.; Lin, M.; Wu, G.; Iijima, H.; Yoshii, K.; Ueda, T.; Kudo, H.; Katsumura, Y. A Re-Evaluation of the Initial Yield of the Hydrated Electron in the Picosecond Time Range. *Radiat. Phys. Chem.,* **2005**, 72(2-3), 169-172.
24. Mostafavi, M. L'électron Solvaté, Un Bref Aperçu. In *Réactions Ultrarapides En Solution : Approches Expérimentales Et Théoriques;* Mostafavi, M.; Gustavsson, T.; Eds.; CNRS Editions: Paris, 2006, 337-355.

25. Schmidhammer, U.; Pernot, P.; Waele, V. D.; Jeunesse, P.; Demarque, A.; Murata, S.; Mostafavi, M. Distance Dependence of the Reaction Rate for the Reduction of Metal Cations by Solvated Electrons: A Picosecond Pulse Radiolysis Study. *J. Phys. Chem. A,* **2010**, 114(45), 12042-12051.
26. Tobien, T.; Cooper William, J.; Asmus, K.-D. Removal Simulation for the Radiation-Induced Degradation of the Disinfection by-Product Chloroform. In *Natural Organic Matter and Disinfection by-Products;* Eds.; American Chemical Society: 2000, 270-281.
27. Horng, M. L.; Gardecki, J. A.; Papazyan, A.; Maroncelli, M. Subpicosecond Measurements of Polar Solvation Dynamics: Coumarin 153 Revisited. *J. Phys. Chem.,* **1995**, 99(48), 17311-17337.
28. Yokoyama, K.; Silva, C.; Son, D. H.; Walhout, P. K.; Barbara, P. F. Detailed Investigation of the Femtosecond Pump−Probe Spectroscopy of the Hydrated Electron. *J. Phys. Chem. A,* **1998**, 102(35), 6957-6966.
29. Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B. Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals (°Oh/°O-) in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data,* **1988**, 17(2), 513-886.
30. Song, L.; Dorfman, R. C.; Swallen, S. F.; Fayer, M. D. Influence of Diffusion on Photoinduced Electron Transfer. *J. Phys. Chem.,* **1991**, 95(9), 3454-3457.
31. Song, L.; Swallen, S. F.; Dorfman, R. C.; Weidemaier, K.; Fayer, M. D. Photoinduced Electron Transfer and Geminate Recombination in Solution. *J. Phys. Chem.,* **1993**, 97(7), 1374-1382.
32. Iwai, S.; Murata, S.; Tachiya, M. Ultrafast Fluorescence Quenching by Electron Transfer and Fluorescence from the Second Excited State of a Charge Transfer Complex as Studied by Femtosecond up-Conversion Spectroscopy. *J. Chem. Phys.,* **1998**, 109(14), 5963-5970.
33. Murata, S.; Matsuzaki, S. Y.; Tachiya, M. Transient Effect in Fluorescence Quenching by Electron Transfer. 2. Determination of the Rate Parameters Involved in the Marcus Equation. *J. Phys. Chem.,* **1995**, 99(15), 5354-5358.
34. Murata, S.; Tachiya, M. Transient Effect in Fluorescence Quenching by Electron Transfer. 3. Distribution of Electron Transfer Distance in Liquid and Solid Solutions. *J. Phys. Chem.,* **1996**, 100(10), 4064-4070.
35. Burel, L.; Mostafavi, M.; Murata, S.; Tachiya, M. Transient Effect in Fluorescence Quenching by Electron Transfer. 4. Long-Range Electron Transfer in a Nonpolar Solvent. *J. Phys. Chem. A,* **1999**, 103(30), 5882-5888.
36. Doe, H.; Kitagawa, T. Conductometric Study of Cobalt(Ii), Nickel(Ii), Copper(Ii), and Zinc(Ii) Perchlorates in Methanol&Ndash;Ethylene Glycol Mixtures. *Bulletin of the Chemical Society of Japan,* **1985**, 58(10), 2975-2980.
37. Wallace, S. C.; Thomas, J. K. Reactions in Micellar Systems. *Radiat Res,* **1973**, 54(1), 49-62.
38. Edward, J. T. Molecular Volumes and the Stokes-Einstein Equation. *Journal of Chemical Education,* **1970**, 47(4), 261.
39. Schwarz, H. A. Free Radicals Generated by Radiolysis of Aqueous Solutions. *Journal of Chemical Education,* **1981**, 58(2), 101.
40. Gelman, A.; Carlin, J.; Stern, H.; Rubin, D. Bayesian Data Analysis (Second ed.). London: Chapman & Hall/CRC, **2004**.

Chapitre VII : Conclusions Générales et Perspectives

La figure suivante résume les différents processus, marqués par des cercles, que j'ai étudiés au cours de l'irradiation d'un solvant de type RH :

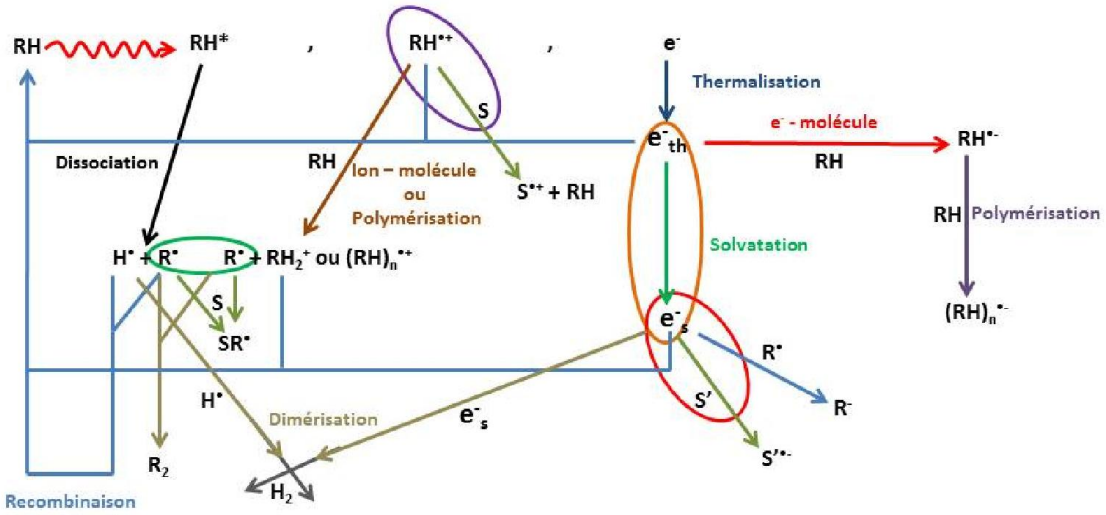


Figure VII. 1 *Schéma résumant les processus chimiques déclenchés par l'absorption d'un rayonnement ionisant par un solvant noté RH. Les cercles désignent les processus étudiés au courant de cette thèse.*

Tous les résultats présentés au courant de ce manuscrit ont été obtenus grâce à l'accélérateur d'électrons picoseconde de la plateforme ELYSE, située au Laboratoire de Chimie Physique (LCP) d'Orsay. La synchronisation intrinsèque entre le laser femtoseconde et l'accélérateur d'électrons a permis d'effectuer des mesures pompe – sonde à l'échelle picoseconde au niveau de la voie directe de sortie du faisceau d'électrons. Grâce à cette technique, l'étude des réactions primaires ayant lieu en solutions après le passage d'une impulsion d'électrons est suivie grâce à l'évolution temporelle des absorbances transitoires induites dans l'échantillon irradié.

Au courant de ce manuscrit, trois études ont été présentées :

- Dynamique de la solvatation de l'électron dans le propan-2-ol (cercle orange), ainsi que sa réactivité dans l'éthylène glycol en présence de solutés organiques à température ambiante (cercle rouge).
- Rendement radiolytique dépendant du temps du radical hydroxyle « $G_t(HO^\bullet)$ » (cercle vert) ;
- Effet direct du rayonnement ionisant en solutions aqueuses concentrées et réaction de transfert d'électron entre le soluté et le trou positif issu de la radiolyse de l'eau (cercle violet) ;

Premièrement, la solvatation de l'électron dans le propan-2-ol et dans l'éthylène glycol a été observée par radiolyse pulsée picoseconde (cercle orange). Pour la première fois, la solvatation de l'électron dans le propan-2-ol a été suivie entre 700 et 1500 nm par acquisition d'un spectre d'absorption transitoire toutes les 2 ps. Chaque spectre est constitué de 266 points, c'est-à-dire que l'absorption transitoire est enregistrée toutes les 3 nm. Selon nos résultats la solvatation de l'électron dure 50 ps dans l'éthylène glycol alors qu'elle est de 200 ps dans le propan-2-ol. Selon le déplacement du maximum d'absorption de l'électron pendant sa solvatation dans le propan-2-ol, l'énergie potentielle du puits dans lequel l'électron est localisé s'accroît de 0,7 eV. En plus, la présence d'une grande densité en groupements HO à proximité de l'électron favorise sa solvatation, d'où la rapidité de la solvatation dans l'éthylène glycol. La réactivité de l'électron complètement solvaté dans l'éthylène glycol vis-à-vis de solutés organiques a été étudiée (cercle rouge). Les résultats de cette étude montrent qu'en milieu visqueux, la réaction de transfert d'électron peut avoir lieu à une distance plus grande que celle du contact entre les réactifs. Selon les simulations effectuées, la réaction peut, dans certains cas, avoir lieu à une distance égale à 10 Å.

En revanche, la compréhension de la distribution et la dynamique des espèces dans les grappes d'ionisation de l'éthylène glycol serait nécessaire grâce au développement d'un code de simulation Monte Carlo qui, jusqu'à présent, est inexistant. Ce code serait un atout dans la compréhension et l'analyse du mécanisme réactionnel.

Deuxièmement, le mécanisme de radiolyse de l'eau est bien établi, les espèces transitoires formées (radicalaires et moléculaires) sont connues et les valeurs de leurs rendements radiolytiques au début de la phase homogène (~ 100 ns après le passage du rayonnement ionisant) sont bien déterminées. L'électron hydraté « e_{hyd}^- » et le radical hydroxyle « $HO^\bullet$ » sont les espèces transitoires les plus importantes quant à leurs réactivités et leurs rendements. Pourtant, alors que le rendement radiolytique initial (à quelques ps) de l'électron hydraté est connu, grâce à son spectre d'absorption transitoire intense dans le visible, il existait toujours une controverse sur le rendement radiolytique initial du radical $HO^\bullet$. Cela était imputable à la grande réactivité de cette espèce (très courte durée de vie) ainsi qu'à la difficulté d'accéder à son spectre d'absorption transitoire situé dans l'UV et dont le coefficient d'extinction molaire à son maximum d'absorption n'est que de : $\varepsilon_{230nm} = 580$ L mol^{-1} cm^{-1}.

Lors de cette étude, pour mesurer des absorbances de faibles valeurs, nous avons été amenés à étudier l'effet du faisceau d'électrons sur la silice. En fait, nous avons constaté que le rayonnement induit des espèces transitoires sur les parois de la cellule, qui ne sont pas négligeables. Cette étude a permis de concevoir de nouvelles cellules, qui sont actuellement utilisées, dont l'épaisseur irradiée est 5 fois plus faible, ce qui diminue fortement le signal indésirable dû à la radiolyse de la silice à l'échelle de la picoseconde.

Généralement, la détermination du rendement radiolytique d'une espèce est effectuée selon l'une des deux méthodes suivantes :

- Méthode directe : observation directe résolue en temps du spectre d'absorption optique de l'espèce cible ;
- Méthode indirecte : capture de l'espèce cible par un soluté dans le but de former un produit stable et dont le spectre d'absorption est connu et facile à détecter.

Dans notre étude, la détermination du rendement radiolytique du radical $HO^{\bullet}$ en fonction du temps a été effectuée par la méthode directe pour la première fois à l'échelle subnanoseconde (cercle vert). Selon notre approche, après le passage du faisceau d'électrons dans l'eau pure, l'absorption transitoire a été enregistrée à plusieurs longueurs d'onde simultanément, en particulier à 263 et 782 nm. L'absorption transitoire à 263 nm comprend les contributions du radical $HO^{\bullet}$, de l'électron hydraté, et des fenêtres en silice fondue de la cellule d'irradiation alors que celle à 782 nm est due majoritairement à l'électron hydraté. La soustraction à 263 nm des contributions de l'électron hydraté et de la cellule donne l'évolution temporelle de l'absorption du radical $HO^{\bullet}$. Connaissant son coefficient d'extinction molaire à 263 nm, nous avons pu déterminer son rendement radiolytique en fonction du temps. A partir de notre étude, G_{10ps} $(HO^{\bullet}) = 4{,}85 \times 10^{-7}$ mol J^{-1}.

Le rendement radiolytique obtenu lors de cette étude représente un élément essentiel qui doit être pris en considération dans l'amélioration des codes de simulation de la radiolyse de l'eau, surtout la simulation des étapes primaires suivant l'interaction du rayonnement ionisant avec les molécules d'eau afin de réduire les incertitudes concernant les mesures des rendements radiolytiques de l'atome d'hydrogène « $H^{\bullet}$ » et de l'hydrogène moléculaire « H_2 ». De plus, il sera intéressant de pouvoir aussi détecter l'atome $H^{\bullet}$, comme pour le radical $HO^{\bullet}$, afin de compléter les données sur les rendements radiolytiques.

La troisième étude concerne l'effet direct du rayonnement ionisant sur les solutés dans des solutions aqueuses concentrées. Trois types de solutions ont été utilisés :

- Acide nitrique (HNO_3) à 1, 3,5 et 7 mol L^{-1} ;
- Bromure de sodium (NaBr) à 6 mol L^{-1} ;
- Différents chlorures à 0,5 ; 2 ; 4 ; 5,5 et 8 mol L^{-1}.

En présence de plus de 1 mol L^{-1} de soluté en solution, la contribution à la formation d'espèces oxydées de l'effet direct du rayonnement ionisant sur le soluté devient appréciable. Mais, cette contribution reste insuffisante pour expliquer la formation de ces espèces durant l'impulsion d'électrons. Nous avons pu montrer que cette formation rapide d'espèces oxydées est due aussi en partie à la réaction du soluté avec les trous positifs « $H_2O^{\bullet+}$ » (cercle violet). Il s'agit donc, en présence d'une forte concentration en soluté, d'une compétition entre la réaction ultrarapide de transfert de proton entre le trou et une molécule d'eau (réaction VII. 1) et celle d'un transfert d'électron d'une molécule du soluté vers le trou (réaction VII. 2).

$$H_2O^{\bullet+} + H_2O \xrightleftharpoons[k_1 = 8 \times 10^{12}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}]{} HO^{\bullet} + H_3O^{+} \qquad \text{Réaction VII. 1}$$

$$H_2O^{\bullet+} + S^{-} \longrightarrow H_2O + S^{\bullet} \qquad \text{Réaction VII. 2}$$

Cette observation a été confirmée par les simulations de dynamique moléculaire montrant qu'en présence de grandes concentrations de soluté, la quantité relative d'eau présente dans le milieu diminue. C'est-à-dire que la réaction VII. 2 devient plus probable.

De plus, les espèces formées en solutions concentrées peuvent influencer la chimie induite lors de la radiolyse de l'eau car ces espèces se substituent aux radicaux $HO^{\bullet}$. Par exemple, en solution neutre, $Cl_2^{\bullet-}$ peut être formé, ce qui n'est pas le cas dans les solutions diluées.

Néanmoins, les propriétés physico-chimiques du trou positif lui-même restent inconnues. En conséquence, la connaissance de ces propriétés contribuera à notre compréhension sur son rôle et son activité vis-à-vis des différentes espèces transitoires présentes dans une solution aqueuse irradiée. De telles propriétés sont :

- Localisation de la charge : détermination de la zone de situation de la charge, c'est-à-dire est-ce que la charge est localisée sur le trou, ou est-ce qu'elle est délocalisée au niveau des molécules d'eau entourant le trou ? ;
- Potentiel d'oxydo-réduction du trou : le trou positif est une espèce au moins aussi oxydante que le radical hydroxyle. Une évaluation calculée de son potentiel serait nécessaire;

- Spectre d'absorption : est-ce que le trou positif possède un spectre d'absorption ? Si oui, dans quelle domaine est situé ce spectre ? Malgré la très courte durée de vie de l'espèce, l'évolution de son spectre d'absorption pourrait nous donner des informations fondamentales sur sa réactivité. En effet, la quantification de la réactivité est cruciale pour comprendre son rôle oxydant, surtout dans le cas de couches minces d'eau en contact intime avec les surfaces métalliques, les oxydes d'uranium, voire même dans le cas de l'eau en contact avec l'ADN.

Grâce au système de détection de haute résolution d'ELYSE, une étude similaire pourrait être réalisée sur d'autres systèmes tels que l'acide sulfurique, afin de mieux comprendre le rôle du trou positif dans la formation d'espèces oxydées. L'acide phosphorique représente un autre système d'étude intéressant par la radiolyse pulsée picoseconde car le phosphate est un constituant principal de nucléotides. Enfin, l'étude de l'effet direct serait très important à comprendre pour les systèmes biologiques et l'ADN, particulièrement dans les effets du rayonnement dans ses applications radiothérapiques.

L'ensemble des résultats obtenus ont permis une meilleure compréhension des réactions ultrarapides induites par les rayonnements ionisants et ils montrent l'efficacité d'un outil unique qui est la radiolyse picoseconde. Il est donc souhaitable d'aller plus loin dans les performances des équipements de cette plateforme : une meilleure stabilité laser, des impulsions plus courtes et une fréquence de fonctionnement plus élevée de l'accélérateur (25 et 50 Hz). Finalement des systèmes de détection autour de 300 nm et plus loin dans l'IR ($\lambda >$ 1600 nm) permettront d'aborder de nouveaux systèmes et mécanismes.

Annexe I : Liste des Publications Parues au Cours de la Thèse

1. Balcerzyk, A.; Schmidhammer, U.; El Omar, A. K.; Jeunesse, P.; Larbre, J.-P.; Mostafavi, M. Picosecond Pulse Radiolysis of Direct and Indirect Radiolytic Effects in Highly Concentrated Halide Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. A,* **2011**, 115(33), 9151-9159.
2. El Omar, A. K.; Schmidhammer, U.; Jeunesse, P.; Larbre, J.-P.; Lin, M.; Muroya, Y.; Katsumura, Y.; Pernot, P.; Mostafavi, M. Time-Dependent Radiolytic Yield of OH• Radical Studied by Picosecond Pulse Radiolysis. *J. Phys. Chem. A,* **2011**, 115(44), 12212-12216.
3. Balcerzyk, A.; El Omar, A. K.; Schmidhammer, U.; Pernot, P.; Mostafavi, M. Picosecond Pulse Radiolysis Study of Highly Concentrated Nitric Acid Solutions: Formation Mechanism of NO3• Radical. *J. Phys. Chem. A,* **2012**, 116(27), 7302-7307.
4. El Omar, A. K.; Schmidhammer, U.; Pernot, P.; Murata, S.; Mostafavi, M. Picosecond Pulse Radiolysis Study on the Distance Dependent Reaction of the Solvated Electron with Organic Molecules in Ethylene Glycol. *The journal of physical chemistry. A,* **2012**, 116(49), 11989-11996.
5. El Omar, A. K.; Schmidhammer, U.; Rousseau, B.; LaVerne, J.; Mostafavi, M. Competition Reactions of H2O•+ Radical in Concentrated Cl– Aqueous Solutions: Picosecond Pulse Radiolysis Study. *J. Phys. Chem. A,* **2012**, 116(47), 11509-11518.
6. Schmidhammer, U.; El Omar, A. K.; Balcerzyk, A.; Mostafavi, M. Transient Absorption Induced by a Picosecond Electron Pulse in the Fused Silica Windows of an Optical Cell. *Radiat. Phys. Chem.,* **2012**, 81(11), 1715-1719.
7. El Omar, A. K.; Schmidhammer, U.; Balcerzyk, A.; LaVerne, J.; Mostafavi, M. Spur Reactions Observed by Picosecond Pulse Radiolysis in Highly Concentrated Bromide Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. A,* **2013**, 117(11), 2287-2293.
8. Torche, F; El Omar, A. K.; Babilotte, P.; Sorgues, S.; Schmidhammer, U.; Marignier, J.-L.; Mostafavi, M.; Belloni, J. Picosecond Pulse Radiolysis of the liquid Diethylcarbonate, *J. Phys. Chem. A*, **2013**, 117(42), 10801-10810.

Annexe II : Produits Chimiques Utilisés

Produit	Formule Chimique	Etat	Rôle	Masse Molaire ($g\ mol^{-1}$)	Densité ($g\ mL^{-1}$)	Pureté (%)	Danger
Bromure de sodium	NaBr	Solide	Soluté	102,89	—	≥ 99,5	Irritant
Chlorure de sodium	NaCl	Solide	Soluté	58,44	—	≥ 99,5	—
Chlorure de potassium	KCl	solide	Soluté	74,55	—	≥ 99	—
Chlorure de lithium	LiCl	Solide	Soluté	42.39	—	≥ 99	Nocif
Chlorure de magnésium	$MgCl_2$	Solide	Soluté	95,21	—	≥ 98	Irritant
Acide nitrique	HNO_3	Liquide	Soluté	63,01	1,413	70	Comburant, corrosif
Ethylène glycol	$HO(CH_2)_2HO$	Liquide	Solvant	62,07	1,113	≥ 99	Irritant
Trichlorméthane	$CHCl_3$	Liquide	Soluté	119,38	1,480	≥ 99,9	Irritant, sensibilisant
Tribromométhane	$CHBr_3$	Liquide	Soluté	252.73	2,89	99	Toxique, danger pour l'environnement
Dichlorométhane	CH_2Cl_2	Liquide	Soluté	84,93	1,325	≥ 99,8	Irritant, sensibilisant
Nitrométhane	CH_3NO_2	Liquide	Soluté	61,04	1,127	≥ 98,5	Toxique, irritant, inflammable
Acétone	$(CH_3)_2CO$	Liquide	Soluté	58,08	0,791	≥ 99,9	Toxique, irritant, inflammable
Propan-2-ol	$(CH_3)_2CHOH$	Liquide	Solvant	60,10	0,785	≥ 99,9	Toxique, irritant, inflammable

Études des Réactions Primaires en Solutions par la Radiolyse Pulsée Picoseconde

Résumé

Après la découverte des rayonnements ionisants et leurs effets chimiques, il était important d'étudier et de comprendre les mécanismes de formations des radicaux libres et des produits moléculaires caractérisés par leurs courtes durées de vie. Ceci a encouragé les groupes de recherches à développer leurs outils pour qu'ils puissent réaliser ces études. De nos jours la radiolyse impulsionnelle se manifeste comme un outil fondamental permettant de sonder les effets chimiques ainsi que les mécanismes réactionnels dans le milieu étudié.

Le laboratoire de Chimie Physique d'Orsay « LCP » est un laboratoire interdisciplinaire abritant la plateforme « ELYSE » qui est un centre de cinétiques rapides. Grâce au laser femtoseconde et à l'accélérateur d'électrons picoseconde, nous avons eu la possibilité, dans le domaine de la radiolyse, de remonter en temps, en étudiant les effets chimiques dans un milieu réactionnel, jusqu'à ~ 5 ps.

Nous nous sommes intéressés par les réactions primaires induites par les rayonnements ionisants en solution et ELYSE représentait l'outil principal pour ces études. Les résultats obtenus concernent :

- La détermination directe du rendement radiolytique du radical hydroxyle « $HO^{\bullet}$ » en fonction du temps à l'échelle de la picoseconde ;
- Etude de l'effet direct du rayonnement ionisant sur les solutions aqueuses concentrées ainsi que la vérification de la réaction de transfert d'électron ultrarapide entre le soluté et le trou positif « $H_2O^{\bullet+}$ » issu lors de la radiolyse de l'eau ;
- Etude à température ambiante de la réaction de transfert d'électron entre un électron solvaté (donneur d'électron) et un soluté organique (accepteur d'électron) en milieu visqueux ;
- Etude à température ambiante de la solvatation de l'électron dans l'éthylène glycol et dans le propan-2-ol.

Mots-clés : radiolyse pulsée picoseconde, radical hydroxyle, électron solvaté, transfert d'électron, trou positif, effet direct, solvatation, rendement radiolytique.

Picosecond Pulse Radiolysis Study of Primary Reactions in Solutions

Abstract

Following the discovery of ionizing radiations and their chemical effects, it was important to study and comprehend the formation mechanisms of short lived free radicals and molecular products. In order to perform such studies, researchers and research groups worked on developing tools allowing both formation and detection of those species at short time scales. Nowadays, pulse radiolysis imposed itself as a fundamental and efficient tool allowing scientists to probe chemical effects as well as reaction mechanisms in studied media.

The laboratoire de Chimie Physique d'Orsay "LCP" is an interdisciplinary laboratory hosting the platform of fast kinetics known as "ELYSE". Due to its femtosecond laser and its picosecond electron accelerator, we have the possibility to study chemical effects of ionizing radiations interaction with media at ultrashort times up to ~5 ps.

Knowing that we are interested in primary reactions induced in aqueous media by ionizing radiations, ELYSE represents the essential tool in performing our studies. The obtained results concern:

- First direct determination of hydroxyl radical "$HO^{\bullet}$" radiolytic yield as function of time at picosecond time scale ;
- Direct effect of ionizing radiation in highly concentrated aqueous solutions as well as investigation of the ultrafast electron transfer reaction between solute molecules and positive holes "$H_2O^{\bullet+}$" formed upon water radiolysis ;
- Study at room temperature of electron transfer reaction between solvated electron (electron donor) and organic solutes (electron acceptors) en viscous medium ;
- Study at room temperature of electron's solvation dynamics in ethylene glycol and 2-propanol.

Keywords: picosecond pulse radiolysis, hydroxyl radical, solvated electron, electron transfer, positive hole, direct effect, solvation dynamics, radiolytic yield.