

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre:.....

Série:.....

## MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE  
SPECIALITE : RAYONNEMENT ET APPLICATIONS

### THEME

Etude de l'influence du rayonnement sur les milieux polaires :  
Phénomènes primaires aux échelles nano et picoseconde

Par

**Fayçal TORCHE**

Soutenu le : 08/04/2008

Devant le jury :

Président :	A. Roustila	Prof. Univ. Mentouri Constantine
Rapporteur :	N. Keghouche	Prof. Univ. Mentouri Constantine
Examineurs :	S. Boudjadar	MC. Univ. Mentouri Constantine
	W. Kaabar	MC. Univ. Mentouri Constantine
	A. Lecheheb	Prof. Univ. Mentouri Constantine

*« Si l'électron nous a servi à comprendre beaucoup de choses,  
nous n'avons jamais bien compris l'électron lui-même ».*

*Louis de Broglie*

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

## Remerciements

*Je remercie vivement Mademoiselle A. Roustila, professeur au département de physique de l'université Mentouri, pour m'avoir fait l'honneur d'avoir accepté de présider ce jury de soutenance.*

*Je tiens à témoigner ma reconnaissance à Madame W. Kaabar, Maître de conférences au département de chimie aussi qu'à messieurs S. Boudjadar Maître de conférences et A. Lecheheb, professeur au département de physique, pour m'avoir honoré en acceptant de participer à ce jury.*

*Il m'est agréable d'exprimer ma très vive reconnaissance et mon infini respect envers Prof. Nassira KEGHOUCHE ma directrice de thèse, elle a été la directrice parfaite. Je vous remercie donc pour vos conseils, votre optimisme, ainsi que pour la confiance que vous m'avez accordée au cours de ces années.*

*Ce travail doit beaucoup à Monsieur Jean-Louis MARIGNIER Chargé de Recherche au laboratoire de chimie physique à l'Université de Paris-Sud, que Je remercie chaleureusement de m'avoir encadré durant mon stage au Laboratoire de Chimie Physique avec beaucoup de compétence, d'enthousiasme et de disponibilité.*

*Je remercie sincèrement Monsieur Alexandre DEMARQUE technicien au Laboratoire de chimie physique à l'Université de Paris-Sud, pour sa disponibilité, ses conseils techniques et son aide indispensable lors des manipulations.*

*J'associe aussi à mes remerciements Madame Jacqueline BELLONI professeur émérite à l'Université de Paris-Sud pour sa précieuse collaboration.*

*Je voudrais remercier aussi l'ensemble du personnel du laboratoire pour leur gentillesse et leur soutien, sans oublier mes collègues du laboratoire, Amina Kimouche, Abd el ali Aouina, Sabrina Benguedouar et Noura Ouafek.*

*Je tiens également à remercier tous mes agréables collègues de la spécialité rayonnement et applications.*

*Je souhaite enfin remercier mes amis, en particulier Fayçal Ksar, Zakaria Tahri, Larbi Hioul et Souici abd el hafid pour leurs encouragements et leur aide lors de mon séjour en France.*

# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
<b>CHAPITRE I : PHENOMENES PRIMAIRES DANS LES MILIEUX POLAIRES</b> ...	4
<b>I. RADIOLYSE DES SOLVANTS</b> .....	6
<b>II. RADIOLYSE DE L'EAU</b> .....	8
II.1. Introduction .....	8
II.2. Étapes de la radiolyse de l'eau .....	9
II.2. a) Les premiers événements physiques (étape physique) .....	10
II.2. b) Etape chimique .....	10
<b>III. RADIOLYSE DE L'ETHANOL</b> .....	12
<b>IV. L'ELECTRON SOLVATE</b> .....	14
IV.1. Historique .....	14
IV.2. Processus de solvatation .....	14
IV.3. Propriétés physico-chimiques de l'électron solvate .....	16
IV.3. a) Spectre de l'électron solvate .....	16
IV.3. b) Réactivité et Mobilité .....	17
IV.3. c) Rendement de l'électron en fonction du temps .....	18
IV.4. Modèles théoriques de l'électron hydraté .....	19
IV.4. a) Modèle des orbitales moléculaires .....	19
IV.4. b) Modèle des tétramères .....	19
IV.4. c) Modèle du continuum .....	20
IV.4. d) Modèle du semi-continuum .....	20
IV.5. Avantages et inconvénients des modèles proposés .....	21

<b>V. DOSIMETRIE EN RADIOLYSE PULSÉE</b> .....	22
<b>CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b> .....	23
<b>I. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX DE LA RADIOLYSE</b> .....	25
I.1. L'accélérateur FEBETRON 706 .....	25
I.1. a) Description et caractéristiques .....	25
I.1. b) Détection spectrophotométrique associée au FEBETRON .....	26
I.1. c) Synchronisation des signaux .....	28
I.1. d) Cellule d'irradiation .....	30
I.1. e) Description des signaux obtenus sur l'accélérateur FEBETRON ...	32
I.2. L'accélérateur ELYSE .....	33
I.2. a) Description .....	33
I.2. b) Dispositif d'acquisition .....	36
I.2. c) Camera à balayage de fente (Streak-Camera) .....	40
I.2. d) Description des signaux obtenus sur l'accélérateur ELYSE au moyen de la streak-camera .....	41
<b>CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION</b> .....	43
<b>I. RADIOLYSE DE L'EAU</b> .....	45
I.1. Spectre d'absorption de l'électron .....	45
I.2. Dosimétrie dans l'eau .....	46
<b>II. RADIOLYSE DE L'ETHANOL</b> .....	48
II .1. Spectre d'absorption .....	48
II .2. Dosimétrie dans l'éthanol .....	49
II .3. Réaction de l'électron avec le biphényle .....	50
II .3. a) Détermination de la constante de vitesse de réaction de l'électron solvaté avec le biphényle .....	55
II .3. b) Calcul du coefficient de diffusion et de la mobilité .....	59

II .4. Détermination du rendement en électron solvate .....	61
II .4. a) Calcul général du rendement .....	61
II .4. b) Rendement de l'électron à 3 ns .....	62
II .4. c) Rendement maximum de l'électron dans la capture par le Biphényle .....	63
<b>III. RDIOLYSE PICOSECONDE.....</b>	<b>64</b>
III .1. Évolution de l'absorption de l'électron.....	64
III .2. Rendement de l'électron à l'échelle picoseconde.....	71
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>74</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>77</b>

# INTRODUCTION

## GENERALE

Quelques années après la découverte de la radioactivité en 1896 par Henri Becquerel, la décomposition de l'eau [1] a été observée sous l'influence d'un sel de radium dissous. Dès cet événement historique, l'eau est devenue très vite le milieu le plus étudié, en raison non seulement de son importance dans la vie, mais aussi pour son utilisation comme élément de ralentissement au cœur de réacteurs nucléaires. Les connaissances acquises dans ce domaine ont ouvert la voie à diverses applications notamment en médecine, en chimie sous rayonnement, en imagerie et autres.

L'électron solvaté est l'un des produits élémentaires de la chimie sous rayonnement. C'est une espèce réductrice par excellence, intervenant dans plusieurs phénomènes chimiques ou biologiques. Quarante ans après sa découverte, ses propriétés telles que : la durée d'apparition, le spectre d'absorption, le coefficient d'extinction, la réactivité, le rendement radiolytique [2].., suscitent toujours un grand intérêt. Il peut être identifié par son spectre d'absorption qui constitue une véritable signature de l'espèce.

L'électron solvaté est formé à la base par l'ionisation des molécules du solvant (par exemple : H<sub>2</sub>O). Le processus de solvatation de l'électron s'établit en moins d'une picoseconde, nécessitant un système de détection résolu en temps afin d'être observé. Néanmoins, face aux limitations de la résolution temporelle des premières installations, l'observation de ce phénomène a tout d'abord été étudiée dans des liquides gelés ou refroidis afin d'allonger le temps de solvatation de l'électron. L'avancé des techniques expérimentales a permis par la suite d'étudier avec des installations picoseconde l'électron dans des liquides, particulièrement les alcools. À la fin des années 80 avec l'arrivée des installations femtoseconde, les biologistes et les chimistes ont pu étudier en détail l'eau, leur milieu favori.

L'un des défis concernant l'électron solvaté aujourd'hui est de mesurer son rendement avec exactitude à des échelles de temps de plus en plus courtes. Des calculs de simulation ont été effectués dans l'eau et dans plusieurs alcools afin de déterminer les variations du rendement de l'électron solvaté en fonction du temps, et de remonter ainsi au « temps zéro » pour accéder au rendement initial de l'électron.



Les nouvelles installations de photolyse avec la méthode pompe sonde ont permis de calculer les rendements à moins de 1 picoseconde.

Expérimentalement, au-delà de 10 ns les méthodes classiques de cinétique donnent accès au rendement de cette espèce. Dans l'intervalle de temps intermédiaire (de la picoseconde jusqu'à plusieurs nanosecondes), les processus primaires sont encore inconnus. En effet, cette échelle de temps est non accessible, que se soit par les méthodes de cinétique classique trop lentes (travaux effectués sur le FEBETRON), ou par les méthodes stroboscopiques qui sont en revanche trop rapides.

Le but de ce travail est de déterminer le rendement de l'électron solvaté. Dans une première étape, nous utiliserons l'accélérateur FEBETRON afin de mesurer ce rendement dans l'éthanol à la dizaine de la nanoseconde. Dans une deuxième étape, nous nous proposons de mettre à profit l'accélérateur ELYSE afin d'accéder aux mesures de rendement de l'électron solvaté dans divers milieux polaires dans l'intervalle de temps allant de la picoseconde à quelques dizaines de la nanoseconde (de 1 ps à 10 ns), encore non exploré.

Nous avons réparti notre manuscrit en trois chapitres. Le premier est une synthèse bibliographique sur les phénomènes primaires dans les milieux polaires, le second est consacré à la présentation des dispositifs expérimentaux résolus en temps, à savoir la radiolyse impulsionnelle nanoseconde et picoseconde. Les résultats obtenus sont traités et discutés dans le troisième chapitre.

# Chapitre 1

PHENOMENES  
PRIMAIRES DANS  
LES MILIEUX  
POLAIRES

## Chapitre 1 :

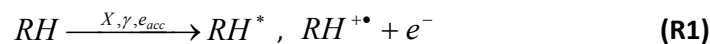
L'électron solvaté a été le sujet de nombreuses études. Il est produit par plusieurs modes de formation (chimiques, électrochimiques...) dont la radiolyse [3],[4] et peut être formé dans l'eau et dans de nombreux solvants. Cette espèce primaire suscite un grand intérêt en raison de ses propriétés et de son excellente capacité de réduction.

Dans ce chapitre nous allons présenter une brève étude bibliographique sur l'électron solvaté traitant les techniques d'élaboration, ainsi que ses propriétés physico-chimiques. Nous présenterons ensuite d'une façon schématique les phénomènes primaires qui se produisent dans les milieux polaires, en donnant deux exemples : celui de l'eau et de l'éthanol (qui possède le même schéma de radiolyse que le méthanol).

## I. RADIOLYSE DES SOLVANTS

La radiolyse est l'ensemble des transformations chimiques provoquées dans la matière par l'absorption de l'énergie d'un rayonnement ionisant [5]. Ces transformations sont dues aux interactions des photons incidents ou des particules accélérées avec les molécules de la matière irradiée. Elles sont quantifiées par le rendement radiolytique.

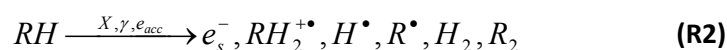
L'interaction du rayonnement ionisant avec un liquide, noté RH, entraîne l'ionisation et l'excitation du solvant:



Il existe alors dans un milieu irradié une distribution de molécules excitées ( $RH^*$ ) ou ionisées ( $RH^+$ ). R peut représenter des groupements aussi divers que les radicaux OH (pour l'eau),  $OCH_2CH_3$  (pour l'éthanol). Il est évident que les quantités de  $RH^+$  et d'électrons formés sont égales, et que la quantité de RH détruite est égale à la somme de  $RH^*$  et de paires ( $RH^+$ ,  $e^-$ ) formées, dites géminées.

Dans les liquides polaires comme l'eau et les alcools, les électrons perdent leur énergie cinétique par collision avec les molécules du solvant en provoquant d'autres ionisations et excitations. Ils deviennent thermalisés ( $e_{th}^-$ ) puis solvatés ( $e_s^-$ ). En même temps  $RH^*$  et  $RH^+$  se dissocient ou réagissent avec RH pour donner naissance à des radicaux libres. Cette étape dure un temps inférieur à la picoseconde pour l'eau et les alcools (éthanol et méthanol). Dans cette étape la diffusion intervient très peu. C'est pourquoi les espèces primaires (radicaux libres et  $e_s^-$ ) créées par radiolyse sont initialement groupées dans zones hétérogènes appelées grappes.

Progressivement la diffusion fait son effet qui rend la distribution des espèces homogène dans le domaine de la nanoseconde. A ce stade ( $\approx 10^{-9}$  s), le bilan en produits radicalaires et moléculaires à la fin de cette étape est donc :



Les processus mis en jeu lors de la radiolyse d'un solvant RH sont résumés dans la Figure 1.

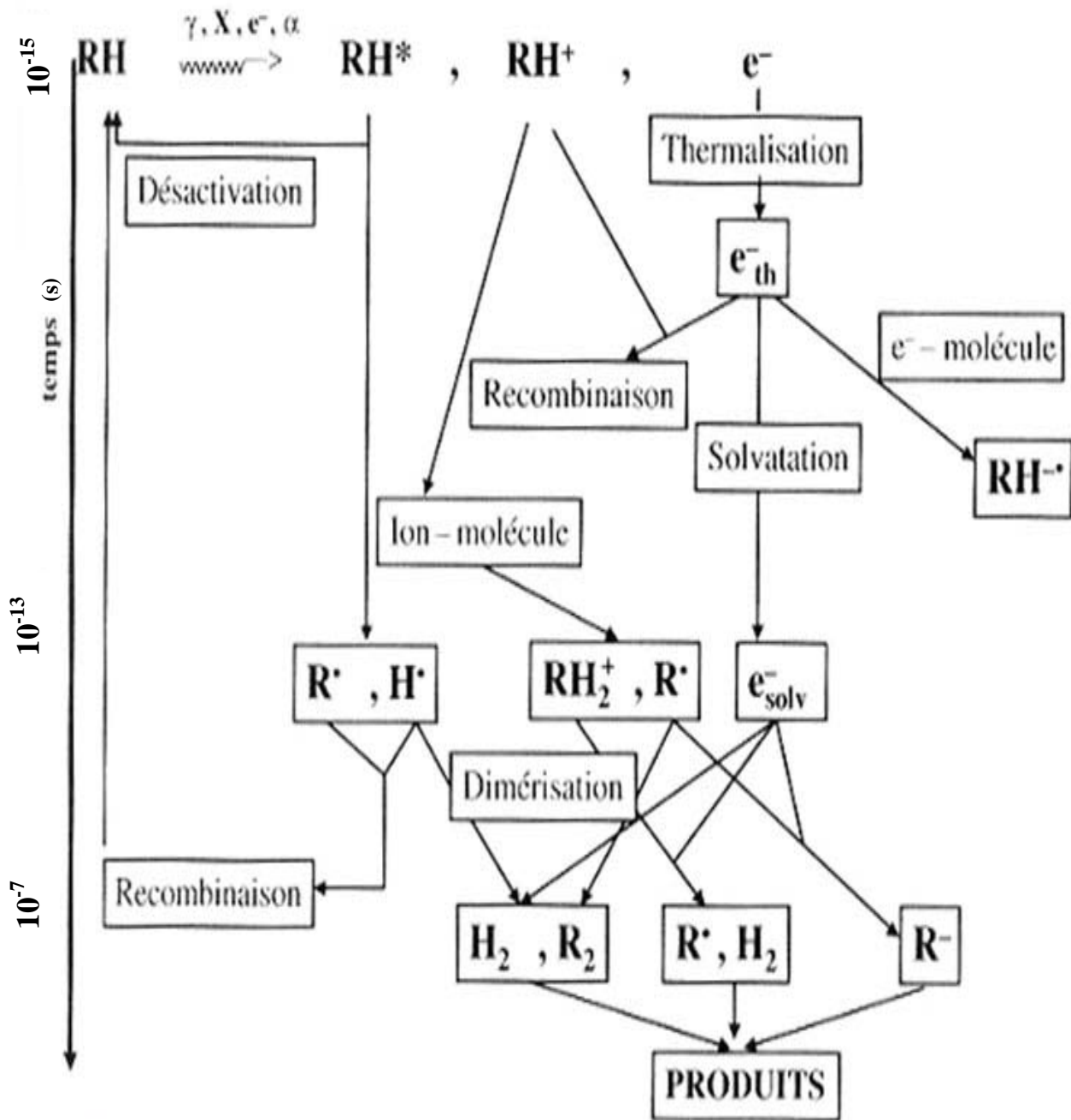
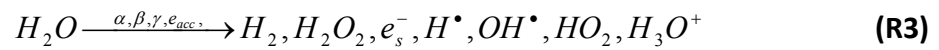


Figure 1. Mécanismes [6] mis en jeu lors d'une radiolyse dans un solvant de type RH

## II. RADIOLYSE DE L'EAU

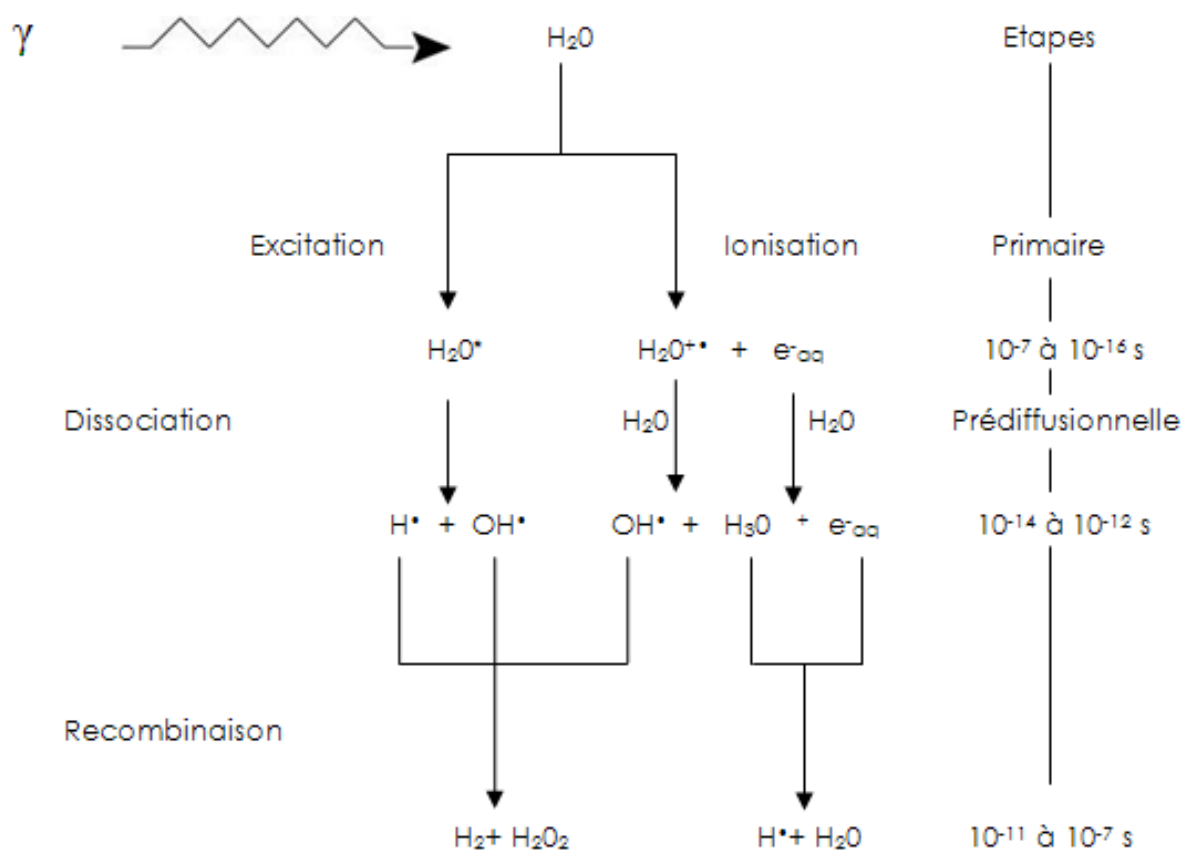
### II.1. Introduction

Après avoir vu d'une façon générale les effets primaires dans un solvant nommé RH, on prend maintenant comme exemple l'eau (Figure 2). Dans ce cas les produits [7] de la radiolyse sont les suivants :



Ces produits peuvent être classés en deux catégories :

- a) Produits stables :  $H_2, H_2O_2, H_3O^+$
- b) Les radicaux libres :  $e_{aq}^-, H^\bullet, OH^\bullet, HO_2^\bullet$  qui sont des espèces transitoires à courte durée de vie.



**Figure 2.** Schéma général de la radiolyse de l'eau avec les durées de vie des diverses étapes

Le Tableau 1 représente les rendements primaires des espèces produites dans la radiolyse de l'eau [8]. Nous remarquons que lorsque le Transfert d'Énergie Linéique ou le pouvoir d'arrêt exprimé par le TEL augmente le rendement des produits moléculaire H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> croit tandis que celui des radicaux (sauf HO<sub>2</sub>) décroît. Dans la zone de pH comprise entre 3 et 12 les rendements primaires ne varient pas.

**Tableau 1.** Rendements primaires radicalaires et moléculaires en  $\mu\text{mol J}^{-1}$ [8]

Rayonnement	TEL* keV / $\mu\text{m}$	G(H <sub>2</sub> )	G(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	G (e <sub>aq</sub> )	G**(H)	G(OH)	G(HO <sub>2</sub> )
$\gamma$	0,20	0,047	0,073	0,28	0,06	0,28	0,0027
Electrons 0,1 à 10 MeV		0,041	0,081	0	0,387	0,301	0,0008
<sup>210</sup> Po Particules $\alpha$ E=5,3 MeV pH=0,46	136	0,163	0,150	0	0,062	0,052	0,011

\* TEL : est la quantité d'énergie transférée au milieu cible par la particule incidente par unité de longueur de trajectoire,  $\text{eV}\cdot\text{m}^{-1}$ .

\*\* G(R) : rendement de l'espèce primaire R

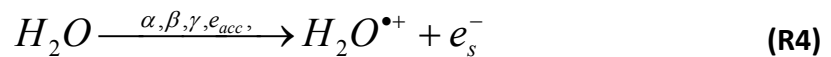
## II.2. Étapes de la radiolyse de l'eau

On peut partager l'interaction d'un rayonnement ionisant en deux grandes étapes, l'étape **physique** qui se passe pendant les  $10^{-16}$  seconde ainsi qu'une étape un peu plus longue dite étape **chimique** cette étape peut durée plus de  $10^{-3}$  seconde :

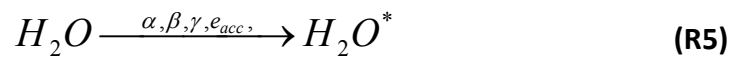
## II.2. a) Les premiers événements physiques (étape physique):

Le premier évènement dans l'étape physique consiste à transférer une quantité suffisante de l'énergie du rayonnement ( $\approx 7-100$  eV), pour causer de multiples ionisations ou des excitations dans les molécules d'eau.

Le passage d'une particule chargée dans le milieu peut provoquer une ionisation directe des molécules d'eau, cette ionisation donne lieu à un ion radical et un électron :



Le transfert d'énergie peut produire aussi une molécule d'eau dans un état excité :



L'échelle de temps pour la réaction de ces espèces est de l'ordre de  $10^{-16}$  s

## II.2. b) Etape chimique :

Avant l'étape chimique on peut identifier un stade précédant cette étape, qu'on peut appeler étape pré-chimique. Pendant ce temps les trois espèces initiales commencent à diffuser et réagissent entre elle et avec les autres molécules du milieu.

- L'électron est capturé par l'eau au moyen de l'interaction dipolaire il devient alors un électron solvaté ou un électron aqueux entouré par une « cage » formée par les molécules d'eau



Il réagit aussi avec l'hydrogène pour former un radical :

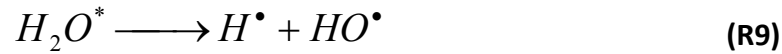


- Le radical ion de l'eau peut se dissocier pour former le radical hydroxyle ( $HO^\bullet$ ) et un ion d'hydrogène ( $H^+$ ) :



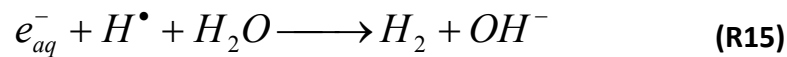
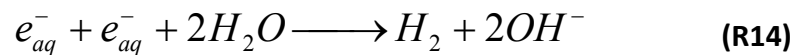
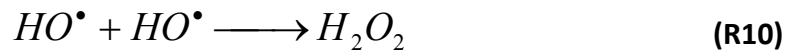


- La molécule d'eau excitée peut dissiper son énergie par cassure de liaison pour donner naissance aux deux radicaux un hydroxyle ( $HO^\bullet$ ) et un hydrogène ( $H^\bullet$ ).



Pour casser la liaison O-H il faut une énergie de l'ordre 5 eV.

Après environ  $10^{-12}$  seconde, c'est l'étape chimique [9] qui commence. Les espèces chimiques réactives, qui sont restées localisées au voisinage des espèces principales qui ont causé leur création, commencent alors à migrer aléatoirement de leurs positions initiales. Pendant cette migration plusieurs réactions seront possibles :



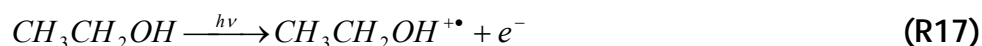
La plupart de ces réactions mènent à la diminution de la concentration des espèces chimiques les plus réactives. Au bout d'environ  $10^{-6}$  seconde toutes les espèces réactives ont suffisamment diffusé pour que ces réactions deviennent peu probables.

### III. RADIOLYSE DE L'ETHANOL

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

La chimie sous rayonnement de l'éthanol a été intensément étudiée [10], le mécanisme de la radiolyse de l'éthanol [11] peut se décrire de la façon suivante :

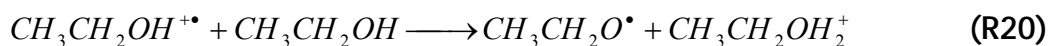
Quand l'éthanol est soumis à un rayonnement ionisant, il se produit initialement les réactions suivantes :



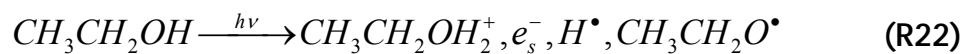
L'électron éjecté de l'éthanol, perd son énergie par ionisations et excitations successives et devient un électron solvaté ( $e_s^-$ ) :



Les cations  $CH_3CH_2OH^{+\bullet}$  réagissent avec les molécules d'éthanol et conduisent à la formation d'autres espèces radiolytiques :



Il est possible de résumer la radiolyse de l'éthanol au stade initial par :



Ce sont les espèces primaires qui contribuent par la suite à la formation d'autres entités radiolytiques, soit en réagissant entre elle, soit avec le solvant.

En résumé à l'étape homogène, l'éthanol irradié se décompose en :

- Espèces radicalaires :  $e_s^-, H^\bullet, CH_3CH_2O^\bullet, CH_3\dot{C}HOH$
- Espèces moléculaires :  $H_2, (CH_3CHOH)_2, CH_3CHO$

**Tableau 2.** Rendements radiolytiques des espèces formées des électrons accélérés lors de la radiolyse de l'éthanol [11]

Espèce	$e_{aq}^-$	$H^\bullet$	$CH_3CH_2O^\bullet$	$CH_3CHOH^\bullet$	$H_2$	$CH_3CHO$	$(CH_3\bullet \cdot CHOH)_2$
Rendement ( $\mu\text{mol J}^{-1}$ )	0,17	0,15	0,30	0,38	0,47	0,24	0,21

## IV. L'ÉLECTRON SOLVATE:

### IV.1. Historique

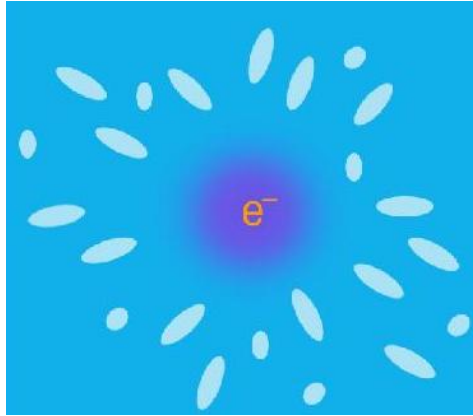
En 1904 **C. Kraus** réalisa des mesures très délicates [12] de conductivité dans l'ammoniac liquide, et montre que les solutions des métaux alcalins sont conductrices ce qui affirme l'existence d'une charge négative dont la conductivité est plus grande que celle des anions, et que cette conductivité est indépendante de celle de son cation-ion ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , ou  $\text{K}^+$ ), **Kraus** conclura alors avec une audace remarquable que cette espèce était un électron entouré de molécules d'ammoniac.

Mais bien avant, la découverte de l'électron hydraté remonte à 1864 ou **W. Weyl** constata que les métaux alcalins dans l'ammoniac liquide donnent des solutions de coloration bleue très intense et aux propriétés singulières, notamment les propriétés réductrices qui étaient employées en synthèse. Pourtant **Weyl** ne décrira pas la nature de ces solutions bleues.

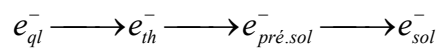
En 1921 **W. Lucasse** et **C. Kraus** ont observé que lorsque on dissout un métal alcalin dans l'ammoniac liquide, on constate une expansion du volume de la solution par rapport au solvant bien plus importante qu'avec les sels ordinaires. L'expansion du volume par dissolution du métal, a été pour les théoriciens un des éléments clef pour développer les modèles théoriques de la cavité : l'électron occupe la cavité et les molécules du solvant s'organisent autour. Plus tard, les modèles théoriques de l'électron solvate ont pu donner une interprétation en accord avec cette image de la cavité avec un rayon bien défini.

### IV.2. Processus de solvation

La solvation de l'électron est due principalement à la réorientation des molécules du solvant autour de cette particule (Figure 3) sous l'influence de l'interaction des moments dipolaires. Avant d'arriver à ce stade (électron hydraté stable), l'électron subit plusieurs interactions avec le milieu :



**Figure 3.** Schéma représentant la solvatation de l'électron dans un milieu polaire



Où :

$e_{ql}^-$  est l'électron quasi-libre. C'est un électron issu de l'ionisation de la molécule d'eau (électron injecté dans la bande de conduction du liquide).

$e_{th}^-$  : c'est l'électron thermalisé qui a perdu son énergie par collisions successives avec les molécules du milieu jusqu'à atteindre l'énergie thermique  $k_{\beta}T$  ( $k_{\beta}$  : constante de Boltzmann,  $T$  : la température).

$e_{pré.sol}^-$  est l'électron pré-solvaté. C'est un électron dans un état intermédiaire entre l'électron hydraté stable et l'électron thermalisé.

$e_{sol}^-$  est l'électron solvaté dans son état d'équilibre final.

La solvatation est donc le processus par lequel les molécules du solvant se redistribuent autour de la charge pour minimiser l'énergie d'interaction. En général la durée du processus de solvatation dépend du type de solvant. Suite à l'ionisation, l'électron thermalisé se lie faiblement à des puits de potentiel peu profonds existant naturellement dans la structure des milieux polaires. Pendant un temps de réarrangement structural, l'énergie de l'interaction entre l'électron et son environnement (les molécules du solvant) devient de plus en plus grande, jusqu'à ce que l'électron se trouve dans un état fondamental stable. Dans le cas de l'eau ce processus dure un peu moins d'une picoseconde ( $\approx 300$  fs)

La durée de vie des électrons solvatés dépend beaucoup de la nature du solvant. Ainsi, l'irradiation de l'eau par un faisceau d'électrons produit des électrons solvatés qui possèdent une durée de vie pouvant aller jusqu'à  $10 \mu s$ .

### IV.3. Propriétés physico-chimiques de l'électron solvaté

#### IV.3. a) Spectre de l'électron solvaté :

Comme il a été déjà mentionné précédemment, le spectre de l'électron solvaté est une véritable signature de cette espèce. Ce spectre dépend fortement de la constante diélectrique du milieu où il est produit. En effet, plus la constante diélectrique du milieu est faible plus le maximum d'absorption de l'électron est déplacé vers les grandes longueurs d'onde.

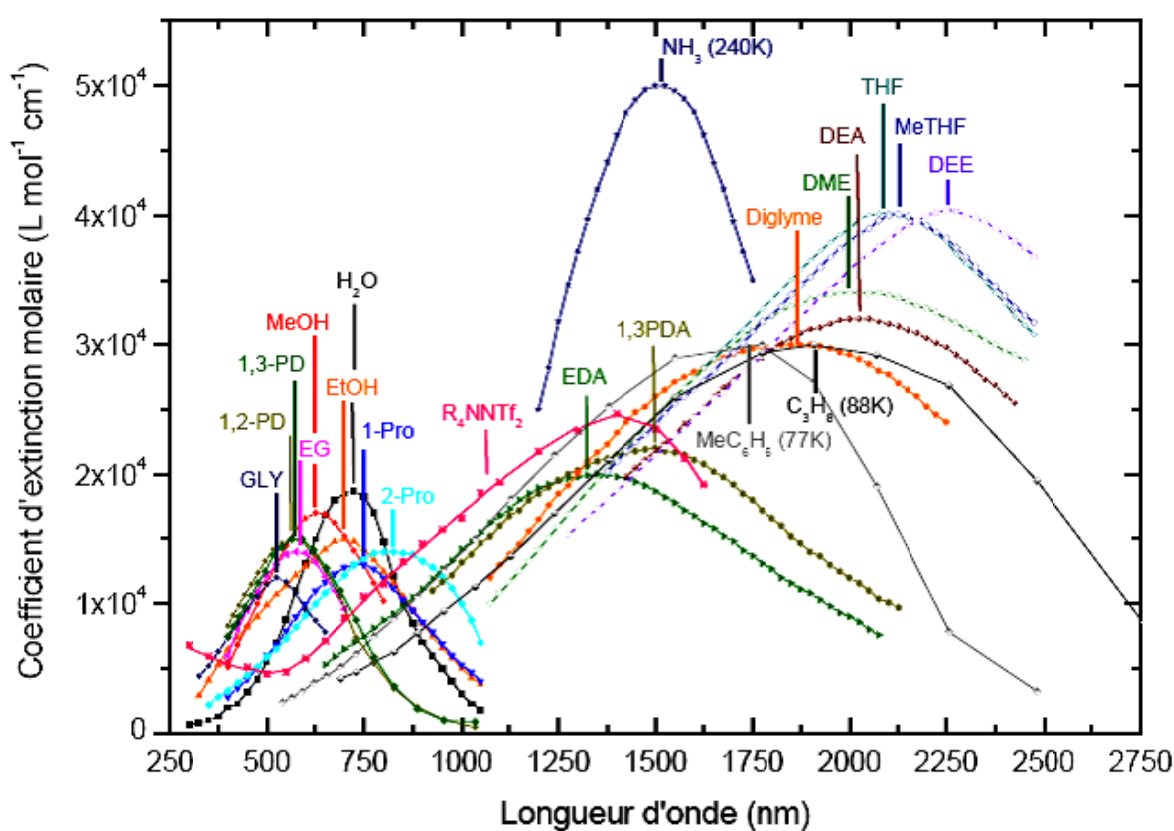


Figure 4 : Spectre d'absorption de l'électron solvaté dans différents solvants [13], [14],[15]

La Figure 4 nous permet de distinguer les bandes d'absorption de l'électron hydraté dans plusieurs solvants. Dans le cas de l'eau la bande attribuée à l'électron solvaté se situe dans le visible (et le proche UV)

Le Tableau 3 rapporte le maximum d'absorption de l'électron solvaté dans quelques solvants usuels.

**Tableau 3.** Positions du maximum d'absorption du spectre de l'électron hydraté dans quelques solvants [16]

Solvant	$\lambda_{\max}$ (nm)	$E_{\max}$ (eV)	$\epsilon_s$ (20° C)
eau (H <sub>2</sub> O)	720	1,724	80,1
méthanol (MeOH)	630	1,970	33,0
éthanol (EtOH)	700	1,773	25,3
1-propanol (1-Pro)	740	1,677	20,8
2-propanol (2-Pro)	820	1,514	18,3

**IV.3. b) Réactivité et Mobilité:**

À cause de sa grande réactivité l'électron aqueux, possède une courte durée de vie. En réalité son caractère transitoire est dû au très grand nombre de réactions avec les produits du milieu. Par ailleurs, cette réactivité est très influencée par les espèces présentes dans le milieu et par la structure du solvant lui-même. Elle est en fait liée à sa grande mobilité (ainsi qu'à son coefficient de diffusion), le tableau suivant (Tableau 4) présente l'ordre de grandeur de la mobilité de l'électron dans quelques milieux :

**Tableau 4.** Mobilité de l'électron dans différents milieux

Milieu	Mobilité $\mu$ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
Solvant polaires (eau, alcools ...)	$\sim 10^4$
Hydrocarbures linéaires (C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> )	$\sim 10^{-2}$
Hydrocarbures cycliques (C <sub>n</sub> H <sub>n</sub> )	$\sim 10^2$
Métaux	$\sim 10^4$

Le Tableau 5 ci-dessous montre quelques propriétés thermodynamiques de l'électron solvaté [17], on remarque qu'il possède un potentiel redox très bas (voire le plus bas), ce qui

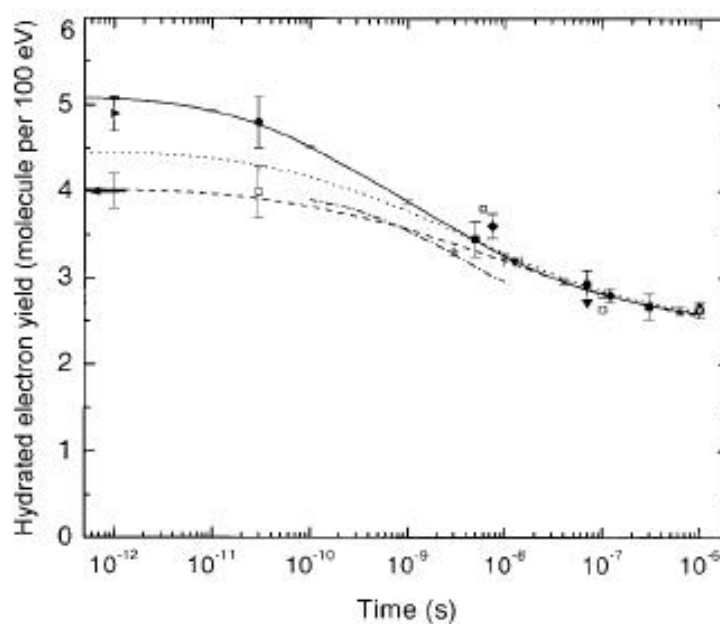
lui donne la capacité de réduire un très grand nombre de composés organiques et inorganiques.

**Tableau 5.** Quelques propriétés de l'électron hydraté

Propriété	Valeur
Charge	- 1
Rayon (nm)	0,25 – 0,3
Conductivité équivalente (S cm <sup>2</sup> )	190
Mobilité (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	(1,98 ± 0,10) 10 <sup>-3</sup>
$E^\circ(e_{hyd}^- + H^+ \rightarrow \frac{1}{2}H_2)$ (V <sub>ENH</sub> )	- 2,8 ± 0,1
$k(e_{hyd}^- + H_2O)$ (sec <sup>-1</sup> )	

#### IV.3. c) Rendement de l'électron en fonction du temps:

La dépendance du temps du rendement de l'électron hydraté pendant l'étape chimique ( de 10<sup>-12</sup> à 10<sup>-6</sup> sec) peut être obtenue soit par la méthode de capture ( méthode utilisée dans ce travail, chapitre suivant) ou par l'observation directe en utilisant la radiolyse pulsée [16]. Dans la méthode de capture on utilise un soluté pour capter l'électron solvaté formé dans le solvant par l'impulsion. La dépendance du Scavenger (le capteur), ou soit la dépendance en soluté G(s), est convertie par la suite en une dépendance du temps [18].



**Figure 5.** Rendement de l'électron solvaté en fonction du temps [19], [20], [21]



#### IV.4. Modèle théoriques de l'électron hydraté

Dans cette partie nous allons présenter les différents modèles théoriques [22] qui ont été avancés pour décrire l'électron solvaté dans les liquides polaires :

##### IV.4. a) Modèle des orbitales moléculaires :

Comme son nom l'indique ce modèle est basé sur la description des interactions à courtes distances entre les atomes sur lesquels l'électron est délocalisé. Ce modèle dépend donc très fortement du nombre de molécules qui entrent en interaction avec l'électron. La première géométrie proposée pour traiter l'électron est linéaire (sous forme de dimère)[23]. À cause de l'échec de ce modèle d'autres géométries ont été proposées (tétramère, pentamère, ...)

##### IV.4. b) Modèle des tétramères :

Tout en restant dans une description similaire à celle du modèle précédant, en se basant sur les orbitales moléculaires, le modèles des tétramères (Figure 6) considère des géométries différentes (tétramère et pentamère) afin de décrire la cavité de l'électron [24]. Une géométrie bien définie signifie un nombre bien précis de molécules en interaction avec l'électron. Cependant, des travaux expérimentaux ont montré les limites de ce modèle, en raison du très grand nombre de molécules en interaction avec l'électron solvaté.

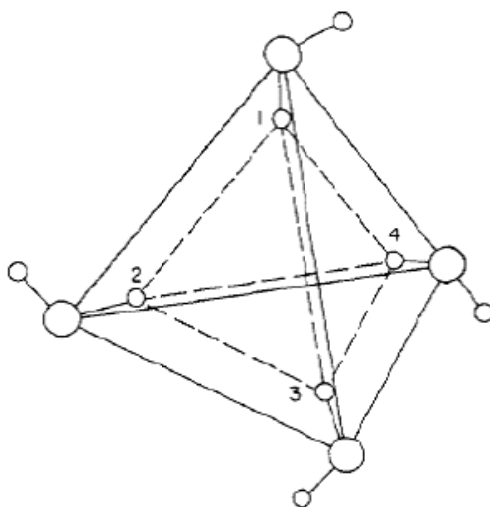


Figure 6. Géométrie utilisé dans le modèle tétramère

#### IV.4. c) Modèle du continuum :

Ce modèle, a été formulé pour la première fois par **J. Jortner**. Contrairement aux modèles précédents qui tiennent compte seulement de l'interaction de l'électron avec les atomes les plus proches, le modèle du continuum considère que l'électron ressent l'influence de tout le milieu.

Il propose alors de faire une moyenne sur les molécules du solvant, en supposant que l'électron est localisé dans une cavité de géométrie sphérique et que le milieu est un continuum polarisable représenté physiquement par sa constante diélectrique.

#### IV.4. d) Modèle du semi-continuum :

Le modèle du semi-continuum découle du modèle précédent et utilise le même principe en incluant les interactions à courtes et à longues distances et en supposant que l'électron est une distribution de charge localisée dans une cavité sphérique (Figure7).

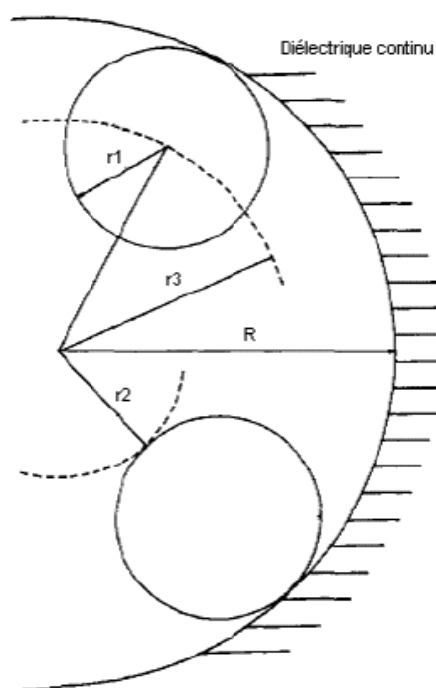


Figure 7. Modèle du semi-continuum

#### IV.5. Avantages et inconvénients des modèles proposés

Le Tableau (Tableau 6) rassemble les points forts et les failles de chaque modèle théorique confronté à l'expérience.

**Tableau 6.** Tableau récapitulatif des modèles théorique proposés pour l'électron solvaté

Modèle	Spécificités	Avantages	Défauts
<b>Orbitales Moléculaires</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Electron en Interaction avec atomes proches voisin sur lequel il est délocalisé</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bonne description des interactions à courte distance</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dépend du nombre de molécules en interaction avec l'électron</li> </ul>
<b>Tétramère</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Electron dans une cavité sous forme de tétramère</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bonne description de la structure de la cavité</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Désaccord avec les observations expérimentales</li> </ul>
<b>Continuum</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Electron dans une cavité sphérique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Possibilité de traiter un grand nombre de solvants</li> </ul>	Surestimation de : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Seuil d'ionisation</li> <li>• Rayon de la cavité</li> </ul>
<b>Semi-continuum</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Electron considéré comme une distribution de charge</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Prise en compte des interactions à courte distance</li> <li>• Estimation correcte du niveau d'énergie d'électron</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Potentiel d'interaction à très longue distance</li> <li>• Fonction d'onde trop diffuse</li> </ul>

## V. DOSIMETRIE EN RADIOLYSE PULSÉE

On appelle dose la quantité d'énergie déposée dans le milieu irradié. On l'exprime en général en Gray (Gy) par unité de temps. Le Gy correspond à 1 J/Kg, soit  $6,24 \times 10^{15}$  eV/g.

Il est important de connaître exactement la dose d'énergie déposée dans le milieu notamment pour calculer les rendements radiolytiques des espèces produites. Pour cela, on mesure la densité optique de l'électron hydraté, au temps où l'on désire connaître la dose, en effectuant une série d'enregistrements (en général 10) de signaux cinétiques tous à la même longueur d'onde. On effectue ensuite la moyenne de cette série. Ce qui a pour effet de réduire les bruits aléatoires et de donner la valeur moyenne de la densité optique de l'électron qui permet d'obtenir la valeur moyenne de la dose. Connaissant le coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde étudiée, on déduit donc la concentration produite par le rayonnement. Connaissant la concentration et le rendement radiolytique au temps considéré, on peut alors calculer la dose déposée dans le milieu.

La dose délivrée est donnée par la relation suivante [25]:

$$D = \frac{DO_{\lambda,t}}{\varepsilon_{\lambda} \cdot l} \cdot N \cdot \frac{100}{G_t} \text{ en eV L}^{-1} \quad (\text{Eq. 1.1})$$

$$D = \frac{DO_{\lambda,t}}{\varepsilon_{\lambda}} \times \frac{1}{G_t} \times \frac{1}{\rho} \text{ en J kg}^{-1} (\text{Gy}) \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Où :

$DO_{\lambda,t}$  est la densité optique (absorbance) de l'espèce étudiée à la longueur d'onde  $\lambda$  et au temps  $t$ .

$\varepsilon_{\lambda}$  est le coefficient d'extinction optique du composé à la longueur d'onde  $\lambda$ .

$l$  est le parcours optique.

$N$  :  $6.022 \times 10^{23}$  (nombre d'Avogadro).

$\rho$  la masse volumique.

$G_t$  est le rendement radiolytique à un temps  $t$ , correspond au nombre

d'espèces créées ou détruites par 100 eV d'énergie déposée, on l'exprime aussi en mole par Joule.

# Chapitre 2

## TECHNIQUES EXPERIMENTALES

## Chapitre 2 :

Dans ce chapitre nous allons présenter les installations utilisées lors de ce travail. Nous décrirons d'abord l'accélérateur d'électrons de type FEBETRON 706 couplé à un dispositif optique de détection rapide nanoseconde, permettant de suivre l'évolution des espèces créées par l'impulsion. En second lieu nous présenterons l'accélérateur ELYSE du centre de cinétique rapide installé au Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay, qui est un accélérateur de nouvelle génération (picoseconde) unique en son genre en Europe.

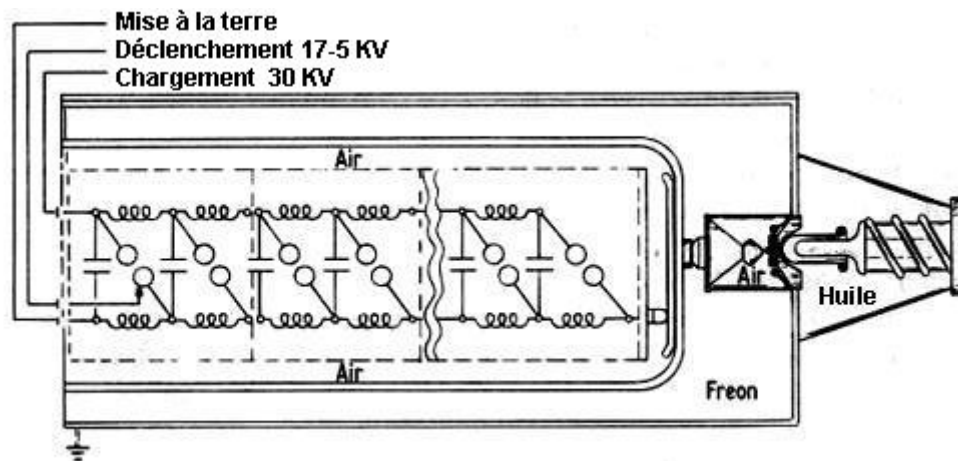
## I. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX DE LA RADIOLYSE

La technique utilisée lors de notre expérience est la radiolyse pulsée au moyen d'un accélérateur d'électrons associée à une détection par spectrophotométrie d'absorption optique résolue en temps. Grâce à cette technique, il est possible de suivre en temps les espèces chimiques créées par l'impulsion provenant d'un accélérateur d'électrons contrairement à la radiolyse continue où seules les espèces stables peuvent être analysées.

### I.1. L'accélérateur FEBETRON 706

#### I.1. a) Description et caractéristiques

L'accélérateur que nous avons utilisé dans l'expérience de la radiolyse pulsée est de type Febetron 706 construit par **Field Emission Corporation**. Il délivre une impulsion à l'aide de 30 condensateurs qui peuvent être chargés lentement en parallèle à 30 kV et déchargés ensuite rapidement en série en une vingtaine de nanosecondes. Afin d'augmenter la reproductibilité d'une impulsion à l'autre et diminuer les perturbations, un gaz sous haute pression est utilisé comme diélectrique plutôt que l'huile. Cette décharge en cascade des condensateurs l'un dans l'autre provoque l'arrachement et l'accélération des électrons qui traversent une anode constituant la fenêtre de sortie du faisceau. Cette dernière est formée par un mince feuillard de tungstène. Pour faire varier l'intensité des impulsions d'électrons, on interpose sur le trajet du faisceau, à la sortie de l'accélérateur et juste avant la cellule contenant l'échantillon, un disque (diaphragme) percé d'un trou doublé d'un feuillard en inox qui permet la diffusion des électrons. On dispose de plusieurs diaphragmes de différents diamètres permettant aussi d'obtenir différents doses d'irradiation. Celles-ci varient en fonction de l'épaisseur du feuillard, de la nature du matériau et de du diamètre du trou (Figure 8) [26].



**Figure 8.** Schéma de principe de l'accélérateur d'électrons Febetron 706

Les caractéristiques techniques de l'accélérateur [27] FEBETRON 706 sont :

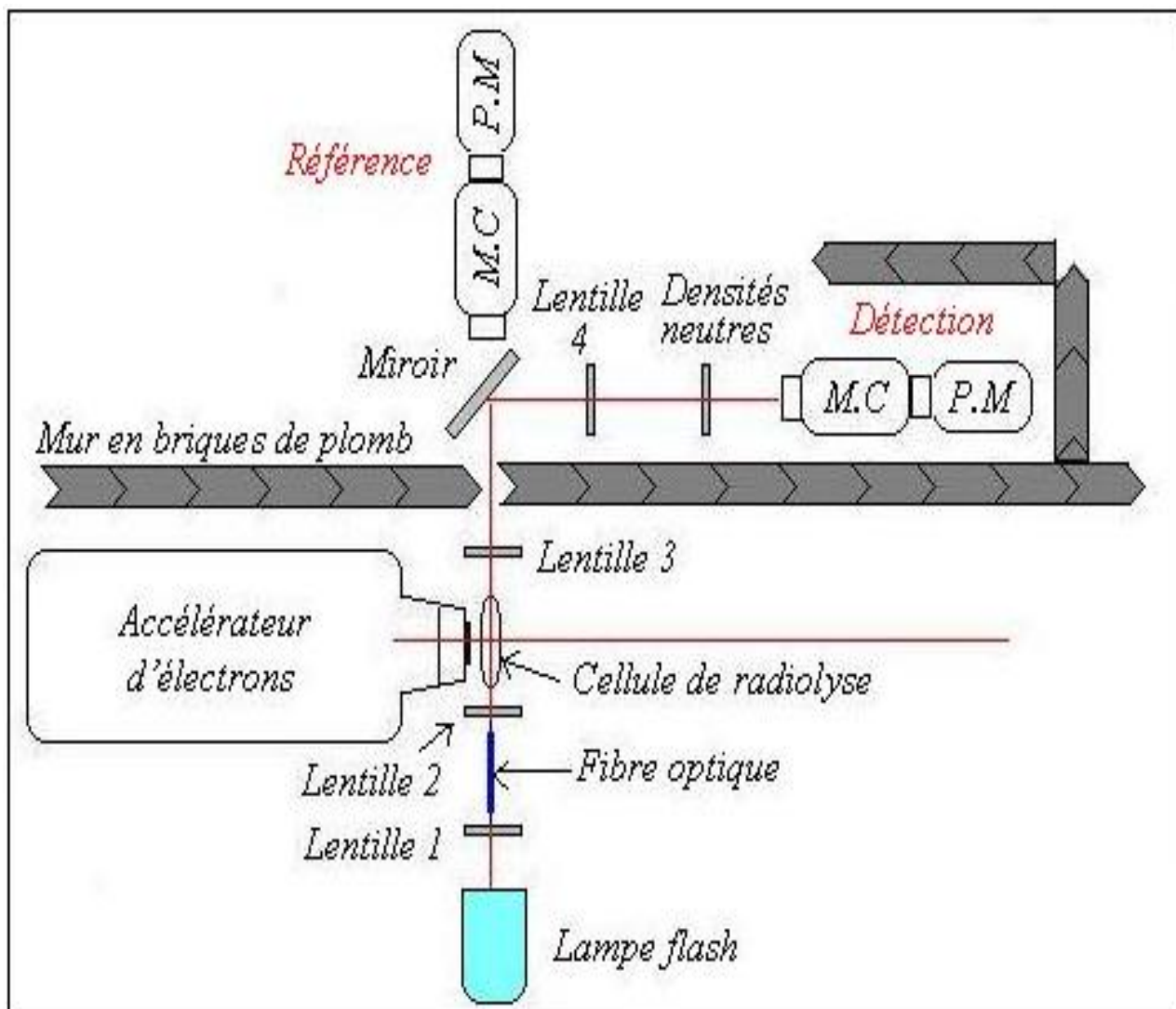
- Durée d'impulsion à mi-hauteur : 3 ns
- Energie maximale d'un électron : 500 keV
- Intensité du courant (maximum) : 7000 A
- Nombre d'électrons par impulsion :  $n = \frac{\tau \cdot i}{e} = 10^{14}$  électrons
- Energie totale du faisceau :  $E_e \cdot n_e = 8$  joules

### I.1. b) Détection spectrophotométrique associée au FEBETRON

Pour pouvoir suivre la production et l'évolution dans le temps des espèces générées, l'accélérateur est couplé à un système de détection spectrophotométrique rapide. La lumière d'analyse est fournie par une lampe au xénon de 75 W refroidie en permanence par une circulation d'eau froide. Il s'agit d'une lampe continue surtendue (synchronisée avec le déclenchement de l'impulsion) qui délivre un flash intense de lumière blanche dont la durée est de 100  $\mu$ s avec un niveau constant de lumière. Cette lampe est placée au premier foyer d'un miroir elliptique qui focalise la lumière au second foyer à l'entrée d'une fibre optique qui assure l'acheminement du faisceau d'analyse jusqu'à une autre lentille dont la fonction est de focaliser la lumière au centre de la cellule sur l'axe central du faisceau d'électrons. Après la cellule le faisceau lumineux est repris par des lentilles pour être ensuite focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur qui sélectionne la longueur d'onde ( $\lambda$ ) à laquelle on



souhaite faire la mesure. Avant l'entrée dans le monochromateur, il est possible d'interposer d'une part des filtres de densité optique neutre (filtres gris) afin d'ajuster l'intensité de la lumière et d'autre part des filtres colorés pour éliminer les longueurs d'onde harmoniques de celle que l'on désire sélectionner ( $\lambda/2$ ). En effet ces longueurs d'onde sont diffractées (à l'ordre 2) par le monochromateur suivant le même parcours que la longueur d'onde  $\lambda$  et se trouvent ainsi mélangées avec elle.



**Figure 9.** Schéma du montage optique utilisé lors de la détection des espèces transitoires générées par l'impulsion d'électrons du Febetron

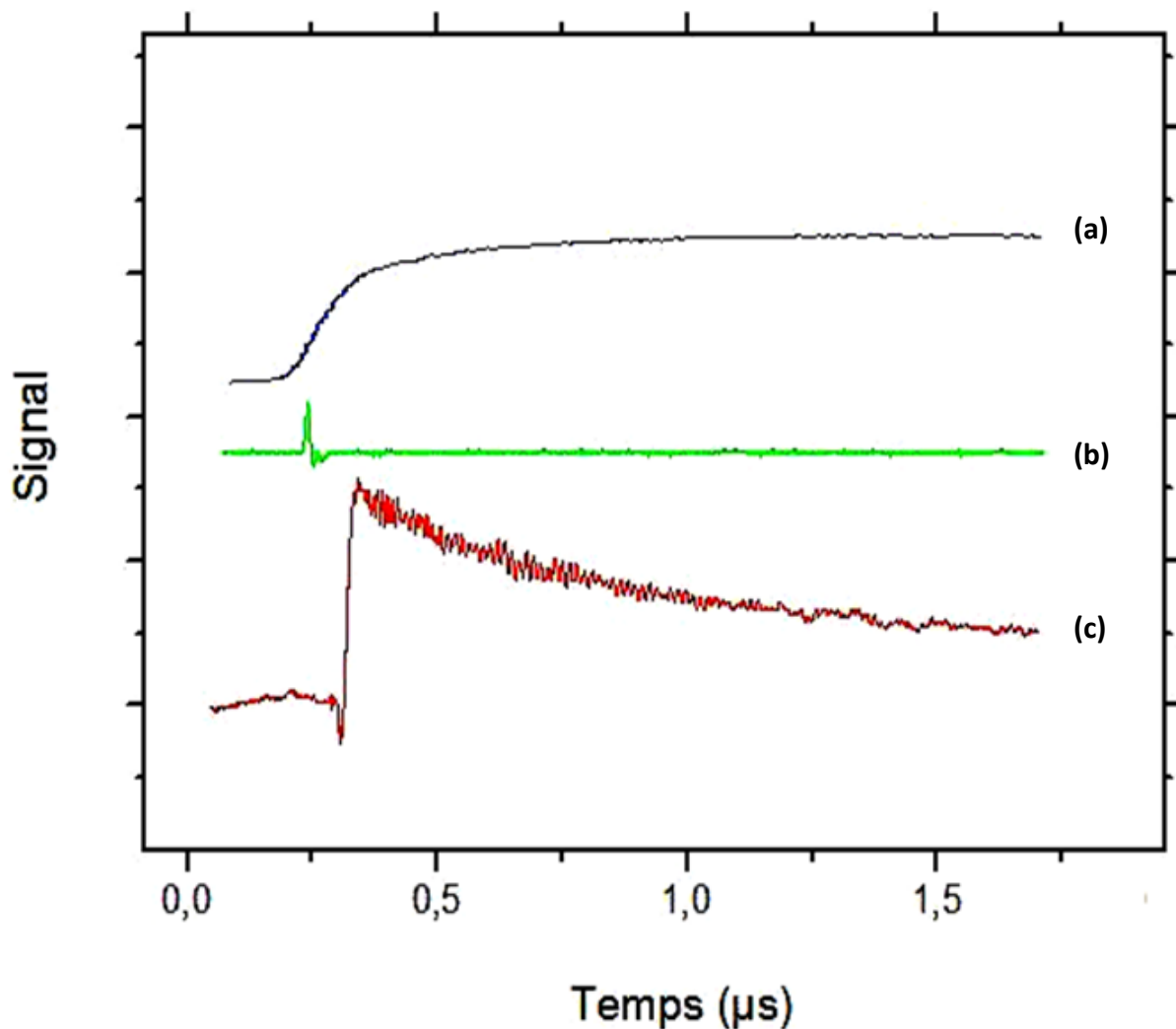
A la sortie du monochromateur, la lumière de longueur d'onde désirée, est envoyée sur la photocathode d'un photomultiplicateur qui transforme l'intensité lumineuse en un courant électrique qui lui est proportionnel. Enfin l'acquisition, la visualisation et le traitement du signal se font par un oscilloscope et un ordinateur (Figure 9).

*Les caractéristiques techniques de la détection optique sont :*

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

### **I.1. c) Synchronisation des signaux**

Pour pouvoir suivre l'évolution des espèces transitoires après leur création, il faut avoir une bonne synchronisation en temps entre l'impulsion des électrons fournis par le FEBETRON et la lumière d'analyse (lampe surtensionnée). Pour cela, on se place dans un intervalle de temps où le signal de la lampe est quasiment constant (forme un plateau) (Figure 10). Après avoir choisi ce domaine de temps par un trigger, on synchronise entre la surtension de la lampe, le lancement de l'impulsion et le déclenchement de l'acquisition par l'oscilloscope, en tenant compte d'un certain retard dû au transport du signal dans les câbles électriques (estimé à 5 ns par mètre). Après ce retard, on récupère le déclin qui sera converti par le logiciel SYSAPOS en densité optique.



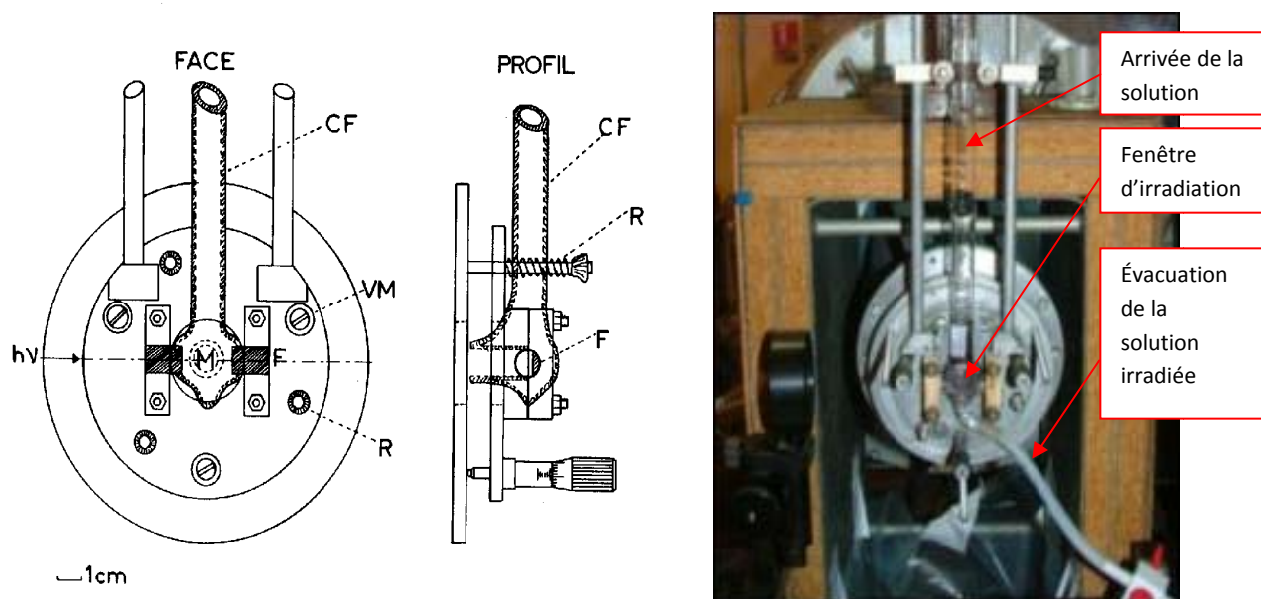
**Figure 10.** Synchronisation en temps entre des différents signaux

- a) Le signal de la lampe.
- b) Le trigger (déclenchement).
- c) Le déclin de l'électron.

La lumière d'analyse est fournie par une lampe xénon de 75 W refroidie en permanence par une circulation d'eau froide, cette lampe est utilisée lors des expériences de deux manières différentes suivant le domaine de temps dans lequel on fait la détection. Dans le domaine des temps supérieurs à 0,1 milliseconde, la lampe est utilisée de manière classique (lampe continue). Pour les temps inférieurs, la détection nécessite une forte intensité de lumière. Pour cela, la même lampe reçoit une surtension provenant d'une décharge de condensateurs. Cette surtension qui dure 1 ms, a pour effet d'intensifier l'émission de lumière par le xénon.

### I.1. d) Cellule d'irradiation

La cellule utilisée pour irradier les solvants avec le FEBETRON est conçue entièrement en quartz suprasil [28], (Figure 11) afin de pouvoir effectuer des mesures dans le domaine UV et de diminuer le plus possible les émissions de fluorescence. Pour pouvoir laisser passer les électrons de 600 keV délivrés par l'accélérateur qui possèdent un fort TEL et donc une faible pénétration, la cellule est munie d'une fenêtre d'entrée de 200  $\mu\text{m}$ .



**Figure 11.** Cellule d'irradiation montée sur son support métallique

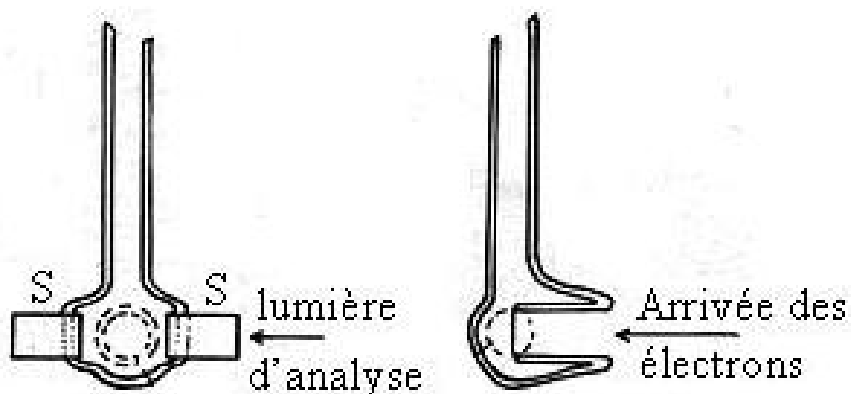
hv : fenêtre d'entrée de lumière d'analyse ;

VM : vis micrométrique ;

R : vis de fixation de la platine ;

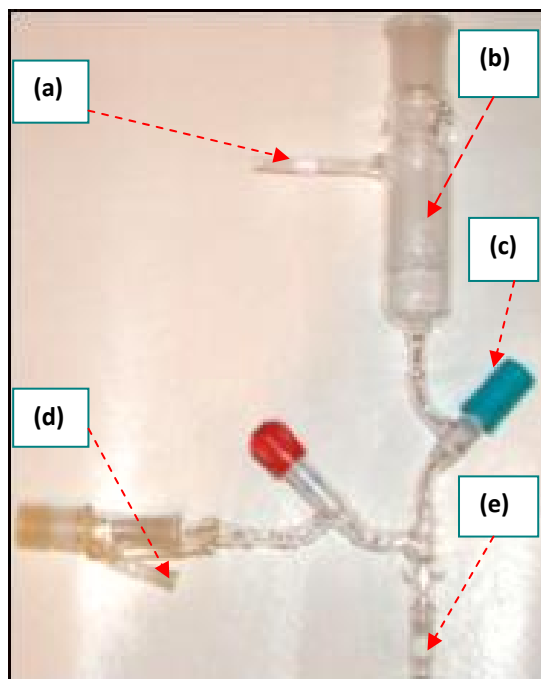
F : zone d'analyse.

L'analyse spectrophotométrique se fait perpendiculairement au faisceau d'électrons à travers deux faces optiques (Figure 12) qui servent aussi à maintenir la cellule sur un support métallique qui à son tour va se fixer sur la sortie de l'accélérateur d'électrons. Ce support est équipé de trois vis micrométriques qui permettent de bien positionner la cellule devant le faisceau d'analyse.



**Figure 12.** Dessin qui montre la cellule seule avec ses deux prolongements (S) qui constituent les deux faces optiques pour le passage du faisceau d'analyse.

La cellule est associée aussi à un dispositif permettant de renouveler la solution irradiée (Figure 13). Afin d'empêcher la capture par l'oxygène des électrons solvatés formés, elle est reliée à un système de dégazage qui assure une circulation d'azote. Avant de l'introduire dans la cellule d'irradiation, la solution est dégazée pendant 10 minutes.



**Figure 13.** Dispositif monté sur la cellule permettant de dégazer la solution avant irradiation.

- a) Sortie du gaz; b) Réservoir de solution où s'effectue le dégazage;
- c) Robinet pour faire couler la solution; d) Arrivée d'azote ;
- e) Vers la fenêtre d'irradiation

### I.1. e) Description des signaux obtenus sur l'accélérateur FEBETRON

Le signal est visualisé sur un oscilloscope numérique de bande passante analogique maximal de 500 MHz, qui montre l'évolution de la tension du courant délivré par le photomultiplicateur en fonction du temps. L'oscilloscope est relié à un ordinateur où l'exploitation des signaux se fait via un logiciel (SYSAPOS) développé spécialement à cet effet. Ce logiciel permet de transformer des signaux bruts (Figure 14), enregistrés sur l'oscilloscope, afin d'obtenir l'évolution avec le temps de la densité optique. Comme cette grandeur est directement proportionnelle à la concentration des espèces étudiées, on peut ainsi observer immédiatement l'absorption de l'espèce considérée en fonction du temps. En effet, cette absorbance est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$DO_{\lambda,t} = \varepsilon_{\lambda} \cdot l \cdot c_t \quad (\text{Eq. 1.2})$$

Avec :  $DO_{\lambda,t}$  : La densité optique (absorbance) de l'espèce étudiée à la longueur d'onde  $\lambda$  et au temps  $t$ .

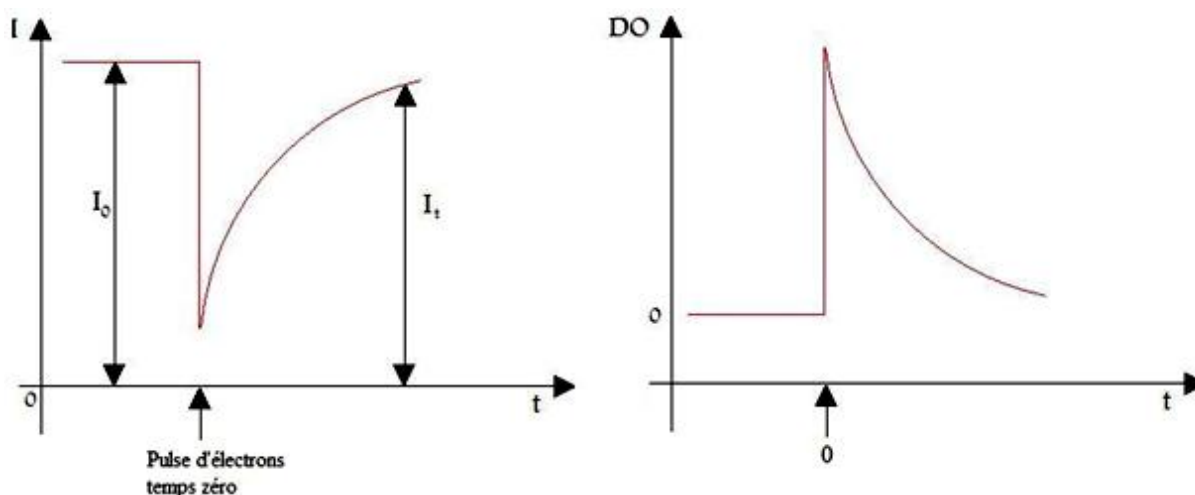
$\varepsilon_{\lambda}$  : Le coefficient d'extinction optique du composé à la longueur d'onde  $\lambda$ .

$l$  : Le parcours optique.

$c_t$  : La concentration du composé absorbant au temps  $t$ .

Pour obtenir la densité optique en fonction du temps on applique la loi d'absorption de la lumière dans un milieu. Ainsi la densité optique au temps  $t$  est définie en fonction de l'intensité de lumière  $I_{\lambda,0}$  qui, à la longueur d'onde  $\lambda$ , précède l'impulsion d'électrons et de l'intensité à l'instant  $t$   $I_{\lambda,t}$  à la même longueur d'onde :

$$DO_{\lambda,t} = \log \left( \frac{I_{\lambda,0}}{I_{\lambda,t}} \right) \quad (\text{Eq. 2.2})$$



**Figure 14.** Exemple du signal obtenu en radiolyse pulsée sur FEBETRON

A gauche : signal brut reçu sur l'oscilloscope

A droite : signal obtenu après transformation des signaux bruts par le logiciel SYSAPOS

A partir de l'évolution de la densité optique en fonction du temps, on peut effectuer des tests cinétiques de l'ordre 1 ou 2 et déterminer les constantes de vitesse de réaction. On peut aussi obtenir le spectre d'absorption transitoire des espèces irradiées à un temps donné en portant la densité optique à ce temps en fonction de la longueur d'onde.

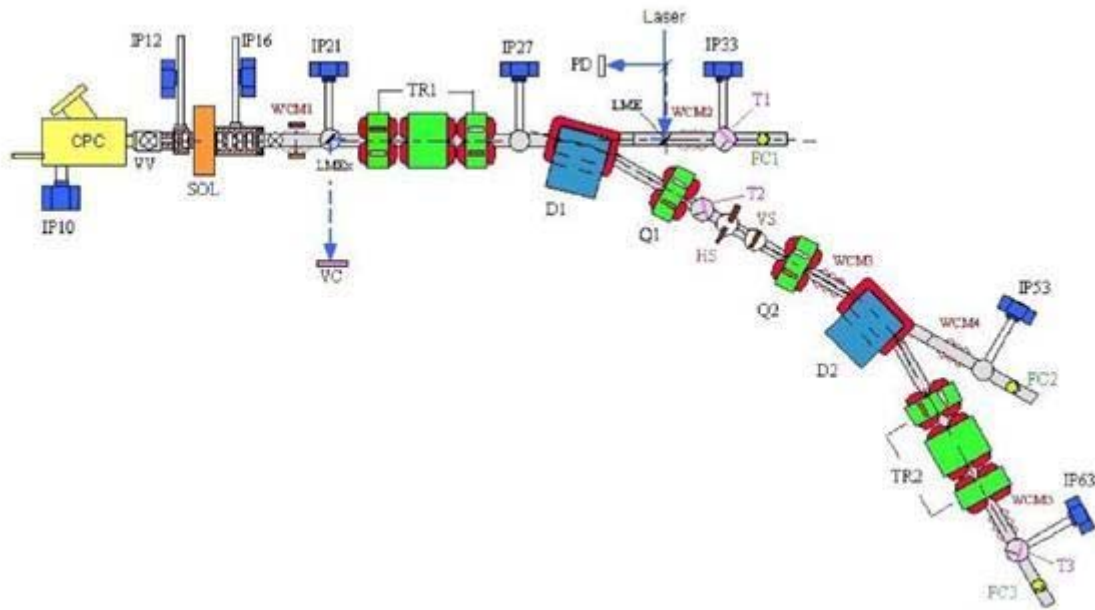
## 1.2. L'accélérateur ELYSE

### 1.2. a) Description

L'accélérateur ELYSE (Figure 15) récemment installé au Laboratoire de Chimie Physique LCP d'Orsay, délivre un faisceau d'électrons d'une énergie de **4 à 9 Mev** [29] photodéclenché par un laser femtoseconde.

Cet accélérateur donne une impulsion de quelques picosecondes [30] avec une fréquence de répétition supérieure ou égale à **10 Hz**. La durée de l'impulsion à mi-hauteur et de **5 picosecondes**, Les électrons sont produits par effet photoélectrique au moyen d'un laser titane-saphir d'une longueur d'onde **790 nm** triplée en **264 nm** et d'une largeur à mi-hauteur de **2 ps** avec une énergie de **70 micro joules** qui frappe perpendiculairement une

cathode en cuivre (Figure 16) recouverte d'un dépôt de tellure de césium  $\text{Cs}_2\text{Te}$ , un semi-conducteur qui possède un bon rendement quantique.



**Figure 15.** Schéma général de l'accélérateur ELYSE

Le semi-conducteur  $\text{Cs}_2\text{Te}$  s'oxyde rapidement à l'oxygène. C'est pourquoi il est préparé *in situ* par co-évaporation de Cs et de Te dans une chambre de préparation sous vide qui est directement connectée avec l'accélérateur.



**Figure 16.** Image de la photocathode avec le dépôt en tellure de césium  
Le diamètre de la surface du dépôt est de 2 cm.



Les électrons produits sont émis à l'intérieur d'une cavité (radio fréquence) RF [31] dans laquelle ils sont soumis à un champ haute fréquence de 3 GHz. L'émission des électrons est synchronisée avec une alternance positive du champ HF. Il s'ensuit que les électrons sont alors extraits et accélérés par ce champ. A la sortie de cette cavité accélératrice appelée canon, le faisceau d'électrons possède une énergie de 4 MeV.



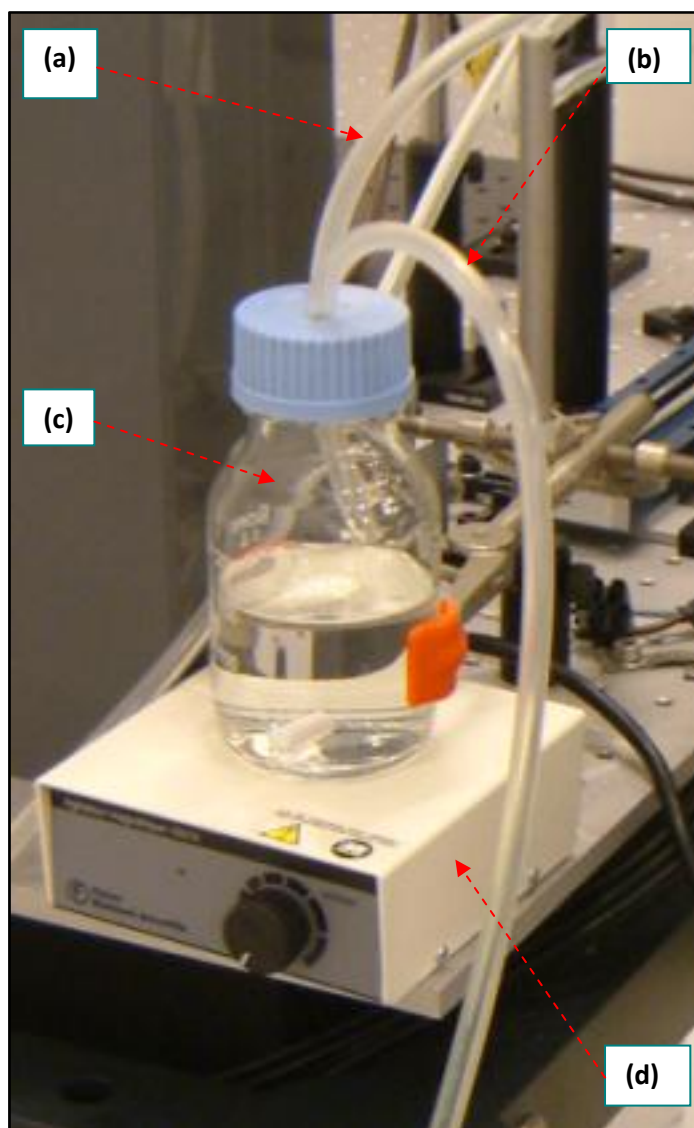
**Figure 17.** Solénoïde qui assure la focalisation du faisceau d'électrons vers la section RF accélératrice.

Le faisceau est alors repris par un solénoïde (Figure 17) destiné à le focaliser à l'intérieur d'une seconde cavité RF accélératrice dans laquelle on peut faire varier la puissance du champ HF ce qui permet de faire varier l'énergie des électrons à la sortie de cette seconde cavité accélératrice de 4 à 9 MeV. Le faisceau est ainsi transporté vers trois zones expérimentales. Pour des raisons de radioprotection l'accélérateur se trouve dans une salle entourée de béton. Toutes les manipulations se font à distance dans une salle de commande située à côté de la salle d'accélérateur. Une caméra vidéo orientée vers la cellule d'irradiation filme en permanence l'échantillon. On peut ainsi surveiller sur moniteur vidéo, la position du faisceau d'électrons détectable grâce à la lumière Cerenkov émise par les électrons qui traversent l'échantillon.

## I.2. b) Dispositif d'acquisition

L'expérience sur l'accélérateur ELYSE se déroule de la manière suivante :

Un flacon contenant le solvant étudié est placé sur un agitateur magnétique dans la salle de l'accélérateur. Le bouchon du flacon possède deux trous, afin de laisser passer les tuyaux du solvant dans la cellule d'analyse. La circulation du solvant permet d'éviter de travailler sur une solution déjà irradiée (Figure 18).

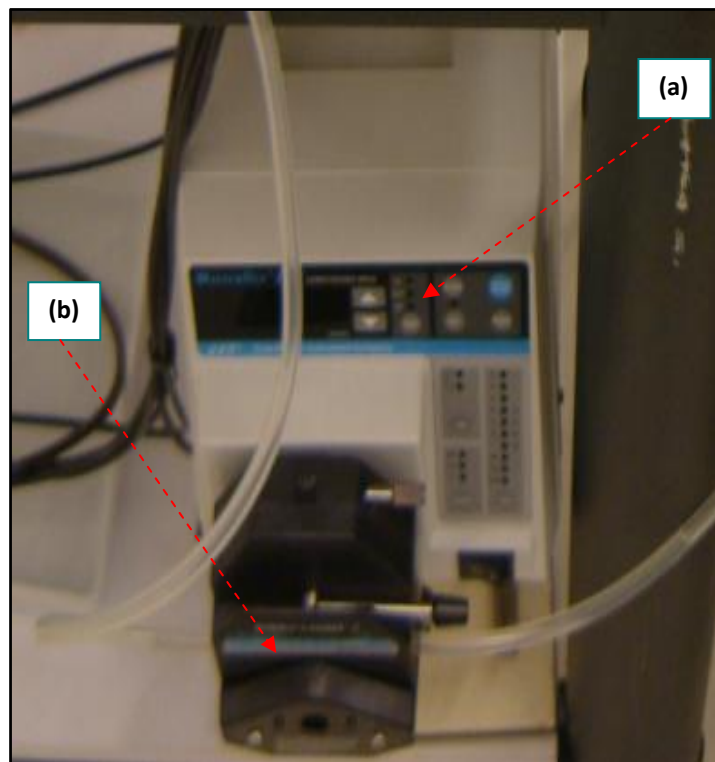


**Figure 18.** Dispositif permettant de pomper la solution vers  
La cellule d'irradiation

- a) Tuyau permettant de pomper le solvant ;
- b) Tuyau d'évacuation ;
- c) Solvant à analyser ;
- d) Agitateur magnétique .

Afin de faire circuler notre solution sans qu'elle soit contaminée par des impuretés lors de son passage dans le circuit, une pompe spéciale a été mise en place pour assurer cette tâche.

Cette pompe permet de faire circuler le produit sans que la solution sorte des tuyaux, une partie du tuyau est introduite dans un emplacement bien précis ou un système de galets tourne et écrase le tuyau en même temps et comme ça il fait pousser le solvant dans le même sens (Figure 19)



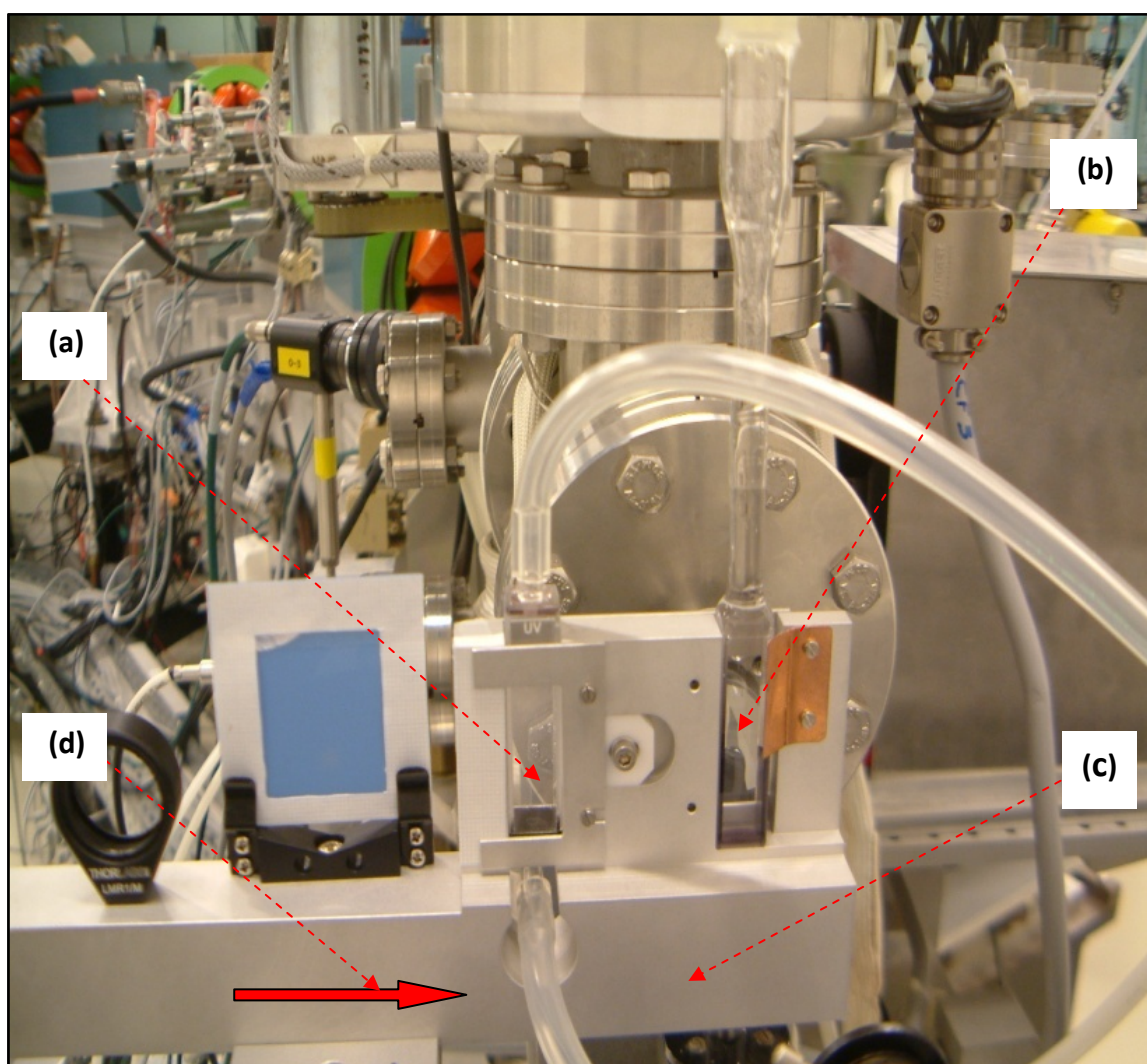
**Figure 19.** Pompe pour faire circuler la solution

- a) Touches de commande ;
- b) Emplacement du tuyau.

La pompe peut être contrôlée soit manuellement en intervenant directement sur les touches de commande qui se trouvent sur la face avant de la pompe ou pendant les manipulations lorsque la salle de l'accélérateur est fermée via une interface informatique ( programme de commande ), qui permet non seulement de la faire fonctionner mais aussi contrôler plusieurs paramètres comme le débit , le sens de circulation, la durée de pompage...

➤ **Salle de l'accélérateur ou de « manipulations »**

Après son passage dans la pompe, le solvant est conduit vers la cellule d'irradiation, qui est positionnée à sortie des électrons. Cette cellule est placée sur un chariot mobile. Celui-ci se déplace perpendiculairement aux électrons sortants à l'aide un moteur commandé par ordinateur depuis la salle de commande. Un tel déplacement permet de passer de la cellule de référence (utilisée pour les calibrations) à la cellule d'irradiation et vis-versa (Figure 20).



**Figure 20.** Montage permettant de déplacer les cellules d'irradiation

et de référence : (a) cellule d'irradiation

(b) cellule de référence

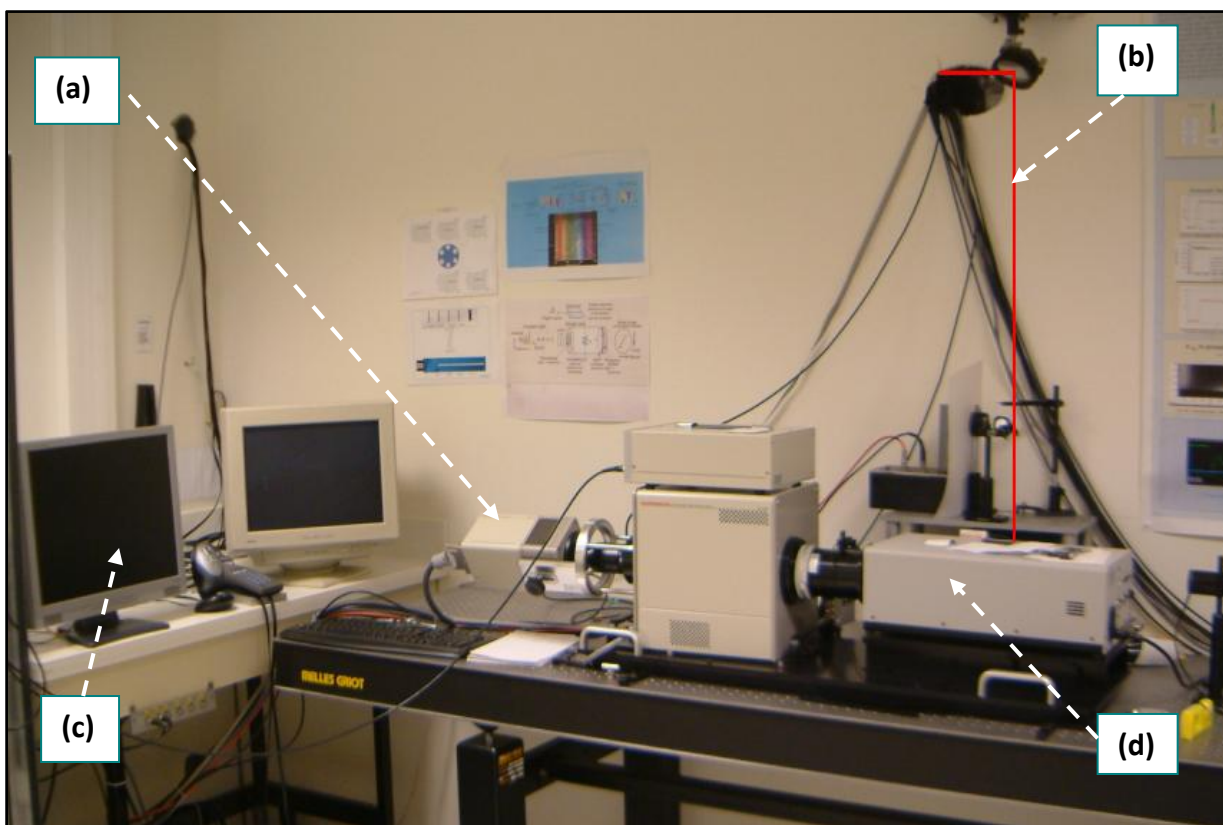
(c) chariot mobile

(d) sens du déplacement du chariot



➤ **Salle de commande**

Après avoir placé les cellules, la salle de l'accélérateur est fermée par mesure de sécurité. Elle peut toutefois être ouverte pendant les expériences. La lumière d'analyse, pouvant être émise par une lampe flash ou une diode laser, passe à travers des miroirs puis traverse un trou dans le mur blindé qui sépare les deux salles pour arriver sur le système de détection : spectrophotomètre et streak-camera (Figure 21), commandés par ordinateur. L'acquisition et le traitement respectifs des images de la streak-camera se fait grâce aux logiciels **HPDTA** conçu par la firme HAMAMATSU et **IgorPro**.

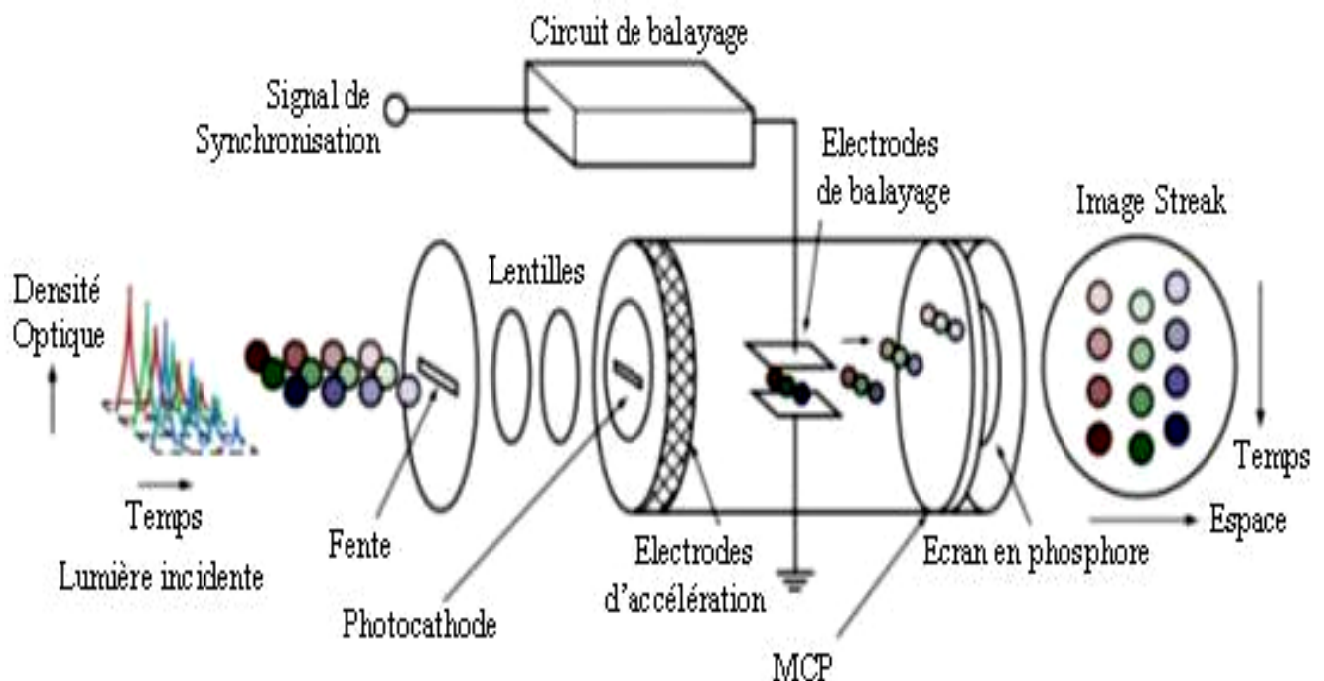


**Figure 21.** Dispositifs d'acquisition et de traitement des images dans la salle de commande.

- (a) Streak-Camera
- (b) Passage de la lumière d'analyse
- (c) Ecran d'acquisition
- (d) Spectromètre

### I.2. c) Camera à balayage de fente (Streak-Camera)

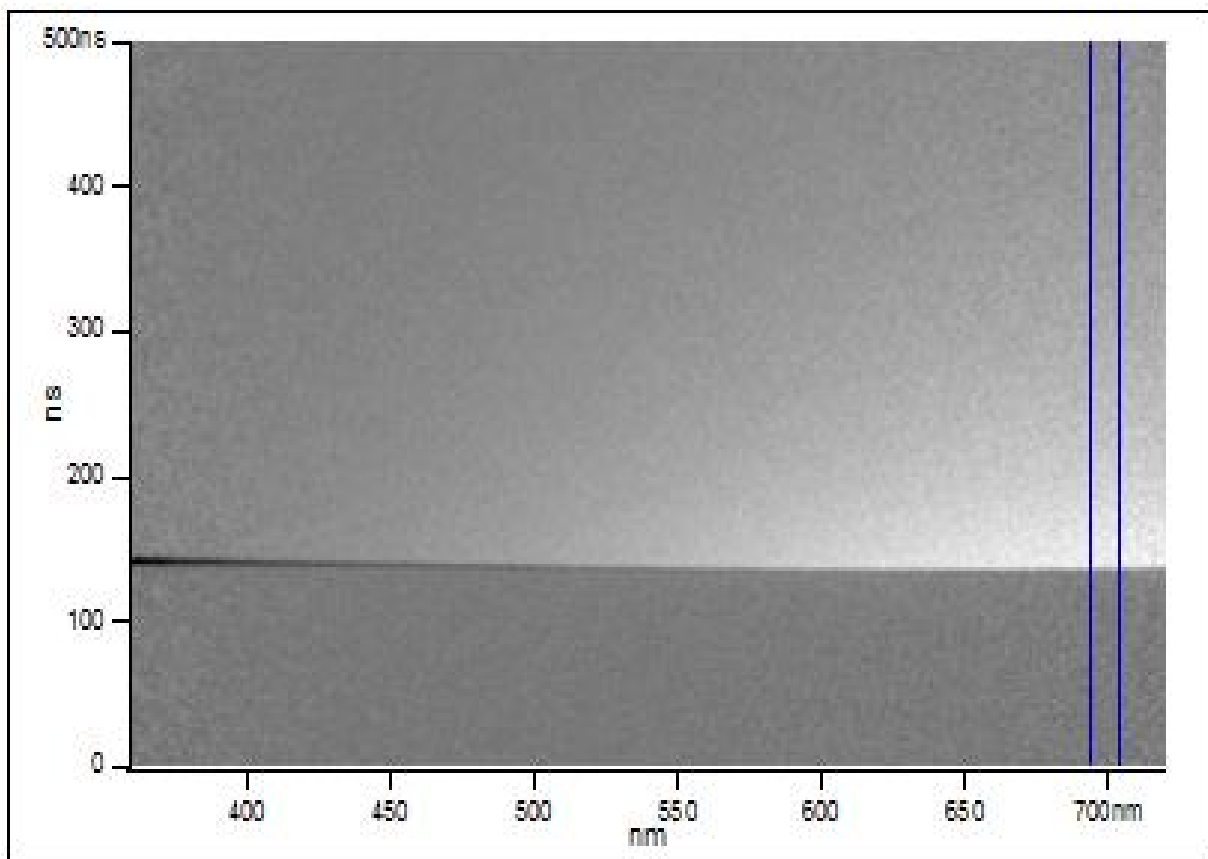
La streak-caméra ou camera à balayage de fente est un dispositif pour mesurer les phénomènes de lumière ultra-rapides, permettant de visualiser l'évolution de l'intensité d'un signal lumineux dans le temps. Elle est principalement composée d'un tube à photocathode (Figure 22). Les photons du signal qu'on veut mesurer sont convertis en un nombre d'électrons ou photo-électrons proportionnel à l'intensité de la lumière. Ces photo-électrons sont ensuite accélérés par un champ électrique. Pendant leur parcours, ils sont aussi soumis à un champ électrique vertical défecteur du à la haute tension appliquée sur des électrodes de balayage. Pendant ce balayage à très grande vitesse les photo-électrons sont donc défléchis dans la direction verticale. Ils traversent une plaque à micro-canaux MCP (Micro Channel Plate) qui sert à multiplier le nombre d'électrons incidents par environ un facteur de  $10^4$  afin d'amplifier l'intensité [32]. Le faisceau ainsi amplifié vient enfin frapper un écran de phosphore, provoquant l'apparition d'une tache lumineuse à l'endroit où les photo-électrons ont été dirigés.



**Figure 22.** Principe de fonctionnement d'une camera à balayage de fente

### I.2. d) Description des signaux obtenus sur l'accélérateur ELYSE au moyen de la streak-camera

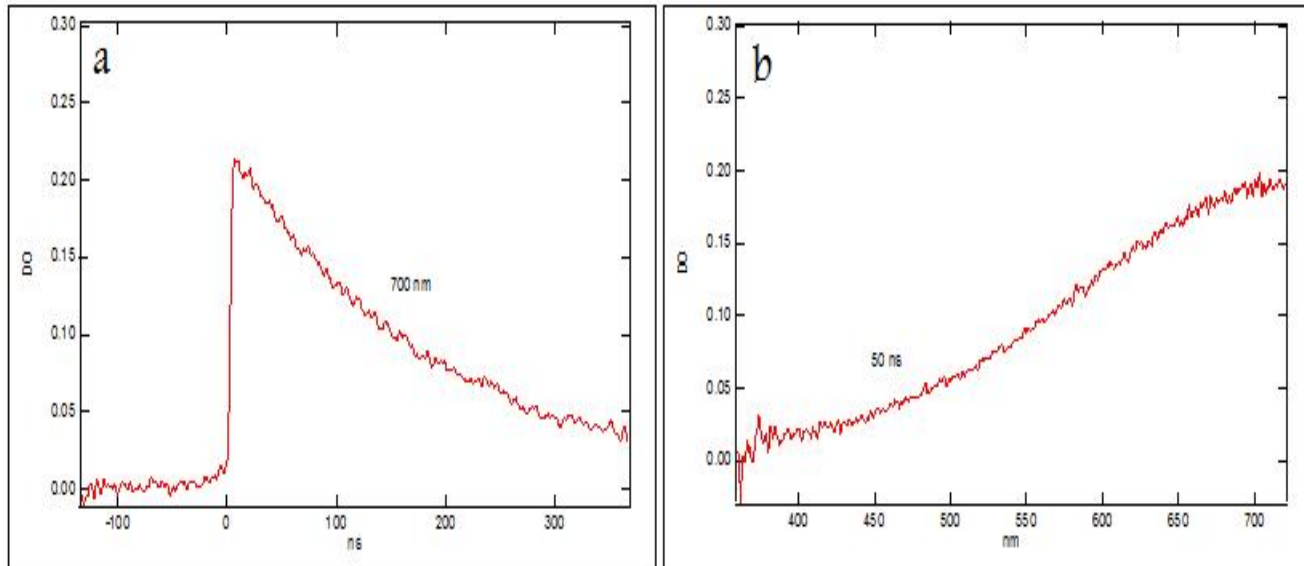
Verticalement, sur l'écran de phosphore, l'événement optique qui arrive en premier est placé en première position c'est-à-dire en bas de l'écran. Du fait du balayage vertical, les suivants qui se produisent plus tard, viennent s'inscrire au-dessus les uns des autres dans un ordre croissant en temps. En d'autres termes, la direction verticale sur l'écran de phosphore constitue l'axe de temps. De plus, la luminosité de l'image (Figure 23) sur l'écran de phosphore est proportionnelle à l'intensité des impulsions optiques. La position dans la direction horizontale sur l'écran correspond à la position horizontale de la lumière incidente. Cette image sur l'écran en phosphore est lue par une camera CCD qui donne des images de 1344 par 1024 pixels.



**Figure 23.** Image finale obtenue par la streak-caméra installée sur une des aires expérimentales d'ELYSE lors de la radiolyse de l'eau

Pour mesurer un spectre d'absorption on commence par enregistrer le spectre d'émission de la lampe d'analyse seul (S), puis celui de la lampe lorsque l'on envoie des pulses d'électrons sur l'échantillon (A). On obtient ainsi deux images S et A qui sont en fait chacune la moyenne de 200 images acquises sur 200 pulses. On obtient ensuite une troisième image (DO) suivant la formule de la loi de Beer-Lambert en faisant  $DO = \log(S/A)$ . Une image de type DO est montrée dans la figure ci-dessous (Figure 23) : l'axe horizontal (1344 points) représente les longueurs d'onde et l'axe vertical (1024 points) celui des temps. Chaque pixel de l'image possède la valeur de la densité optique au temps et à la longueur d'onde qui lui correspond. Deux types de signaux, représentant la variation respective de la densité optique en fonction du temps et de la de la longueur d'onde, peuvent être obtenus. Le premier signal représente l'évolution temporelle de l'absorbance pour une longueur d'onde, le second représente le spectre pour un temps donné.

En prenant par exemple un profil (zone bleue sur la Figure 23) de l'image streak on peut ainsi obtenir les spectres de formation de  $Ni^+$  ou le déclin de l'électron comme le montre la figure ci-dessus (Figure 24)



**Figure 24.** Exemples de signaux obtenus après traitement de profils de l'image de la streak-camera de la Figure 23.

a) Déclin de l'électron solvaté à 700 nm dans  $NiSO_4$

b) Spectre d'absorption de l'électron solvaté pris à temps  $t = 50$  ns



# Chapitre 3

RESULTATS

ET

DISCUSSION

### Chapitre 3 :

Après avoir rappelé dans le premier chapitre les phénomènes primaires se produisant après le passage d'un rayonnement ionisant dans la matière, notamment dans notre cas les liquides (eau, alcools) et dans le deuxième les moyens techniques permettant d'accéder à ces phénomènes, nous allons dans ce chapitre présenter les résultats obtenus grâce à ces installations rapides.

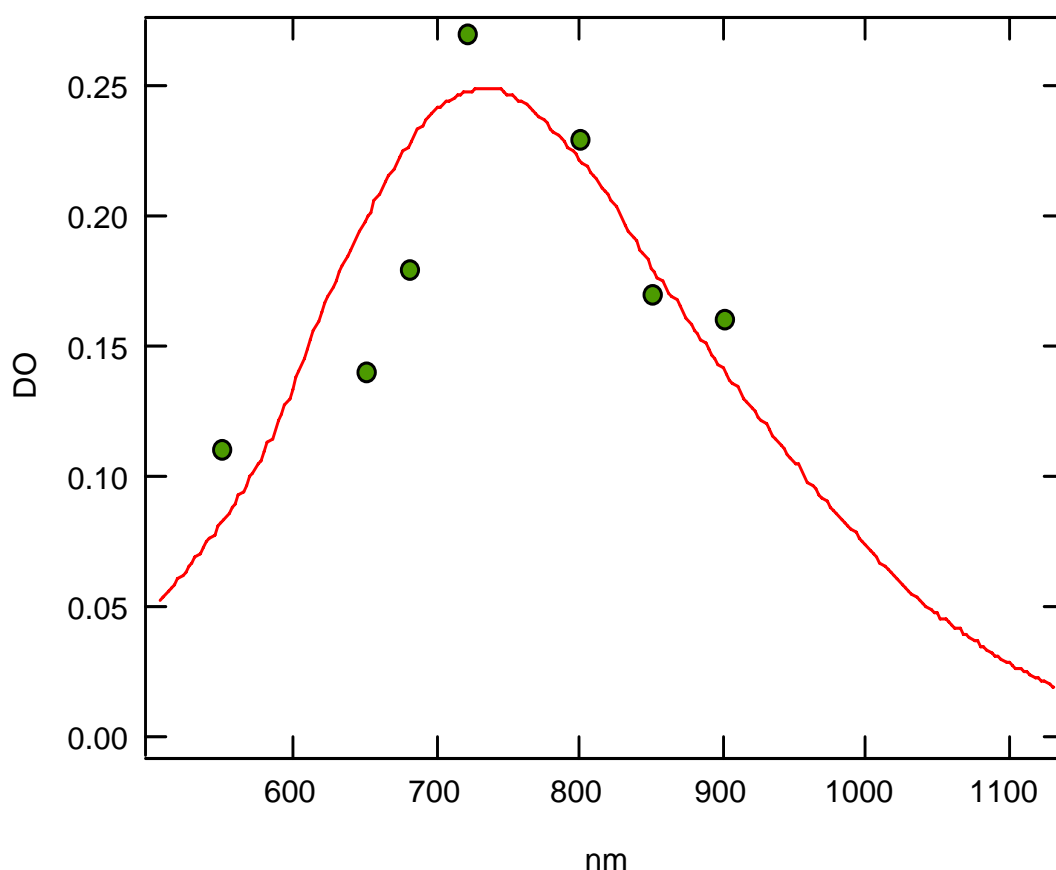
Notre but étant d'apporter une contribution dans la connaissance de l'électron solvaté produit par radiolyse de l'éthanol, les expériences consistent à étudier son spectre temporel en fin d'impulsion et d'en déduire son rendement radiolytique.

Afin de se mettre dans les meilleures conditions expérimentales, nous effectuerons au préalable une dosimétrie par radiolyse de l'eau.

## I. RADIOLYSE DE L'EAU

### I.1. Spectre d'absorption de l'électron

Le spectre d'absorption de l'électron solvaté dans l'eau a été obtenu par radiolyse pulsée, en utilisant l'accélérateur FEBETRON décrit dans le chapitre précédent. Nous avons utilisé une eau de  $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ , dégazée par une circulation d'azote pendant 10 min afin d'éliminer l'oxygène. Avec un accélérateur de type FEBETRON, la reproductibilité de la dose d'un tir à l'autre n'est pas excellente. Or pour obtenir un spectre d'absorption, longueur d'onde par longueur d'onde, il est nécessaire que les enregistrements à chaque longueur d'onde soient effectués avec la même dose. Aussi pour chaque longueur d'onde nous enregistrons l'évolution de la densité optique pour quatre tirs que nous moyennons ensuite. Le spectre de l'électron solvaté à 10 ns ainsi obtenu est représenté sur la Figure 25.



**Figure 25.** Spectre de l'électron solvaté dans l'eau obtenu en fin d'impulsion ( $t = 10 \text{ ns}$ ).

## I.2. Dosimétrie dans l'eau

Comme l'électron solvaté dans l'eau possède un spectre dans le domaine 500-900 nm, son absorbance peut être utilisée comme moyen de dosimétrie. En effet, la densité optique  $DO_{\max}$ , mesurée en fin d'impulsion à la longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 700$  nm, est proportionnelle à la concentration en électrons solvatés selon la loi de Beer-Lambert, le facteur de proportionnalité étant le coefficient d'extinction optique  $\varepsilon_{e\text{-hyd}}$ . Cette concentration peut être en outre reliée au rendement radiolytique de l'électron solvaté  $G_{e^-}$ . Ainsi, la dose délivrée peut être calculée par :

$$D_{H_2O} = \frac{DO_{500nm,10ns}}{\varepsilon_{500nm}} \times \frac{1}{G_{e_{sol}^-;10ns}} \times \frac{1}{\rho(H_2O)} \quad (\text{Eq. 1.3})$$

Avec

$\rho(H_2O)$  : La masse volumique de l'eau 1 kg/l.

$G_{e_{sol}^-;10ns}$  : 3 molécules/100 eV, ce qui fait  $3,1 \times 10^{-7}$  mol/J (rendement de l' $e_{\text{hyd}}$  à 10 ns).

$\varepsilon_{500nm}$  : Le coefficient d'extinction optique de l'eau à 500 nm.  $\varepsilon_{e_s^-,500nm} = 5,66 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

$DO_{500nm,10ns}$  : La densité optique maximale à 500 nm.

On trouve donc :

$$D_{H_2O} = 142,48 \text{ Gy}$$

L'incertitude sur  $D_{H_2O}$  peut être calculée par :

$$\Delta D_{H_2O} = \frac{\Delta(DO)}{DO} = \frac{1}{DO} \times \frac{DO_{\max} - DO_{\min}}{2\sqrt{n}} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

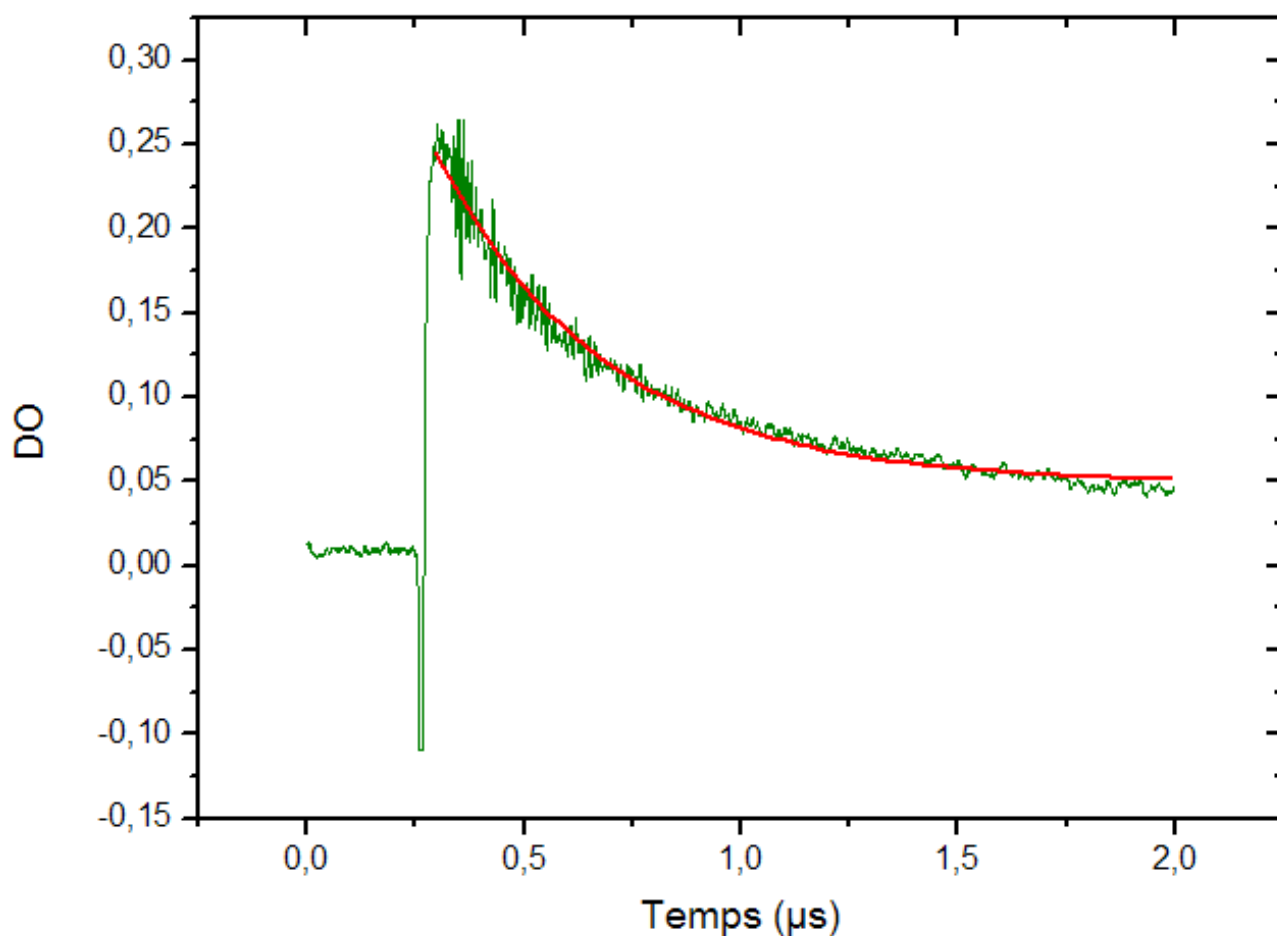
$n$  étant le nombre de tirs ( $n=5$ ).

On aura donc :

$$\Delta D_{H_2O} = 0,19$$

Ce qui donne finalement :

$$D_{H_2O} = 142,48 \pm 0,19 \text{ Gy}$$



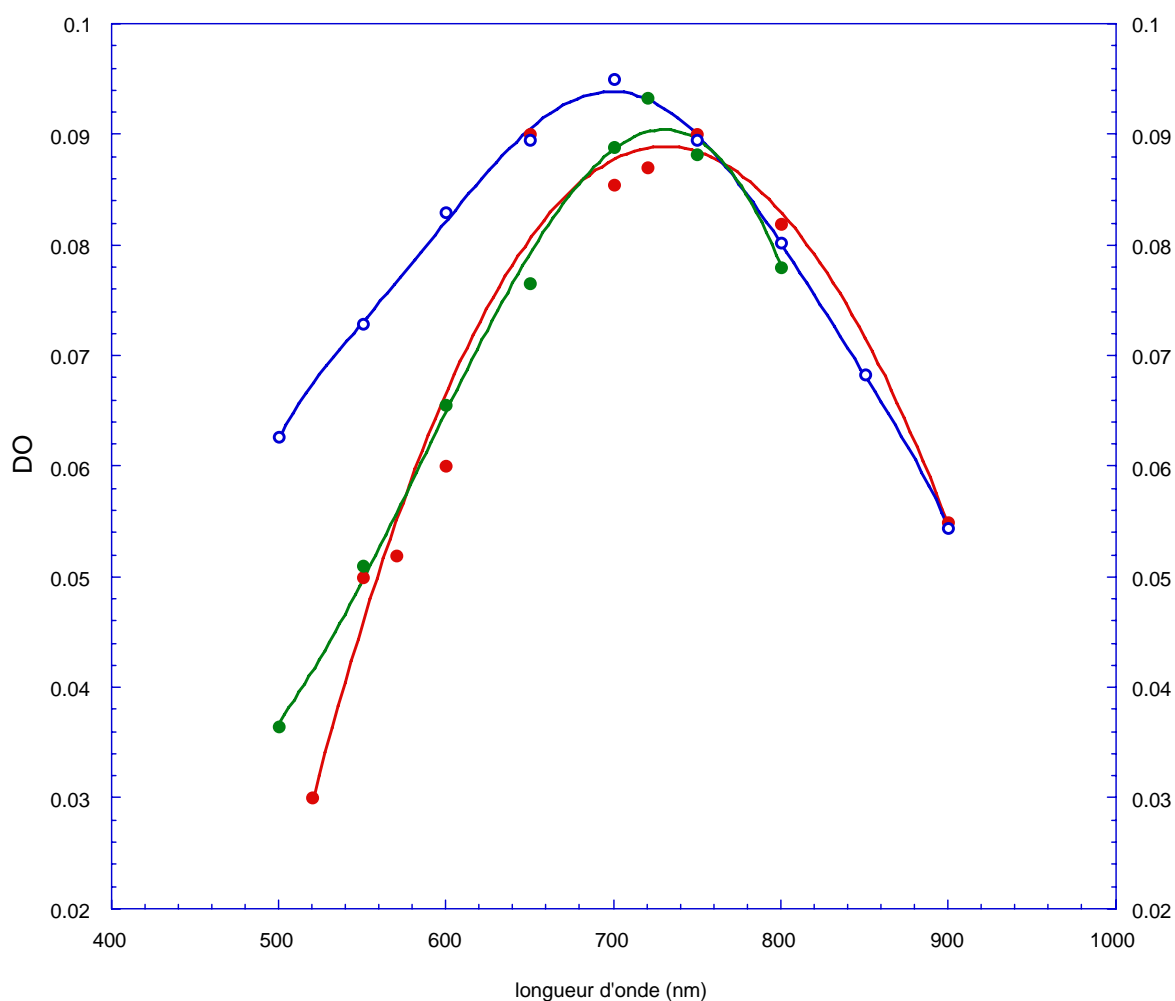
**Figure 26.** Déclin de l'électron solvate dans l'eau à 500 nm

Le déclin de l'électron sur la Figure 26 donne la valeur expérimentale de l'absorbance maximale suivante :  $DO_{\max} = 0,25$  qu'on peut estimer, correspondre à un temps de l'ordre de 10 ns.

## II. RADIOLYSE DE L'ETHANOL

### II .1. Spectre d'absorption

Nous avons obtenu par radiolyse pulsée à l'échelle de la nanoseconde le spectre de l'éthanol par mesure à chaque longueur d'onde du déclin de l'électron solvaté, et en prenant la densité optique maximale. Les points obtenus sont le résultat d'une moyenne de cinq signaux pour la même longueur d'onde (Figure 26).



**Figure 26.** Spectre de l'électron solvaté dans l'éthanol en fin d'impulsion d'électrons soit 10 ns.

- rouge : le spectre que nous avons obtenu ;
- bleu celui obtenu par Sauer, Arai, et Dorfman en 1965 [33] ;
- vert : celui obtenu par Kenney-Wallace et Jonah en 1982 [34].

La Figure 26 montre le spectre que nous avons obtenu en le comparant avec deux autres spectres de l'électron solvaté dans l'éthanol tirés de la littérature. On constate que le spectre que nous avons obtenu s'accorde davantage avec celui publié par **Kenney-Wallace** en 1982 que celui mesuré pour la première fois par **M. C. Sauer et al.** en 1965.

## II .2. Dosimétrie dans l'éthanol

L'effet primaire des rayonnements ionisants tels que les rayons X,  $\gamma$  ou les faisceaux d'électrons accélérés, réside essentiellement en une interaction de ce rayonnement avec les électrons des atomes qui constituent la matière irradiée. De ce fait, cet effet est proportionnel à la densité électronique du milieu. C'est pourquoi, connaissant la dose déposée dans l'eau, on peut calculer celle qui sera déposée dans un autre solvant dans les mêmes conditions d'irradiation en se basant uniquement sur la variation de la densité électronique. Pour obtenir la dose déposée dans l'éthanol, il suffit d'effectuer une conversion entre la dose calculée dans l'eau et celle recherchée dans l'éthanol en appliquant la formule ci-dessous qui tient compte de la densité électronique relative :

$$D_{éth} = D_{H_2O} \times \frac{N_{(e^-,éth)}}{N_{(e^-,H_2O)}} \times \frac{n_{éth}}{n_{H_2O}} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

$N_{(e^-,éth)}$ ,  $N_{(e^-,H_2O)}$  : Correspondent respectivement au nombre total d'électrons par molécule d'éthanol et d'eau.

$n_{éth}$ ,  $n_{H_2O}$  : Correspond aux nombres de molécules d'eau ou d'éthanol par unité de masse de solvant.

On obtient donc :

$$D_{éth} = 142,5 \times \frac{26}{10} \times \frac{18}{46}$$

Ce qui donne :  $D_{éth} = 144,99 \pm 0.16 \text{ Gy}$

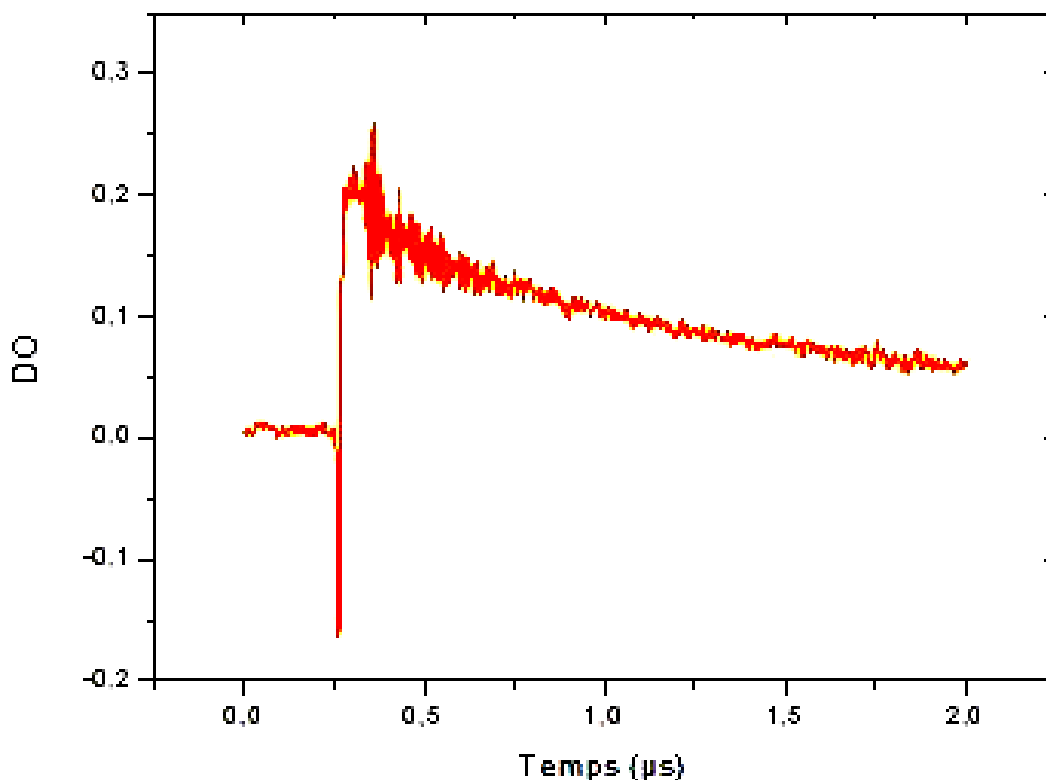


Figure 27. Décroissance de l'électron solvaté dans l'éthanol à 700 nm.

Nous constatons d'après ce déclin que la durée de vie de l'électron solvaté dans l'éthanol est de plusieurs microsecondes (une dizaine).

### II .3. Réaction de l'électron avec le biphenyle

Afin de calculer le rendement de l'électron solvaté dans l'éthanol, nous utilisons un capteur d'électrons, le biphenyle de formule  $C_{10}H_{12}$ , noté  $Ph_2$ , dont l'anion  $Ph_2^-$  formé par la réaction d'attachement électronique possède un spectre bien connu et étalonné [35]. Celui-ci (Figure 28) présente un maximum à 410 nm avec un coefficient d'extinction molaire de  $21000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  et un second maximum à 640 nm avec un coefficient d'extinction molaire de  $6000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Nous cherchons donc à observer la réaction R 1.3 de l'électron solvaté formé par radiolyse pulsée avec le biphenyle :





Comme dans toute méthode de capture, nous cherchons à intercepter les électrons solvatés par le biphényle pour mesurer ensuite la quantité de  $\text{Ph}_2^-$  formée, qui est directement reliée à celle des électrons solvatés selon la réaction R 1.3. Plusieurs concentrations de biphényle ont été préparées dans l'éthanol, en partant de la plus faible concentration  $4 \times 10^{-4}$  M jusqu'à 0.5 M afin de capturer le maximum d'électrons formés dans l'éthanol. Cependant la solubilité du biphényle dans l'éthanol nous a limités à 0.2 M. La formation du  $\text{Ph}_2^-$  a été enregistrée au maximum d'absorption à  $\lambda = 410$  nm.

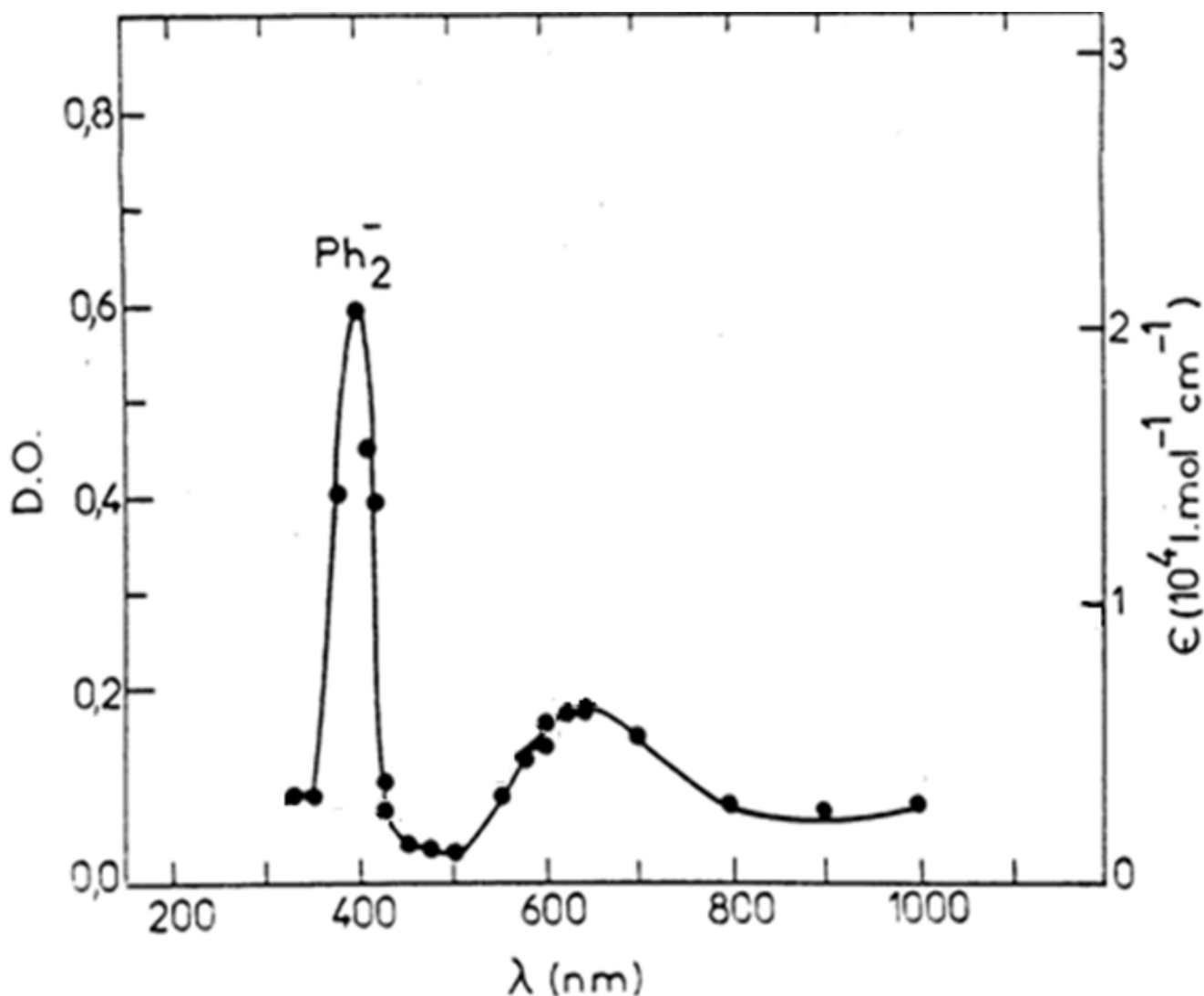
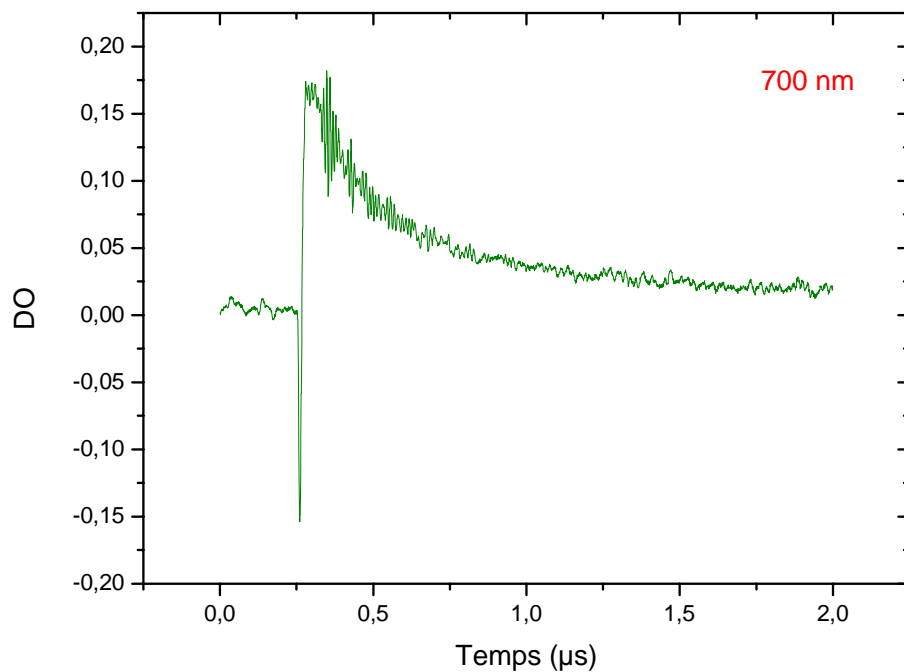
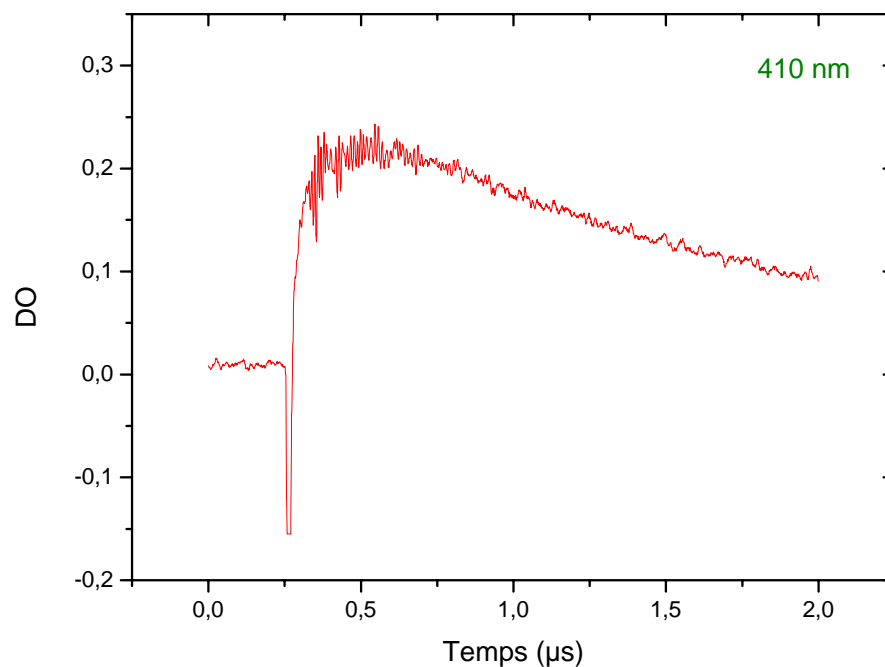


Figure 28. spectre d'absorption transitoire d'une solution de biphényle ( $1,6 \times 10^{-4}$  M) dans  $\text{N}_2\text{H}_4$

a)



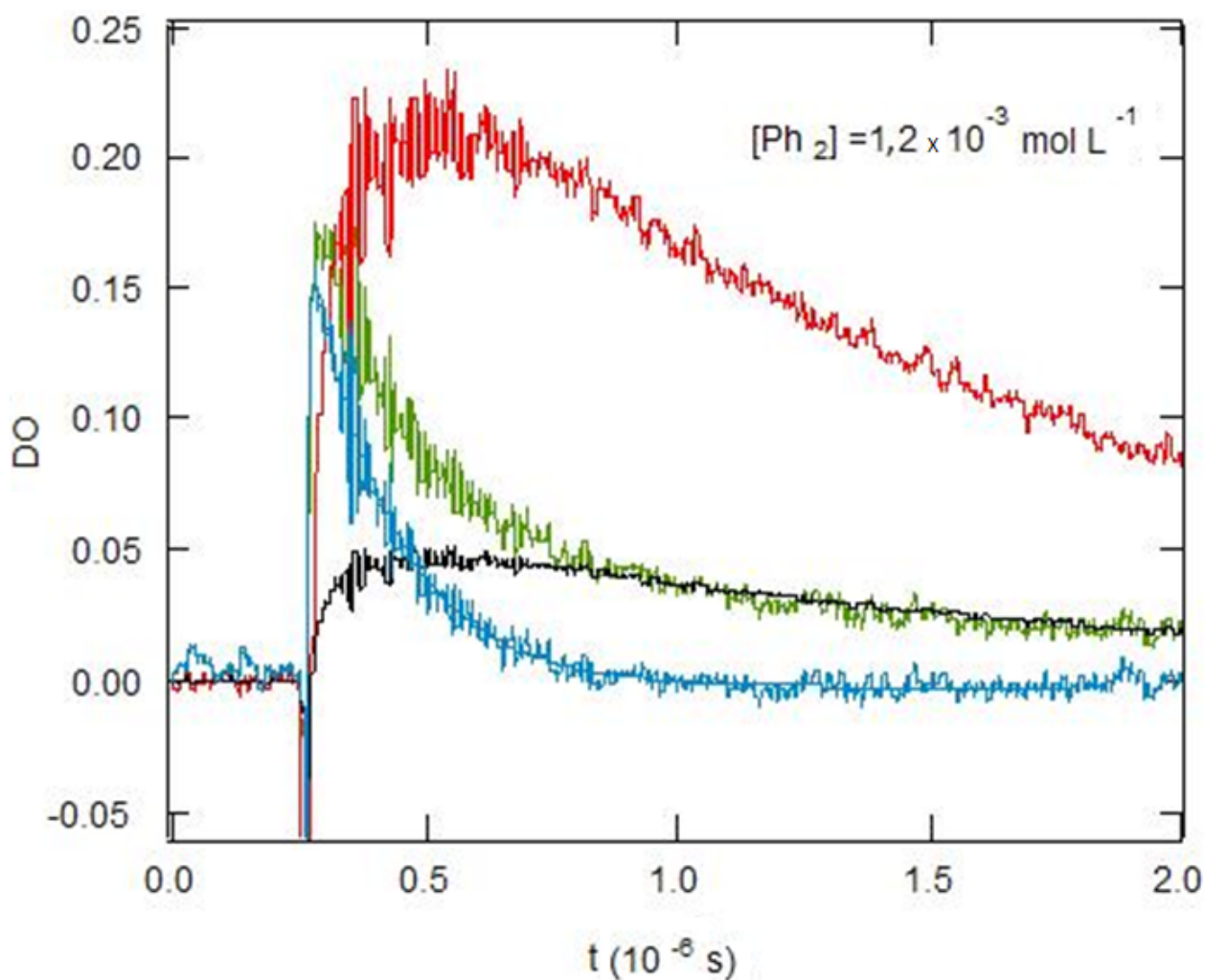
b)



**Figure 29.** a) Déclin de l'électron à 700 nm ;

b) Formation du biphenyle à 410 nm.

Pour le déclin de l'électron nous avons fait des mesures à 700 nm qui est le maximum d'absorbance de l'électron solvaté dans l'éthanol (Figure 29). Toutefois à cette longueur d'onde la formation du pic du biphényle donne aussi une absorption dont il faudra tenir compte lors des traitements cinétiques. Les cinétiques à diverses concentrations de biphényle dans l'éthanol ont été enregistrées à 700 nm (Figure 30).



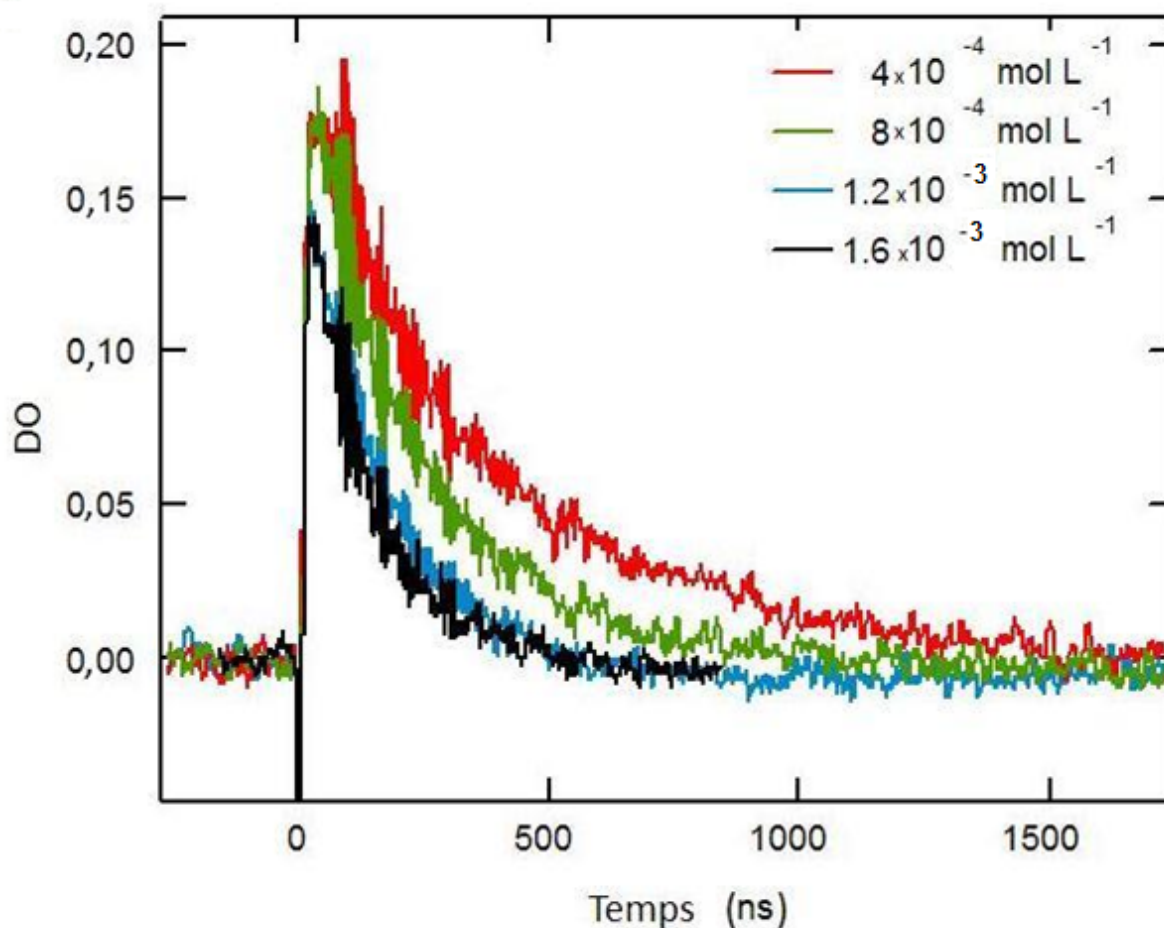
**Figure 30.** Signal de l'électron (bleu) à 700 nm obtenu en soustrayant du signal brut (vert) celui de  $Ph_2^-$  reconstruit à 700 nm (noir) à partir de celui de  $Ph_2^-$  à 410 nm (rouge).

Le  $Ph_2^-$  se forme à 410 nm, mais on remarque qu'il n'est pas stable puisqu'il décroît juste après formation (Figure 29 b). Le signal obtenu à 700 nm est un mélange entre le déclin de l'électron solvaté pur et la formation du biphényle à cette longueur d'onde.

La densité optique mesurée n'est donc pas proportionnelle ni à la concentration en électron solvaté ni à celle en  $Ph_2^-$ , ce qui ne permet pas de l'utiliser pour effectuer des traitements cinétiques à 700 nm.

Nous avons donc cherché à soustraire du signal à 700 nm, la composante due au  $Ph_2^-$  pour obtenir celui de l'électron seul. Pour cela nous avons transformé le signal à 410 nm qui est dû à l'anion  $Ph_2^-$  seul avec un coefficient d'extinction de  $17800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  en celui qui présente un coefficient de  $4000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  à 700 nm. Pour cela nous avons considéré que le coefficient d'extinction est indépendant de la nature du solvant. Il s'agit juste d'une simple transformation dans le rapport des coefficients d'extinction. Dans la Figure 30, à partir du signal à 410 nm (courbe rouge), on obtient celui à 700 nm (courbe noire) que l'on retranche ensuite du signal brut (vert) obtenu aussi à 700 nm. On obtient finalement le signal (courbe bleue) qui est la contribution de l'électron seul à 700 nm. Nous avons donc maintenant l'évolution de la concentration en électron par l'intermédiaire de celle de la densité optique que nous pouvons utiliser pour des tests cinétiques.

La Figure 31 montre les déclins de l'électron solvaté dans l'éthanol pour différentes concentrations de biphényle. Ils ont été obtenus par la méthode de soustraction de la composante du biphényle que nous venons de décrire.



**Figure 31.** Déclin de l'électron solvaté dans l'éthanol à 700 nm pour différentes concentrations en biphényle

### II .3. a) Détermination de la constante de vitesse de réaction $e_{solv}^-$ avec le biphényle

Dans la réaction (R 1.3)



Le biphényle  $Ph_2$  est toujours en excès, si bien que l'on peut considérer que sa concentration reste pratiquement constante pendant la réaction. Dans ces conditions, la réaction R1.3 doit donc obéir à une loi cinétique de pseudo-premier ordre.

On a :

$$\frac{d[e_s^-]}{dt} = -k \times [Ph_2] \times [e] \quad (\text{Eq. 4.3})$$

En fait, c'est le produit constant  $k \times [Ph_2]$ , noté  $k_{obs}$ , qui est observé. C'est la constante de vitesse qui est déduite directement des courbes de densité optique. En le remplaçant dans l'équation 4.3 on obtient :

$$\frac{d[e_s^-]}{dt} = -k_{obs} \times [e] \quad (\text{Eq. 5.3})$$

$k_{obs}$  est la vitesse de réaction observée :

$$k_{obs} = k \times [Ph_2] \quad (\text{Eq. 6.3})$$

$k$  est la vitesse de réaction réelle

Donc pour déterminer la vitesse de réaction  $k$ , nous avons fait varier la concentration du biphényle

L'intégration de l'équation 5.3 donne :

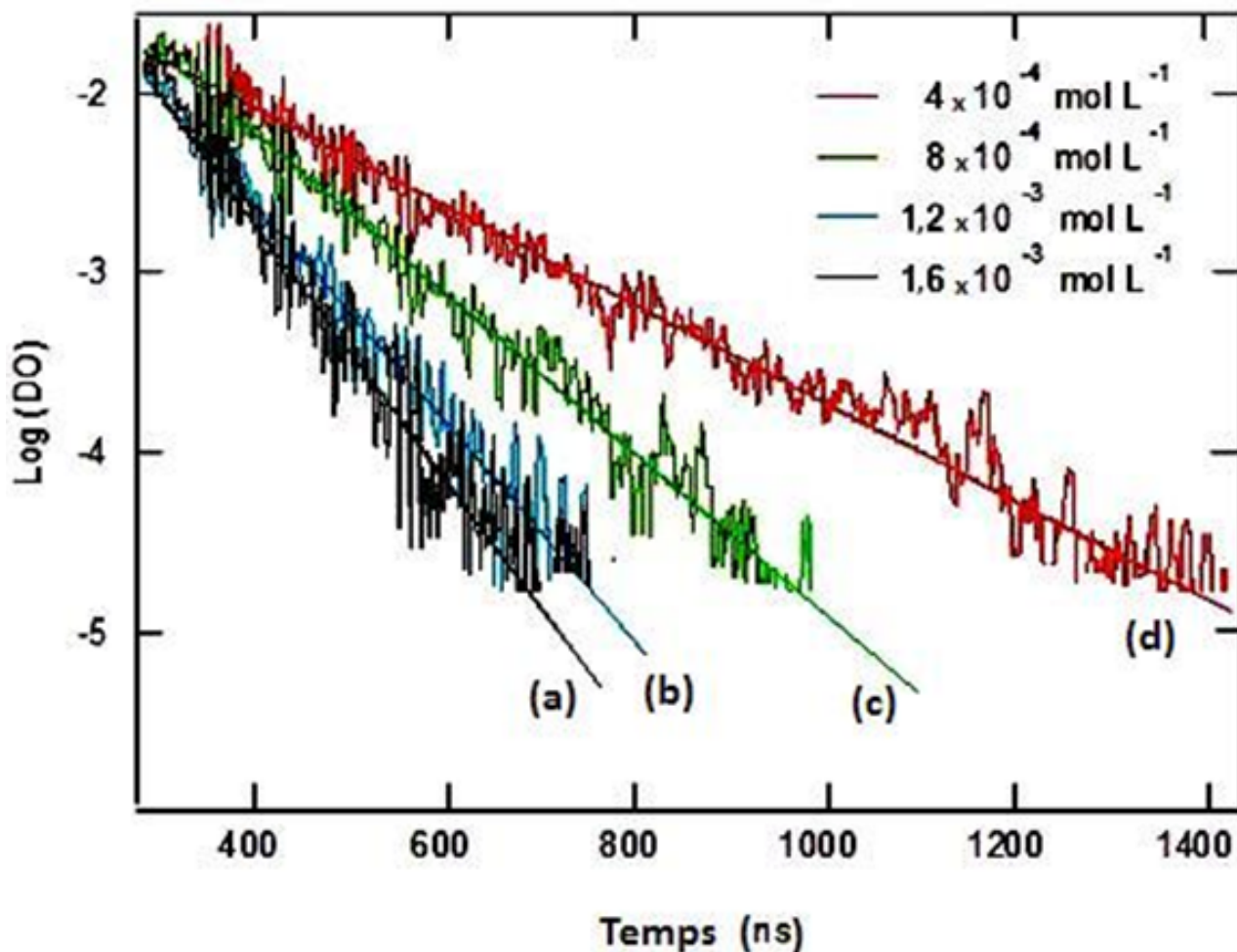
$$\int \frac{d[e_s^-]}{[e]} = -\int k_{obs} \cdot dt \quad (\text{Eq. 7.3})$$

D'où

$$\log[e_s^-] - \log[e_0] = -k_{obs} \times t \quad (\text{Eq. 8.3})$$

La variation du Log ( $DO_t$ ) en fonction du temps, est une droite qui a pour pente  $k_{obs}$ . Ainsi, après avoir tracé Log ( $DO_t$ ) en fonction du temps pour plusieurs concentrations (Figure 32), nous avons déterminé la constante de vitesse  $k_{obs}$  correspondant à chacune de ces concentrations. Le tracé de  $k_{obs}$  en fonction de la concentration en  $Ph_2^-$ , devrait donner une droite de pente égale à  $k$ , constante de vitesse réelle de la réaction.

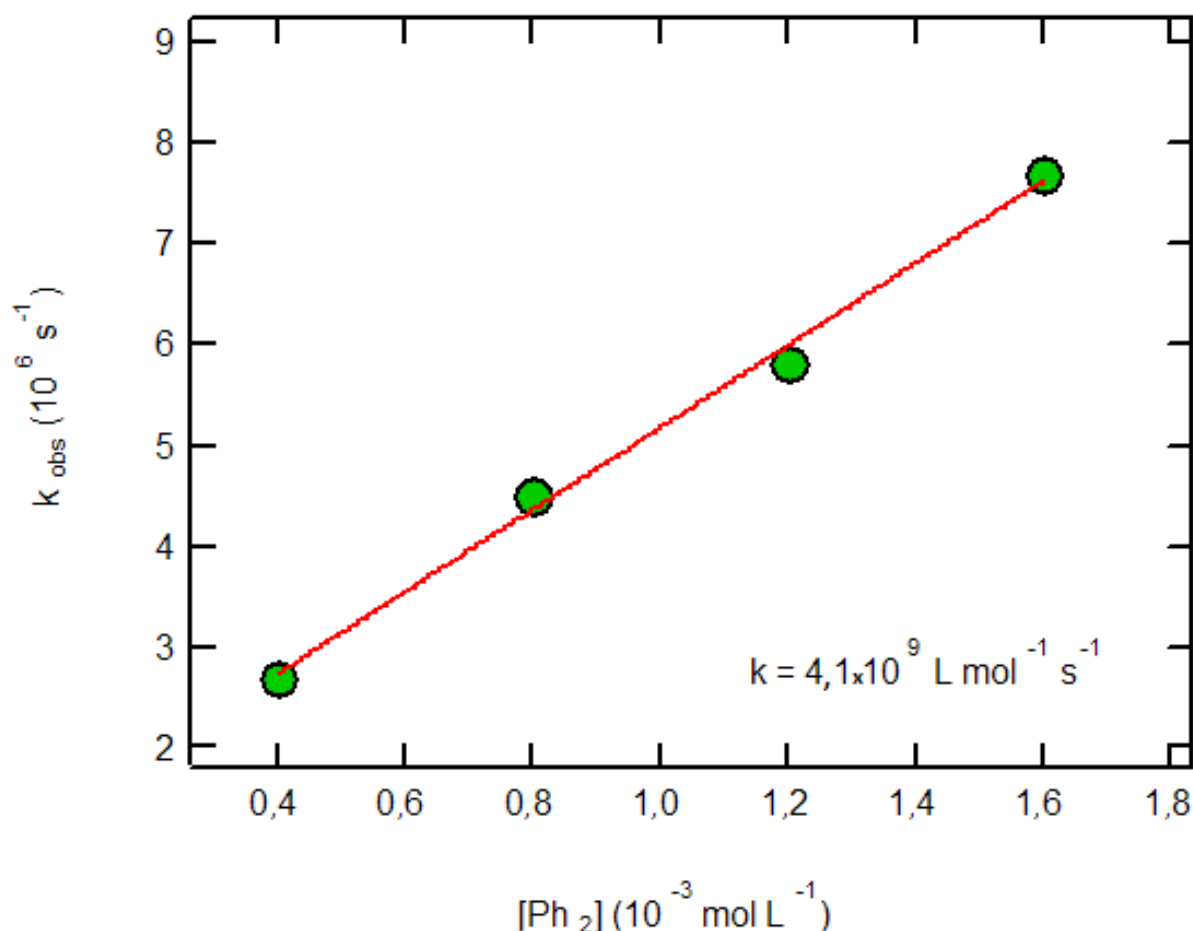
Sur la Figure 32, nous constatons qu'en portant le logarithme de  $DO_t$  en fonction du temps, on obtient bien des droites dont la pente ( $k_{obs}$ ) augmente avec la concentration de capteur. Cette cinétique obéit bien à une loi de pseudo-premier ordre.



**Figure 32.** Tests cinétiques de pseudo-premier ordre pour les quatre concentrations en biphényle suivantes exprimées en mol L<sup>-1</sup> :

- a)  $1,6 \times 10^{-3}$  ; b)  $1,2 \times 10^{-3}$   
 c)  $8 \times 10^{-4}$  ; d)  $4 \times 10^{-4}$ .

Sur la Figure 32, nous avons porté les valeurs des constantes de vitesse observées ( $k_{obs}$ ) pour diverses concentrations en biphényle, déduites des courbes de la Figure 33. Cette variation est bien linéaire, conformément à l'équation 6.3. La pente de la droite obtenue correspond à la vitesse de réaction recherchée,  $k$ .



**Figure 33.** Valeur de  $k_{\text{obs}}$  en fonction de la concentration en biphenyle

La constante de vitesse obtenue est  $k = 4,1 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Les valeurs précédemment déterminées furent d'abord une estimation donnée par Irwan A. Taub et *al.* (1964) [36]:  $k > 2 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Une valeur plus précise est citée par G. Beck et J. K. Thomas. (1972)[37],  $k = 4.3 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , valeur calculée par M. Anbar et P. Neta en 1965.

La valeur de cette constante est plus faible que celle observée généralement pour les électrons solvatés dans différents solvants où elle est toujours supérieure à  $10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Cette faible valeur est aussi observée pour un autre alcool simple : le méthanol ( $k = 1.3 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) et dans une moindre mesure pour l'eau ( $k = 7 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). On sait que la vitesse d'une réaction chimique dépend d'une part de la diffusion entre les espèces et d'autre part de l'efficacité de leur réaction lors de la rencontre. Les réactions les plus rapides sont celles qui dépendent uniquement de la diffusion (réaction ayant lieu à chaque rencontre). Dans l'eau, le méthanol et l'éthanol, on peut penser que la réaction n'est peut être pas totalement limitée par la diffusion.



### II .3. b) Calcul du coefficient de diffusion et de la mobilité

L'équation de Smoluchowski décrit la constante de vitesse limitée par la diffusion suivant :

$$k_s = 4\pi \times R_s \times (\delta_{e_{solv}} + \delta_{Ph_2}) \times \frac{N_a}{10^3} \quad (\text{Eq. 11.3})$$

où  $\delta$  représente le coefficient de diffusion pour chacun des réactants,  $R_s$  est somme des rayons [38] du biphényle et de l'électron hydraté dans l'éthanol ( $R_s \approx 5 \text{ \AA}$ ) et  $N_a$  le nombre d'Avogadro.

L'équation de Nernst-Einstein quant à elle définit la mobilité :

$$\mu_{e_{solv}} = (\delta_{e_{solv}} + \delta_{Ph_2}) \times \frac{e}{kT} \approx \delta_{e_{solv}} \times \frac{e}{kT} \quad (\text{Eq. 12.3})$$

Où : T est la température absolue

e est la charge de l'électron

k est la constante de Boltzmann

Dans le mécanisme de la réaction de l'électron solvaté avec le biphényle, la mobilité de l'électron est beaucoup plus grande que celle de  $Ph_2$  qui de ce fait peut être négligée.

A partir des deux relations précédentes, on peut écrire la mobilité de l'électron solvaté dans l'éthanol (les solvants polaires en général) de la façon suivante [38] :

$$\mu_{e_{solv}} = \frac{k_s}{4\pi \cdot R_s} \cdot \frac{e \cdot 10^3}{N_a \cdot kT} \quad (\text{Eq. 13.3})$$

On aura donc T = 298 K.

Compte tenu de la constante de vitesse que nous avons déterminée, nous pouvons calculer la mobilité de l'électron solvaté dans l'éthanol, sachant que si la réaction n'est pas limitée par la diffusion nous obtenons une limite inférieure de la valeur réelle :

$$\mu_{e_{solv}} = 4,22 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

D'où le coefficient de diffusion :

$$D_e = \frac{\mu_e \cdot kT}{e} \quad (\text{Eq. 14.3})$$

dont la valeur est supérieure à :

$$D_e = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ SI}$$

Il a été suggéré [38] que la faible mobilité de  $e^-_{solv}$  dans l'eau, l'éthanol et le méthanol traduit un mécanisme de transport de l'électron dans lequel celui-ci se déplace avec sa coquille de solvation (forte interaction de l'électron avec le solvant) contrairement aux liquides dans lesquels la mobilité est élevée où l'électron, peu lié au solvant, se déplacerait comme un électron quasi libre.

En effet, à partir des données de mobilité, dans toutes une variété de liquides, il apparaît que plus le  $\lambda_{max}$  du spectre de  $e^-_{solv}$  est déplacé vers le domaine UV, plus la mobilité a tendance à décroître traduisant un, piégeage de plus en plus efficace de  $e^-_{solv}$ .

La mobilité de l'électron dans l'éthanol a été mesurée par conductivité à une valeur de  $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  c'est-à-dire presque 2 fois plus faible que celle que l'on déduit de la constante de vitesse de la réaction avec le  $\text{Ph}_2$ . Toutefois ces mesures sont effectuées avec des temps de réponse des systèmes de détections de l'ordre de plusieurs centaines de nanosecondes. Ce qui pourrait entraîner une sous-estimation des valeurs de mobilité.

## II .4. Détermination du rendement en électron solvate

### II .4. a) Calcul général du rendement

Le rendement d'une espèce est donné par la formule suivante :

$$G = \frac{[C]}{D} \quad (\text{Eq. 15.3})$$

Où C : est la concentration de l'espèce étudiée.

D : la dose déposée dans le milieu.

Puisque tous les électrons formés dans l'éthanol sont captés par le biphenyle, on aura alors :

$$G_{e^-, \text{éth}} = \frac{[Ph_2^-]}{D_{\text{éth}}} \quad (\text{Eq. 16.3})$$

La concentration de l'anion du biphenyle est donnée par :

$$[Ph_2^-] = \frac{DO_{410nm, Ph_2^-}}{\varepsilon_{410nm, Ph_2^-} \cdot l} \quad (\text{Eq. 17.3})$$

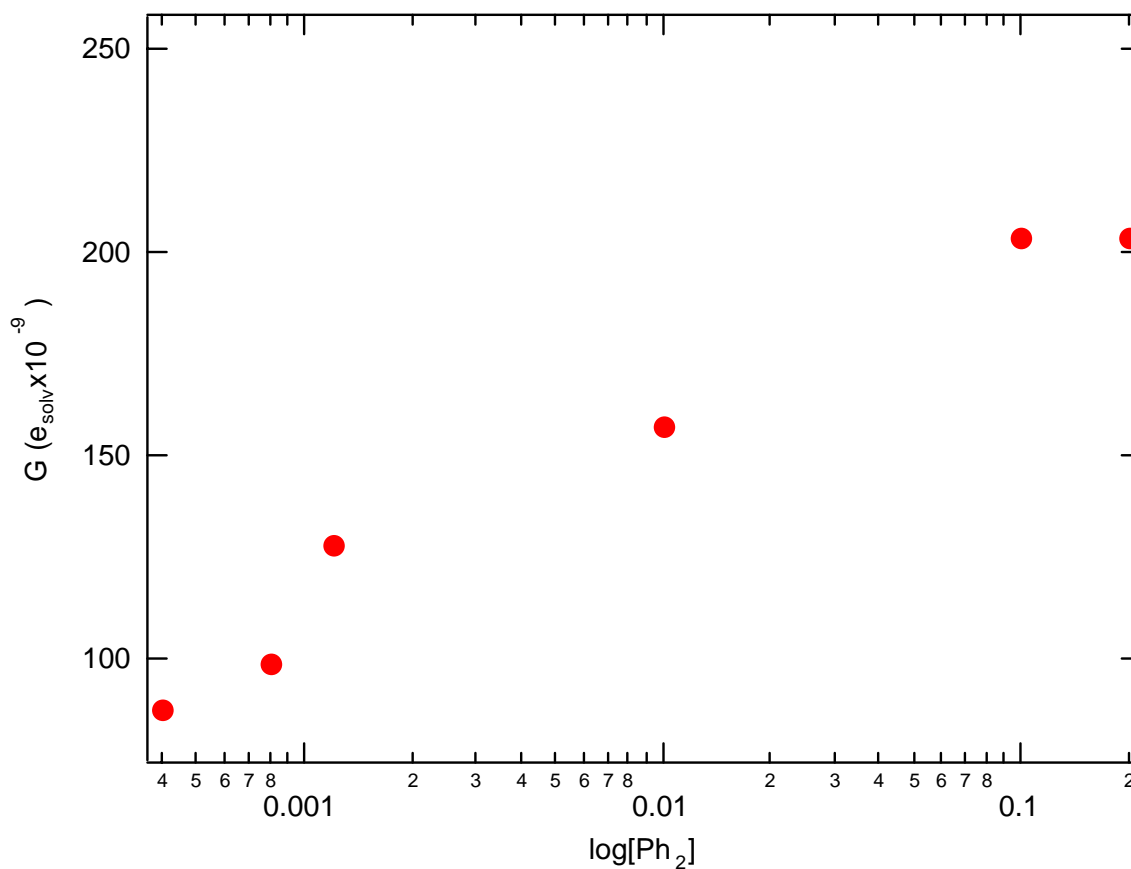
Des équations (Eq. 16.3) et (Eq. 17.3) :

$$G_{e_s^-, \text{éth}} = \frac{DO_{410nm, Ph_2^-}}{\varepsilon_{410nm, Ph_2^-} \times l \times D_{\text{éth}}} \quad (\text{Eq. 18.3})$$

Le rendement s'exprime en fonction de la DO suivante, en considérant que le coefficient d'extinction  $\varepsilon_{400nm, Ph_2^-}$  est indépendant du solvant :

$$G_{e_s^-, \text{éth}} = \frac{DO_{410nm, Ph_2^-}}{1,78 \cdot 10^4 \times 1 \times 144,99 \times 0,79}$$

A partir de la densité optique maximum à 410 nm pour chaque concentration de Ph<sub>2</sub> nous pouvons calculer le rendement correspondant et tracer la figure suivante.



**Figure 33.** Variation du rendement de formation en fonction de log [Ph<sub>2</sub>]

#### II .4. b) Rendement de l'électron à 3 ns

Connaissant maintenant la constante de vitesse de la réaction de l'électron avec le biphényle nous pouvons estimer le temps de demi-vie de la réaction :

$$t_{1/2} = 0,69 / (k \times [\text{Ph}_2]) \quad (\text{Eq. 19.3})$$

Pour capter l'électron à 3 ns, la concentration en biphényle est de  $5,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

A cette concentration nous trouvons par la Figure 33 une valeur de :

$$G_{e_s^-, \text{éth}, 3ns} = 2 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$$

La comparaison de cette valeur avec celles de la littérature montre que l'ordre de grandeur est correct. Toutefois notre valeur est plus faible que celle donnée par Hentz et Kenney-Wallace en 1973 qui ont estimé le rendement à 5 ns égal à  $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$ .

#### II .4. c) Rendement maximum de l'électron dans la capture par le biphényle

Suivant la Figure 33, le rendement maximum de l'électron solvaté dans l'éthanol serait de

$$G_{e_s^-, \text{éth}} = \frac{0,35}{1,78 \cdot 10^4 \times 1 \times 122,67 \times 0,79} \quad (\rho_{(\text{éthanol})} = 0,78 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1})$$

Ce qui donne donc :

$$G_{e_s^-, \text{éth}} = (2,02 \pm 0,46) \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$$

Les valeurs de la littérature donnée à 30 ps varient de  $1,5 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$  (Wolf 1973) à  $2,7 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$  (Hentz et Kenney-Wallace 1973) [39].

Dans notre travail, la valeur limite du rendement obtenue pour une concentration de  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  en  $\text{Ph}_2$ . Ce qui, compte tenu de la constante de vitesse de la réaction avec l'électron, correspond à un  $t_{1/2}$  de 0.85 ns. Du fait de la solubilité du biphényle qui est limitée à  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , il n'est pas possible d'intercepter les électrons à un temps plus court. Il serait nécessaire d'effectuer d'autres mesures avec un autre capteur d'électron soluble à des concentrations plus élevées.

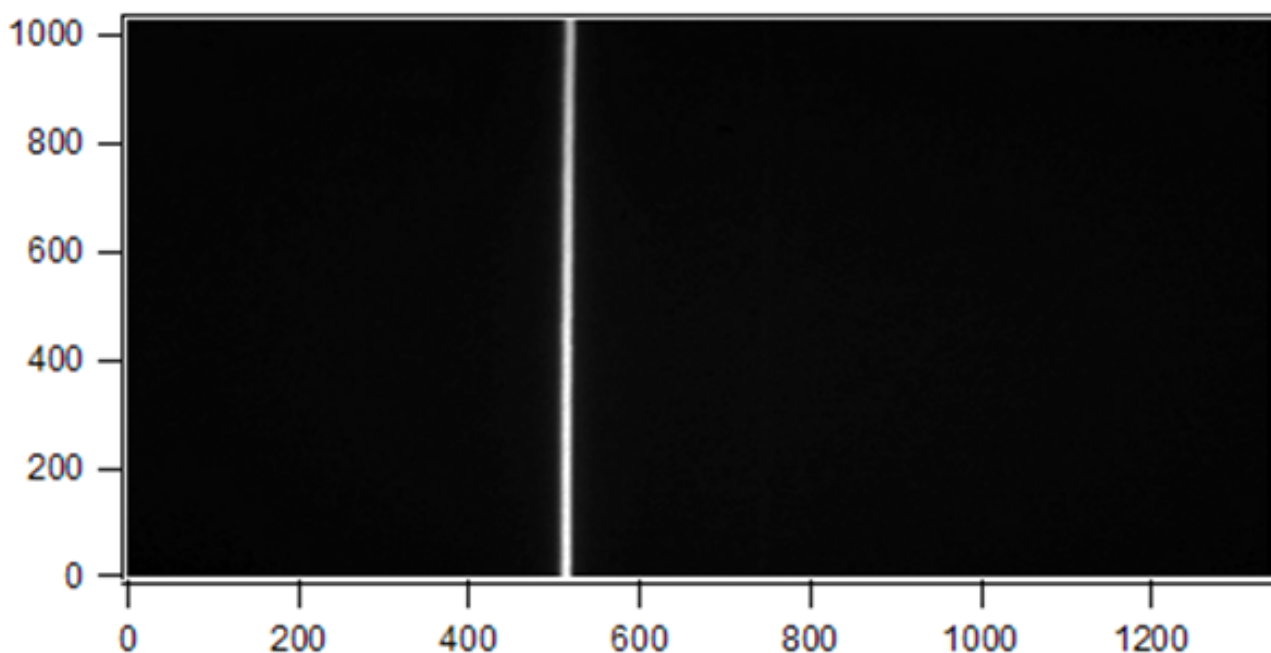
La dépendance des propriétés de l'électron solvaté vis-à-vis de plusieurs facteurs [40] comme la température, la pression et la nature du solvant dans lequel l'électron est produit, est bien connue. Ce qui influe sur le rendement d'un solvant à un autre, c'est la constante diélectrique du milieu qui varie d'un solvant à un autre a un effet notable sur le rendement. En effet, le rayon d'Onsager qui décrit la distance au-delà de laquelle l'électron peut échapper à la recombinaison avec le cation parent, en dépend. Plus la constante diélectrique est forte plus le rayon d'Onsager est petit, et la probabilité d'échappement grande. Ce qui augmente le rendement de l'électron. De ce point de vue, on s'attend à un rendement plus faible dans l'éthanol ( $\epsilon_{\text{éthanol}} = 25$ ) que dans l'eau ( $\epsilon_{\text{eau}} = 78$ ).

### III. RADIOLYSE PICOSECONDE

#### III .1. Évolution de l'absorption de l'électron

Les expériences de radiolyse picoseconde ont été effectuées sur l'eau distillée en utilisant l'accélérateur ELYSE. La lumière d'analyse est délivrée par une diode laser d'une longueur d'onde de 658 nm, alors que le faisceau d'électron fourni par l'accélérateur est d'une énergie de 7,25 MeV avec une charge totale de 3 nC. Ainsi, ces expériences ont été réalisées dans une cellule d'analyse de 10 mm de parcours optique, tout en faisant circuler la solution au moyen d'une pompe péristaltique avec un débit de 80 mL/min.

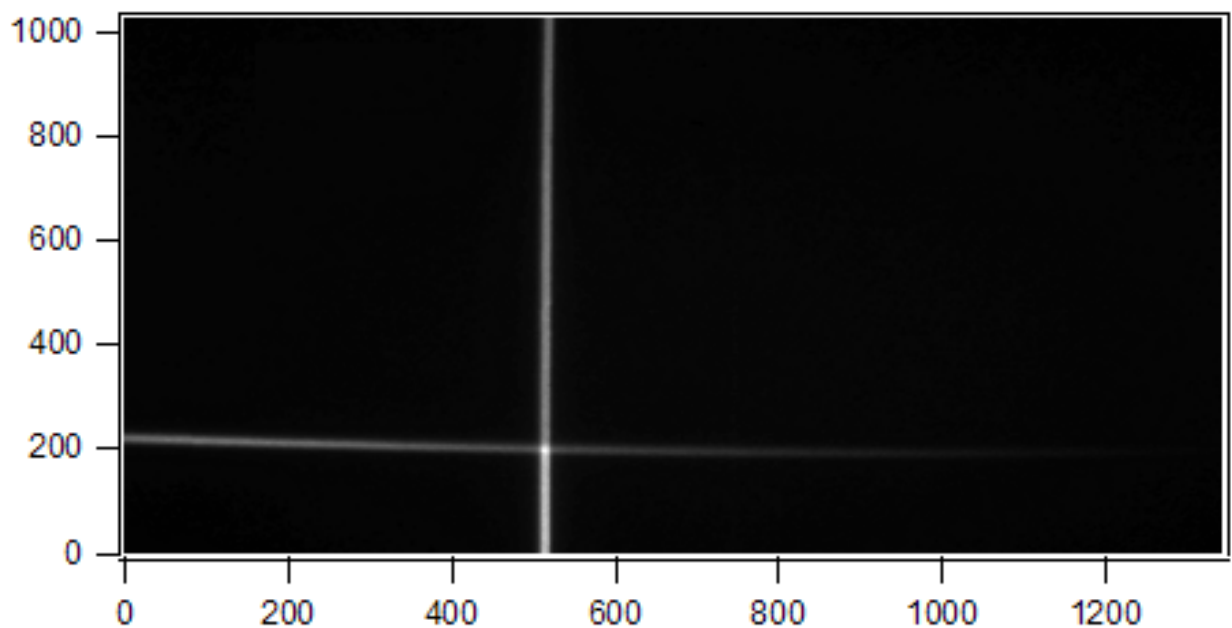
La Figure 34 (notée BASE) montre l'enregistrement de la lumière émise par la diode laser à 600 nm obtenu au moyen d'une streak-camera. Cette image est la moyenne de 500 images cumulées à la fréquence de 5Hz. En fait, sur cette image l'axe des abscisses représente l'échelle des longueurs d'onde comprise ici entre 520 et 880 nm et représente 1344 pixels. En ordonnées nous avons l'échelle des temps comprise entre 0 et 2 ns, représente 1024 pixels.



**Figure 34.** Enregistrement de la lumière émise par la diode laser à 658 nm

Lorsque les électrons sont envoyés sur l'échantillon, nous remarquons l'apparition d'une ligne horizontale due à l'émission Čerenkov. Cette lumière est observée à toutes les longueurs d'onde et indique l'instant où l'impulsion d'électrons est envoyée sur l'échantillon.

Sur la Figure 35 (notée ABS) nous remarquons que après l'impulsion d'électrons, l'intensité de la lumière diminue du fait de l'absorption due à l'électron solvaté formé dans le milieu irradié.

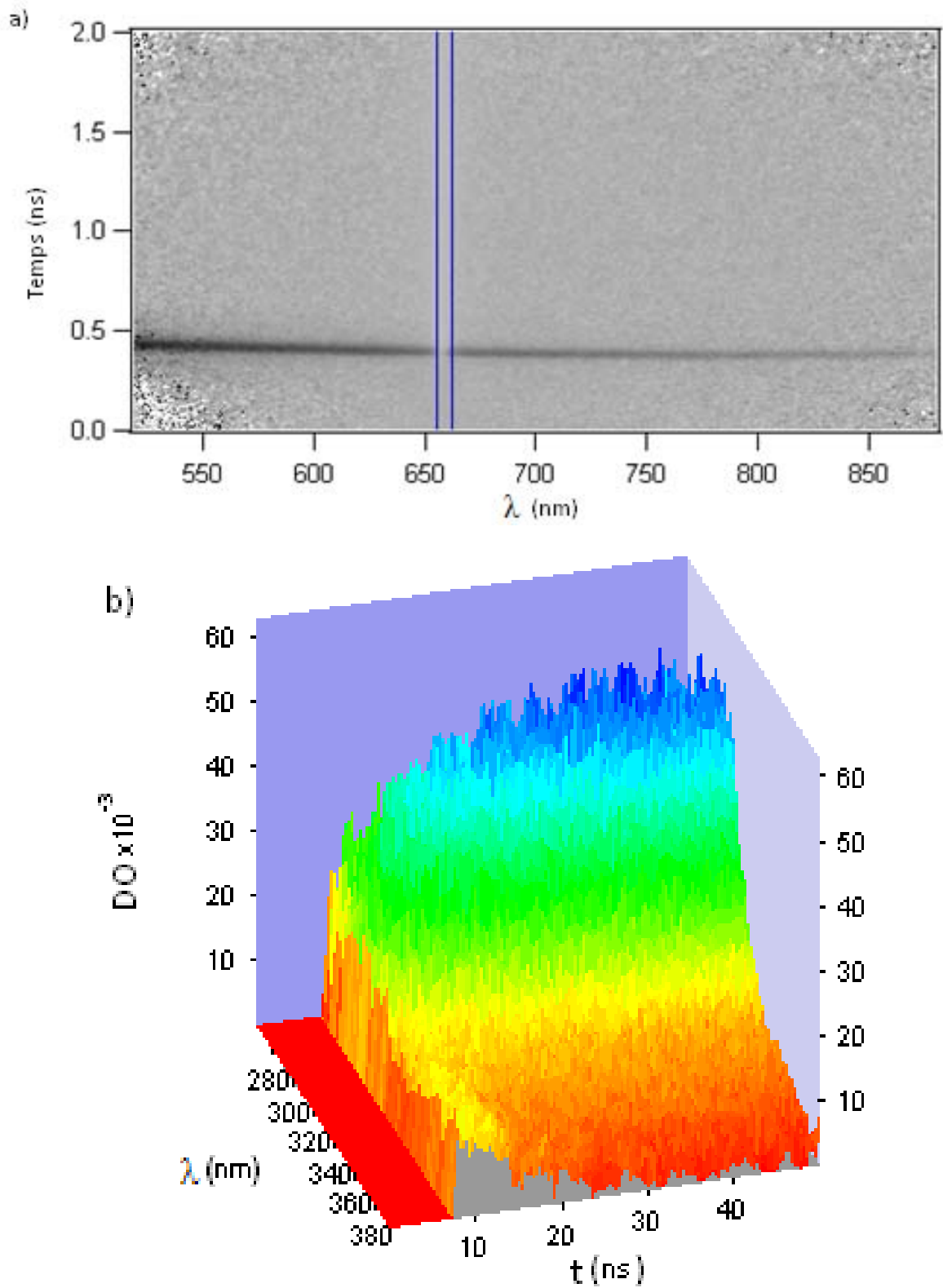


**Figure 35.** Enregistrement de la lumière émise par la diode laser en synchronisation avec l'impulsion d'électrons de l'accélérateur (en pixels)

Pour obtenir un signal de l'électron il faut effectuer l'opération suivante :

$$\log ((\text{BASE-BRUIT})/(\text{ABS-CER}))$$

Où BRUIT représente le bruit de fond de la streak-camera et CER l'enregistrement de la lumière Čerenkov toute seule. Ainsi chaque pixel de l'image représente la valeur de la densité optique à la longueur d'onde et au temps qui lui correspondent (Figure 36.b).

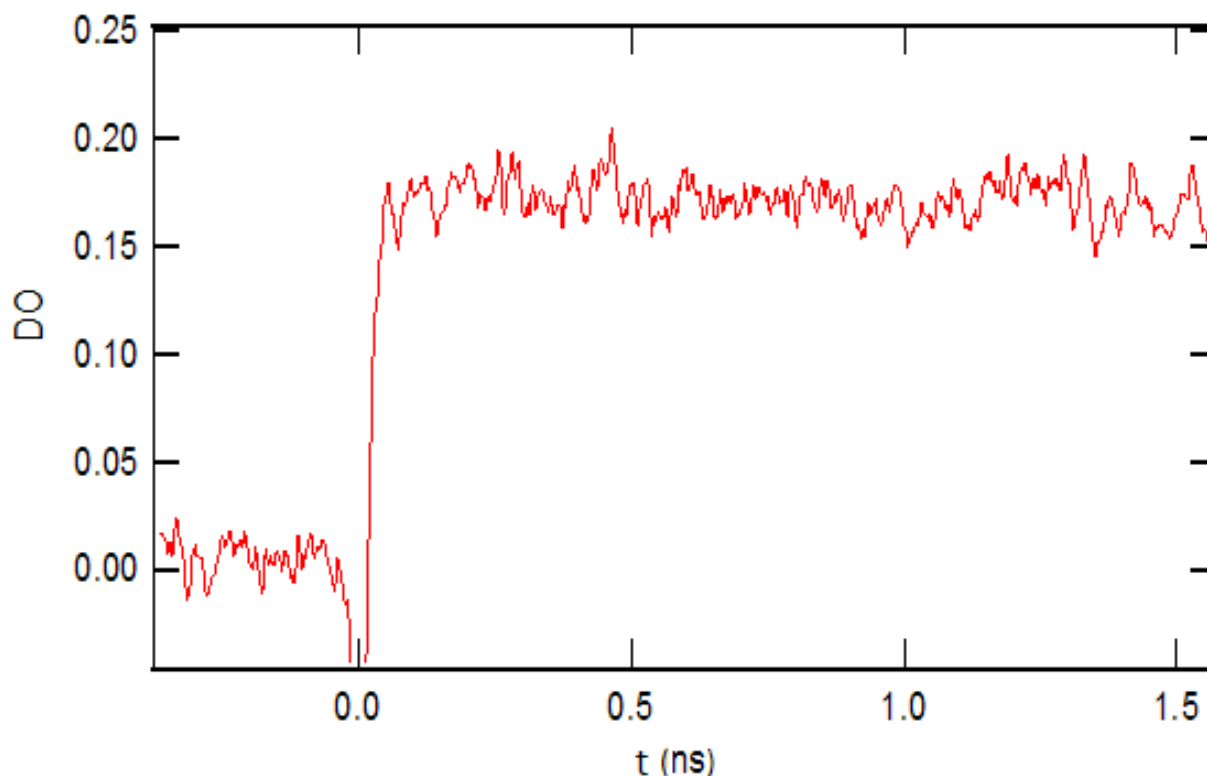


**Figure 36\***. a) Image représentant la densité optique, la longueur d’onde ainsi que le temps  
 b) Reconstruction 3D d’une image streak

\*La Figure 36 b) n’est pas déduite de celle donnée en 36 a)

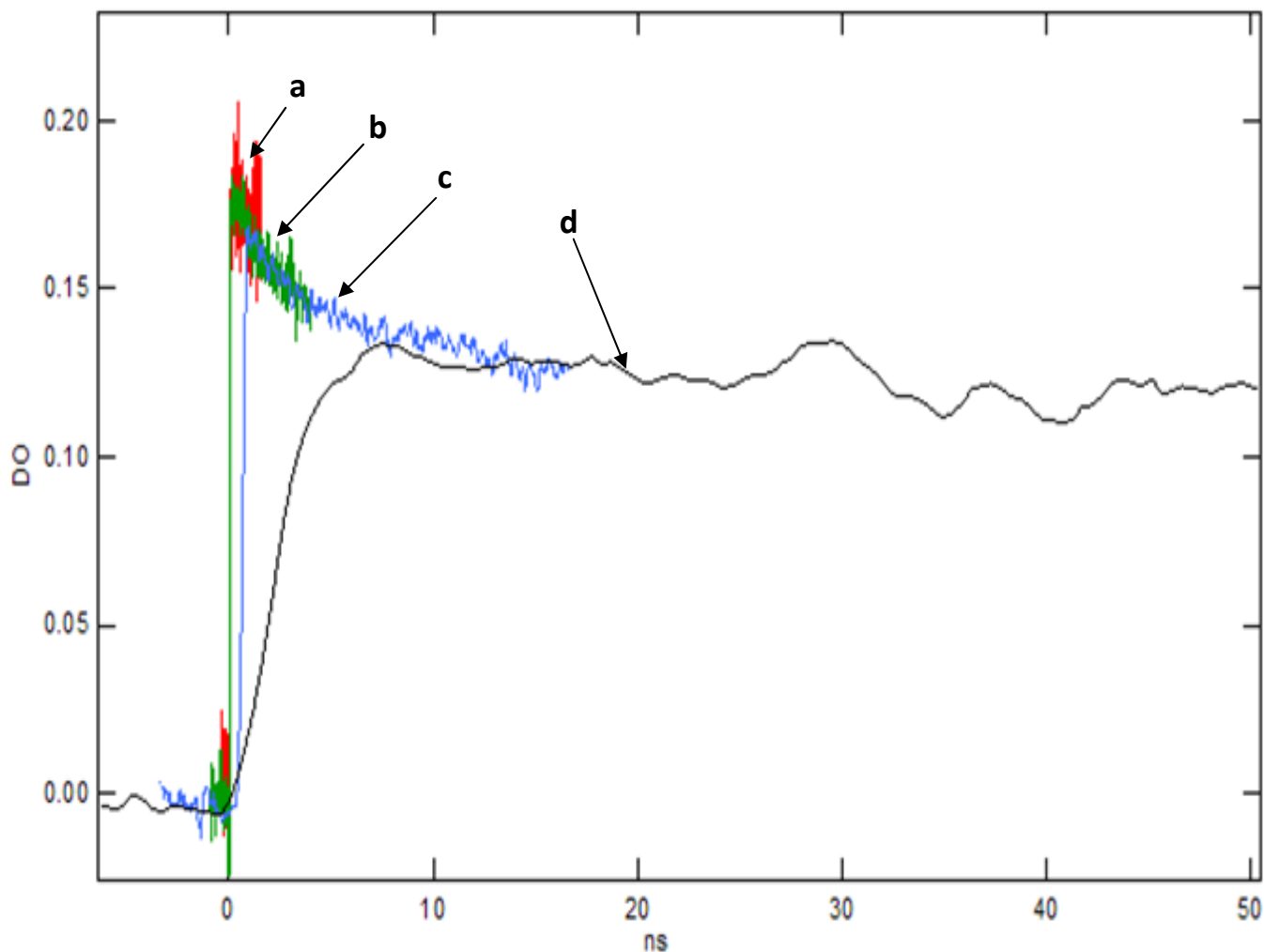


Pour obtenir l'évolution de la densité optique en fonction du temps, il suffit de prendre un profil vertical représenté par la zone sélectionnée sur la Figure 36.a. En revanche, un profil horizontal donne l'évolution de la densité optique avec la longueur d'onde, c'est-à-dire le spectre d'absorption de l'espèce chimique au temps où est calculé le profil. Un exemple du signal de l'électron est représenté sur la Figure 37.



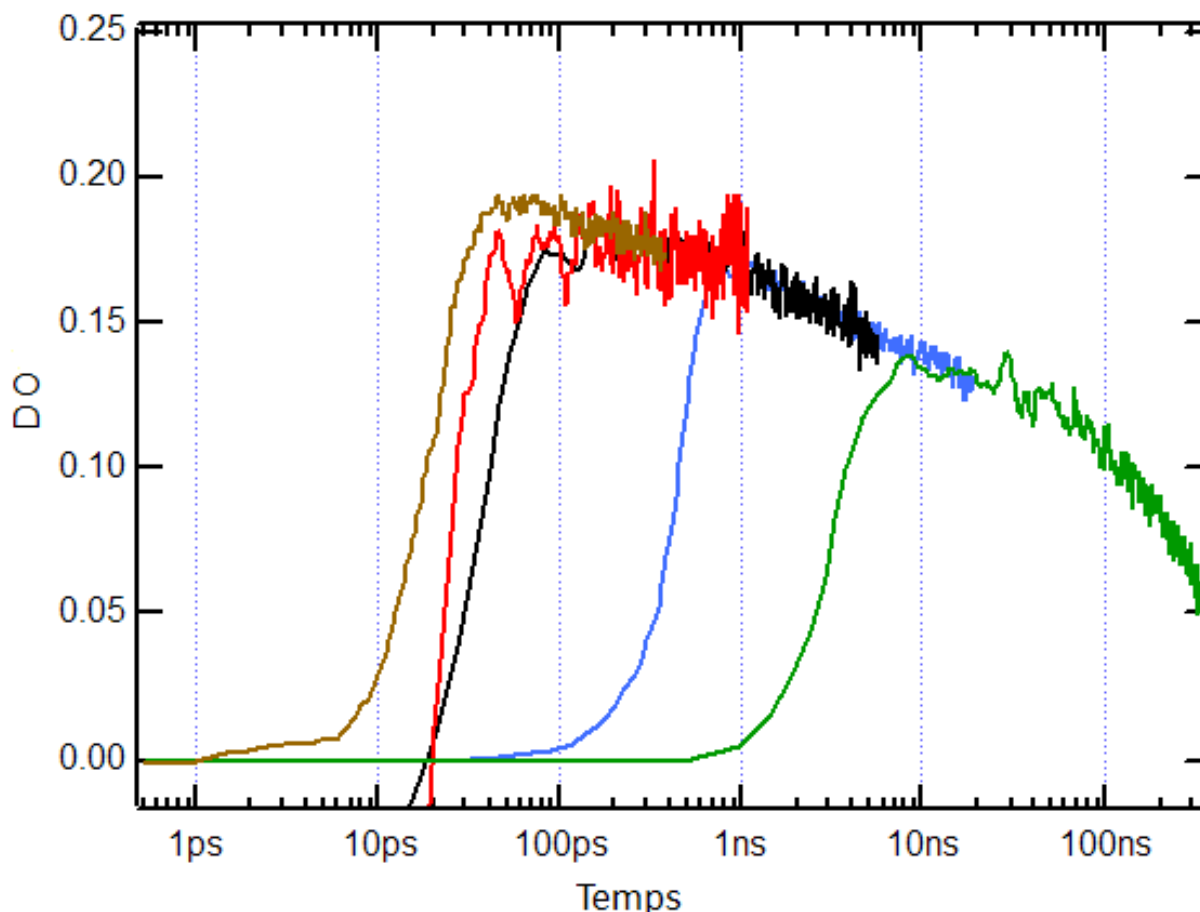
**Figure 37.** Evolution de l'absorption de l'électron solvaté dans l'eau à 658 nm sur une échelle de temps de 1,5 ns.

Le but étant de montrer l'évolution de l'absorption de l'électron solvaté, dans l'intervalle de temps allant de la picoseconde jusqu'à plusieurs nanosecondes. Pour cela, nous avons enregistré l'absorption de l'électron solvaté dans l'eau à diverses échelles de temps de 500 picosecondes jusqu'à environ 400 ns, afin de bien couvrir cette zone. La Figure 38 montre sur la même courbe la superposition des enregistrements de l'évolution de l'absorption de l'électron solvaté dans l'eau à la longueur d'onde  $\lambda = 658$  nm, sur les diverses échelles de temps.



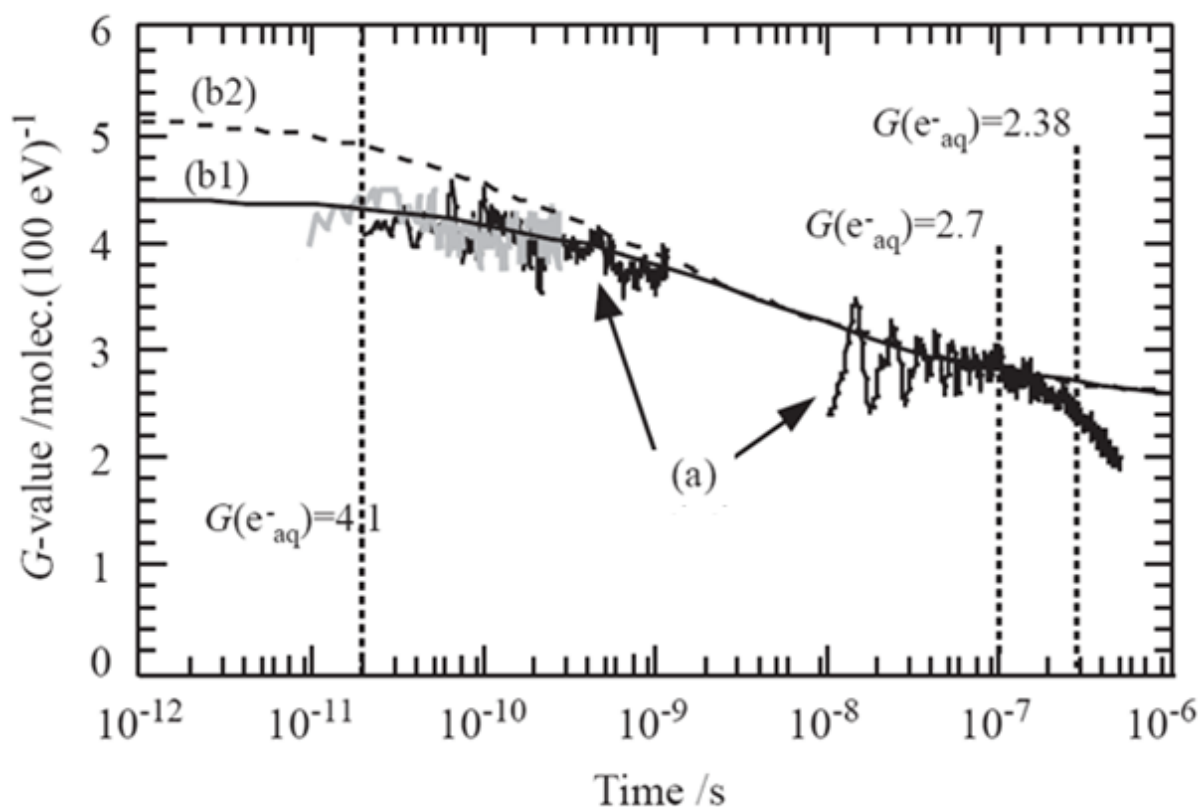
**Figure 38.** Superposition sur une durée totale de 50 ns des enregistrements de l'absorption de l'électron solvaté sur les diverses échelles de temps : (a) 500 ps; (b) 5 ns; (c) 20 ns; (d) 50 ns.

La conversion de l'échelle du temps de la Figure 38 en une échelle logarithmique, permet d'obtenir la courbe représentant l'évolution temporelle de l'absorption de l'électron sur divers domaines de temps (Figure 39).



**Figure 39.** Superposition des enregistrements de l'absorption de l'électron solvaté sur les divers domaines de temps portés en échelle logarithmique.

La Figure 39 montre que par la technique de détection au moyen d'une streak-camera, il est possible d'obtenir sur un même échantillon, en un temps réduit (un après-midi), l'évolution d'une espèce chimique sur des temps qui s'étalent du domaine de la picoseconde jusqu'à plusieurs centaines de nanosecondes. Cette continuité observée pour la première fois ne peut être obtenue par aucune autre technique rapide. Jusqu'à présent, l'obtention d'une courbe comme celle de la Figure 39, nécessitait la mise en œuvre de deux types de techniques (Les techniques type pompe-sonde et les techniques de détection cinétique classiques). Les expériences ne pouvaient être réalisées le même jour sur un même échantillon et se faisaient souvent sur des dispositifs expérimentaux différents. De plus, il demeurait toujours impossible de connaître l'évolution cinétique entre quelques nanosecondes et quelques dizaines de nanosecondes (Figure 40).



**Figure 40.** Évolution temporelle du rendement de l'électron solvate aux échelles pico et sub-picoseconde :

- (a) Résultat expérimental [19]
- (b1) Calculs par des simulations Monte-Carlo [19]
- (b2) Calculs par des simulations Monte-Carlo [41]

De ce fait, la connaissance avec une bonne précision du rendement radiolytique de l'espèce à un temps donné, permet d'établir un étalonnage du rendement radiolytique en fonction du temps.

### III .2. Rendement de l'électron à l'échelle picoseconde

Comme la densité optique, dont l'évolution temporelle est représentée sur la Figure 39, est proportionnelle au rendement radiolytique, il est possible d'établir la variation de celui-ci avec le temps. En effet, la relation écrite au paragraphe V du premier chapitre Eq (1.1) peut être écrite sous la forme :

$$G = [N / (10 \times Dose \times \varepsilon \times l)] \times DO \quad \text{en [eV/mL]}$$

Sur la Figure 41 nous avons représenté la variation du rendement radiolytique en fonction du temps en imposant à  $t = 100$  ns la valeur du rendement de  $2,7 e^-_{aq}/100$  eV [42], soit une densité optique  $DO=0,115$ .

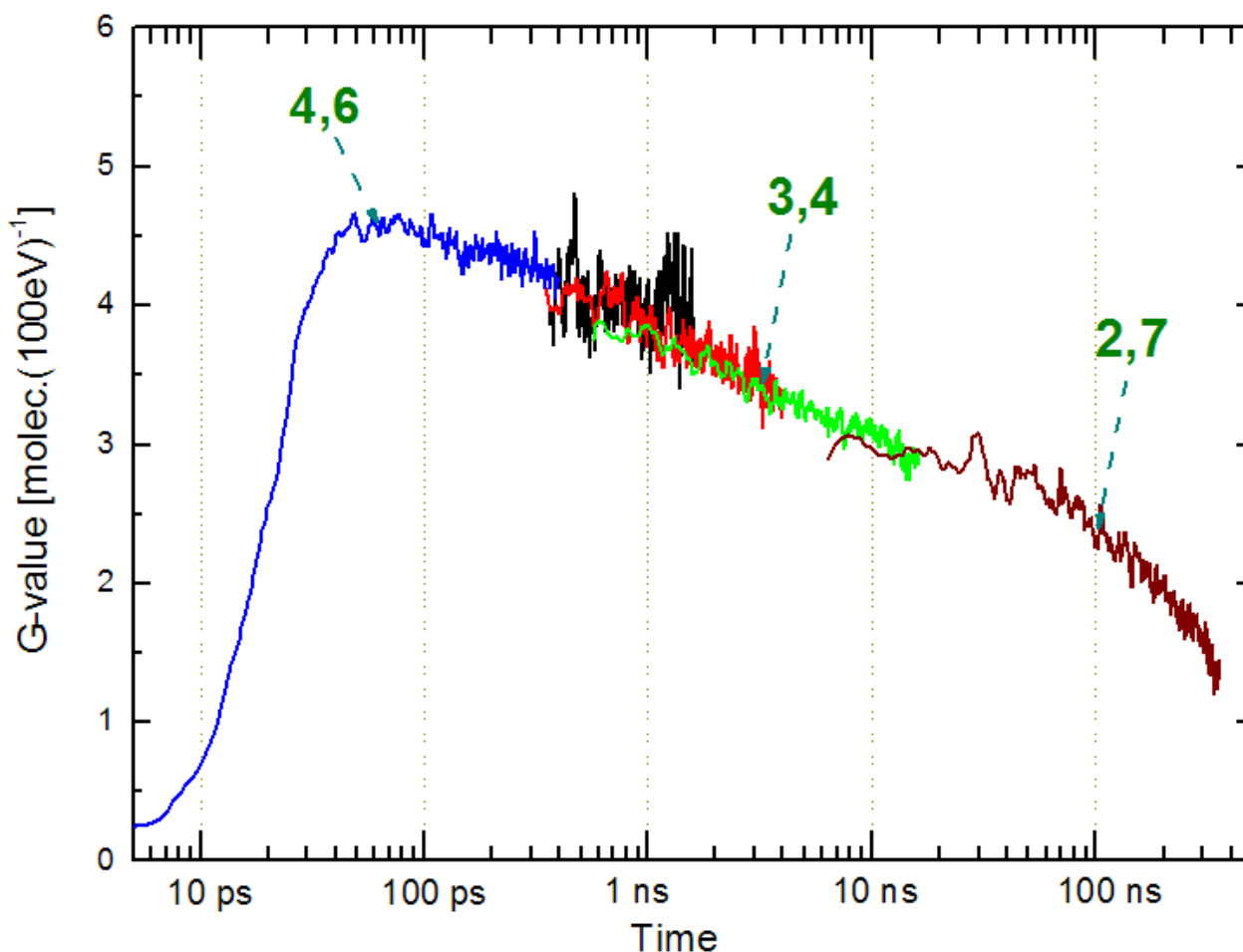


Figure 41. Variations du rendement radiolytique en fonction du temps

Cette courbe (Figure 41) permet d'estimer le rendement radiolytique à 3 ns, afin de le comparer à celui de la littérature. Nous trouvons une valeur  $G_{3ns}=3,4\pm 0,2$  (soit une densité optique de 0,145). Cette valeur est cohérente avec des résultats antérieurs qui donnent un rendement de l'ordre de 3,3 [43].

Concernant les temps plus courts (quelques dizaines de picosecondes), là où il ya le plus d'incertitude du fait de la disparité des résultats obtenus par divers auteurs, nous trouvons une valeur de  $4,4\pm 0,2$  pour  $t=100$  ps. Cette valeur est plus basse que celle reportée par Jonah et al. [44] ( $G=4,6\pm 0,2$ ) et renormalisée par Pimblott et al. à environ 4,8 [45].

Désormais, la courbe que nous avons obtenue (Figure 41) permet de donner le rendement dans ce domaine de temps. Ainsi, nous trouvons par exemple un rendement de  $G_{60ps}=4,6\pm 0,2$  à 60 picosecondes ( $DO=0,115$ ).

Ce résultat est de première importance dans la compréhension des phénomènes primaires consécutifs à l'interaction rayonnement matière. A notre connaissance, c'est pour la première fois où l'évolution temporelle de la concentration de l'électron solvaté a été observée et son rendement mesuré avec une grande précision à des échelles de temps aussi courtes sur un large domaine s'étalant de la pico à la nanoseconde.

# CONCLUSION GENERALE

Cette étude a concerné l'électron solvaté dans les liquides polaires (alcools, eau), notamment l'éthanol, dont nous avons pu vérifier son spectre d'absorption transitoire pour lequel il demeurerait une incertitude entre plusieurs résultats dans la littérature.

Pour étudier cette espèce transitoire à courte durée de vie nous avons employé la technique de radiolyse pulsée associée à une détection spectrophotométrique résolue en temps dans le domaine de la nanoseconde (avec l'accélérateur FEBETRON).

Afin de déterminer le rendement de l'électron solvaté, nous avons dans un premier temps étudié sa réaction avec un intercepteur efficace : le biphényle.

Nous avons d'abord redéterminé la constante de vitesse de cette réaction. Nous avons obtenu une valeur très proche de celle déterminée dans la littérature.

A partir de cette constante, nous avons évalué la mobilité et le coefficient de diffusion de l'électron hydraté dans l'éthanol. Les valeurs obtenues sont plus faibles que celles observées en général dans les solvants polaires. Toutes ces données sont en faveur d'un mécanisme de transport de l'électron solvaté de type ionique (électron se déplaçant avec sa coquille de solvation) plutôt que de type électron libre.

Enfin, nous avons estimé le rendement radiolytique en électron solvaté à 3 ns et le rendement maximum en électron hydraté. Toutefois dans ce dernier cas, la solubilité limitée du biphényle ne nous a pas permis de montrer d'une manière évidente, la saturation de la capture de l'électron indiquant que ceux-ci sont tous interceptés par le biphényle. Notre rendement maximum correspond donc à un temps de 0,85 ns.

Dans le future il serait bon d'effectuer des mesures avec un intercepteur d'électron présentant une meilleur solubilité que le biphényle afin d'observer la réaction à des temps plus court.



En utilisant la technique de détection au moyen d'une streak-camera, nous avons pu obtenir pour la première fois, l'évolution de l'absorption de l'électron solvaté sur des temps qui s'étalent du domaine de la picoseconde jusqu'à plusieurs centaines de nanosecondes.

Les résultats de ce travail apportent une contribution à la connaissance des mécanismes primaires se produisant au terme de l'interaction rayonnement ionisant/matière. Ils sont d'un intérêt certain dans plusieurs domaines d'application des rayonnements : matériaux, radiobiologie, conservation des déchets nucléaires, environnement, ... .

# REFERENCES

## REFERENCES

- [1] J. Belloni, M. Mostafavi, *J. Chim. Phys.*, 2000, hors série, 11-26.
- [2] J. Belloni and J. L. Marignier, *Radiat. Phys. Chem.* 34 (1989) 157.
- [3] E. Janata, *Radiat. Phys. Chem.* 67 (2003) 287.
- [4] James F. Wishart, Andrew R. Cook, and John R. Miller *Rev. Sci. Instrum.*, 75, No. 11, November 2004.
- [5] M. Mostafavi, Cours Initiation aux processus radiolytiques. Université Paris-sud.
- [6] Interaction rayonnement ionisant-matière condensée. P 33  
Réactions ultrarapides en solution, approches expérimentales et théorique coordonné par Mehran MOSTAFAVI et Thomas GUSTAVSON. CNRS EDITIONS,
- [7] Ferradini et Jay-Gerin *Can. J. Chem.* Vol. 77, 1999.
- [8] *Actions Biologiques et Chimique des Rayonnements Ionisants, une introduction*  
Bernard Tilquin. 2001 NAUWELAERTS Editions.
- [9] Photocatalytic Degradation of Pollutants in Water and Air: Basic Concepts and Applications. *Pierre Pichat* in *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants*. Edited by Matthew A. Tarr
- [10] Z. Xujia, W. Jilan and Z. Yurong, *Radiat. Phys. Chem.* 43 (1994) 335.
- [11] G. Wang and J. Wu, *Radiat. Phys. Chem.* 55 (1999) 25.
- [12] M. Mostafavi. L'électron solvaté, un bref aperçu. P 337  
Réactions ultrarapides en solution, approches expérimentales et théorique coordonné par Mehran MOSTAFAVI et Thomas GUSTAVSON. CNRS EDITIONS,
- [13] T. Shida, S. Iwata, T. Watanabe, *J. Phys. Chem.* 76 (25), 3691 (1972).
- [14] F. Y. Jou, G. R. Freeman, *Can. J. Chem.* 57, 591 (1979).
- [15] J. F. Wishart, P. Neta, *J. Phys. Chem. B* 107 (30), 7261 (2003).
- [16] CRC Handbook of chemistry and Physics (1995).
- [17] Hart, E. J., Anbar, M., "The Hydrated Electron", Wiley - Interscience Eds., New-York (1970).
- [18] *The Radiation Chemistry of Liquid Water : Principles and Applications*, P 331  
Charged Particule and Photon Interactions with Matter  
Edited by A. Mozumder and Y. Hatano. Editions Marcel Dekker, Inc.
- [19] Y. Muroya et al. *Radiation Physics and Chemistry* 72 (2005) 169–172.
- [20] Y. Muroya et al. *Can. J. Chem.* Vol. 80, (2002), 1367–1374.
- [21] S.M. Pimblott and J.A. LaVerne. *J. Phys. Chem. A*, 101, (1997), 5828.

- [22] J.BONIN, thèse de Doctorat, (2005), Université de Paris Sud XI. "Solvation de l'électron dans des solutions aqueuses et des alcools : étude par spectroscopie d'absorption femtoseconde".
- [23] J. Jortner, N. R. Kestner, "Electrons in Fluids", Springer-Verlag Eds., Berlin (1973).
- [24] Feng and Kevan. *Chemical Reviews*. 80, (1980), No. 1, 1 – 20.
- [25] S.GRZESIAK. Thèse de Doctorat, (2002), Université de Paris Sud XI. "cinétique du développement d'agrégats d'argent produits dans des suspensions aqueuses d'AgCl en présence d'un révélateur. Etude par radiolyse pulsée et simulation numérique".
- [26] Fast Processes in Radiation Chemistry and Biology, *Proceedings of the Fifth L H Gray Conference, held at the University of Sussex 10-14 September 1973* Edit. G.E Adams, E.M Fielden and B.D Michael.
- [27] J.DELAIRE, thèse de 3ème cycle, (1973), Université de Paris Sud XI. "Étude par radiolyse pulsée a la nanoseconde des espèces transitoires formées dans des liquides polaires et non polaires".
- [28] E. Saito; J.Belloni; *Rev. Sci. Instrum.* ; 47, (1976), 5.
- [29] J. Belloni, H. Monard, F. Gobert, J. P. Larbre, A. Demarque, V. De Waele, I. Lampre, J. L. Marignier, M. Mostafavi, J. C. Bourdon, M. Bernard, H. Borie, T. Garvey, B. Jacquemard, B. Leblond, P. Lepercq, M. Omeich, M. Roch, J. Rodier, R. Roux, *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. A*, 539 (2005). 527.
- [30] J.L. Marignier, V. De Waele, H. Monard, F.Gobert, J.P. Larbre, A. Demarque, M. Mostafavi and J. Belloni, *Radiat. Phys. Chem.* 75 (2006) 1024.
- [31] James F ; Wishart. *Accelerators for Ultrafast Phenomena*.  
In *RADIATION CHEMISTRY Present Status and Future Trends*. P 23  
Edited by C.D. Jonah and B.S.M Rao. 2001.
- [32] M. Mostafavi, *Cours Méthodes et techniques expérimentales*. Université Paris-Sud.
- [33] M.C. Sauer, JR., Shigeyoshi Arai, and L.M. Dorfman. *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 708.
- [34] G. A. Kenney-Wallace and C.D. Jonah *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 2572-2586.
- [35] J.DELAIRE, thèse de Doctorat d'état, (1980), Université de Paris Sud XI. "Modèle de recombinaison de l'électron solvaté dans la radiolyse des liquides polaires : application à l'hydrazine et à quelques amines aliphatiques".
- [36] I. A. Taub, D. A. Harter, M. C. Sauer, Jr., and L. M. Dorfman, *J. Chem. Phys.* 41 (1964).979.
- [37] G. Beck, J. K. Thomas, *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 3649.
- [38] J. A. Delaire, M. O. Delcourt and J. Belloni, *J. Phys. Chem* 84 (1980) 1186.
- [39] R. R. Hentz, G. A. Kenney-Wallace, *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 514.

- [40] M.Lin, M.Mostafavi, Y.Muroya, I.Lampre, Y.Katsumura, *Nuc. Sci. Tech.* 18 (2007) 2-9.
- [41] Frongillo, Y., Goulet, T., Fraser, M.-J., Cobut, V., Patau, J.P., Jay-Gerin, J.-P., 1998 *Radiat. Phys. Chem.* 51, 245-254.
- [42] I. G. Draganic and Z. D. Draganic, "The Radiation Chemistry of Water", Academic Press, New York, N. Y., 1971
- [43] G. Baldacchino, V. De Waele, H. Monard, S. Sorgues, F. Gobert, J.P. Larbre, G. Vigneron, J.L. Marignier, S. Pommeret and M. Mostafavi, *Chem. Phys. Lett.*, 424, (2006), pp77.
- [44] Jonah, C.D., Matheson, M.S., Miller, J.R., Hart, E.J., 1976. *J. Phys. Chem.* 80, 1267-1270.
- [45] Pimblott, S.M., LaVerne, J.A., Bartels, D.M., Jonah, C.D., 1996. *J. Phys. Chem.* 100, 9412-9415.



# **Study of the influence of radiation on polar environment**

## **Primary phenomena in nano and picoseconds scales**

### **Abstract**

The present work examines the effects of radiations on polar liquids, using pulse radiolysis technique, which is associated with time resolved detection.

In order to calculate the solvated electron yield in ethanol, the constant reaction rate of the electron with biphenyl is determinate. The biphenyl is used as an electron interceptor. The results estimate the electron radiolytic yield at 3 ns.

For the first time, using the ELYSE installation and a streak-camera as technique of detection, the time dependence of hydrated electron yield is estimated, in the range of time from picoseconds to few dozen nanoseconds. This scale of time is not accessible neither by the kinetic conventional, nor by stroboscopic methods.

It is worth to mention, that this later results are not studied anywhere for the best of our knowledge.

**Key words:** Solvated electron, Ethanol, Radiolytic yield, Pulse radiolysis, Nano and picoseconds detection, Accelerators (FEBETRON, ELYSE).

## دراسة تأثير الأشعة على الأوساط القطبية

### الضواهر الاولية في مجال النانو والبيكو ثانية

#### ملخص

يهتم هذا العمل بدراسة آثار تفاعل الأشعة مع الأوساط القطبية و ذلك باستخدام تقنية « radiolyse pulsée » مرفقة بنظام كشف ذو قدرة تحليلية عالية.

تم تحديد ثابت سرعة تفاعل الإلكترون مع البيفينيل بهدف حساب مردود الالكترونات المكونة في الكحول(الايثانول). كان استعمال هذا الأخير كـماسك للالكترونات.

بينت النتائج أن المردود الراديوليتيكي "radiolytique" كان عند اللحظة 3 نانوثانية.

تمت دراسة تغيرات المردود الراديوليتيكي بدلالة الوقت لأول مرة و باستعمال مسرع الالكترونات ELYSE. كانت هذه الدراسة في المجال الذي يتراوح بين البيكوثانية و بضع عشرات من النانوثانية. تجدر الإشارة هنا أنه لايمكن دراسة هذا المجال الزمني سواء باستعمال التقنيات الكلاسيكية أو الحديثة منها "سبكتروسكوبية" (stroboscopique).

إن المتحصل عليه ضمن هذه الدراسة العلمية لم يسبق - حسب علمنا - التطرق إليها من قبل في أي مكان.

**الكلمات الدالة:** الالكترون المذوب, ايثانول , المردود الراديوليتيكي , تقنية الراديوليز, كاشف نانو والبيكو ثانية, مسرعات (FEBETRON, ELYSE).



## Résumé

Ce travail concerne l'étude des effets primaires consécutifs à l'interaction d'un rayonnement ionisant sur les liquides polaires, en utilisant la technique de radiolyse pulsée associée à une détection résolue en temps,

Afin de calculer le rendement de l'électron solvaté dans l'éthanol, nous avons déterminé tout d'abord la constante de vitesse de réaction de l'électron avec le biphenyle, utilisé par la suite comme intercepteur d'électrons. Le rendement radiolytique en électron est estimé à 3 ns. Les valeurs calculées de la mobilité et du coefficient de diffusion de l'électron hydraté dans l'éthanol, sont plus faibles que celles généralement observées dans les solvants polaires, avantageant l'hypothèse d'un mécanisme de transport de l'électron solvaté de type ionique plutôt que libre.

Grâce à l'accélérateur ELYSE, nous avons ensuite étudié, pour la première fois, les variations du rendement de l'électron solvaté avec le temps dans un intervalle allant de la picoseconde à quelques dizaines de nanosecondes. Cette échelle de temps n'est accessible ni par les méthodes classiques de cinétique, ni par les méthodes dites stroboscopiques.

**Mots clés :** Electron solvaté, Ethanol, Rendement radiolytique, Radiolyse pulsée, Détection nano et picoseconde, Accélérateurs (FEBETRON, ELYSE).